

高催化活性 Co_3O_4 的优化制备及光热协同降解VOCs

施宇¹, 任璐^{1,2*}, 刘昕楠¹, 王鑫雯^{1,2}, 黄文成¹

1. 苏州科技大学土木工程学院, 苏州 215011

2. 硅基材料安徽省实验室, 蚌埠 233000

* 联系人, E-mail: renlusust@163.com

2024-09-14 收稿, 2024-12-04 修回, 2024-12-04 接受, 2024-12-05 网络版发表

国家自然科学基金(51902219)、江苏省自然科学基金(BK20190949)、硅基材料安徽省实验室开放课题基金(2022KF15)和江苏高校“青蓝工程”(2023年)资助

摘要 挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的排放对环境 and 人类健康造成极大危害. 四氧化三钴(Co_3O_4)对VOCs有着极高的催化降解能力, 被认为是最有潜力取代贵金属催化剂的金属氧化物之一. 本文分别讨论了前驱体、沉淀剂、反应温度及后续热处理温度对制备的 Co_3O_4 催化剂催化降解苯活性的影响, 通过对不同制备条件下的 Co_3O_4 催化剂光热催化苯活性的对比分析, 获取了具有高效催化活性的 Co_3O_4 催化剂优化制备方案. 研究发现, 以醋酸钴作为前驱体、尿素作为沉淀剂、90℃反应、后续300℃煅烧制得的 Co_3O_4 催化剂表现出光热催化降解VOCs的最佳活性, 最优的 Co_3O_4 催化剂在仅5 min内对15 μL 苯的催化降解率高达95.3%, 并具有出色的催化稳定性. 结合X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、光吸收能力、比表面积测量(Brunauer-Emmett-Teller, BET)等表征结果, 探究了 Co_3O_4 催化剂催化降解效率差异的原因. 对最优 Co_3O_4 催化剂进行了进一步的室温下光催化、不同温度下热催化、光热催化活性以及活化能分析, 发现其在200、240、290℃下光热协同催化效率始终大于光催化与热催化的简单加和, 因此 Co_3O_4 催化剂在催化降解VOCs中存在光热协同效应.

关键词 Co_3O_4 , 光催化, 光热催化, 热催化, 挥发性有机物

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类在常温下容易挥发的有机化合物, 常见的有苯、甲醛、甲苯、二甲苯等. 长期暴露于VOCs可能引发头痛、头晕、恶心、呼吸困难、皮肤过敏、眼睛刺激等症状, 甚至可能导致癌症和其他严重健康问题. 此外, VOCs还可能污染土壤和水体, 影响生态系统的平衡. 为了减少VOCs对健康和环境的危害, 可以采取多种措施, 例如选择低VOCs含量的产品、增加通风、使用空气净化设备等. 政府和环保组织也在积极推动相关法规和标准, 以减少VOCs的排放^[1~3].

Co_3O_4 是一种反铁磁性p型半导体, 具有约1.48和2.19 eV的直接带隙, 具有良好的光催化 CO_2 还原和水

分解性能^[4~6]. Yao等人^[7]的研究显示, Co_3O_4 在CO氧化反应中表现出高效性、稳定性和无毒性, 推动了其在催化净化环境、制造清洁能源、锂电池材料和磁性材料等领域的深入研究. Kaczmarczyk等人^[8]则研究了 Co_3O_4 等过渡金属氧化物对 N_2O 的催化分解性能. Co_3O_4 不仅具有高抗腐蚀稳定性, 还具备可见光吸收活性, 是一种极具潜力的光催化剂^[9,10]. 钴基光热催化降解苯的研究在环境保护、资源利用、技术创新和应用拓展等方面具有重要意义, 有望在有机污染物处理和环境治理中发挥关键作用^[11~13].

前驱体、沉淀剂、反应温度和煅烧温度等制备条件直接影响 Co_3O_4 催化剂的结晶程度、晶粒大小及形

引用格式: 施宇, 任璐, 刘昕楠, 等. 高催化活性 Co_3O_4 的优化制备及光热协同降解VOCs. 科学通报, 2025, 70: 288–300

Shi Y, Ren L, Liu X N, et al. Optimized preparation of highly catalytically active Co_3O_4 and photothermal degradation of VOCs (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 288–300, doi: [10.1360/TB-2024-0970](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0970)

貌,从而引起催化效率的差异。Hu等人^[14]通过水热合成和煅烧方法制备了3种不同形貌和主要暴露晶面的 Co_3O_4 纳米晶体,其中 Co_3O_4 纳米片的主要晶面 $\{112\}$ 在甲烷燃烧中展现了最高的活性。Liu等人^[15]用水热法制备了具有多孔结构的 Co_3O_4 纳米片,该结构展现了优异的吸附能力和载流子分离效率,提高了光催化降解染料的能力。Xiong等人^[16]采用沉淀法、甲醇热法和直接焙烧法合成 Co_3O_4 纳米催化剂,其中沉淀法制备的 Co_3O_4 催化剂在丙烷催化燃烧中表现出最好的催化活性,完全降解所需的转化温度相比其他两种方法有所降低。Mao等人^[17]通过晶面调控对尖晶石结构的 Co_3O_4 进行改性,诱导形成 $\{112\}$ 晶面以取代较为稳定的 $\{111\}$ 晶面,暴露出更高密度的八面体位点(Co_{oct}),结果表明改性后的 Co_3O_4 对 Cl^- 具有更好的吸附性。

通常情况下,高温或高浓度的反应条件会导致 Co_3O_4 催化剂晶粒尺寸增大,同时也可能改变颗粒的形貌。反应条件的改变可能会影响钴样品的化学性质,如表面氧化状态、酸碱性等。这些性质的变化会影响钴样品在催化、吸附等方面的性能^[18,19]。不同制备条件下的 Co_3O_4 催化剂在晶体结构、晶粒大小、形貌、物理性质和化学性质等方面可能存在显著差异,这些差异会直接影响 Co_3O_4 催化剂的应用性能和适用范围^[20~23]。因此,制备 Co_3O_4 催化剂时,需要根据具体需求和应用场景进行合理的设计和优化。

光热协同催化是一种利用光热协同效应来增强催化反应效率的先进技术^[24~26],其意义在于显著提升催化反应效率,从而在多个领域产生重要应用和影响^[27]。该方法通过加热方式为化学反应提供低温下的初始动力,并利用光激发催化剂产生光生电子,从而获得更多的活性氧物种,诱导VOCs氧化反应。相比单一的光催化或热催化技术,光热协同催化不仅可以同时利用光能和热能推动反应,还可以通过协同效应提高反应效率,是一种具有前景的新型催化方法^[28]。Ren等人^[29]通过简单的水热法合成了以 $\{001\}$ 面为主要暴露面的锐钛矿型 TiO_2 纳米片,并研究了该材料在光热协同催化氧化气相苯反应中的应用。研究结果表明,光热催化剂的性能显著优于单独的光催化剂和热催化剂,表明光热协同效应在催化裂解过程中起重要作用。Ma等人^[30]在P25基础上,以 $\text{KMnO}_4/\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比2:1,经过75℃水热氧化还原反应65 h,制备了 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 纳米复合催化剂,该催化剂能够迅速将吸收的太阳能转化为热能,温度升高至254℃,其全光谱催化氧化苯的活性

较P25提高了22.8倍。光热催化技术结合钴催化剂对苯进行降解,是一种技术创新。通过深入研究和开发相关技术,可以推动光热催化领域的发展,探索更高效、环保的有机污染物处理方法^[31]。

本文在不同前驱体、沉淀剂、反应温度以及后续热处理温度条件下,分别制备 Co_3O_4 催化剂,探究其在光热条件下对VOCs的催化活性。通过催化活性对比及表征手段,确定出具有高效光热催化降解VOCs活性的 Co_3O_4 催化剂的最佳制备方式。后续对最佳样品进行不同温度梯度下的热、光热及光热循环催化降解苯活性测试,分析其光热催化VOCs的降解机理及催化稳定性。

1 材料与方法

1.1 实验原材料

实验所用原材料包括醋酸钴($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、苯(C_6H_6)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$),均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 Co_3O_4 催化剂的制备

(1) 不同前驱体 Co_3O_4 催化剂的制备。将7.3700 g醋酸钴、4.4600 g尿素溶解在400 mL蒸馏水中,搅拌均匀充分,90℃反应24 h。反应结束后,沉淀用蒸馏水洗涤抽滤3次,90℃下烘干后300℃煅烧3 h,命名为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-A}$;前驱体替换为8.6100 g硝酸钴,采用相同沉淀剂、相同反应温度、相同后续热处理温度制备,获得的样品命名为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-B}$ 。

(2) 不同沉淀剂 Co_3O_4 催化剂的制备。将7.3700 g醋酸钴、2.1200 g碳酸钠与2.5600 g氢氧化钠溶解在400 mL蒸馏水中,搅拌均匀充分,90℃反应24 h。反应结束后,沉淀用蒸馏水洗涤抽滤3次,90℃下烘干后300℃煅烧3 h,命名为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$ 。

(3) 不同反应温度 Co_3O_4 催化剂的制备。将7.3700 g醋酸钴、4.4600 g尿素溶解在400 mL蒸馏水中,搅拌均匀充分,分别在30、60、90℃下反应24 h。反应结束后,沉淀用蒸馏水洗涤抽滤3次,在对应温度30、60、90℃下烘干,烘干后300℃煅烧3 h,样品命名为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-30}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-60}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-90}$ ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-A}$)。

(4) 不同后续热处理温度 Co_3O_4 催化剂的制备。将7.3700 g醋酸钴、4.4600 g尿素溶解在400 mL蒸馏水中,搅拌均匀充分,90℃反应24 h。反应结束后,沉淀用

蒸馏水洗涤抽滤3次, 90℃下烘干后在300、400、500℃下煅烧3 h, 所得样品分别命名为Co₃O₄-300 (Co₃O₄-A)、Co₃O₄-400、Co₃O₄-500。

1.3 Co₃O₄催化剂光热催化降解VOCs活性评价

(1) Co₃O₄催化剂光热催化降解苯活性评价. Co₃O₄催化剂光热协同催化VOCs活性的评价是通过测试分析光热条件下, 随催化时间推移, 催化氧化苯的降解和生成CO₂浓度的增量得到的. 0.5000 g Co₃O₄催化剂溶于10 mL蒸馏水中, 超声分散后均匀涂覆在80 W高压汞灯上. 将高压汞灯连接在体积为7.2 L的密闭反应器内部作为光源. 高压汞灯的表面温度经热电偶测量, 能够在90 min内维持在290±2℃, 与高压汞灯的工作温度参数相符. 待涂覆于高压汞灯上Co₃O₄催化剂的温度升高为290℃且初始CO₂浓度稳定后, 取15 μL苯注入反应器, 开始光热催化降解苯活性测试. 反应器连接于华爱公司GC9560型气相色谱仪。

(2) Co₃O₄催化剂室温下光催化降解苯活性评价. 0.5000 g Co₃O₄-A样品均匀分散于150 mm培养皿上, 将培养皿置于固定有80 W高压汞灯为光源的7.2 L不锈钢密闭反应器内部. 将整个反应器置于冰水混合物中, 控制催化反应温度为室温. 初始CO₂浓度稳定后, 取15 μL苯注入反应器, 开始室温下光催化降解苯活性测试。

(3) Co₃O₄催化剂不同温度梯度下热催化和光热催化降解苯活性评价. 0.5000 g Co₃O₄-A样品均匀分散于150 mm培养皿上, 将培养皿置于7.2 L不锈钢密闭反应器底部. 使用石墨烯加热板对反应器进行加热, 控制反应器内部的反应温度分别为290、240和200℃. 取15 μL苯注入反应器, 进行不同温度梯度下热催化降解苯活性测试. 不同温度梯度下光热催化降解苯活性与上述操作类似, 但打开反应器内的80 W高压汞灯, 控制反应器内部的反应温度分别为240、200. 290℃下光热催化降解苯活性是通过催化剂涂覆在汞灯表面测试的, 汞灯表面温度能够在催化反应全程稳定在290℃。

1.4 Co₃O₄催化剂的表征

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试: 将粉末样品均匀分散在制样框的窗口中, 将其压平后放入X射线衍射仪中测试. 扫描范围为2θ = 15°~70°, 扫速为5° min⁻¹或10° min⁻¹. XRD主要用于测试样品的晶体

结构和结晶状态等. 扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)分析使用的型号为德国ZEISS Sigma 300, 主要用于获得Co₃O₄催化剂的表面形貌和结构信息. 紫外-可见-红外光(UV-Vis-IR)吸收测试使用的仪器型号为UV-3600plus, 测试波长为200~2000 nm, 采样间隔为2 nm. 热重(thermo-gravimetry, TG)分析在STA449F3热分析仪上进行, 取5~15 mg样品于样品坩埚上, 测试温度为30~600℃, 升温速率为20℃ min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下制备的Co₃O₄催化剂光热催化降解VOCs活性分析

2.1.1 前驱体对Co₃O₄催化剂光热催化活性的影响

通过比较醋酸钴与硝酸钴作为前驱体制备的Co₃O₄催化剂对15 μL苯的催化活性, 研究前驱体对Co₃O₄催化剂催化降解苯活性的影响, 结果如图1所示. 在光热催化降解苯的反应过程中, 随着反应时间的推移, 苯逐渐被分解成CO₂和H₂O. 在两组样品中, Co₃O₄-A样品的前驱体为醋酸钴, Co₃O₄-B样品的前驱体为硝酸钴. 两组样品均能在15 min内降解完成(图1(a)). 随着辐照时间的延长, CO₂的生成浓度也在随之增长, 光照5 min后, Co₃O₄-A样品的CO₂浓度增长到6082.7 mg m⁻³, Co₃O₄-B样品的CO₂浓度增长至4849.0 mg m⁻³(图1(b)). Co₃O₄-A样品在5 min时对15 μL苯的降解率达到了96.1%, 而Co₃O₄-B样品则是83.9%(图1(c)). 结果发现, Co₃O₄-A样品苯的降解速率与CO₂浓度的增加量都明显高于Co₃O₄-B样品. 在密闭环境下, 反应器内CO₂浓度的增加量能够准确代表苯的实际催化降解量. 为了量化不同样品之间的催化活性差异, 引入式(1)来计算样品降解苯时生成CO₂的速率^[32].

$$\text{CO}_2\text{生成速率}(\mu\text{mol g}^{-1}\text{ min}^{-1}) = \frac{\text{CO}_2\text{生成浓度}(\text{mg m}^{-3}) \times \text{反应器体积(L)}}{\text{CO}_2\text{相对摩尔质量}(\text{g mol}^{-1}) \times \text{催化剂质量(g)} \times \text{反应时间(min)}} \quad (1)$$

计算出的CO₂生成速率如图1(d). 在初始5 min, Co₃O₄-B样品CO₂的生成速率为317.4 μmol g⁻¹ min⁻¹, 将前驱体替换为醋酸钴后, Co₃O₄-A样品CO₂的生成速率为398.1 μmol g⁻¹ min⁻¹, 是Co₃O₄-B样品的1.25倍. 因此, Co₃O₄-A样品光热催化降解VOCs的活性更佳, 高于

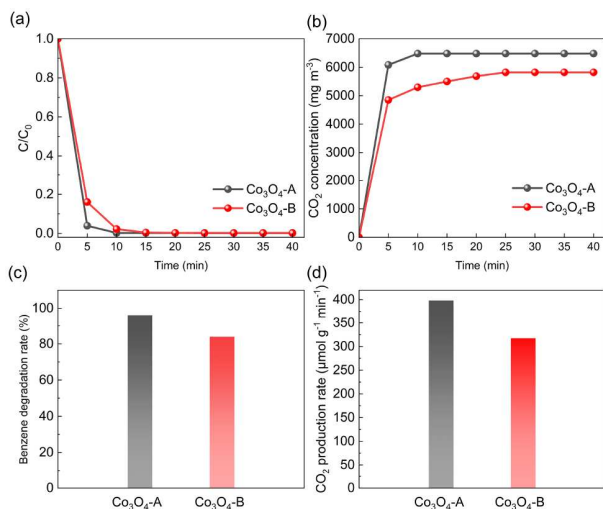


图 1 (网络版彩色)不同前驱体制备的 Co_3O_4 催化剂光热催化苯的 C/C_0 图(a)、 CO_2 浓度增长图(b)、5 min苯降解率图(c)和 CO_2 生成速率图(d)

Figure 1 (Color online) Time course of benzene (a), CO_2 concentration (b), benzene degradation rate (c), and CO_2 production rate for the initial 5 min (d) of Co_3O_4 catalysts prepared by different precursors

Co_3O_4 -B样品的催化活性. 不同前驱体对 Co_3O_4 催化剂光热催化活性的结果表明醋酸钴作为前驱体, 相比硝酸钴具有更高的光热催化活性.

2.1.2 沉淀剂对 Co_3O_4 催化剂光热催化活性的影响

由于醋酸钴比硝酸钴为前驱体制备出的 Co_3O_4 催化剂具有更高的光热催化活性, 因此确定醋酸钴为前驱体, 比较尿素和碳酸钠与氢氧化钠两种沉淀剂, 探究沉淀剂对 Co_3O_4 催化剂催化活性的影响. 在其他制备条件相同的情况下, Co_3O_4 -A样品以尿素为沉淀剂, Co_3O_4 -C样品以碳酸钠与氢氧化钠为沉淀剂, 比较两组 Co_3O_4 催化剂对15 μL 苯的光热催化降解活性, 结果如图2所示. 在两组样品光热催化降解苯的过程中, Co_3O_4 -A样品在反应5 min时对苯的降解率高达96.1%, 反应10 min时将苯完全降解. 而 Co_3O_4 -C样品在5 min时的降解率仅为81.2%(图2(a)和(c)). 随着反应进行, 苯被高效分解为 CO_2 , Co_3O_4 -A样品在5 min时生成 CO_2 浓度为6082.7 mg m^{-3} , 而 Co_3O_4 -C样品生成 CO_2 浓度只有3812.1 mg m^{-3} (图2(b)). CO_2 生成速率的计算如图2(d)所示, 以尿素为沉淀剂的 Co_3O_4 -A样品在初始5 min的 CO_2 生成速率为398.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$, 是以碳酸钠与氢氧化钠为沉淀剂的 Co_3O_4 -C样品(249.5 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)的1.60倍. 由此可见, 以尿素为沉淀剂制备出的 Co_3O_4 催化剂的光热催化活性更优.

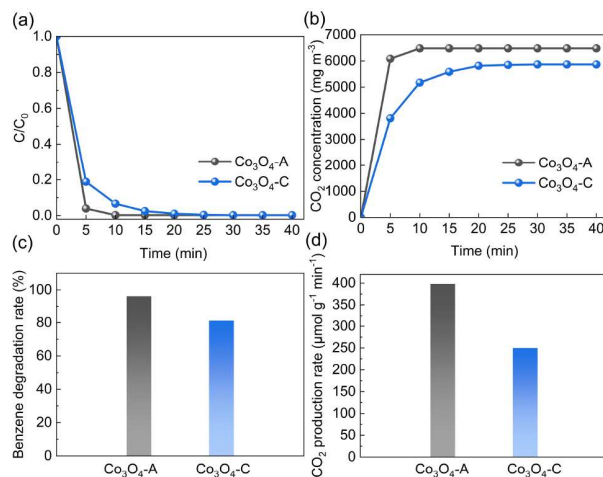


图 2 (网络版彩色)不同沉淀剂制备的 Co_3O_4 催化剂光热催化苯的 C/C_0 图(a)、 CO_2 浓度增长图(b)、5 min苯降解率图(c)和 CO_2 生成速率图(d)

Figure 2 (Color online) Time course of benzene (a), CO_2 concentration (b), benzene degradation rate (c), and CO_2 production rate for the initial 5 min (d) of Co_3O_4 catalysts prepared by different precipitants

2.1.3 反应温度对 Co_3O_4 催化剂光热催化活性的影响

通过上述结果发现, 前驱体选用醋酸钴、沉淀剂选用尿素时制备出的 Co_3O_4 催化剂具有更优的光热催化活性. 由此保持选定的前驱体与沉淀剂不变, 改变制备 Co_3O_4 催化剂时的反应温度. 通过比较30、60和90 $^{\circ}\text{C}$ 三组不同反应温度下的 Co_3O_4 -30、 Co_3O_4 -60和 Co_3O_4 -90三组样品的苯催化活性, 研究反应温度对 Co_3O_4 催化剂催化活性的影响(图3). 当反应温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 制备出的 Co_3O_4 -30样品在催化5 min时苯的降解率仅为34.05%, 生成 CO_2 浓度为2774.4 mg m^{-3} . 催化反应进行40 min时, Co_3O_4 -30样品仍无法将15 μL 苯完全降解(图3(a)). 对于60 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 Co_3O_4 -60样品, 催化活性较 Co_3O_4 -30样品有明显提升, 5 min时苯的降解率为88.2%, 相应的 CO_2 生成浓度达到4596.2 mg m^{-3} . 提高反应温度为90 $^{\circ}\text{C}$ 时, Co_3O_4 -90样品的催化活性得到进一步提高, 5 min时苯的降解率达到96.1%, 15 μL 苯在催化进行10 min后能够完全被降解. 对于不同反应温度下的3组 Co_3O_4 催化剂分别进行 CO_2 生成速率的计算. 由图3(d)可以得出, Co_3O_4 -90样品的 CO_2 生成速率最高, 为398.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$, 分别是 Co_3O_4 -30样品(181.6 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)和 Co_3O_4 -60样品(300.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)的2.20倍和1.32倍. 由以上结果可以发现, 提高制备的反应温度可以明显提升 Co_3O_4 催

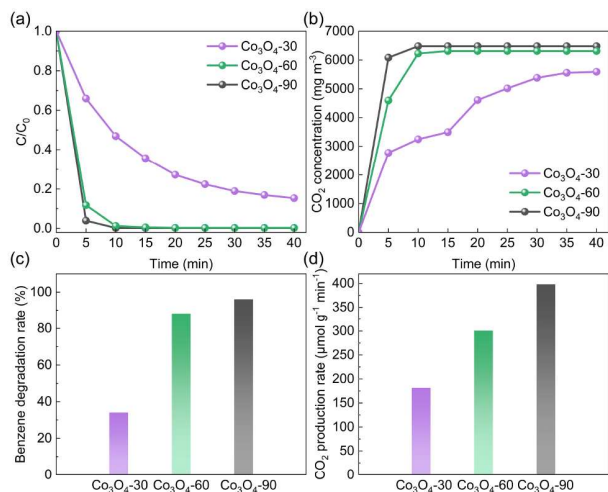


图3 (网络版彩色)不同反应温度制备的 Co_3O_4 催化剂光热催化苯的 C/C_0 图(a)、 CO_2 浓度增长图(b)、5 min苯降解率图(c)和 CO_2 生成速率图(d)

Figure 3 (Color online) Time course of benzene (a), CO_2 concentration (b), benzene degradation rate (c), and CO_2 production rate for the initial 5 min (d) of Co_3O_4 catalysts prepared by different reaction temperatures

化剂的光热催化活性, 其中90℃反应制备出的 Co_3O_4 -90样品光热催化VOCs的活性最高。

2.1.4 后续热处理温度对 Co_3O_4 催化剂光热催化活性的影响

为探究后续热处理温度对 Co_3O_4 催化剂催化活性的影响, 先对未煅烧 Co_3O_4 催化剂的热分解温度进行了表征。如图4(a)所示, 未煅烧 Co_3O_4 -A、 Co_3O_4 -B、 Co_3O_4 -C样品在150~300℃下显示出明显的质量损失阶段, 这是由于含钴的沉淀开始热分解, 分解产生钴的氧化物并释放出挥发性产物(如 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等)。在300℃以后, 热重曲线趋于平缓, 这是由于热分解完全, 生成稳定的钴的氧化物。

在醋酸钴和尿素的水解反应过程中, 先形成了钴尿素的络合物。络合物分解产生钴酰胺, 再进一步生成钴的氧化物。由未煅烧的 Co_3O_4 -A样品的热重结果可知, 温度在300℃以内, 热分解过程已完成。所以后续煅烧温度控制在300℃以上, 既可以确定含钴的沉淀能够充分完全热分解为钴的氧化物, 又能够保证钴的氧化物具有良好的热稳定性。因此, 选用300、400和500℃三个后续热处理温度来探究后续热处理温度对 Co_3O_4 催化剂光热催化活性的影响。三组 Co_3O_4 催化剂根据后续处理温度依次标记为 Co_3O_4 -300、 Co_3O_4 -400和 Co_3O_4 -500, 结果如图4所示。当煅烧温度为300℃时,

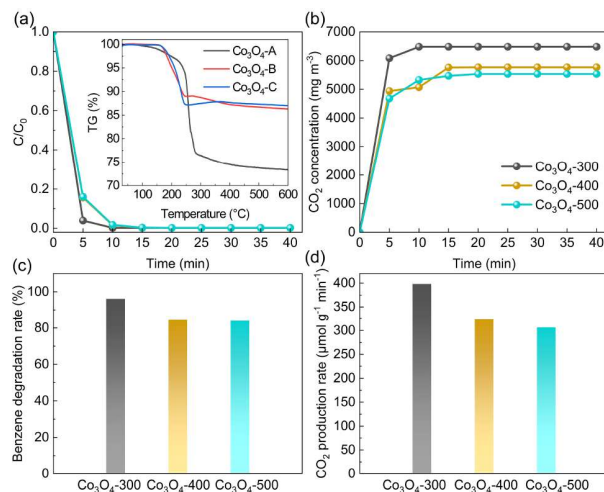


图4 (网络版彩色)不同后续热处理温度制备的 Co_3O_4 催化剂光热催化苯的 C/C_0 图与未煅烧的 Co_3O_4 催化剂热重曲线图(a)、 CO_2 浓度增长图(b)、5 min苯降解率图(c)和 CO_2 生成速率图(d)

Figure 4 (Color online) Thermogravimetric diagram of uncalcined Co_3O_4 catalysts and time course of benzene (a), CO_2 concentration (b), benzene degradation rate (c), and CO_2 production rate for the initial 5 min (d) of Co_3O_4 catalysts prepared by different subsequent heat treatment temperatures

Co_3O_4 -300样品在5 min内对苯的降解率达到了96.1%, CO_2 生成浓度为 6082.7 mg m^{-3} 。当煅烧温度提高到400℃时, 催化活性较 Co_3O_4 -300样品有所下降, 5 min内的苯降解率为84.4%, 生成 CO_2 浓度为 4938.9 mg m^{-3} 。提高煅烧温度到500℃, Co_3O_4 -500样品的苯催化活性持续下降, 5 min的降解率为83.97%, 相应的 CO_2 生成浓度为 4678.4 mg m^{-3} , 完全催化降解时间较 Co_3O_4 -300样品延长了5 min(图4(b)和(c))。对以上三组样品进行 CO_2 生成速率计算, 结果如图4(d)所示。 Co_3O_4 -400样品的 CO_2 生成速率为 $323.3 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Co_3O_4 -500样品的 CO_2 生成速率为 $306.2 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 比 Co_3O_4 -400样品的 CO_2 生成速率($398.1 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)分别降低了18.8%和23.1%。随着煅烧温度的升高, Co_3O_4 催化剂的催化活性逐渐降低。由上述结果可见, 过高的煅烧温度对 Co_3O_4 催化剂的苯催化活性起负面效果, 当煅烧温度为300℃时, Co_3O_4 催化剂的催化活性最佳。

通过以上不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的光热催化VOCs活性的对比, 可以发现以醋酸钴为前驱体、尿素为沉淀剂、反应温度为90℃、后续热处理温度为300℃条件下制备出的 Co_3O_4 催化剂中的 Co_3O_4 -A样品的光热催化降解苯的活性最高。由此获得了具有高光热催化氧化VOCs活性 Co_3O_4 催化剂的优化制备方案,

也为其他半导体氧化物催化剂的优化制备提供了理论参考。

2.2 不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的XRD分析

不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的XRD图谱如图5(a)所示。由图可知,不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂具有相似的衍射峰,这些峰与PDF#43-1003标准衍射卡片中的衍射峰相匹配,但各样品的衍射峰强度有所不同。制备出的 Co_3O_4 催化剂均为尖晶石结构,其主要衍射峰 2θ 位于 19° 、 32° 、 37° 、 39° 、 45° 、 56° 、 60° 和 65° ,分别对应于(110)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面。不同制备条件均没有改变制备出的 Co_3O_4 催化剂的晶体类型,但对晶粒大小有明显影响。通过谢勒公式分别计算了不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的平均晶粒尺寸。以醋酸钴为前驱体制备出的 Co_3O_4 -A样品的平均晶粒尺寸为 32.61 nm ,以硝酸钴为前驱体制备出的 Co_3O_4 -B样品的平均晶粒尺寸为 33.07 nm 。尿素为沉淀剂制备出的 Co_3O_4 -A样品的晶粒尺寸低于以碳酸钠与氢氧化钠为沉淀剂制备出的 Co_3O_4 -C样品的晶粒尺寸(36.83 nm)。对于不同的反应温度, Co_3O_4 -30、 Co_3O_4 -60和 Co_3O_4 -90三个样品的平均

晶粒尺寸分别为 20.64 、 22.99 和 33.07 nm ,说明反应温度提高可以增大 Co_3O_4 催化剂的晶粒尺寸。虽然随着反应温度的增加,晶粒尺寸略有增加,但仍然保持较小的尺寸,因此 Co_3O_4 -90样品活性并不低于 Co_3O_4 -30样品(图3),可以得知,当晶粒尺寸都较小时,晶粒尺寸不能完全决定催化活性的优劣。 Co_3O_4 -300、 Co_3O_4 -400和 Co_3O_4 -500三个样品的平均晶粒尺寸分别为 32.61 、 81.40 和 106.27 nm 。提高后续热处理温度,(311)晶面的衍射峰强度增加,说明 Co_3O_4 催化剂的结晶化程度提高,颗粒在热处理过程中进一步团聚,颗粒尺寸明显增大。随着煅烧温度的提高, Co_3O_4 催化剂的晶粒尺寸成倍数增长,当晶粒尺寸相差较大时,晶粒尺寸就成为影响催化剂催化性能的关键因素, Co_3O_4 -300、 Co_3O_4 -400和 Co_3O_4 -500样品的催化活性与其晶粒尺寸呈负相关(图4)。正因为 Co_3O_4 催化剂的颗粒尺寸较小,较大的比表面积提供了更多的活性位点,所以 Co_3O_4 催化剂的催化活性优异,颗粒尺寸的增大不利于催化活性的提高。

2.3 不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的UV-Vis-IR吸收光谱

紫外光(UV)具有较高的能量(波长约 $100\sim 400\text{ nm}$),

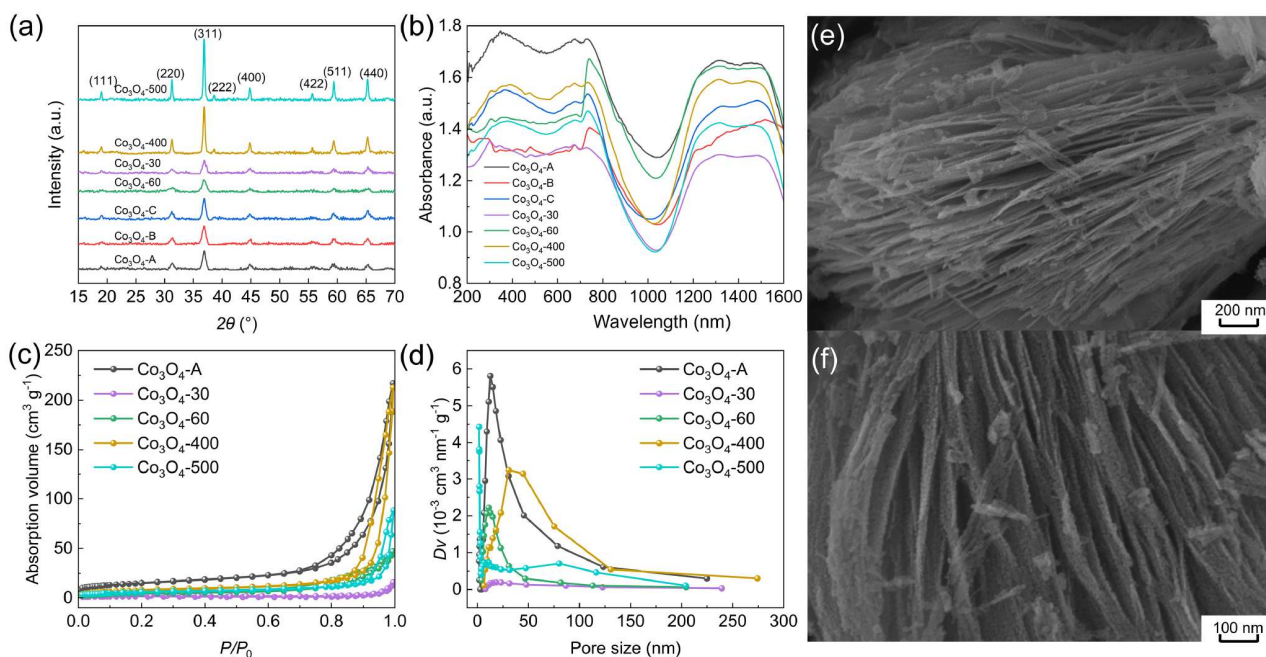


图5 (网络版彩色)不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的XRD图谱(a)、UV-Vis-IR吸收光谱(b)、 N_2 吸附-脱附等温曲线(c)和脱附曲线孔径分布(d)。活性最佳的 Co_3O_4 催化剂的SEM图: (e) 200 nm ; (f) 100 nm

Figure 5 (Color online) XRD patterns (a), UV-Vis-IR absorption spectra (b), N_2 adsorption-desorption isotherms (c) and desorption curve pore size distribution (d) of Co_3O_4 catalysts prepared under different conditions. SEM images of the most active Co_3O_4 catalyst: (e) 200 nm ; (f) 100 nm

能够提供足够的能量来激发 TiO_2 、 ZnO 等光催化剂^[33-35],但是紫外光只占波谱中很小一部分.为了更高效地利用太阳光,通常通过改性催化剂来增强可见光(Vis)吸收.红外光(IR)主要产生热效应,催化剂能将在红外光的吸收转变为热能,提高催化剂表面温度. Co_3O_4 对热效应高度敏感,表现出优异的热催化性能^[20,36].图5(b)显示了不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的紫外-可见-红外光(UV-Vis-IR)吸收图谱.可以观察到,所有制备出的 Co_3O_4 催化剂在200~1600 nm范围内均有显著的吸收.其中300~400 nm的吸收峰与 O^{2-} 向 Co^{3+} 的电荷转移跃迁有关.此外,在600~700 nm范围内也出现了一些吸收峰,这些峰对应了 Co^{3+} 中d轨道在不同能级之间的电子跃迁.以醋酸钴为前驱体的 Co_3O_4 -A样品在紫外、可见光和红光波段内都具有较强的吸收,吸收值明显高于以硝酸钴为前驱体的 Co_3O_4 -B样品,由此可以解释 Co_3O_4 -A样品光热催化活性高于 Co_3O_4 -B样品的原因(图1).将沉淀剂替换为氢氧化钠与碳酸钠的 Co_3O_4 -C样品在200~1600 nm波段内对光的吸收值也低于 Co_3O_4 -A样品.相较于 Co_3O_4 -30和 Co_3O_4 -60样品, Co_3O_4 -90样品在各个光段对UV-Vis-IR的吸收都更高,因此具有更优的光热催化活性(图3).对于不同后续热处理温度的 Co_3O_4 催化剂, Co_3O_4 -300样品在全光段的吸收明显高于 Co_3O_4 -400和 Co_3O_4 -500样品,其在催化活性上也明显高于 Co_3O_4 -400和 Co_3O_4 -500样品(图4).从4组样品的催化活性可知,催化剂在200~1600 nm的吸收值越大,其在相同条件下的光热催化活性也就越高,由此可以推断光吸收能力对光热催化活性有着显著的影响.所有制备出的 Co_3O_4 催化剂中,以醋酸钴为前驱体、尿素为沉淀剂、反应温度为90℃、后续热处理温度为300℃条件下制备出的 Co_3O_4 -A样品在全光段对UV-Vis-IR的吸收最强,可以高效地将光能转化为热能,因此光吸收能力最强的 Co_3O_4 -A样品具有最高的光热催化VOCs活性^[37].

2.4 不同条件下制备的 Co_3O_4 催化剂的BET分析

图5(c), (d)是不同反应温度与后处理温度下 Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线和脱附曲线孔径分布. Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线表现为IV型等温线. Co_3O_4 -A(Co_3O_4 -90)、 Co_3O_4 -60和 Co_3O_4 -30样品的比表面积分别为51.49、15.41和5.93 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,其催化活性呈现逐渐降低的趋势.这表明,反应温度降低造成的比表面积的减小可能导致催化活性位点的减少,从而降低

样品的整体催化性能.因此,较大的比表面积(如 Co_3O_4 -A)可能为催化反应提供更多的活性位,从而在催化活性上优于 Co_3O_4 -60和 Co_3O_4 -30样品. Co_3O_4 -A(Co_3O_4 -300)、 Co_3O_4 -400、 Co_3O_4 -500样品的比表面积分别为51.49、26.13、18.85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,催化活性也随之降低,煅烧温度提高所带来比表面积的降低是 Co_3O_4 催化剂催化活性降低的主要因素之一.反应温度和后续热处理温度导致的比表面积变化与催化活性变化规律相同,这种趋势强调了比表面积在催化性能中的重要性.

2.5 催化活性最优 Co_3O_4 催化剂的形貌分析

图5(e), (f)显示了光热催化活性最优样品的扫描电子显微镜(SEM)图像.由图5(e)可以观察到,水热制备的催化活性最优 Co_3O_4 催化剂呈现出纤细、薄长的纳米片形态.纳米薄片沿统一的取向规则堆叠成多层结构,形成了类似花状的聚集体结构,横向尺寸为1.5~3.3 μm .形貌放大图5(f)所示,最优 Co_3O_4 催化剂的纳米薄片厚度约为10~20 nm.

2.6 催化活性最优 Co_3O_4 催化剂在不同条件下催化降解VOCs活性

2.6.1 光催化降解VOCs活性

对上述实验中制备的光热催化活性最优 Co_3O_4 催化剂进行室温下光催化降解苯测试,结果如图6(a), (b)所示.5 min时 Co_3O_4 催化剂对苯的降解率仅有1.1%, CO_2 生成浓度为76.6 mg m^{-3} .持续降解40 min后,苯的降解率为3.9%, CO_2 生成浓度为254.2 mg m^{-3} .由此可见,该 Co_3O_4 催化剂具有光催化降解VOCs活性,能够在室温、光照条件下有效地将苯降解为 CO_2 ,但仅靠光催化降解VOCs活性较低.

2.6.2 不同温度下热催化降解VOCs活性

对上述光热催化活性最优的 Co_3O_4 催化剂进行热催化活性评价,分别在200、240、290℃三个温度梯度下热催化降解15 μL 苯.如图6(c), (d)所见, Co_3O_4 催化剂在200、240、290℃条件下对苯的5 min降解率分别为5.2%、7.8%和28.0%.在200℃时, Co_3O_4 催化剂对热催化降解苯已经具有热催化活性,5 min生成的 CO_2 浓度为305.2 mg m^{-3} . Co_3O_4 催化剂在240℃时生成的 CO_2 浓度为344.8 mg m^{-3} , CO_2 生成速率为22.5 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$,是200℃热催化活性(19.9 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)的1.13倍.在290℃时, Co_3O_4 催化剂降解苯的 CO_2 生成浓度为2630.4 mg m^{-3} ,生成速率为172.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$,是

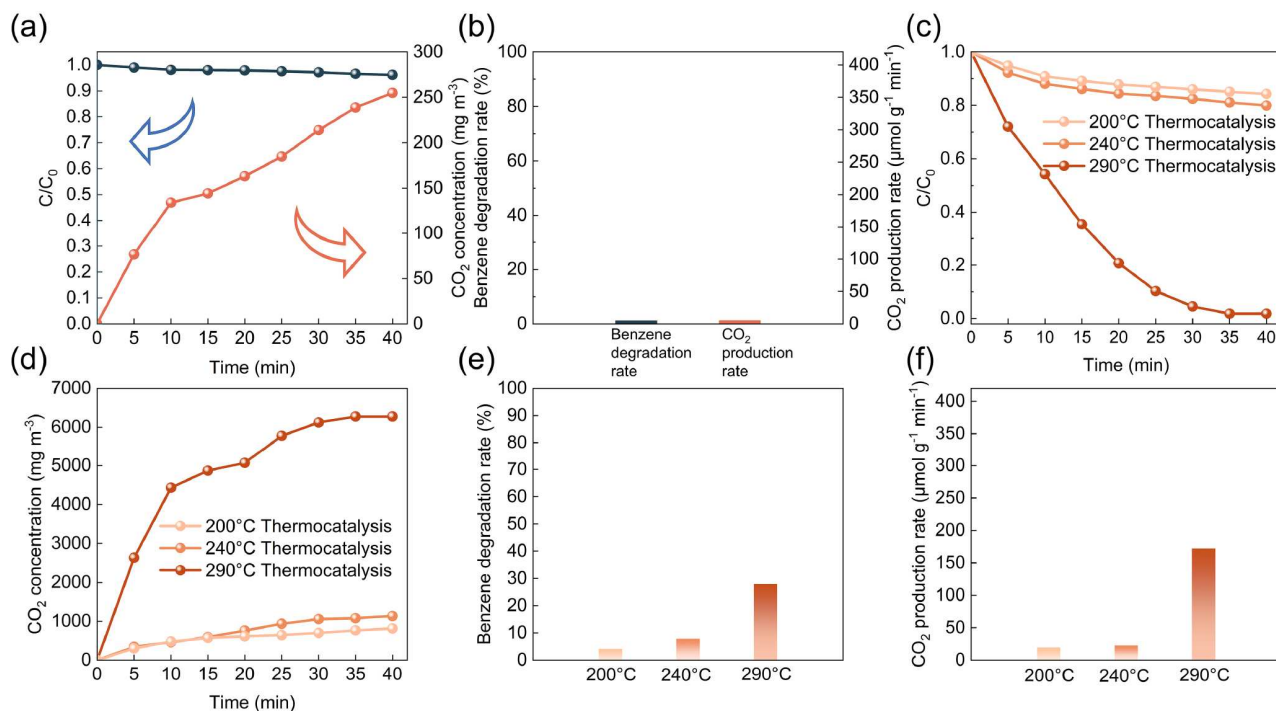


图 6 (网络版彩色)催化活性最优 Co_3O_4 催化剂光催化降解苯的 C/C_0 和 CO_2 浓度增长图(a)、5 min苯降解率图和 CO_2 生成速率图(b)。不同温度下热催化降解苯的 C/C_0 (c)、 CO_2 浓度增长图(d)、5 min苯降解率图(e)和 CO_2 生成速率图(f)

Figure 6 (Color online) Time course of benzene, and CO_2 concentration (a), benzene degradation rate, and CO_2 production rate for the initial 5 min (b) of the photocatalytic activity of the best Co_3O_4 catalyst. Time course of benzene (c), CO_2 concentration (d), benzene degradation rate (e), and CO_2 production rate for the initial 5 min (f) of the thermocatalytic activity of the best Co_3O_4 catalyst at different temperatures

200℃热催化活性的8.65倍。显然,随着催化外加温度的提高, Co_3O_4 催化剂的热催化活性有显著提升。

2.6.3 不同温度下光热催化降解VOCs活性

分别在200、240、290℃三个温度梯度下对光热催化活性最优的 Co_3O_4 催化剂光热催化降解15 μL 苯的催化活性进行评价,结果如图7。相较于相同温度梯度下的热催化活性,光热催化活性得到了整体的提高。200℃下 Co_3O_4 催化剂的5 min降解率为6.4%,对苯具有光热催化活性。当温度梯度为240和290℃时,降解效率得到提升,分别达到了22.4%和96.1%。随着催化温度的提高,光热催化5 min生成的 CO_2 浓度也在增长,200和240℃下的 Co_3O_4 催化剂在5 min时的 CO_2 浓度仅有414.2和720.5 mg m^{-3} 。290℃下的 CO_2 浓度得到了指数性的增长,达到了6082.7 mg m^{-3} ,计算的 CO_2 生成速率为398.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$,分别是200℃(32.33 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)、240℃(47.12 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)光热催化的12.31和8.44倍。显然,随着光热催化时的外加温度提高, Co_3O_4 催化剂的光热催化活性也有显著提高。

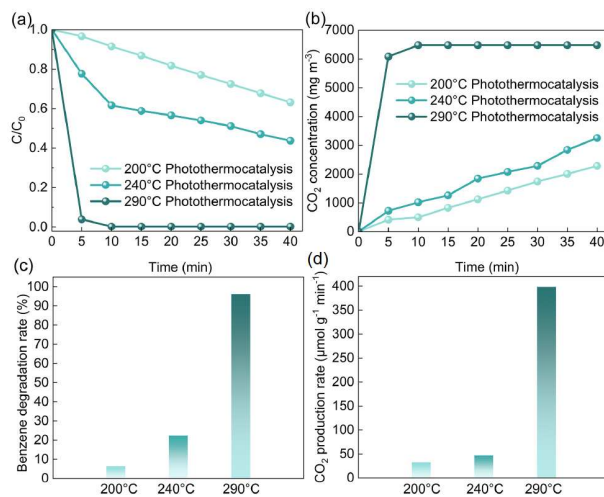


图 7 (网络版彩色)催化活性最优 Co_3O_4 催化剂不同温度下光热催化反应的 C/C_0 (a)、 CO_2 浓度增长图(b)、5 min苯降解率图(c)和 CO_2 生成速率图(d)

Figure 7 (Color online) Time course of benzene (a), CO_2 concentration (b), benzene degradation rate (c), and CO_2 production rate for the initial 5 min (d) of the photothermocatalytic activity of the best Co_3O_4 catalyst at different temperatures

2.7 光热协同催化VOCs机制

由2.6节可知, 同温度梯度的光热催化条件下的 Co_3O_4 催化剂的催化活性较热催化条件下的催化活性明显提高. 为探究 Co_3O_4 催化剂的光、热、光热催化之间的规律, 对三种条件下的催化测试进行 CO_2 生成速率计算, 计算结果见图8(b). Co_3O_4 催化剂在室温下光催化的 CO_2 生成速率为 $4.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$, 在 290°C 下热催化的 CO_2 生成速率为 $172.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$. 两者的 CO_2 生成速率的简单加和($177.0 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)小于 290°C 下光热催化的 CO_2 生成速率($398.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$). 由此可见, Co_3O_4 催化剂光热催化降解苯的反应并不是光催化活性和热催化活性的简单叠加, 而是存在协同机制.

在紫外光或部分可见光照射下, Co_3O_4 能够发生光催化反应, 被激发的电子从价带跃迁到导带, 生成光生电子(e^-)和光生空穴(h^+)^[38-40]. 光激发 Co_3O_4 产生的电子和空穴可以分别与 O_2 、 H_2O 和 C_6H_6 反应, 生成活性 O_2^- 、 $\cdot\text{OH}$ 和 C_6H_6^+ , 也能够直接氧化 C_6H_6 . 与此同时, 在汞灯产生的热源下, Co_3O_4 也发生热催化反应^[41-43]. 热催化遵循Mars-van Krevelen机制: Co_3O_4 的晶格氧将苯

氧化为 CO_2 和 H_2O , Co_3O_4 中的 Co(III) 被还原成 Co(II) , 在 Co_3O_4 中产生氧空位. 随后 Co_3O_4 与吸附的气态 O_2 反应来补充氧空位, Co(II) 又被氧化为 Co(III) , 进而实现了催化剂的氧化还原循环^[44-47]. Co_3O_4 光热催化降解苯的过程中, 光催化产生的活性物种活性 O_2^- 、 $\cdot\text{OH}$ 比气态 O_2 的更活跃, 加速了热催化 Co(II) 氧化为 Co(III) 的过程; 光催化产生的活性 C_6H_6^+ 也比 C_6H_6 分子更活跃, 加速了热催化 Co(III) 还原为 Co(II) 的过程^[48,49]. 所以, 光催化反应产生的活性物种加速了热催化的氧化还原反应, 实现了光热协同催化, 进而大幅度提高了催化苯的活性. 光热协同催化的机理图, 如图8(a)所示.

为进一步验证光热协同效应, 对 240 和 200°C 下的 Co_3O_4 催化剂也进行了 CO_2 生成速率计算. 240°C 下 Co_3O_4 催化剂光、热催化的 CO_2 生成速率的总和为 $27.4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$, 小于 240°C 下光热催化 CO_2 生成速率($47.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$). 200°C 下的 Co_3O_4 催化剂也有相同的规律(光催化速率 $4.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ +热催化速率 $19.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}=24.8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ <光热催化速率 $32.3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)(图8(b)). 图8(c)显示, 在达到相同的反应速率 $172.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ 时, Co_3O_4 催化剂

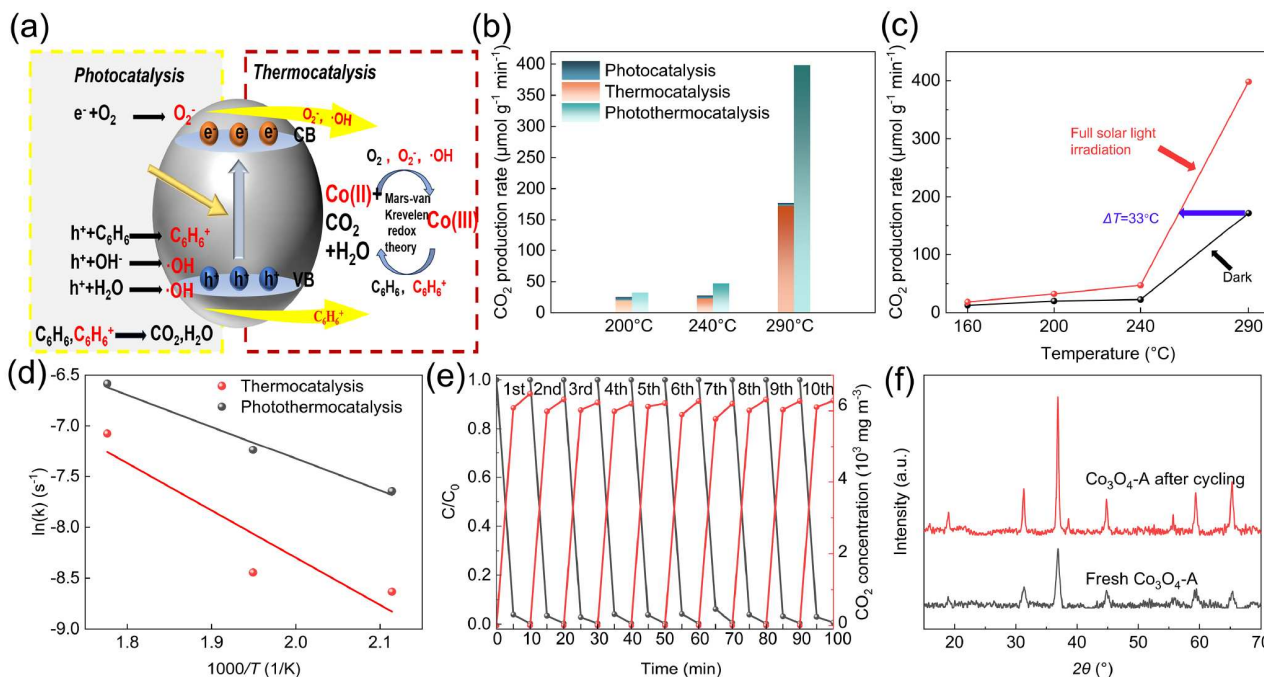


图8 (网络版彩色)(a) Co_3O_4 催化剂光热协同催化苯机理图; (b) 不同催化条件下 Co_3O_4 催化剂的苯降解效率图; (c) 相同 CO_2 生长速率的热催化与光热催化温度图; (d) 热催化与光热催化的Arrhenius图; (e) 最佳 Co_3O_4 催化剂对苯的催化循环降解图; (f) Co_3O_4 催化剂循环前后的XRD图

Figure 8 (Color online) (a) Mechanism diagram of photothermal catalysis of benzene by Co_3O_4 catalyst; (b) efficiency diagram of benzene degradation by Co_3O_4 catalyst under different catalytic conditions; (c) temperature diagram of thermal catalysis and photothermal catalysis for the same CO_2 growth rate; (d) Arrhenius diagram of thermocatalysis and photothermocatalysis; (e) catalytic cycle degradation diagram of benzene by the best Co_3O_4 catalyst; (f) XRD diagram of Co_3O_4 catalyst before and after cycle

的光热催化温度更低, 光热催化过程中可以高效地将光能转化为热能, 光吸收的能量弥补了温度降低导致热催化活性的缺失, 因此光热催化活性更高, 与2.3节观点相对应. 对相同条件下热催化与光热催化的活化能进行计算^[50-52]. Co_3O_4 催化剂光热催化反应的活化能为 $26.10 \text{ kJ mol}^{-1}$, 热催化反应的活化能为 $37.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ (图8(d)). 光热协同催化由于其活化能较低, 分子只需要较少的能量即可克服反应的能垒, 因此在相同温度下, 更多的分子能够达到或超过活化能, 导致反应速率较热催化更加快速. 结果进一步证实, 不仅在 290°C 时光、热催化间存在着协同机制, 在 240°C 和 200°C 条件下光催化与热催化之间也具有协同作用. 正是因为光催化与热催化之间的协同效应, 极大地提高了 Co_3O_4 的催化活性. 光热协同催化相比于热催化能够显著降低活化能和提高催化活性, 这对突破传统热催化的局限性、推动催化VOCs的生产应用具有重要意义.

2.8 稳定化机制

催化稳定性是催化剂重点考量指标. 将以醋酸钴为前驱体、尿素为沉淀剂、 90°C 反应、 300°C 后续热处理制备出的 Co_3O_4 催化剂涂覆在汞灯表面, 评价其光热催化降解VOCs的催化稳定性. 由图8(e)可知, Co_3O_4 催化剂在光热催化苯的状态下循环10次后, 其光热活性保持不变, 对苯的降解率始终保持99%以上, CO_2 的 5 min 生成浓度相比初次测试的 6082.7 mg m^{-3} 没有明显减少. 结果表明, 在这种光热催化条件下, Co_3O_4 催化剂具有优异的催化稳定性. 取催化循环测试结束后的 Co_3O_4 催化剂进行XRD表征, 如图8(f). 循环后的 Co_3O_4 催化剂与新鲜的 Co_3O_4 催化剂衍射峰的位置相同, 说明多次反复循环催化降解苯后对 Co_3O_4 催化剂没有造成晶型与结构的改变. 衍射峰的强度有所增强, 是由于

290°C 高温下多次催化反应造成的. 综上所述, 以醋酸钴为前驱体、尿素为沉淀剂、 90°C 反应、 300°C 后续热处理制备出的 Co_3O_4 催化剂不仅表现出最优的光热催化VOCs活性, 还具有优良的催化稳定性.

3 结论

综上所述, 采用不同前驱体、沉淀剂、反应温度及后续热处理温度制备出了一系列 Co_3O_4 催化剂. 对不同制备条件下的 Co_3O_4 催化剂光热催化降解的苯活性进行对比分析, 结果表明, 醋酸钴为前驱体、尿素为沉淀剂、在 90°C 下反应、后续 300°C 煅烧制备的 Co_3O_4 催化剂具有最佳的催化活性. 活性优异原因在于制备的 Co_3O_4 催化剂为尖晶石结构, 颗粒尺寸在 $20\sim 30 \text{ nm}$ 之间, 但高温煅烧后颗粒尺寸增大; Co_3O_4 催化剂在 $200\sim 1600 \text{ nm}$ 范围内均有显著的吸收, 对紫外光、可见光、红外光都有较高的利用效率; Co_3O_4 催化剂呈现出纤细、薄长的纳米片形态. 纳米薄片沿统一的取向规则堆叠成多层结构, 形成了类似花状的聚集结构. 对活性最佳的 Co_3O_4 催化剂进行进一步的室温光催化、不同温度下热催化、光热催化活性分析以及活化能计算, 发现 Co_3O_4 催化剂在 200°C 、 240°C 、 290°C 下的光热催化活性高于光催化活性与热催化活性的总和, 存在着光热协同机制. 光催化条件下, 反应物与晶格氧的结合反应可以以更快的速率发生. 光生电子则能够降低反应过程中氧气分子的还原能垒, 加速氧气的吸附和解离, 使氧空位得以迅速再填充, 即光催化产生的 O_2^- 、 $\cdot\text{OH}$ 与 C_6H_6^+ 参与热催化, 相较于单一热催化中参与的 O_2 、 H_2O 与 C_6H_6 活性更加显著, 加速了热催化反应, 从而大幅度提高了催化活性. 多次催化循环测试显示活性最佳的 Co_3O_4 催化剂没有降解效率的降低和晶型与结构的改变, 证明其具有优良的稳定性.

参考文献

- 1 Saoud W A, Kane A, Le Cann P, et al. Innovative photocatalytic reactor for the degradation of VOCs and microorganism under simulated indoor air conditions: Cu-Ag/TiO₂-based optical fibers at a pilot scale. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128622
- 2 Hwang O, Lee S R, Cho S, et al. Efficacy of different biochars in removing odorous volatile organic compounds (VOCs) emitted from swine manure. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 14239–14247
- 3 Zhang Y, Gao Y S, Li Z, et al. Research progress of monolithic catalysts for VOCs oxidation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 2185–2202 [张悦, 高艳珊, 黎哲, 等. VOCs氧化整体式催化剂研究进展. 科学通报, 2024, 69: 2185–2202]
- 4 Li Q W, Liu B, Ao Z M, et al. Photocatalytic degradation of typical VOCs on sulfur-doped porous graphene (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 976–985 [李倩苑, 刘彪, 敖志敏, 等. 掺硫多孔石墨烯对典型VOCs的光催化性能. 科学通报, 2022, 67: 976–985]
- 5 Hagelin-Weaver H A E, Hoflund G B, Minahan D M, et al. Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and Co₃O₄ before and after Ar⁺ bombardment. *Appl Surf Sci*, 2004, 235: 420–448

- 6 Wang L, Wan J, Zhao Y, et al. Hollow multi-shelled structures of Co_3O_4 dodecahedron with unique crystal orientation for enhanced photocatalytic CO_2 reduction. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 2238–2241
- 7 Huang Z, Gu X, Cao Q, et al. Catalytically active single-atom sites fabricated from silver particles. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 4198–4203
- 8 Kaczmarczyk J, Zasada F, Janas J, et al. Thermodynamic stability, redox properties, and reactivity of Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , and Co_3O_4 model catalysts for N_2O decomposition: Resolving the origins of steady turnover. *ACS Catal*, 2016, 6: 1235–1246
- 9 Zhang H M, Wang J, Sun Z T, et al. Synthesis and mechanism of cubic morphology of cobalt tetroxide by one-step hydrothermal method (in Chinese). *Chin J Nonferrous Metals*, 2020, 30: 3018–3025 [张洪铭, 王晶, 孙子婷, 等. 一步水热法立方体形貌四氧化三钴合成及机理探讨. *中国有色金属学报*, 2020, 30: 3018–3025]
- 10 Cui Y M, Li H Q, Fan S H, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by terephthalic acid in coordination with $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ (in Chinese). *Rare Metals*, 2015, 39: 55–61 [崔玉民, 李慧泉, 凡素华, 等. 对苯二甲酸协同 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 光催化降解甲基橙的研究. *稀有金属*, 2015, 39: 55–61]
- 11 Hu L, Peng Q, Li Y. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16136–16137
- 12 Bahlawane N, Fischer Rivera E, Kohse-Höinghaus K, et al. Characterization and tests of planar Co_3O_4 model catalysts prepared by chemical vapor deposition. *Appl Catal B-Environ*, 2004, 53: 245–255
- 13 Kong M, Li Y, Chen X, et al. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO_2 nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16414–16417
- 14 Hu L, Peng Q, Li Y. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16136–16137
- 15 Liu J, Wang D, Wang M, et al. Uniform two-dimensional Co_3O_4 porous sheets: Facile synthesis and enhanced photocatalytic performance. *Chem Eng Technol*, 2016, 39: 891–898
- 16 Xiong A Q, Guo S J, Wang T X, et al. Study on the performance of nano- Co_3O_4 catalyst for propane catalytic combustion (in Chinese). *Con Chem Res*, 2024, 8: 41–45 [熊安琪, 郭仕杰, 王同鑫, 等. 纳米 Co_3O_4 催化剂用于丙烷催化燃烧性能研究. *当代化工研究*, 2024, 8: 41–45]
- 17 Mao Z X, Chen S, Ji J P, et al. Tailoring crystal planes in Co_3O_4 for enhanced chlorine evolution reaction electrocatalysis (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3748–3756 [茆志贤, 陈珊, 吉加鹏, 等. 具有可控晶面的 Co_3O_4 催化剂用于高性能电化学析氯反应. *科学通报*, 2024, 68: 3748–3756]
- 18 Liu S, Zhang R, Lv W, et al. Controlled synthesis of Co_3O_4 electrocatalysts with different morphologies and their application for oxygen evolution reaction. *Int J Electrochem Sci*, 2018, 13: 3843–3854
- 19 Ahmed S, Lee M C, Rim H R, et al. Highly porous Co_3O_4 and Ni-deposited Co_3O_4 nanoflowers as bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *InOrg Chem Commun*, 2020, 113: 107799
- 20 Meng A, Zhang L, Cheng B, et al. TiO_2 - MnO_x -Pt hybrid multiheterojunction film photocatalyst with enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5581–5589
- 21 Cui T, Li L, Ye C, et al. Heterogeneous single atom environmental catalysis: Fundamentals, applications, and opportunities. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2108381
- 22 Zhang N, Ye C, Yan H, et al. Single-atom site catalysts for environmental catalysis. *Nano Res*, 2020, 13: 3165–3182
- 23 Tang C, Liu E, Wan J, et al. Co_3O_4 nanoparticles decorated Ag_3PO_4 tetrapods as an efficient visible-light-driven heterojunction photocatalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 707–715
- 24 Xie X, Li Y, Liu Z Q, et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods. *Nature*, 2009, 458: 746–749
- 25 Bahlawane N, Fischer Rivera E, Kohse-Höinghaus K, et al. Characterization and tests of planar Co_3O_4 model catalysts prepared by chemical vapor deposition. *Appl Catal B-Environ*, 2004, 53: 245–255
- 26 Wang Y, Yang C X, Wang X N, et al. Research advances on two-dimensional materials using as photocatalysis (in Chinese). *Nonferrous Metals Sci Eng*, 2021, 12: 30 [王颖, 杨传玺, 王小宁, 等. 二维光催化材料研究进展. *有色金属科学与工程*, 2021, 12: 30]
- 27 Zhang J, Zhang L, Shi Y, et al. Anatase TiO_2 nanosheets with coexposed {101} and {001} facets coupled with ultrathin SnS_2 nanosheets as a face-to-face n-p-n dual heterojunction photocatalyst for enhancing photocatalytic activity. *Appl Surf Sci*, 2017, 420: 839–848
- 28 Kong J, Li G, Wen M, et al. The synergic degradation mechanism and photothermocatalytic mineralization of typical VOCs over PtCu/CeO_2 ordered porous catalysts under simulated solar irradiation. *J Catal*, 2019, 370: 88–96
- 29 Ren L, Mao M, Li Y, et al. Novel photothermocatalytic synergetic effect leads to high catalytic activity and excellent durability of anatase TiO_2 nanosheets with dominant {001} facets for benzene abatement. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 303–310
- 30 Ma Y, Li Y, Mao M, et al. Synergetic effect between photocatalysis on TiO_2 and solar light-driven thermocatalysis on MnO_x for benzene purification on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ nanocomposites. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5509–5516
- 31 Ren L, Zhao C F, Li Y Z, et al. Research progress of photothermal degradation of VOCs by full solar spectrum (in Chinese). *Chin J Rare Metals*,

- 2019, 47: 1156–1572 [任璐, 赵超凡, 李远志, 等. 全太阳光谱光热催化降解VOCs的研究进展. 稀有金属, 2023, 47: 1156–1572]
- 32 Xu Z, Quintanilla M, Vetrone F, et al. Harvesting lost photons: Plasmon and upconversion enhanced broadband photocatalytic activity in core@shell microspheres based on lanthanide-doped NaYF₄, TiO₂, and Au. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2950–2960
- 33 Tian J, Sang Y, Yu G, et al. A Bi₂WO₆-based hybrid photocatalyst with broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation. *Adv Mater*, 2013, 25: 5075–5080
- 34 Wang G, Huang B, Ma X, et al. Cu₂(OH)PO₄, a near-infrared-activated photocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4810–4813
- 35 Li J, Wu X, Pan W, et al. Vacancy-rich monolayer BiO_{2-x} as a highly efficient UV, visible, and near-infrared responsive photocatalyst. *Angew Chem*, 2018, 130: 500–504
- 36 Gan Z, Wu X, Meng M, et al. Photothermal contribution to enhanced photocatalytic performance of graphene-based nanocomposites. *ACS Nano*, 2014, 8: 9304–9310
- 37 Lan L, Shi Z, Zhang Q, et al. Defects lead to a massive enhancement in the UV-Vis-IR driven thermocatalytic activity of Co₃O₄ mesoporous nanorods. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 7194–7205
- 38 Subagyo R, Yudhowijoyo A, Sholeha N A, et al. Recent advances of modification effect in Co₃O₄-based catalyst towards highly efficient photocatalysis. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 650: 1550–1590
- 39 Cheng C, Liu G, Du K, et al. Enhanced visible light catalytic activity of MoS₂/TiO₂/Ti photocathode by hybrid-junction. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 237: 416–423
- 40 Hu X, Lu S, Tian J, et al. The selective deposition of MoS₂ nanosheets onto (101) facets of TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets and their enhanced photocatalytic H₂ production. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 241: 329–337
- 41 Ma H, Sollund E S, Zhang W, et al. Kinetic modeling of dynamic changing active sites in a Mars-van Krevelen type reaction: Ethylene oxychlorination on K-doped CuCl₂/Al₂O₃. *Chem Eng J*, 2021, 407: 128013
- 42 Lewandowski M, Groot I M N, Shaikhutdinov S, et al. Scanning tunneling microscopy evidence for the Mars-van Krevelen type mechanism of low temperature CO oxidation on an FeO(111) film on Pt(111). *Catal Today*, 2012, 181: 52–55
- 43 Gan Z, Wu X, Meng M, et al. Photothermal contribution to enhanced photocatalytic performance of graphene-based nanocomposites. *ACS Nano*, 2014, 8: 9304–9310
- 44 Nair V, Muñoz-Batista M J, Fernández-García M, et al. Thermo-photocatalysis: Environmental and energy applications. *ChemSusChem*, 2019, 12: 2098–2116
- 45 Yan Y X, Wang F, Xia W Z, et al. First principles study of photoelectric properties of anatase TiO₂ with intrinsic defects (in Chinese). *Chin J Rare Metals*, 2022, 46: 195 [闫宇星, 汪帆, 夏文智, 等. 本征缺陷对锐钛矿TiO₂光电特性影响的第一性原理研究. 稀有金属, 2022, 46: 195]
- 46 Lan L, Li Y, Zeng M, et al. Efficient UV–Vis-infrared light-driven catalytic abatement of benzene on amorphous manganese oxide supported on anatase TiO₂ nanosheet with dominant {001} facets promoted by a photothermocatalytic synergetic effect. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 494–504
- 47 Ma Y J, Ma C L, Xu J X, et al. Preparation of Pd and Ru modified Co₃O₄ catalyst and its high efficiency oxygen catalytic performance (in Chinese). *Chin J Rare Metals*, 2012, 47: 1716–1725 [马英军, 马传利, 徐金晓, 等. Pd和Ru分别修饰Co₃O₄催化剂的制备及其高效氧催化性能研究. 稀有金属, 2022, 47: 1716–1725]
- 48 Yang Y, Li Y, Mao M, et al. UV–visible–infrared light driven thermocatalysis for environmental purification on ramsdellite MnO₂ hollow spheres considerably promoted by a novel photoactivation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 2350–2357
- 49 Ren L, Li Y, Liu H, et al. UV–Vis–infrared light-driven photothermocatalytic synergetic effect leading to efficient benzene abatement by Pt supported on anatase TiO₂ with {001} facets. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 7920–7930
- 50 Ni C, Hou J, Zheng Q, et al. Insights into a “seesaw effect” between reducibility and hydrophobicity induced by cobalt doping: influence on OMS-2 nanomaterials for catalytic degradation of carcinogenic benzene. *Environ Sci-Nano*, 2021, 8: 3376–3386
- 51 Sun M, Li W, Zhang B, et al. Enhanced catalytic performance by oxygen vacancy and active interface originated from facile reduction of OMS-2. *Chem Eng J*, 2018, 331: 626–635
- 52 Sun M, Yu L, Ye F, et al. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether. *Chem Eng J*, 2013, 220: 320–327

Summary for “高催化活性 Co_3O_4 的优化制备及光热协同降解VOCs”

Optimized preparation of highly catalytically active Co_3O_4 and photothermal degradation of VOCs

Yu Shi¹, Lu Ren^{1,2*}, Xinnan Liu¹, Xinluan Wang^{1,2} & Wencheng Huang¹¹ School of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China² Anhui Provincial Laboratory of Silicon-based Materials, Bengbu 233000, China* Corresponding author, E-mail: renlusust@163.com

Volatile organic compounds (VOCs) are a class of organic compounds that are easily volatilized at room temperature, causing serious damage to the human body, soil, and water bodies, and affecting the balance of the ecosystem. Cobalt tetraoxide (Co_3O_4) has a very high catalytic degradation ability for VOCs and is considered to be one of the metal oxides with the greatest potential to replace precious metal catalysts. Relevant studies have shown that Co_3O_4 catalysts prepared under different conditions have excellent photocatalytic and thermocatalytic activities. This paper discusses the effects of precursors, precipitants, reaction temperatures, and subsequent heat treatment temperatures on the catalytic degradation activity of benzene by the prepared Co_3O_4 catalysts. The activity differences of the samples were determined by the degradation rate of 15 μL benzene and the CO_2 generation rate of the Co_3O_4 catalysts prepared under different conditions at 290°C, and the optimized preparation scheme of the Co_3O_4 catalyst with high catalytic activity was obtained. The study found that the Co_3O_4 catalyst prepared with cobalt acetate as a precursor, urea as a precipitant, 90°C reaction, and subsequent 300°C calcination showed the best activity in photothermocatalytic degradation of VOCs. The optimal Co_3O_4 catalyst had a catalytic degradation rate of 95.3% for 15 μL benzene in only 5 min, and maintained a catalytic degradation rate of more than 95% for 15 μL benzene after 10 photothermocatalytic degradation stability tests, proving its good catalytic stability. Combined with the test characterization results of XRD, SEM, UV-Vis-IR, TG, etc., the reasons for the difference in catalytic degradation efficiency of Co_3O_4 catalysts were explored: Co_3O_4 catalysts prepared under different conditions have different absorption capacities for ultraviolet-visible-infrared light, and calcination at a too high temperature will increase the surface area of the Co_3O_4 catalyst, resulting in a reduction in its active attachment sites. The optimal Co_3O_4 catalyst was further analyzed for photocatalysis at room temperature, thermocatalysis at different temperatures, and photothermocatalytic activity. It was found that its photothermal synergistic catalytic efficiency at 200, 240, and 290°C was always greater than the simple sum of photocatalysis and thermocatalysis. The activation energy of the photothermal catalytic reaction is lower than that of the thermal catalytic reaction. Due to the reduction of activation energy, photothermal synergistic catalysis can significantly accelerate the reaction rate. The electron or energy excitation caused by the participation of light can trigger more reactant molecules to cross the energy barrier and accelerate the reaction. The photogenerated holes generated by photocatalysis can promote the release of lattice oxygen, thereby accelerating the formation of oxygen vacancies. Photogenerated electrons can reduce the reduction energy barrier of oxygen molecules during the reaction, accelerate the adsorption and dissociation of oxygen, allow oxygen vacancies to be quickly refilled, and restore the activity of the catalyst. Therefore, the Co_3O_4 catalyst has a photothermal synergistic effect in the catalytic degradation of VOCs, that is, the active species O^{2-} , $\cdot\text{OH}$ and C_6H_6^+ produced by photocatalysis are more active than O_2 , H_2O and C_6H_6 participating in the reaction in traditional thermocatalysis, which accelerates the thermocatalytic redox of Co_3O_4 .

 Co_3O_4 , photocatalysis, photothermocatalysis, thermocatalysis, volatile organic compoundsdoi: [10.1360/TB-2024-0970](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0970)