

Co₃O₄表面物种对甲醛氧化催化性能的影响

张叶¹, 周佳佳¹, 吴贵升¹, 毛东森¹, 卢冠忠^{1,2}

(1. 上海应用技术学院化学与环境工程学院催化研究所, 上海 201418;

2. 华东理工大学化学系工业催化研究所, 上海 200237)

摘要 采用沉淀法制备了 Co₃O₄ 催化剂, 并将催化剂在流动的 N₂ 或 O₂ 气氛中于不同温度下进行预处理. 通过 X 射线衍射 (XRD)、热重-差示扫描量热分析 (TG-DSC)、程序升温脱附 (O₂/CO₂-TPD, HCHO-TPSR) 和原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 等手段对催化剂表面物种进行了表征. 结果表明, Co₃O₄-N₂-200 催化剂表面存在 Co³⁺ 不饱和配位中心和丰富的弱配位氧负离子, 容易形成双配位的甲酸盐, 并转化成单配位的甲酸盐, 进一步分解为产物.

关键词 甲醛催化氧化; 四氧化三钴; 甲酸盐; 程序升温脱附; 原位漫反射红外光谱; 表面氧

中图分类号 O646

文献标志码 A

甲醛在室内居住环境中具有很高的稳定性^[1]和毒性^[2], 被公认为最严重的污染物之一^[3~5]. 一般采用物理吸收法、生物吸收法和化学吸收法去除甲醛^[6,7]. 化学吸收法中的热催化氧化技术具有低成本、高甲醛转化率和绿色环保等优点, 成为最有应用前景的净化室内甲醛的方法^[8].

目前用于甲醛热催化氧化的催化剂主要集中于负载型贵金属催化剂, 如, Pt, Au, Ag 和 Pd 等^[9~19], 尽管它们对甲醛几乎都表现出优良的催化活性和选择性, 但昂贵的价格限制了其普遍推广, 因此开发过渡金属催化剂具有一定的实际意义. 近年来, 过渡金属氧化物 Co₃O₄ 的研究主要集中在 CO 低温催化氧化方面^[20~25], 应用于甲醛氧化方面的研究相对较少, 主要应用为 Co₃O₄ 负载贵金属催化方面^[17,26,27].

应用 CO 低温催化氧化的 Co₃O₄ 催化剂是将其置于 O₂ 中进行高温预处理^[28], 使 Co₃O₄ 表面氧物种增加, 以提高 CO 的低温氧化活性. Yu 等^[28]认为, 不同气氛预处理 Co₃O₄ 对催化剂的性能有较大影响. 本课题组曾报道^[29] Co₃O₄ 在 N₂ 气氛中高温预处理比在 O₂ 气氛中预处理表现出更高的 CO 低温氧化活性. Co₃O₄ 表面的氧空穴对 CO 低温氧化起到关键作用, 即 CO 容易吸附在氧空穴周围, 并与催化剂表面氧作用迅速形成碳酸盐物种, 碳酸盐的进一步分解形成 CO₂, 其速率由 Co₃O₄ 表面氧的形态所决定, 即氧物种与催化剂表面键越弱, CO₂ 的生成速率越快.

本文比较了在 N₂ 和 O₂ 气氛中预处理以及在 N₂ 气氛下不同温度预处理 Co₃O₄ 对甲醛催化氧化性能的影响, 并对催化剂表面对甲醛吸附活化行为进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Co(NO₃)₂·6H₂O, Na₂CO₃ 和多聚甲醛, 国药集团化学试剂有限公司. 所有试剂均为分析纯, 溶液均用去离子水配制. 装有镍转化炉的气相色谱仪 (上海锐敏仪器有限公司, Ramiin GC2060); X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO PW3040/60); 热重-差示扫描量热分析仪 (TG-DSC, 德国 NETZSCH STA 449 F3); 四极质谱仪 (QMG220. E002, HCHO-TPSR) 在线分析; 原位漫反射傅里叶变换红外光谱仪 (*in situ* DRIFTS) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 美国 Nicolet 6700).

1.2 实验过程

1.2.1 Co_3O_4 催化剂的制备 采用沉淀法制备. 将 1.0 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 0.5 mol/L Na_2CO_3 溶液在搅拌下并流滴加到烧杯中, 温度为 60 °C, pH=9~10, 所得悬浊液于 60 °C 陈化 40 min, 抽滤, 用去离子水反复洗涤 5 次, 于 120 °C 干燥 12 h, 最后在 300 °C 焙烧 3 h, 即得 Co_3O_4 催化剂. 经不同气氛和不同温度预处理的催化剂分别表示为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-G-T}$ 其中 G 代表 N_2 或 O_2 , T 代表预处理温度.

1.2.2 催化剂的活性评价实验 催化剂的活性评价在固定床反应装置上进行. 将 0.5 g 催化剂(40~60 目)和等体积的石英砂(40~60 目)混合均匀, 装入石英反应管(内径 6 mm)中, 在 N_2 或 O_2 气氛下经不同温度预处理 30 min, 降到室温, 切换反应气, 即将氮氧混合气 [$V(\text{N}_2):V(\text{O}_2)=4:1$, 流速为 50 mL/min] 流经多聚甲醛容器(36 °C), 反应气中甲醛含量为 200 mg/L, 反应温度 25~230 °C, 每个温度点反应 30 min 进行在线测定. 将反应尾气经碳分子筛色谱柱分离后通过镍转化炉, 利用 FID 检测器检测甲醛、CO 和 CO_2 的含量.

1.2.3 催化剂的表征 催化剂的晶相结构在多晶 X 射线衍射仪上测定. 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 滤波片, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$.

催化剂的热重-差示扫描量热分析(TG-DSC)在热分析仪上测定. 将 10 mg 催化剂装入样品杯中, 在纯 N_2 (流量为 100 mL/min)气氛中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率将样品从 25 °C 程序升温到 1000 °C.

将 100 mg 催化剂(40~60 目)装入石英反应管中, 在 N_2 (流量为 40 mL/min)氛围中于不同温度预处理 30 min, 冷却至室温, 切换 $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{HCHO}$ (流量为 40 mL/min)气体吸附 30 min 至吸附平衡, 再切换 N_2 气吹扫至无 $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{HCHO}$ 信号检出, 最后程序升温(升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)至 700 °C. 尾气由四极质谱仪在线检测.

原位红外漫反射光谱在红外光谱仪上测定. 将催化剂粉末(小于 100 目)装入反应池样品杯中并压平表面, 在 N_2 气流(流量为 40 mL/min)中于不同温度预处理 30 min, 进行样品骨架测定. 再将原位池抽真空至 10^{-3} Pa 并保持 30 min 后扫描背景, 通过脉冲进样通入甲醛气体, 进行数据采集. 红外分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

催化剂活性结果示于图 1. 可以看出, 在 N_2 气氛中预处理温度对催化剂活性和选择性影响比较显著. 其中 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 活性最佳, 在 25 °C 转化率达到 31%, 随着反应温度的升高, 反应速率依次增加, 当反应温度达到 150 °C 时, 甲醛转化率可以达到 100%. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-300}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-400}$ 在 25 °C 时甲醛转化率均为 15%, 随着反应温度的升高, 催化剂的转化率依次增加, 在 25~100 °C 范围内, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-400}$ 速率增加更为明显, 但是超过 100 °C, 其转化率几乎维持不变, 当反应温度达到 230 °C 时, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-300}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-400}$ 的甲醛转化率分别达到 75% 和 42%. 而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-25}$ 催化剂活性很低, 反应温度升到 180 °C 时甲醛开始转化, 转化率仅为 2.1%, 到 230 °C 时转化率达到 5.6%. 因此,

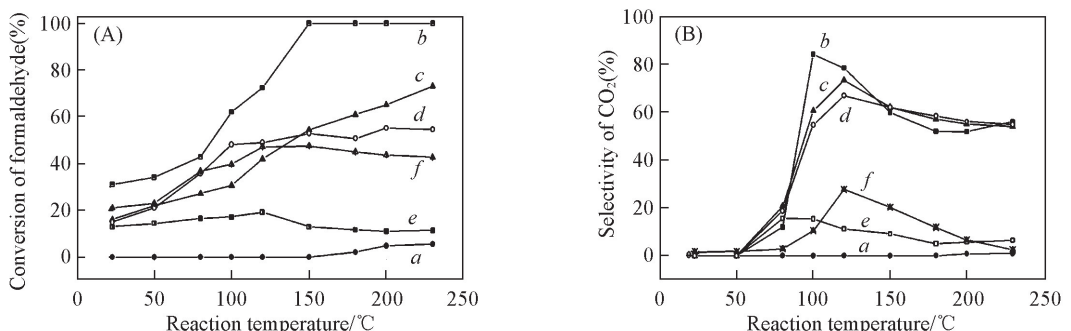


Fig. 1 Catalytic activity (A) and CO_2 selectivity (B) of Co_3O_4 pretreated in N_2 or O_2 at different temperatures

a. Room temperature; b. N_2 , 200 °C; c. N_2 , 300 °C; d. N_2 , 400 °C; e. O_2 , 200 °C; f. O_2 , 400 °C.

催化剂在 N_2 气氛下预处理是必要步骤. $Co_3O_4-N_2-200$ 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO_2 选择性最高, 达到 85% . 而 $Co_3O_4-N_2-300$ 和 $Co_3O_4-N_2-400$ 的 CO_2 选择性则在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大值, 分别为 74% 和 67% . 在 O_2 处理下催化剂表现出较低的催化活性, 随着反应温度升高, $Co_3O_4-O_2-200$ 催化活性呈现先增加再降低的趋势, 最高甲醛转化率不超过 20% . $Co_3O_4-O_2-400$ 的活性变化规律与 $Co_3O_4-O_2-200$ 相近, 但前者活性显著提高, 最高的甲醛转化率为 47.56% . 上述结果表明, 在 N_2 气氛中 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理的催化剂具有最佳的催化活性和 CO_2 选择性.

催化剂的稳定性结果(图2)表明, 对于 200 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理催化剂, 经过约 210 min 后甲醛的转化率均呈下降趋势. 其中, $Co_3O_4-N_2-200$ 催化剂活性下降幅度较小, 反应时间至 210 min 以后, 甲醛的转化率稳定在 70% 左右; 而 $Co_3O_4-N_2-400$ 催化剂活性下降幅度较大, 在 $210\sim 450\text{ min}$ 区间, 催化活性持续降低至 46% , 并且随着反应时间继续延长, 催化活性在 45% 左右. 随着反应时间的延长, $Co_3O_4-N_2-200$ 催化剂的 CO_2 选择性呈缓慢增加趋势, 到 700 min 时 CO_2 的选择性稳定在 82% 左右. 对于 $Co_3O_4-N_2-400$ 催化剂, CO_2 选择性在 $30\sim 210\text{ min}$ 范围内显著增加至 74% , 随着反应的继续进行, CO_2 的选择性稳定在 73% 左右. 因此, $Co_3O_4-N_2-200$ 催化剂相对于 $Co_3O_4-N_2-400$ 催化剂表现出更高的反应活性、 CO_2 选择性和稳定性.

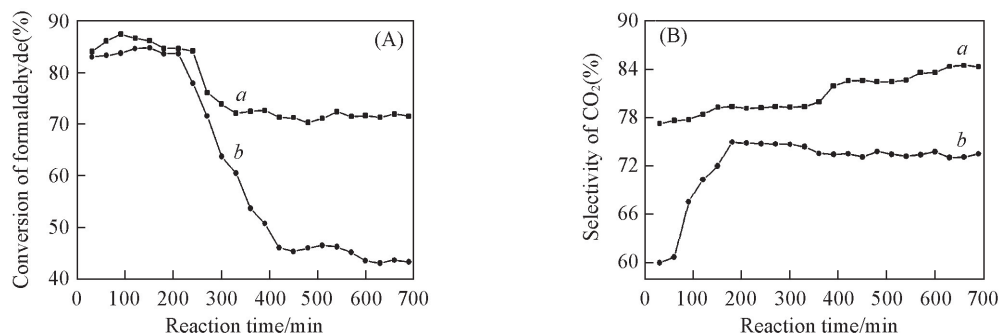


Fig. 2 Dependency of formaldehyde conversion(A) and CO_2 selectivity(B) on the reaction time over $Co_3O_4-N_2-200$ (a) and $Co_3O_4-N_2-400$ (b) at $100\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 催化剂的结构

未经预处理 Co_3O_4 的 XRD 谱图如图 3(A) 所示. 可以看出, 催化剂的 XRD 谱呈现典型的尖晶石 Co_3O_4 衍射峰^[26,30]. 原位红外光谱[图 3(B)]显示, 未经预处理的 Co_3O_4 在 572 和 668 cm^{-1} 处呈现 2 个尖锐的吸收峰, 分别对应尖晶石结构 Co_3O_4 的 $Co(III)-O(I)$ 和 $Co(II)-O(II)$ 的特征振动峰^[31], 证实催化剂的组成为 Co_3O_4 ; 在 $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 出现 1 个宽峰, 对应吸附水的羟基伸缩振动; 在 $1250\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处出现微小的吸收峰, 对应于碳酸盐的吸收峰^[32], 说明 Co_3O_4 为典型的尖晶石结构, 其容易吸附空气中的水与 CO_2 形成吸附水和碳酸盐物种. 随着预处理温度的升高, 水和碳酸盐的吸收峰逐渐消失, Co_3O_4 的 $Co(III)-O$ 和 $Co(II)-O$ 的特征振动峰均发生红移, 当催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理后, 在 $800\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现 1 个宽的非对称特征吸收峰(1077 cm^{-1}), 并且强度随预处理温度升

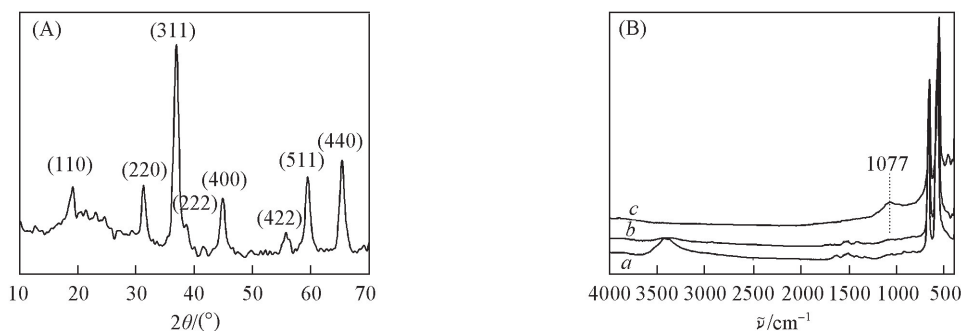


Fig. 3 XRD pattern(A) of Co_3O_4 as prepared and IR spectra(B) of Co_3O_4 pretreated in N_2 at $200\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $300\text{ }^\circ\text{C}$ (b) and $400\text{ }^\circ\text{C}$ (c)

高而逐渐增强. Jansson 等^[23]将这个吸收峰归属于配位不饱和的金属离子与氧原子的伸缩振动峰^[33].

图 4 为催化剂的 TG-DSC 曲线. 可见温度从室温升至 760 °C 时, Co_3O_4 缓慢失重 2% 左右, 相对应的 DSC 上呈现很宽的微弱吸收峰, 而在 760 ~ 856 °C 范围内出现 1 个明显的失重台阶, 伴随着 DSC 曲线呈现出 1 个明显的吸热峰, 结合红外谱图可得出, 室温至 760 °C 范围内失重包含了催化剂表面碳酸盐和吸附水的脱除. Tang 等^[22,34]认为, Co_3O_4 表面存在弱 Co—O 键能导致氧原子较低的蒸发焓, 可以推测催化剂在该范围内的失重也包含了催化剂表面物种的脱除而导致氧空穴的形成, 该结论与红外结果一致. 而 760 ~ 856 °C 范围内的失重台阶则对应着 Co_3O_4 分解生成 CoO 和 O_2 ^[35]. 因此可得出适当升高催化剂的预处理温度不仅可以净化催化剂表面, 而且可以导致催化剂表面氧的去除, 但过高温则导致 Co_3O_4 分解生成 CoO.

2.3 O_2/CO_2 -TPD 分析

图 5(A) 为催化剂的 O_2 -TPD 谱图. 所有催化剂在 100 ~ 250 °C (α), 250 ~ 450 °C (β) 和 450 ~ 650 °C (γ) 均呈现 3 个脱附峰, 分别对应于与 Co^{2+} 或 Co^{3+} 单配位的氧负离子 ($\text{O}_{\eta_1}^-$)、3 个 Co^{3+} 离子三配位的氧负离子 ($\text{O}_{\eta_3}^-$) 和体相氧原子的脱附^[26]. Yu 等^[26]提出 O_2 在 Co_3O_4 表面的吸附机理为



即氧分子物理吸附在 Co_3O_4 表面经超氧负离子和氧负离子最后转化为体相氧. 由于超氧负离子的脱附发生在 0 °C 以下, 因此本文未观测到该物种的脱附峰.

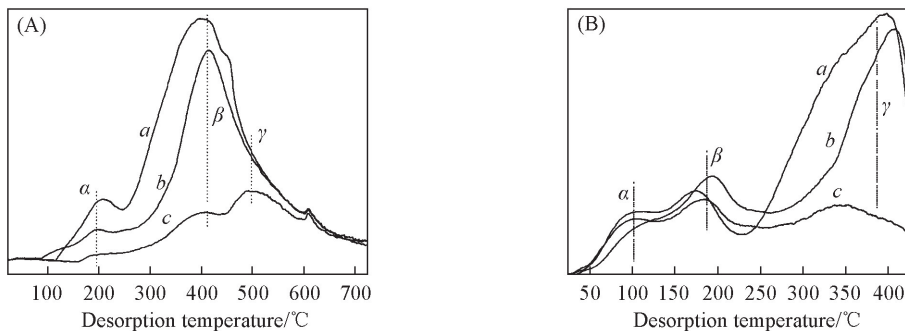


Fig. 5 O_2 -TPD(A) and CO_2 -TPD(B) profiles over Co_3O_4 catalysts pretreated in N_2 at 200 °C (a), 300 °C (b) and 400 °C (c)

比较不同催化剂的 O_2 脱附曲线可以发现, 随着预处理温度的升高, α 和 β 脱附峰急剧降低, γ 脱附峰的降低相对比较缓慢, 结合 TG-DSC 结果可知, 随着预处理温度的升高, 由于 Co_3O_4 表面氧空穴的增加, 导致其吸附氧生成 $\text{O}_{\eta_1}^-$ 和 $\text{O}_{\eta_3}^-$ 的能力显著降低, $\text{O}_{\eta_1}^-$ 和 $\text{O}_{\eta_3}^-$ 可能对甲醛氧化起着重要作用.

甲醛分子为极性分子, 其碳原子带部分正电荷, 因此催化剂表面的碱性活性位对甲醛的吸附活化起着重要作用. 催化剂的 CO_2 -TPD 谱图如图 5(B) 所示. 可以看出, 所有催化剂以 100 °C (α), 175 °C (β) 和 380 °C (γ) 为中心出现了 3 个比较宽的 CO_2 脱附峰, 分别对应强度不同的 3 个碱中心, 并且随着预处理温度的升高, 这 3 个碱中心的量呈不同程度减少. 与 O_2 -TPD 结果比较可以发现, 碱中心量的减少与 Co_3O_4 表面物种的脱附量的关系一致, 因此, 过多氧空穴的形成可导致催化剂表面碱性活性位的去除, 从而进一步降低催化剂的活性.

2.4 甲醛原位漫反射红外光谱

图 6 为甲醛原位漫反射红外光谱. 可以看出, Co_3O_4 - N_2 -200 和 Co_3O_4 - N_2 -400 的红外图谱中峰的种类和数目相同, 其中 3000 ~ 3600 和 1591 cm^{-1} 所对应的吸收峰分别为缔合羟基和吸附态水的伸缩振动

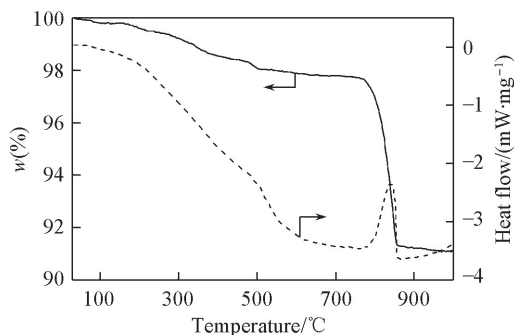


Fig. 4 TG-DSC curve of Co_3O_4 catalyst in N_2 (50 mL/min) at a rate of 5 °C/min

峰和弯曲振动峰^[36]; 2955 和 2867 cm^{-1} 吸收峰对应甲酸盐的碳氢伸缩和弯曲振动峰; 1531 和 1336 cm^{-1} 吸收峰对应于双配位甲酸盐的非对称和对称伸缩振动; 而 1391 cm^{-1} 对应于单配位甲酸盐的特征振动峰^[34]. 因此可推断甲醛吸附于 Co_3O_4 表面在常温下很容易形成甲酸盐和表面羟基以及吸附态水, 并且 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 单配位甲酸盐的比例更大, 并且形成表面羟基和吸附态水的量更大. 随着吸附温度的升高, 表面羟基和吸附水的强度逐渐减弱, 并且双配位甲酸盐经单配位形式至逐渐分解. 此外, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-25}$ 仅在 2955 和 2867 cm^{-1} 处出现微弱的吸附峰, 说明该催化剂对甲醛的吸附能力很弱, 这进一步解释了该催化剂的低活性的原因.

2.5 HCHO-TPSR 分析

甲醛的 TPSR 结果(图 7)表明, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 出现明显的 CO 和甲醛的脱附峰和微弱的 H_2 和 CO_2 的脱附峰, 并且在 50 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现 1 个宽的水脱附峰, 在 190 和 243 $^{\circ}\text{C}$ 出现 2 个 CO_2 脱附峰, 并伴随着 H_2 的脱附峰, 此外在 250 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现 1 个强而宽的水脱附峰. 与 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 相比, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-400}$ 脱附峰的种类和数目没有改变, 只是所对应的脱附峰温度提高, 并且低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 所对应的甲醛和 CO 的脱附峰量均显著降低, 此外, 水的高温脱附峰面积明显低于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$, 仅在 450 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现 1 个小的脱附峰. 比较这 2 个催化剂的 TPSR 曲线, 可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 中, CO_2 和 H_2 的脱附温度更低, 并且水的脱附峰更大, 说明催化剂中表面氧物种和甲醛分解中间产物中的 H 原子相互作用形成水, 表明 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 活性最佳.

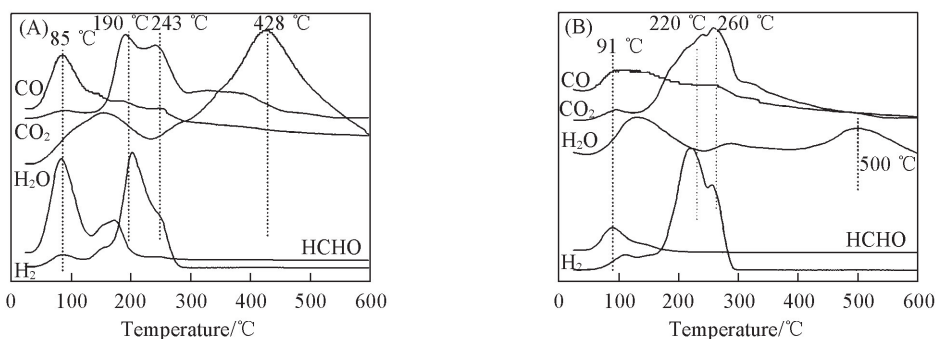


Fig. 7 HCHO-TPSR profiles over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ (A) and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-400}$ (B)

根据以上结果, 可以推出反应机理如 Scheme 1 所示. 首先甲醛的碳和氧原子分别进攻 Co_3O_4 表面的氧负离子和 Co^{3+} 位, 形成双齿配位的甲酸盐物种, 再转化为单配位的甲酸盐物种, 单配位的甲酸盐转化有 3 种途径: (1) 直接脱附甲醛; (2) 分解为 CO 并形成表面羟基, 表面羟基进一步脱水而消除; (3) 分解生成 CO_2 和 H_2 .

2.6 讨论

通过原位红外光谱可知, 未经预处理的 Co_3O_4 样品由于其表面被吸附水和碳酸盐所覆盖, 导致 Co_3O_4 表面 Co^{3+} 周围没有足够的空位与甲醛相互作用, 因此在所测温度范围内对甲醛氧化反应的活性为零, 并且甲醛吸附的原位红外结果也未呈现明显的甲酸盐吸附峰, TG-DSC 和原位红外结果表明, Co_3O_4 在 N_2 气氛下的升温过程中, 会逐渐清除吸附态碳酸盐以及吸附水, 促进了催化剂表面 Co^{3+} 离子周围配位不饱和空位的形成, 有助于甲醛的吸附活化. 同时, 升温过程也会导致 Co_3O_4 表面氧物种的脱除, 对吸附态甲酸盐的进一步脱附起着决定性作用. 对于 200 $^{\circ}\text{C}$ 预处理的催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 既保证了其表面配位不饱和空位的形成, 又对表面氧进行削弱, 因此该表面氧和甲醛相互作用形成的甲酸盐物种容易转变为单配位的甲酸盐物种(原位红外图谱中呈现较高的单配位物种), 部分该物种在缺氧

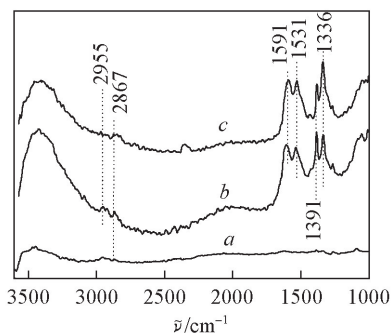
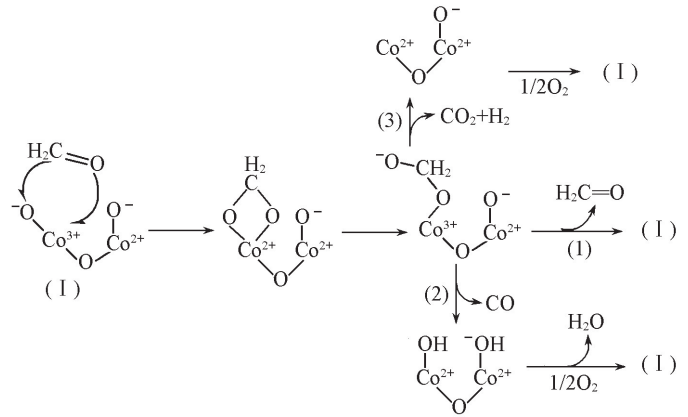


Fig. 6 FTIR spectra of adsorbed formaldehyde over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-25}$ (a), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ (b) and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-400}$ (c) for 20 min

环境下容易分解为甲醛或 CO 和表面羟基, 这也在甲醛 TPD 中得到进一步的证实. 随着预处理温度的升高, 导致配位强度比较弱的表面氧物种脱除, 所形成的双配位甲酸盐转化为单配位甲酸盐物种的速度降低, 并且由于表面氧物种的减小, 使得甲酸盐分解生成 CO 和表面羟基的速度也显著降低, 使更多的甲酸盐分解生成 CO_2 和 H_2 . 此外, O_2/CO_2 -TPD 结果表明, 预处理温度的升高导致 Co_3O_4 表面 $\text{O}_{\eta_1}^-$ 和 $\text{O}_{\eta_3}^-$ 量和碱性位的急剧减少, 剩余氧物种和 Co 离子之间的作用较强, 导致氧的脱附量减少, 脱附温度升高, 而碱性位的减少可导致 Co_3O_4 对甲醛的吸附活化能力减弱. O_2 -TPD 结果进一步表明, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 对氧的活化能力最强, 形成更多的单配位超氧负离子, 这些负离子更容易与甲醛相互作用形成甲酸盐物种, 因此 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ 表现出最佳的催化活性. 而氧气预处理 Co_3O_4 催化活性明显低于 N_2 预处理催化剂, 这与 CO 低温催化氧化结果一致, 一般认为, Co_3O_4 在氧气预处理下, 使 Co_3O_4 表面氧空穴得到修复, 导致其对甲醛的吸附和活化能力下降, 从而降低了催化剂的活性.

从反应结果可以看出, Co_3O_4 对甲醛催化氧化体现出较高的催化活性, 但是 CO 含量偏高. 虽然 Co_3O_4 是高活性的 CO 低温氧化催化剂, 但是本实验过程中催化剂表面是被甲酸盐和表面羟基所占据, 阻碍了对 CO 进一步的吸附和活化. 因此, 提高甲酸盐的分解和表面羟基的脱除速率, 进一步降低 CO 的生成还需进一步改进实验.



Scheme 1 Reaction mechanism diagram of formaldehyde oxidation over Co_3O_4

参 考 文 献

- [1] Tang X. F., Li Y. G., Huang X. M., Xu Y. D., Zhu H. Q., Wang J. G., Shen W. J., *Appl. Catal. B*, **2006**, 62(3/4), 265—273
- [2] Spivey J. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26(11), 2165—2180
- [3] Guo S., Wang W. N., Jin L. X., Wang S., Wang W. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(6), 1300—1306(郭莎, 王渭娜, 靳玲侠, 王帅, 王文亮. 高等学校化学学报, **2014**, 35(6), 1300—1306)
- [4] He Y. B., Ji H. B., Wang L. F., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2007**, 26(8), 1104—1109(何运兵, 纪红兵, 王乐夫. 化工进展, **2007**, 26(8), 1104—1109)
- [5] Collins J. J., Ness R., Tyl R. W., Krivanek N., Esmen N. A., Hall T. A., *Regul. Toxicol. Pharm.*, **2001**, 34, 17—34
- [6] Sherman M. H., Hodgson A. T., *Indoor Air*, **2004**, 14(1), 2—8
- [7] Boonamnuayvitaya V., Sae-ung S., Tanthapanichakoon W., *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, 42(2), 159—168
- [8] Khan F. I., Ghoshal A. K., *J. Loss. Prevent. Proc.*, **2000**, 13(6), 527—545
- [9] Zhang C. B., He H., Tanaka K., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, 65(1), 37—43
- [10] He Y. B., Ji H. B., *Chin. J. Catal.*, **2009**, 31(2), 171—175(何运兵, 纪红兵. 催化学报, **2009**, 31(2), 171—175)
- [11] Shi Y. Z., Zhang N., Luo M. F., Lu J. Q., *J. Chin. Soc. Rare. Earths*, **2011**, 29(3), 271—276(石艳芝, 张娜, 罗孟飞, 鲁继青. 中国稀土学报, **2011**, 29(3), 271—276)
- [12] Zhang J., Jin Y., Li C. Y., Shen Y. N., Han L., Hu Z. X., Di X. W., Liu Z. L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, 91(1/2), 11—20
- [13] Christoskova S. G., Danova N., Georgieva M., Argirov O. K., Mehandzhiev D., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1995**, 128(2), 219—229
- [14] Sekine Y., Nishimurab A., *Atmos. Environ.*, **2001**, 35(11), 2001—2007
- [15] Ma L., Wang D. S., Li J. H., Bai B. Y., Fu L. X., Li Y. D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, 148/149, 36—43
- [16] Li C. Y., Shen Y. N., Jia M. L., Sheng S. S., Adebajo M. O., Zhu H. Y., *Catal. Commun.*, **2008**, 9(3), 355—361
- [17] Ma C. Y., Wang D. H., Xue W. J., Dou B. J., Wang H. L., Hao Z. P., *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(8), 3628—3634
- [18] Álvarez-Galván M. C., Pawelec B., De la Peña O' Shea V. A., Fierro J. L. G., Arias P. L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, 51(2), 83—91
- [19] Álvarez-Galván M. C., De la Peña O' Shea V. A., Fierro J. L. G., Arias P. L., *Catal. Commun.*, **2003**, 4(5), 223—228

- [20] Mochida I., Iwai Y., Kamo T., Fujitsu H., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89(25), 5439—5442
- [21] Xie X. W., Li Y., Liu Z. Q., Haruta M., Shen W. J., *Nature*, **2009**, 458(7239), 746—749
- [22] Tang C. W., Kuo C. C., Kuo M. C., Wang C. B., Chien S. H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, 309(1), 37—43
- [23] Jansson J., Palmqvist A. E. C., Fridell E., Skoglundh M., Osterlund L., Thormahlen P., Langer V., *J. Catal.*, **2002**, 211(2), 387—397
- [24] Wang Y. Z., Zhao Y. X., Gao C. G., Liu D. S., *Catal. Lett.*, **2008**, 125(1/2), 134—138
- [25] Lou Y., Wang L., Zhao Z. Y., Zhang Y. H., Zhang Z. G., Lu G. Z., Guo Y., Guo Y. L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, 146, 43—49
- [26] Liu B., Liu Y., Li C., Hu W., Jing P., Wang Q., Zhang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, 127, 47—58
- [27] Bai B., Arandiyani H., Li J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**, 142/143, 677—683
- [28] Yu Y. B., Takei T., Ohashi H., He H., Zhang X. L., Haruta M., *J. Catal.*, **2009**, 267(2), 121—128
- [29] Li J., Lu G. Z., Wu G. S., Mao D. S., Wang Y. Q., Guo Y., *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2(9), 1865—1871
- [30] Wang Y. Z., Zhao Y. X., Gao C. G., Liu D. S., *Catal. Lett.*, **2007**, 116(3/4), 136—142
- [31] Nethravathi C., Sen S., Ravishankar N., Rajamathi M., Pietzonka C., Harbrecht B. J., *Phys. Chem. B: Environ.*, **2005**, 109(23), 11468—11472
- [32] Fujita J., Martell A. E., Nakamoto K., *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36(2), 339—345
- [33] Davydov A. A., Ed.: Rochester C. H., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Wiley, New York, **1990**, 6
- [34] Haneda M., Kintaichi Y., Bion N., Hamada H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, 46(3), 473—482
- [35] Wang C. B., Lin H. K., Tang C. W., *Catal. Lett.*, **2004**, 1/2(1/2), 69—74
- [36] Köck E. M., Kogler M., Bielz T., Klötzer B., Penner S., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(34), 17666—17673

Influence of the Surface Species over Co_3O_4 on the Formaldehyde Catalytic Oxidation Performance[†]

ZHANG Ye¹, ZHOU Jiajia¹, WU Guisheng^{1*}, MAO Dongsen¹, LU Guanzhong^{1,2}

(1. Research Institute of Applied Catalysis, Academy of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Institute of Industrial Catalysis, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract The Co_3O_4 catalysts were prepared *via* precipitation methods, and then were pretreated in N_2 or O_2 at different temperatures. Based on the study of formaldehyde catalytic oxidation, the catalytic performances were investigated with the detailed surface characterization *via* temperature programmed desorption (O_2/CO_2 -TPD, HCHO-TPSR), thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and *in situ* diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (*in situ* DRIFTS). The results presented that $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$ showed the optimal catalytic performance, because there were rich unsaturated coordination centers of Co^{3+} and negative oxygen ions with weak bond strength on the surface of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2\text{-200}$, which was ready to adsorb formaldehyde to form bidentate formate, and then decompose to products *via* monodentate formate. With increasing pretreatment temperature, the amount of negative oxygen ions decreased, accordingly the catalytic activity for formaldehyde catalytic oxidation decreased due to slow decomposition rate of desorbed bidentate formate.

Keywords Formaldehyde catalytic oxidation; Co_3O_4 ; Formate; Temperature programmed desorption; *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; Surface oxygen species

(Ed.: V, Z)

[†] Supported by the Shanghai Leading Academic Discipline Project, China (No. J51503).