

# 水热合成纳微尺度 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及其 催化解聚木质素磺酸钙性能研究

陈彦广<sup>1,2\*</sup>, 关金双<sup>1,2</sup>, 邓冀童<sup>1,2</sup>, 韩洪晶<sup>1,2</sup>, 王海英<sup>1,2</sup>, 张梅<sup>1,2</sup>

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 黑龙江省石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:** 通过水热合成法制备了一系列  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体, 利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜以及  $\text{N}_2$  物理吸附仪等对合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  产物的晶相、形貌以及孔结构参数进行表征, 并对其解聚木质素磺酸钙的催化性能进行评价。结果表明, 当  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  为钴源、 $\text{Co}(\text{II})$  初始浓度为  $0.4 \text{ mol/L}$ 、 $\text{NaOH}$  为沉淀剂、反应体系  $\text{pH}$  为 9、晶化温度为  $220^\circ\text{C}$ 、时间为 12 h 时, 合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  产率为 82.3%, 结晶度为 98.47%, 且晶粒呈规则的立方体结构, 粒径约为  $80\sim 90 \text{ nm}$ , 孔容为  $0.059 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。当催化解聚反应温度为  $260^\circ\text{C}$ 、反应时间为 5 h,  $m(\text{CLS}):m(\text{Co}_3\text{O}_4)=2:1$ 、体系中乙醇体积分数为 40% 时, 液相收率高达 58.44%; 其中酚类化合物选择性高达 55.81% (紫丁香酚类为 32.37%, 愈创木酚类为 7.9%, 苯酚类为 15.54%)。

**关键词:** 四氧化三钴; 木质素磺酸钙; 催化解聚; 酚类化合物

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0145-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.030

## Synthesis of sub-micron $\text{Co}_3\text{O}_4$ and its catalytic performance in depolymerization of calcium lignosulfonate

CHEN Yan-guang<sup>1,2\*</sup>, GUAN Jin-shuang<sup>1,2</sup>, DENG Ji-tong<sup>1,2</sup>, HAN Hong-jing<sup>1,2</sup>,  
WANG Hai-ying<sup>1,2</sup>, ZHANG Mei<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, Daqing 163318, China)

**Abstract:** A series of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crystal is prepared via the hydrothermal synthesis method, and its crystal phase, morphology and pore structure are investigated via X-ray diffraction, scanning electron microscopy,  $\text{N}_2$  physical adsorption instrument and so on. The catalytic performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crystal in depolymerization of calcium lignosulfonate is also studied. The optimal synthesis conditions are obtained as follows: cobalt nitrate is used as cobalt source, the initial concentration of  $\text{Co}(\text{II})$  is  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}$  value of the system is regulated to 9 by  $\text{NaOH}$ , the crystallization temperature remains at  $220^\circ\text{C}$  and the crystallization spends 12 h. Under these conditions, the yield of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reaches 82.3%, and the crystallinity is 98.47%. The crystal shows regular cubic structure with a particle size of  $800\sim 900 \text{ nm}$ . The pore volume of the obtained product is  $0.059 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . The liquid phase yield reaches 58.44% when the reaction temperature for the hydrothermal depolymerization of calcium lignosulfonate by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is at  $260^\circ\text{C}$ , the reaction lasts for 5 h,  $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4)=2:1$ , and the volume fraction of ethanol is 40%. The selectivity of phenolics reaches as high as 55.81% (32.37% for syringols, 7.9% for guaiacols, and 15.54% for phenols).

**Key words:** tricovalent tetroxide; calcium lignosulfonate; catalytic depolymerization; phenolic compounds

亚硫酸盐造纸工业会产生大量的造纸黑液, 其主要成分木质素磺酸钙的主要成分是苯丙烷衍生物<sup>[1]</sup>, 苯丙烷的侧链连接大量磺酸基, 具有良好的表面活性和水溶性<sup>[2]</sup>。通过水热解聚法可使大分子转化为小分子化合物, 实现造纸黑液的高值化和资源化利用<sup>[3]</sup>。

过渡金属钴的氧化物及其相关的衍生化合物具有良好的物理、化学特性和可调变的化学价态, 广泛应用于可充电锂电池<sup>[4-6]</sup>、超级电容器<sup>[7]</sup>、催化转化<sup>[8]</sup>和染料的催化降解<sup>[9]</sup>等领域。研究人员先后

成功合成了不同形貌的钴金属氧化物, 如纳米颗粒状<sup>[10]</sup>、六方微板状<sup>[11]</sup>、纳米棒状<sup>[12]</sup>、多孔纳米管状<sup>[13]</sup>、纳米花<sup>[14]</sup>、微球形<sup>[15]</sup>和超薄纳米片状<sup>[16]</sup>等。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  传统的合成方法包括溶剂热法<sup>[17]</sup>、均匀沉淀法<sup>[18]</sup>、模板法<sup>[19]</sup>、气相法<sup>[20]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[21]</sup>和水热合成法<sup>[22]</sup>等。Cheng 等<sup>[23]</sup>采用溶剂热法制备了氧化钴前驱体后进行退火处理, 成功制备核壳型  $\text{CoO}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  纳米晶体组装的钴氧化物。朱学文等<sup>[24]</sup>采用均匀沉淀法, 以硝酸钴和尿素为原料合成了纳米四氧化三钴微粉。Sun 等<sup>[25]</sup>以葡萄糖为模

收稿日期: 2021-02-19; 修回日期: 2021-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(21908021); 黑龙江省杰出青年基金(JC2018002)

作者简介: 陈彦广(1977-), 男, 博士, 教授, 主要从事催化材料设计合成及污染物资源化利用方面的研究, 通讯联系人, ygchen79310@126.com。

板制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球,并成功制备了碳/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  复合介孔空心球,并将其与石墨烯复合合成了复合薄膜。

由于水热合成法具有操作简单、方便易行、合成条件温和、产物纯度高、粒径尺寸小且分布均匀等优点,笔者通过水热合成参数优化制备了纳微尺度金属氧化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,并利用  $\text{Co}_3\text{O}_4$  水热解聚木质素磺酸钙,研究了解聚后气、液、固三相产物的收率分布规律及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的氧化再生性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、木质素磺酸钙 (CLS)、乙酸乙酯 ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ )、无水硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4$ ) 和乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),天津市大茂化学试剂厂生产;硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氯化钴 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钴 ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;  $\text{HCl}$  (12 mol/L),天津科密欧化学试剂有限公司生产;所有试剂皆为分析纯。

### 1.2 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的合成

按照一定的化学计量比称取一定质量的钴盐放入聚四氟乙烯反应釜中,加入 40 mL 去离子水,充分搅拌至全部溶解,并逐滴加入 2 mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液至体系  $\text{pH}=9$ ,晶化一段时间,冷却至室温,离心分离出产物,用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品。

### 1.3 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 水热解聚木质素磺酸钙

称量一定量的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和 CLS 放入高温高压反应釜中,并加入一定比例的水和乙醇作共溶剂;将  $\text{N}_2$  通入水热反应釜 20 min 用于排空反应釜内空气,加热至一定温度进行水热解聚反应。

### 1.4 分析表征方法

利用日本 JSM 6500F 型扫描电子显微镜进行样品形貌分析,加速电压为 200 kV。利用美国 NOVA2000e 型比表面仪测定样品的孔容和比表面积,利用低温氮气 ( $-196^\circ\text{C}$ ) 吸附-脱附法进行测定,数据分析采用 BET 模型、单点法和 BJH 模型计算比表面积、孔容和孔径分布;利用德国 D8 ADVANC 型 X 射线衍射仪对样品的晶相进行测试,  $\text{Cu K}\alpha$  靶,波长  $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ,测量步长为  $0.02^\circ/\text{s}$ ,扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA;利用美国 Agilent GC6890-MS5973N 型气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用仪对液相产物进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钴盐和沉淀剂的选择

在  $\text{pH}=9$ 、晶化温度为  $220^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 12 h 的条件下,当 Co 盐分别为  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{CoSO}_4$  时,合成产物 XRD 谱图如图 1(a) 所示。由图 1(a) 中可以看出,钴盐为  $\text{CoCl}_2$  时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰不明显,含有  $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征峰,但峰型不规则;当钴盐为  $\text{CoSO}_4$  时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰强度较弱,且结晶效果差;当钴盐为  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  时,合成产物中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰完整规则,无杂峰出现,且结晶度较高,为 97.65%,因此,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  为适宜钴盐。

在  $\text{pH}=9$ 、晶化温度为  $220^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 12 h、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  浓度为 0.4 mol/L 的条件下,以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  为沉淀剂合成产物的 XRD 谱图如图 1(b) 所示。由图 1(b) 中可以看出,当以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为沉淀剂时,合成产物中出现了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的特征峰,同时存在  $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征峰;以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为沉淀剂时,无  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的特征峰,说明此条件下选用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为沉淀剂不能够合成目标产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,原因是由于溶液中含有大量的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,易生成  $\text{CoCO}_3$ ,不利于  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的生成,导致无法合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;以  $\text{NaOH}$  为沉淀剂时,合成产物中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰完整规则,且具有较高的峰强度,无杂峰出现。原因是强碱能够完全电离出  $\text{OH}^-$ ,有利于生成  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,在水热条件下易转化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,因此适宜的沉淀剂为  $\text{NaOH}$ 。

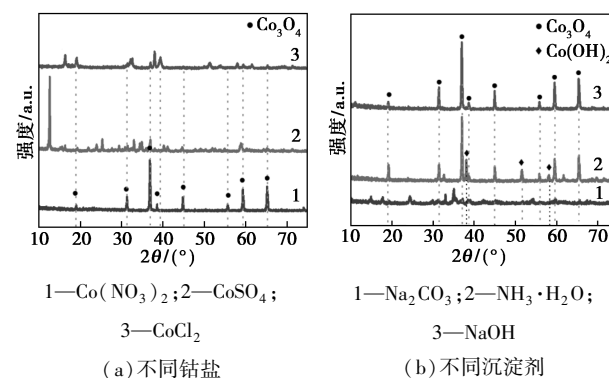


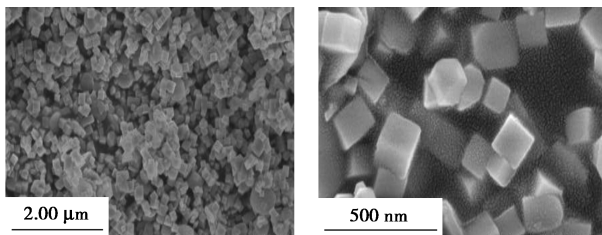
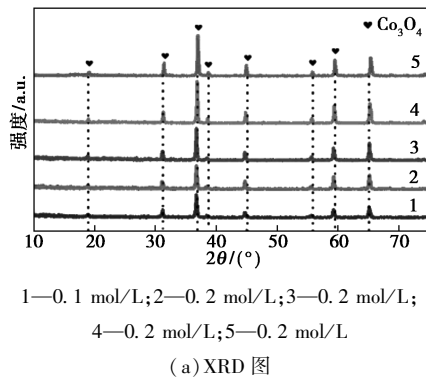
图 1 不同钴盐和不同沉淀剂合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图

### 2.2 $\text{Co}^{2+}$ 初始浓度的确定

在  $\text{pH}=9$ 、晶化温度为  $220^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 12 h 的条件下,不同  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  初始浓度合成产物的 XRD 谱图、SEM 图、 $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出,不同钴

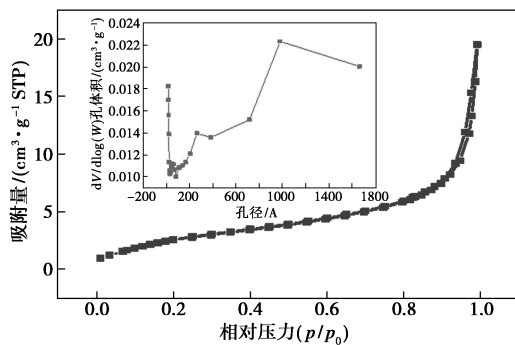
离子浓度时均出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰,且无其他晶相产生,随钴离子初始浓度的增大, $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰强度先增大后减小,当  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  浓度为 0.4 mol/L 时, $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰的强度最强,结晶度最高为 98.47%。由图 2(b) 与图 2(c) 中可以看出, $\text{Co}^{2+}$  初始浓度为 0.4 mol/L 时合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的粒径尺寸主要集中在 800~900 nm 之间,比较均一,且具有良好的分散性,形貌仍为立方体晶粒,因此,制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的最佳浓度为 0.4 mol/L。

由图 2(d) 中可以看出,浓度为 0.4 mol/L 合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线有吸附滞后环存在,且其脱附等温线在高压区与吸附等温线不重合,这是由于毛细凝聚现象的出现。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  产物中有中孔分布,其平均孔径约为 31.67 nm,比表面积为  $10.219 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为  $0.059 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。



(b)  $\text{Co}^{2+}$  初始浓度  
0.4 mol/L 时合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
不同放大倍数 SEM 图像

(c)  $\text{Co}^{2+}$  初始浓度  
0.4 mol/L 时合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
不同放大倍数 SEM 图像

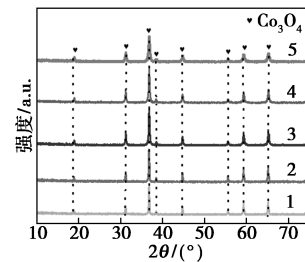
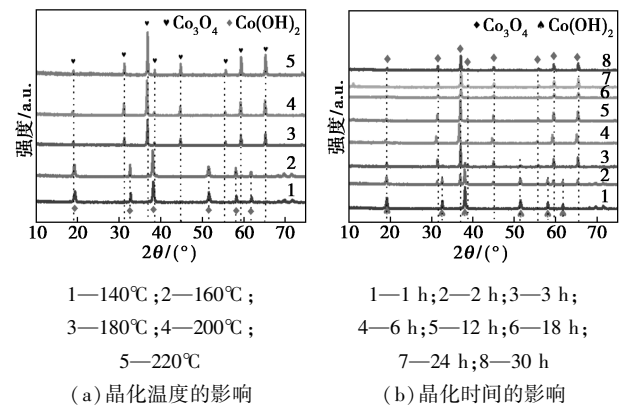


(d)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布图

图 2 不同初始浓度  $\text{Co}^{2+}$  制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的表征结果

### 2.3 水热合成工艺参数优化

不同条件下合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3(a) 可知,当晶化温度为 140℃ 和 160℃ 时,在  $2\theta$  为 19.05、32.47、38.66、51.36、57.91、61.53° 均出现  $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征衍射峰,分别对应 (001)、(100)、(002)、(102)、(110)、(111) 晶面。当温度为 180℃ 时,出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的特征衍射峰;当温度为 200℃ 和 220℃ 时,有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰出现, $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征峰消失,说明  $\text{Co}(\text{OH})_2$  完全转变为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,且特征峰强度增加,结晶度有所提高。从图 3(b) 中可以看出,晶化时间为 1 h 和 2 h 时已出现明显的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征峰;当晶化时间为 6 h 时,生成了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶相,此时  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征衍射峰峰强较弱,结晶度较低;当晶化时间为 12 h 时, $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征衍射峰强度达到最大值,结晶度最高。从图 3(c) 中可以看出,在  $2\theta$  为 19.00、31.20、36.84、38.54、44.80、55.65、59.30、65.23° 出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征衍射峰,分别对应 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(533) 晶面,与立方相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体的特征峰一致 (JCPDS 42-1467),没有杂峰,表明制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体样品纯度较高。随着 pH 的逐渐增加,特征峰的半峰宽有所增加,说明随着 pH 的升高,粒径有所减小;峰高呈现先增大后减小的趋势,表明碱度过高或过低都会影响产物的结晶度。温度为 220℃、时间为 12 h、pH 为 9 时,结晶度最高为 98.47%,产率也最大为 82.3%。



1—pH=7; 2—pH=8; 3—pH=9; 4—pH=10; 5—pH=11

(c) pH 的影响

图 3 不同条件下合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图

不同条件下合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 SEM 照片如图 4 所示。

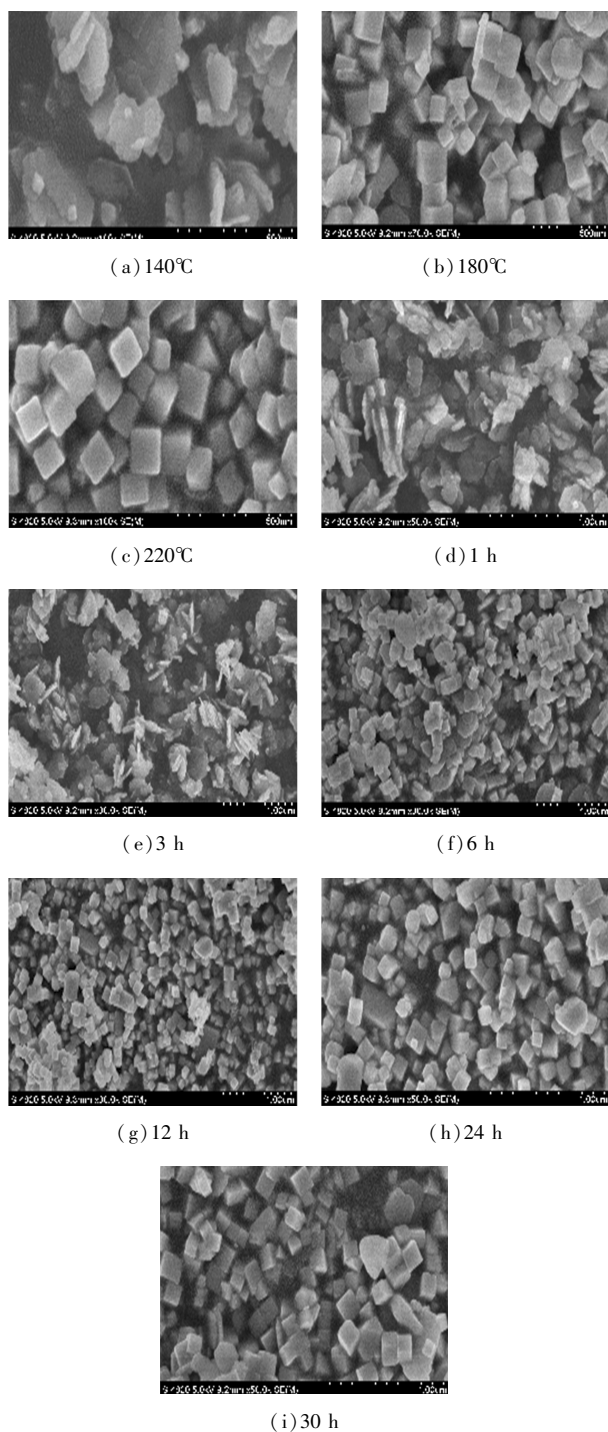


图 4 不同条件下合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 SEM 照片

从图 4(a) 可以看出,合成产物的形貌为片状,粒径在 150~200 nm 之间。从图 4(b) 中可以看出,片状  $\text{Co}(\text{OH})_2$  逐渐向立方体的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  转变。从图 4(c) 中可以看出,此时形貌为立方体的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒,其晶粒表面更加完整,晶粒尺寸主要集中在 80~90 nm 之间,大小比较均一。从图 4(d) 中可以看

出,均出现片状的  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。从图 4(e) 中可以看出,当晶化时间为 3 h 时,片状  $\text{Co}(\text{OH})_2$  正在向立方体的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  转变。从图 4(f) 中也可以看出,晶粒出现明显的聚集,这是因为当晶化时间较短时,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  晶粒还没完全转变,且呈现出聚集生长的态势。从图 4(g) 中可以看出,粒径尺寸为 80~90 nm,且粒径大小均一。从图 4(h) 和图 4(i) 中可以看出,晶粒尺寸逐渐增大,原因是随着时间的增加,晶粒发生聚集生长,导致粒径变大。最适宜的温度为 220°C、时间为 12 h、pH 为 9,此时粒径均一,尺寸为 80~90 nm。

### 3 木质素磺酸钙催化解聚性能评价

#### 3.1 解聚温度的影响

水解时间为 5 h、 $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 2:1$ 、乙醇体积分数为 40% 时,反应温度 (240、260、280°C) 对解聚转化率和液体收率的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出,随着反应温度的升高,固相产物收率先减小后增大,液相产物收率先增大后减小。解聚温度为 280°C 时,固相产率较高,液相产率低,其原因是温度过高导致木质素磺酸钙生成更多焦炭,从而导致固相产物增多,液相产物减少;温度为 260°C 时,液相收率最高为 58.44%,固相收率为 37.64%,气相收率为 3.92%。因此适宜的解聚温度为 260°C。

表 1 解聚温度对三相产物分布的影响

温度/°C	收率/%		
	气相	液相	固相
240	3.60	38.01	58.39
260	3.92	58.44	37.64
280	4.30	39.06	56.64

#### 3.2 解聚时间的影响

水解反应温度为 260°C、 $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 2:1$ 、乙醇体积分数为 40% 时,在不同反应时间下进行解聚,木质素磺酸钙解聚的三相产物分布规律如表 2 所示。由表 2 中可以看出,当反应时间为 1 h 和 3 h 时,气相产率分别为 3.97%、3.35%,固相收率分别为 61.5%、59.07%,液相收率分别为 34.53%、37.58%,这是由于反应时间较短,解聚反应不完全,导致收率较低;当反应时间延长至 7 h 时,固相产物的收率最大为 62.35%,这是由于反应时间过长,解聚的小分子发生二次聚合;当反应时间为 5 h 时,液相收率达到最高为 58.44%。因此适宜的解聚时间为 5 h。

表2 解聚时间对解聚产物分布的影响

时间/h	收率/%		
	气相	液相	固相
1	3.97	34.53	61.50
3	3.35	37.58	59.07
5	3.92	58.44	37.64
7	3.48	34.17	62.35

### 3.3 $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4)$ 的影响

水热温度为  $260^\circ\text{C}$ 、时间为 5 h、乙醇体积分数为 40% 时,在不同  $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4)$  (1:0、2:1、1:1、1:2) 的条件下进行解聚,三相产物收率如表 3 所示。由表 3 中可以看出,当无催化剂时,液相收率仅为 31.14%;当  $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 2:1$  时,液相收率升高至 58.44%,提高了 27.3%;当  $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4)$  为 1:1 和 2:1 时,液相收率分别为 37.25% 和 35.53%,此时液相收率降低,固相收率增高,原因是当催化剂增多时活性位点增多,促进木质素磺酸钙的解聚,同时也有更多的副反应发生,导致了固相产物收率增加。

表3  $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4)$  对三相产物分布的影响

$m(\text{CLS})/$ $m(\text{CaCO}_3)$	收率/%		
	气相	液相	固相
0:1	5.69	31.14	63.17
1:2	3.92	58.44	37.64
1:1	4.74	37.25	58.01
2:1	5.22	35.53	59.25

### 3.4 乙醇体积分数的影响

水解温度为  $260^\circ\text{C}$ 、时间为 5 h、 $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 2:1$  时,在不同乙醇体积分数 (0%、20%、40%、60%、80%、100%) 条件下进行解聚,三相产物分布如表 4 所示。由表 4 中可以看出,当乙醇体积分数为 40% 时,液相收率最高为 58.44%,固相产物收率最低为 37.64%;当乙醇体积分数为 0% 和 20% 时,固相产物收率高,这是因为木质素磺酸钙未

表4 体系乙醇体积分数对三相产物分布的影响

乙醇 体积分数/%	收率/%		
	气相	液相	固相
0	4.59	38.92	56.49
20	4.70	40.53	54.77
40	3.92	58.44	37.64
60	3.86	44.21	51.93
80	3.61	34.70	61.69
100	4.94	32.21	62.85

完全解聚。当乙醇体积分数为 60%、80% 和 100% 时,固相产物收率高,这是因为水的质量分数小,木质素磺酸钙溶解不够完全,解聚效果差。因而,当乙醇体积分数为 40% 时,解聚效果最好。

### 3.5 液相产物组成分析

$\text{Co}_3\text{O}_4$  在水解温度为  $260^\circ\text{C}$ 、时间为 5 h、 $m(\text{CLS})/m(\text{Cat}) = 2:1$ 、体系乙醇体积分数为 40% 的条件下,液相产物的 GC-MS 分析结果如表 5 所示。

表5 液相产物的 GC-MS 分析结果

序号	产物名称	分子式	时间/ min	相对峰面积%	
				$\text{Co}_3\text{O}_4$	无催化剂
1	丙酸乙酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	3.04	8.84	0
2	丁酸	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	3.71	0.26	0.45
3	环戊醇	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	3.9	0.20	0
4	乙酸丁酯	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	4.37	1.86	0.91
5	2-甲基戊醇	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	5.00	0	2.37
6	2-甲基环戊醇	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	5.09	0	0.39
7	乙苯	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	5.46	0.13	0
8	间二甲苯	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	5.62	1.33	0
9	对二甲苯	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	6.02	0.40	7.95
10	2-羟基丁酸乙酯	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	6.18	1.60	1.49
11	2-乙基呋喃	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	6.29	0.45	3.64
12	环庚醇	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	6.77	0.27	5.92
13	苯酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	7.23	9.93	8.64
14	2-辛烯酸	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	7.45	0	0.93
15	1,1-二甲氧基丙酮	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$	8.13	0.49	2.47
16	2-甲氧基苯酚	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	8.36	10.47	6.55
17	$\Sigma$ -己内酯	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	8.52	10.56	0
18	3-乙基苯酚	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	9.02	0.61	0.22
19	2-甲氧基-5-甲基苯酚	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	9.20	3.39	1.64
20	2,2-二甲基戊二酸	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	9.29	4.18	3.56
21	4-乙基-2-甲氧基苯酚	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	9.67	8.31	5.98
22	2,5-二甲基苯酚	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	9.98	0.57	0.25
23	2,6-二甲氧基苯酚	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	10.21	3.61	1.94
24	5-丙基-2-甲氧基苯酚	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	10.31	0.63	2.15
25	3-叔丁基-4-甲氧基 苯酚	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	10.64	0.34	1.61
26	4-甲基-3,5-二甲氧基 苯酚	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	10.73	0.84	0
27	4-乙酰基-2,6-二甲 氧基苯酚	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$	12.14	1.23	0.58
28	邻苯二甲酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	13.13	0.99	2.56
	选择性%	紫丁香酚类	32.37	28.94	
		愈创木酚类	7.90	4.10	
		苯酚类	15.54	14.30	
		酯类	31.98	3.87	
		苯类	2.64	12.83	
		其他类	9.57	36.00	

从表 4 中可以发现,在已优化的水解条件下,液相产物主要由酚类(紫丁香酚类、愈创木酚类、苯酚类)、酯类、苯类和其他类化合物组成。无催化剂液相产物中紫丁香酚类、愈创木酚类、苯酚类的选择性分别为 28.94%、4.1%、14.3%; $\text{Co}_3\text{O}_4$  为催化剂时紫丁香酚类、愈创木酚类、苯酚类的选择性分别为 32.37%、7.9%、15.54%,选择性分别提高了 3.43%、3.8%、1.24%。由此可以看出,加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂能够提高酚类和酯类的选择性。

### 3.6 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的循环解聚产物分布

循环解聚 4 次产物分布情况如表 6 所示。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  循环 4 次解聚木质素磺酸钙,解聚液相产物收率基本稳定。分析液相产物组成发现,随着循环次数的增大,酚类物质选择性由初始的 55.81% 下降至 43.56%,对酯类物质选择性由原来的 31.98% 下降至 16.96%,对苯类物质选择性升高至 23.31%。选择性改变的原因是再生过程金属氧化物烧结导致催化剂表面积降低和活性位点减少。

表 6 循环解聚 4 次产物分布表

循环 次数	质量分数/%					
	紫丁香酚类	愈创木酚类	苯酚类	酯类	苯类	其他类
1	32.37	7.90	15.54	31.98	2.64	9.57
2	30.56	6.89	13.69	28.11	7.92	12.83
3	28.32	6.65	12.97	20.94	16.11	15.01
4	25.64	5.86	12.06	16.96	23.31	16.17

## 4 结论

(1) 当钴源为  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 沉淀剂为  $\text{NaOH}$  时,有利于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的合成。

(2) 水热合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的适宜工艺参数为:  $\text{Co}(\text{II})$  初始浓度为 0.4 mol/L、反应体系 pH 为 9、晶化温度为 220℃ 和晶化时间为 12 h,此时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  产物的产率为 82.3%, 结晶度为 98.47%, 晶粒呈立方体结构, 粒径为 80~90 nm, 孔容为 0.059  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

(3)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  水热解聚木质素磺酸钙的适宜条件为: 水解温度为 260℃、时间为 5 h、 $m(\text{CLS})/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 2:1$ 、乙醇体积分数为 40%, 此时液相收率高达 58.44%, 提高了 27.3%; 紫丁香酚类选择性为 32.37%, 愈创木酚类选择性为 7.9%, 苯酚类选择性为 15.54%。

### 参考文献

[1] Lavoie J M, Wadou Baré, Bilodeau M. Depolymerization of steam-

treated lignin for the production of green chemicals[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7): 4917-4920.

- [2] 许利娜, 黄坤, 李守海, 等. 木质素磺酸钙-石墨烯复合量子点的制备及性能[J]. *化工进展*, 2016, (35): 3595-3599.
- [3] 韩洪晶, 王怡真, 李金鑫, 等. 纳微尺度层状  $\text{MgAl}$  固体碱催化解聚木质素磺酸钙制取含氧化合物的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(11): 2322-2331.
- [4] Kang Wenpei, Zhang Yu, Fan Lili, *et al.* Metal-organic framework derived porous hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-C}$  polyhedron composite with excellent energy storage capability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10602-10609.
- [5] Ding Hui, Zhang Xinke, Fan Jiaqi, *et al.* MOF-templated synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$  hollow dodecahedrons for high-storage-density lithium-ion batteries[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(8): 13241-13249.
- [6] Zhao Yantao, Dong Wujie, MS Riaz, *et al.* "Electron sharing" mechanism promotes  $\text{Co} @ \text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNTS}$  composite as the high capacity anode material of lithium ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(50): 43641-43649.
- [7] 王兴磊, 欧阳艳, 罗新泽, 等. 四氧化三钴超级电容器电极材料的制备与研究[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(9): 15-17.
- [8] Chen Huihui, Yang Mei, Sha Tao, *et al.* Template-free synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorings and their catalytic application [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20: 679-688.
- [9] Koli P B, Kapadnis K H, Deshpande U G, *et al.* Fabrication and characterization of pure and modified  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocatalyst and their application for photocatalytic degradation of eosine blue dye: A comparative study[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2018, 8(4): 453-463.
- [10] Singh S K, Dhavale V M, Kurungot S. Low surface energy plane exposed  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes supported on nitrogen-doped graphene as an electrocatalyst for efficient water oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 442-451.
- [11] Kim M J, Huh Y D. Morphology-controlled synthesis of octahedron and hexagonal plate of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(4): 650-652.
- [12] Jang G S, Ameen, Akhtaret M S, *et al.* Electrochemical investigations of hydrothermally synthesized porous cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanorods: Supercapacitor application [J]. *Chemistryselect*, 2017, 2(28): 8941-8949.
- [13] Li Jiangfeng, Zan Guangtao, Wu Qingsheng. An ultra-high-performance anode material for supercapacitors: Self-assembled long  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow tube network with multiple heteroatom (C-, N- and S-) doping[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 9097-9105.
- [14] Zhao Yongjie, Xu Xiangming, Zhao Yuzhen, *et al.* Synthesis and their physicochemical behaviors of flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654: 523-528.
- [15] 樊阳, 刘培芳, 崔颖. 球形多孔氧化钴/碳复合材料的制备及电容性能研究[J]. *信阳师范学院学报: 自然科学版*, 2015, (28): 533-537.

(下转第 156 页)

- [6] Liu Z, Sun F, Gu C, *et al.* Post iron decoration of mesoporous nitrogen-doped carbon spheres for efficient electrochemical oxygen reduction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(22): 1170154–1170159.
- [7] Yang F Y, Lei Y, Xie H M, *et al.* Fe/Fe<sub>3</sub>C encapsulated in nitrogen source-mediated active-N-rich defective carbon nanotubes for bifunctional oxygen catalysis[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(25): 10729–10738.
- [8] Wang M, Yang Y S, Liu X B, *et al.* The role of iron nitrides in the Fe-N-C catalysis system towards the oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(22): 7641–7649.
- [9] Ren S Z, Guo Y N, Ma S B, *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles assembled on polypyrrole/graphene oxide for electrochemical reduction of oxygen in alkaline media[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(7): 1281–1290.
- [10] Cheng G C, Li G L, Liu C D, *et al.* Efficient Synthesis of nitrogen- and sulfur-co-doped ketjenblack with a single-source precursor for enhancing oxygen reduction reaction activity[J]. *Chemistry*, 2017, 23: 3674–3682.
- [11] Li J C, Yang Z Q, Tang D M, *et al.* N-doped carbon nanotubes containing a high concentration of single iron atoms for efficient oxygen reduction[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(1): 461–468.
- [12] Liang J, Zhou R H, Chen X M, *et al.* Fe-N decorated hybrids of CNTs grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6074–6079.
- [13] Wu Y J, Wang Y C, Wang R X, *et al.* Three-dimensional networks of S-doped Fe/N/C with hierarchical porosity for efficient oxygen reduction in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(17): 14602–14613.
- [14] Huang X X, Wang Y Z, Li W, *et al.* Noble metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(12): 1494–1507.
- [15] Li Y W, Zhang W J, Li J, *et al.* Fe-MOF-derived efficient ORR/OER bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zinc-Air batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, in press, DOI: 10.1021/acsami.0c11945.
- [16] Sun M, Dong Y Z, Zhang G, *et al.* α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spherical nanocrystals supported on CNTs as efficient non-noble electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33): 13635–13640.
- [17] Xue N, Liu J, Wang P Y, *et al.* Scalable synthesis of Fe<sub>3</sub>N nanoparticles within N-doped carbon frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 460–469.
- [18] Gao J X, Liu S, Zhu P, *et al.* Fe-N<sub>4</sub> engineering of S and N co-doped hierarchical porous carbon-based electrocatalysts for enhanced oxygen reduction in Zn-air batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(42): 14847–14853.
- [19] Li S Y, Lei Z Y, Yu G, *et al.* Recycling the catalyst of atom transfer radical polymerization to prepare a Cu, N codoped mesoporous carbon electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 12768–12774.
- [20] Li Z J, Wang X H, Liu J, *et al.* 3D Honeycomb nanostructure comprised of mesoporous N-doped carbon nanosheets encapsulating isolated cobalt and vanadium nitride nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3291–3301.
- [21] Zhang X L, Yu D L, Zhang Y Q, *et al.* Nitrogen- and sulfur-doped carbon nanoplatelets via thermal annealing of alkaline lignin with urea as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(106): 104183–104192.
- [22] Fu K, Wang Y, Mao L C, *et al.* Strongly coupled Co, N co-doped carbon nanotubes/graphene-like carbon nanosheets as efficient oxygen reduction electrocatalysts for primary Zinc-air battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 94–102. ■

(上接第 150 页)

- [16] Liu Tao, Zhang Liuyang, You Wei, *et al.* Core-shell nitrogen-doped carbon hollow spheres/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets as advanced electrode for high-performance supercapacitor [J]. *Small*, 2018, 14(12): 1702407.
- [17] 麦诗欣, 程高, 余林, 等. 碳纸负载钴氧化物的制备及电催化析氧性能研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(1): 87–92.
- [18] 梁世强, 廖列文, 尹国强, 等. 均匀沉淀法合成纳米四氧化三钴工艺优化[J]. *无机盐工业*, 2006, (7): 21–24.
- [19] Li Shuting, Duan Yanan, Teng Ying, *et al.* MOF-derived tremelliform Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with excellent capacitive performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478(1): 247–254.
- [20] Yu Duan, Tu Hu, Yang Li, *et al.* Facile fabrication of electroactive microporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> through microwave plasma etching for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, (771): 156–161.
- [21] 赵清清, 王静, 杨金萍, 等. 溶胶-凝胶自蔓延法制备纳米 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的研究[J]. *陶瓷学报*, 2015, (1): 9–13.
- [22] 李和健, 郑丽, 赵天琪, 等. 水热合成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备参数调变及其催化分解 N<sub>2</sub>O 性能[J]. *燃料化学学报*, 2018, 6: 717–724.
- [23] Cheng Ming, Duan Sibin, Fan Hongsheng, *et al.* Core@ shell CoO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals assembling mesoporous microspheres for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, (327): 100–108.
- [24] 朱学文, 廖列文, 崔英德. 均匀沉淀法制备纳米四氧化三钴微粉[J]. *无机盐工业*, 2002, 34(1): 3–4, 20.
- [25] Sun Lin, Xiao Yanming, Liu Lisong, *et al.* Synthesis of C/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite mesoporous hollow sphere sandwich graphene films for high-performance supercapacitors [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, (5): 2554–2562. ■