

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.01.005

Co-MOFs 衍生的钴基化合物催化氧化 典型 VOCs 研究进展

李 晶¹, 张春乐¹, 史宇亮¹, 李钰莹¹, 吴楠桦²

(1. 常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 基于催化氧化技术在挥发性有机化合物 (VOCs) 末端治理方面有极高的效率, 以及近年来金属有机骨架 (MOFs) 衍生的钴基化合物在催化氧化 VOCs 中的优异表现, 文章总结了 4 种典型的钴基 MOFs (ZIF-67, ZSA-1, Co-MOF-71 和 Co-MOF-74) 及其衍生的钴基催化剂的组成与制备方法, 并综述了其衍生物催化氧化几种典型 VOCs (甲苯、邻二甲苯、甲醛和丙酮) 的研究进展。最后归纳了反应过程中空速和湿度等因素对钴基化合物催化氧化 VOCs 的影响, 探讨了 MOFs 衍生的钴基催化剂的反应机理, 并对 MOFs 衍生的钴基催化剂在 VOCs 氧化中的研究进行了展望。

关键词: MOFs 衍生物; 钴基化合物; VOCs 降解; 催化氧化

中图分类号: X 511

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2024)01-0039-10

Research progress of Co-MOFs-derived cobalt-based compounds for catalytic oxidation of typical VOCs

LI Jing¹, ZHANG Chunle¹, SHI Yuliang¹, LI Yuying¹, WU Nanhua²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Catalytic oxidation technology is highly efficient in the end-of-pipe treatment of VOCs. In recent years, cobalt-based compounds derived from metal-organic frameworks (MOFs) have shown excellent performance in catalytic oxidation of VOCs. The composition and preparation methods of four typical cobalt-based MOFs (ZIF-67, ZSA-1, Co-MOF-71 and Co-MOF-74) and their derived cobalt-based catalysts were summarized. The catalytic oxidation of several typical VOCs (toluene, *o*-xylene, formaldehyde and acetone) by cobalt-based catalysts was reviewed. The effects of space velocity and humidity on the catalytic oxidation of VOCs by cobalt-based catalysts were outlined. Finally, the

收稿日期: 2023-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22108015)。

作者简介: 李晶(1988—), 男, 江苏南京人, 博士, 副教授。通信联系人: 吴楠桦(1988—), E-mail: nhwu@cczu.edu.cn

引用本文: 李晶, 张春乐, 史宇亮, 等. Co-MOFs 衍生的钴基化合物催化氧化典型 VOCs 研究进展[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(1): 39-48.

reaction mechanism of cobalt-based catalysts derived from MOFs was discussed, and an outlook on their research in the oxidation of VOCs was given.

Key words: MOFs derivatives; cobalt-based compounds; VOCs degradation; catalytic oxidation

挥发性有机化合物(VOCs)是一类在常压下沸点低于 260 °C 且高于 50 °C 的大气污染物^[1]。根据 VOCs 化学结构和官能团的不同,可以将其分为非甲烷烃类(烷烃、烯烃、炔烃、环烷烃、芳香烃等),含氧有机化合物(醇类、醛类、酮类、醚类、酯类等),卤代烃和含硫含氮化合物^[2]。VOCs 来源分为室内和室外,室外排放物主要由煤化工、有机化工、石油化工、油漆、印染等行业产生,室内污染源来自于装饰材料、黏合剂、化妆品、清洁剂、家居用品等。对人体而言,VOCs 有毒,致癌、致突变或致畸,对环境而言,VOCs 是臭氧、光化学烟雾和二次气溶胶形成的前驱物^[3]。随着“碳中和、碳达峰”目标的提出,VOCs 排放标准更加严苛,控制 VOCs 排放已成为“3060 目标”最重要的任务之一^[4-5]。

目前,很多技术用于控制 VOCs 排放,主要分为回收技术和销毁技术。回收技术主要包括吸收法、吸附法、冷凝法、膜分离法等,适用于在污染物产生的源头和过程中进行控制。但是,吸收法和冷凝法对低浓度的 VOCs 处理效果不佳;吸附法需要频繁对吸附剂进行解吸和再生,且容易引发二次污染;膜分离法对高浓度 VOCs 的处理效果较好,但是膜的成本和维护费用较高^[6]。销毁技术对于 VOCs 的末端治理具有更广泛的适用性,主要包括光催化技术、等离子体催化技术、生物降解技术和催化氧化技术。光催化技术和等离子体催化技术可以在低温下将 VOCs 分解为 CO₂ 和 H₂O,但是技术尚不成熟且设备要求高,难以投入市场应用。生物降解技术对成分复杂的 VOCs 处理效果较差,对反应器的要求较高,实用性相对较差^[7]。催化氧化技术是利用催化剂在较低温度下将 VOCs 转化为 CO₂ 和 H₂O 的方法,催化氧化技术降解效率高,避免了因高温产生副产物,造成二次污染,对环境友好,被认为是最有效的方法之一^[8]。设计活性高、稳定性强且成本低廉的催化剂是催化氧化技术的关键。过渡金属氧化物,如钴^[9]、锰^[10]、铈^[11]氧化物,由于储量丰富、价格低廉,被广泛用于催化氧化 VOCs。其中,氧化钴(Co₃O₄)有优异的氧化还原性能和较低的 Co—O 键能,对污染物的 C—H 键有较高的活化作用^[12]。

金属有机骨架(MOFs)是一类无机-有机多孔结晶材料,具有高的比表面积和多样的可调节性。金属离子或团簇可以与有机配体配位形成一维、二维或三维多孔孔隙结构,从而形成金属有机框架结构^[13]。MOFs 衍生物是以 MOFs 为牺牲模板,在高温及一定气氛条件下焙烧制备而来的,主要包括金属氧化物、碳材料以及金属/碳的复合材料。通过 MOFs 模板牺牲法制备得到的材料,不仅可以保留本体的金属元素和配体中的非金属元素,其特定的形貌、高的比表面积和丰富的孔隙结构也可以完整保留。此外,MOFs 模板牺牲法还可以利用 MOFs 材料可调节的特点,有效设计和调控金属化合物的化学组成、结构大小、氧化还原性质等^[7]。

因此,近年来 Co-MOFs 衍生的钴基化合物在催化氧化 VOCs 领域引起了广泛关注。其中,ZIF-67, ZSA-1, Co-MOF-74, Co-MOF-71 制备方法简单、单体成本低廉,用于催化氧化 VOCs 表现出优异的性能。这 4 种 Co-MOFs 的有机配体不同、拓扑结构也不同,由这 4 种 Co-MOFs 衍生的钴基化合物具有不同的形貌和孔道结构。文章总结了 4 种 Co-MOFs 衍生的钴基化合物的组成结构及其制备方法,重点介绍了形貌和结构差异对 VOCs 氧化性能的影响。

1 ZIF-67 及其衍生的钴基化合物

1.1 ZIF-67 的组成与制备

沸石咪唑酯骨架(ZIFs)是一类具有类沸石分子筛拓扑结构的 MOFs 材料,主要由咪唑有机配

体通过氮原子与过渡态二价金属离子(如 Zn^{2+} , Co^{2+} 等)配位连接而成^[14]。ZIF-67 是通过桥接 Co^{2+} 离子和 2-甲基咪唑而形成的具有三维多孔结构的 MOFs 材料,通常为菱形十二面体结构。ZIF-67 具有高的比表面积、丰富的活性位点,并且其微孔孔隙结构极有利于气体分子在活性位点发生反应^[15]。目前,制备 ZIF-67 的方法有溶剂热法、液相沉淀法、超声或微波辅助法。其中,液相沉淀法不仅操作简单,且产率高,是制备 ZIF-67 最常用的方法。

1.2 ZIF-67 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 的应用

ZIF-67 的衍生物如钴基金属氧化物^[16]、Co/C 复合材料^[17]不仅能够保留 ZIF-67 原有的性质,还能够产生一些新的特性,从而在催化氧化 VOCs 中展现出独特的优势。ZIF-67 纳米晶体具有规则的十二面体形状,经过焙烧后形成的 Co_3O_4 基本保留了前驱体的形貌,还呈现出中空结构^[18]。将 ZIF-67 在空气气氛下热解,钴离子被氧化,有机配体被分解成 CO_2 和 NO_2 等气体,最后形成多孔钴基氧化物纳米材料。在 N_2 或 He 等惰性气体气氛下热解,ZIF-67 可以转化为具有独特结构和优异性能的 Co/C 复合材料^[19]。

在 ZIF-67 合成过程中,钴前驱体、溶剂种类、单体比例、焙烧温度等都会对其衍生物氧化钴的形貌结构和尺寸产生很大的影响。ZHAO 等^[18]通过调控 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑的物料比例,合成了一系列具有不同粒径(1.7 μm , 800 nm, 400 nm)的 ZIF-67 材料。在 350 $^\circ\text{C}$ 空气气氛下进一步焙烧,制备得到了具有不同粒径(24.5, 22.2, 21.6 nm)的空心多面体 Co_3O_4 。将其用于催化氧化甲苯,其中粒径尺寸最小的 Co_3O_4 (21.6 nm)表现出最优的催化性能,甲苯的转化率达到 90% 时所需温度为 259 $^\circ\text{C}$,此外还表现出优异的复用性和稳定性。催化剂表征结果说明 Co_3O_4 的晶粒尺寸越小, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的浓度比就越高,催化剂表面吸附氧数量也越多,因此在催化氧化甲苯中表现出优异的活性。CHEN 等^[16]在不同温度(350, 400, 450, 500 $^\circ\text{C}$)下焙烧 ZIF-67,制备得到了一系列三维结构的 Co_3O_4 。通过催化剂表征发现随着焙烧温度的增加,衍生物 Co_3O_4 比表面积减小,孔径增大, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, 吸附氧(O_{ads})/晶格氧(O_{lat})的浓度比先增大后减小。催化氧化甲苯性能结果表明,400 $^\circ\text{C}$ 焙烧获得的 Co_3O_4 拥有最大的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ 浓度比,有最优的活性,其甲苯的转化率达到 100% 时所需温度为 280 $^\circ\text{C}$ 。

在 Co_3O_4 中掺杂其他元素制备钴基复合金属氧化物,是提高催化性能的一种高效方法,另一组分的掺杂可以提高催化剂表面活性氧的浓度和氧迁移速率^[20-23]。通过 ZIF-67 模板牺牲法制备钴基复合金属氧化物的方法很多,其中双金属 MOFs 法利用 2 种金属元素和同一种配体在相同条件下合成双金属有机框架化合物,再通过焙烧形成复合金属氧化物。FANG 等^[20]通过双金属 MOFs 法,在合成 ZIF-67 过程中使用硝酸铈代替部分硝酸钴制备得到了 Co/Ce-ZIF。随后在 400 $^\circ\text{C}$ 下焙烧合成了具有核壳结构的 $\text{CeO}_2@\text{Co}_3\text{O}_4$ 双金属催化剂,用于催化氧化甲苯,由于催化剂特殊的核壳结构,使 Co 和 Ce 物种之间产生强烈的界面协同作用,促进了表面氧物种的迁移和流动。此外,以单金属 MOFs 作为金属氧化物前驱体,通过浸渍、界面反应、原位合成等方式掺杂另一种金属元素也是制备钴基复合金属氧化物的一种常见方法。XU 等^[21]将硝酸铜溶液浸渍于预先制备好的 ZIF-67 中,再通过原位热解 $\text{Cu}^{2+}/\text{ZIF-67}$,制备出 $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合金属氧化物。 $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 呈现多面体结构,相比于纯 Co_3O_4 , $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合催化剂拥有更好的活性和稳定性,通过催化剂表征发现 Cu 进入到了 Co_3O_4 的晶格中,产生了大量的氧空位,并增强了晶格氧的流动性。

Co-MOFs 还可以在惰性气氛中通过热解制备 Co/C 复合材料,有机配体分解形成的多孔碳可以隔离钴纳米离子,防止金属团聚。其中,ZIF-67 也是制备 Co/C 复合材料的前驱物之一。ZHU 等^[22]使用原位封装策略将 ZIF-67 在氮气氛围中热解,制备出包覆在多孔氮掺杂碳中的钴纳米颗粒

(Co@NC)。在催化氧化甲醛中表现出优异的性能, 1 h 甲醛的转化率大于 85%。通过 MOF 衍生的 N 掺杂碳负载金属材料可以保留 MOFs 的骨架结构, N 掺杂的碳材料还可以提供足够的位点来结合另一种金属离子。HAN 等^[23]将 ZIF-67 在 500 °C 氮气气氛下焙烧制备了 Co@NC, 并采用浸渍法掺杂了不同比例的 Mn, 进一步在空气氛围中焙烧制备得到了 $\text{MnO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合氧化物催化剂。表征结果发现, Mn 的掺入, 导致 Co_3O_4 的晶格畸变, 形成高度暴露的表面缺陷。因此, 晶格氧的低温还原性和高迁移率显著提高, 进而提高了其对甲苯的催化活性。

ZIF-67 衍生的钴基化合物具有良好的热稳定性, 也可以作为贵金属的载体。近年来, 负载型贵金属催化剂的研究主要集中在增强金属和载体之间的相互作用 (SMSI) 上, 以此提升催化剂的性能, 制备富氧空位的载体有利于增强金属和载体之间的金属-载体强相互作用 (SMSI)。MOFs 衍生的钴基化合物通常具有高的比表面积和丰富的氧空位, 是锚定和分散贵金属的理想载体之一。SUN 等^[24]将贵金属 Pt 负载于 ZIF-67 衍生的 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 复合载体上制备出 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 催化剂, 其表现出优异的甲苯催化活性。由于 CeO_2 的引入, 增加了催化剂表面氧空位以及 Co^{3+} 和 Pt^0 的数量, 增强了催化剂的 SMSI 效应, 因此提升了催化剂的活性。最近, 电子金属载体相互作用 (EMSI) 在催化氧化 VOCs 领域引起了显著关注。在金属和载体之间的界面处进行电荷转移, 可以调控活性位点的电子和化学性质, 提高活性和稳定性。XIAO 等^[25]将 Pt 纳米颗粒和硝酸钴、2-甲基咪唑混合, 原位制备了 PtNPs@ZIF-67, 通过热解制备出 Pt NPs@ Co_3O_4 。由于 EMSI 效应诱导了部分电子从 Co_3O_4 转移到 Pt, 产生了更多富电子的 Pt 和 Co^{3+} , 用于催化氧化甲苯, 表现出优异的活性和稳定性。

2 ZSA-1 及其衍生的钴基化合物

2.1 ZSA-1 的组成与制备

WANG 等^[26]通过定向氢键的相互作用, 将功能性金属有机方块 (MOFs) 组装成 ZSA-1。ZSA-1 是一种类沸石拓扑结构的多孔材料, 由金属阳离子 Co^{3+} , 配体 4, 5-咪唑二羧酸 (H_3ImDC) 和 1, 2-丙二胺 (1, 2-PDA) 组成。ZSA-1 的拓扑结构如图 1 所示, 在 ZSA-1 晶体中, 每个 Co^{3+} 离子以反式 CoN_4O_2 方式与 H_3ImDC 配体的两个氮和两个氧原子以及 1, 2-PDA 分子的两个 N 原子配位, 如图 2 所示。

2.2 ZSA-1 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 的应用

经过 ZSA-1 焙烧后衍生的 Co_3O_4 具有八面体形貌, 所得八面体的尺寸在 300~500 nm, 通常小于前驱体 ZSA-1 的尺寸。目前, 有关 ZSA-1 衍生的钴基化合物在 VOCs 催化氧化中的研究还不多。LEI 等^[27]通过热解 3 种 Co-MOFs (ZSA-1, ZIF-67 和 MOF-74) 制备出 3 种不同形态的 Co_3O_4 , 研究了不同种类的 Co-MOFs 衍生的 Co_3O_4 对甲苯氧化性能的影响。实验结果表明, ZSA-1 衍生的 Co_3O_4 具有八面体形貌, 催化氧化甲苯的性能最优。催化剂表征结果显示, ZAS-1 衍生的 Co_3O_4 中 C 和 N 元素含量最高, 具有强电负性的 C 和 N 元素会和 Co 竞争电子, 降低 Co 原子周围的电子密度, 从而产生更多对甲苯氧化具有高活性的 Co^{3+} 。LEI 等^[28]进一步在不同焙烧温度下热解 ZSA-1, 合成了一系列氧化钴 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-250}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-350}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$)。其中, 在 350 °C 空气气氛下焙烧生成的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-350}$ 含有丰富的 (110) 晶面, 具有最高的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ 浓度比和最大的比表面积。由图 2 可知, 在 3 种氧化钴中, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-350}$ 对甲苯的催化氧化性能最佳。

ZSA-1 也可以被用于制备钴基复合金属氧化物的催化剂。LEI 等^[29]研究了原子半径与 Co 原子相近的 Cu, Mn, Fe, Ni 掺杂得到的复合金属氧化物对甲苯氧化性能的影响。采用浸渍法将金属氧化物的硝酸盐前驱物浸渍于 ZSA-1 的孔道中, 再通过原位热解制备出钴基复合金属氧化物。其中, Cu

掺杂的 Co_3O_4 表现出最好的催化效果, Cu 的掺杂导致 Co_3O_4 拥有更多的表面缺陷位点以及更优的还原性能。

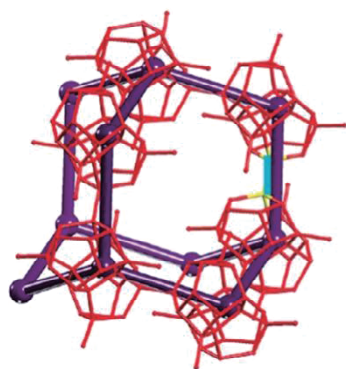


图 1 ZSA-1 拓扑结构图^[26]

Fig.1 Topological structure of ZSA-1^[26]

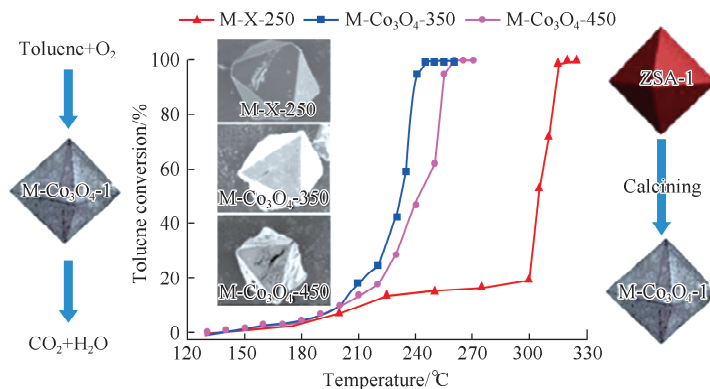


图 2 ZSA-1 衍生的 Co_3O_4 对甲苯的催化氧化性能^[28]

Fig.2 ZSA-1 derivatives Co_3O_4 for toluene oxidation^[28]

3 MOF-74 及其衍生的钴基化合物

3.1 MOF-74 的组成与制备

MOF-74 由二价金属氧化物构成, 通过 2, 5-二羟基对苯二甲酸等连接, 金属的剩余配位点使用 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 配位。MOF-74 的一维六角形通道具有高密度开放金属位点、高孔隙率和高比表面积^[30]。MOF-74 由多种金属离子合成, 包括 Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Fe 和 Mg。Co-MOF-74 的合成方法有很多, 如溶剂热法、微波合成法和常温合成法, 此外, 还有能够合成特殊结构的混合金属合成法、胶体纳米晶与 MOF-74 混合物合成法。其中溶剂热法是合成 Co-MOF-74 最普遍的方法, 在溶剂热法合成 Co-MOF-74 时, 通常以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为钴盐, DMF 和乙醇作为反应溶剂。

3.2 MOF-74 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 的应用

Co-MOF-74 制备氧化钴一般都是直接热解 MOFs 前驱体。ZHONG 等^[31] 以 Co-MOF-74 为前驱体, 在水热条件下添加尿素或六亚甲基四胺碱性缓凝剂, 通过原位自组装合成了一系列具有 3D 分层结构 (绣球状、胶囊状) 的 CoCO_3 , 进一步焙烧后得到具有 3D 结构 (绣球状、胶囊状) 的 Co_3O_4 , 将其用于催化氧化甲苯、甲醇和丙酮等 VOCs。具有绣球状结构的 Co_3O_4 催化活性最优, 其表面有更多的活性位点。MA 等^[32] 在 350 °C 空气气氛下热解 Co-MOF-74 和 Co-MOF-39, 制备出具有棒状和球状形貌的 Co_3O_4 , 用于催化氧化邻二甲苯 (图 3)。相较于球状 Co_3O_4 -S, 由 MOF-74 衍生的棒状 Co_3O_4 -R 表现出更低的活性。此外, 研究发现与球形 Co_3O_4 -S 相比, 棒状 Co_3O_4 -R 上的双配位晶格氧非常活跃, 具有更高的迁移速率, 极大地促进了氧循环过程, 从而实现了邻二甲苯的高效降解。

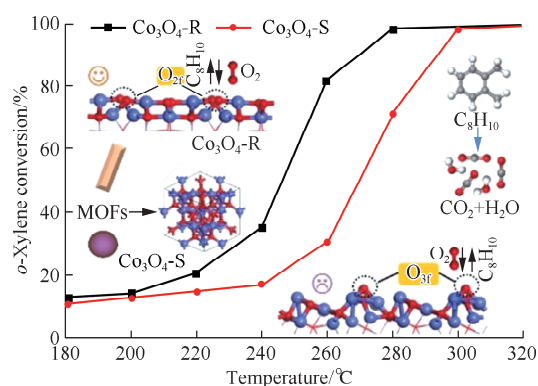


图 3 MOF-74 和 MOF-39 衍生的棒状和球状 Co_3O_4 对邻二甲苯的催化氧化性能^[32]

Fig.3 Catalytic performance of rod-like and spherical Co_3O_4 derived from MOF-74 and MOF-39 for *o*-xylene oxidation^[32]

MOF-74 也常被用来制备钴基复合金属氧化物。FENG 等^[33]通过 MOF-74 (Mn-Co-Ni) 前驱体的简单热解制备了多孔三金属氧化物催化剂 (MCNO)。MCNO 材料具有高的比表面积、规则的多孔结构和优异的还原性。将其与低温等离子体 (NTP) 技术耦合用于催化氧化甲苯, 表现出优异的协同效应, 与 NTP-MnO_x 体系相比具有更高的甲苯降解率和 CO₂ 选择性。

4 MOF-71 及其衍生的钴基化合物

4.1 MOF-71 的组成与制备

Co-MOF-71 的骨架符号为 [Co(bdc)(DMF)] (其中, bdc 为 1, 4-对苯二甲酸)。HAN 等^[14]首次制备出 MOF-71 和 Co-MOF-71, 其框架结构由共享角八面体 CoO₆ 链组成, 每条链由 4 个平行运行链组成。MOF-71 的合成方法以水热法为主, 首先将 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 和 bdc 溶解在 DMF 和乙醇混合溶剂中, 再转入反应釜中进行溶剂热反应, 最后将 Co-MOF-71 在空气气氛中焙烧制备出氧化钴催化剂^[32]。

4.2 MOF-71 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 的应用

MOF-71 常被用来作为牺牲模板, 在空气气氛下焙烧制备高性能的复合金属氧化物。HAN 等^[34]通过水热法制备了不同比例的 Co-Mn-MOF-71, 再通过热解制备出具有不同比例的 Co-Mn 复合金属氧化物。其中 Co₁Mn₁O_x 催化剂在甲苯氧化中表现出优异的低温活性, 远低于已报道文献中的温度。不同物质的量比的钴和锰可以明显改变 Co³⁺/Co²⁺ 和 Mn⁴⁺/Mnⁿ⁺ 的表面原子比。此外, Co₁Mn₁O_x 催化剂具有大量的表面化学吸附氧, 化学吸附氧作为补充晶格氧的活性氧物种, 大幅提升了甲苯的氧化效率。LI 等^[35]通过制备双金属 CoCe-MOFs 实现了钴在二氧化铈晶格中的异价取代。与水热法和浸渍法制备的 Co₃O₄/CeO₂ 相比, MOF-71 衍生的 CoCeO_x 催化效果更优, 通过催化剂表征分析, Co 和 Ce 相互的协同作用使得催化剂表面产生大量的氧空位, 从而实现了甲苯的高效氧化。ZHENG 等^[36]在合成 MOF-71 过程中同时添加钴盐和铈盐, 再通过原位热解制备了一种具有优异催化活性的新型 CeO₂/Co₃O₄ 催化剂, 并通过丙酮氧化反应对其催化性能进行了评价。CeO₂/Co₃O₄ 催化剂在丙酮氧化中表现出优异的活性和稳定性, 研究发现铈的加入有利于增大比表面积和提高低温还原性, 并显著提高了 Co³⁺/Co²⁺ 浓度比和表面活性氧的比例。

综上所述, 科研人员利用 MOFs 结构的多样性和可调节性, 已经制备了多种不同形貌结构、不同暴露晶面、不同组分的钴基化合物, 并用于催化氧化甲苯、丙酮、甲醛等 VOCs。表 1 总结了不同钴基化合物催化氧化 VOCs 的性能, 可以看出钴基 MOFs 相比于传统的钴基氧化物催化剂具有明显的优势。

5 催化氧化 VOCs 的反应因素

此外, 在催化氧化过程中, VOCs 的初始浓度、湿度、气体流速以及空速等反应条件, 对 Co-MOFs 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 同样起着重要的作用^[6], 其中空速和湿度的影响最大。

5.1 空速

催化剂的空速指的是单位时间内通过单位催化剂的反应物分子的量, 空速的大小往往和催化氧化反应器内填充的催化剂的用量、气体流速有关。更高的空速意味着更多的 VOCs 分子在单位时间内通过催化剂表面, 导致催化剂表面活性位点和 VOCs 分子接触的时间减少。XU 等^[21]制备了 ZIF-67 衍

生的 Cu/Co₃O₄ 催化剂,考察了催化剂在不同空速条件下 (20 000, 40 000, 120 000 mL·g⁻¹·h⁻¹) 对甲苯氧化降解性能的影响。结果表明,随着空速从 20 000 mL·g⁻¹·h⁻¹增加到 120 000 mL·g⁻¹·h⁻¹,甲苯氧化降解性能呈下降趋势。

表 1 不同 MOFs 衍生的钴基化合物用于催化氧化 VOCs
Table 1 Summary of cobalt-based catalysts derived from different MOFs for VOCs oxidation

MOFs 分类	催化剂	VOCs	质量浓度/(mg·m ⁻³)	空速/(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	θ ₉₀ /℃	参考文献
ZIF-67	Co ₃ O ₄ -400	甲苯	3 762	60 000	238.6	[16]
	400 nm Co ₃ O ₄	甲苯	45 144	21 000	259	[18]
	CeO ₂ @Co ₃ O ₄	甲苯	7 524	200 000	225	[20]
	CuO/Co ₃ O ₄	甲苯	3 762	200 000	229	[21]
	Co@NC	甲醛	376	800 000		[22]
	MnO _x /Co ₃ O ₄	甲苯	3 762	120 000	242	[23]
	Pt/CeCo _x	甲苯	3 762	60 000	135	[24]
	PtNPs@Co ₃ O ₄	甲苯	3 762	60 000	179	[25]
ZSA-1	八面体 Co ₃ O ₄	甲苯	3 762	20 000	245	[28]
	Co ₁ Cu ₁ O				215	[29]
MOF-74	3D Co ₃ O ₄	甲苯	3 762	60 000	248	[31]
	棒状 Co ₃ O ₄	邻二甲苯	376	120 000	270	[32]
	Mn-Co-Ni-O	甲苯	3 762	150 000		[33]
MOF-71	Co ₁ Mn ₁ O _x	甲苯	11 286	30 000	154	[34]
	CoCeO _x	甲苯	1 881	34 500	212	[35]
	CeO ₂ /Co ₃ O ₄	丙酮	2 257	18 600	180	[36]

5.2 湿 度

水是各行业排放的污染物中经常存在的副产物之一,也是 VOCs 催化氧化的产物之一。因此,VOCs 气体组分的湿度也是影响催化剂氧化降解 VOCs 效率的重要影响因素。通常,水蒸气的存在能够与 VOCs 分子竞争催化剂的吸附位点,导致 VOCs 难以充分氧化。XU 等^[21]研究发现,水蒸气对 ZIF-67 衍生的 Co₃O₄ 催化剂的甲苯氧化性能有着负面影响。当引入体积分数为 10%的水蒸气后,甲苯转化率和 CO₂选择性分别下降至 82%和 75%。LI 等^[35]通过高温煅烧 MOF-71 制备了 CoCeO_x 催化剂,并考察该催化剂在高湿度下对甲苯氧化性能的影响,结果发现 CoCeO_x 催化剂具有优异的耐水性,甲苯转化率和 CO₂ 选择性均无明显的下降。因此,设计具有高耐水性的催化剂是目前重点研究的方向。

6 催化氧化 VOCs 的机理

Co-MOFs 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 的机理可以分为 3 类:Eley-Rideal (E-R),Langmuir-Hinshelwood (L-H) 和 Mars-Van-Krevelen (MVK) 机理^[37-41]。其中,MVK 机理是 Co-MOFs 衍生的钴基化合物催化氧化 VOCs 中最常见的机理模型^[1]。MVK 机理又称氧化还原机理,在催化反应开始前,VOCs 分子被吸附在催化剂的表面孔道中,温度升高后,吸附的 VOCs 分子与催化剂表面的活性晶格氧发生反应生成 CO₂和 H₂O。与此同时,催化剂中的晶格氧被 VOCs 分子消耗而还原生成氧空位,随后,氧空位通过活化气相中的 O₂得到补充。在 MVK 机理中,晶格氧是催化氧化反应

的主要活性物种, 晶格氧的迁移率越强, 催化剂的活性越好。MA 等^[32]通过原位红外技术研究了邻二甲苯在 MOF-74 衍生的棒状 Co_3O_4 表面反应的机理, 并计算了 Co_3O_4 催化剂表面 2 种配位类型的晶格氧 (O_{2f} , O_{3f}) 的氧空位形成能 (图 4)。研究发现反应途径主要遵循 MVK 机制, 由于较低的氧空位形成能, 表面低配位的晶格氧物质 (O_{2f}) 作为主要活性位点更容易与反应物发生反应形成氧空位, 气态氧倾向于以更高的吸附能补充来自 O_{2f} 的氧空位。

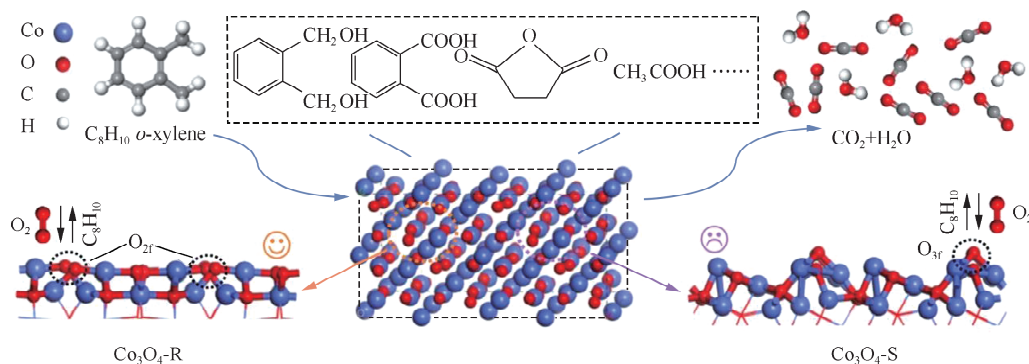


图 4 MOF 衍生的不同形状 Co_3O_4 催化氧化邻二甲苯的催化机理示意图^[32]

Fig.4 Schematic of the catalytic mechanism for the catalytic oxidation of *o*-xylene over MOF-derived Co_3O_4 with different shapes^[32]

7 结论与展望

Co-MOFs 衍生的钴基化合物用于催化氧化 VOCs 表现出优异的性能, 不同种类的 Co-MOFs 得到的钴基化合物在微观结构和活性中心等理化性质方面表现出明显差异。制备过程中控制反应条件可以调控催化剂理化性质, 因此, 选择合适的 MOFs 及其制备方法是构筑优异催化剂的关键。尽管 MOFs 衍生的钴基化合物在 VOCs 氧化降解方面取得了很大的进展, 但仍有很多工作值得进一步研究。

- 1) 探索 MOFs 衍生的氧化钴化合物在 VOCs 氧化中活性中心的作用以及反应机理;
- 2) 探索不同 MOFs 衍生的氧化钴化合物对 VOCs 气体吸附性能的影响, 并进一步探索吸附性能与催化性能之间的构效关系;
- 3) 探索 MOFs 衍生的氧化钴化合物如何负载单原子贵金属催化剂, 并用于催化氧化 VOCs;
- 4) 探索由 MOFs 制备多组分的钴基复合金属氧化物, 并探索多组分活性位点在 VOCs 氧化过程中的协同作用机制;
- 5) 利用 MOFs 衍生物优异的理化性质耦合其他氧化降解技术 (如低温等离子体、光催化、电催化), 进一步提升室温下 VOCs 的降解效率, 并探索耦合技术间的协同作用机制。

参考文献:

- [1] CHEN X, YU S N, LIU W, et al. Recent advance on cobalt-based oxide catalyst for the catalytic removal of volatile organic compounds: a review[J]. Resources Chemicals and Materials, 2022, 1(1): 27-46.
- [2] WU P, JIN X J, QIU Y C, et al. Recent progress of thermocatalytic and photo/thermocatalytic oxidation for VOCs purification over manganese-based oxide catalysts [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55 (8): 4268-4286.
- [3] LI Y F, CHEN T Y, ZHAO S Q, et al. Engineering cobalt oxide with coexisting cobalt defects and oxygen vacancies

- for enhanced catalytic oxidation of toluene[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(9): 4906-4917.
- [4] 杨利娟. 我国工业源 VOCs 排放时空分布特征与控制策略研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] 黄薇薇. 我国工业源挥发性有机化合物排放特征及其控制技术评估研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [6] LI S J, DANG X Q, YU X, et al. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124275.
- [7] 雷娟. Co-MOF 为前驱体制备的钴基金属氧化物及其甲苯催化氧化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [8] 吴祖良, 林建翔, 韩竞一, 等. V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂用于对二甲苯氧化去除实验研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(6): 42-47.
- [9] REN Q M, FENG Z T, MO S P, et al. 1D- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , 3D- Co_3O_4 for catalytic oxidation of toluene[J]. Catalysis Today, 2019, 332: 160-167.
- [10] YANG W H, SU Z A, XU Z H, et al. Comparative study of α -, β -, γ - and δ - MnO_2 on toluene oxidation: oxygen vacancies and reaction intermediates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118150.
- [11] SU Z A, YANG W H, WANG C Z, et al. Roles of oxygen vacancies in the bulk and surface of CeO_2 for toluene catalytic combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 12684-12692.
- [12] 刘照, 程丽军, 胡鑫, 等. 钴基催化剂催化燃烧 VOCs 的研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(7): 36-39, 44.
- [13] 任秀秀, 夏凌云, 梁梦迪, 等. UiO-66 及其官能化改性材料对 C6 烷烃吸附性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 50-58.
- [14] HAN W G, HUANG X S, LU G X, et al. Research progresses in the preparation of Co-based catalyst derived from Co-MOFs and application in the catalytic oxidation reaction[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2019, 23(2): 64-89.
- [15] DUAN C X, YU Y, HU H. Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis[J]. Green Energy & Environment, 2022, 7(1): 3-15.
- [16] CHEN K, BAI S L, LI H Y, et al. The Co_3O_4 catalyst derived from ZIF-67 and their catalytic performance of toluene[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 599: 117614.
- [17] LI X Y, JIANG Q Q, DOU S, et al. ZIF-67-derived Co-NC@CoP-NC nanopolyhedra as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(41): 15836-15840.
- [18] ZHAO J H, TANG Z C, DONG F, et al. Controlled porous hollow Co_3O_4 polyhedral nanocages derived from metal-organic frameworks (MOFs) for toluene catalytic oxidation[J]. Molecular Catalysis, 2019, 463: 77-86.
- [19] 陈辉荣. MOFs 衍生的三维多级孔钴基纳米材料的制备及其催化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [20] FANG W, CHEN J H, ZHOU X Y, et al. Zeolitic imidazolate framework-67-derived CeO_2 @ Co_3O_4 core-shell microspheres with enhanced catalytic activity toward toluene oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(22): 10328-10337.
- [21] XU W J, CHEN X, CHEN J, et al. Bimetal oxide CuO/Co_3O_4 derived from Cu ions partly-substituted framework of ZIF-67 for toluene catalytic oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123869.
- [22] ZHU D D, HUANG Y, CAO J J, et al. Cobalt nanoparticles encapsulated in porous nitrogen-doped carbon: oxygen activation and efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258: 117981.
- [23] HAN D W, MA X Y, YANG X Q, et al. Metal organic framework-templated fabrication of exposed surface defect-enriched Co_3O_4 catalysts for efficient toluene oxidation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 603: 695-705.
- [24] SUN H, YU X L, GUO Y C, et al. Achieving efficient toluene oxidation over metal-organic framework-derived Pt/ CeO_2 - Co_3O_4 catalyst[J]. Applied Surface Science, 2022, 591: 153225.
- [25] XIAO M L, YU X L, GUO Y C, et al. Boosting toluene combustion by tuning electronic metal-support interactions in in situ grown Pt@ Co_3O_4 catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(2): 1376-1385.
- [26] WANG S, ZHAO T T, LI G H, et al. From metal-organic squares to porous zeolite-like supramolecular assemblies

- [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(51): 18038-18041.
- [27] LEI J, WANG S, LI J P. Mesoporous Co_3O_4 derived from Co-MOFs with different morphologies and ligands for toluene catalytic oxidation[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 220: 115654.
- [28] LEI J A, WANG S A, LI J P. Mesoporous Co_3O_4 derived from facile calcination of octahedral Co-MOFs for toluene catalytic oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(13): 5583-5590.
- [29] LEI J, WANG S, LI J P, et al. Different effect of Y (Y=Cu, Mn, Fe, Ni) doping on Co_3O_4 derived from Co-MOF for toluene catalytic destruction[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 251: 117436.
- [30] KIM H, HONG C S. MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification[J]. CrystEngComm, 2021, 23(6): 1377-1387.
- [31] ZHONG J P, ZENG Y K, YIN Z, et al. Controllable transformation from 1D Co-MOF-74 to 3D CoCO_3 and Co_3O_4 with ligand recovery and tunable morphologies: the assembly process and boosting VOC degradation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(11): 6890-6897.
- [32] MA Y, WANG L A, MA J Z, et al. Investigation into the enhanced catalytic oxidation of *o*-xylene over MOF-derived Co_3O_4 with different shapes: the role of surface twofold-coordinate lattice oxygen (O_{2f}) [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(11): 6614-6625.
- [33] FENG X B, CHEN C W, HE C, et al. Non-thermal plasma coupled with MOF-74 derived Mn-Co-Ni-O porous composite oxide for toluene efficient degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121143.
- [34] HAN W G, DONG F, HAN W L, et al. Fabrication of homogeneous and highly dispersed CoMn catalysts for outstanding low temperature catalytic oxidation performance [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43 (32): 12846-12857.
- [35] LI Y X, HAN W, WANG R X, et al. Performance of an aliovalent-substituted CoCeO_x catalyst from bimetallic MOF for VOC oxidation in air[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 275: 119121.
- [36] ZHENG Y F, ZHAO Q, SHAN C P, et al. Enhanced acetone oxidation over the $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst derived from metal-organic frameworks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(25): 28139-28147.
- [37] ZHANG C L, LI J, XU J C, et al. Lattice compressive strain of Co_3O_4 induced by synthetic solvents promotes efficient oxidation of benzene at low temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(4): 5229-5241.
- [38] ZHANG W D, VALVERDE J L, GIROIR-FENDLER A. Co_3O_4 -based catalysts for propane total oxidation: a state-of-the-art minireview[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 337: 122908.
- [39] GEORGIU Y, SMYRNIOTI M, IOANNIDES T. Co_3O_4 catalysts for complete toluene oxidation: review including meta-analysis of catalyst activity data[J]. Catalysts, 2023, 13(11): 1454.
- [40] LI S W, LIN Y Z, LIU G, et al. Research status of volatile organic compound (VOC) removal technology and prospect of new strategies: a review[J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2023, 25(4): 727-740.
- [41] WANG D T, YUAN C, YANG C M, et al. Recent advances in catalytic removal volatile organic compounds over metal-organic framework-derived catalysts: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124765.

(责任编辑:李艳,周安迪)