山西大学学报(自然科学版)49(5):859—867,2026
Journal of Shanxi University(Nat. Sci. Ed.)

DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025123

缺陷工程活化Co_3O_4表面氧以提升其低温甲烷催化燃烧活性

王秉信[1],马腾[2],陈绘丽[1,2*]

(1.吕梁职业技术学院 矿业工程系,山西 孝义 032300;
2.山西大学 分子科学研究所,高性能储能材料及系统山西省重点实验室,山西 太原 030006)

摘 要:开发可实现甲烷低温燃烧的高效催化剂,是降低氮氧化物(NO_x)排放的核心技术路径;而催化剂的微观形貌,对其催化活性、稳定性等关键性能具有决定性影响。针对常规合成方法制备的Co_3O_4催化剂存在比表面积低、低温催化活性不足的技术瓶颈,本文通过Sr元素负载与适度酸处理的协同调控策略,在Co_3O_4中成功构建了具有大比表面积和发达孔道结构的介孔催化剂Co_3O_4-H-1。Sr的引入显著抑制了Co_3O_4在高温下的团聚现象,使得Co_3O_4-H-1的晶粒尺寸明显减小。该结构有助于暴露更多活性位点并促进反应气体的传质过程;同时,Co^{2+}含量的增加表明样品存在更多氧空位,从而增强了催化剂对氧的吸附和活化能力,提升了其在低温下的甲烷催化燃烧性能。实验结果表明,Co_3O_4-H-1在低浓度甲烷氧化反应中表现出优异的低温催化活性,其T_{50}和T_{90}值分别为323 ℃和435 ℃。本研究为开发高效低温甲烷燃烧催化剂提供了新的思路与策略。

关键词:甲烷燃烧;催化氧化;尖晶石氧化物
中图分类号:O643.3 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2395(2026)05-0859-09

Boosting Low-temperature Methane Combustion *via* Defect-engineered Surface Oxygen in Co_3O_4

Wang Bingxin[1], Ma Teng[2], Chen Huili[1,2*]

(1. *Department of Mining Engineering, Lvliang Vocational and Technical College, Xiaoyi* 032300*, China;*
2. *Institute of Molecular Science, Key Laboratory of High-Performance Energy Storage Materials and Systems of Shanxi Province, Shanxi University, Taiyuan* 030006*, China*)

Abstract: The development of high-efficiency catalysts capable of enabling low-temperature methane combustion is the core technical approach to reducing nitrogen oxide (NO_x) emission. Moreover, the micro-morphology of the catalyst exerts a determinant influence on its key performances such as catalytic activity and stability. Aiming at the technical bottlenecks of low specific surface area and insufficient low-temperature catalytic activity in Co_3O_4 catalysts prepared by conventional synthesis methods, this study successfully constructed a mesoporous catalyst Co_3O_4-H-1 with a large specific surface area and well-developed pore structure in the Co_3O_4 matrix through the synergistic regulation strategy of Sr element loading and moderate acid treatment. The introduction of Sr significantly suppressed the high-temperature agglomeration of Co_3O_4, leading to a notable reduction in the grain size of Co_3O_4-H-1. This structure facilitates the exposure of more active sites and enhances mass transfer of reactant gases. Meanwhile, the increased Co^{2+} content indicates the presence of more oxygen vacancies in the sample, which improves the catalyst's ability to adsorb and activate oxygen, thereby enhancing its catalytic performance for low-temperature methane combustion. Experimental results show that

收稿日期:2025-10-28;**修回日期**:2025-11-26
基金项目:2024年度吕梁引进高层次科技人才专项(2024RC06)
作者简介:王秉信(1971—),男,山西汾阳人,硕士,讲师,研究方向为煤基能源产业链相关技术在实际场景中的应用。E-mail:yszd8@126.com
* **通信作者**:陈绘丽(Chen Huili),E-mail:huilichen@sxu.edu.cn
引文格式:王秉信,马腾,陈绘丽.缺陷工程活化Co_3O_4表面氧以提升其低温甲烷催化燃烧活性[J].山西大学学报(自然科学版),2026,49(5):859-867. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025123.

Co_3O_4-H-1 exhibits excellent low-temperature catalytic activity for low-concentration methane oxidation, with T_{50} and T_{90} values of 323 ℃ and 435 ℃, respectively. This study provides new insights and strategies for developing efficient catalysts for low-temperature methane combustion.

Keywords: methane combustion; catalytic oxidation; spinel oxide

0 引言

甲烷的直接燃烧温度较高,会导致大量氮氧化物生成。相比之下,催化燃烧技术能显著降低其反应温度。因此,开发具有优异低温活性的甲烷燃烧催化剂至关重要。目前,常见的催化剂体系包括贵金属基催化剂[1]、钙钛矿[2]、尖晶石型氧化物[3]、六铝酸盐[4-5]及贵金属负载的钙钛矿[6]等。然而,贵金属催化剂成本高昂,限制了其大规模应用;而钙钛矿与六铝酸盐类催化剂通常需要较高的成相温度,致使比表面积较低,因此其低温催化性能往往不尽如人意。Co_3O_4基尖晶石材料具有易制备、活性高等优势,在甲烷催化燃烧反应中具有较高的工业应用前景,但是对该催化剂的微结构仍需要进一步调控以提高其低温催化活性[7-8]。

制备Co_3O_4基尖晶石材料的方法有很多,如采用两种不同钴前体(硝酸钴和碳酸羟钴)的直接煅烧法、碱式研磨路线、采用碳酸铵与碳酸钠的两种碱沉淀路线、沉淀-氧化法、溶液燃烧合成法以及溶胶-凝胶络合法,但是这些方法得到的Co_3O_4的低温活性仍较低[9]。研究表明,对钙钛矿材料进行酸或碱刻蚀也可得到Co_3O_4材料。Chen等通过使用较低浓度的酸溶液对$LaCoO_3$进行处理,得到了一种表面溶出少许Co_3O_4的材料,但其主相仍是$LaCoO_3$钙钛矿结构,这种催化剂对甲苯显示出较高的催化活性,T_{50}达到了184 ℃[10]。但这一改性策略只对$LaCoO_3$材料的表面进行了处理,大量的Co离子仍处于内部的钙钛矿结构本体当中,使得这些Co物种难以利用。Wang等通过使用多元醇溶液对$LaCoO_3$进行处理,得到了一种具有高效甲烷催化活性的异质结构催化剂Co_3O_4/$La_2O_2CO_3$/$LaCoO_3$,该结构的优异催化性能得益于缺陷氧物种和高价活性Co物种的大量产生,$La_2O_2CO_3$通过电荷转移向Co_3O_4表面提供了更多的活性氧,有效地提高了Co活性位的利用率[11]。Luo等利用La—O键比Co—O键长的特点,使用NaOH溶液选择性地破坏La—O键,在$LaCoO_3$的最外层产生适量的La_2O_3和Co_3O_4,一方面增大样品的比表面积,另一方面几个物种在相互作用之下产生了对苯的高效催化活性和热稳定性[12]。可以看出,对钙钛矿的改性实则破坏了其结构而生成了过渡金属复合氧化物。Co_3O_4是特殊的尖晶石材料,在该结构中Co的物种存在两种形态,分别为八面体配位的Co^{3+}和四面体配位的Co^{2+}[13]。由于Co_3O_4基尖晶石材料具有易制备、高活性等优势,在催化研究方面引起了众多学者的兴趣。Yu等通过使用等离子体掺杂的方法,将N掺杂到Co_3O_4骨架中,同时刻蚀掉表面的部分原子从而增大了比表面积,获得了晶格缺陷和表面缺陷,极大地增加了催化活性[14]。Cao等[15]和Wang等[16]通过在Co_3O_4体系中加入5%的La元素,形成了La_2O_3-Co_3O_4复合体系,通过二者之间的相互作用改善了样品的低温催化活性,并且在长时间的高温运行中,样品中有$LaCoO_3$钙钛矿结构的生成,从而提高了晶格氧的迁移率。Zheng等将In^{3+}掺入Co_3O_4制得$In_{0.2}Co_{2.8}O_4$大幅提升了对甲烷燃烧的催化性能[17]。

由上述可知,对催化剂进行表面改性或结构调控,均有利于提高Co_3O_4的催化性能,然而其低温催化性能仍有待提高。本文在Co_3O_4制备过程中加入$SrCO_3$制备了Sr修饰的Co_3O_4,有效减缓了Co_3O_4材料在高温条件下的烧结,提高了催化剂的比表面积和表面活性氧浓度。进一步使用0.5 mol·L^{-1}的稀硝酸溶液对Sr修饰后的体系进行酸蚀处理,剥离样品中Sr元素的同时,制造了更多的缺陷,使得材料的比表面积进一步提升,同时降低了Co的价态,形成了更多的氧空位,有效提升了Co_3O_4材料对低浓度甲烷的低温催化燃烧效果。

1 材料和方法

1.1 催化剂的制备

1.1.1 由$LaCoO_3$制备Co_3O_4

采用传统的溶胶-凝胶法制备$LaCoO_3$[18]。在

一定量去离子水中加入等摩尔量的$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$和$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$,搅拌使其完全溶解,然后向混合溶液中加入柠檬酸(CA)和乙二胺四乙酸(EDTA)($n_{金属离子}:n_{CA}:n_{EDTA}=1:2:1$),在持续搅拌下于80 ℃下蒸发该溶液,直至形成凝胶。得到的凝胶在烘箱中200 ℃下干燥5 h,然后在马弗炉中700 ℃下煅烧5 h,得到$LaCoO_3$材料。

将制备好的1 g $LaCoO_3$加入3 mol·L^{-1}的20 mL NaOH溶液中,均匀混合后转移至100 mL反应釜中,在200 ℃下热处理2 h。使用去离子水和无水乙醇对样品进行洗涤、烘干,并于马弗炉中600 ℃煅烧1 h,所得产物命名为Co_3O_4-SA。

1.1.2 溶胶-凝胶法合成Co_3O_4

在一定量去离子水中按照Sr:Co物质的量比例为0.05:3加入一定量的$Sr(NO_3)_2$、硝酸钴和柠檬酸混合均匀,使用氨水调节pH至7左右,在80 ℃反应一段时间直至形成干凝胶。将干凝胶转移到烘箱中,200 ℃下干燥5 h,然后在马弗炉中600 ℃下煅烧5 h,得到目标粉体。按照Sr:Co物质的量的比例,将所得样品分别命名为$Sr_{0.05}$-Co_3O_4,$Sr_{0.1}$-Co_3O_4。不掺Sr的样品记为Co_3O_4作对照。

称取1 g $Sr_{0.1}$-Co_3O_4置于20 mL 0.5 mol·L^{-1}的HNO_3溶液中,搅拌处理30 min后用去离子水和无水乙醇洗涤,干燥得目标粉体命名为Co_3O_4-H-1。用1 mol·L^{-1}的HNO_3溶液处理的$Sr_{0.1}$-Co_3O_4命名为Co_3O_4-H-2。

1.2 仪器表征及测试

物相表征在日本Rigaku/MiniFlex600 X射线衍射仪(CuKa辐射源,入射波长λ为0.154 06 nm,扫描20°~80°,扫描速率10°·min^{-1})上进行。使用Micromeritics ASAP2460吸附分析仪进行N_2吸附-脱附实验以表征样品的比表面积、孔径、孔容等信息。使用BelCata II型化学吸附仪进行H_2-TPR表征。首先将40~60目50 mg催化剂样品与同等质量的石英砂均匀混合后置于石英管反应器内,随后向反应器中通入纯的Ar气(气体流速为30 mL·min^{-1}),从室温加热到300 ℃,升温速率为10 ℃·min^{-1},保温1 h,以去除样品表面吸附的物质。反应器冷却到室温后,气氛换为体积分数10% H_2/Ar(气体流速不变),以10 ℃·min^{-1}的升温速率升至800 ℃进行检测分析。使用赛默飞Escalab250Xi型X射线光谱仪对催化剂的表面元素种类和价态分布进行分析。

1.3 催化活性评价

利用固定床反应装置(ϕ=8 mm)测试催化剂在250 ℃~700 ℃的催化性能。将200 mg催化剂与400 mg石英砂充分混匀后置于反应器中部。将体积分数分别为1%CH_4和99%空气充分混合后送入反应器。气体总流速为100 mL·min^{-1},空速(GHSV)为30 000 mL·g^{-1}·h^{-1}。反应物和产物浓度由复合气体检测器(GT-1000-FH-LY)在线监测。CH_4转化率(X_{CH_4})由以下公式计算:

$$X=\frac{[CH_4]_{in}-[CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}}\times 100\%, \quad (1)$$

其中$[CH_4]_{in}$和$[CH_4]_{out}$分别表示反应器入口处CH_4的初始浓度和反应器出口处CH_4的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

采用XRD对催化剂样品进行物相表征,结果如图1(a)—图1(d)所示。$LaCoO_3$表现出特征的钙钛矿衍射特征峰,而由NaOH水热处理煅烧后的Co_3O_4-SA则呈现出典型的尖晶石结构(图1(a)),这说明碱处理完全破坏了钙钛矿结构。对于其他催化剂,在衍射角18.9°、31.3°、36.8°、44.8°、59.4°和65.2°处出现的衍射峰分别对应尖晶石型Co_3O_4的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面[19]。经Sr修饰后,Co_3O_4的衍射峰明显宽化且强度减弱,说明Sr的引入抑制了Co_3O_4的晶粒生长[20]。随着Sr添加量的增加,在$Sr_{0.1}$-Co_3O_4样品中于25.2°处观察到归属于$SrCO_3$的衍射峰(图1(b))。这主要是由于Sr^{2+}的离子半径大于Co^{2+}和Co^{3+},导致Sr未能掺入Co_3O_4晶格内部,而是以表面负载形式存在。XRD局部放大图(图1(d))显示,引入Sr后样品的衍射峰未发生明显偏移,进一步证实Sr物种仅负载于材料表面,未进入晶格[21]。随后,采用不同浓度的稀硝酸溶液处理$Sr_{0.1}$-Co_3O_4样品,发现Co_3O_4-H-1和Co_3O_4-H-2样品中仅保留有Co_3O_4的衍射峰,而$SrCO_3$的衍射峰消失(图1(c)),说明硝酸处理有效改变了材料表面组成。

通过Debye-Scherrer公式计算得到的样品平均晶粒尺寸列于表1。Co_3O_4的晶粒尺寸为33.3 nm，而$Sr_{0.1}$-Co_3O_4的晶粒尺寸显著减小至12.5 nm。经硝酸处理后，Co_3O_4-H-1和Co_3O_4-H-2的晶粒尺寸进一步减小至6.5 nm和7.8 nm，表明稀硝酸处理显著改变了Co_3O_4的织构特性[22]。

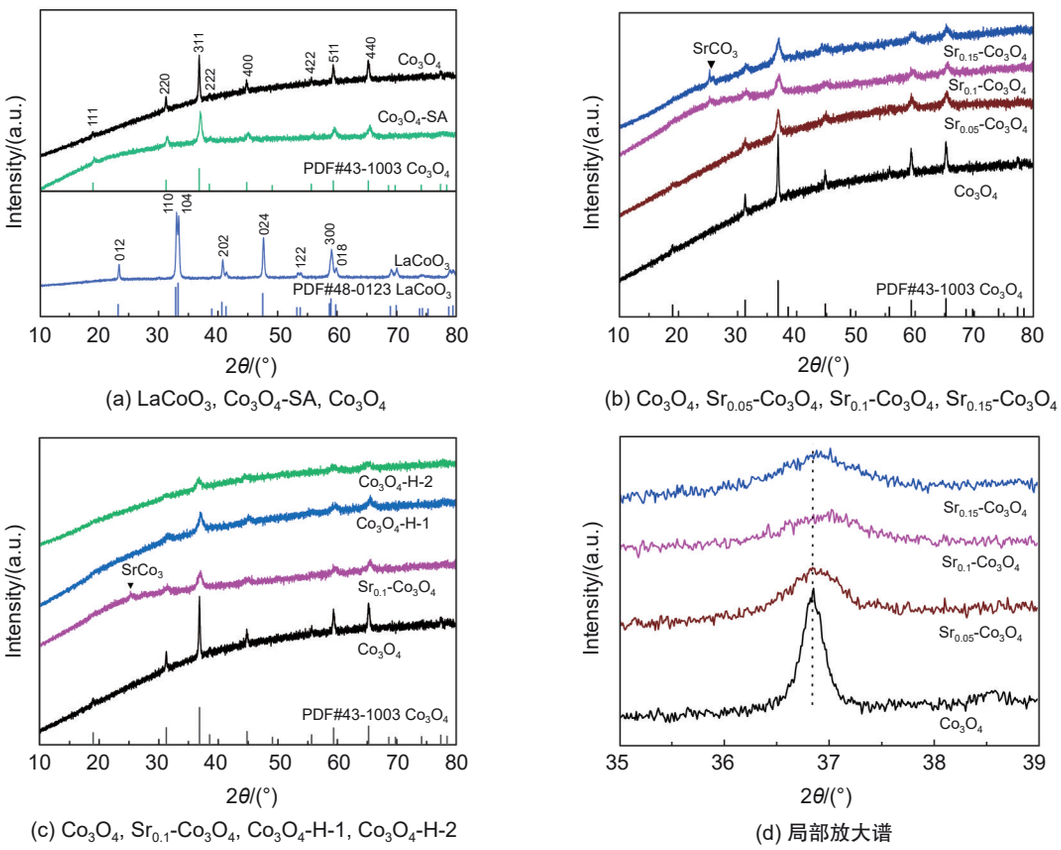


图1 催化剂样品的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

为探究催化剂的织构性质(如比表面积与孔结构)，我们采用N_2物理吸附脱附法对样品进行了表征，结果见图2与表1。所有样品的吸附-脱附等温线均呈现典型的IV型特征，并伴有H3型迟滞环，表明材料具有介孔结构[23]。对比Co_3O_4(10.47 $m^2 \cdot g^{-1}$)与$Sr_{0.1}$-Co_3O_4(47.15 $m^2 \cdot g^{-1}$)的数据可知，Sr物种的引入有效抑制了Co_3O_4在煅烧过程中的烧结，显著提升了材料的比表面积与孔容，并导致孔径细化[24]。随后，采用0.5 $mol \cdot L^{-1}$稀硝酸对$Sr_{0.1}$-Co_3O_4进行处理，在去除表面$SrCO_3$物种的同时也对Co_3O_4基底产生了适度刻蚀，从而使其比表面积进一步提升至82.61 $m^2 \cdot g^{-1}$(Co_3O_4-H-1)。为揭示硝酸浓度的影响，我们使用1 $mol \cdot L^{-1}$硝酸在相同条件下处理$Sr_{0.1}$-Co_3O_4。所得Co_3O_4-H-2的比表面积降至69.61 $m^2 \cdot g^{-1}$，低于Co_3O_4-H-1，表明过高浓度的酸会导致孔结构坍塌或过度刻蚀，反而不利于高性能催化材料的制备[25]。这可能是由于过高浓度的酸中氢离子浓度更高，使得材料表面的Co离子进一步溶解而破坏了Co_3O_4的晶格结构。

综上，通过Sr负载与适度酸处理的协同作用，可在Co_3O_4-H-1中构建出具有大比表面积和发达孔容的介孔结构。该结构有助于暴露更多活性位点，促进反应气体传质，从而显著提升催化活性。

表1 不同催化剂样品的结构表征数据

Table 1 Textural properties of the different catalysts

样品	比表面积[a] /($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容[b] /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径[b] /nm	晶粒 /nm
Co_3O_4	10.47	0.058 7	24.187 2	33.3
$Sr_{0.1}$-Co_3O_4	47.15	0.215 1	16.529 3	12.5
Co_3O_4-H-1	82.61	0.224 8	10.636 2	6.5
Co_3O_4-H-2	69.61	0.177 3	9.744 3	7.8

注：a. 由BET方法计算；b. 由BJH方法计算。

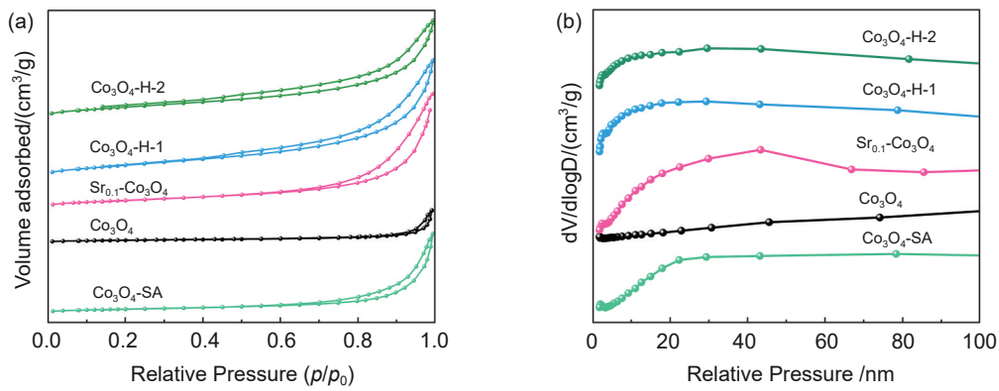


图2 催化剂的N_2吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of the catalysts (a); the corresponding pore size distributions (b)

2.2 催化剂电子结构分析

采用XPS分析了样品的表面元素组成与电子结构。如图3所示,Co $2p_{3/2}$谱可分解为Co^{2+}和Co^{3+}两个特征峰,而O 1s谱则可分解为晶格氧(O_{latt})与表面吸附氧/羟基(O_{surf})两个组分。经Sr修饰后,Co^{2+}/Co^{3+}的比例由Co_3O_4的1.04显著提高至$Sr_{0.1}$-Co_3O_4中1.48(表2)。由于Co^{2+}是形成氧空位的关键位点,其比例上升表明Sr的引入有效促进了材料表面氧空位的生成[26-27]。随后,对样品进行酸处理进一步优化了其表面状态,使Co^{2+}/Co^{3+}比例进一步提升至2.05(Co_3O_4-H-1),氧空位进一步增多。

上述结果表明,Sr修饰与后续酸处理均能有效调控钴物种的价态分布,协同提高材料中Co^{2+}的相对含量。从图3(b)的O 1s XPS谱可以看出,与Co_3O_4相比,$Sr_{0.1}$-Co_3O_4的表面吸附氧(O_{ads})比例显著增加,其O_{ads}/O_{latt}比值由0.89升至1.11。经酸处理后,Co_3O_4-H-1的O_{ads}/O_{latt}比值进一步上升至1.15。吸附氧比例的持续提高,直接反映了催化剂表面氧空位浓度的增大,这一趋势与Co 2p谱中Co^{2+}比例的变化相互印证。在甲烷催化燃烧反应中,表面氧空位是活化氧分子的关键位点。因此,氧空位浓度的提升有利于氧气吸附、解离,进而促进甲烷的催化氧化过程,提升催化活性[20]。

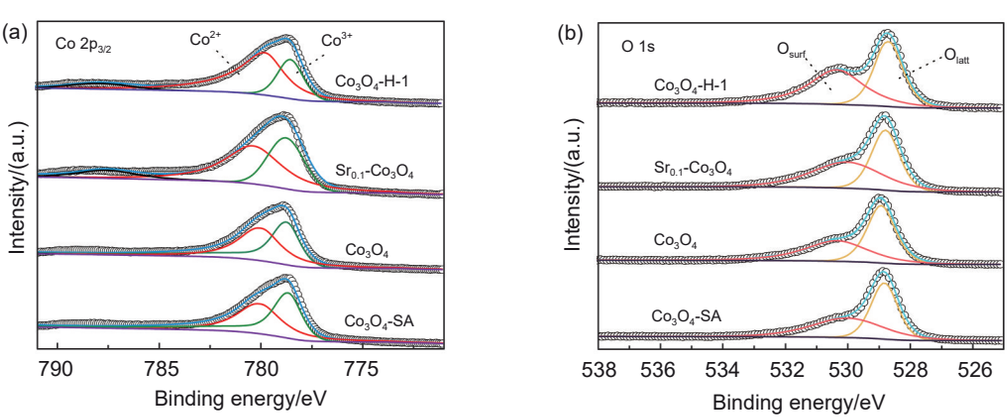


图3 催化剂Co_3O_4、Co_3O_4-SA、$Sr_{0.1}$-Co_3O_4和Co_3O_4-H-1的XPS谱:(a) Co 2p;(b) O 1s

Fig. 3 XPS spectra of Co_3O_4, Co_3O_4-SA, $Sr_{0.1}$-Co_3O_4 and Co_3O_4-H-1: (a) Co 2p; (b) O 1s

2.3 催化剂的还原性分析

采用H_2-TPR对催化剂的氧化还原性能进行了表征,结果如图4所示。三种催化剂均出现两个明显的还原峰,分别标记为α峰(低温区)和β峰(高温区)。对于Co_3O_4样品,α峰归属于Co^{3+}还原为Co^{2+},β峰则对应于Co^{2+}进一步还原为Co^0[28]。引入Sr元素后,$Sr_{0.1}$-Co_3O_4的α峰和β峰均向低温方向移动:α峰从327 ℃降至299 ℃,β峰从372 ℃降至369 ℃。由于碱土金属Sr在900 ℃以下难以被H_2还原,因此α和β还原峰仍源自Co物种的还原。还原温度的降低说明Sr掺杂促进了催化剂体相氧的迁移与

活化。此外,还原峰面积有所减小,这可能是因为Sr物种部分覆盖了Co_3O_4表面,减少了H_2可接触的活性位点,导致H_2消耗量下降。进一步对$Sr_{0.1}$-Co_3O_4进行酸处理得到Co_3O_4-H-1,其α峰还原温度进一步降至282 ℃,表明表面Sr物种被有效去除,暴露出更多活性位点,使Co^{3+}更易被还原。值得注意的是,Co_3O_4-H-1的β峰起始还原温度虽有所提前,但其峰顶温度却升高至407 ℃,说明Co^{2+}还原为Co^0的难度增大。这可能是由于酸处理过程中材料表面Co^{2+}比例增加所致[25]。

表2 不同催化剂的XPS拟合结果

Table 2 XPS fitting results of different catalysts

样品	Co^{2+}/eV	Co^{3+}/eV	Co^{2+}/Co^{3+}	O_{ads}/O_{latt}
Co_3O_4-SA	780.01	778.67	0.97	0.95
Co_3O_4	780.11	778.76	1.04	0.89
$Sr_{0.1}$-Co_3O_4	780.36	778.75	1.48	1.11
Co_3O_4-H-1	779.72	778.46	2.05	1.15

2.4 催化活性测试

图5(a)—图5(b)展示了不同催化剂对甲烷催化氧化的催化活性测试结果。$LaCoO_3$的催化活性相对较低,其T_{50}和T_{90}分别为503 ℃和629 ℃。经结构改性后所得Co_3O_4-SA的活性有所提升,T_{50}和T_{90}分别降至452 ℃和570 ℃,但仍高于传统溶胶-凝胶法制备的Co_3O_4(T_{50}=423 ℃和T_{90}=536 ℃)。在Co_3O_4中引入Sr元素后,所得$Sr_{0.1}$-Co_3O_4的低温活性进一步提高(T_{50}=392 ℃和T_{90}=521 ℃),这是由于Sr物种抑制了Co_3O_4在煅烧过程中的烧结,比表面增大使得催化活性增加。随后,使用0.5 mol·L^{-1}稀硝酸处理$Sr_{0.1}$-Co_3O_4,所得Co_3O_4-H-1的催化性能达到最优,其T_{50}较$Sr_{0.1}$-Co_3O_4降低了69 ℃(T_{50}=323 ℃和T_{90}=435 ℃)。该性能提升可归因于其较大的比表面积、较高的表面氧物种含量以及丰富的氧空位。然而,当使用1 mol·L^{-1} HNO_3处理时(Co_3O_4-H-2),催化活性反而下降(T_{50}=338 ℃和T_{90}=490 ℃),这可能是由于酸浓度过高导致材料表面结构过度刻蚀,比表面积下降,减少了可用于反应的活性位点。

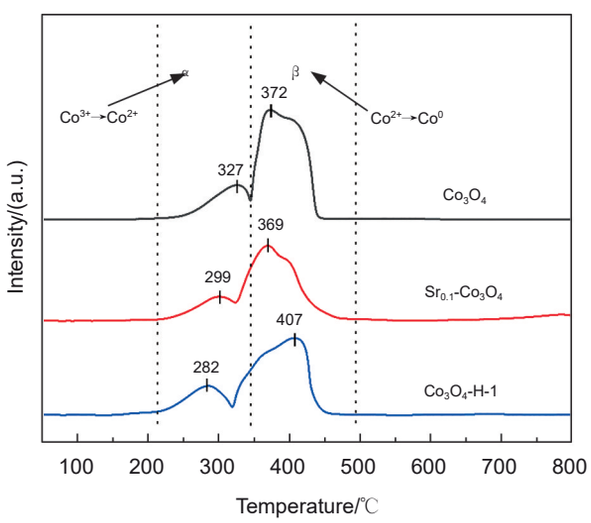
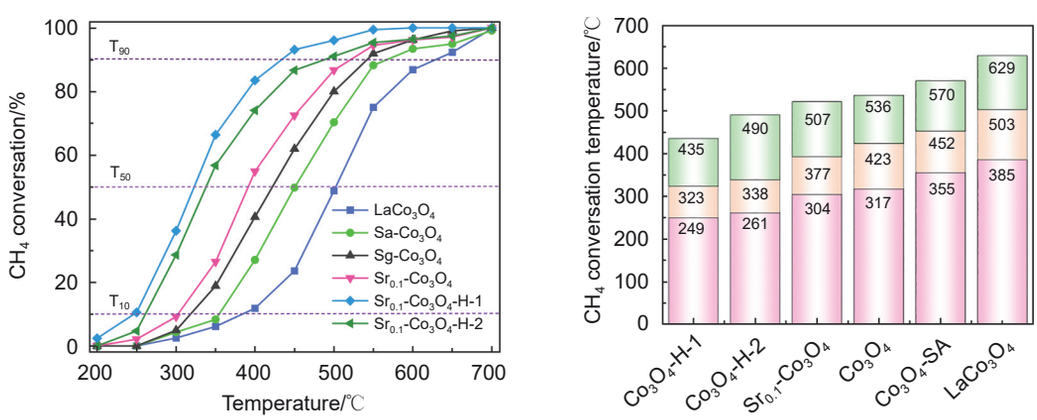


图4 Co_3O_4, $Sr_{0.1}$-Co_3O_4和Co_3O_4-H-1的H_2-TPR

Fig. 4 H_2-TPR of Co_3O_4, $Sr_{0.1}$-Co_3O_4 and Co_3O_4-H-1



(a) 不同温度时的甲烷转化率 (b)各催化剂催化甲烷氧化的T_{10}, T_{50}, T_{90}

图5 不同催化剂催化甲烷氧化的性能(1%甲烷-99%空气)

Fig. 5 Catalytic performance of the catalysts for methane combustion (reaction gas: 1% CH_4-99% air)

图6比较了各催化剂催化甲烷氧化的表观活化能(E_a)。Co_3O_4-SA的E_a高于Co_3O_4,说明通过钙钛矿A位刻蚀制备钴基氧化物的策略在本体系中并未表现出优势。值得注意的是,

Co_3O_4-H-1 的 E_a 最低(56.67 kJ·mol^{-1}),显著低于 $Sr_{0.1}$-Co_3O_4(68.27 kJ·mol^{-1})和 Co_3O_4(78.98 kJ·mol^{-1}),表明其反应能垒最低,反应速率最快。

表 3 进一步将 Co_3O_4-H-1 与文献报道的甲烷燃烧催化剂在相近反应条件下进行了性能比较。结果表明,Co_3O_4-H-1 的催化性能处于较高水平,显示出良好的应用潜力。

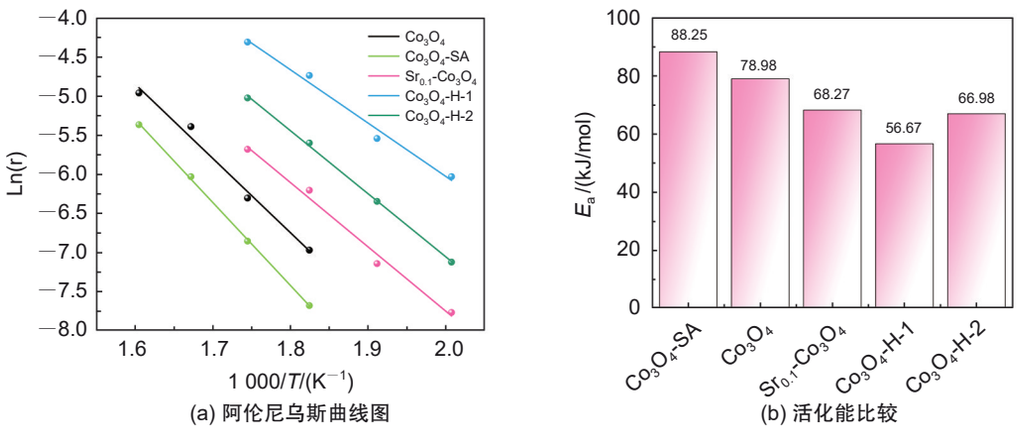


图 6 全部催化剂的催化活性比较

Fig. 6 Comparison of catalytic activity among all catalysts

表 3 Co_3O_4-H-1 与文献报道的其他甲烷燃烧催化剂的比较

Table 3 Comparison of Co_3O_4-H-1 with other reported catalysts for methane combustion

样品	甲烷体积浓度	空速/(mL·g^{-1}·h^{-1})	T_{50}/℃	T_{90}/℃	Ref.
$Co_3O_4/La_2O_2CO_3/LaCoO_3$	1%	120 000	398	476	[13]
N-Co_3O_4-110	2%	46 800	342	412	[16]
5 % La-Co_3O_4-F	2%	60 000	304	370	[17]
$Mn_{0.05}Co_1$	0.5%	12 000	310	370	[29]
H-Co_3O_4-3h	2%	33 000	311	382	[22]
$La_{1-x}Ce_xCoO_{3-\delta}$	1%	30 000	423	486	[30]
Co_3O_4-H-1	1%	30 000	323	435	This work

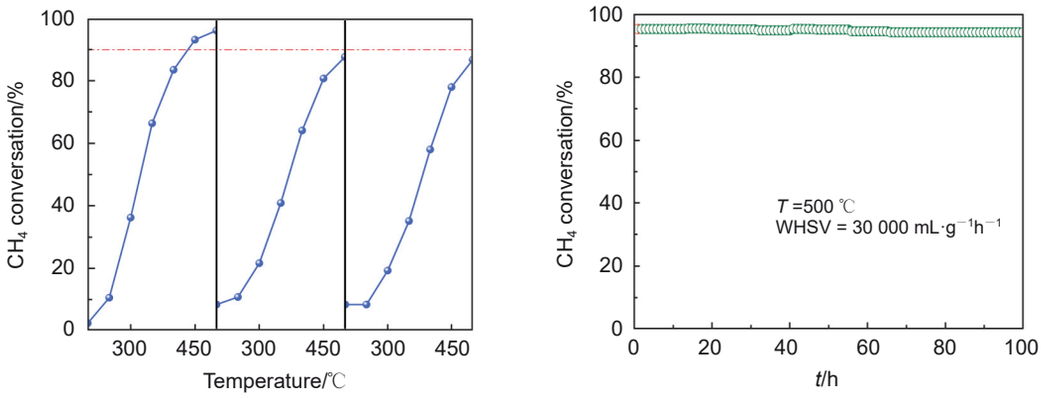
2.5 催化剂稳定性测试

催化剂的稳定性是评估其综合性能的关键指标之一。图 7 展示了 Co_3O_4-H-1 样品的长期稳定性与循环稳定性测试结果。该催化剂的稳定性通过以下方式评估:首先在 200 ℃~500 ℃温度区间内进行循环测试,随后在第三次循环结束后,在 500 ℃恒定温度下进行持续 100 h 的在线测试。

如图 7(a)所示,首次热循环后催化剂活性有所降低,T_{50} 从 323 ℃上升至 370 ℃,但仍维持在相对较高的水平。在后续的第二次至第三次循环中,活性下降趋势明显减缓,说明该样品在经历高温烧结后仍能保持较好的催化性能。在 100 h 的反应过程中,未观察到催化活性显著下降,表明 Co_3O_4-H-1 具备优异的热稳定性。为进一步探究催化剂的结构稳定性,测试了 Co_3O_4-H-1 在使用前后的 XRD 图谱,结果如图 8 所示。反应后样品的衍射峰强度增强,这主要源于高温处理过程中材料结晶度提高,并未出现其他晶相变化,进一步证实该催化剂具有优良的结构稳定性。通常材料结晶度的提高表明活性金属的烧结,本文中 Co_3O_4-H-1 却未表现出失活,这可能是由于结晶度提高仅体现为晶格有序性增强而非颗粒尺寸长大,活性位点的数量和可接触性并未减少,因此仍能维持催化活性。

3 结论

本文比较了利用四种方式制备的 Co_3O_4 对甲烷的催化氧化性能。首先通过传统的溶胶-凝胶法制备了 Co_3O_4 做对照。其次在上述方法制备 Co_3O_4 时引入 Sr 物种制备了 $SrCO_3$ 负载的 Co_3O_4(Sr-Co_3O_4)。引入 Sr 物种可有效提高催化剂的比表面积,并抑制其在高温下的烧结,催化性能也相应提高。在此基础上,将 Sr-



(a) 经历3次升降温循环后Co_3O_4-H-1的催化性能 (b) 500 ℃ 100 h的长期稳定性

图7 Co_3O_4-H-1的催化性能评价

Fig. 7 Evaluation of the catalytic performance of Co_3O_4-H-1

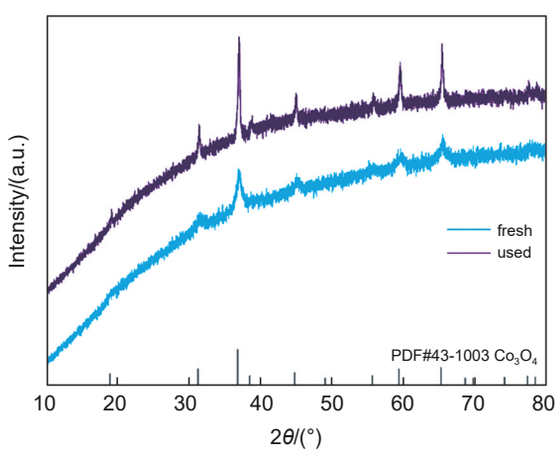


图8 Co_3O_4-H-1催化剂测试前后的XRD对比图

Fig. 8 XRD patterns of the Co_3O_4-H-1 catalyst before and after the long-term catalytic test

Co_3O_4样品经0.5 mol·L^{-1} HNO_3溶液处理30分钟,以去除表面$SrCO_3$。该处理不仅增大了材料的比表面积,丰富了表面氧物种,还提高了Co^{2+}/Co^{3+}比例,表明材料中形成了更多氧空位。因此,所得Co_3O_4-H-1样品表现出更优异的低温还原性能。然而,也观察到过度的酸处理可能对催化剂产生不利影响,导致比表面积下降等结构参数恶化,进而降低其对甲烷催化燃烧的活性。该研究不仅展示了缺陷工程在提升过渡金属氧化物在催化性能方面的有效性,也为开发其他类型金属氧化物催化剂提供了新的设计思路与途径。

参考文献:

[1] Sun Y W, Xu G Y, Wang Y J, *et al*. In Situ Synthesis of Encapsulated Pd@silicalite-2 for Highly Stable Methane Catalytic Combustion[J]. *Environ Sci Technol*, 2023, **57**(48): 20370−20379. DOI: 10.1021/acs.est.3c05634.

[2] Ling Z Q, Yang P, Bo L, *et al*. Enhanced Combustion of Lean Methane by La-based Perovskite Catalysts in a Porous Media Burner[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, **360**: 131105. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.131105.

[3] Zhang X, Zhang X D, Ren L L, *et al*. Progress and Challenges of Spinel Materials for Catalytic Combustion of Methane[J]. *Fuel*, 2025, **379**: 133090. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.133090.

[4] Wu S X, Zhao H J, Xi Y T, *et al*. Core-shell $CoCuO_x$@MO_x (M=Nb, Ti and Ce) Catalysts with Outstanding Durability and Resistance to H_2O for the Catalytic Combustion of O-dichlorobenzene[J]. *Sci Total Environ*, 2023, **860**: 160472. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.160472.

[5] Jiang G X, Zhang X, Zhang F L, *et al*. Efficient Recovery of Hydrogen and Sulfur Resources over Non-sulfide Based $LaFe_xAl_{12-x}O_{19}$ Hexaaluminate Catalysts by H_2S Catalytic Decomposition[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, **263**: 118354. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118354.

[6] Lv J, Wang W Y, Wang B X, *et al*. A Strategy for Constructing Defect-rich Perovskites for Lean Methane Oxidation[J]. *Mater Chem Phys*, 2025, **342**: 130990. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2025.130990.

[7] Tang Y Q, Mak C H, Jia G H, *et al*. Lead-free Hybrid Perovskite Photocatalysts: Surface Engineering, Charge-carrier Behaviors, and Solar-driven Applications[J]. *J Mater Chem A*, 2022, **10**(23): 12296−12316. DOI: 10.1039/D2TA01170K.

[8] Yang D, Cao M H, Zhong Q X, *et al*. All-inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Surface Engineering and Applications[J]. *J Mater Chem C*, 2019, **7**(4): 757−789. DOI: 10.1039/C8TC04381G.

[9] Choya A, De Rivas B, Gutiérrez-ortiz J I, *et al*. Bulk Co_3O_4 for Methane Oxidation: Effect of the Synthesis Route on Physico-chemical Properties and Catalytic Performance[J]. *Catalysts*, 2022, **12**(1): 87. DOI: 10.3390/

catal12010087.

[10] Chen H W, Cui W, Li D F, *et al*. Selectively Etching Lanthanum to Engineer Surface Cobalt-enriched $LaCoO_3$ Perovskite Catalysts for Toluene Combustion [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, **59**(23): 10804−10812. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01182.

[11] Wang Y H, Wang S F, Bai J Y, *et al*. Structural Evolution in $LaCoO_3$ by Polyol Treatment: Highly Active and Resistant $Co_3O_4/La_2O_2CO_3/LaCoO_3$ Heterostructure Catalysts for CH_4 Oxidation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, **338**: 123079. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123079.

[12] Luo Y J, Wang K C, Zuo J C, *et al*. Selective Corrosion of $LaCoO_3$ by NaOH: Structural Evolution and Enhanced Activity for Benzene Oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(2): 496−501. DOI: 10.1039/C6CY02489K.

[13] 高尔豪. 锰铬基尖晶石型催化剂的构效关系及其NH_3-SCR脱硝反应的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2020.003761.
Gao E H. The Structure-activity Relationship of Mn and Cr Based Spinel-type Catalysts and Its NH_3- SCR Reaction[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2020.003761.

[14] Yu Q, Liu C X, Li X Y, *et al*. N-doping Activated Defective Co_3O_4 as an Efficient Catalyst for Low-temperature Methane Oxidation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, **269**: 118757. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118757.

[15] Cao Y J, Xiao J Y, Lv Y T, *et al*. Improved High-temperature Sintering Resistance and Light Alkanes Oxidation Activity by La Modification on Co_3O_4 Nanocatalyst[J]. *Fuel*, 2024, **358**: 130126. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130126.

[16] Wang Y L, Lv Y T, Cao Y J, *et al*. In-situ Reconstruction of $LaCoO_3$-Co_3O_4 Hetero-interface over Lanthanum Modified Co_3O_4 Nanocatalyst for Improved Catalytic Activity and Sintering Resistance in Methane Combustion[J]. *Catal Today*, 2024, **435**: 114697. DOI: 10.1016/j.cattod.2024.114697.

[17] Zheng Y, Wang C, Li J J, *et al*. Enhanced Methane Oxidation over Co_3O_4-In_2O_3-*x* Composite Oxide Nanoparticles *via* Controllable Substitution of Co^{3+}/Co^{2+} by In^{3+} Ions[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(9): 9470−9479. DOI: 10.1021/acsanm.0c02075.

[18] Li S Z, He F Y, Yan J, *et al*. Enhanced CO_2 Electrolysis *via* H_2/CH_4 Assistance in a Symmetric Solid Oxide Electrolysis Cell with an Alloy-perovskite Composite Electrode[J]. *Chem Eng J*, 2025, **524**: 169175. DOI: 10.1016/j.cej.2025.169175.

[19] Zheng Y F, Yu Y Q, Zhou H, *et al*. Combustion of Lean Methane over Co_3O_4 Catalysts Prepared with Different Cobalt Precursors[J]. *RSC Adv*, 2020, **10**(8): 4490−4498. DOI: 10.1039/C9RA09544F.

[20] Niu P, Li C H, Kong C Y, *et al*. Catalytic Performance of Alkaline Earth Metals Doped-Co_3O_4 for Azo Dye Degradation by Peroxymonosulfate Activation[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, **675**: 132030. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132030.

[21] Zhang Z H, Ou Z L, Qin C L, *et al*. Roles of Alkali/Alkaline Earth Metals in Steam Reforming of Biomass Tar for Hydrogen Production over Perovskite Supported Ni Catalysts[J]. *Fuel*, 2019, **257**: 116032. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116032.

[22] Bao L R, Chang L, Yao L S, *et al*. Acid Etching Induced Defective Co_3O_4 as an Efficient Catalyst for Methane Combustion Reaction[J]. *New J Chem*, 2021, **45**(7): 3546−3551. DOI: 10.1039/D0NJ06110G.

[23] Bae J, Shin D, Jeong H, *et al*. Highly Water-resistant La-doped Co_3O_4 Catalyst for CO Oxidation[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(11): 10093−10100. DOI: 10.1021/acscatal.9b02920.

[24] Kaddouri A, Gelin P, Dupont N. Methane Catalytic Combustion over La-Ce-Mn-O-Perovskite Prepared Using Dielectric Heating[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(7): 1085−1089. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.12.063.

[25] Li G Q, Zhang C H, Wang Z, *et al*. Fabrication of Mesoporous Co_3O_4 Oxides by Acid Treatment and Their Catalytic Performances for Toluene Oxidation[J]. *Appl Catal A Gen*, 2018, **550**: 67−76. DOI: 10.1016/j. apcata.2017.11.003.

[26] Lv X W, Liu Y P, Hao R, *et al*. Urchin-like Al-doped Co_3O_4 Nanospheres Rich in Surface Oxygen Vacancies Enable Efficient Ammonia Electrosynthesis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(15): 17502−17508. DOI: 10.1021/acsami.0c00647.

[27] Wei R Z, Lu Y, Xu Y. The Role of Oxygen Vacancies in Metal Oxides for Rechargeable Ion Batteries[J]. *Sci China Chem*, 2021, **64**(11): 1826−1853. DOI: 10.1007/s11426-021-1103-6.

[28] Hu X B, Wang Y Z, Wu R F, *et al*. Effects of Zirconia Crystal Phases on the Catalytic Decomposition of N_2O over Co_3O_4/ZrO_2 Catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **514**: 145892. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145892.

[29] Xue L S, Yuan C Y, Wu S P, *et al*. Preparation of Mn-doped Co_3O_4 Catalysts by an Eco-friendly Solid-state Method for Catalytic Combustion of Low-concentration Methane[J]. *Catalysts*, 2023, **13**(3): 529. DOI: 10.3390/catal13030529.

[30] Jiang L, Li D Y, Deng G X, *et al*. Design of Hybrid $La_{1-x}Ce_xCoO_{3-\delta}$ Catalysts for Lean Methane Combustion *via* Creating Active Co and Ce Species[J]. *Chem Eng J*, 2023, **456**: 141054. DOI: 10.1016/j.cej.2022.141054.