

# 四氧化三钴在催化领域的应用研究进展

彭夏蓉, 陈会会\*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年11月10日; 录用日期: 2025年12月3日; 发布日期: 2025年12月15日

## 摘要

四氧化三钴作为一种典型的过渡金属氧化物, 因其独特的性能, 广泛应用于催化剂、锂离子电池、超级电容器、气体传感器、磁性材料和颜料等领域。文章介绍了 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的结构性质, 着重从 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 在催化领域的应用展开综述, 总结了近年来 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 在低温CO氧化、芳香族硝基化合物降解、双氧水分解、 $\text{CH}_4$ 燃烧、挥发性有机物氧化、 $\text{N}_2\text{O}$ 的分解等反应及电催化和光催化领域的应用, 为进一步深入研究和拓展 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的应用范围提供借鉴和参考。

## 关键词

四氧化三钴, 多相催化, 电催化, 光催化

# Research Progress on the Application of Cobalt Tetroxide in the Field of Catalysis

Xiarong Peng, Huihui Chen\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: November 10, 2025; accepted: December 3, 2025; published: December 15, 2025

## Abstract

As a typical transition metal oxide, cobalt tetroxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) has garnered widespread application in catalysts, lithium-ion batteries, supercapacitors, gas sensors, magnetic materials, pigments, and other fields, owing to its unique physicochemical properties. This paper first outlines the structural characteristics of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , then focuses on a comprehensive review of its application in catalysis. It summarizes recent research advances in the utilization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in reactions, including the low-temperature oxidation of CO, the degradation of aromatic nitro compounds, the decomposition of hydrogen peroxide, the combustion of  $\text{CH}_4$ , the oxidation of volatile organic compounds (VOCs), and the

\*通讯作者。

decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ , as well as its roles in electrocatalysis and photocatalysis. This review aims to provide valuable insights and references for further in-depth studies and the expansion of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 's application scope.

## Keywords

Cobalt Tetroxide, Heterogeneous Catalysis, Electrocatalysis, Photocatalysis

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的结构性质

四氧化三钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 作为一种典型过渡金属氧化物, 通常以黑色或灰黑色粉末存在, 理论钴含量为 73.43%、含氧量为 26.57%, 密度为 6.0~6.2  $\text{g/cm}^3$ , 分子量为 240.8, 其熔点为 895℃、沸点为 3800℃。钴离子的价态是  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  的混合价, 可认为是  $\text{Co}_2\text{O}_3$  与  $\text{CoO}$  的混合物[1] [2]。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  是一种典型的 p 型半导体材料, 具有典型的  $\text{AB}_2\text{O}_4$  型立方尖晶石结构, 32 个  $\text{O}^{2-}$  以面心立方密堆积形式排布于晶胞内, 钴离子则填充于由氧原子紧密堆积而成的空隙内, 其中  $\text{Co}^{2+}$  位于四面体 8(a) 位置,  $\text{Co}^{3+}$  占据八面体 16(d) 位置, 晶格参数为 8.084 Å, 其骨架是一种有利于离子扩散的四面体与八面体共面的三维网格结构, 如图 1 所示。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  在低于 800℃ 时性质非常稳定, 高于 900℃ 时, 可分解为  $\text{CoO}$ 。在常温下, 不溶于水、盐酸和王水, 易溶于硝酸。

$\text{Co}_3\text{O}_4$  作为一种重要的过渡金属氧化物, 在很多领域都有广泛应用, 如催化剂、锂离子电池、超级电容器、气体传感器、磁性材料和电致变色等。纳米级  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为催化剂不仅具有资源丰富、价格低廉、热稳定性好等优势, 同时具有较好的催化活性和循环使用性能, 在很多催化反应中都有广泛的应用。综上, 作者对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在催化反应中的应用进行了综述, 以期对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料的开发和应用提供理论参考。

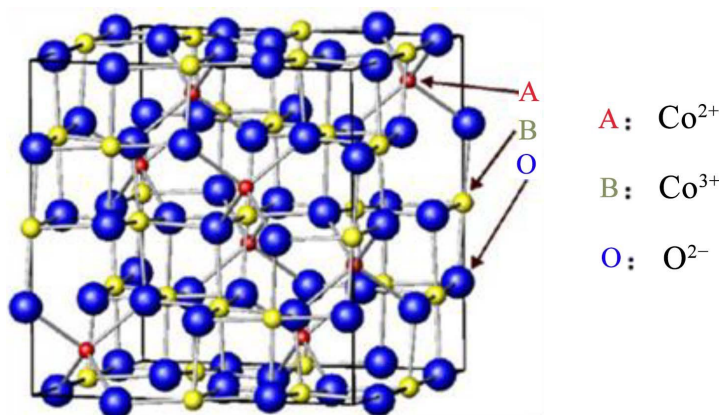


Figure 1. Spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  structure schematic diagram [3]

图 1. 尖晶石  $\text{Co}_3\text{O}_4$  结构示意图[3]

## 2. $\text{Co}_3\text{O}_4$ 在催化领域的应用

$\text{Co}_3\text{O}_4$  中钴离子的 d 电子层容易失去电子或夺取电子, 具有较强的氧化还原性能, 且钴离子具有空的

电子轨道, 容易接受电子对, 生成较稳定的配合物, 因此,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为催化剂一度成为研究的热点。相对于贵金属催化剂, 虽然  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化活性相对较低, 但  $\text{Co}_3\text{O}_4$  资源丰富, 价格低廉, 热稳定性好, 不容易中毒失活, 在很多催化反应中有望代替部分贵金属催化剂, 在催化领域具有很好的发展前景, 如低温 CO 氧化、芳香族硝基化合物降解、 $\text{CH}_4$  燃烧、 $\text{N}_2\text{O}$  分解、醇类选择性氧化、双氧水分解、光催化等。

## 2.1. 低温 CO 氧化

CO 的低(常)温氧化反应在多相催化历史上研究广泛, 在工业废气和汽车尾气排放逐年增加及环保标准越来越高的背景下, 亟需发展 CO 的低(常)温氧化技术。研究发现,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米材料在低温条件下催化 CO 氧化效果显著, 不仅在室温下, 在低温下也可以将 CO 氧化, 因此,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米材料被认为是最有前途的 CO 氧化催化剂。CO 在四氧化三钴表面的氧化可分为三个步骤, 首先, CO 气体选择性吸附在  $\text{Co}^{3+}$  位点上, 而在  $\text{Co}^{2+}$  位点不吸附。然后, 吸附的 CO 气体与附近的晶格氧发生反应生成  $\text{CO}_2$ , 并形成氧空位, 这一步是整个反应的决速步骤。最后, 形成的氧空位与空气中的  $\text{O}_2$  发生再氧化。因此, 表面含有丰富的  $\text{Co}^{3+}$  位点的四氧化三钴在催化 CO 氧化反应中具有优异的活性。早在 2009 年, Xie 等[4]所合成的纳米棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  能够在  $-77^\circ\text{C}$  的低温条件下催化 CO 氧化, 且具有优异的活性, 而且在  $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$  条件下, 当原料气中含有大量  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  时, 催化剂也足够稳定。他们发现,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有较高的催化活性是因为纳米棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  主要暴露(110)晶面, (110)晶面的表面主要存在活性  $\text{Co}^{3+}$  物种。其所合成的暴露高活性晶面的纳米棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  不仅能在低至  $-77^\circ\text{C}$  的温度下催化 CO 氧化, 而且在正常进料气的潮湿气流中仍能保持稳定, 是过渡金属氧化物催化 CO 低温氧化反应非常重要的研究进展。Sun 等[5]合成了高度选择性暴露(111)晶面的超薄  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米结构, 该晶面主要由  $\text{Co}^{3+}$  构成, 其中, 尺寸为 3 nm 的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线在 CO 氧化反应中具有极高的催化活性。Song 等[6]采用乙醇辅助的水热法合成了不同氧空位含量的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xET}$ ), 其中  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-50ET}$  催化剂具有最佳的催化活性和优异的稳定性, 在  $110^\circ\text{C}$  条件下能够将 CO 氧化完全。Liu 等[7]所合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  具有较好的 CO 氧化活性, 催化性能优于  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ , 这是由于  $\text{CeO}_2$  表面的氧空位促进了  $\text{O}_2$  的活化, 这是 CO 氧化的决速步, 避免了  $\text{O}_2$  和 CO 在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面的竞争吸附。

## 2.2. 芳香族硝基化合物

芳香族硝基化合物是工业和农业废水中常见的有机污染物, 也是世界上危害最大的有机污染物之一, 具有毒性、致畸性、致癌, 难以生物降解。以对硝基苯酚为例, 其在环境中的残留和积聚可能损害肝、肾和神经系统, 甚至引起血液疾病或癌症[8]。因此, 以低成本、高效的方法消除或降解芳香族硝基化合物对减轻其对环境的不利影响具有重要意义。目前, 常用的去除芳香族硝基化合物的方法有吸附、微生物降解、光催化降解、电化学去除、高级氧化技术、化学加氢还原方法等, 其中, 通过合适的催化剂将芳香族硝基化合物催化加氢还原为具有高附加值的芳香族氨基化合物以其反应条件温和、成本低、产物选择性高和环境友好等优势成为最可行和最简便的方法。其还原产物芳香族氨基化合物毒性相对较低, 容易降解转化, 且在环境中的最大允许量比芳香族硝基化合物高。因此, 选择合适的催化剂将芳香族硝基化合物催化加氢还原为芳香族氨基化合物具有重要意义。纳米级过渡金属氧化物, 如  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$ , 在将芳香族硝基化合物还原为芳香族氨基化合物反应中具有活性, 有望替代贵金属催化剂。特别是  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米材料因其无毒、低成本、多种氧化态、高活性和稳定性而被认为是还原芳香族硝基化合物的候选催化剂。如 Gulati 等[9]以花生皮作为生物模板, 采用浸泡-焙烧的方法合成了多孔磁性珊瑚礁状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 所得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  能够作为催化剂催化对硝基苯酚还原反应。作者前期采用  $\text{NaBH}_4$  作为还原剂在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片表面引入表面缺陷得到了催化性能优异的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米材料, 所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片在催化对硝基

苯酚还原为对氨基苯酚还原反应中具有优异的活性和稳定性, 其催化活性可以与一些负载贵金属相媲美[10]。为了优化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂在催化对硝基苯酚还原反应中的活性, Chiu 等合成了不同纳米结构的三维  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 包括锥形  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、堆叠  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、针状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和花状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 与商业化的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 这四种结构的三维  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂都具有显著增强的催化活性, 其中锥形的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化活性最高[11]。目前, 以过渡金属氧化物纳米材料作为催化剂催化芳香族硝基化合物加氢反应亟待解决的一个问题是合理构建催化体系以提高催化能力、提升催化反应的选择性, 并结合多种手段认识催化剂的结构和性能之间的构效关系。

### 2.3. $\text{CH}_4$ 燃烧

$\text{CH}_4$  作为天然气的主要成分, 热力学非常稳定, 以传统火焰方式燃烧需要很高的起燃温度, 在这样的高温下, 空气中的  $\text{N}_2$  会被氧化成  $\text{NO}_x$ , 严重污染环境; 另外, 甲烷燃烧不完全会产生  $\text{CO}$ , 同时  $\text{CH}_4$  作为一种温室气体也会产生温室效应。催化燃烧能够在很大程度上降低  $\text{CH}_4$  的起燃温度, 提高其转化效率, 有效减少甚至消除污染物排放, 是解决其污染问题的有效途径。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  凭借其独特的氧化还原能力和结构稳定性, 作为催化剂在催化  $\text{CH}_4$  燃烧反应中展现出了非常优异的催化活性。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  的高活性中心是 (110)-B 面的  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{O}_{2c}$ , 在整个催化反应过程中  $\text{CH}_4$  脱氢和水的脱附是催化反应的关键步骤。有研究表明, 当引入掺杂时可以显著改善  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性, 并且提高其稳定性[12]。因此, 通过形貌调控、元素掺杂、复合材料设计及缺陷工程进一步优化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的性能, 使其在天然气利用、工业尾气治理等领域具有广阔前景。 $\text{CH}_4$  催化燃烧的机理为,  $\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2$  首先在催化剂表面吸附、活化,  $\text{CH}_4$  解离为甲基或亚甲基, 与吸附氧作用直接生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。如 Wang 等[13]所合成的具有两级孔隙结构和高比表面积的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球, 此  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球在  $\text{CH}_4$  催化燃烧反应中具有优异的催化活性和耐久性。Fei 等[14]基于改进的柯肯达尔效应实现了对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米管的形态导向合成, 所得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米管在催化  $\text{CH}_4$  燃烧反应中具有优异的活性和稳定性。Teng 等[15]采用水热法合成了高度多孔的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒, 因其多孔结构和更大表面积, 与块状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 所得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒在  $\text{CH}_4$  燃烧反应中具有更高的活性。

### 2.4. $\text{N}_2\text{O}$ 分解

氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ )是一种重要的非  $\text{CO}_2$  型温室气体, 其寿命在已知温室气体中最长, 且单位质量的  $\text{N}_2\text{O}$  对温室效应的贡献相对单位质量的  $\text{CO}_2$  高得多, 而有效的催化分解则是减少其排放的有效方法。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  因其  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  氧化还原循环能力、结构稳定性及低成本优势, 成为  $\text{N}_2\text{O}$  分解的高效非贵金属催化剂。通过不同的调控策略进一步优化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的性能, 使其在工业废气治理领域展现出广阔前景。 $\text{N}_2\text{O}$  催化分解的机理为, 首先,  $\text{N}_2\text{O}$  吸附到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面的  $\text{Co}^{2+}$  上,  $\text{Co}^{2+}$  转移一个电子到  $\text{N}_2\text{O}$ , 变为  $\text{Co}^{3+}$ , 同时 N-O 键变弱, 随后断裂, 生成  $\text{N}_2$ , 催化剂表面留下吸附态氧  $\text{O}^*$ 。邻近的  $\text{Co}^{2+}$  上吸附的氧  $\text{O}^*$  相结合, 生成 O-O 键, 然后以  $\text{O}_2$  形式脱离活性位, 同时将两个电子留在催化剂表面,  $\text{Co}^{3+}$  被还原为  $\text{Co}^{2+}$ 。Long 等[16]通过碱溶液刻蚀法和  $550^\circ\text{C}$  煅烧 4 h, 在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  尖晶石结构上产生结晶-非晶态界面, 在  $\text{N}_2\text{O}$  分解过程中, 经过蚀刻处理的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂通过量子自旋交换相互作用促进了抗磁性含氧中间产物分解为具有自旋极化的氧分子, 从而提高了  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性。另外, 因为经过蚀刻处理的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂表面存在更多的活性界面晶格氧和界面氧溢出, 在  $\text{CO}$  氧化过程中表现出优异的氧化性能。Yao 等[17]采用溶胶-凝胶法合成了 Nd 改性的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 改性后的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂( $\text{Nd}_{0.08}\text{Co}$ )在  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应中具有优异的催化性能, 在  $338^\circ\text{C}$  时转化率达到 90%, 其活化能明显低于纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 且  $\text{Nd}_{0.08}\text{Co}$  对杂质气体( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ )具有优异的耐受性, 并且易于回收。Sun 等[18]通过共沉淀法合成了 Pr、Ce 共掺杂的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Ce 和 Pr 的加入增强了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的氧化还原性能, 导致其在  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应中具有显著增强的催化性能, 当 Pr/Ce/Co 摩尔比为

0.02:0.2:1 时, 在 400℃ 条件下, Pr、Ce 共掺杂  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为催化剂催化  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应的转化率达到 100%, 与纯态的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 其 T-100 降低了 80℃。

## 2.5. 挥发性有机化合物氧化

开发先进的过渡金属氧化物催化剂用于减少挥发性有机化合物(VOCs)具有重要的环境和经济意义。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  因其独特的双价态氧化还原能力、结构稳定性及低成本优势, 成为催化 VOCs 氧化的高效非贵金属催化剂。目前的研究普遍认为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为催化剂在催化氧化反应中的活性位点是  $\text{Co}^{3+}$  离子, 如 CO 氧化、HCHO 氧化、甲苯氧化, 而  $\text{Co}^{2+}$  离子几乎不活跃, 因此,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形貌以及所暴露的活性晶面表面的原子构型对其催化性能有很大影响。N 掺杂  $\text{Co}_3\text{O}_4$  因在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中引入了阴离子缺陷, 促进了表面氧空位的形成, 导致  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂晶格结构扭曲, 表面活性氧增加, 氧迁移率增强, 这使得 N 掺杂  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂在甲苯氧化反应中具有优异的性能, 在 60,000  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  的空速下, 50% 甲苯转化温度为 208℃, 90% 甲苯转化温度为 218℃, 分别比原始  $\text{Co}_3\text{O}_4$  低 33℃ 和 53℃ [19]。Meng 等 [20] 通过 Mg 掺杂和后续的部分去掺杂协同的方法得到具有高度缺陷的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 该高度缺陷的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂在 HCHO 氧化反应中具有极高的活性, 其甲醛转化率是原始  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂在 100℃ 条件下的 3.1 倍。Sun 等 [21] 在暴露活性最强的 (110) 晶面的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中掺杂 Cu, 所制备得到的 Cu- $\text{Co}_3\text{O}_4$ -110-3 催化剂在丙烷氧化反应中表现出显著增强的活性, 丙烷转化率约为原始  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 2.4 倍。Zhao 等 [22] 通过原位生长法在 Ni 膜表面生长  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 所制备的竹叶状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -NF-10 因其低温还原性、丰富的  $\text{Co}^{3+}$  和表面吸附氧物种 ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ), 在丙酮氧化反应中表现出良好的活性, 后来通过  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{Co}^{2+}$  之间的氧化还原反应获得了丰富的  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$  步制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x$ -NF 催化剂, 所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x$ -NF 催化剂不仅在丙酮氧化反应, 而且在乙酸乙酯和甲苯的氧化反应中都表现出显著提高的活性。

## 2.6. 醇类选择性氧化

将醇类可持续催化转化为高附加值精细化学品是一个具有重要意义和挑战性的研究课题。醇类选择性氧化反应中,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为一种过渡金属氧化物, 凭借其双价态氧化还原能力、结构可调性及低成本优势, 成为醇类高效选择性氧化的一种重要催化剂。Xu 等 [23] 以低成本的双氰胺、乙二醛和硝酸钴为前驱体制备了一套氮掺杂碳包覆的 Co 基催化剂 Co- $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NC-T}$ , 所得到的 Co 基催化剂可以用于以空气为氧源将醇选择性氧化为高附加值的酯和羧酸, 并且对芳香族和脂肪族醇的氧化均表现出广泛的适用性。N 掺杂碳结构的保护作用 and Co 核与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  组分之间的协同作用保证了反应的高转化率和选择性, 因 Co- $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NC-T}$  催化剂的非均质性和磁性, 可以很容易地回收和重复使用, 有利于保持长期稳定性。Teng 等 [24] 通过一种碳辅助的方法, 利用纤维素作为碳源, 成功合成了凸面突出的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  八面体晶体, 在醇类催化氧化反应中, 凸面突出的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  八面体的活性和选择性均高于正常的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  八面体, 且在经过八次循环后, 凸面突出的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  八面体晶体仍表现出相当高的催化活性。

## 2.7. 电催化 - 析氧反应(OER)

近些年来,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为一种高效的 OER 电催化剂已被广泛研究, 究其原因为其独特的物理化学性质和在电化学能量转化与存储中潜在的应用价值, 比如水分解、锂离子电池和超级电容器。另外, 四氧化三钴具有成本低和存储量丰富的优势, 使得其非常有望成为贵金属催化剂如  $\text{RuO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  的替代物。因此, 设计与合成纳米尺寸的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂引起了广泛的研究兴趣, 以期望提高其电催化活性。如 Xu 等 [25] 采用等离子刻蚀法得到了一种高效的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  基电催化剂, 该催化剂不仅表面积大, 且具有丰富的氧空位, 在表面形成了更多的  $\text{Co}^{2+}$ 。与原始的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 经过刻蚀处理的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在 OER 反应中具有更高的

电流密度和更低的起始电位。Yang 等[26]通过简单的碳化-氧化工艺制备了富有氧空位的自支撑 N 掺杂的多级结构  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电催化剂, 该催化剂在酸性介质中表现出极高的 OER 性能, 在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  酸性介质条件下, 其过电位仅为 225 mV。Chen 等[27]在立方体  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和截角八面体  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中引入了氧空位, 以探究(001)晶面和(111)晶面对缺氧  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在 OER 反应中活性的影响。其研究发现, 由于充足的晶格氧参与了 OER 过程, 具有氧空位的(001)晶面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  立方体的起始过电位(298 mV)低于多面型截角八面体(335 mV)。Li 等[28]采用无刻蚀一步法合成的厚度为 1.5 nm、具有丰富孔隙的超薄  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米网(Co-UNMs)具有高表面积和众多缺陷原子, 作为催化剂在碱性介质中的 OER 反应中活性增强。目前, 关于提高  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电催化性能的研究主要集中在两个方面: 增加活性位点和提高电导率。通常而言, 可以通过控制  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的尺寸、形貌和暴露晶面来增加其活性位点, 可以通过引入氧空位、掺杂杂原子或复合其他的导电材料来提高其电导率。

## 2.8. 光催化

$\text{Co}_3\text{O}_4$  作为光催化半导体材料, 具有独特的电子结构和优异的氧化还原能力, 且其仅为 2.1 eV 较窄的禁带宽度使其具有可响应可见光的特性, 进而实现光能利用率的大幅提升, 在光催化领域展现出广泛的研究价值。Zhang 等[29]在常温常压下制备了富含氧空位的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 仅通过控制光照射时间, 可以在较宽范围内调节  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中的氧空位浓度, 富含氧空位的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在二氧化碳还原活性方面比缺乏氧空位的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  提高了 26.7 倍, 富含氧空位的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  是迄今为止报道的用于二氧化碳光还原的最佳催化剂之一。Huang 等[30]采用无模板水溶液法结合后续热处理制备了多孔纳米花状、微米薄片状和微米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 所得到的多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  微/纳米级结构被用作催化剂来光催化降解罗丹明 B、甲基蓝、对硝基苯酚、伊红 B 和甲基橙, 与多孔微米薄片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 多孔微花状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有更大的表面积和多级孔隙结构, 因此表现出更高的催化活性。虽然  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为光催化剂在替代贵金属基催化剂中被认为具有很好的发展前景, 但  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的电导率不高, 且对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的分离、回收再利用问题仍需要深入研究。因此, 制备一种新型的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  基复合光催化材料, 在保持其催化活性和稳定性的基础上, 提高其电导率, 且赋予其磁性以便能够通过简单的方法回收再利用, 是  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为光催化剂未来的一大研究方向。

## 3. 结论

$\text{Co}_3\text{O}_4$  具有优异的稳定性和独特的性质, 在热催化、光催化和电催化领域都有广泛的应用前景, 近年来得到了快速的发展。文章综述了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的结构及其在催化领域应用的研究进展。但纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料存在诸多固有缺陷, 如导电性差、活性位点暴露不足、反应中间体吸附能垒高以及稳定性有限等, 这些缺陷使其难以满足催化领域对高性能材料的需求。因此, 通过精准调控材料的结构与组成以改善其性能, 是突破其应用瓶颈的关键。未来的研究需以基础理论为指导, 通过对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形貌、尺寸、暴露晶面进行调控, 与金属、金属氧化物、碳基材料等支撑材料复合以形成催化性能优异的复合材料, 与金属氧化物构筑异质结, 将一些贵金属、金属或金属氧化物负载在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面, 另外对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  自身构筑孔结构、引入缺陷、掺杂元素等策略优化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化性能, 以突破当前性能瓶颈。

## 参考文献

- [1] Gu, D., Jia, C., Weidenthaler, C., Bongard, H., Spliethoff, B., Schmidt, W., *et al.* (2015) Highly Ordered Mesoporous Cobalt-Containing Oxides: Structure, Catalytic Properties, and Active Sites in Oxidation of Carbon Monoxide. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 11407-11418. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06336>
- [2] Zhao, S., Li, T., Lin, J., Wu, P., Li, Y., Li, A., *et al.* (2021) Engineering  $\text{Co}^{3+}$ -Rich Crystal Planes on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Hexagonal Nanosheets for CO and Hydrocarbons Oxidation with Enhanced Catalytic Activity and Water Resistance. *Chemical Engineering Journal*, **420**, Article ID: 130448. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130448>

- [3] 刘艳. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 基催化剂的制备、表征及甲烷催化燃烧性能研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
- [4] Xie, X., Li, Y., Liu, Z., Haruta, M. and Shen, W. (2009) Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods. *Nature*, **458**, 746-749. <https://doi.org/10.1038/nature07877>
- [5] Sun, Y., Lv, P., Yang, J., He, L., Nie, J., Liu, X., *et al.* (2011) Ultrathin Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowires with High Catalytic Oxidation of Co. *Chemical Communications*, **47**, Article 11279. <https://doi.org/10.1039/c1cc14484g>
- [6] Song, L., Liu, Y., Zhang, S., Zhou, C., Ma, K. and Yue, H. (2022) Tuning Oxygen Vacancies of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst through an Ethanol-Assisted Hydrothermal Method for Low-Temperature CO Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61**, 14783-14792. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01183>
- [7] Liu, C., Wang, X., Wen, C., Li, B., Tang, C., Lu, J., *et al.* (2023) Discerning and Modulating Critical Surface Active Sites for Propane and CO Oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Based Catalyst. *Applied Surface Science*, **617**, Article ID: 156572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156572>
- [8] Balakrishnan, A., Gaware, G.J. and Chinthala, M. (2023) Heterojunction Photocatalysts for the Removal of Nitrophenol: A Systematic Review. *Chemosphere*, **310**, Article ID: 136853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136853>
- [9] Gulati, A., Malik, J., Mandeep, and Kakkar, R. (2020) Peanut Shell Biotemplate to Fabricate Porous Magnetic Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Coral Reef and Its Catalytic Properties for P-Nitrophenol Reduction and Oxidative Dye Degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **604**, Article ID: 125328. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125328>
- [10] Chen, H., Yang, M., Tao, S. and Chen, G. (2017) Oxygen Vacancy Enhanced Catalytic Activity of Reduced Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards P-Nitrophenol Reduction. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **209**, 648-656. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.038>
- [11] Chiu, H., Wi-Afedzi, T., Liu, Y., Ghanbari, F. and Lin, K.A. (2020) Cobalt Oxides with Various 3D Nanostructured Morphologies for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Comparative Study. *Journal of Water Process Engineering*, **37**, Article ID: 101379. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101379>
- [12] 胡文德, 曹宵鸣, 胡培君. 金属掺杂对四氧化三钴催化甲烷燃烧活性影响的理论研究[C]//中国化学会. 中国化学会第十二届全国量子化学会议论文摘要集. 上海: 华东理工大学计算化学中心工业催化研究所, 2014: 476.
- [13] Wang, C., Li, S. and An, L. (2013) Hierarchically Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Spheres with Tunable Pore Structure and Enhanced Catalytic Activity. *Chemical Communications*, **49**, Article 7427. <https://doi.org/10.1039/c3cc43094d>
- [14] Fei, Z., He, S., Li, L., Ji, W. and Au, C. (2012) Morphology-Directed Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanotubes Based on Modified Kirkendall Effect and Its Application in CH<sub>4</sub> combustion. *Chem. Commun.*, **48**, 853-855. <https://doi.org/10.1039/c1cc15976c>
- [15] Teng, F., Chen, M., Li, G., Teng, Y., Xu, T., Hang, Y., *et al.* (2011) High Combustion Activity of CH<sub>4</sub> and Cataluminescence Properties of CO Oxidation over Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **110**, 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.035>
- [16] Long, Y., Zhu, X., Gao, C., Si, W., Li, J. and Peng, Y. (2025) Modulation of Co Spin State at Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Crystalline-Amorphous Interfaces for CO Oxidation and N<sub>2</sub>O Decomposition. *Nature Communications*, **16**, Article No. 1048. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56487-5>
- [17] Yao, D., Cao, S., Wei, P., Zhang, P., Cheng, F., Zeng, Y., *et al.* (2025) Efficient Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O over Neodymium-Modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **521**, Article ID: 167174. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167174>
- [18] Sun, Y., Wu, Y., Zhang, Z., Wu, X., Wang, H. and Wu, Z. (2024) Ce-Pr Co-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with Enriched Oxygen Vacancies for the Efficient Decomposition of N<sub>2</sub>O. *ChemCatChem*, **17**, e202401060. <https://doi.org/10.1002/cctc.202401060>
- [19] Bao, L., Zhu, S., Chen, Y., Wang, Y., Meng, W., Xu, S., *et al.* (2022) Anionic Defects Engineering of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Toluene Oxidation. *Fuel*, **314**, Article ID: 122774. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122774>
- [20] Meng, W., Song, X., Bao, L., Chen, B., Ma, Z., Zhou, J., *et al.* (2024) Synergistic Doping and De-Doping of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Effortless Formaldehyde Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **494**, Article ID: 153028. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153028>
- [21] Sun, L., Liang, X., Liu, H., Cao, H., Liu, X., Jin, Y., *et al.* (2023) Activation of Co-O Bond in (110) Facet Exposed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by Cu Doping for the Boost of Propane Catalytic Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **452**, Article ID: 131319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131319>
- [22] Zhao, Q., Zheng, Y., Song, C., Liu, Q., Ji, N., Ma, D., *et al.* (2020) Novel Monolithic Catalysts Derived from *In-Situ* Decoration of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>x</sub> on Ni Foam for VOC Oxidation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **265**, Article ID: 118552. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118552>
- [23] Xu, D., Li, J., Li, B., Zhao, H., Zhu, H., Kou, J., *et al.* (2022) Selective Oxidation of Alcohols to High Value-Added Carbonyl Compounds Using Air over Co- Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NC Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **434**, Article ID: 134545. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134545>

- 
- [24] Teng, Y., Song, L.X., Wang, L.B. and Xia, J. (2014) Face-Raised Octahedral  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocrystals and Their Catalytic Activity in the Selective Oxidation of Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 4767-4773. <https://doi.org/10.1021/jp412175t>
- [25] Xu, L., Jiang, Q., Xiao, Z., Li, X., Huo, J., Wang, S., *et al.* (2016) Plasma-Engraved  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 5277-5281. <https://doi.org/10.1002/anie.201600687>
- [26] Yang, X., Cheng, J., Li, H., Xu, Y., Tu, W. and Zhou, J. (2023) Self-Supported N-Doped Hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Electrocatalyst with Abundant Oxygen Vacancies for Acidic Water Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **465**, Article ID: 142745. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142745>
- [27] Chen, X., Xu, X., Shao, C., Ke, Z., Cheng, Y., Jin, H., *et al.* (2024) Facet-Dependent Lattice Oxygen Activation on Oxygen-Defective  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Energy Letters*, **9**, 2182-2192. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00701>
- [28] Li, Y., Li, F., Meng, X., Li, S., Zeng, J. and Chen, Y. (2018) Ultrathin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanomeshes for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, **8**, 1913-1920. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03949>
- [29] Zhang, Q., Yang, P., Zhang, H., Zhao, J., Shi, H., Huang, Y., *et al.* (2022) Oxygen Vacancies in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Promote  $\text{CO}_2$  Photo-reduction. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **300**, Article ID: 120729. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120729>
- [30] Huang, J., Ren, H., Chen, K. and Shim, J. (2014) Controlled Synthesis of Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Micro/Nanostructures and Their Photocatalysis Property. *Superlattices and Microstructures*, **75**, 843-856. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.006>