

引用格式: 陈俊谋, 王力鹏, 黄志伟, 等. 钴基材料催化氧化脱除 CO 研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(3): 282-294.

CHEN J M, WANG L P, HUANG Z W, *et al.* Application of Cobalt-Based Materials in the Removal of CO by Catalytic Oxidation[J]. Materials China, 2025, 44(3): 282-294.

钴基材料催化氧化脱除 CO 研究进展

陈俊谋¹, 王力鹏², 黄志伟¹, 郭苏凤¹, 荆国华¹

(1. 华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021)

(2. 南方科技大学理学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 近年来, 钴基催化材料(如四氧化三钴, Co_3O_4)凭借其多价态、高配位数以及不饱和 d 电子轨道等特性, 在众多催化剂中脱颖而出, 并在 CO 催化氧化技术领域引起广泛关注。为推动钴基催化材料的实际应用, 制备低温长期稳定且高效的钴基 CO 氧化催化剂一直是当前研究的焦点。例如, 在汽车尾气和工业烟气处理方面, 需要避免催化剂高温烧结失活; 而在甲醇重整制氢燃料电池的原料气中的 CO 脱除过程中, 则需要实现高效的 CO 选择性氧化反应。回顾了针对钴基催化体系采用的不同改进策略的研究进展, 通过这些改进手段, 成功地提升了催化剂的活性、稳定性和耐受性。同时, 简要阐述了 CO 在钴基催化剂表面的反应机理, 并总结了当前钴基材料催化氧化 CO 的热点研究方向, 为其深入研究和商业应用推广提供参考。

关键词: 催化氧化; Co_3O_4 ; 改进策略; 反应机理; CO 选择性氧化反应

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)03-0282-13

Application of Cobalt-Based Materials in the Removal of CO by Catalytic Oxidation

CHEN Junmou¹, WANG Lipeng², HUANG Zhiwei¹, GUO Sufeng¹, JING Guohua¹

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

(2. College of Science, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In recent years, cobalt-based catalytic materials have emerged as prominent catalysts due to their multivalence, high coordination number, and unsaturated d orbitals. These unique characteristics have attracted widespread attention in CO catalytic oxidation technologies. The development of highly efficient catalysts for long-term stable low-temperature CO catalysis has remained a focal point to promote the practical application of cobalt-based catalytic materials. This is particularly crucial in various applications such as automotive exhaust and industrial flue gas treatment for CO removal to prevent catalyst deactivation, as well as in methanol-steam reforming for hydrogen fuel cell feedstock purification through effective preferential oxidation of CO. In this review, we comprehensively summarize multiple strategies employed for enhancing the activity of cobalt-based catalyst. By regulating these modifications, the activity, stability, and tolerance of the catalysts are significantly improved. Additionally, this review briefly elaborates the reaction mechanisms of CO oxidation over cobalt-based catalysts, and the research hot topics are also summarized. Overall, this review provides valuable insights into advancing research efforts and commercialization prospects concerning cobalt-based catalytic materials.

Key words: catalytic oxidation; Co_3O_4 ; modification strategy; reaction mechanism; preferential oxidation of CO

收稿日期: 2023-07-25 修回日期: 2023-09-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0214103); 国家自然科学基金资助项目(21806045)

第一作者: 陈俊谋, 男, 2002年生, 硕士研究生

王力鹏, 男, 1996年生, 博士研究生

通讯作者: 黄志伟, 男, 1988年生, 副教授, 研究生导师,

Email: zwhuang1988@163.com

王力鹏, 男, 1996年生, 博士研究生,

Email: 12231235@mail.sustech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202307019

1 前言

大气污染物一氧化碳(CO)是一种来源广泛的有毒有害物质, 如来自机动车废气排放、工业生产化石燃料不完全燃烧等, 如果未经处理排放到大气环境中, 人体吸入会导致组织缺氧, 对健康造成威胁^[1-3]。此外, 在能源利用领域, CO会引起燃料电池电极中毒, 所以在氢氧质子交换膜燃料电池原料气中, 少量CO也必须及时脱

除^[4, 5]。CO 选择性氧化反应 (preferential oxidation of CO, CO-PROX) 是在富氢环境中脱除 CO 的首选方法。CO 的净化方法主要分为物理法^[6]和催化氧化法 (使用催化剂将 CO 氧化为 CO₂, 如汽车三效催化剂)^[7-10]。对比物理法易受反应环境因素制约、再生能耗高、操作复杂和存在二次污染风险等缺点, 催化氧化法脱除 CO 更加高效、方便、安全^[11-13]。研究人员通过构建 CO 催化反应模型, 探讨催化剂的氧化还原性能、活性组分-载体间相互作用, 探究以何种策略能够提升催化体系性能。设计出具有高活性、高稳定性和反应机理明确的 Co 基高效催化剂是当前 CO 催化氧化研究领域的热点 (图 1)。

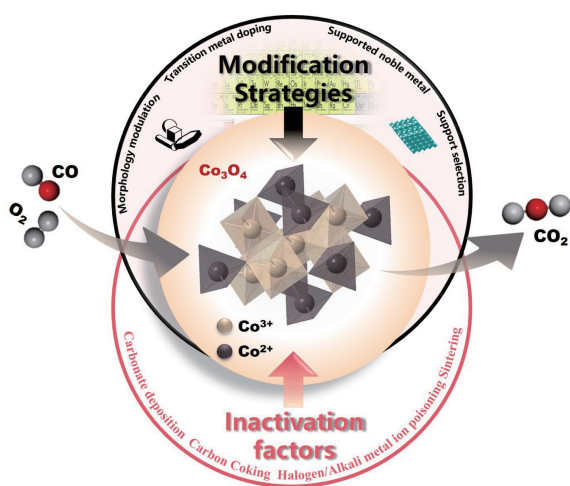


图 1 Co 基催化剂研究进展主题分类

Fig. 1 Issues of research advances in cobalt-based catalysts

依据活性组分不同, 催化剂一般划分为贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂等, 贵金属催化剂已被广泛证实具有优异的非均相催化反应活性, 尤其是低温 CO 氧化反应活性^[14], 但它在广泛的工业化应用中面临着诸多技术瓶颈, 如贵金属资源储量少、价格昂贵等限制因素。因此, 探索催化效率高、具有与贵金属催化剂相当催化能力的替代品变得尤为重要。过渡金属氧化物在自然界中储量丰富, 相比贵金属廉价易得, 并且部分过渡金属氧化物具有和贵金属催化剂相当的 CO 催化氧化活性^[15], 近年来关于过渡金属氧化物催化反应体系的研究已成为热门方向之一。目前已研究的几种具有 CO 催化氧化活性的过渡金属氧化物^[16]包括 MnO_x^[17]、CeO₂^[18, 19]、CuO^[20]、Co₃O₄^[21]、FeO_x^[22]等。其中, 尖晶石结构的 Co₃O₄ 是最有望成为贵金属替代物的过渡金属氧化物, 原因在于 Co₃O₄ 的 Co—O 键弱于其他过渡金属氧化物催化剂^[23], 且其表面氧化物活性更高, 使得 Co₃O₄ 催化剂在低温条件下即可高效脱除 CO。Co₃O₄ 中的 Co²⁺ 占据四面体中心, Co³⁺ 占据八面体中心, 是一种具有混合价态的面心立

方体过渡金属氧化物^[24] (图 2)。Co 元素具有可变的化合价, Co²⁺ 和 Co³⁺ 的外层电子结构和氧配位数略有差异, 使得 2 种价态的 Co 离子位点表现出不同的催化活性^[25, 26]。Co₃O₄ 的微观尖晶石结构是一个立方晶胞, 晶格常数为 $a = 8.084 \text{ \AA}$, Co²⁺ 和 Co³⁺ 分别占据部分或全部四面体位点和八面体位点, 形成了一个满足“AB₂O₄”型尖晶石结构的配位环境。文献调研结果表明^[11, 12], Co 基催化剂的形貌结构、暴露晶面、粒径大小、比表面积等, 对其氧化还原性能和催化活性具有重要影响。此外, 过渡金属阳离子的掺杂、贵金属的负载、载体的选择等, 也可以作为抑制 Co 基催化剂表面碳酸盐物种积累、改善抗水汽中毒、抗烧结等性能的有效手段, 进而提升 Co 基催化剂的稳定性和实际应用潜力。本文总结了 Co 基催化材料脱除 CO 的研究进展及性能改进策略, 为开发高性能 Co 基催化材料及其在汽车尾气净化、化工合成原料气或燃料电池原料气中 CO 脱除等方面的应用提供理论参考。

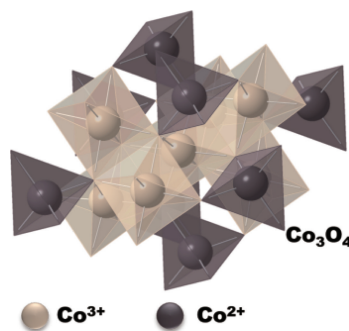


图 2 Co₃O₄ 的晶胞结构

Fig. 2 The unit cell structure of Co₃O₄

2 CO 在钴基催化剂上的反应机理

2.1 Mars-van Krevelen 机理

CO 催化氧化是典型的气固多相催化反应, 催化剂表面活性位点组成和结构对其性能影响很大。过去的几年中, 许多研究提出 Co₃O₄ 与很多过渡金属氧化物一样, 对 CO 的催化氧化反应遵循 Mars-van Krevelen (MvK) 机理^[27, 28]。具体地讲, 反应物种 CO 首先吸附在 Co³⁺ 位点上, 随后与 Co³⁺ 活性位点键合的表面晶格氧发生反应, 生成 CO₂ 并从表面解吸, 气相氧分子填补表面晶格氧被反应后生成的氧空位缺陷, 重新生成活性氧化物参与反应。根据 MvK 机理, Co₃O₄ 表面的 Co³⁺ 是催化活性位点。

基于密度泛函理论的第一性原理计算, Broqvist 等^[27]对 Co₃O₄ {110} 表面 CO 氧化机理进行了初步研究, 发现 CO 优先吸附在表面 Co³⁺ 位点; Xie 等^[25]合成的暴露 {110} 晶面的 Co₃O₄ 纳米棒表面含有大量 Co³⁺, 是 CO 吸附和反应的活性位点, Co³⁺ 周围的表面氧原子与 CO 反应

生成 CO_2 ，而留下的氧空位缺陷由气相氧分子填充(图 3)，这印证了 Broqvist 等^[27]的研究结论；Wang 等^[29]借助密度泛函理论分析，同样认为 Co^{3+} 是吸附 CO 的有效位点，并且发现与 3 个 Co^{3+} 离子配位的表面晶格氧相较于其他配位形式的表面晶格氧物种更为活泼，CO 与表面晶格氧的反应能垒是决定催化剂催化活性的关键因素之一。

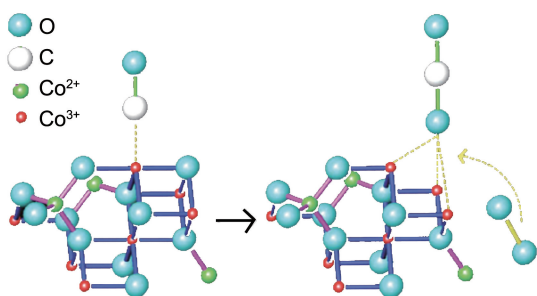


图 3 CO 在 Co_3O_4 纳米棒表面的氧化反应路径^[25]

Fig. 3 Reaction pathway of CO oxidation on the surface of Co_3O_4 nanorods^[25]

对于复杂多组分 Co 基催化材料参与的 CO 氧化反应，同样有可能遵循 MvK 机理。Wu 等^[30]对 PtCo/ Co_3O_4 - SiO_2 纳米复合材料催化 CO 的机理进行了探究，认为 CO 会优先吸附在 PtCo 合金上，然后与 PtCo 和载体交界处活性晶格氧原子发生反应生成气态 CO_2 。气相氧分子填充由表面氧反应引起的氧空位缺陷，重新生成可参与反应的晶格氧原子(图 4)。

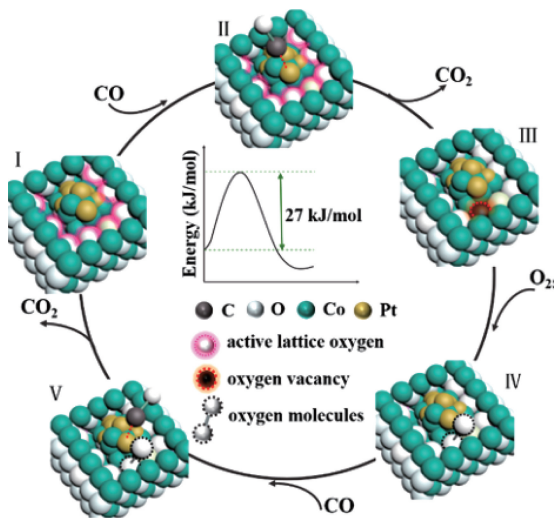


图 4 CO 在 PtCo/ Co_3O_4 - SiO_2 上的氧化反应机理^[30]

Fig. 4 Reaction mechanism of CO oxidation on PtCo/ Co_3O_4 - SiO_2 ^[30]

2.2 Langmuir-Hinshelwood 机理

当 Co 基催化材料对 O_2 和 CO 都有很好的吸附能力

时，氧化反应有可能遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理。Mo 等^[31]对泡沫镍负载的 Co_3O_4 催化剂进行原位拉曼光谱分析，相比于 N_2 氛围下的原位拉曼光谱， O_2 气氛下的谱线向低波数方向偏移，说明有 $\text{Co}^{3+}\text{-O}_2\text{-Co}^{2+}$ 或 $\text{Co}^{3+}\text{-O}^-\text{-Co}^{2+}$ 位点生成，而 CO 气氛下的拉曼光谱也观察到向低波数方向偏移的趋势，说明泡沫镍负载的 Co_3O_4 催化剂上吸附了 CO。据此，Mo 等^[31]推测了泡沫镍负载 Co_3O_4 催化 CO 氧化的 L-H 机理(图 5)： O_2 吸附在 Co_3O_4 的氧空位形成 O_2^- 物种，同时近邻的 Co^{3+} 位点吸附 CO，吸附态的 O_2^- 和 CO 发生反应，生成第 1 个 CO_2 分子和活性氧原子 O^- ， O^- 将与 Co^{3+} 再次吸附的 CO 进行氧化反应，生成第 2 个 CO_2 分子，到此完成整个催化循环，催化剂回到初始状态。

L-H 机理一般比 MvK 机理具有更小的反应能垒。因为在 MvK 机理中，晶格氧参与了反应，因此相比 L-H 机理，MvK 机理需要更高的温度。对于 Co 基催化剂，低温下一般由 L-H 机理主导，高温下有可能两种机理共同起作用。L-H 和 MvK 机理的区分，可以通过晶格氧是否参与反应来进行判别。利用 $^{18}\text{O}_2$ 同位素标记技术配合质谱仪进行原位反应下 $\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 生成产物的测量，可以很好地区分开 L-H 和 MvK 机理。

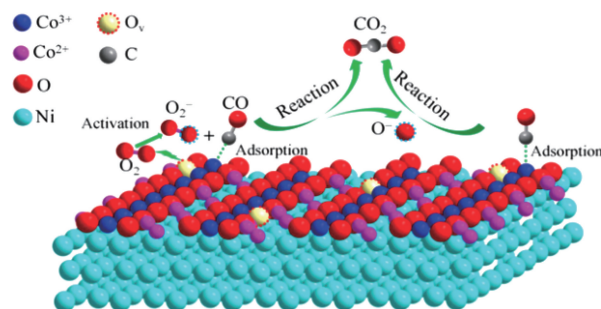


图 5 泡沫镍负载 Co_3O_4 纳米阵列催化 CO 氧化反应的机理^[31]

Fig. 5 Reaction mechanism of catalytic CO oxidation over the Co_3O_4 nanoarrays on Ni foam^[31]

2.3 MvK 和 L-H 共存的机制

当 Co 基催化剂中相邻活性位点同时具有很好的 CO 吸附和 O_2 活化能力，那么有可能会在同一催化进程中同时共存 MvK 和 L-H 机理。Lou 等^[32]通过同位素标记技术发现 $\text{Au}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 在 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下催化 CO 氧化反应时，产物中同时有 $\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 两种物质，而且 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的生成量高于 $\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ，如图 6a 和 6b 所示。因此他们推测在 $\text{Au}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 上同时存在 MvK 和 L-H 机理，并且以 L-H 机理为主导。理论计算发现 L-H 机理段的反应能垒 (G) 为 0.14 eV ，而 MvK 机理段的 G 为 0.32 eV ，因此 $\text{Au}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 上 L-H 机理的反应路径会更为快速，这与 Lou

等^[32]实验结果相吻合。在 MvK 机理中,反应的限速步骤为氧空位的生成($G=0.32$ eV);在 L-H 机理中,反应的

限速步骤为吸附态 CO 和 O_2 生成第 1 分子 CO_2 的过程($G=0.14$ eV),如图 6c 所示。

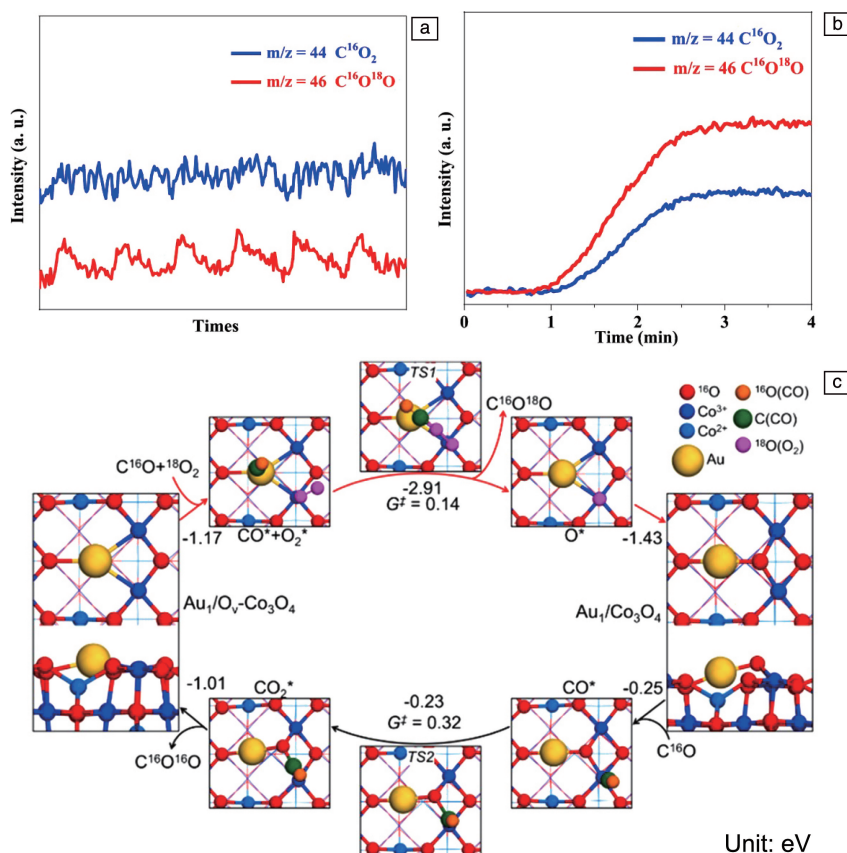


图 6 同位素标记实验得到的 $C^{16}O^{16}O$ 和 $C^{16}O^{18}O$ 随时间变化的质谱: (a)脉冲反应, (b)连续反应; $C^{16}O^{16}O$ 和 $C^{16}O^{18}O$ 的 MvK (黑色)和 L-H (红色)机理反应路径(c)^[32]

Fig. 6 Time-dependent mass spectra of $C^{16}O^{16}O$ and $C^{16}O^{18}O$ species by isotope-labeled experiment: (a) pulse reaction, (b) continuous reaction; reaction pathway of MvK (black) and L-H (red) mechanisms of $C^{16}O^{16}O$ and $C^{16}O^{18}O$ ^[32]

3 催化 CO 氧化的影响因素

催化剂的实际应用条件受多种环境因素干预,这就要求纳米结构催化剂具有出色的稳定性、耐受性和催化活性,大多数催化剂在参与氧化 CO 的过程中,产生了不同形式的失活,例如,碳酸盐物种沉积通常与 CO 氧化同时发生,且有可能掩蔽活性位点;焦化烧结和 Cl、 H_2O 中毒会导致活性位点失效或堵塞催化剂的孔隙,体系的氧化反应选择性也会因此改变,因为前者可能降低反应物和产物的有效扩散率,后者可能降低反应产物的生成脱附速率^[33, 34]。

3.1 碳酸盐沉积的影响

碳酸盐物种是 CO 氧化反应的重要中间体,若碳酸盐物种不能及时脱附,极易引起催化剂表面活性位点失活^[24, 35, 36]。近年来,研究人员开始借助原位表征技术分

析碳酸盐中间体的可能反应路径^[37]。Haruta 等^[21]研究提出,吸附在 Au/Co_3O_4 的 Au 纳米颗粒上的 CO 会向 $Au-Co_3O_4$ 接触边迁移,并与吸附氧物种反应生成双齿碳酸盐中间体,而碳酸盐中间体的分解过程被认为是 CO 氧化反应的限速步骤。Dey 等^[24]的研究则指出了单齿和双齿碳酸盐物种均作为 CO 在 Co_3O_4 上氧化的表面中间体而存在。Li 等^[38]通过原位红外表征技术分析证实了上述结论^[21, 24],在低于 $200^\circ C$ 条件下,CO 在催化剂表面主要生成单齿碳酸盐物种,高于 $200^\circ C$ 时 CO 在催化剂表面生成了双齿碳酸盐物种;低温下,单齿碳酸盐依靠吸附态的 O_2^- 去除,高于 $200^\circ C$ 生成的双齿碳酸盐物种可由表面 O^- 去除(图 7)。因此提高催化剂表面氧物种的数量和活性是解决碳酸盐积累的重要途径。

3.2 H_2O 的影响

研究发现,在水汽存在的情况下,吸附在催化活性

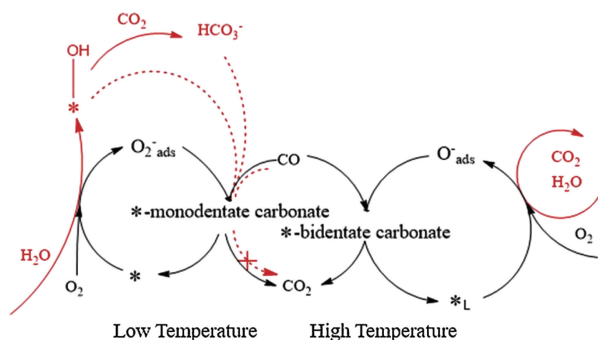


图 7 高温和低温条件下纳米棒状 Co_3O_4 催化 CO 氧化的反应路线^[38]
Fig. 7 Reaction pathways of CO oxidation catalyzed by nanorod-shaped Co_3O_4 under high- and low-temperature conditions^[38]

位点上的 H_2O 分子或者 H_2O 解离形成的表面羟基(—OH)，可能抑制催化剂对反应物的吸附^[39, 40]，催化剂被严重毒害，使得 Co 基材料催化活性锐减(图 8)^[24]。

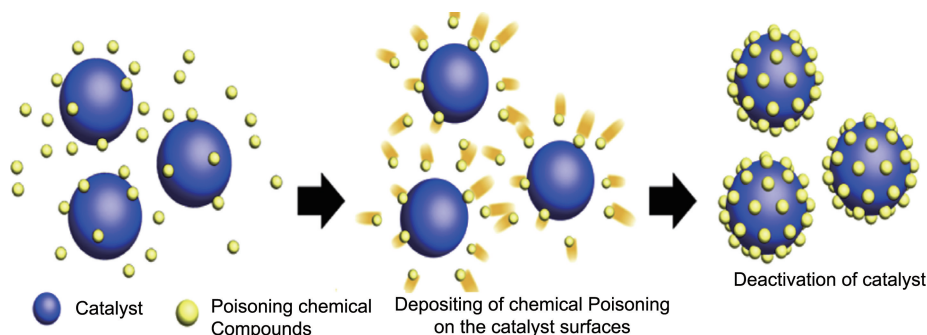


图 8 表面沉积的有毒化学物质和水汽使钴基催化剂中毒^[24]

Fig. 8 Deposition of poisoning chemical and moisture on the surfaces poisons cobalt-based catalyst^[24]

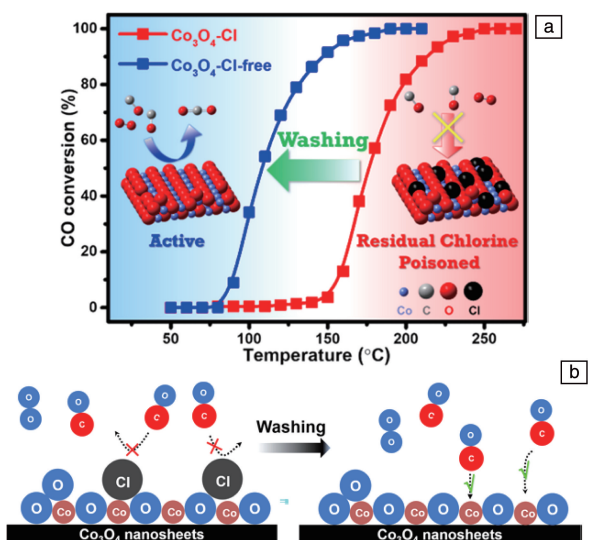


图 9 超声水洗 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cl}$ 前后的催化性能(a)，消除 Cl 物种的毒化作用示意图(b)^[41]

Fig. 9 Catalytic performance of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cl}$ before & after ultrasonic water washing (a), schematic diagram of elimination of Cl poisoning effect (b)^[41]

3.3 Cl 物种的影响

金属氯化物被广泛用作氧化物催化剂的制备前体盐，但如果存在 Cl 物种残留，则会影响催化剂的性能。Li 等^[41]系统地研究了 Cl 物种残留对 Co_3O_4 催化 CO 氧化活性的影响。他们发现 CoCl_2 前体和尿素共沉淀制得的 Co_3O_4 催化剂，在经过 5 次额外的去离子水超声水洗后，活性得到显著改善(图 9a)，表明表面残留的少量 Cl 物种对 Co_3O_4 催化剂具有毒害作用，因为 Cl 物种占据 Co 活性位点，抑制了 CO 的吸附，如图 9b 所示。此外，Li 等^[41]发现将商品化的 Co_3O_4 经过相同程序的超声水洗后，同样地，Cl 物种减少后其催化性能大幅提升，说明催化剂表面有毒物质的残留对其催化性能存在较大影响。因此在 Co 基催化剂的制备过程中，有必要谨慎去除残留 Cl 物种，以减少 Cl 物种对催化剂的毒害作用，并且超声水洗是一种可行的选择^[32]。

3.4 碱金属中毒的影响

碱性金属化合物(如 NaOH 、 Na_2CO_3 等)也常作为沉淀剂来制备 Co_3O_4 催化材料，但很大程度上忽略了碱金属所引起的中毒^[42]。Tang 等^[43]研究证实了 1% (质量分数)的碱金属(如 Na, K 和 Li)沉积在 Co_3O_4 上，即可使催化剂的 O_2 迁移率大幅度下降(图 10)，CO 转化温度向高温区偏移 50 °C。另外，原位漫反射傅立叶红外光谱分析结果表明，碱金属使 Co_3O_4 对 CO、 CO_2 的吸附增强，导致催化剂表面碳酸盐物种的积累，抑制了催化剂对 CO 的氧化。

3.5 颗粒烧结的影响

Co 基催化材料具有优异的低温 CO 催化活性，或许可代替汽车三效催化剂中的 Pt, Pd 贵金属来脱除汽车尾气中的 CO。但是，汽车在高负荷运行时局部温度会骤升至 800 °C 左右，引起催化剂烧结失活。因此，研究催化剂的高温耐受性十分必要。高温烧结最直接的影响是降低了催化剂的比表面积，并最终反映在催化效率上。Wu 等^[44]发现 700 °C 煅烧制备的 Co_3O_4 ，较 300 °C 焙烧得到

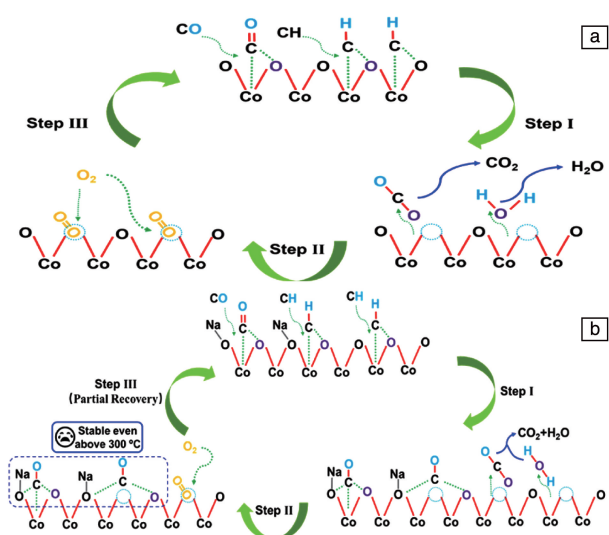


图10 CO在纯 Co_3O_4 催化剂(a)和Na掺杂 Co_3O_4 催化剂(b)上的氧化过程分析^[43]

Fig. 10 Analysis of CO oxidation processes on pristine Co_3O_4 catalyst (a) and Na-doped Co_3O_4 catalyst (b)^[43]

的 Co_3O_4 ，当CO转化率达到50%时对应的反应温度(T_{50})上升了75℃，并且采用Scherrer公式对X射线衍射分析结果进行计算得出，在300、500和700℃下煅烧的 Co_3O_4 粒径分别为14.2、24.4和37.9 nm，证实了在高温煅烧条件下发生了 Co_3O_4 颗粒的烧结团聚。

4 钴基催化材料的改进策略

前文介绍了不同影响因素毒害导致Co基催化剂失活的机理。为了克服这些抑制效果，研究者采用相应的改进策略来优化催化剂活性。这些策略包括催化剂形貌结构的控制、过渡金属元素的掺杂、贵金属的负载、高比表面积载体的负载、碱金属的掺杂、以及不同气氛下的前处理等，其目的是提高催化剂的活性，同时改进催化剂的抗水汽和抗烧结性能。部分合成方法和调控策略的研究要点汇总见表1。

4.1 调控催化剂形貌结构

表面活性位点是决定催化剂活性的重要因素，通过精准调控催化剂的暴露晶面和晶粒尺寸，可以优先大比例暴露高活性反应位点，从而提高催化剂活性。

表1 钴基催化剂改进策略

Table 1 Improvement strategy of cobalt-based catalyst

Catalyst	Synthetic method	Modification strategy	Sample pretreatment	Test results of catalytic performance of CO		Ref.
				WHSV/ ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$T_{100}/^{\circ}\text{C}$	
Co_3O_4 {110} nanorod-shaped	Coprecipitation method	Abundant active Co^{3+}	20vol% O_2/He , 450 °C, 30 min gas dried in cold trap	15 000	-77	[25]
Co_3O_4 {110} nanorod-shaped	Grinding method	Highly exposed {110} crystal facets	—	30 000	80	[45]
Co_3O_4 {100} nanocube-shaped	Solvothermal synthesis method	Inert {100} low crystal plane activity	20vol% O_2/He , 200 °C, 60 min (treated)	15 000	25	[46]
2D Co_3O_4 nanoflower-shaped	Hydrothermal method	{112} crystal plane Co^{3+} active site	—	15 000	22	[47]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCF-17}$ 5.2 nm	Sol-gel method	Abundant active Co^{3+}	—	$R_{150\text{ }^{\circ}\text{C}} =$ $1.3 \mu\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	—	[48]
25wt% $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$	Coprecipitation method	Structural defects, changes in electronic structure	20vol% O_2/N_2 , 350 °C, 40 min gas dried in cold trap	15 000	-105	[49]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-In}_2\text{O}_3$	Formwork-calcination method	Distorted lattice structure	—	240 000	85	[50]
20wt% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$	Coprecipitation method	CO^{2+} induces structural defects in oxygen vacancies	20vol% O_2/N_2 , 350 °C, 40 min gas dried in cold trap	15 000	-79	[51]
5Sn- Co_3O_4 nanorod-shaped	Coprecipitation method	Exposure of catalytically active Co^{3+}	—	15 000	72	[52]
10wt% Mn- Co_3O_4	Grinding method	Mn causes spinel structural disorders, promotes the formation of reactive oxygen species	20vol% O_2/He , 200 °C, 30 min (treated)	49 500	-53	[53]

续表

Catalyst	Synthetic method	Modification strategy	Sample pretreatment	Test results of catalytic performance of CO		Ref.
				WHSV/ ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$T_{100}/^{\circ}\text{C}$	
Co_3O_4 - Cu_2 nanowire-shaped	Hydrothermal method	Co^{3+} -O- Cu^{2+}	—	33 480	130	[26]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Reversed micelle method	$S_{\text{BET}} = 162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	—	60 000	175	[54]
Co_3O_4 - SiO_2	Impregnation-calcination method	Abundant SiO_2 and $\text{Co}(\text{II})$ on the surface, $S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	20vol% O_2/N_2 or N_2 , 3ppm H_2O , 360°C , 60 min gas dried in cold trap	60 000	<-50	[33]
Co-SBA-15	Two-step solvent method	Large proportion of Co^{3+} active sites	—	36 000	150	[55]
Co_3O_4 -HNTs	Maceration method	Improved the stable and sintering resistance of carrier	N_2 , 10 min (treated)	2 000 000	350	[56]
10wt% Co_3O_4 / $\text{TiO}_2(\text{A})$	Deposition-precipitation	Structural defects, oxygen adsorption capacity	N_2 , 450°C , 30 min (treated)	6000	-43	[57]
0.05wt% Au_1 / Co_3O_4	Coprecipitation method	Monodisperse Au active site	—	40 000	<20	[58]
0.067wt% Au_1 / Co_3O_4	Maceration method	Single-atom Au_1 activate site, MvK mechanism co-exists with the L-H mechanism	20vol% O_2/N_2 , 350°C , 40 min gas dried in cold trap	15 000	-84	[32]
1.2wt% $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$	Deposition-precipitation	Au provides the site for CO adsorption	Dried by silica gel column at -77°C	$R_{0^{\circ}\text{C}} =$ $3 \text{ mmol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	—	[21]
0.95wt% $\text{Ag}/$ Co_3O_4 -350	Template-impregnation method	Surface oxygen species migration efficiency	—	30 000	120	[59]
$\text{PtCo}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - SiO_2	Hydrothermal method	Active lattice oxygen atoms, $S_{\text{BET}} = 294 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	N_2 , 300°C , 60 min (treated)	60 000	115	[30]

Notes: WHSV: weight hourly space velocity, S_{BET} : synchronous backward error tracking, R : reaction rates at a certain temperature, MvK: Mars-van Krevelen, L-H: Langmuir-Hinshelwood, T_{100} : temperature at 100% conversion

4.1.1 控制暴露晶面

暴露晶面决定了催化剂表面原子排布形式，而原子排布形式决定着活性位点的空间构型和电子态，因此控制催化剂的暴露晶面是调控催化剂活性的重要手段。

Xie 等^[25]的研究表明，高暴露 $\{110\}$ 晶面的 Co_3O_4 纳米棒可显著提升 CO 催化活性和稳定性，这主要是因为 $\{110\}$ 晶面富含 Co^{3+} 活性位点（其表面 Co^{3+} 占比达 41%），而传统纳米粒子主要暴露含 Co^{2+} 的 $\{001\}$ 和 $\{111\}$ 晶面。在此基础上，吕永阁等^[46]通过溶剂热法合成了暴露 $\{100\}$ 晶面的 Co_3O_4 纳米立方体，发现其 CO 氧化活性甚至低于暴露 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面的球形纳米粒子。结合理论计算与实验结果， Co_3O_4 在 CO 氧化中的晶面活性顺序为： $\{110\} > \{111\} > \{100\}$ ，其形貌与晶面暴露特征如图 11 所示。

据此，可知 Co_3O_4 催化剂的高暴露 $\{110\}$ 晶面族确实有助于 CO 的催化氧化。上述 Xie 等^[25]的高暴露 $\{110\}$ 晶面族的 Co_3O_4 是通过以乙二醇为溶剂的水热法制备得

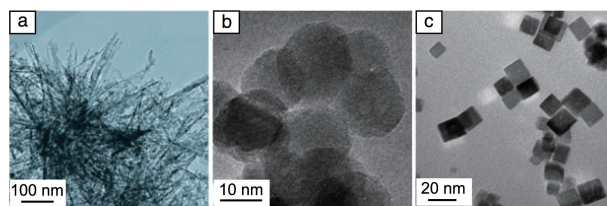


图 11 不同暴露晶面的钴基催化材料：(a) $\{110\}$ ^[25]，(b) $\{100\}$ 和 $\{111\}$ ^[25]，(c) $\{111\}$ ^[46]

Fig. 11 Co-based catalysts with different exposed crystal planes: (a) $\{110\}$ ^[25], (b) $\{100\}$ and $\{111\}$ ^[25], (c) $\{111\}$ ^[46]

到的，在 -77°C 时可将 CO 完全催化转化为 CO_2 。Wang 等^[45]通过研磨 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，再经 350°C 焙烧，大批量制备了高暴露 $\{110\}$ 晶面族的 Co_3O_4 纳米棒，但该催化材料在 80°C 才取得 100% CO 转化率，这可能是由于他们取消了冷阱超低温去除反应气中的痕量水分，或者未使用 O_2/He 气氛高温活化催化剂。近来，

Cai 等^[47]研究发现暴露{112}晶面的 Co_3O_4 纳米片上同样存在着大量配位不饱和的 Co^{3+} 活性位点,再次证明了控制暴露晶面可以调节Co基材料的CO催化活性。

同样,Grzybek 等^[60]通过在浸渍液中添加甘油或通过非氧化还原掺杂Zn来定制尖晶石纳米颗粒的多面体形状,合成了具有可变丰度的{100}、{111}和{110}晶面的 Co_3O_4 催化剂。研究发现在2% CO 、2% O_2 、30% H_2 和66% He (均为体积分数)混合气体条件下,CO选择性氧化反应中具有最佳性能的暴露晶面是{100}晶面,因为该晶面具有最高的 Co^{3+} 表面浓度。这一结果可以追溯到与 Co^{2+} 相比^[29], Co^{3+} 物种对CO捕获的亲合力更高,而 Co^{2+} 则被认为有利于 H_2 解离,从而触发与首选CO氧化反应平行的竞争过程^[48]。

4.1.2 调节粒径尺寸

晶粒尺寸对催化剂的比表面积有显著影响。一般情况下,晶粒尺寸较小时,催化剂活性位点较多,更有利于CO氧化反应的进行^[61]。

在 Co_3O_4 上,研究者发现了晶粒尺寸效应^[62],即随着催化剂晶粒尺寸减小,CO转化率提升至一定程度后会下降(图12)。Iablokov 等^[48]以不同粒径尺寸的金属Co纳米粒子作为前体,通过程序升温氧化制备了中孔泡沫结构MCF-17负载的不同晶粒尺寸(3.5~12.0 nm)的 Co_3O_4 ,该研究结果表明,晶粒尺寸在5.0~8.0 nm范围内的 Co_3O_4 表现出最好的CO去除性能。他们认为这一现象主要是由于在晶粒尺寸为5.0~8.0 nm的 Co_3O_4 催化剂表面的 Co^{3+} 催化活性位点最为丰富。

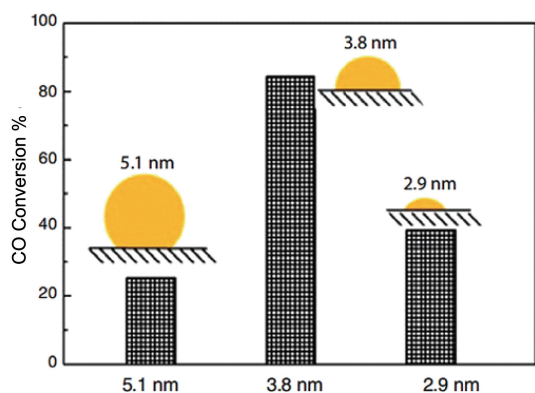


图12 Co_3O_4 晶粒尺寸对CO转化率的影响^[62]

Fig. 12 Effect of crystal size of Co_3O_4 on CO conversion^[62]

4.2 掺杂过渡金属元素

掺杂过渡金属元素对Co基催化剂性能的提升作用,可通过改变催化剂的能带结构、氧空位缺陷、氧活化能力、CO吸附强度等途径实现。目前已有诸多研究团队尝试将过渡金属,如In^[49,50],Bi^[51],Sn^[52],Mn^[51,53],

Cu^[26]和La^[63]等掺杂进 Co_3O_4 的晶格中,提升Co基材料的CO催化氧化性能。

Lou 等^[49]发现25%(质量分数) In_2O_3 掺杂可以使 Co_3O_4 发生晶格畸变,延长Co—O的键长,削弱Co—O的键强,从而更有利于 O_2 的活化,另外In掺杂使得Co元素d带中心下移,削弱了对CO的吸附强度,抑制了表面碳酸盐物种的积累。Ma 等^[50]同样发现 Co_3O_4 - In_2O_3 体系中较大离子半径的 In^{3+} 使 Co_3O_4 纳米棒的晶格结构扭曲^[64],有助于产生氧空位缺陷,这印证了Lou 等^[49]的研究结论,In掺杂后Co基材料具有更好的活性和稳定性。此外,Bi^[51],Sn^[52]和Mn^[53]的掺杂对催化剂的稳定性起到了提升作用,这是由于过渡金属元素掺杂增加了氧空位缺陷,同时促进了表面活性氧的生成,这在一定程度上缓解了碳酸盐积累的问题,与Lou 等^[49]和Ma 等^[50]研究结果中In的作用类似。Zhou 等^[26]发现 Cu^{2+} 取代 Co_3O_4 晶格中的 Co^{2+} 对催化剂的CO吸附性能没有影响,但 Co^{3+} -O-Cu²⁺位点相比 Co^{3+} -O-Co²⁺位点的氧空位生成能更低,因此对CO的氧化更有利。Wang 等^[63]则采用溶胶-凝胶法以不同的La/Co物质的量比合成了一系列La-Co-O复合催化剂,La掺杂后的催化剂更容易释放晶格氧和产生氧空位,这归因于 La_2O_3 与 Co_3O_4 耦合相互作用生成 LaCoO_3 ,避免了 Co_3O_4 颗粒的团聚,并且 Co_3O_4 和 LaCoO_3 可协同催化CO氧化。

同样,Aunbamrung 等^[65]研究了Cu负载对CuO/CeO- Co_3O_4 在CO选择性氧化催化性能方面的影响。结果表明,负载5%(质量分数)Cu的催化剂(5CuO)具有良好的CuO分散性,在150℃的反应温度下,能在过量氢气存在下完全去除CO,且CO选择性最高,达到85%,这是由于CuO的良好分散使它能够更容易地吸附CO,并与 O_2 迅速发生反应,同时适量Co氧化物的加入促进了CuO形成高比表面积和高效催化效果。

此外,为解决水汽诱发的失活问题,一种策略是减少催化剂表面对 H_2O 的吸附和解离,Bae 等^[66]将La掺杂到 Co_3O_4 中,增强催化活性的同时削弱了水汽对催化剂的中毒作用,La- Co_3O_4 催化CO氧化的 T_{50} 从干烟气条件下的110℃上升到3%(体积分数)水汽条件下的135℃,而纯 Co_3O_4 催化CO氧化的 T_{50} 从干烟气条件下的145℃上升到3%(体积分数)水汽条件下190℃左右,这归因于La的掺杂使得催化剂表面有更少的羟基(—OH)物种生成,从而减缓了 H_2O 中毒现象。另外通过密度泛函理论计算发现,La的掺杂也使得催化剂对 H_2O 的解离得到了抑制,上述抗水汽中毒机理如图13所示;类似地,Zhang 等^[40]同样将 La^{3+} 掺杂到 Co_2S_3 -Al-Ns介孔纳米片中合成了耐水催化剂;此外,Li 等^[67]发现 H_2O 的吸附和

解离优先在 Fe 位点上进行, 从而抑制了水汽对 CO 氧化活性位点 Co^{3+} 的毒害作用。使用疏水性载体也能一定程度上抑制和减缓水汽导致的 Co_3O_4 催化 CO 失活速率。

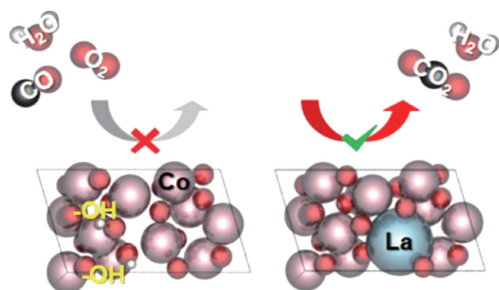


图 13 Co_3O_4 掺杂 La 后抑制表面—OH 形成的示意图^[66]

Fig. 13 Schematic diagram of inhibition of surface —OH formation over La- Co_3O_4 surface^[66]

另外, 通过水煤气变换反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$), 让 H_2O 和 CO 发生反应, 也是一种抑制催化剂 H_2O 中毒的可行策略。Hou 等^[68] 制备了 $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂, 该催化剂在 0.6% (体积分数) H_2O 、110 °C 条件下可以维持长时间稳定性, 而纯 Co_3O_4 或者机械混合的 CeO_2 - Co_3O_4 样品, 在上述相同条件下, 150 min 之后即出现明显失活, 他们在反应器出口检测到了少量 H_2 的存在。因此, $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 可以让吸附的 H_2O 与 CO 反应, 从而抑制 Co_3O_4 催化剂的 H_2O 中毒。

4.3 负载贵金属

负载型贵金属催化剂主要是指将 Au^[21, 32], Ag^[59, 69], Pt^[30, 35, 61, 70, 71], Pd^[61], Rh^[72] 等高度分散地负载于具有大比表面积且能发生氧化还原反应的金属氧化物或者非金属氧化物载体上。这种负载方式尤其在 Co 基材料中显示出了其高价值, 能够有效地影响催化剂对 CO 的吸附和氧物种的活化。

为了具体说明这一点, Haruta 等^[21] 将 4% (质量分数) Au 纳米颗粒高度分散在了 TiO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Co_3O_4 载体上, 其中 Au/ Co_3O_4 展现出最小的反应活化能, Au 纳米颗粒提供 CO 吸附的位点, 增加了 Au 和 Co_3O_4 界面处活性氧物种的数量, 使 CO 氧化反应能迅速进行。进一步地, Qiao 等^[58] 和 Lou 等^[32] 的研究提到了在 Co_3O_4 上分散 Au 的优越性。如 Lou 等^[32] 发现当 Au 分散在 Co_3O_4 上时, 它能够激活周边的 Co 和 O, 以及氧空位缺陷上的原子, 从而促进反应。

不同类型的贵金属负载结合 Co_3O_4 体系会以其各自独特的活化方式提升催化材料的性能。如 Li 等^[59] 以 Ag- NO_3 浸渍 Co 基 ZIF-67 (类沸石咪唑酸骨架晶体), 经热解制备了多孔中空结构的 0.95% (质量分数) Ag/ Co_3O_4 多面体催化剂, 负载 Ag 纳米颗粒可提高表面氧活性和移动

性, 促进了 Co 基催化剂上 CO 氧化反应的进行 (图 14)。Wu 等^[30] 将 Co_3O_4 - SiO_2 纳米复合材料微球在稀 HF 溶液中进行表面处理, 随后通过 NaBH_4 辅助还原法负载 Pt 纳米颗粒, 形成 Pt/ Co_3O_4 - SiO_2 前驱体。该前驱体经 400 °C、5% H_2 气氛中程序升温还原 1 h 后, 最终获得由 PtCo 合金纳米颗粒负载的 PtCo/ Co_3O_4 - SiO_2 复合催化剂。PtCo 合金借助和载体间的强相互作用, 起到了活化晶格氧的作用, 因此促进了 CO 氧化反应的进行。而 Huang 等^[61] 探究了负载在 Co_3O_4 上的 Pd 纳米颗粒尺寸对 CO 催化活性的影响, 发现较小的 Pd 颗粒 (2.5 nm) 更有利于 CO 解吸和 O_2 解离, 表现出了更好的 CO 催化活性。Song 等^[35] 则从电子转移的角度出发, 发现 CO 的氧化活性受 Pt 的价态和过渡金属氧化物的还原性控制, $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ 促进了电子从 Pt 向 Co 转移, 提升了 CeO_2 载体的氧化还原性能, 从而降低了 CO 吸附强度并且活化了氧物种。

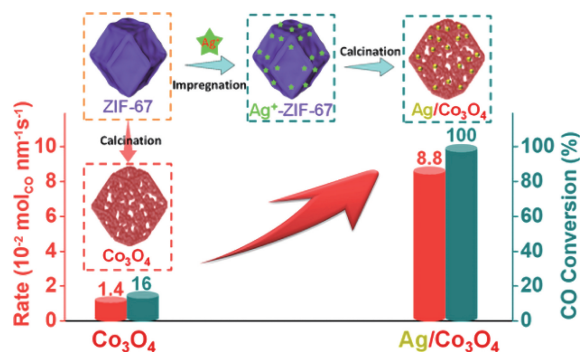


图 14 中空结构 Ag/ Co_3O_4 纳米催化剂^[59]

Fig. 14 Hollow structure Ag/ Co_3O_4 nano-catalyst^[59]

4.4 掺杂碱金属

碱金属通常被认为对催化剂具有毒害作用, 但是一些研究表明, 在适量的掺杂条件下, 碱金属如 Li, Na 和 K 可以提升 Co_3O_4 催化剂的性能^[73]。这种提升源于一系列复杂的表面和电子相互作用, 包括电子转移、位点阻断特性、结构特征改变以及其他化学相互作用等。

Gopalsamy 等^[73] 采用共沉淀法制备了 Co_3O_4 和碱金属掺杂的 Co_3O_4 尖晶石材料, 研究表明碱金属 (Li, Na 和 K) 对 Co_3O_4 材料催化活性具有较好的促进作用, 在 Li 掺杂的 Co_3O_4 催化剂中, 能以较高的速率产生氧空位, 同时 Li 掺杂有助于 Co_3O_4 催化剂表面吸附的 O_2 活化, 从而有效催化 CO 氧化过程。

Wang 等^[74] 则通过调节 K 的掺杂量提高了 Co_3O_4 基催化剂的氧化性能, 而且促进效果强烈依赖于 K 的掺杂量和 K 的存在状态, 只有以最优比例的 K (K/Co 物质的量的比为 1.56×10^2) 取代表面 Co 才能获得较高的活性, 究其原因在于当 K 进入 Co_3O_4 表面晶格并优先取代 Co^{2+}

时,使得转移到晶格氧以及表面Co的电子减少(图15),从而降低了CO的吸附强度,同时促进了C—H键的活化,并且明显降低了氧空位的形成能。

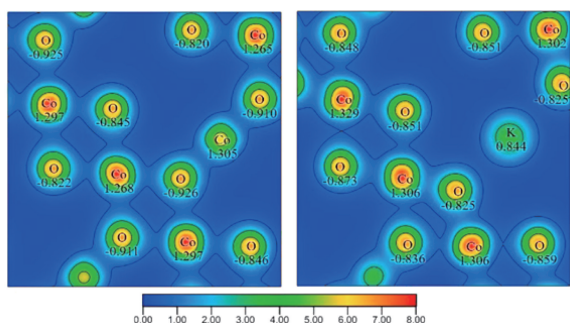


图15 与K结合的表面晶格氧阴离子的巴德电荷明显减少^[74]

Fig. 15 The Bader charges of the surface lattice oxygen anions which bond with K significantly became less negative^[74]

4.5 选择催化载体

催化载体是负载型催化体系不可或缺的组成部分,引入催化载体可以有效分散活性组分。环境催化研究领域常用催化载体有SiO₂^[33]、CeO₂^[70]、TiO₂^[57, 75]、Al₂O₃^[54]等。

Jia等^[33]以SiO₂为载体合成了比表面积为200 m²·g⁻¹的Co₃O₄-SiO₂催化剂,该催化剂具有较好的活性和稳定性。类似地,还有研究者借助大分子框架结构的物质作为载体来分散、稳定活性组分,Todorova等^[55]利用介孔分子筛SBA-15负载双组分Co-Mn催化剂,堵塞载体孔隙的活性氧化物以分散形式存在(图16),提升了表面和晶格物种的迁移率;还有Daza-Gómez等^[56]借助高岭土HNTs负载构造了多孔Co₃O₄网络,Co₃O₄纳米颗粒均匀地附着在HNTs纳米管表面,提升了活性组分的高温稳定性。

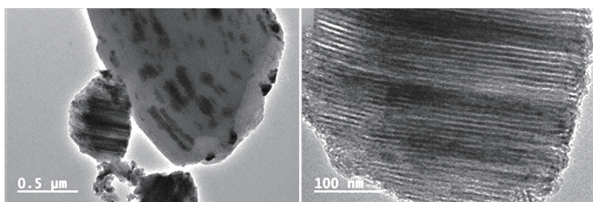


图16 Co-Mn催化剂以分散形式负载在SBA-15上^[55]

Fig. 16 Co-Mn catalyst supported on SBA-15 with dispersed form^[55]

研究者发现,除了借助高比表面积载体分散活性组分,还可通过活性组分与载体间相互作用进一步提升Co基催化剂的活性和稳定性。例如,Yang等^[76]基于溶胶-凝胶法制备负载型的高比表面积Co₃O₄/CeO₂催化剂,在分散活性组分提升高温稳定性的基础上,Co和Ce之间的界面协同相互作用优化了Co²⁺/Co³⁺和Ce³⁺/Ce⁴⁺的氧化还原性能。Li等^[57]证明了TiO₂载体的晶体结构对活性

组分Co₃O₄有重要影响,尤其是锐钛矿型TiO₂负载的Co₃O₄,其性能优于其它晶型TiO₂负载的Co₃O₄,原因在于锐钛矿型TiO₂载体含有Ti³⁺,使得被负载的Co₃O₄具有更多缺陷结构、良好的氧吸附能力和更好的高温稳定性。

同样,Nyathi等^[54]证明了Al₂O₃载体与Co₃O₄间的强相互作用可以防止Co₃O₄在富H₂气氛中还原成金属Co,从而提升了活性组分的稳定性。并且Nyathi等^[77]还研究了不同载体(CeO₂、ZrO₂、SiC、SiO₂和Al₂O₃)在不同富H₂气体环境和温度下对CO-PROX中Co₃O₄纳米颗粒催化性能和相稳定性的影响。研究表明,不同载体负载Co₃O₄的CO-PROX性能排序:ZrO₂>SiC>SiO₂>Al₂O₃>CeO₂。其中Co₃O₄/ZrO₂催化剂在200℃下,CO的选择性约为91.5%,相比于其他催化剂选择性更高且高温稳定性更好。他们认为这种性能的提升效果可能源于MvK机制中纳米颗粒与载体间的弱相互支撑作用(如Co₃O₄/ZrO₂),这种相互作用有利于CO氧化反应进行。

4.6 不同气氛前处理

在部分文献中,为了提高Co基催化材料在极低温度(<20℃)下参与去除CO的能力,研究者在反应前对催化剂进行了原位气氛预处理^[21, 25, 32, 33, 49, 53]。

首先,分析对比发现,在惰性气氛(如He、N₂)或者氧化性气氛(如O₂/He)条件下对催化剂进行中高温(200~500℃)前处理,能够使催化剂在温度低于0℃时取得极高的CO氧化效率,而还原性气氛前处理则可能会使Co基催化剂活性变差^[33]。例如Liu等^[78]发现,Co₃O₄在经过特定氧化性气氛(20%(体积分数)O₂/He,200℃)前处理0.5h后,T₅₀为-88℃,而未经处理的Co₃O₄催化剂T₅₀为58℃。

此外,惰性气氛下的高温预处理也具有类似的活性提升效果。Li等^[79]在500℃、He氛围下对CeO₂-Co₃O₄催化剂进行0.5h前处理,可以使得催化剂的T₅₀达到70℃,可将其归因于惰性气氛高温前处理促进了氧空位的生成。Yu等^[80]则研究了Co₃O₄在150℃、N₂前处理0.67h后氧空位生成情况,氧气程序升温脱附结果显示,经150℃N₂前处理后,在低温区(-50~25℃)出现了吸附在缺陷位的O₂的脱附峰,这与Co₃O₄在低于0℃的CO氧化催化活性是相关联的,但是测试结果显示,150℃N₂前处理的Co₃O₄在0℃维持100%活性98h后开始出现持续失活现象,除了碳酸盐累积会导致催化剂活性降低,氧空位被持续消耗也可能是转化率下降的重要原因之一,这是因为在高温前处理时生成的氧空位可能在反应过程中被持续消耗,却无法在低温反应条件下再次生成。

另外,对于贵金属基负载型 Co_3O_4 ,其前处理效果与之前提到的有所不同。不同于其他气氛预处理,Liu 等^[81]发现还原性气氛 H_2 预处理对 $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 CO-PROX 性能有改善作用(图 17)。 H_2 预处理通过在 $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 表面形成活性 H 原子以及单原子,再与相邻的 Co-Co 二聚体组成双功能位点,影响了 CO 和 O_2 在 $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 表面的吸附。在未经处理的表面上,CO 和 O_2 之间存在竞争吸附,导致 $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 界面在较低温度范围内被 CO 毒害,从而降低了其反应活性。而经过 H_2 预处理的表面则形成了非竞争性的 L-H 机制,其中 Pt 单原子

与 H_2 预处理暴露的 Co~Co 二聚体位点共同作用,有效地减轻了 CO 毒害效应。 H_2 预处理产生的活性 H 原子有助于“扭曲”机制下吸附的 O_2 的解离,避免了 O_2 直接解离的高能垒 O 的迁移步骤。简而言之, H_2 预处理改善了 $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的低温活性,并且使其表面结构变得更加有利于 CO-PROX 反应。

综上所述,不同的预处理气氛和方法对 Co 基催化材料的活性有着显著的影响,然而,最合适的预处理方式应根据具体的应用场景和催化材料的种类来确定。

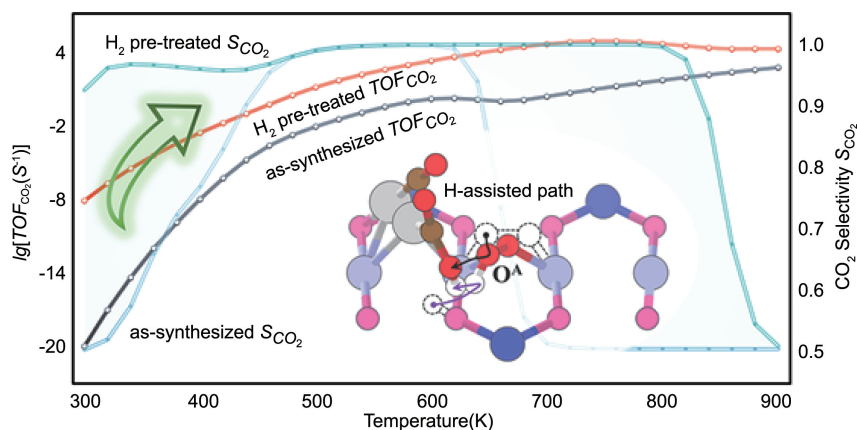


图 17 H_2 预处理对 $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 CO-PROX 性能的影响^[81]

Fig. 17 Effect of H_2 pretreatment on CO-PROX performance of $\text{Pt}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ ^[81]

5 结 语

在催化 CO 氧化反应中,Co 基催化材料表现出优异的催化活性,已取得了诸多研究进展。目前通过一些表征技术和理论计算对 Co 基材料催化 CO 氧化反应体系中活性位点的确认和反应机制有了一定的认识,但对于更接近实际应用工况下的 Co 基催化材料的开发还存在技术瓶颈。文献报道主要侧重于基础研究,大部分催化反应测试在相对理想的条件下进行,以解决特定问题为主导。然而,实际工况下的反应条件却复杂多变。本文归纳了导致催化剂失活的多种因素的综合影响,这些因素可能同时存在、相互作用,加重了催化剂的毒性反应,导致反应活性受抑制的机制变得更加复杂和不明晰。因此,为了实现 Co 基催化材料的实际应用并降低产业化成本,我们提出以下建议:一方面,应采用调控改性策略来优化商用催化剂,基于现有的工业催化基础,进一步提高催化剂的耐受性和稳定性;另一方面,应继续推进理论计算和原位表征技术在催化反应机理研究中的应用,以精准设计功能性新型催化材料,并引导高效催化材料的合成。

进一步全面总结了 Co 基催化材料在催化 CO 氧化方面的优越性能和活性来源,并深入分析了限制反应活性的原因,包括催化活性被抑制或受到毒害的情况。同时,调查整理了研究者们为解决这些问题和提高 Co 基催化剂催化性能而采取的各种改性策略,如调整形貌、金属掺杂、更换载体、气氛预处理等。这些策略不仅提高了 Co 基催化剂反应活性、耐受性和稳定性,还有效克服了实际应用中的局限性问题。

综上所述,本文对于进一步实现 Co 基催化材料的实际应用具有重要的参考价值。通过采用调控改性策略,Co 基催化材料有望在一定程度上替代贵金属催化剂,在汽车尾气净化、工业 CO 处理以及燃料电池原料气中 CO 脱除等领域展现出较高的应用潜力。

参考文献 References

- [1] BAGHERI F, RASHEDI V. Medical Gas Research[J], 2020, 10(2): 85-90.
- [2] KAPETANAKI S M, BURTON M J, BASRAN J, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9: 907.
- [3] WEAVER L K. Undersea and Hyperbaric Medicine[J], 2020, 47(1): 151-169.

- [4] CUI X, SU H Y, CHEN R, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10: 86.
- [5] XIONG S, SONG Q, GUO B, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(35): 17844–17857.
- [6] KWON S, YOU Y, LIM H, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2020, 83: 289–296.
- [7] RUBEŠ M, TRACHTA M, KOUDELKOVÁ E, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2018, 122: 26088–26095.
- [8] BRANDÈS S, QUESNEAU V, FONQUERNIE O, *et al.* Dalton Transactions[J], 2019, 48: 11651–11662.
- [9] GALLABA D H, VILLARROEL-ROCHA J, SAPAG K, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2018, 265: 227–233.
- [10] WANG L N, LI X N, HE S G. Science China Materials[J], 2020, 63: 892–902.
- [11] LIU L, CORMA A. Chemical Reviews[J], 2018, 118: 4981–5079.
- [12] DU Y, SHENG H, ASTRUC D, *et al.* Chemical Reviews[J], 2020, 120: 526–622.
- [13] RODRÍGUEZ-PADRÓN D, PUENTE-SANTIAGO A R, BALU A M, *et al.* ChemCatChem[J], 2019, 11(1): 18–38.
- [14] TANAKA S, LIN J, KANETI Y V, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10: 4779–4785.
- [15] DEY S, DHAL G C. Materials Science for Energy Technologies[J], 2019, 2: 575–588.
- [16] CUI Y, XU L, CHEN M, *et al.* Catalysts[J], 2019, 9(9): 724.
- [17] DEY S, KUMAR V P. Current Research in Green and Sustainable Chemistry[J], 2020, 3: 100012.
- [18] DEY S, DHAL G C. Science for Energy Technologies[J], 2020, 3: 6–24.
- [19] 金欣, 冯锡岚, 刘大鹏, 等. 高等学校化学学报[J], 2020(4): 652–660.
JIN X, FENG X L, LIU D P, *et al.* Chemical Research in Chinese Universities[J], 2020(4): 652–660.
- [20] DEY S, DHAL G C. Materials Today Chemistry[J], 2020, 17: 100282.
- [21] HARUTA M, TSUBOTA S, KOBAYASHI T, *et al.* Journal of Catalysis[J], 1993, 144(1): 175–192.
- [22] ZHANG K, LI L, SHAIKHUTDINOV S, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 130(5): 1261–1265.
- [23] KIM K, KOO B, JO Y R, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(10): 3404–3411.
- [24] DEY S, DHAL G C. Materials Today Chemistry[J], 2019, 14: 100198.
- [25] XIE X, LI Y, LIU Z Q, *et al.* Nature[J], 2009, 458: 746–749.
- [26] ZHOU M, CAI L, BAJDICH M, *et al.* ACS Catalysis[J], 2015, 5(8): 4485–4491.
- [27] BROQVIST P, PANAS I, PERSSON H. Journal of Catalysis[J], 2002, 210(1): 198–206.
- [28] LUKASHUK L, YIGIT N, RAMESHAN R, *et al.* ACS Catalysis[J], 2018, 8(9): 8630–8641.
- [29] WANG H F, KAVANAGH R, GUO Y L, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2012, 296: 110–119.
- [30] WU D, JIA R, WEN M, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2020, 59: 1218–1226.
- [31] MO S, LI S, REN Q, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10(16): 7746–7758.
- [32] LOU Y, CAI Y, HU W, *et al.* ACS Catalysis[J], 2020, 10(11): 6094–6101.
- [33] JIA C J, SCHWICKARDI M, WEIDENTHALER C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133: 11279–11288.
- [34] HE C, CHENG J, ZHANG X, *et al.* Chemical Reviews[J], 2019, 119: 4471–4568.
- [35] SONG S, WU Y, GE S, *et al.* ACS Catalysis[J], 2019, 9: 6177–6187.
- [36] CAO L, LIU W, LUO Q, *et al.* Nature[J], 2019, 565: 631–635.
- [37] MO S, ZHANG Q, SUN Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(27): 16197–16210.
- [38] LI J, LEI Y, GUO Z, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2019, 587: 117191.
- [39] MA C, YANG C, WANG B, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 254: 76–85.
- [40] ZHANG J, WANG L, WU Z, *et al.* AIChE Journal[J], 2020, 66(5): e16923.
- [41] LI M, BI F, XU Y, *et al.* ACS Catalysis[J], 2019, 9(12): 11676–11684.
- [42] PENG Y, LI J, CHEN L, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2012, 46: 2864–2869.
- [43] TANG W, WENG J, LU X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 256: 117859.
- [44] WU R, TANG C, CHANG M, *et al.* Catalysis Letters[J], 2020, 150: 3523–3532.
- [45] WANG K, CAO Y, HU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9: 16128–16137.
- [46] 吕永阁, 李勇, 塔娜, 等. 物理化学学报[J], 2014, 30(2): 382–388.
LV Y G, LI Y, TA N, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2014, 30(2): 382–388.
- [47] CAI Y, XU J, GUO Y, *et al.* ACS Catalysis[J], 2019, 9: 2558–2567.
- [48] IABLOKOV V, BARBOSA R, POLLEFEY T G, *et al.* ACS Catalysis[J], 2015, 5: 5714–5718.
- [49] LOU Y, MA J, CAO X, *et al.* ACS Catalysis[J], 2014, 4: 4143–4152.
- [50] MA L, SEO C Y, CHEN X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 222: 44–58.
- [51] LOU Y, WANG L, ZHANG Y, *et al.* Catalysis Today[J], 2011, 175(1): 610–614.
- [52] FENG B, SHI M, LIU J, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2020, 394: 122540.

- [53] LIU C, GONG L, DAI R, *et al.* Solid State Sciences[J], 2017, 71: 69–74.
- [54] NYATHI T M, FISCHER N, YORK A P E, *et al.* ACS Catalysis[J], 2019, 9: 7166–7178.
- [55] TODOROVA S, BLIN J L, NAYDENOV A, *et al.* Catalysis Today [J], 2019, 357: 602–612.
- [56] DAZA-GÓMEZ L C, RUIZ-RUIZ V F, MENDOZA-NIETO J A, *et al.* Applied Clay Science[J], 2020, 190: 105590.
- [57] LI J, LU G, WU G, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2014, 4(5): 1268–1275.
- [58] QIAO B T, LIN J, WANG A Q, *et al.* Chinese Journal of Catalysis [J], 2015, 36(9): 1505–1511.
- [59] LI L, YANG Q, ZHANG C, *et al.* ACS Applied Nano Materials[J], 2019, 2: 3480–3489.
- [60] GRZYBEK G, CIURA K, GRZYBOS J, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2019, 123: 20221–20232.
- [61] HUANG R, KIM K, KIM H J, *et al.* ACS Applied Nano Materials [J], 2020, 3: 486–495.
- [62] SOLIMAN N K. Journal of Materials Research and Technology [J], 2019, 8(2): 2395–2407.
- [63] WANG S, XIAO P, XU X, *et al.* Catalysis Today [J], 2021, 376: 255–261.
- [64] XIE H, TAN X, ZHANG G, *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2020, 146: 109562.
- [65] AUNBAMRUNG P, WONGKAEW A. Advances in Chemical Engineering and Science[J], 2013, 3(4): 15–19.
- [66] BAE J, SHIN D, JEONG H, *et al.* ACS Catalysis [J], 2019, 9: 10093–10100.
- [67] LI G, LI L, LI Y, *et al.* New Journal of Chemistry [J], 2015, 39(3): 1742–1748.
- [68] HOU X D, WANG Y Z, ZHAO Y X. Catalysis Letters [J], 2008, 123: 321–326.
- [69] CHENG L, LIU Z, YUAN S, *et al.* Chemical Papers [J], 2020, 74: 1449–1457.
- [70] NIE L, MEI D, XIONG H, *et al.* Science [J], 2019, 363 (6425): aaw5872.
- [71] JONES J, XIONG H, DELARIVA A T, *et al.* Science [J], 2016, 353 (6295): 150–154.
- [72] HAN B, LI T, ZHANG J, *et al.* Chemical Communications [J], 2020, 56(36): 4870–4873.
- [73] GOPALSAMY K, RADHAKRISHNAN S, BALACHANDRAN S, *et al.* Surfaces and Interfaces [J], 2023, 36: 102537.
- [74] WANG L, HU W, SHANG Z, *et al.* Fuel [J], 2023, 335: 126968.
- [75] HAN B, GUO Y, HUANG Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2020, 59(29): 11824–11829.
- [76] YANG J, YIGIT N, MÖLLER J, *et al.* Chemistry-A European Journal [J], 2021, 27(68): 16947–16955.
- [77] NYATHI T M, FADLALLA M I, FISCHER N, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2021, 297: 120450.
- [78] LIU C X, LIU Q, HUANG X G, *et al.* Journal of the Chinese Chemical Society [J], 2014, 61(4): 490–494.
- [79] LI J, LU G, WU G, *et al.* Catalysis Science & Technology [J], 2012, 2(9): 1865–1871.
- [80] YU Y, TAKEI T, OHASHI H, *et al.* Journal of Catalysis [J], 2009, 267(2): 121–128.
- [81] LIU Z, YANG J, WEN Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2022, 14: 27762–27774.