

中文引用格式:滕弋非,赫梓岐,付钰,等. 负载型钴铜催化剂催化 CO 消除性能机制[J]. 中国安全科学学报,2026,36(4):152-159.  
英文引用格式:Teng Yifei, He Ziqi, Fu Yu, et al. Performance mechanism of supported cobalt-copper catalyst for CO elimination[J]. China Safety Science Journal, 2026, 36(4):152-159.

# 负载型钴铜催化剂催化 CO 消除性能机制<sup>\*</sup>

滕弋非<sup>1,2</sup>副教授, 赫梓岐<sup>1,2</sup>, 付钰<sup>1,2</sup>, 全明旭<sup>1,2</sup>,  
刘唱<sup>1,2</sup>副教授, 崔政<sup>1,2</sup>讲师

(1 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125105;  
2 辽宁工程技术大学 矿山热动力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 葫芦岛 125105)

中图分类号:X936 文献标志码:A DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2026.04.1002  
基金项目:国家自然科学基金资助(52304221)。

**【摘要】** 为有效消除矿用无轨胶轮车尾气中 CO, 开发高性能 CO 消除反应催化剂, 利用一步溶剂热合成法制备  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{NF}$  负载型催化剂, 通过 X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积测试(BET)等表征分析, 研究合成时间、合成温度、生长基底等合成条件以及催化剂的组成成分、形貌特征等物化特性对催化剂催化性能的影响, 明确催化剂的最佳合成条件与 CO 消除性能; 通过氢气程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)与氧气程序升温脱附( $\text{O}_2$ -TPD)与原位红外光谱分析, 探究催化剂催化 CO 消除的反应中间过程, 揭示催化剂消除 CO 的催化机制。研究结果表明:  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{NF}$  负载型催化剂的最佳合成条件为 140 °C 反应 4 h, 该条件下所得催化剂可在消除温度 150 °C 时完全消除 CO, 而催化剂对 CO 的消除过程则遵循 MvK 机制。

**【关键词】** 负载型催化剂; CO 消除; 催化性能; 催化机制; 生长基底

## Performance mechanism of supported cobalt-copper catalyst for CO elimination

Teng Yifei<sup>1,2</sup>, He Ziqi<sup>1,2</sup>, Fu Yu<sup>1,2</sup>, Quan Mingxu<sup>1,2</sup>, Liu Chang<sup>1,2</sup>, Cui Zheng<sup>1,2</sup>

(1 College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Huludao Liaoning 125105, China; 2 Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education, Liaoning Technical University, Huludao Liaoning 125105, China)

**Abstract:** In order to realize the effective elimination of CO in the tail gas of mine trackless rubber-tired vehicle, the development of high-performance CO elimination reaction catalyst was focused on in this study.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{Ni}$  Foam (NF) supported catalyst was prepared by one-step solvothermal synthesis method. Characterization analyses, including X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and specific surface area measurement (BET), were conducted to investigate the effects of synthesis conditions such as synthesis time, synthesis temperature, and growth substrate, as well as physicochemical properties such as catalyst composition and morphological characteristics, on catalytic performance of catalyst. The optimal synthesis conditions and CO elimination performance of catalyst were determined. Hydrogen temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR),

\* 文章编号:1003-3033(2026)04-0152-08; 收稿日期:2025-10-30; 修稿日期:2026-01-11

oxygen temperature-programmed desorption ( $O_2$ -TPD), and in-situ infrared spectroscopy were employed to explore the intermediate processes of CO elimination catalyzed by the catalyst, revealing the catalytic mechanism of CO elimination by the catalyst. The results show that the optimal synthesis condition of  $Co_3O_4/CuO/NF$  supported catalyst is 140 °C for 4 h. Under this condition, the catalyst can completely eliminate CO at the elimination temperature of 150 °C, and the elimination process of CO by the catalyst follows the Mars-van-Krevelen (MvK) mechanism.

**Keywords:** supported catalyst; CO elimination; catalytic performance; catalytic mechanism; growth substrate

0 引 言

煤炭在我国能源产业中占据重要地位,而矿用无轨胶轮车作为高效运输矿工和物资以及应急救援的关键装备得到广泛应用<sup>[1]</sup>。但其运行中排放的尾气含有大量 CO,是井下 CO 的主要来源之一,严重威胁着矿工的生命安全<sup>[2]</sup>。因此,将有害气体 CO 消除对实现无轨胶轮车的安全使用及煤矿安全开采具有重要意义。

催化氧化法在煤矿井下等场景中具有广阔应用前景<sup>[3-4]</sup>,而开发高性能环保催化剂是其应用的关键问题。常用的金属氧化物 CO 催化剂包括铜基(CuO)、锰基(MnO<sub>2</sub>)、铁基(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和钴基(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)等,其中,钴基催化剂因其优异的性能备受关注<sup>[5]</sup>。崔晓楠等<sup>[6]</sup>通过掺杂金属元素调控 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SrCO<sub>3</sub> 的催化活性,发现 Cu 掺杂显著提高了催化剂低温催化活性。尚锐淑等<sup>[7]</sup>制备了甲酸改性 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂,研究了制备方法、助剂以及结构改性等手段对催化剂催化性能的影响,并探讨了催化剂的催化机制。陈俊谋等<sup>[8]</sup>系统综述了钴基催化剂的 CO 催化机制及催化性能的影响因素,并提出多种改性策略作为参考。

负载型催化剂由活性组分和载体 2 部分组成,其中载体为活性组分提供了稳定支撑和分散环境,使催化剂具有比表面积大、分散性好和结构稳定性强等优势,受到学者广泛关注<sup>[9]</sup>。Grzybowska 等<sup>[10]</sup>合成了复合氧化物负载 Au 催化剂,并发现复合金属氧化物负载催化剂的催化活性大于单金属氧化物负载催化剂。姚欣蕾等<sup>[11]</sup>从生长基底种类、结构、制备方法和催化机制等角度阐述了近年来催化氧化负载型纳米金催化剂的研究进展。吴凡等<sup>[12]</sup>针对氮化硼生长基底的改性及其负载 Au 催化剂在 CO 氧化中的应用展开研究,改进了生长基底对 Au 纳米粒子的负载效果,实现了 CO 低温氧化。

尽管钴铜催化剂在 CO 氧化领域展现出潜力,

但其在矿用无轨胶轮车尾气净化的应用研究仍存在显著空白。现有催化剂普遍面临在实际工况中消除活性不足或成本高昂的问题,难以满足无轨胶轮车高效、稳定、经济的尾气净化需求。因此,为解决矿用无轨胶轮车尾气 CO 消除问题,笔者拟开发一种能安装在发动机排气系统中的具有高活性、强稳定性,且成本可控的新型钴铜催化剂,明确其最佳合成条件,确定其催化性能,揭示其催化机制,以期为煤矿安全生产和矿工职业安全提供指导。

1 负载型钴铜催化剂的合成及性能测试

1.1 催化剂的合成

1) 泡沫镍(Ni Foam, NF)预处理。将 NF 切割成宽度为 7 cm、长度为 3.5 cm 的矩形,以 3 mol/L 盐酸溶液超声 20 min。用去离子水与无水乙醇分别对其进行超声清洗,每次超声清洗 15 min,重复 3 次。将 NF 在真空干燥箱内 80 °C 干燥 12 h 备用。

2) 催化剂合成。将 0.009 mol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O、0.003 mol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 0.018 mol CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶于 24 mL 乙二醇与 264 mL 去离子水中并搅匀,取等量该溶液分装至数个 100 mL 反应釜内,在每个反应釜中浸渍一片预处理后的 NF 作为生长基底。为探究时间影响,将 3 组反应釜置于 140 °C 烘箱中,分别恒温反应 2、4 和 6 h;为考察温度影响,另 3 组反应釜分别在 120、140 和 160 °C 下恒温反应 4 h。待全部反应釜自然冷却至室温后,将负载产物的 NF 基底取出,以去离子水和无水乙醇分别超声清洗 3 次,90 °C 干燥 12 h,最后于马弗炉中 350 °C 煅烧 2 h。根据 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO/NF 负载型催化剂的首字母缩写,将 140 °C 不同合成时间所得样品分别命名为 CCN-2、CCN-4、CCN-6;恒时 4 h 不同合成温度所得样品分别命名为 CCN-120、CCN-140、CCN-160。CCN 样品制备流程如图 1 所示。

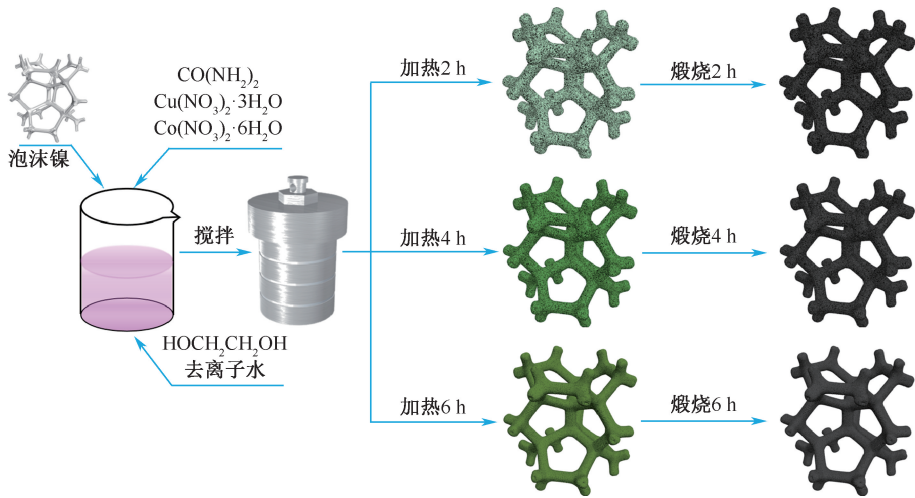


图 1 CCN 催化剂的制备流程

Fig. 1 Scheme of preparation of CCN catalysts

1.2 催化剂的表征

1) 样品组成与形貌分析。采用 X-射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测定样品的晶体结构。利用 X-射线光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析样品的元素组成和价态。利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 测试样品的微观形貌。比表面积与孔结构通过物理吸附仪在 77 K 下测定,测试前样品经 200 ℃ 真空脱气 5 h。

2) 采用化学吸附仪进行氢气程序升温还原 ( $H_2$ -Temperature Programmed Reduction,  $H_2$ -TPR) 与氧气程序升温脱附 ( $O_2$ -Temperature Programmed Desorption,  $O_2$ -TPD) 表征。 $H_2$ -TPR 操作流程为:取 30 mg 样品在 30 mL/min Ar 氛围下自室温 10 ℃/min 程序升温至 350 ℃后自然降温至 50 ℃,完成预处理。以体积分数为 10%  $H_2$ /90% Ar 的混合气 (30 mL/min) 吹扫至基线稳定,10 ℃/min 程序升温至 800 ℃,记录数据。 $O_2$ -TPD 操作流程为:取 100 mg 样品在 30 mL/min He 氛围下 200 ℃加热 30 min 后自然降温至 35 ℃,通入 3 %  $O_2$ /97% He 混合气 (30 mL/min) 至检测信号稳定。随后以纯 He (30 mL/min) 吹扫,待基线稳定后,10 ℃/min 程序升温至 800 ℃,记录数据。

3) 原位红外光谱分析。取 10 mg 样品压成薄片,在 350 ℃下通入体积分数为 20%  $O_2$ /80%  $N_2$  的混合气 (50 mL/min) 预处理 30 min。通入 1% CO/15%  $O_2$ /84%  $N_2$  混合气 (50 mL/min),10 ℃/min 程序升温至 350 ℃,采集特定温度点 (25、50、100、150、200、220、250、300、350 ℃) 数据,获得变温原位红外

光谱;通入 1% CO/99%  $N_2$  混合气 (50 mL/min),在 25 ℃下连续采集 0~29 min 数据,获得时间分辨原位红外光谱。

1.3 催化剂的催化性能测试

1) 催化性能评价系统。利用原料气瓶、气体流量计、管式炉及 CO 体积分数分析仪自主构建负载型催化剂性能测试系统,如图 2 所示。反应原料气由 0.2% CO、14.8%  $O_2$ 、85%  $N_2$  组成,以 100 mL/min 的流速通入,对应气时空速 12 000 mL/(h · g)。

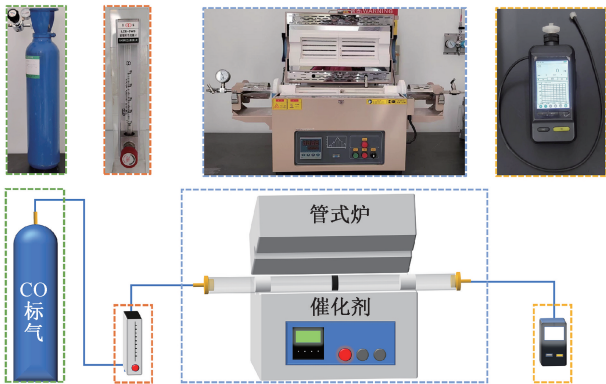


图 2 自组装测试系统

Fig. 2 Self-assembly testing system

2) 催化剂催化性能测试。将反应温度从 100 ℃以 10 ℃的步长逐渐升高到 220 ℃,使用 CO 检测仪检测反应后气体。催化剂性能以 CO 消除率为核心评价指标,按下式计算:

$$X = (n_1 - n_2) / n_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $X$  为 CO 消除率,%;  $n_1$  为 CO 总物质的量, mol;  $n_2$  为反应后测得的 CO 的物质的量, mol。

## 2 催化剂催化性能机制分析

### 2.1 合成条件对催化性能影响分析

1) 反应时间对催化性能的影响。图 3a 为不同反应时间所得负载型催化剂的催化性能。100 ℃ 时三者活性相近;随着温度升高,CCN-4 活性提升,于 120 ℃ 起急剧上升至 150 ℃ 实现完全转化,而 CCN-2 和 CCN-6 则分别需 180 和 170 ℃。CCN-4 的时间转化率积分面积最大,表明其累积转化 CO 量最高,由此可见:合成时间 4 h 所得催化剂性能最佳。

2) 反应温度对催化性能的影响。图 3b 为不同反应温度所得负载型催化剂的催化性能。可以看出,CCN-140 在 100 ℃ 时活性领先,150 ℃ 时即实现完全转化,CCN-120 和 CCN-160 则需 160 和 170 ℃。整个温区内 CCN-140 性能始终最优。因此,140 ℃ 被确定为催化剂合成的最佳反应温度。

3) 生长基底对催化性能的影响。制备无基底负载的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$  催化剂(取化合物首字母简称为 CCO),并比较与 CCN 催化剂的性能差异,选取  $T_{100}$  与  $T_{90}$ (CO 消除率达 100% 与 90% 时对应的反应温度)作为性能评价关键指标。表 1 为各催化剂的  $T_{100}$  与  $T_{90}$  数值。数据表明:CCN 催化剂的  $T_{100}$  与  $T_{90}$  均比 CCO 催化剂显著降低。因此,采用 NF 作为催化剂的原位生长基底,大幅提升了催化剂的 CO 氧化性能。

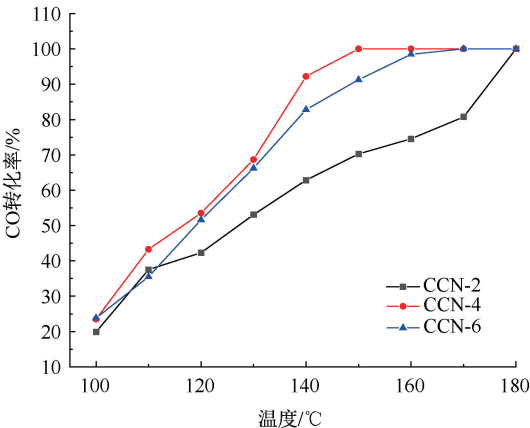
表 1 不同样品的  $T_{100}$  和  $T_{90}$

| Table 1 $T_{100}$ and $T_{90}$ for different samples |           |          |
|------------------------------------------------------|-----------|----------|
| 编号                                                   | $T_{100}$ | $T_{90}$ |
| CCO-2                                                | 210       | 175      |
| CCN-2                                                | 160       | 152      |
| CCO-4                                                | 200       | 172      |
| CCN-4(CCN-140)                                       | 150       | 138      |
| CCO-6                                                | 210       | 185      |
| CCN-6                                                | 170       | 149      |
| CCN-120                                              | 160       | 146      |
| CCN-160                                              | 170       | 156      |

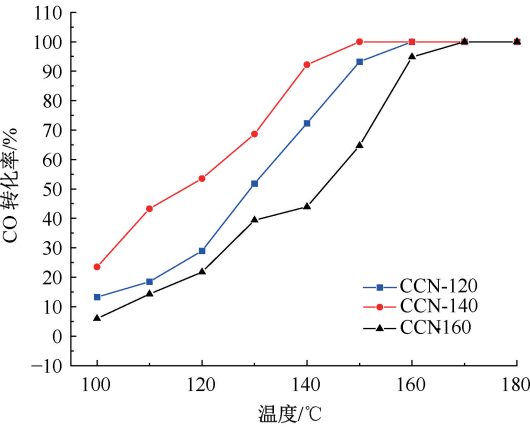
### 2.2 催化剂物化特性对催化性能影响分析

1) 催化剂组成成分分析。图 4 为 CCN 样品的 XRD 图,其衍射峰均与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CuO}$  对应,3 处最高峰则属于 NF 基底,证明 3 种样品均由  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CuO}$  两相构成<sup>[13-14]</sup>。随着反应时间延长,各衍射峰相对强度均增强,表明催化剂的负载量增加,且结晶度改善。

根据 CCN 样品的 XPS 表征结果(图 5),确认其



(a) 不同合成时间



(b) 不同合成温度

图 3 不同合成条件所得 CCN 催化剂的 CO 消除率  
Fig. 3 CO elimination rate of CCN catalysts obtained under different synthesis conditions

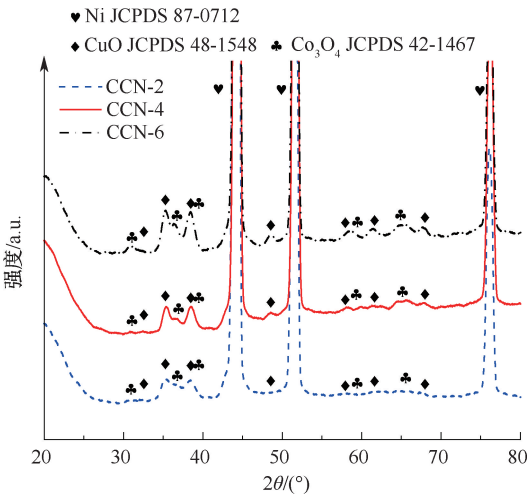


图 4 CCN 样品的 XRD

Fig. 4 XRD patterns of CCN samples

表面元素组成为 Cu、Co、O,进一步证实了  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{NF}$  催化剂的成功制备。图 5a 为 Co 2p 的高分辨谱,779.1 和 794.1 eV 处的峰归属于  $\text{Co}^{3+}$ ,而 780.6 与 795.8 eV 处的峰则对应于  $\text{Co}^{2+}$ 。同时,在

788.3 及 803.5 eV 出现 2 个卫星峰 Sat. 1 和 Sat. 2<sup>[15]</sup>。图 5b 的 Cu 2p 谱图中, 934.4 eV 和 954.3 eV 处的峰归属于 Cu<sup>2+</sup>, 932.8 和 952.6 eV 处的峰归属于 Cu<sup>+</sup>, 表明样品中 Cu<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>+</sup> 共存, 这可能是由于钴铜间的强相互作用稳定了 Cu<sup>+</sup>; 在 940.6、943.1 和 953.5 eV 处检测到 3 个卫星峰 Sat. 1、Sat. 2 和 Sat. 3<sup>[16]</sup>。O 1s 光谱(图 5c)呈现 2 个特征峰, 529.1 eV 处的 O1 峰代表典型金属-氧键(M-O); 530.9 eV 处的 O2 峰则对应低配位氧物种或氧空位吸附氧。

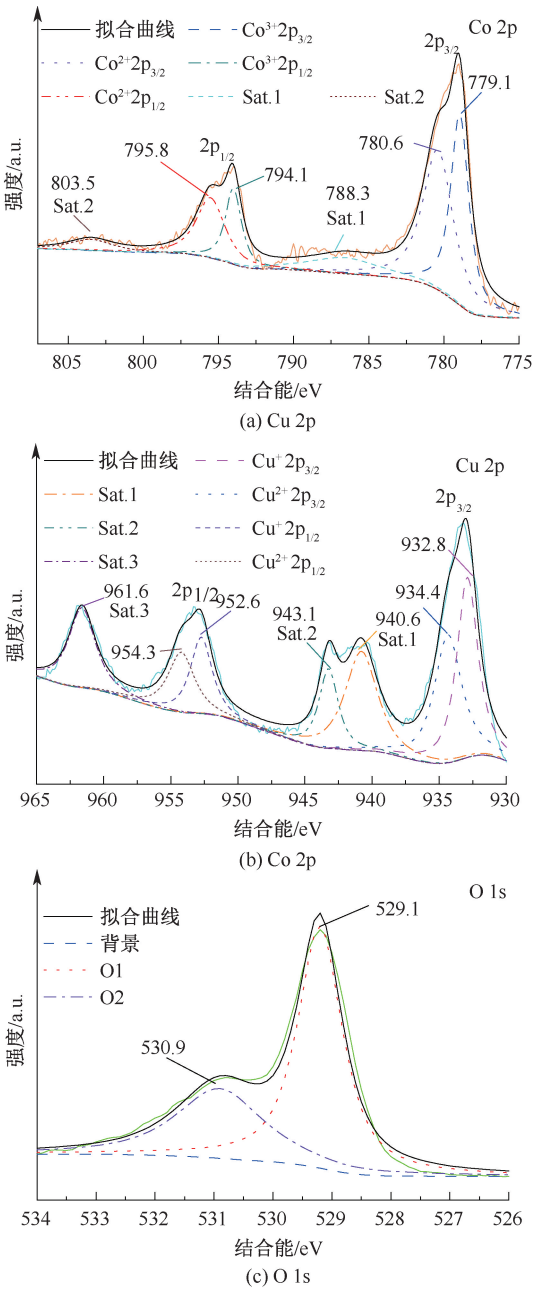


图 5 CCN 样品的 XPS 谱图  
Fig. 5 XPS spectra of CCN catalyst

2) 催化剂形貌特征分析。图 6 为 CCN 样品的 SEM 照片。反应时间为 2 h 时, 所得产物呈现交织纳米片结构; 反应时间延长至 4 h, 纳米片尺寸显著增大且空间分布均匀性提升; 而反应 6 h 所得纳米片尺寸更大且更加紧密。由此可见: 合成时间对产物的微观形貌及结晶程度均产生显著调控作用, 与其他样品相比, CCN-4 催化剂在 NF 骨架表面形成了最为均匀的活性层。

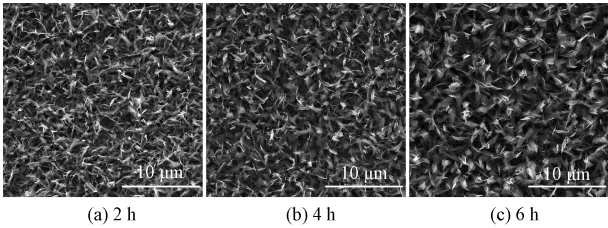


图 6 不同反应时间所得催化剂的 SEM 图像  
Fig. 6 SEM images of CCN catalysts prepared at different reaction time

为分析催化剂的比表面积及孔隙结构特征, 采用氮气吸附-脱附法表征分析 CCN-4 样品, 结果如图 7 所示。样品具有 IV 型等温线, 证明该材料具备介孔结构特征; 曲线的 H2 滞后环及其吸附和解吸分支并不重合则表明测试中出现毛细管冷凝现象, 证明其表面也存在着一定大孔, 使其暴露更多的活性位点, 催化性能也更强<sup>[17]</sup>。CCN-4 的比表面积为 116.29 m<sup>2</sup>/g, 而未引入 NF 基底的 CCO-4 样品比表面积仅为 52.19 m<sup>2</sup>/g。这表明 NF 基底能够大幅提升催化剂的比表面积, 增加反应活性位点, 为 CCN-4 样品的优异性能提供关键结构基础。

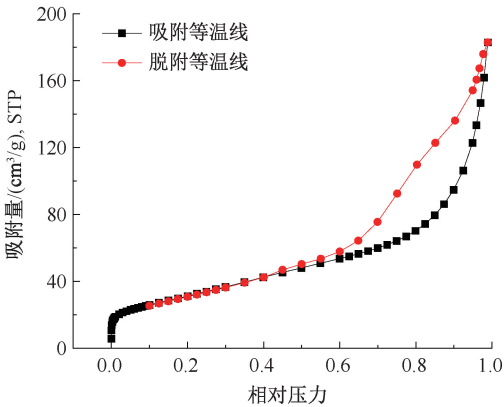


图 7 CCN-4 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线  
Fig. 7 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of CCN-4

### 2.3 催化剂催化机制分析

1) H<sub>2</sub>-TPR 测试。对 3 种 CCN 样品实施 H<sub>2</sub>-TPR 表征, 结果如图 8 所示。可观察到 2 个特征性

还原峰,位于 250 ℃ 的中高温峰对应于  $\text{Co}^{3+}$  还原为  $\text{Co}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}^+$  的协同作用;178 ℃ 的低温峰则归属于  $\text{Cu}^+$  进一步还原为  $\text{Cu}$ <sup>[18]</sup>。结果表明:样品中  $\text{Co}^{3+}$  优先还原为  $\text{Co}^{2+}$  继而还原为  $\text{Co}$ ,而  $\text{Cu}^{2+}$  则经历  $\text{Cu}^+$  中间态最终还原为  $\text{Cu}$ 。相较于文献报道的纯相  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,高温峰向低温方向偏移,表明掺杂的  $\text{CuO}$  增强了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的被还原性,二者之间存在显著的协同作用机制,共同驱动催化剂  $\text{CO}$  氧化活性的提升。具体还原过程如下<sup>[19]</sup>:

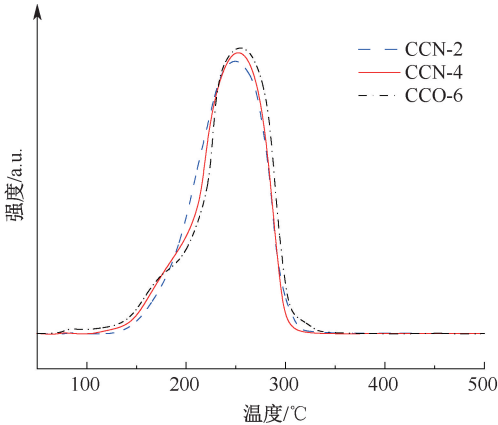
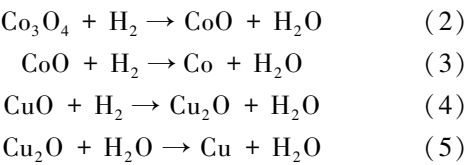


图 8 3 种样品的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱  
Fig. 8  $\text{H}_2$ -TPR profiles of samples

2)  $\text{O}_2$ -TPD 测试。对 3 种 CCN 样品实施  $\text{O}_2$ -TPD 测试,结果如图 9 所示。文献报道的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面化学吸附氧脱附温度通常低于 300 ℃,而晶格氧脱附则需高于 300 ℃<sup>[20]</sup>。3 种样品均在约 80 ℃ 处呈现脱附峰,表明其表面富含活性氧物种 ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ),预示其具备优异的氧化性能。其中,CCN-4 的峰面积最大,证实其表面更利于  $\text{O}_2$  的解离吸附,从而生成更多活性氧物种,展现出最优的  $\text{CO}$  氧化性能<sup>[22]</sup>。

3) 原位红外分析。通过变温原位红外光谱(图 10a)探究  $\text{CO}$  与  $\text{O}_2$  在 CCN-4 催化剂表面共吸附的过程。位于  $2\,347\text{ cm}^{-1}$  的光谱吸收带为  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  分子的反对称伸缩振动,证实了  $\text{CO}_2$  的生成。该峰强度在 150 ℃ 后趋于稳定,表明  $\text{CO}$  完全转化,与前期性能测试结果一致。位于  $2\,170$  与  $2\,111\text{ cm}^{-1}$  附近的红外吸收谱带对应着  $\text{CO}$  物理吸附主导的弱键合态。随着反应温度提升,归属于钴羰基的  $2\,170\text{ cm}^{-1}$  谱带强度持续衰减并最终消失,该现象

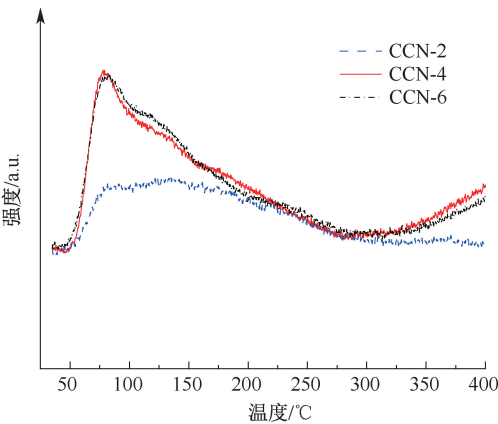


图 9 3 种样品的  $\text{O}_2$ -TPD 图谱  
Fig. 9  $\text{O}_2$ -TPD profiles of samples

可能与表面活性氧物种介入  $\text{CO}$  吸附过程相关。 $2\,111\text{ cm}^{-1}$  处出现吸收峰,证明  $\text{Cu}$  掺杂修饰了表面活性位点的化学微环境。 $1\,511$  和  $1\,280\text{ cm}^{-1}$  位置存在的稳定谱带则证实碳酸盐中间体在反应体系中持续存在<sup>[21]</sup>。

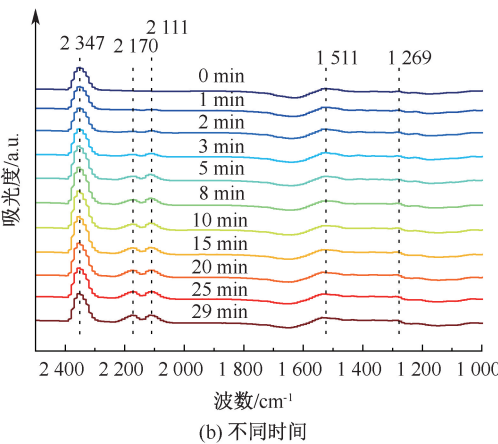
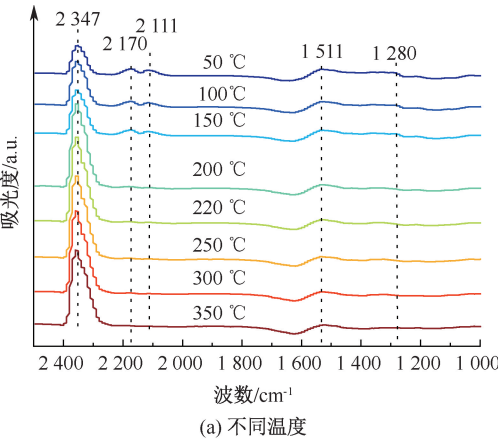


图 10 催化剂的原位红外光谱  
Fig. 10 In-situ infrared spectra of catalyst

通过时间分辨原位红外光谱(图 10b)研究室温预处理后催化剂的  $\text{CO}$  吸附动力学过程。吸附反应

开始 1 min 后出现 CO 特征吸收峰,其峰强度随时间递增。吸附进行至 15 min 后,峰强度趋于稳定,表明催化剂表面活性位点对 CO 的吸附已达饱和状态。在无气态氧输入的 30 min 试验过程中,于 2 347 cm<sup>-1</sup> 处仍检测到 CO<sub>2</sub> 生成信号,但吸附 15 min 后,2 347 cm<sup>-1</sup> 处 CO<sub>2</sub> 峰强度开始衰减。证实了催化剂表面富含活性氧物种,但反应体系中缺乏外部氧源,催化氧化过程完全依赖于催化剂晶格氧的供给。随着晶格氧逐渐耗尽,反应因缺少必需的氧化剂而受限,导致 CO<sub>2</sub> 峰强度减弱。

4) 催化机制。原位红外光谱结果表明:催化剂的催化过程主要遵循 Mars-van-Krevelen (MvK) 机制<sup>[22-23]</sup>,如图 11 所示,反应初始时 CO 分子与催化剂表面发生化学吸附,并与晶格氧作用形成碳酸盐过渡态。随后,该过渡态裂解产生 CO<sub>2</sub> 并从表面脱附,同时先前被 CO 占据的活性中心得以再生。气相中的 O<sub>2</sub> 分子随即吸附于这些再生的活性中心并发生解离吸附,所生成的氧原子通过迁移占据氧空

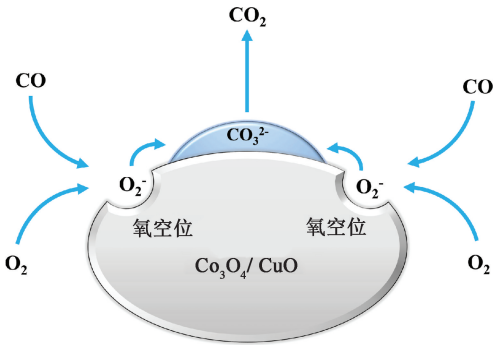
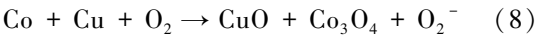
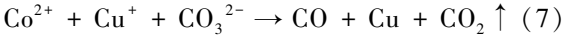
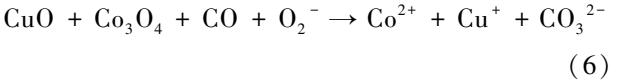


图 11 催化剂的催化机制

Fig. 11 Reaction mechanism diagram of catalyst

穴,重构出晶格氧结构。同时,铜掺杂引起了催化剂表面吸附活性位点的变化,Co 物种的还原经历 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>→Co 的价态逐步降低,Cu 物种的还原则遵循 Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>→Cu 的路径演变。可能的表面化学过程归纳如下:



### 3 结 论

1) 采用一步溶剂热-退火热处理的方法合成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO/NF 负载型催化剂,探究合成温度、合成时间以及生长基底对催化剂催化性能的影响,确定催化剂的最佳合成条件为 140 ℃ 反应 4 h。

2) 通过 XRD、XPS、SEM 等测试手段,分析该催化剂的物化性质,并评估其催化效果。结果表明:在 150 ℃ 的反应温度条件下,该催化剂可实现 CO 的完全转化。同时,NF 作为载体能够增强材料的催化性能。

3) CO 催化氧化过程符合 MvK 催化机制:气相 CO 分子首先吸附于催化剂活性中心,与其表面的晶格氧结合,形成亚稳态的表面碳酸盐物种;该中间化合物继而分解,释放出气态的 CO<sub>2</sub> 分子并脱附,同时,在催化剂表面生成一个氧空位;随后,气相的氧分子在氧空位附近的活性位点发生离解性吸附,由此产生的氧原子迁移至氧空位处,使晶格氧结构得以恢复,从而实现自维持催化循环。

### 参 考 文 献

- [1] 王步康,金江,袁晓明. 矿用电动无轨运输车辆发展现状与关键技术[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(1): 74-77.  
Wang Bukang, Jin Jiang, Yuan Xiaoming. Development status and key technology of mine electric driving trackless transportation vehicles[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(1): 74-77.
- [2] 谭波,王善祈,卢浩,等. 井下受限空间防爆车尾气 CO 扩散运移规律数值模拟分析[J]. 矿业科学学报, 2025, 10(3): 511-521.  
Tan Bo, Wang Shanqi, Lu Hao, et al. Numerical simulation and analysis of CO diffusion and migration law of explosion-proof vehicle exhaust inconfined underground space[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2025, 10(3): 511-521.
- [3] 周露函,姜延航,李旭,等. Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化特性及其影响因素研究[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(1): 127-136.  
Zhou Luhan, Jiang Yanhang, Li Xu, et al. Study on catalytic oxidation characteristics and influencing factors of Cu-Mn type CO catalyst[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(1): 127-136.
- [4] 虞勇,张雷林. CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型 CO 消除剂的制备及其性能[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(8): 186-194.  
Yu Yong, Zhang Leilin. Preparation and properties of CuCl-CeO<sub>2</sub> composite CO scavenger[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(8): 186-194.
- [5] 黄英姿. 钴基双金属催化剂制备及其催化 CO 低温氧化性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2023.  
Huang Yingzi. Preparation of cobalt based bimetallic catalyst and its catalytic performance for low temperature oxidation of

- CO[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.
- [6] 崔晓楠. 钴基催化剂对 CO 催化氧化的实验与机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.  
Cui Xiaonan. Experimental and mechanistic studies on catalytic oxidation of CO over Co-based catalyst[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- [7] 尚锐淑. 用于 CO 低温氧化的助剂促进型钴基催化剂的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.  
Shang Ruishu. Co-based catalysts with promoters for CO oxidation at low temperature[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
- [8] 陈俊谋, 王力鹏, 黄志伟, 等. 钴基材料催化氧化脱除 CO 研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(3): 282–294.  
Chen Junmou, Wang Lipeng, Huang Zhiwei, et al. Application of cobalt-based materials in the removal of CO by catalytic oxidation[J]. Materials China, 2025, 44(3): 282–294.
- [9] 赵婉君, 李潇, 党慧, 等. 负载型 Pd-Cu 催化剂的制备及富氢气氛下 CO 优先氧化性能[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(3): 112–123.  
Zhao Wanjuan, Li Xiao, Dang Hui, et al. Preparation of supported Pd-Cu catalyst and its preferential oxidation of CO under hydrogen-rich atmosphere[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(3): 112–123.
- [10] Grzybowska S B, Ruszel M, Grabowski R, et al. Au/MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M=Co, Mn, Fe) catalysts in the oxidations of CO, C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> hydrocarbons[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms Catalysis, 2012, 105(1): 69–78.
- [11] 姚欣蕾, 周淑君, 周涵, 等. 用于 CO 催化氧化的负载型纳米金催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(9): 97–105.  
Yao Xinlei, Zhou Shujun, Zhou Han, et al. A review on supported gold nanocatalysts used for CO catalytic oxidation[J]. Materials Review, 2017, 31(9): 97–105.
- [12] 吴凡. 负载型 CO 氧化催化剂制备及载体成型工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.  
Wu Fan. Preparation of supported CO oxidation catalyst and study the shaping process of supports[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [13] Nimal R G R, Jose D M, Balasubramanian K, et al. Evaluation of improved corrosion resistance of Zn alloy as electrode material by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coatings [J]. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 2023, 38(1): 241–253.
- [14] Chen Qian, Meng Shengyan, Liu Rui, et al. Plasma-catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuO-MgO/Beta catalyst with high selectivity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 342: DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123422.
- [15] Wen Wei, Che Jianwei, Wu Jinming, et al. Co<sup>3+</sup>-O bond elongation unlocks Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for methane activation under ambient conditions [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(12): 7 037–7 045.
- [16] Shao Xiaoqiang, He Jia, Su Qin, et al. Synergy effect of CuO on CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for methane catalytic combustion [J]. RSC Advances, 2022, 12(27): 17 490–17 497.
- [17] Chinnathambi A, Nasif O, Alharbi S A, et al. Enhanced optoelectronic properties of multifunctional MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods decorated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoheterostructure: photocatalytic activity and antibacterial behavior [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 134: DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105992.
- [18] Teng Yifei, Wen Jiahui, Lu Meng, et al. Facile one-step solvothermal synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO nanoflowers as an excellent catalyst for CO oxidation in coal mines [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1003: DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175666.
- [19] Ji Yuguo, Zhao Zhen, Duan Aijun, et al. Comparative study on the formation and reduction of bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported cobalt oxides by H<sub>2</sub>-TPR technique [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(17): 7 186–7 199.
- [20] Wang He, He Yurong, Liu Xingwu, et al. Unraveling the detailed interactions between the surface species and nanoparticle catalyst by a temperature-programmed desorption spectrum at the molecular level via a multi-scale simulation and modeling experiment [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(11): 5 299–5 307.
- [21] Tang Yanxia, Dong Lihui, Deng Changshun, et al. In situ FT-IR investigation of CO oxidation on CuO/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Catalysis Communications, 2016, 78: 33–36.
- [22] Hu Xuan, Mao Dongsun, Yu Jun, et al. Low-temperature CO oxidation on CuO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a facile surfactant-assisted grinding method [J]. Fuel, 2023, 340: DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127529.
- [23] Zhang Zirui, Hu Guangtao, Zhao Chenchen, et al. Insights into the reaction mechanism of toluene oxidation by isotope dynamic experiment and the kinetics over MCo<sub>2</sub>Zr/TiO<sub>2</sub>(M= Cu, Mn, Ni, Co and Fe) catalysts [J]. Fuel, 2023, 341: DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127760.



作者简介: 滕弋非 (1992—), 男, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 主要从事有害气体消除等方面的研究工作。E-mail: 395420278@qq.com。