

蒙脱石负载 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ 复合材料的制备及催化性能

周鹏飞, 姚海睿, 韩筱玉, 梁金生, 王 菲

(河北工业大学生态环境与信息特种功能材料教育部重点实验室, 天津 300130)

摘 要: 为了改善铝酸钴(CoAl_2O_4)催化剂的分散性并提高其催化活性, 采用冷冻-解冻-超声法制备剥离的蒙脱石纳米片(EMMT)并将其作为载体, 通过形成溶胶-湿凝胶-干凝胶而后进行还原焙烧的溶胶凝胶-还原法制备 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料, 探究焙烧温度和还原温度等制备条件对复合材料微结构的影响。结果表明在焙烧温度为 650°C , 还原温度为 670°C 时合成的 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料具有最佳的催化性能。其在活化过二硫酸盐(PDS)后 70 min 内对甲基橙的降解率达到 87.5%, 高于 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ (79.3%)和 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ (76.8%)复合材料的催化性能。 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料展现出良好的稳定性, 4 次循环后对甲基橙的去除率仍保持在 77.8%。

关键词: 蒙脱石纳米片; 铝酸钴; 催化降解; 溶胶凝胶法; 甲基橙

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3576-09

网络出版时间: 2025-10-16



钴基催化剂是最常见的过渡金属催化剂之一, 其成本较低、催化活性较高且适用范围较广, 在过硫酸盐高级氧化工艺中得到广泛使用^[1]。但传统钴基催化剂存在 Co^{2+} 容易溢出、活性组分易团聚以及 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 循环转换率较低等问题, 不仅会导致钴基催化剂催化活性降低, 还会造成潜在的环境污染风险^[2]。选择一种合适的载体和钴基催化剂不仅可以增大催化剂的活性比表面积, 而且能减少 Co^{2+} 的浸出, 有效防止二次污染。

目前, 研究和应用较多的钴基催化剂主要包括金属 Co、双金属钴氧化物和金属 Co 复合钴氧化物催化剂。其中, 铝酸钴(CoAl_2O_4)由于具有稳定的尖晶石结构、 Co^{2+} 溢出量较低、双金属活性中心协同催化及环境友好性等独特优势, 在活化过硫酸盐降解污染物领域具有较大的应用潜力^[3-4], 但纳米级 CoAl_2O_4 易团聚从而影响其催化性能。黏土矿物蒙脱石(MMT)具有成本低、比表面积大、吸附性和稳定性强等优势^[5-6]。经剥离后, 蒙脱石能获得更大的比表面积和更优良的吸附性, 被认

为是一种合适的载体材料^[7-8]。选用剥离的蒙脱石纳米片(EMMT)作载体不仅能为污染物分子提供大量吸附位点, 加快活性组分氧化降解污染物, 还可以提高 CoAl_2O_4 的分散性, 增大复合材料的比表面积。同时, 在 CoAl_2O_4 表面还原出金属 Co, 利用其尖晶石结构与多组分协同效应促进 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的循环, 可以生成大量的活性自由基参与催化反应。 CoAl_2O_4 作为中间过渡层又可防止金属 Co 发生团聚。

本工作首先采用冷冻-解冻-超声法对 MMT 纳米片进行剥离, 通过 XRD、SEM 和 AFM 等表征技术探究超声功率对剥离效果的影响。然后采用溶胶凝胶法合成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料, 根据 XRD、SEM、TEM 和 XPS 等表征技术探究焙烧温度对 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料微结构的影响。随后将 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 还原为 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料, 并根据 XRD 表征结果确定最佳还原温度。考察 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 对甲基橙的降解性能及循环稳定性, 阐明催化降解甲基橙机理。

收稿日期: 2025-05-09。 修订日期: 2025-06-18。

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(236Z4108G); 河北省自然科学基金(E2023202041); 固体废物处理与资源化教育部重点实验室开放课题(23kfgk03)资助。

第一作者: 周鹏飞(1992—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 王 菲(1982—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-05-09. Revised date: 2025-06-18.

First author: ZHOU Pengfei (1992—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zhoupengfei@hebut.edu.cn

Correspondent author: Wang Fei (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangfei@hebut.edu.cn

1 实验

1.1 原料

钠基蒙脱石(MMT)取自辽宁省, 硝酸钴(Co(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)和柠檬酸(C₆H₈O₇)购于天津市大茂化学试剂厂, 十二烷基苯磺酸钠(C₁₈H₂₉NaO₃S, SDBS)和过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)购于麦克林化学试剂科技公司, 甲醇(CH₃OH, MeOH)、叔丁醇(C₄H₁₀O, TBA)和甲基橙(C₁₄H₁₄N₃SO₃Na)购于天津风船试剂科技公司, 除超纯水外其他试剂级别均为分析纯。

1.2 样品制备

冷冻-解冻-超声法剥离 MMT: 称取 500 mg 的 MMT 分散于 50 mL 去离子水中, 搅拌 12 h 后得到 MMT 悬浮液; 将 MMT 悬浮液转移至-20 °C 的冰箱中冷冻 12 h; 将冷冻后的 MMT 悬浮液放置在常温环境中静置 8 h, 使其完全解冻后搅拌分散, 得到均匀的 MMT 悬浮液, 并进行超声处理 8 min, 得到 EMMT 悬浮液。

溶胶凝胶-还原法合成 Co-CoAl₂O₄/EMMT: 称取 750 mg 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 353 mg 的 Co(NO₃)₃·6H₂O 加入 EMMT 悬浮液中, 控制 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Co(NO₃)₃·6H₂O 的摩尔比为 2:1, 充分搅拌 40 min; 向上述溶液中加入 384 mg 的柠檬酸和 4.5 mg 的 SDBS 有机添加剂, 在 70 °C 条件下水浴加热 4 h 形成溶胶, 继续加热 2 h 形成湿凝胶; 将湿凝胶冷冻干燥 24 h 得到干凝胶, 之后将干凝胶充分研磨; 称取 100 mg 干凝胶粉末置于马弗炉中, 以 5 °C/min 升温至特定温度后焙烧 3 h 合成 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料, 通过调控焙烧温度优化 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料微结构; 最后经还原焙烧合成 Co-CoAl₂O₄/EMMT 复合材料。

1.3 样品表征

采用 Rigaku Smart Lab 型 X 射线衍射仪分析样品物相组成。采用 TESCAN GAIA3 型扫描电子显微镜和 JEM 2100F 透射电子显微镜表征样品微观形貌结构。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析样品的化学组成和元素结合价态。采用 BRUKER VERTEX 80V 型红外光谱仪分析复合材料表面官能团种类和化学组成。采用 Agilent 5500AFM/SPM 型原子力显微镜测试蒙脱石在剥离处理前后的片层厚度, 评价蒙脱石的剥离效果。采用国产 SURPASS 3 型激光粒度仪测试蒙脱石在剥离处理前后的粒径尺寸分布。

1.4 催化性能测试

向烧杯中加入 50 mL 浓度为 50 mg/L 的甲基橙溶液, 调节 pH 值为 3, 这一初始浓度及 pH 值条件的设定能够较好地模拟实际印染废水的特征。称取 22 mg Co-CoAl₂O₄/EMMT 复合材料加入上述溶液中, 将其放置在磁力搅拌器上搅拌 30 min, 复合材料达到吸附饱和后, 向上述溶液中加入 0.3 mmol 过硫酸铵, 每隔 10 min 取适量上层清液在 554 nm 处测定溶液的吸光度, 结合朗伯比尔(Lambert-Beer)定律, 可根据吸光度计算甲基橙的去除率(D), 计算公式如下所示^[9]:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C₀ 和 C 分别表示甲基橙的初始浓度及吸附或降解后的溶液浓度; A₀ 和 A 分别表示甲基橙的初始吸光度及吸附或降解后的溶液吸光度。每次催化降解实验结束后, 将反应溶液进行离心收集催化剂, 用去离子水洗涤数次后在烘箱中烘干 24 h 再次使用。重复使用 4 次, 通过比较甲基橙降解率的变化来评估复合材料的循环稳定性。使用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)作为 SO₄⁻和·OH 的淬灭剂。催化反应条件为: 催化剂投加量为 22 mg, PDS 添加量为 0.03 mmol, 甲基橙浓度为 50 mg/L, T = 25 ± 3 °C, pH = 3。淬灭实验在 100 mL 烧杯中进行, 将烧杯放置在磁力搅拌器上搅拌, 分别加入 0.076 mol 的 MeOH 与 TBA。

2 结果与讨论

2.1 MMT 的剥离和表征

图 1 为 MMT 以及不同超声功率条件下制备 EMMT 的 XRD 谱。由图 1 可以看出, MMT 由石英和蒙脱石组成, 在 7.08°、19.85°、36.18°和 62.0°处出现的衍射峰分别对应于蒙脱石的(001)、(100)、(105)和(300)晶面(JCPDS 43-0688), 而在 21.96°和 28.72°处出现的衍射峰分别对应于石英的(101)和(111)晶面(JCPDS 39-1425)。随着超声功率的增大, 蒙脱石(001)晶面的衍射峰强度逐渐下降, 同时(001)晶面的峰位向左移动, 表明 MMT 层片间距增大^[10]。当超声功率增大到 750 W 时, 蒙脱石(100)晶面的衍射峰几乎完全消失, 表明超声功率过大会使蒙脱石的结构遭到破坏^[11]。而当超声功率为 600 W 时, 蒙脱石的衍射峰均较为明显, 且(001)晶面衍射峰较宽, 说明此时 EMMT 剥离程度也较高。综上所述, 选择 600 W 作为后续剥离处理超声功率。

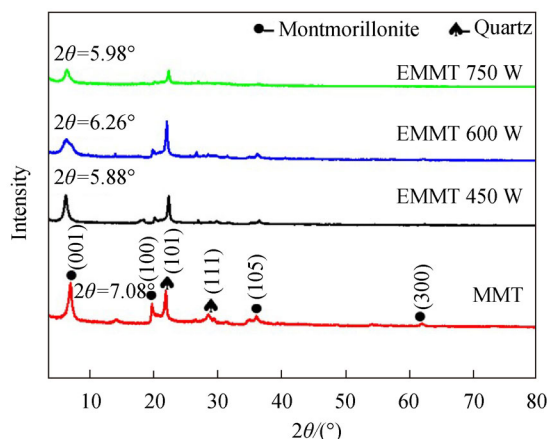
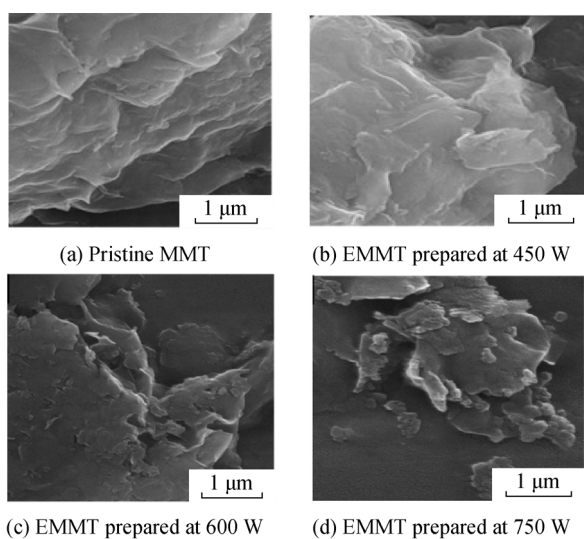


图1 不同超声功率制备 EMMT 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of EMMT prepared with different ultrasonic powers

为了探究不同超声功率对 EMMT 微观形貌的影响,对 MMT 样品及分别在 450 W、600 W 和 750 W 条件下处理得到的 EMMT 样品进行 SEM 测试,结果如图 2 所示。由图 2a 可以看出,MMT 片层紧密堆叠,厚度尺寸较大。随着超声功率从 450 W 增大到 750 W,EMMT 的片层逐渐减薄,结果如图 2b~图 2d 所示。由图 2b~图 2d 可以看出,当超声功率增加到 750 W 时,EMMT 片层最薄,但超声功率过高会使 EMMT 产生较多尺寸较小的碎片,不利于后续的应用;而当超声功率为 600 W 时,EMMT 片层较薄且横向尺寸较大。综合以上分析,最佳超声功率应选择 600 W,这也与 XRD 的分析结果相一致。

图2 MMT 以及在不同超声功率制备 EMMT 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of MMT and EMMT prepared at different ultrasonic powers

为了研究 MMT 在剥离处理前后的粒度尺寸变化,分别对 MMT 和以 600 W 超声功率处理的 EMMT 进行激光粒度测试,结果如图 3 和表 1 所示。

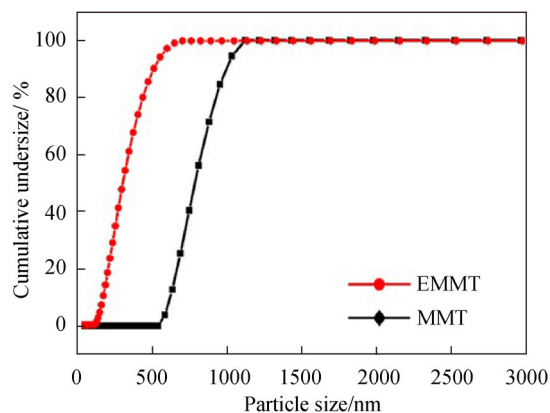


图3 MMT 以及 EMMT 的激光粒度分布图

Fig. 3 Laser particle size distribution images of MMT and EMMT

表1 MMT 和 EMMT 的粒度尺寸

Table 1 Particle size of MMT and EMMT

Sample	D_{10}/nm	D_{50}/nm	D_{90}/nm
MMT	621.0	786.4	997.1
EMMT	159.7	291.4	496.2

由图 3 可以看出,在经剥离处理后,EMMT 的激光粒度曲线向左移动。结合表 1 分析结果,蒙脱石粒度分布参数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别由 621.0、786.4、997.1 nm 减小到 159.7、291.4、496.2 nm,表明在剥离处理后 MMT 的粒径尺寸大幅减小。

为了对比 MMT 以及在超声功率为 600 W 条件下剥离的 EMMT 的片层厚度,分别对其进行 AFM 测试,结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出,MMT 片层堆叠紧密,厚度约为 303 nm。在经剥离处理后,EMMT 片层厚度减小到约 7.6 nm,结果如图 4b 所示,这表明冷冻-解冻-超声技术对 MMT 的剥离效果良好。

2.2 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 及 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料表征

首先考察 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料前驱体在焙烧过程中的质量变化,同时确定前驱体的焙烧温度范围,对其进行 TG-DTA 测试,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,复合材料的质量变化分为 5 个阶段。第 1 阶段质量损失发生在 20~154 $^{\circ}\text{C}$,主要是由样品中的吸附水、结晶水和蒙脱石层间水的脱除造成的,质量损失率约为 12.4%,同时 DTA 曲线在

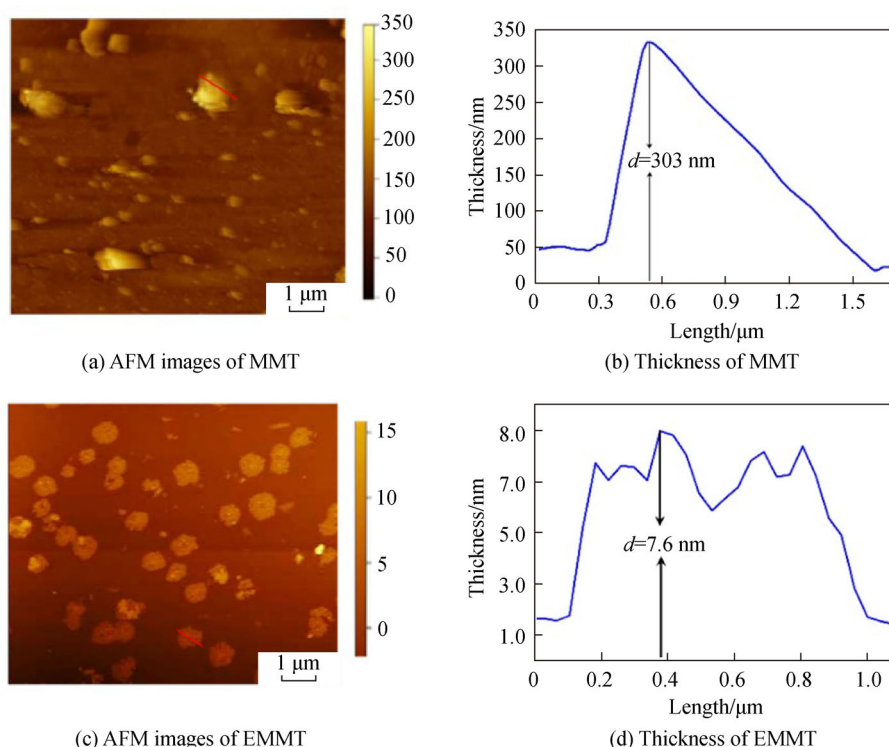


图 4 MMT 和 EMMT 的 AFM 图
Fig. 4 AFM images of MMT and EMMT

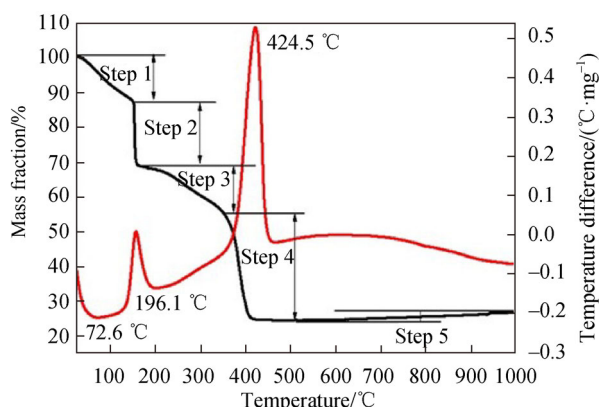


图 5 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料的热重和差热曲线
Fig. 5 TG and DTA curves of CoAl₂O₄/EMMT composites

72.6 °C 处出现 1 个宽大的吸热峰^[12]; 第 2、第 3 阶段的质量损失发生在 154~353 °C, 主要是由于残留在样品中的硝酸根离子和游离的 SDBS 分子发生分解, 质量损失率约为 32.6%, 同时 DTA 曲线在 196.1 °C 处出现 1 个吸热峰; 第 4 阶段的质量损失发生在 353~500 °C, 对应于柠檬酸燃烧释放大量的热量促使 Co²⁺ 和 Al³⁺ 氧化生成 CoAl₂O₄, 前驱体质量损失率约为 29.6%, 同时 DTA 曲线在 424.5 °C 处出现 1 个较宽的放热峰^[13]; 第 5 阶段发生在 500~1 000 °C, TG 曲线较为平稳, 表明 CoAl₂O₄ 结构趋

于稳定, 同时由于焙烧温度过高, 蒙脱石发生相变生成新相, 同时伴随有较低的质量增加(2.21%)^[14]。考虑到较高焙烧温度下蒙脱石的结构容易遭到破坏, 因此, CoAl₂O₄/EMMT 复合材料前驱体的焙烧温度范围应选择 500~800 °C。

为了确定合成 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料的焙烧温度, 将其置于马弗炉中在 500~800 °C 条件下焙烧 3 h, 温度间隔设为 75 °C, 分别对不同焙烧温度合成的 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示。由图 6a 可以看出, 当焙烧温度为 500 °C 时, CoAl₂O₄/EMMT 复合材料的 XRD 谱分别在 $2\theta = 19.72^\circ$ 、 21.8° 处出现对应于蒙脱石(100)和石英(101)晶面的特征衍射峰, 同时分别在 $2\theta = 31.2^\circ$ 和 36.8° 处出现对应于 CoAl₂O₄(220)和(311)晶面的特征衍射峰, 表明成功合成 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料。随着焙烧温度的升高, CoAl₂O₄ 的衍射峰强度逐渐提高, 表明焙烧温度的升高有利于 CoAl₂O₄ 的生成, 同时可以强化 CoAl₂O₄ 尖晶石结构中的 Co—O—Al 键, 使其在催化降解甲基橙过程中保持良好的结构稳定性。而当焙烧温度升高至 725 °C 时, 对应于蒙脱石(100)晶面的衍射峰几乎完全消失, 说明蒙脱石的结构遭到破坏^[15]。综合以上分析, 应选择 650 °C 作为后续实验的焙烧温度。

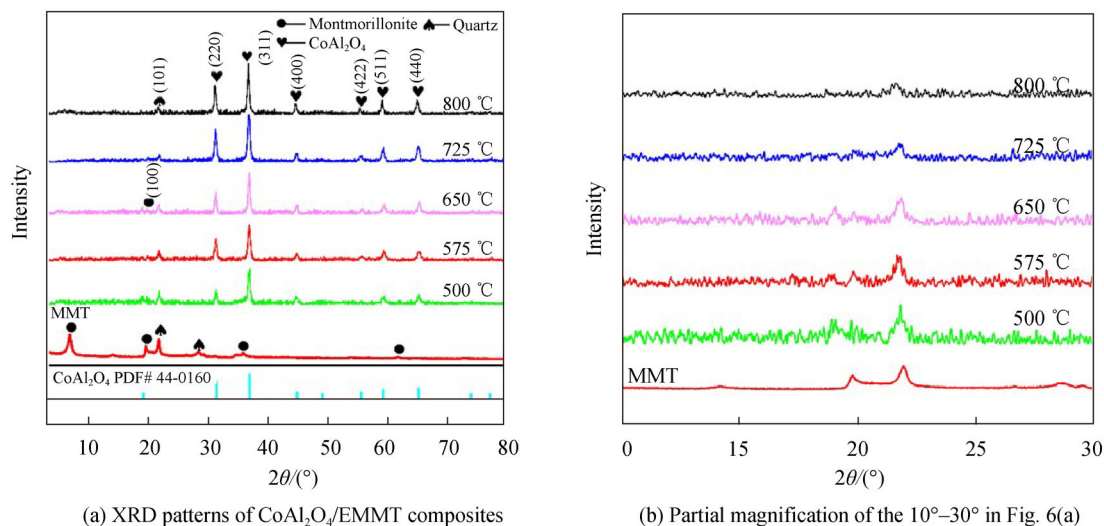
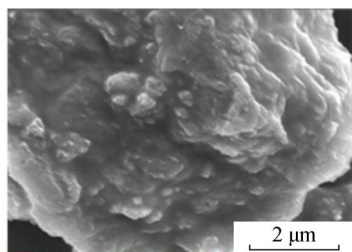
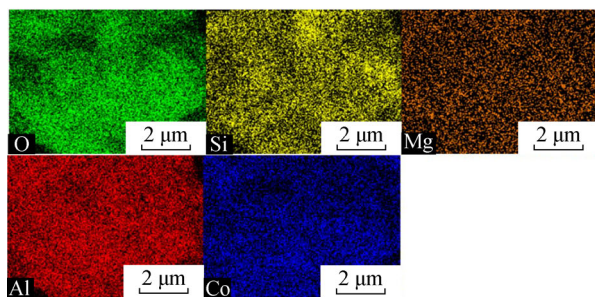


图 6 不同焙烧温度合成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ composites synthesized with different calcination temperatures

为了进一步研究 CoAl_2O_4 在 EMMT 表面的生长情况,通过 SEM-EDX 对合成的 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 样品进行元素分布分析,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料中 CoAl_2O_4 在 EMMT 纳米片上分散比较均匀,且 Co、Al、O、Si 及 Mg 元素均匀分布。



(a) SEM image of $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ sample



(b) EDS elemental mapping images of O, Si, Mg, Al and Co in $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ sample

图 7 最佳条件下合成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 样品的 SEM 照片及 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料中 O, Si, Mg, Al 和 Co 的 EDS 元素映射图

Fig. 7 SEM image of $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ sample and EDS elemental mapping images of O, Si, Mg, Al and Co in $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ sample at optimal condition

通过 TEM 分析进一步研究 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料的微观结构,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,粒径尺寸约为 30 nm 的 CoAl_2O_4 纳米颗粒均匀分布在超薄的 EMMT 片层表面,表明 EMMT 促进了 CoAl_2O_4 的均匀分散,在所标记处的 2 种晶格间距中,0.286 nm 对应于 CoAl_2O_4 的(220)晶面,而 0.244 nm 则对应于 CoAl_2O_4 的(311)晶面^[16],进一步证明成功合成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料。

利用 XPS 对比分析了 CoAl_2O_4 和 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 样品的元素组成和化学结合价态。图 9 为 CoAl_2O_4 和 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 样品的 XPS 谱。由

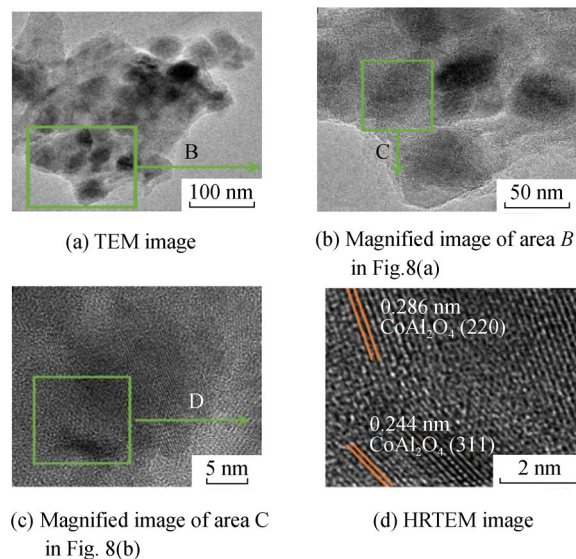


图 8 最佳条件下合成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 8 TEM and HRTEM images of $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ composite synthesized at optimal condition

图 9a 可以观察到 O 1s、Co 2p、Al 2p、Si 2p 和 Mg 1s 的特征峰。由图 9b 可见, CoAl₂O₄ 在 780.1 eV 和 795.9 eV 附近出现较强的 Co 2p 特征峰, 同时在 785.2 eV 和 802.5 eV 附近出现对应的卫星峰, 而 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料在 780.4 eV 和 796.1 eV 附近出现 Co 2p 特征峰, 同时在 785.9 eV 和 802.5 eV 附近也有对应的卫星峰存在^[17]。由图 9c 可见, CoAl₂O₄ 和 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料分别在 73.7 eV 和 73.9 eV 处出现 Al 2p 特征峰^[18]。经过对比分析可以发现, 与 CoAl₂O₄ 相比, CoAl₂O₄/EMMT 复合材

料中 Co 2p 和 Al 2p 的化学结合能均略有升高, 表明 CoAl₂O₄ 和 EMMT 表面之间产生化学键合^[19]。此外, Co 2p_{3/2} 结合能升高, 表明 Co 原子处于更高价态(Co³⁺), 这将导致其 d 带中心上移, 从而增强催化位点与甲基橙分子的电子相互作用, 进一步通过活化甲基橙分子提升 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料催化性能; Al 2p 结合能偏移则证实了 CoAl₂O₄ 尖晶石结构中 Co—O—Al 键的强化, 通过抑制 Co 溶出可以维持 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料的催化性能稳定性^[20]。

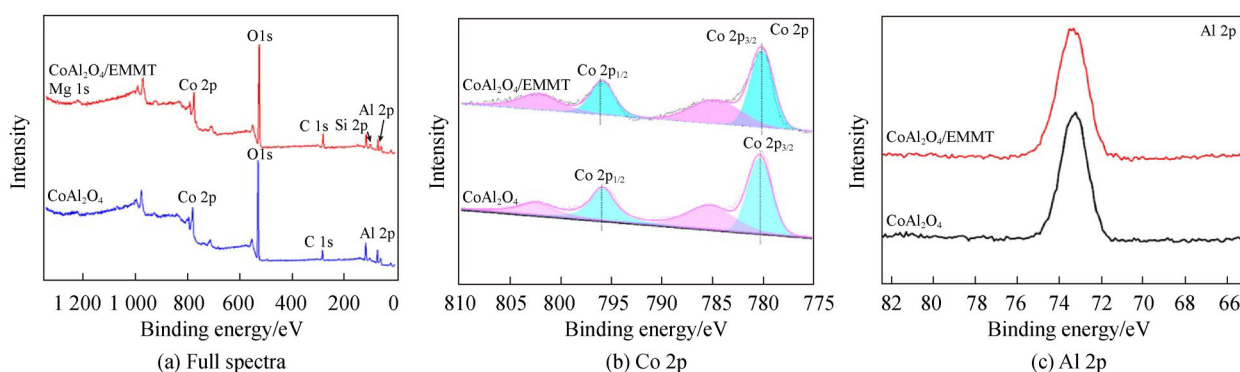


图 9 CoAl₂O₄ 和 CoAl₂O₄/EMMT 样品的 XPS 谱
Fig. 9 XPS spectra of CoAl₂O₄ and CoAl₂O₄/EMMT samples

由于还原温度直接影响 Co²⁺ 的还原程度, 因此, 将制备的 CoAl₂O₄/EMMT 复合材料置于管式炉中分别在 570、670 °C 和 770 °C 还原 3 h, 合成 Co-CoAl₂O₄/EMMT 复合材料, 所得样品的 XRD 谱如图 10 所示。由图 10 可见, 当还原温度为 570 °C 时, 复合材料分别在 $2\theta = 31.2^\circ$ 和 36.8° 处出现较为尖锐的 CoAl₂O₄(220) 和 (311) 晶面的衍射峰, 而在 $2\theta = 44.22^\circ$ 处金属 Co(400) 晶面的衍射峰强度较弱, 说明还原温度较低不足以从 CoAl₂O₄ 中还原出金属 Co; 同时在 $2\theta = 19.72^\circ$ 处出现蒙脱石(100)晶面的衍射峰, 说明蒙脱石的结构未遭到破坏。随着还原温度升高至 670 °C, 对应于 CoAl₂O₄(220) 和 (311) 晶面的衍射峰强度逐渐减弱, 而金属 Co(400) 晶面的衍射峰强度逐渐提高, 表明更多的 CoAl₂O₄ 被还原成金属 Co。当还原温度继续升高至 770 °C 时, 蒙脱石(100) 晶面的衍射峰几乎完全消失, 表明蒙脱石的结构被破坏; 同时金属 Co 的衍射峰强度要远高于 CoAl₂O₄, 表明较高含量的 CoAl₂O₄ 被还原成金属 Co, 而过量的金属 Co 极易在 CoAl₂O₄ 表面发生团聚。通过对比分析, 还原温度应选择 670 °C。还原出的 Co⁰ 可为甲基橙分子的吸附提供活性位点, 而晶格中的 Co²⁺ 通过价态变化参与氧化还原循环

(Co²⁺ ↔ Co³⁺), 加速电子传递, 形成“吸附-活化-氧化”协同机制, 从而生成更多反应活性物质, 提高复合材料催化降解性能。

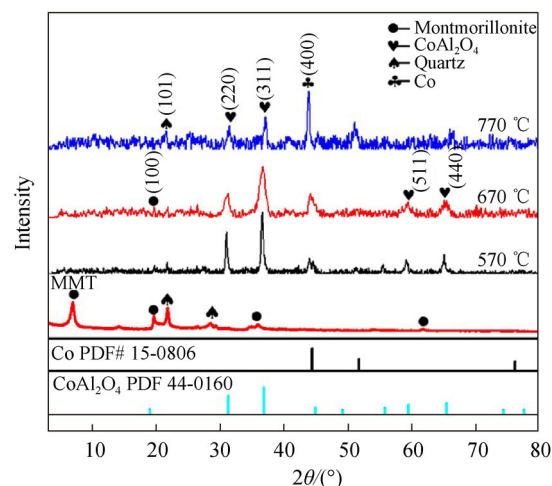


图 10 不同还原温度合成 Co-CoAl₂O₄/EMMT 复合材料的 XRD 谱
Fig. 10 XRD patterns of Co-CoAl₂O₄/EMMT composites synthesized with different reduction temperatures

2.3 催化性能分析

为了研究复合材料结构与催化性能之间的关系, 分别将 Co-CoAl₂O₄/EMMT、过二硫酸盐(PDS)、

$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}+\text{PDS}$ 、 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}+\text{PDS}$ 和 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{PDS}$ 5 种体系活化 PDS 氧化降解甲基橙, 结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 单独加入 PDS 时, 甲基橙的去除率仅为 58.8%。 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料对甲基橙的吸附效果较差, 去除率仅为 16.0%, 而当在 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 体系中加入 PDS 后, 对甲基橙的降解率可升高至 87.5%, 远高于 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4+\text{PDS}$ 体系(79.3%)和 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}+\text{PDS}$ 体系(76.8%)对甲基橙的降解率, 这是由于 EMMT 不仅可促使甲基橙分子快速转移至复合材料表面, 还能提高 CoAl_2O_4 的分散性, 从而增加反应活性位点, 而 CoAl_2O_4 作为中间过渡层又能促使金属 Co 均匀分散。此外, 金属 Co 与 CoAl_2O_4 之间的协同作用能促进 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的循环, 促使复合材料表现出更加优异的催化性能^[21]。

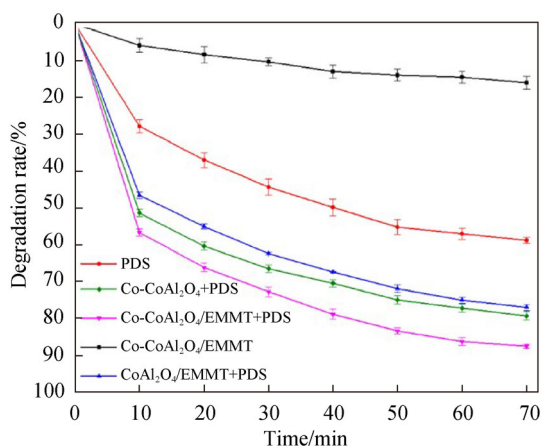


图 11 不同体系催化性能分析

Fig. 11 Analysis of catalytic capability at different systems

为了考察 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料的循环稳定性, 将复合材料重复使用 4 次, 所得结果如图 12 所示。由图 12 可以看出, 在经过 4 次重复使用后, $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料对甲基橙的降解率仍可达到 77.8%, 表明 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料具有良好的循环稳定性。

2.4 催化机理分析

为了研究在 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}+\text{PDS}$ 催化体系中起作用的活性物种, 分别采用 MeOH 和 TBA 对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进行自由基捕获实验, 实验结果如图 13 所示。由图 13 可以看出, 当未加入 MeOH 和 TBA 时, 复合材料对甲基橙的降解率为 87.5%。而当加入 MeOH 后, 复合材料对甲基橙的降解率下降到 59.2%; 加入 TBA 后, 甲基橙的降解率下降到 62.1%。这是由于 MeOH 和 TBA 可有效减少催化体

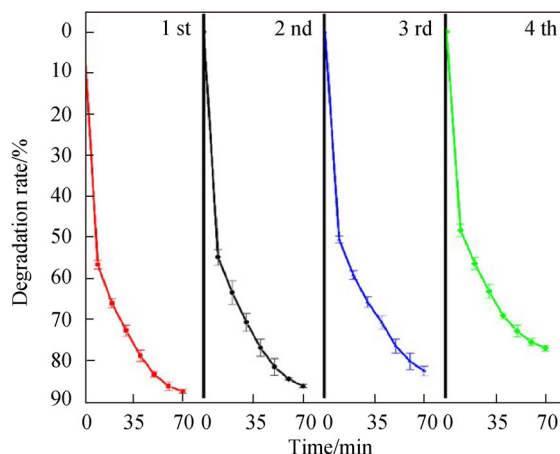
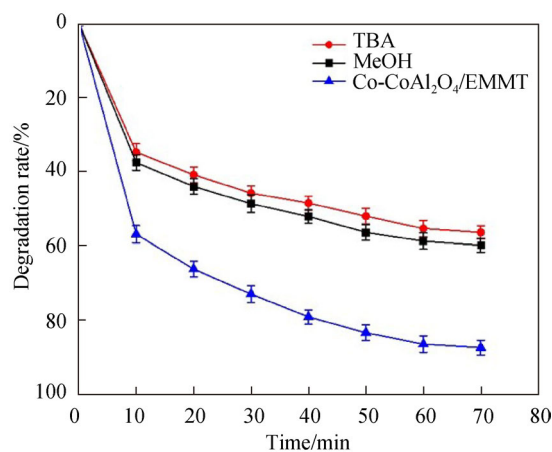


图 12 复合材料的循环稳定性测试

Fig. 12 Cyclic performance test of composites

图 13 TBA 和 MeOH 对 $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料降解甲基橙的影响Fig. 13 Effect of TBA and MeOH on degradation of methyl orange by $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ composites

系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的数量, 导致催化效果下降。以上结果表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为催化体系中发挥主导作用的自由基^[22]。

基于上述自由基捕获实验的结果推断, $\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4/\text{EMMT}$ 复合材料主要通过 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 激活 PDS 催化降解甲基橙, 催化降解过程如图 14 所示。由图 14 可以看出, 较大比表面积的 EMMT 可将甲基橙分子吸附在表面, 有利于提高甲基橙与催化活性位点的有效碰撞速率, 紧接着 Co^0 与 O_2 和 H_2O 反应, 生成 Co^{2+} ; 随后复合材料表面的 Co^0 和 Co^{2+} 向 PDS 提供电子, 促使其分解成 SO_4^{2-} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而 Co^{3+} 可与 $\text{HSO}_5^{\cdot-}$ 反应生成 Co^{2+} 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, 使反应持续进行; 另一方面, Co^0 可抑制 Co^{3+} 的积累, 促进 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的循环, 促使 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 持续不断的产生, 进一步提高催化活性; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 又可以和 H_2O 或 OH^-

反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。最终 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 与甲基橙分子发生反应, 并促使其降解^[23][式(2)~式(10)]。

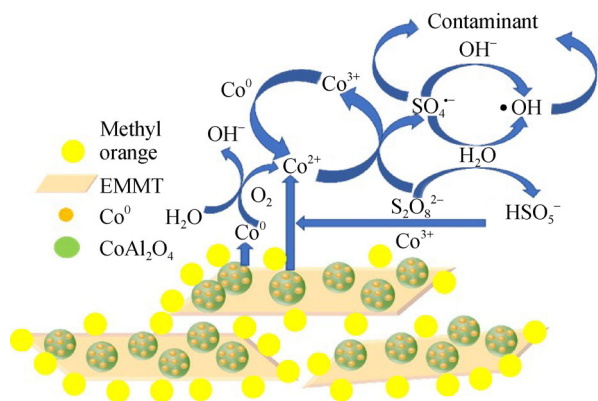
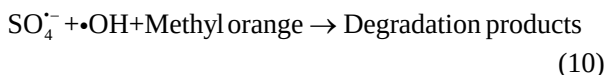
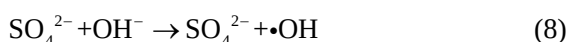
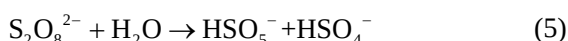
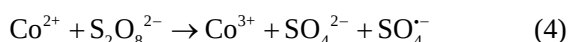
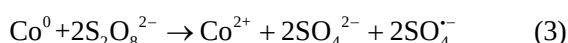
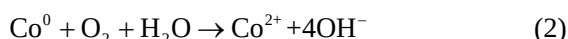


图 14 复合材料活化 PDS 去除甲基橙的催化机理

Fig. 14 Catalytic mechanism diagram of methyl orange removal by activated PDS of composite



3 结论

采用冷冻-解冻-超声法制备得到剥离的蒙脱石纳米片(EMMT), 并将其作为载体, 进一步通过溶胶凝胶-还原法成功合成 Co-CoAl₂O₄/EMMT 复合材料。当焙烧温度为 650 °C, 还原温度为 670 °C 时制备的 Co-CoAl₂O₄/EMMT 具有最佳的催化性能。通过 Co-CoAl₂O₄/EMMT 活化过二硫酸盐(PDS), 该体系在 70 min 内对初始浓度为 50 mg/L 甲基橙的降解率达到 87.5%, 且具有良好的循环稳定性。自由基捕获实验结果证明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 活性物种对甲基橙的降解起到了主要作用。

参考文献:

- [1] LING S K, WANG S B, PENG Y L. Oxidative degradation of dyes in water using $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and Co^{2+} /peroxymonosulfate[J]. J Hazard Mater, 2010, 178(1/3): 385–389.
- [2] SCHLICHTER S, SAPAG K, DENNEHY M, et al. Metal-based

mesoporous materials and their application as catalysts for the degradation of methyl orange azo dye[J]. J Environ Chem Eng, 2017, 5(5): 5207–5214.

- [3] GUO S, TANG H L, YOU L M, et al. Combustion synthesis of mesoporous CoAl_2O_4 for peroxymonosulfate activation to degrade organic pollutants[J]. Chin Chem Lett, 2021, 32(9): 2828–2832.
- [4] LV F, ZHANG W Y, HE L, et al. 3D porous flower-like CoAl_2O_4 to boost the photocatalytic CO_2 reduction reaction[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(6): 2826–2835.
- [5] CHEN Y M, YU Y S, YAN Z L, et al. Montmorillonite induced assembly of multi-element doped g-C₃N₄ nanosheets with enhanced activity for Rhodamine B photodegradation[J]. Appl Clay Sci, 2022, 218: 106432.
- [6] 何诗雅, 刘相君, 韦寿淑, 等. 有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶去除疏水性有机污染物性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(10): 3205–3216. HE Shiya, LIU Xiangjun, WEI Shoushu, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(10): 3205–3216.
- [7] LIU K, WANG L X, FU T, et al. Oxygen-functionalized Ti_3C_2 MXene/exfoliated montmorillonite supported S-scheme BiOBr/Bi₂MoO₆ heterostructures for efficient photocatalytic quinolone antibiotics degradation[J]. Chem Eng J, 2023, 457: 141271.
- [8] LI Y, LIU H, ZHOU P F, et al. A novel Co-CoAl₂O₄/exfoliated montmorillonite composite with improved nanoparticle dispersion for methyl orange removal via coupling peroxydisulfate[J]. Ceram Int, 2023, 49(23): 38644–38652.
- [9] 郭颖, 马瑞雪, 陈运双, 等. CuO/蒙脱石复合材料可见光催化降解丁基黄药研究[J]. 金属矿山, 2023(2): 231–238. GUO Ying, MA Ruixue, CHEN Yunshuang, et al. Met Mine, 2023(2): 231–238.
- [10] CHATTERJEE U, BUTOLA B S, JOSHI M. High energy ball milling for the processing of organo-montmorillonite in bulk[J]. Appl Clay Sci, 2017, 140: 10–16.
- [11] CHEN T X, YUAN Y, ZHAO Y L, et al. Preparation of montmorillonite nanosheets through freezing/thawing and ultrasonic exfoliation[J]. Langmuir, 2019, 35(6): 2368–2374.
- [12] WANG F, DING Y P, HAO M, et al. Novel fabrication of a sepiolite supported cobalt-based catalyst via a coprecipitation-reduction method[J]. Appl Clay Sci, 2021, 200: 105909.
- [13] SHIN D Y, KIM K N, HAN S M. Synthesis and characterization of nano-size CoAl_2O_4 spinel powder using sol-gel process[J]. Mater Sci Forum, 2007, 544–545: 869–872.
- [14] DAKOVIĆ A, MATIJAŠEVIĆ S, ROTTINGHAUS G E, et al. Aflatoxin B1 adsorption by natural and copper modified montmorillonite[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2008, 66(1): 20–25.
- [15] WANG Y S, WANG C S, CHEN M Q, et al. Influence of CoAl_2O_4 spinel and co-phylosilicate structures derived from Co/sepiolite catalysts on steam reforming of bio-oil for hydrogen production[J]. Fuel, 2020, 279: 118449.
- [16] HE X M, WANG F, LIU H, et al. Synthesis and color properties of the $\text{TiO}_2/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ blue pigments with low cobalt content applied in ceramic glaze[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(6): 2578–2588.
- [17] QU F D, ZHANG N, ZHANG S D, et al. Construction of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoWO}_4$ core-shell urchin-like microspheres through ion-exchange method for high-performance acetone gas sensing performance[J]. Sens Actuat B Chem, 2020, 309: 127711.
- [18] DUAN X L, PAN M, YU F P, et al. Synthesis, structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals[J]. J Alloys Compd, 2011,

- 509(3): 1079–1083.
- [19] XU X H, WANG Y L, HAO M, et al. A simple fabrication of mineral supported Ni–NiAl₂O₄ nanocomposites with a novel transition layer[J]. *Mater Charact*, 2022, 192: 112194.
- [20] WANG X, JIANG X D, XIONG W, et al. A combined DFT and experimental study of NO by NH₃-selective catalytic reduction over an Fe-doped CoAl₂O₄ catalyst[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(12): 7142–7155.
- [21] LI B, WANG Y F, ZHANG L, et al. Enhancement strategies for efficient activation of persulfate by heterogeneous cobalt-containing catalysts: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 291(Pt 2): 132954.
- [22] SUN H M, YANG X J, ZHAO L J, et al. One-pot hydrothermal synthesis of octahedral CoFe/CoFe₂O₄ submicron composite as heterogeneous catalysts with enhanced peroxymonosulfate activity[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(24): 9455–9465.
- [23] ZHU T, JIANG J P, WANG J S, et al. Fe/Co redox and surficial hydroxyl potentiation in the FeCo₂O₄ enhanced Co₃O₄/persulfate process for TC degradation[J]. *J Environ Manage*, 2022, 313: 114855.

Catalytic Performance of Montmorillonite-Supported Co–CoAl₂O₄ Composite Material

ZHOU Pengfei, YAO Hairui, HAN Xiaoyu, LIANG Jinsheng, WANG Fei

(Key Laboratory of Special Functional Materials for Ecological Environment and Information (Hebei University of Technology), Ministry of Education, Tianjin 300130, China)

Extended Abstract

Introduction Cobalt aluminate (CoAl₂O₄) is one of the most common transition metal catalysts and is widely used in the persulfate advanced oxidation process. To improve the dispersion of the cobalt aluminate (CoAl₂O₄) catalyst and enhance its catalytic activity, exfoliated montmorillonite nanosheets (EMMT) as a support were prepared by a freeze–thaw–ultrasonic method. The CoAl₂O₄/EMMT composite material was synthesized by a sol–gel method, and then CoAl₂O₄/EMMT was reduced to the Co–CoAl₂O₄/EMMT composite material. The degradation performance and cycle stability of Co–CoAl₂O₄/EMMT for methyl orange were investigated, and the mechanism of catalytic degradation of methyl orange was discussed.

Methods An appropriate quantity of montmorillonite (MMT) was uniformly dispersed in 50 mL of deionized water. After continuous stirring for 12 h, a well-dispersed MMT suspension was obtained. Subsequently, the MMT suspension was transferred into a refrigerator at –20 °C for 12 h. In the freezing process, the frozen MMT suspension was placed at an ambient temperature for 8 h to ensure complete thawing. After thawing, the suspension was thoroughly stirred to achieve a homogeneous state, and then ultrasonic treatment was carried out for 8 min to yield an exfoliated montmorillonite nanosheet (EMMT) suspension. Afterwards, 750 mg of aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃·9H₂O) and 353 mg of cobalt nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₃·6H₂O) in a molar ratio of 2:1 were added to the EMMT suspension. The mixture was vigorously stirred for 40 min to guarantee the well-dispersion. 384 mg of citric acid and 4.5 mg of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as organic additives were introduced into the above-mentioned solution. The solution was then heated in a water-bath at 70 °C for 4 h to form a sol, and the heating process was continued for 2 h to transform the sol into a wet gel. The wet gel was subsequently freeze-dried for 24 h to obtain a dry gel, which was then finely ground. An appropriate amount of the dry–gel powder was weighed and placed in a muffle furnace. The temperature increased at a heating rate of 5 °C/min, and followed by calcination for 3 h to synthesize CoAl₂O₄/EMMT composite material. The microstructure of the CoAl₂O₄/EMMT composite material was optimized via precisely regulating the calcination temperature. Finally, the Co–CoAl₂O₄/EMMT composite material was synthesized through reduction roasting.

Results and discussion At a ultrasonic power of 600 W, the lamellar thickness of the exfoliated EMMT decreases from 303 nm to 7.6 nm. The Co–CoAl₂O₄/EMMT composite material synthesized at a calcination temperature of 650 °C and a reduction temperature of 670 °C exhibits the optimal catalytic performance. Its degradation rate of methyl orange reaches 87.5% within 70 min, which is greater than the catalytic performance of Co–CoAl₂O₄ (79.3%) or CoAl₂O₄/EMMT (76.8%) composite materials. Co–CoAl₂O₄/EMMT composite material has a good stability, and the degradation rate of methyl orange still remains at 77.8% after four cycles.

Conclusions Exfoliated montmorillonite nanosheets (EMMT) as a carrier were prepared by a freezing–thawing–ultrasonication method, and then Co–CoAl₂O₄/EMMT composite was synthesized by a sol–gel reduction approach. Co–CoAl₂O₄/EMMT material prepared at a calcination temperature of 650 °C and a reduction temperature of 670 °C exhibited the optimal catalytic performance. After activating peroxydisulfate (PDS), the degradation rate of Co–CoAl₂O₄/EMMT for 50 mg/L methyl orange could reach 87.5% within 70 min, accompanied by a superior cycle stability. The results of radical quenching experiments confirmed that SO₄^{•–} and •OH radicals were the dominant reactive species contributing to methyl orange degradation.

Keywords montmorillonite nanosheets; cobalt aluminate; catalysis degradation; sol–gel method; methyl orange