

文章编号:1006-396X(2022)05-0012-13

投稿网址:http://journal.lnpu.edu.cn

钴基催化剂的合成及其活化过一硫酸盐的研究进展

吕 玉^{1,2}, 王晓宁¹, 吴张雄¹

(1. 苏州大学 材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 钴基催化剂活化过一硫酸盐(PMS)具有催化活性高、操作简便、易回收和成本较低等优点,因此近年来在高级氧化技术领域备受关注。综述了钴基催化剂的典型合成方法,包括固相法、气相法和液相法等;介绍了用于活化PMS的钴基催化剂的类型,包括具有特殊形貌的钴氧化物、负载型钴氧化物和钴基复合金属氧化物;阐述了钴基催化剂活化PMS在环境修复中降解有机染料、内分泌干扰物以及药物和个人护理品的研究进展;总结了目前钴基催化剂活化PMS存在的一些不足,并对该领域今后的研究提出了展望。

关键词: 钴基催化剂; 合成方法; 多相催化; 过一硫酸盐活化; 环境修复

中图分类号: TQ426 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1006-396X.2022.05.002

Research Progress in Synthesis of Cobalt-Based Catalysts and Peroxymonosulfate Activation

Lü Yu^{1,2}, Wang Xiaoning¹, Wu Zhangxiong¹

(1.College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou Jiangsu 215123, China;
2.School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150090, China)

Abstract: The activation of peroxymonosulfate (PMS) by cobalt-based catalysts has the advantages of high catalytic activity, simple operation, easy recyclability, and low cost. Hence, it has attracted much attention in the field of advanced oxidation processes in recent years. This paper reviewed typical methods for the synthesis of cobalt-based catalysts, including solid phase, gas phase, and liquid phase methods. Several types of cobalt-based catalysts for PMS activation, including cobalt oxides with special morphologies, supported cobalt catalysts, and cobalt-based composite metal oxides, were summarized. The applications of these cobalt-based catalysts in environmental remediation via PMS activation were also elaborated, such as the degradation of organic dyes, endocrine-disrupting chemicals, and pharmaceutical and personal care products. Finally, the current shortcomings of cobalt-based catalysts in PMS activation were summarized, and some future research directions in this area were proposed.

Keywords: Cobalt-based catalyst; Synthesis; Heterogeneous catalysis; Peroxymonosulfate activation; Environmental remediation

随着工业化和城市化的迅速发展,环境污染问题日益严重,给生态环境和人类健康造成了极大威胁。对传统市政污水处理系统难以降解的有机污染物,目前较为广泛的处理方法是高级氧化技术(AOPs)。AOPs主要包括芬顿氧化^[1]、臭氧催化氧化^[2]、光催化氧化^[3]和过硫酸盐活化氧化^[4]等。芬顿氧化、臭氧催化氧化和光催化氧化等在处理污水过

程中会产生具有高活性和高氧化还原电位的羟基自由基(HO^\bullet),几乎能够无选择性地氧化各类有机污染物。过硫酸盐,包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS),经活化可产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$),与 HO^\bullet 相比, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 具有相当的氧化还原电位(2.5~3.1 eV)、更长的半衰期(30~40 μs)以及更好的选择性^[5]。此外,PMS的分子结构不对称,较

收稿日期:2022-08-31 修回日期:2022-09-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21906111、21875153)。

作者简介:吕玉(1999-),女,硕士研究生,从事钴基催化剂的合成与应用方面的研究;E-mail:ly13041427529@163.com。

通信联系人:吴张雄(1984-),男,博士,教授,博士生导师,从事纳米多孔材料的可控制备及其多相催化应用方面的研究;
E-mail:zhangwu@suda.edu.cn。

PDS更易被活化,因而近年来基于PMS活化的AOPs受到了广泛关注^[6]。

PMS活化方式主要分为两种:均相活化(利用过渡金属离子、热、光、超声和碱等进行的活化)和多相活化(固体催化剂主导的活化)^[7]。均相活化存在一定的局限性,金属离子难以回收利用,能耗较大,在技术和经济上有很大的提升空间。此外,在高质量浓度有机废水的处理中,均相活化需要的PMS质量浓度和活化剂质量浓度较高。因此,PMS和活化剂在废水中的残余极有可能会引起二次污染;过渡金属离子对溶液pH要求较高,在碱性溶液中容易生成氢氧化物沉淀,从而降低催化剂的催化效果^[8]。与均相活化相比,多相活化具有持久性好、无二次污染、环境友好且易于操作等优点,因此近年来受到更多的关注。多相活化高度依赖界面,固相界面传质效率相比均相活化较低,活性位点暴露不足。因此,制备高效且稳定的催化剂,是进一步提高其活化效率的关键。

在PMS的多相催化活化中,钴基催化剂因其简单易得和催化活性高等特点而备受研究者们的青睐。因此,本文对近年来钴基催化剂的合成方法、用于活化PMS的钴基催化剂的类型及其在环境修复中的应用等方面的研究进行了总结分析,并对今后可能的研究方向进行了展望。

1 钴基催化剂的合成

根据合成过程中反应体系的状态,将钴基催化剂的合成方法分为固相法、气相法、液相法等。

1.1 固相法

固相法是以固态物质为前驱体制备材料的方法,制备钴基催化剂常用的固相法为热分解法。采用热分解法制备钴基催化剂的前驱体通常通过无机或有机盐的溶液来制备,之后将前驱体在空气或惰性气氛下加热便可合成钴基催化剂^[9]。传统热分解法制备的 Co_3O_4 纳米材料容易团聚,利用有机配体可以有效改善这一问题。R.Y.Zou等^[10]将精氨酸与含钴前驱体混合加热,精氨酸在热分解过程中产生气体,使纳米材料更加松散,增大孔隙率和比表面积。

基于金属有机框架(MOFs)热分解合成的材料具有丰富的孔隙,而且可以通过控制MOFs的热分解条件来调节材料的最终组分。Y.Y.Lü等^[11]将钴基金属-有机框架(Co-MOF)在可控气氛下热分解,成功制备了多孔Co/C复合纳米材料。结果表明,MOF前驱体热分解的气氛和温度是调控多孔Co/C复合纳米材料中铁磁性金属纳米粒子和碳基底形

成的关键因素。D.D.Tuan等^[12]利用钴基MOFs成功制备了中空多孔 Co_3O_4 纳米盒(PCNB),其示意图如图1所示。由图1可知,首先通过表面活性剂辅助策略制备了立方形貌的Co-MOF前驱体,然后用单宁酸化学蚀刻形成中空结构,最后通过煅烧转化为中空多孔 Co_3O_4 纳米盒。此外,D.Tomar等^[13]在乙二醇中回流金属盐制备了乙醇酸Co-Fe盐前驱体,将乙醇酸Co-Fe盐前驱体进行热分解,合成了 CoFe_2O_4 纳米颗粒;通过调控乙醇酸Co-Fe盐前驱体的合成温度和乙二醇的用量可以控制 CoFe_2O_4 纳米颗粒的形貌;当乙醇酸Co-Fe盐前驱体的合成温度从 160°C 升高到 220°C 时, CoFe_2O_4 纳米颗粒从纳米棒转变为六边形;保持合成温度(220°C)恒定,增加乙二醇的用量, CoFe_2O_4 纳米颗粒可由六边形转变为八面体形。

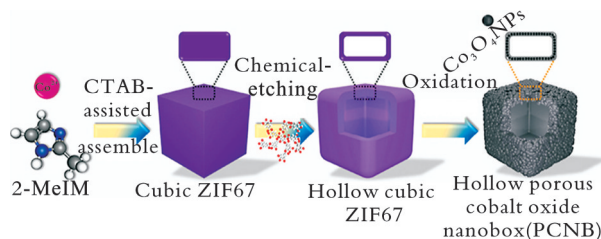


图1 利用钴基MOFs制备中空多孔 Co_3O_4 纳米盒的示意图

Fig.1 Schematic illustration of hollow porous Co_3O_4 nanoboxes prepared using cobalt-based MOFs

1.2 气相法

气相法首先将含钴的化合物转变为气体或气溶胶状态,然后通过一系列化学反应最终得到钴基催化剂。常见的气相法包括化学气相沉积法和喷雾热分解法。

1.2.1 化学气相沉积法 化学气相沉积法是气态或蒸气态的钴化合物参与化学反应,并将所得产物冷却结晶,从而合成所需材料的方法。

G.MirMoghtadaei等^[14]以 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 为前驱体,采用气溶胶辅助金属有机化学气相沉积法制备了碳化硅负载的钴氧化物催化剂。在该方法中,将金属前驱体溶解到有机溶剂中,通过气溶胶发生器形成前驱体喷雾,然后将所形成的喷雾带到温度可控的反应室,加热后溶剂被蒸发,前驱体分子被解离,再通过化学反应沉积在底物上。沉积温度影响钴元素最终在基底上的氧化价态,从而影响其催化性能。

E.K.Achraf等^[15]采用脉冲喷雾蒸发化学气相沉积合成技术,在较低的沉积温度(350°C)下合成了低铜负载量的 CoCuO_x 薄膜催化剂,合成的催化剂薄膜均匀、连续、多孔,呈开放状。C.Maccato等^[16]通过等离子体辅助化学气相沉积(PE-CVD)和射频

溅射法,在多孔泡沫 Ni 上负载了纯 Co_3O_4 基催化剂和含 Fe_2O_3 的 Co_3O_4 基催化剂。

1.2.2 喷雾热分解法 喷雾热分解法是指将钴盐溶液以雾状喷入高温气氛中进行热分解,最后经过煅烧得到最终产物的方法。

N.Shatrova 等^[17]在温度为 $800\sim 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,采用超声波喷雾热分解法制备了具有纳米结构的 Co_3O_4 微球,热解温度对 Co_3O_4 微球的形貌结构具有较大的影响。Y.Li 等^[18]采用超声波喷雾热分解法合成了 Co_3O_4 颗粒,并研究了前驱体类型对 Co_3O_4 颗粒的形貌、微观结构的影响。结果表明,当分别以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CoCl_2 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体时,采用超声波喷雾热分解法可得到干梅状、多孔状和榴莲状的 Co_3O_4 颗粒,结果如图 2 所示。R.Kim 等^[19]利用超声波喷雾热分解得到了金属离子包覆的氧化石墨烯(GO),然后进行热处理,合成了具有折叠非均匀界面的 Co_3O_4 纳米片,所合成的 Co_3O_4 纳米片具有多级结构、大比表面积和高孔隙率。H.Han 等^[20]采用超声波喷雾热分解法在还原氧化石墨烯(RGO)载体上负载了 Co_3O_4 纳米颗粒,结果表明 Co_3O_4 纳米颗粒在折叠的 RGO 上表现出高的分散性。

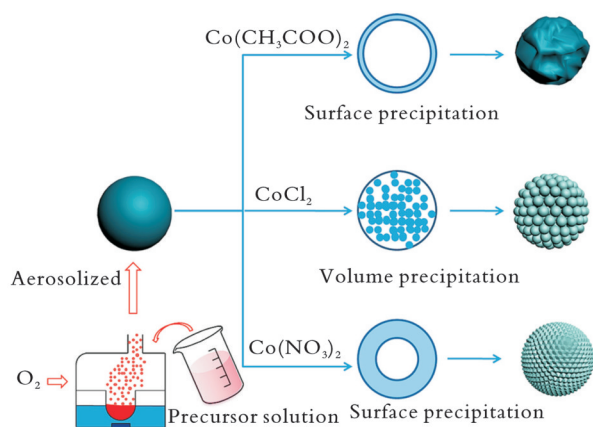


图 2 超声波喷雾热分解法合成干梅状、多孔状和榴莲状 Co_3O_4 颗粒示意图

Fig.2 Schematic illustration of the synthetic process of dried plum-like, porous, and durian-like microsphere morphology Co_3O_4 particles via ultrasonic spray pyrolysis

此外,火焰喷雾热分解法也是一种快速、简便的气相合成方法,可以通过改变金属前驱体的物质的量比来调控合成产物的特征,从而改变其性能。J.Horlyck 等^[21]利用火焰喷雾热分解法制备了一系列 Co/Al 催化剂,并通过改变 Co 与 Al 物质的量比来调节金属(Co)与载体(Al_2O_3)之间的相互作用,进而调控催化剂的催化性能。结果表明,CoAl₂O₄ 尖晶石的形成会降低催化剂的活性,而 Co 与 Al 物

质的量比的增加会导致可还原 Co 物种的形成,增强催化剂的催化活性;当 Co 摩尔分数过高(大于 50%)时,催化剂会由于结焦而快速失活。

1.3 液相法

液相法是指在液相环境中,通过调节反应条件来控制晶体的成核和生长过程,从而控制颗粒的形貌结构和化学组成的方法。液相法主要包括化学沉淀法、水热法与溶剂热法。

1.3.1 化学沉淀法 化学沉淀法可以分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。

采用直接沉淀法合成钴基催化剂时,在含有钴阳离子的溶液中加入沉淀剂,会生成难溶或不溶产物。在直接沉淀法中,沉淀剂的种类及浓度对产物的理化性能具有很大的影响。A.K.M.Ullah 等^[22]以不同浓度的 NaOH 和 NH_4OH 为沉淀剂合成了 Co_3O_4 纳米颗粒,并研究了不同的沉淀剂及其浓度对 Co_3O_4 纳米颗粒形貌的影响。结果表明,低浓度 NaOH 合成的 Co_3O_4 纳米颗粒粒径为 $20.0\sim 30.0\text{ nm}$,颗粒的团聚程度较小且分布均匀,而高浓度 NaOH 合成的 Co_3O_4 纳米颗粒则由不同形状和尺寸的纳米颗粒团聚组成;低浓度 NH_4OH 合成的 Co_3O_4 纳米颗粒没有特定形状,而高浓度 NH_4OH 合成的 Co_3O_4 纳米颗粒则是均匀的球形颗粒,粒径为 $30.0\sim 40.0\text{ nm}$ 。

采用共沉淀法合成钴基催化剂时,可以同时沉积多种金属离子,合成二元或多元金属氧化物。A.K.Worku 等^[23]采用共沉淀法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 复合氧化物,该氧化物呈现出一种聚集的针状结构,平均粒径为 $2.2\sim 5.9\text{ nm}$ 。S.Thambidurai 等^[24]采用简单的共沉淀法合成了氧化锌-氧化钴纳米复合氧化物($\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$),该氧化物呈现出由纳米颗粒和纳米棒组合而成的复合纳米结构,可通过改变前驱体浓度来调节其结构。

采用均匀沉淀法合成钴基催化剂时,金属离子通过化学反应缓慢地释放到溶液中。因此,离子之间不会立即发生沉淀反应,可以克服由于直接加入沉淀剂所引起的局部不均匀的缺点。X.B.Ji 等^[25]采用均匀沉淀法和水热法合成了半径为 $40\sim 60\text{ nm}$ 的球形 Co_3O_4 纳米颗粒,并负载了粒径为 $2.0\sim 5.0\text{ nm}$ 的银纳米颗粒。具体方法:将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 溶解,然后逐渐加入氨溶液调节溶液的 pH,使其形成均匀溶液;之后,前驱体溶液在水热过程中逐渐沉淀,最后煅烧得到 Ag/ Co_3O_4 催化剂。

1.3.2 水热法与溶剂热法 水热法(或溶剂热法)是指在密闭容器中,以水(或有机溶剂)为反应介质,对反应体系加热和加压,使通常难溶或不溶的物质

溶解并重结晶,从而制得目标材料的方法。

水热法可以通过改变合成条件(水热温度、水热时间和pH等)或加入其他物质(表面活性剂和稳定剂等)获得具有特殊形貌结构的钴氧化物。W. Guo等^[26]采用简单的水热法,通过调节溶液中尿素的用量,合成了带状、菊花状和羽毛状等不同形貌的 Co_3O_4 纳米材料,结果如图3所示。N.K.Yetim等^[27]将尿素、聚乙烯吡咯烷酮、乙二醇和氢氧化钠等4种稳定剂分别加入钴前驱体溶液中,采用水热法合成了纳米片状、罂粟花状、三叶草状和纳米球状的 Co_3O_4 纳米材料,研究了4种稳定剂对 Co_3O_4 纳米材料的尺寸、形状、化学性质和磁性性能的影响。利用水热法还可以合成负载型的 Co_3O_4 纳米材料。例如,H.F.Zhang等^[28]通过调节反应溶液中 NH_4F 与钴盐的物质的量比,在碳布上原位合成了具有不同形态(纳米片、纳米线、纳米线团簇、类似菱形的厚圆形纳米片)和尺寸的 Co_3O_4 纳米材料。此外,水热法合成工艺简单、廉价、环保,也常用于合成钴基复合金属氧化物。S.S.Li等^[29]将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热处理3 h,然后在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中煅烧3 h,成功合成了由大量多孔纳米针组成的Fe掺杂的 Co_3O_4 氧化物,该氧化物呈独特的类似海胆的三维结构。

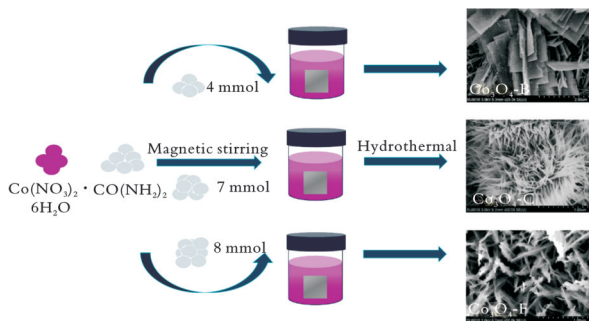


图3 水热法合成不同形貌的 Co_3O_4 纳米材料的示意图

Fig.3 Schematic illustration of the synthetic process of Co_3O_4 with different morphologies by the hydrothermal method

溶剂热法与水热法类似,不同的是溶剂热法采用有机溶剂作为反应介质,利用溶剂的不同特性(如黏度、沸点和前驱体的溶解度等)来调节反应过程中纳米结构的成核和生长情况。M.O.Abdel-Salam等^[30]以乙醇为溶剂,采用溶剂热法合成了均匀且固定在功能化多壁碳纳米管(fMWCNTs)上的磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ 纳米颗粒(NPs),球形 CoFe_2O_4 和Ag NPs能够稳定地锚定在fMWCNTs的圆柱形结构上。M.G.Siahroudi等^[31]分别以水、乙二醇以及水-乙二醇为溶剂,将乙酸钴前驱体在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热/溶

剂热反应18 h,分别合成了以纳米管、聚集的小纳米颗粒和多级孔形式存在的 Co_3O_4 ,并负载在纳米石墨片上。H.Y.Chen等^[32]首先在甘油和水的混合溶液中通过溶剂热法制备钴锌前驱体,然后在空气中直接煅烧前驱体,得到多孔层状的新型 ZnCo_2O_4 立方体(ZnCo_2O_4 QCs)。 ZnCo_2O_4 QCs由大量平均粒径约为8 nm的纳米颗粒组成,具有大的比表面积。

1.3.3 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法是前驱体经水解、缩合反应在溶液中形成溶胶体系,之后经陈化形成具有网络结构的凝胶,凝胶经过干燥、烧结制备出最终产物的方法。

溶胶-凝胶法具有反应温度低、操作方便及合成产物尺寸小等优点。G.I.Priyadharsini等^[33]以尿素为沉淀剂,采用溶胶-凝胶法合成了 Co_3O_4 纳米颗粒,颗粒粒径在13~15 nm。Z.J.Zhi等^[34]采用简单的溶胶-凝胶法合成了磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 复合催化剂,该催化剂结构不规则,表面有大量微孔, CoFe_2O_4 纳米颗粒能均匀地分散在生物炭(BC)表面上。

溶胶-凝胶法还用于合成石墨烯负载的钴氧化物。E.A.Trusova等^[35]采用溶胶-凝胶法和声化学技术相结合的方法,合成了石墨烯和 Co_3O_4 的纳米复合材料,其粒径为40~130 nm。在合成过程中,将N,N-二甲基苯丙胺(DMOA)作为纳米反应器,石墨烯和含金属的溶胶颗粒相互作用形成了范德瓦尔斯体系。结果表明,DMOA在实验初始发挥溶剂和纳米碳颗粒稳定剂的作用,之后在石墨烯薄片和金属溶胶的凝胶杂化结构的形成中发挥了模板的作用。A.G.Darwish等^[36]以柠檬酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 复合材料,结果表明RGO呈褶皱片状结构, Co_3O_4 纳米颗粒很好地分散在RGO片上。

溶胶-凝胶法反应时间较长,而微波辅助合成反应时间较短,因此可以将二者结合起来合成纳米材料。H.Phukhaotong等^[37]采用微波辅助溶胶-凝胶法合成了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 复合颗粒。结果表明, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 复合颗粒纯度高、无杂质,粒径为0.5~2.0 μm 。

溶胶-凝胶法难以控制前驱体的反应速率,没有模板或表面活性剂的加入很难获得窄孔径分布的介孔结构。X.Li等^[38]采用软模板结合溶胶-凝胶法成功制备了一系列虫孔状介孔 MnCoO_x 催化剂,该催化剂具有高的比表面积,其值高达208 m^2/g 。

1.3.4 微乳液法 微乳液法是指在表面活性剂的作用下将两种或两种以上互不相溶的溶剂混合,使其形成乳液,之后在微泡中经过成型、成长、再聚

结等过程,最后经热处理得到单分散性较好的均匀纳米粒子的方法。

水油微乳液法广泛用于纳米球、纳米棒和纳米针等纳米材料的可控合成。水油微乳液法的反应被限制在微乳液液滴内,可通过改变水/表面活性剂的体积比来调控微乳液液滴的尺寸,从而合成不同尺寸的纳米颗粒。Y. T. Chen 等^[39]采用水油微乳液法结合水热法有效合成了形状均匀且粒径分别约为 27.97、42.88、48.99 nm 的 Co_3O_4 球形纳米颗粒。Y. Yu 等^[40]以 TritonX-100 为表面活性剂、异丙醇为助表面活性剂、环己烷为油相,采用反向微乳液法合成了具有高比表面积的 Al_2O_3 支撑的钴氧化物和碳化物。M. Akbari 等^[41]以氯仿为油相、十二烷基硫酸钠为阴离子表面活性剂、1-丁醇为助表面活性剂,采用油包水微乳液法合成了 Fe-Co-Mn-K/MgO 催化剂。

1.4 其他方法

除了上述方法,模板法也是合成钴基催化剂的一种常用方法。模板法是指采用具有一定形貌和微纳结构的材料为模板,将前驱体灌入模板或与模板进行共组装,前驱体转化为目标产物,移去模板便得到目标材料的方法。

硬模板法常用于制备介孔纳米材料。N. Prakash 等^[42]以介孔二氧化硅(M41)为模板合成了 Co_3O_4 纳米材料,所合成的 M41/ $m\text{-Co}_3\text{O}_4$ 一维纳米结构的比表面积为 $88 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径为 2~15 nm。J. Deng 等^[43]以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为钴源,以 SBA-15 或 KIT-6 为模板合成了有序介孔 Co_3O_4 ,有序介孔 Co_3O_4 具有大比表面积、高孔隙率、高 $n(\text{Co}^{2+})/n(\text{Co}^{3+})$ 和高密度表面活性位点等多种特性。

软模板法具有易于操作和容易放大等优点,而硬模板可以赋予产物特定的结构,鉴于两种方法的优点,双模板法也逐渐被应用于钴基催化剂的合成。C. Liu 等^[44]采用双模板纳米铸造技术,分别以溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)和硅酸盐为软模板和硬模板,合成了高度分散在 RGO 纳米片上的 Co_3O_4 纳米颗粒,颗粒粒径均小于 10 nm。在合成过程中,CTAB 软模板可以为 Co_3O_4 纳米颗粒提供成核位点,而硅酸盐硬模板可以使 Co_3O_4 纳米颗粒独立生长并限制其纳米尺寸。

2 钴基催化剂活化 PMS 的原理及催化剂类型

2.1 钴基催化剂活化 PMS 的原理

PMS 主要以白色固体粉末的形式存在,实验中常用的化合物为 Oxone($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$),

其水溶液呈酸性,其活性成分 HSO_5^- 的分子结构示意图如图 4 所示。钴基催化剂活化 PMS 的机理一般可以分为自由基氧化路径和非自由基氧化路径。其中,自由基氧化路径主要为打断 HSO_5^- 结构中 O—O,生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 HO^\cdot ,而非自由基氧化路径主要是催化 PMS 生成单线态氧($^1\text{O}_2$)或催化剂介导的直接电子转移。

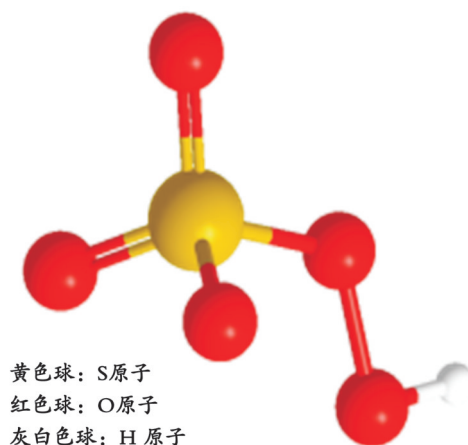


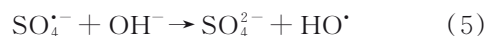
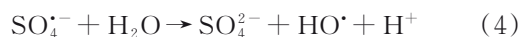
图 4 HSO_5^- 的分子结构示意图

Fig.4 The molecular structure of HSO_5^-

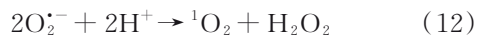
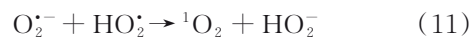
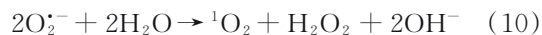
自由基氧化路径:钴基催化剂主要由 $\equiv\text{Co}^{3+}$ 和 $\equiv\text{Co}^{2+}$ 组成,低价态的 $\equiv\text{Co}^{2+}$ 可以作为电子供体使 PMS 中的 O—O 断裂,生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 HO^\cdot ,同时 $\equiv\text{Co}^{2+}$ 被氧化为 $\equiv\text{Co}^{3+}$,随后 $\equiv\text{Co}^{3+}$ 进一步与 HSO_5^- 反应生成 $\equiv\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$,实现 $\equiv\text{Co}^{2+}$ 和 $\equiv\text{Co}^{3+}$ 的循环,反应式如式(1)~(3)所示^[45-47]。



同时,生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也可以进一步与 H_2O 和 OH^- 反应生成 HO^\cdot ,反应式如式(4)~(5)所示。

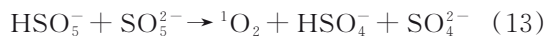


非自由基氧化路径: $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 可以通过与水反应生成 $^1\text{O}_2$, $^1\text{O}_2$ 也可来自超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的重组或氧化, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 可以通过 $\equiv\text{Co}^{3+}$ 与 H_2O_2 反应生成,反应式如式(6)~(12)^[48-49]所示。



同时, $^1\text{O}_2$ 也可以通过 PMS 缓慢自分解产生,如

式(13)^[48-49]所示。此外,单原子钴催化剂可选择性诱导生成¹O₂:首先PMS经电子转移生成SO₅^{•-},之后SO₅^{•-}自分解生成¹O₂,反应式如式(14)^[50]所示。



钴氧化物在活化PMS的过程中具有很好的本征活性,但纳米颗粒固有的高表面能使其在反应过程中容易团聚,导致活性位点暴露不足,催化活性降低,且金属离子浸出问题也有待改善。为了克服这些问题,研究者们制备了多种具有不同形貌的Co₃O₄纳米材料,如纳米纤维^[45]、纳米花^[46]、纳米片^[51]等,使得到的氧化钴纳米材料具有更高的比表面积和孔隙率,从而具有更好的催化性能^[43]。同时,研究人员还合成了各种负载型的钴基催化剂,即将Co分散或锚定在不同的载体(如MOFs^[52]、活性炭^[53]、石墨烯^[54]等)上,利用金属物种与载体之间的强相互作用,有效地减少了颗粒的团聚,降低了金属离子渗出;通过与其他过渡金属复合形成双金属氧化物,利用不同金属之间的电子转移提高了催化活性。

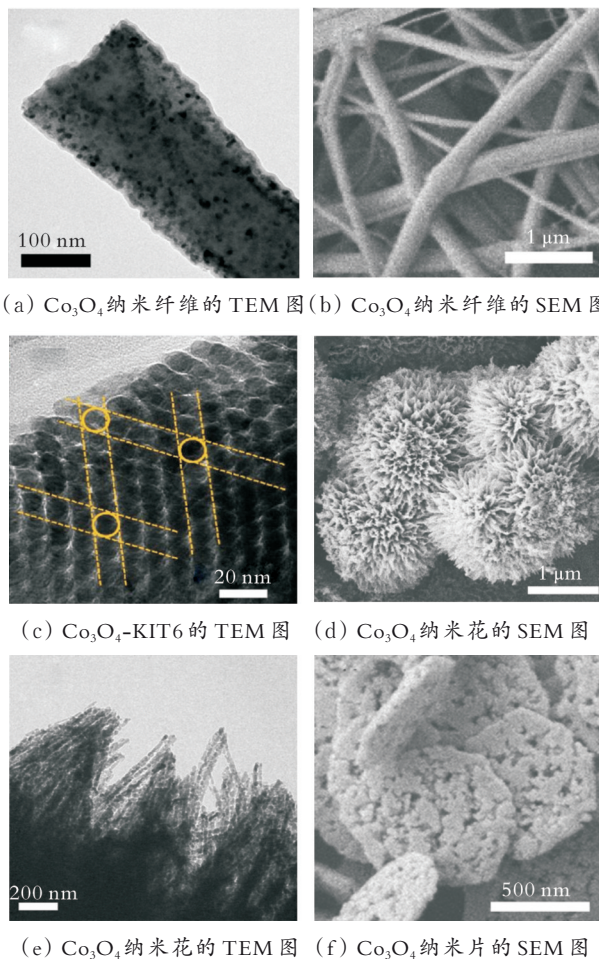
2.2 具有特殊形貌的钴氧化物活化PMS

一维纳米纤维可充分暴露活性位点。M.C.Li等^[45]利用静电纺丝技术制备了一种独特的由超细Co₃O₄颗粒组成的Co₃O₄纳米纤维(见图5(a-b))。与高度聚集的商业Co₃O₄纳米颗粒相比,纤维状的Co₃O₄颗粒避免了Co₃O₄颗粒的严重聚集,具有更大的比表面积和更高的孔隙率,因此对PMS活化具有更高的催化活性。

有序介孔的纳米材料具有高比表面积和孔隙率,因此其催化活性良好。Y.Y.Ma等^[55]利用KIT-6模板合成了三维有序介孔Co₃O₄(3DOM-Co₃O₄)(见图5(c)),将3DOM-Co₃O₄用于PMS活化,可以快速去除雷尼替丁(RAN);3DOM-Co₃O₄在7 min内对RAN的去除效率为99.2%,RAN矿化率为63.7%。J.Deng等^[43]以SBA-15或KIT-6为模板合成了有序介孔Co₃O₄,结果表明该催化剂对PMS具有良好的催化性能和优异的可重复使用性;对所制备样品与传统Co₃O₄纳米颗粒活化PMS的效率进行了比较,结果表明在3种不同的Co₃O₄催化剂中,以KIT-6为模板合成的Co₃O₄纳米颗粒活化PMS的效果最好。

静电纺丝技术和模板法需要较复杂的实验步骤和试剂,因此研究者提出了通过简单的水热法与直接煅烧法合成特殊形貌的Co₃O₄纳米材料。W.C.Yun等^[46]采用水热法合成了Co₃O₄纳米花(见图5(d-e)),其花瓣呈针状,由大量离散的细Co₃O₄颗粒组成,该Co₃O₄纳米花具有更大的比表面积和更

高的孔隙率。Co₃O₄纳米花对活化PMS降解扑热息痛的催化活性显著高于商业Co₃O₄纳米颗粒。D.D.Tuan等^[51]通过Co与三巯基三嗪(TMT)配位制备了Co-TMT前驱体,前驱体煅烧后得到多孔Co₃O₄纳米片(见图5(f))。结果表明,该多孔Co₃O₄纳米片具有与商业Co₃O₄纳米颗粒不同的表面性质和结构性质;具有比商业Co₃O₄纳米颗粒更高的PMS活化性能,能够快速降解水中的磺基水杨酸。



(a) Co₃O₄纳米纤维的TEM图 (b) Co₃O₄纳米纤维的SEM图

(c) Co₃O₄-KIT6的TEM图 (d) Co₃O₄纳米花的SEM图

(e) Co₃O₄纳米花的TEM图 (f) Co₃O₄纳米片的SEM图

图5 不同Co₃O₄的形貌示意图

Fig.5 Illustration of the morphologies of different Co₃O₄ materials

具有特殊形貌的钴氧化物因具有高比表面积和孔隙率,具有比商业Co₃O₄纳米颗粒更高的催化活性,但其Co离子浸出问题仍有待改善。

2.3 负载型钴氧化物活化PMS

BC是一种由富碳生物质经热解产生的炭材料,具有多孔结构,因此很容易负载金属和金属氧化物颗粒,有利于提高其比表面积,充分暴露活性位点,从而提升对PMS的活化性能。H.D.Xu等^[53]使用BC负载的Co₃O₄复合材料(Co₃O₄-BC)催化活化PMS降解氯霉素(CAP)。结果表明,BC载体能够很好地分散Co₃O₄颗粒;在Co₃O₄-BC/PMS体系

中 CAP(质量浓度 30 mg/L)的降解效率得到明显提高,表观一级反应速率常数分别为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 、 BC/PMS 和 PMS 氧化的 5.1、19.4、7.2 倍。以 BC 为载体,有利于资源的再生利用,但在调控 BC 与负载在其表面的钴金属催化剂的界面结构方面仍需进一步改进,同时调控 BC 载体本身的孔结构是目前研究的一个难点。

与粉末材料相比,三维水凝胶材料具有大的比表面积,表现出更高的催化活性,且更容易回收利用。L.X.Duan 等^[54]合成了一种三维 Co_3O_4 石墨烯水凝胶复合材料, Co_3O_4 与石墨烯通过化学键连接,两者之间存在显著的协同效应。三维 Co_3O_4 石墨烯水凝胶复合材料具有较高的比表面积和稳定性,可用于活化 PMS 降解金橙 II,5 次循环后催化剂的活性及其形貌结构基本保持不变。

虽然负载型钴基催化剂结构稳定性较高,但其直接暴露于反应溶液中仍然会造成 Co 离子的浸出。为缓解这一问题,T.Zeng 等^[52]合成了一种蛋黄壳状的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MOFs}$ 纳米材料,中空纳米结构的多孔壳体可以阻碍相邻 Co_3O_4 纳米颗粒的聚集,保护催化剂免受外界环境的影响,但不影响反应物和产物的传输,且其内部空腔可以保留所有反应物可接触到的活性位点,并限制在其内部空腔进行 PMS 活化(见图 6)。将合成的蛋黄壳状 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MOFs}$ 纳米材料用于活化 PMS 降解 4-氯酚(4-CP),在 60 min 内的降解效率接近 100%,且 Co 离子浸出率仅为 0.18%~0.28%。

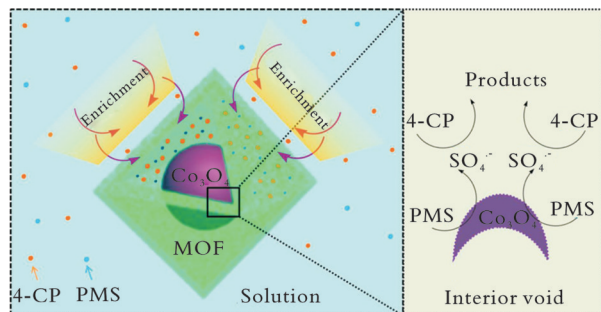


图 6 蛋黄壳状 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MOFs}$ 纳米反应器中 4-CP 降解的可能机制示意图

Fig.6 Schematic illustration of possible mechanism of 4-CP degradation in the egg-yolk-shell $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MOFs}$ nanoreactor

2.4 钴基复合金属氧化物活化 PMS

相比于单一金属氧化物,由两种或多种金属氧化物组成的复合氧化物在氧化还原过程中可以提高催化剂的电导率和电子转移速率,从而提高其催化活性。因此,研究人员将其他过渡金属(如 Fe、

Mn、Sn 等)氧化物与钴氧化物复合,并用于活化 PMS。L.W.Chen 等^[56]以 MOFs 为自模板与前驱体,合成了空心 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米结构,并将其用于 PMS 活化。结果表明,该催化剂可有效活化 PMS 降解诺氟沙星,且该催化剂具有独特的铁磁性,易于通过外磁场与水分离。研究还发现, Cl^- 能够明显促进降解过程,随着 Cl^- 浓度的提高会生成 Cl_2/HClO ,降解过程逐渐由自由基主导转变成 Cl_2/HClO 直接氧化主导。H.W.Liang 等^[57]合成了介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 复合纳米材料,并研究了其活化 PMS 降解苯酚的性能。结果表明, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 催化剂在 PMS 活化中表现出较高的活性,在短时间内对苯酚的降解率接近 100%,且该催化剂在多次循环中表现出较高的稳定性。Y.Q.Pang 等^[58]成功合成了 Sn 与 Co 物质的量比不同的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ 复合材料, SnO_2 可以作为助催化剂提高 Co_3O_4 的导电性和稳定性。结果表明,Sn 与 Co 物质的量比为 1:2 时所得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ 复合材料在活化 PMS 过程中表现最佳,这是因为此时 SnO_2 和 Co_3O_4 之间具有高的电子传递能力,过多的 SnO_2 会掩蔽 Co_3O_4 上的活性位点。Y.Q.Pang 等^[58]还对比了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ 复合材料与其他钴基双金属氧化物的催化活性,发现 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ 复合材料的催化活性更优,且具有良好的稳定性和可回收性。

CoFe_2O_4 尖晶石具有良好的磁性和化学稳定性,Fe 与 Co 的协同作用和电子转移可以促进活性氧物种的产生,在活化 PMS 降解持久性有机污染物方面具有很大的潜力。L.L.Liu 等^[59]采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了 CoFe_2O_4 纳米材料,并将其用于活化 PMS 降解左氧氟沙星(LVF)。结果表明, CoFe_2O_4 纳米材料质量浓度为 100 mg/L、PMS 浓度为 0.25 mol/L、LVF 质量浓度为 5 mg/L、初始 pH 为 7、反应温度为 25 °C 的条件下,30 min 内 LVF 可降解 95.4%。然而,由于 CoFe_2O_4 纳米材料的高表面能,催化剂在溶液中经常发生团聚,导致降解性能较差。因此,研究者将 CoFe_2O_4 纳米颗粒分散在载体上,以提高其电子转移速率和比表面积。Z.J.Zhi 等^[34]采用溶胶-凝胶法合成了磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ 催化剂,由于 BC 的吸附能力较强,BC 和 CoFe_2O_4 的结合有利于目标污染物的富集,从而增加了 PMS、目标污染物与活性位点之间的接触机会,因此 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ 催化剂可以有效活化 PMS。为了简化实验步骤,L.L.Gao 等^[60]采用“原位取代”策略对 CoFe_2O_4 进行改性,并通过适当提高合成过程中的 Co 与 Fe 物质的量比提高了其催化性能。所合成的 $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 与 CoFe_2O_4

一样也是尖晶石晶体,过量的钴只是部分改变了 Fe 的位置,并没有改变原有结构。此外,与 CoFe_2O_4 相比, $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 的粒径 (8.7 nm) 较小,比表面积 ($126.3\text{ m}^2/\text{g}$) 较大,更有利于活性位点的暴露,而且 $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 中活性中心 Co(II) 的增加和表面羟基化的增强也有助于产生更多的活性物质。因此, $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 不仅可以显著提高苯酚的降解效率 (从 50.69% 提高到 93.60%), 而且具有更有效的矿化能

力和更高的 PMS 利用率。

3 钴基催化剂活化 PMS 在环境修复中的应用

基于钴基催化剂活化 PMS 的 AOPs 对多种有机污染物都具有良好的去除效果,如有机染料、内分泌干扰物、药物和个人护理品等^[47]。表 1 总结了代表性钴基催化剂活化 PMS 在环境修复中的应用。

表 1 代表性钴基催化剂活化 PMS 在环境修复中的应用
Table 1 Applications of some typical cobalt-based catalysts in environmental remediation via PMS activation

污染物	$\rho(\text{污染物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	催化剂	$\rho(\text{催化剂})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{PMS})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{PMS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	温度/ ℃	时间/ min	去除率/%	参考文献
酸性橙 7	20	NT- Co_3O_4	0.05	0.100		8.00	25	30	89.0	[61]
酸性橙 7	20	CoFe_2O_4	0.50	0.800		6.30	27	40	96.0	[62]
罗丹明 B	20	Co_3O_4 -0.5RHA	0.10		0.50	6.00	20	60	96.3	[63]
罗丹明 B	20	$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$	0.20		1.00	6.50	—	14	100.0	[30]
4-氯酚	50	MS- V_O - Co_3O_4	0.05		0.20	—	20	20	98.4	[64]
双酚 A	25	Co_3O_4 - MnO_2/BC	0.10	1.000		7.00	25	25	91.0	[65]
双酚 A	20	$(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$	0.10	0.325		9.70	25	5	99.0	[66]
2,4-二氯酚	50	$\text{FCO}_\text{V}\text{NPs}$	0.20		1.00	6.80	25 ± 1	90	97.3	[67]
磺基水杨酸	10	Co_3O_4	0.15		0.15	7.00	25	120	100.0	[51]
氯霉素	50	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$	0.20	10.000		7.00	—	10	97.6 ± 1.2	[53]
环丙沙星	20	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CB}$	0.20		0.50	5.98	25	30	93.0	[68]
三氯生	10	$\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{O}_4$	0.02		0.05	6.80	25	30	96.4	[69]
诺氟沙星	20	NiCo_2O_4	0.05	0.670		7.00	25	90	97.5	[70]

3.1 降解有机染料

目前所用的染料一般为人工合成的化学染料,其成分复杂,含有许多难降解的有机污染物,如罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝、甲基橙和甲基红等。

与传统的 Co_3O_4 纳米颗粒相比,具有特殊形貌的钴氧化物活化 PMS 降解有机染料的效果更好。Q.D.Qin 等^[61]采用水热煅烧法成功合成了纯度高、比表面积大的 Co_3O_4 纳米管(NT- Co_3O_4),并将其用于活化 PMS 去除水溶液中的酸性橙 7(AO7)。结果表明,AO7 在 NT- Co_3O_4 /PMS 体系中的降解率是 Co_3O_4 /PMS 体系的 15 倍。

此外,钴基催化剂活化 PMS 可用于多种有机染料的去除,具有广泛的适用性。A.Hussain 等^[71]将 Co_3O_4 纳米花均匀并牢固地负载在聚乙烯醇(PVA)载体上,合成了海绵状催化剂并用于 PMS 活化。该催化剂具有良好的机械强度和柔韧性以及可调节的几何形状和多维孔道结构,可以有效地去除和矿化多种化合物,如抗生素四环素、AO7、酸性橙 52 和 RhB,且钴离子的浸出量非常少,可忽略不计。M.

O.Abdel-Salam 等^[30]采用溶剂热法合成了均匀地固定在功能化多壁碳纳米管(fMWCNTs)上的磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ 纳米颗粒,研究了该纳米复合材料作为催化剂的适用性,并将其用于活化 PMS 降解 RhB、亚甲基蓝、甲基橙和甲基红。结果表明, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ -fMWCNTs 具有良好的 PMS 活化性能,在 pH 为 6.5、染料的初始质量浓度为 20 mg/L 时,14 min 内的去除率可达 100%,这归因于 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ 在 fMWCNTs 上良好的分散性;纳米复合材料的比表面积大,且暴露了更多的活性位点,促进了催化反应的进行。

钴基催化剂活化 PMS 降解污染物会受到多个实验参数的影响,如催化剂质量浓度、PMS 浓度、温度和 pH 等。J.Di 等^[63]将稻壳灰(RHA)作为载体,使 Co_3O_4 纳米片在 RHA 表面垂直生长, Co_3O_4 纳米片的互联结构使合成的催化剂具有较高的比表面积和稳定结构。以 Co_3O_4 -0.5RHA 为催化剂,在 60 min 内对 RhB 的降解率可达到 96.3%。随着 Co_3O_4 -0.5RHA 质量浓度、PMS 浓度和温度的增加,RhB 的

降解速率和降解率随之提高;随着RhB初始质量浓度的增加,RhB的降解速率降低,且近中性条件有利于RhB的降解;无机离子,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 对RhB的降解具有抑制作用。

钴基催化剂在活化PMS降解有机染料过程中的循环稳定性和可回收性也非常重要。P.Niu等^[62]采用溶胶-凝胶法,结合纤维素模板,成功制备了具有纤维形态的磁性尖晶石 CoFe_2O_4 。 CoFe_2O_4 对活化PMS降解AO7、甲基橙、活性艳红X-3B、亚甲基蓝和RhB都表现出了极好的性能,且 CoFe_2O_4 重复使用5次后仍保持较高的降解率和稳定性。Y.Liang等^[72]制备了氮掺杂多孔碳涂层 CoFe_2O_4 核壳复合材料($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NPC}$),并将其作为PMS活化剂。结果表明,在20 min内RhB的降解率可达99.1%。此外, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NPC}$ 具有良好的可回收性和稳定性,且钴离子的浸出量非常少,可忽略不计。

虽然钴基催化剂活化PMS可以有效去除有机染料,但大多数的降解只是将有机染料转化为中间产物,这些中间产物的生物毒性以及最终的矿化率值得研究者们进一步探究。

3.2 降解内分泌干扰物

内分泌干扰物是一种外源性干扰内分泌系统的化学物质,大部分内分泌干扰物为有机污染物。在日常所用的农药、塑料和各种食品中都含有内分泌干扰物,如双酚A(BPA)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、阿特拉津和4-氯酚等。

针对钴基催化剂稳定性较差、钴离子渗出严重的问题,研究者发现 CO_3^{2-} 的加入可以同步提高其催化活性和稳定性。C.Q.Zhu等^[73]利用 Co_3O_4 纳米线活化PMS降解BPA,发现在体系中加入 CO_3^{2-} ,其假一级反应动力学常数和总有机碳去除率分别提高了202.27%和71.32%;钴的渗出质量浓度从4.90 mg/L降至0.03 mg/L,高效再利用的次数(10 min内BPA去除率>90%)增加了3倍。 Co_3O_4 纳米线在无 CO_3^{2-} 和有 CO_3^{2-} 体系中活化PMS降解BPA的示意图如图7所示。由图7可知,引入 CO_3^{2-} 使 Co_3O_4 /PMS体系从 $\text{HO}^\bullet/\text{SO}_4^{\bullet-}$ 主导的自由基反应转变为 $^1\text{O}_2$ 主导的非自由基过程,使活性中心从Co(II)转移至Co(III);Co(III)和 $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ 分别作为电子受体和质子受体,可加速PMS分解为 $\text{SO}_5^{\bullet-}$,两个 $\text{SO}_5^{\bullet-}$ 自反应生成 $^1\text{O}_2$ 。

此外,在 Co_3O_4 中引入氧空位(V_O)可以调节钴的表面价态和局部配位环境,从而促进PMS的活化。P.Li等^[64]利用Co-MOF纳米球制备了一种具有多壳中空结构的富含氧空位的 Co_3O_4 (MS- V_O -

Co_3O_4),MS- V_O - Co_3O_4 独特的结构使其具有丰富的催化活性位点。因此,相对于商业 Co_3O_4 ,MS- V_O - Co_3O_4 对活化PMS降解4-氯酚、BPA、氟苯尼考和布洛芬都具有很好的效果。Y.B.Zhou等^[67]通过简单的水热法成功合成了一种富含氧空位的 $\text{FeCo}_2\text{O}_{4-x}$ 纳米颗粒($\text{FCO}_\text{V}\text{NPs}$),并研究了其活化PMS降解2,4-DCP的催化性能。结果表明, $\text{FCO}_\text{V}\text{NPs}$ /PMS体系对2,4-DCP的降解率可达到97.3%, $\text{FCO}_\text{V}\text{NPs}$ 在5次循环使用中表现出了良好的稳定性。

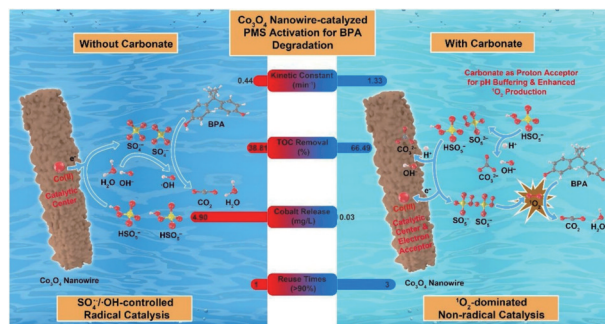


图7 Co_3O_4 纳米线在无 CO_3^{2-} 和有 CO_3^{2-} 体系中活化PMS降解BPA的示意图

Fig.7 Schematic diagram of Co_3O_4 nanowire-catalyzed PMS activation for BPA degradation in the systems with-out and with CO_3^{2-}

钴基复合金属氧化物也广泛用于水中内分泌干扰物的降解。P.K.Klu等^[66]以MOFs为前驱体,合成了中空 $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$ 催化剂,并用于活化PMS降解BPA、阿特拉津和邻苯二甲酸二乙酯。结果表明, $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$ /PMS体系中PMS利用率(约36.4%)分别比 Co_3O_4 /PMS和 Mn_5O_8 /PMS体系高28.0%和43.8%,且 $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$ /PMS体系中的金属浸出明显受到抑制。Z.R.Jiang等^[65]将Co-Mn双金属氧化物锚定在稻草生物炭上,成功制备了 Co_3O_4 - MnO_2 /BC催化剂。 Co_3O_4 - MnO_2 /BC对活化PMS降解BPA、磺胺嘧啶、磺胺异恶唑、磺胺甲恶唑、非那西汀等典型有机污染物具有良好的效果。此外,该催化剂具有良好的稳定性和可重复使用性,且金属浸出问题得到了明显的改善。

3.3 降解药物和个人护理品

药物和个人护理品包括抗生素、药物、发胶、染发剂、紫外吸收剂和杀菌剂等。2-羟基苯甲酸(HBA)和三氯生(TCS)等都是典型的药物和个人护理产品,会通过各种途径不断释放到环境中对生态和人类构成威胁。D.D.Tuan等^[12]利用钴基MOFs成功制备了中空多孔 Co_3O_4 纳米盒(PCNB),与商用 Co_3O_4 纳米颗粒相比,PCNB具有丰富的表

面氧空位,从而提高了PCNB活化PMS降解HBA的催化活性。此外,PCNB可以至少连续重复使用5次(保持高效降解HBA)。Z.P.Chen等^[69]合成了尖晶石型氧化物 $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$,并用于活化PMS降解TCS。结果表明,该催化剂表现出良好的催化活性,30 min内TCS的降解率可达96.4%。

钴基催化剂活化PMS能够在较宽的pH范围内保持对药物和个人护理品的高效降解率。T.Sun等^[68]通过短时间的微波照射诱导Co前驱体分解为 Co_3O_4 ,并使其附着在碳黑(CB)表面,合成了由CB支撑的 Co_3O_4 复合材料($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CB}$)。微波照射50 s制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CB}$ -50对活化PMS降解环丙沙星(CIP)表现出良好的效果,在30 min内CIP降解率达到95.0%。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CB}$ -50/PMS体系在腐殖酸和各种无机阴离子存在下以及在较宽的pH范围内仍表现出良好的降解率。P.C.Cai等^[70]合成了一种 NiCo_2O_4 超薄纳米片($\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{NS}$,厚度约1 nm),并用于PMS活化。结果表明,该催化剂能够在较宽的pH范围内保持对诺氟沙星的快速降解;与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 相比,降解率可从60.2%提高到97.5%。此外, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{NS}/\text{PMS}$ 体系对四环素、泰乐菌素、磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、BPA、RhB等都表现出良好的降解效果。

4 总结与展望

钴基催化剂是活化PMS最有效的催化剂之一,近年来受到越来越多的关注。传统的 Co_3O_4 纳米颗粒容易团聚,导致催化效率降低,且金属离子浸出问题也有待改善。因此,更多的研究是通过不同的方法(固相法、气相法、液相等)合成具有特殊形貌的钴氧化物、负载型钴氧化物和钴基复合金属氧

化物,以此来提高其活化PMS的催化性能,并将其用于处理环境中的各种有机污染物(如有机染料、内分泌干扰物、药物和个人护理品等),取得了显著进展。然而,多相催化反应高度依赖界面,界面处的电子转移机制有待进一步剖析,且目前将钴基催化剂活化PMS的高级氧化技术用于处理实际污水的应用并不多,需要设计更加高效、稳定、低能耗、无二次污染和易分离的催化体系,为未来的实际应用提供理论参考。因此,本文对今后的研究提出了以下几点展望。

(1)具有特殊形貌的钴氧化物虽然具有良好的催化活性,但其Co离子浸出问题仍有待进一步改善,负载型的单原子Co催化剂可能是解决这一问题的有效方案。此外,对负载型钴基催化剂,虽然金属物种与载体之间的强相互作用可以有效降低金属离子的渗出量,但金属与载体之间的精细界面调控和电子转移机制以及催化剂在复杂水环境下的长期稳定性需要进一步探究。

(2)钴基催化剂活化PMS的AOPs可以有效去除有机染料、内分泌干扰物、药物和个人护理品等难降解有机污染物,但这些污染物尤其是有机染料的矿化率较低,因此需要进一步提高该体系中污染物的矿化率,且有必要考虑并分析中间产物的生物毒性。

(3)开发简单、低成本的方法用于批量合成高催化活性的钴基催化剂非常重要。同时,钴基催化剂活化PMS的AOPs与其他传统及新型的水处理技术(生物法、膜技术等)的融合值得深入研究,不同技术的结合可以实现优势互补、污染物的高效降解与矿化,并能够大规模且连续处理实际污水。

参 考 文 献

- [1] Liu Y, Zhao Y, Wang J L. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124191.
- [2] Ghuge S P, Saroha A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents-application of mesoporous materials: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 83-102.
- [3] Jiang L B, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 715-725.
- [4] Wang J L, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 135023.
- [5] Meng F Y, Song M, Song B, et al. Enhanced degradation of Rhodamine B via $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres induced persulfate to generate reactive oxidizing species[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125322.
- [6] Duan X G, Su C, Miao J, et al. Insights into perovskite-catalyzed peroxydisulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 626-634.
- [7] Hou J F, He X D, Zhang S Q, et al. Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145311.

- [8] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [9] 汤春妮. 四氧化三钴的制备及应用研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2020, 37(11): 12-19.
Tang C N. Research progress in preparation of tricobalt tetroxide[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2020, 37(11): 12-19.
- [10] Zou R Y, Zhu L, Luo G L, et al. Arginine-assisted thermal decomposition for synthesis of nanosized Co_3O_4 with enhanced capacitance[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(1): 484-492.
- [11] Lü Y Y, Wang Y T, Li H L, et al. MOF-derived porous Co/C nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(24): 13604-13611.
- [12] Tuan D D, Khiem C, Kwon E, et al. Hollow porous cobalt oxide nanobox as an enhanced for activating monopersulfate to degrade 2-hydroxybenzoic acid in water[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133441.
- [13] Tomar D, Jeevanandam P. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with different morphologies via thermal decomposition approach and studies on their magnetic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843: 155815.
- [14] MirMoghtadaei G, Ghosalya M K, Artiglia L, et al. Strong promoting effect of gold nanoparticles on the CO abatement catalytic activity of CoO_x /clay-bonded SiC catalysts produced by AA-MOCVD method using $\text{Co}(\text{acac})_2$ as precursor[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(44): 13878-13887.
- [15] Achraf E K, Muhammad W, Patrick M K, et al. Cu-promoted cobalt oxide film catalyst for efficient gas emissions abatement[J]. *Journal of Thermal Science*, 2019, 28(2): 225-231.
- [16] Maccato C, Bigiani L, Girardi L, et al. Plasma-assisted synthesis of Co_3O_4 -based electrocatalysts on Ni foam substrates for the oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(18): 2100763.
- [17] Shatrova N, Yudin A, Levina V, et al. Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: Morphology, structure, reduction process, and magnetic properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 99: 189-195.
- [18] Li Y, Li X H, Wang Z X, et al. Distinct impact of cobalt salt type on the morphology, microstructure, and electrochemical properties of Co_3O_4 synthesized by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696: 836-843.
- [19] Kim R, Jang J S, Kim D H, et al. A general synthesis of crumpled metal oxide nanosheets as superior chemiresistive sensing layers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1903128.
- [20] Han H, Kim I, Park S. Thermally templated cobalt oxide nanobubbles on crumpled graphene sheets: A promising non-precious metal catalysts for acidic oxygen evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 382: 138277.
- [21] Horlyck J, Sara M, Lovell E C, et al. Effect of metal-support interactions in mixed Co/Al catalysts for dry reforming of methane[J]. *Chem. Cat. Chem.*, 2019, 11(15): 3432-3440.
- [22] Ullah A K M, Amin F B, Hossain A. Tailoring surface morphology and magnetic property by precipitants concentrations dependent synthesis of Co_3O_4 nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 27892-27896.
- [23] Worku A K, Ayele D W, Habtu N G, et al. Engineering $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanocomposite materials for oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Heliyon*, 2021, 7(9): e08076.
- [24] Thambidurai S, Gowthaman P, Venkatachalam M, et al. Morphology dependent photovoltaic performance of zinc oxide-cobalt oxide nanoparticle/nanorod composites synthesized by simple chemical co-precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 852: 156997.
- [25] Ji X B, Chen Y X, Paul B, et al. Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols over silver supported on cobalt oxide nanostructured catalyst[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 583-592.
- [26] Guo W, Lian X J, Tian Y M, et al. Facile fabrication 1D/2D/3D Co_3O_4 nanostructure in hydrothermal synthesis for enhanced supercapacitor performance[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 38: 102586.
- [27] Yetim N K. Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 with different morphology: Investigation of magnetic and electrochemical properties[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1226: 129414.
- [28] Zhang H F, Lu C X, Hou H, et al. Facile morphology-controlled synthesis of Co_3O_4 nanostructure on carbon cloth and their morphology-dependent pseudocapacitive performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 970-977.
- [29] Li S S, Wang Y, Sun J L, et al. Hydrothermal synthesis of Fe-doped Co_3O_4 urchin-like microstructures with superior electrochemical performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153507.
- [30] Abdel-Salam M O, Yoon T. Cobalt-ferrite/Ag-FMWCNT hybrid nanocomposite catalyst for efficient degradation of synthetic organic dyes via peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Research*, 2022, 205: 112424.
- [31] Siahroudi M G, Daryakenari A A, Molamahaleh Y B, et al. Ethylene glycol assisted solvo-hydrothermal synthesis of NGr- Co_3O_4 nanostructures for ethanol electrooxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30357-30366.
- [32] Chen H Y, Du X M, Sun J L, et al. Simple preparation of ZnCo_2O_4 porous quasi-cubes for high performance asymmetric

- supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 146008.
- [33] Priyadharsini C I, Marimuthu G, Pazhanivel T, et al. Sol-Gel synthesis of Co_3O_4 nanoparticles as an electrode material for supercapacitor applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020, 96(2): 416-422.
- [34] Zhi Z J, Wu D, Meng F Y, et al. Facile synthesis of CoFe_2O_4 @BC activated peroxymonosulfate for *p*-nitrochlorobenzene degradation; Matrix effect and toxicity evaluation[J]. Science of the Total Environment, 2022, 828: 154275.
- [35] Trusova E A, Kotsareva K V, Kirichenko A N, et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques[J]. Diamond and Related Materials, 2018, 85: 23-36.
- [36] Darwish A G, Ghoneim A M, Hassaan M Y, et al. Impact of RGO on electrical and dielectric properties of Co_3O_4 /RGO nanocomposite[J]. Materials Research Express, 2019, 6(10): 105039.
- [37] Phukhaotong H, Kiennork S, Wongwanwattana P, et al. Synthesis and characterization of Co_3O_4 /SnO₂ composite powders by microwave assisted sol-gel method[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(6): 14099-14104.
- [38] Li X, Zheng J K, Liu S, et al. A novel wormhole-like mesoporous hybrid MnCoO_x catalyst for improved ethanol catalytic oxidation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 667-675.
- [39] Chen Y T, Wang S, Chen Z P, et al. Synthesis of Co_3O_4 nanoparticles with controllable size and their catalytic property[J]. Solid State Sciences, 2018, 82: 78-83.
- [40] Yu Y, Mottaghi-Tabar S, Iqbal M W, et al. CO_2 methanation over alumina-supported cobalt oxide and carbide synthesized by reverse microemulsion method[J]. Catalysis Today, 2021, 379: 250-261.
- [41] Akbari M, Mirzaei A A, Atashi H, et al. Effect of microemulsion parameters on product selectivity of MgO-supported iron-cobalt-manganese-potassium nanocatalyst for fischer-tropsch synthesis using response surface methodology[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 91: 396-404.
- [42] Prakash N, Balaji R, Chen S M, et al. Investigation of template-assisted (MCM-41) mesoporous Co_3O_4 nanostructures and its superior supercapacitive retention[J]. Vacuum, 2021, 185: 109998.
- [43] Deng J, Feng S F, Zhang K J, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of chloramphenicol at neutral pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 505-515.
- [44] Liu C, Gao A, Yi F, et al. Anchoring ultrafine Co_3O_4 grains on reduced oxide graphene by dual-template nanocasting strategy for high-energy solid state supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2019, 326: 134965.
- [45] Li M C, Tong S, Lin J T, et al. Electrospun Co_3O_4 nanofiber as an efficient heterogeneous catalyst for activating peroxymonosulfate in water[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 106: 110-117.
- [46] Yun W C, Lin K Y, Tong W C, et al. Enhanced degradation of paracetamol in water using sulfate radical-based advanced oxidation processes catalyzed by 3-dimensional Co_3O_4 nanoflower[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 1329-1337.
- [47] 许泽涛, 曹怡婷, 王俏, 等. 固相钴基催化剂活化过一硫酸盐在水处理中的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(2): 730-739.
- Xu Z T, Cao Y T, Wang Q, et al. Research progress of peroxymonosulfate activated by solid-phase cobalt-based catalyst in water treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(2): 730-739.
- [48] Li Z S, Tang X K, Huang G H, et al. Bismuth MOFs based hierarchical Co_3O_4 - Bi_2O_3 composite: An efficient heterogeneous peroxymonosulfate activator for azo dyes degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116825.
- [49] Du W Y, Zhang Q Z, Shang Y N, et al. Sulfate saturated biosorbent-derived Co-S@NC nanoarchitecture as an efficient catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262: 118302.
- [50] Mi X Y, Wang P F, Xu S Z, et al. Almost 100% peroxymonosulfate conversion to singlet oxygen on single-atom CoN_{2+2} sites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 4588-4593.
- [51] Tuan D D, Hu C C, Kwon E, et al. Ordination polymer-derived porous Co_3O_4 nanosheet as an effective catalyst for activating peroxymonosulfate to degrade sulfosalicylic acid[J]. Applied Surface Science, 2020, 532: 147382.
- [52] Zeng T, Zhang X L, Wang S H, et al. Spatial confinement of a Co_3O_4 catalyst in hollow metal-organic frameworks as a nanoreactor for improved degradation of organic pollutants[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(4): 2350-2357.
- [53] Xu H D, Zhang Y C, Li J J, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a biochar-supported Co_3O_4 composite for efficient degradation of chloramphenicol[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113610.
- [54] Duan L X, Zhou X J, Liu S T, et al. 3D-hierarchically structured Co_3O_4 /graphene hydrogel for catalytic oxidation of orange II solutions by activation of peroxymonosulfate[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 76: 101-108.
- [55] Ma Y Y, Wang H J, Lü X F, et al. Three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 /peroxymonosulfate triggered nanoconfined heterogeneous catalysis for rapid removal of ranitidine in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 443: 136495.

- [56] Chen L W, Zuo X, Yang S J, et al. Rational design and synthesis of hollow $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanostructure for the catalytic degradation of norfloxacin by coupling with peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 373-384.
- [57] Liang H W, Sun H Q, Patel A, et al. Excellent performance of mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 127: 330-335.
- [58] Pang Y Q, Zhou J P, Yang X L, et al. Rationally designed $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ activated peroxymonosulfate for the elimination of chloramphenicol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129401.
- [59] Liu L L, Zhan R, Zhang M, et al. Insights into the performance, mechanism, and ecotoxicity of levofloxacin degradation in CoFe_2O_4 catalytic peroxymonosulfate process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107435.
- [60] Gao L L, Deng J Q, Li T, et al. A facial strategy to efficiently improve catalytic performance of CoFe_2O_4 to peroxymonosulfate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 116: 1-13.
- [61] Qin Q D, Yan L, Liu Z M, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by nanotubular Co_3O_4 for degradation of acid orange 7: Performance and mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 116: 1-13.
- [62] Niu P, Li C H, Jia C X, et al. Facile synthesis of CoFe_2O_4 magnetic nanomaterial by natural cellulose template and catalytic performance in heterogeneous activation of peroxymonosulfate[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 93(2): 419-427.
- [63] Di J, Jamakanga R, Chen Q, et al. Degradation of Rhodamine B by activation of peroxymonosulfate using Co_3O_4 -rice husk ash composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 784: 147258.
- [64] Li P, Lin Y N, Zhao S, et al. Defect-engineered Co_3O_4 with porous multishelled hollow architecture enables boosted advanced oxidation processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120596.
- [65] Jiang Z R, Li Y X, Zhou Y X, et al. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ nanoparticles moored on biochar as a catalyst for activation of peroxymonosulfate to efficiently degrade sulfonamide antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119935.
- [66] Klu P K, Khan M A N, Wang C H, et al. Mechanism of peroxymonosulfate activation and the utilization efficiency using hollow $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ nanoreactor as an efficient catalyst for degradation of organic pollutants[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112148.
- [67] Zhou Y B, Zhang Y L, Hu X M. Enhanced activation of peroxymonosulfate using oxygen vacancy-enriched $\text{FeCo}_2\text{O}_{4-x}$ spinel for 2,4-dichlorophenol removal: Singlet oxygen-dominated nonradical process[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 597: 124568.
- [68] Sun T, Gu B N, Wang X L, et al. The simplest and ultrafast microwave-mediated solid-state construction of cobalt oxide/carbon hybrid as an efficient peroxymonosulfate activator for ciprofloxacin degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121346.
- [69] Chen Z P, Bi S J, Zhao G Y, et al. Enhanced degradation of triclosan by cobalt manganese spinel-type oxide activated peroxymonosulfate oxidation process via sulfate radicals and singlet oxygen: Mechanisms and intermediates identification[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134715.
- [70] Cai P C, Zhao J, Zhang X H, et al. Synergy between cobalt and nickel on NiCo_2O_4 nanosheets promotes peroxymonosulfate activation for efficient norfloxacin degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121091.
- [71] Hussain A, Liu Y B, Bin-Aftab T, et al. Engineering reusable sponge of cobalt heterostructures for highly efficient organic pollutants degradation via peroxymonosulfate activation[J]. *Chem. Nano. Mat.*, 2019, 5(4): 547-557.
- [72] Liang Y, Li L H, Yang C M, et al. Bimetallic zeolitic imidazolate framework-derived nitrogen-doped porous carbon-coated CoFe_2O_4 core-shell composite with high catalytic performance for peroxymonosulfate activation in Rhodamine B degradation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 907: 164504.
- [73] Zhu C Q, Zhang Y K, Fan Z W, et al. Carbonate-enhanced catalytic activity and stability of Co_3O_4 nanowires for $^1\text{O}_2$ -driven bisphenol a degradation via peroxymonosulfate activation: Critical roles of electron and proton acceptors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122395.