

负载型钴锰复合氧化物臭氧辅助催化降解 低浓度甲醛的性能研究

周吉文, 李一倬, 范泽云, 施建伟*, 上官文峰*
(上海交通大学 机械与动力学院燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 制备了负载型钴锰复合氧化物 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂, 采用浸渍法将催化剂负载到堇青石蜂窝陶瓷上, 在密封舱内进行催化降解甲醛研究, 考察了室温下臭氧辅助催化降解室内低浓度甲醛的特性. 同时, 也探讨了催化剂制备工艺对催化剂活性的影响. 实验结果表明: 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧温度条件下制备的 10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂具有最高的催化活性. 通过 XRD、BET、TEM、XPS 和 TG-DSC 等手段的表征结果表明, 其高活性可能是主要来自形成的 CoMnO_3 晶相和 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 价态共存.

关键词: $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$; 催化; 甲醛; 臭氧辅助

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

甲醛是常见的室内气态污染物之一. 其来源极广, 包括含脲醛树脂的木材制品、油漆涂料以及烟叶燃烧等^[1]. 甲醛的刺激性会严重影响室内居住者的身心健康和工作效率^[2]. 因此, 高效去除室内甲醛对改善室内空气品质至关重要. 近年来, 利用催化氧化法去除室内甲醛的研究越来越引起关注^[3-4].

与传统的甲醛去除方法相比, 催化氧化法具有降解效率高、无二次污染等优点. 常用的催化剂包括过渡金属氧化物、金属复合氧化物以及掺杂贵金属的金属氧化物等. 此类催化剂通常能高效分解 O_2 , 获得更多的 $\text{O}^{\cdot-}$ 氧化甲醛, 从而甲醛降解效率高. Sekine^[5] 研究了不同金属氧化物对甲醛的降解效率, 得出 MnO_2 催化活性高于 TiO_2 和 CeO_2 . Tang 等^[6-7] 研究证实, 锰-铈复合氧化物催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度条件下能完全分解甲醛. 若在 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂中加入少量贵金属 Pt, 则在室温条件下, 甲醛能被完全分解成 CO_2 和 H_2O . 贵金属的加入明显降低了催化氧化分解甲醛的反应活化能, 但这使催化剂的制备成本增加, 不利于催化剂在实际室内空气净化中的应用. 据文献报道^[8-12], 用 O_3 替代 O_2 来实现催化氧化去除 VOCs, 能大幅降低反应活化能, 从而降低反应温度和提高

催化氧化率. 但到目前, 大多数文献报道的催化剂还处于实验室合成测试阶段, 离实际应用要求还有距离, 在新催化剂制备和机理揭示方面有必要进一步深入研究.

我们选用 ZSM-5 分子筛为载体, 钴锰复合氧化物 Co-MnO_x 为催化剂, 并采用浸渍法将 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂负载到堇青石蜂窝陶瓷上, 制成测试空气净化单元. 考察了在测试舱中催化剂催化臭氧化降解室内低浓度甲醛的特性. 同时, 在催化剂制备工艺、表征和性能评价等方面作了讨论.

1 实验部分

1.1 催化剂及蜂窝陶瓷负载催化剂的制备

取一定量的硝酸钴、硝酸锰溶液与去离子水混合均匀, 并将适量的 ZSM-5 分子筛浸入上述混合溶液. 再次搅拌均匀后将混合溶液置于旋转蒸发仪上蒸发干燥, 最后 200 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下煅烧制成 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂. 通过控制硝酸钴、硝酸锰溶液以及 ZSM-5 分子筛的用量, 可制备不同 Co-MnO_x 负载量的催化剂. 若将清洗烘干后的堇青石蜂窝陶瓷浸入上述混合溶液, 浸渍完全后再将其烘干煅烧, 可制得负载 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂的蜂窝陶瓷. 我们文中采用 Co/Mn 摩尔比为 1 : 1.

收稿日期: 2014-01-14; 修回日期: 2014-01-23.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(863 计划, No. 2010AA064907).

作者简介: 周吉文, 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: jwshi@sjtu.edu.cn(施建伟); shangguan@sjtu.edu.cn(上官文峰).

1.2 催化剂的表征

催化剂晶体结构采用日本理学公司的 D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪进行测定分析. 测试条件为采用铜靶 (Cu K α , $\lambda=0.1541838$ nm), 操作电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 6°/min, 扫描范围 10°~80°; N₂ 吸脱附在美国麦克仪器公司 TRISTAR II3020 型比表面和孔隙分析仪上进行. 催化剂样品先经过 150 °C 条件下 3 h 脱气处理, 比表面积按照 BET 方程计算得到; 催化剂的形貌、颗粒尺寸等微观结构由日本电子株式会社 JEM-2010/HT 型分析型透射电子显微镜 (TEM) 测定; 催化剂的表面化学组成和各元素的化学价态由日本岛津-Krato 公司 AXIS Ultra^{DLD} 型 X 射线光电子能谱仪测定; 催化剂的 TG-DSC 分析采用德国 NETZSCH 公司 STA449F3 型同步热分析仪进行测定, 测试前先 将样品在 60 °C 条件下预处理 10 min, 之后连续通入 30 mL/min 的高纯空气, 测试温度范围为 90 °C 到 625 °C, 升温速率为 10 °C/min.

1.3 催化剂性能评价

选用堇青石蜂窝陶瓷作为催化剂支架, 通过浸渍法将催化剂负载到蜂窝陶瓷上, 制成测试用的空气净化单元. 实验装置如图 1、图 2 所示, 包括模拟室内环境密封测试舱和空气净化单元两部分.

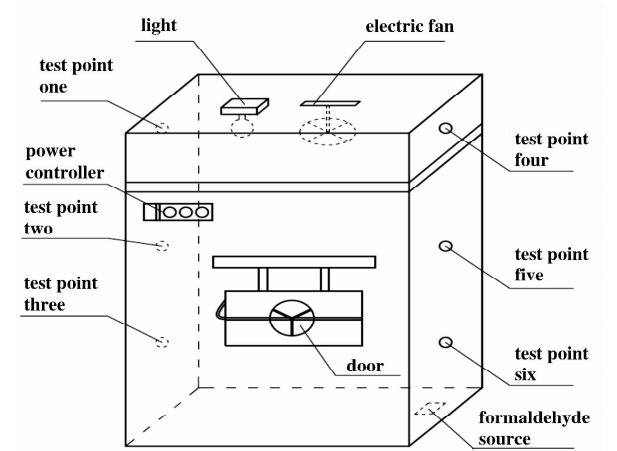


图 1 3 m³ 密封测试舱简图

Fig. 1 3 m³ seal measurement chamber for experiment

测试舱内甲醛发生源由电加热器改装而成. 通过在电加热器上滴加不同甲醛溶液量, 可实现测试舱内不同的甲醛初始浓度. 将装载了蜂窝陶瓷负载催化剂的空气净化单元放入密封测试舱, 在电加热器上滴加适量的甲醛溶液后迅速关闭舱门. 密封测

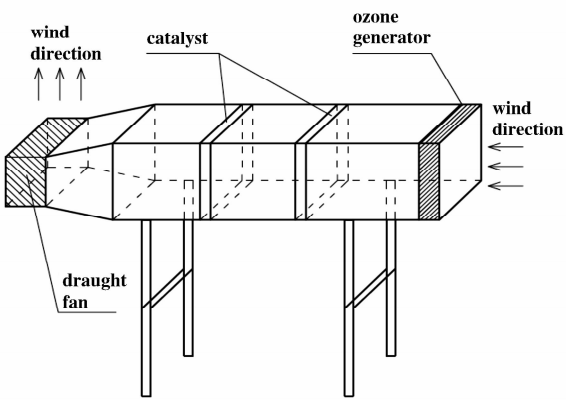


图 2 空气净化单元

Fig. 2 Air purifier unit for experiment

试舱中的臭氧由静电模块产生. 依次打开电加热器和风扇, 待甲醛气体扩散均匀后打开净化风机, 待催化剂吸附甲醛饱和后打开臭氧发生器, 之后每隔 30 min 记录依次测试舱内甲醛和臭氧浓度, 测试时间为 2 h. 甲醛和臭氧分别由 Formaldemeter htV-M 型手持式甲醛测试仪和 Model 49i 型臭氧分析仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 XRD、BET、TEM、XPS 和 TG-DSC 测试

不同煅烧温度制备的 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂 XRD 图如图 3 所示. 图中 $2\theta=23.1^\circ$ 、 23.3° 和 23.9° 对应的衍射峰为 ZSM-5 分子筛, 可以看出分子筛在样品中具有较强的衍射峰. 200 °C 煅烧后的样品在

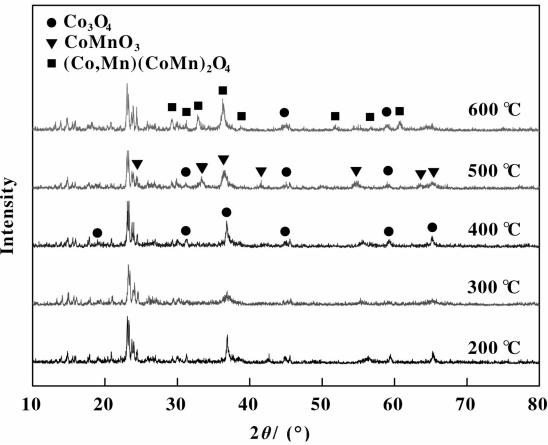


图 3 不同煅烧温度制备的 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Co-MnO_x/ZSM-5 catalysts calcinated at different temperature

$2\theta=31.2^\circ$ 、 36.8° 和 65.2° 等位置出现了 Co_3O_4 的衍射峰. 当样品的煅烧温度为 300°C 或 400°C 时, 其XRD图谱并未出现明显变化. 但当样品煅烧温度为 500°C 时, Co_3O_4 逐渐变弱, 并开始出现 CoMnO_3 (标准卡JCPDS65-3696)衍射峰; 当煅烧温度升至 600°C 时, CoMnO_3 完全分解并形成钴锰尖晶石 $(\text{Co,Mn})(\text{CoMn})_2\text{O}_4$ (标准卡JCPDS18-0408).

表 1 显示了不同负载量的 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂的 BET 结果. 可以看出, 未负载钴锰复合氧化物的 ZSM-5 分子筛比表面积为 $315.6\text{ m}^2/\text{g}$. 当催化剂负载后, 其比表面积明显下降. 随着负载量的增加, 比表面积下降越明显. 当催化剂的负载量为 40% 时, 其 BET 结果已经减至 $218.6\text{ m}^2/\text{g}$. 而比面积的减少, 会影响催化剂对反应物的吸附性能^[13-14].

利用透射电镜(TEM)对 500°C 煅烧温度条件下制备的 10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂的形貌进行了观察, 其结果如图4所示. 该图中还选取了两个

表 1 ZSM-5 及 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 的 BET 比表面积

Table 1 Surface area of ZSM-5 and various $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ catalyst samples

Sample	Specific Surface Area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
ZSM-5	315.6
5% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	295.4
10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	281.7
20% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	254.2
40% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	218.6

不同的区域进行 EDS 元素分析, 所选区域 1 中, 主要元素为 Co、Mn 和 O, 同时含有少量的 Al 和 Si. 其中, Mn 和 Co 的含量分别为 36.5% 和 31.4%, 接近 1 : 1. 所选区域 2 中, 并未发现 Mn 和 Co 元素, 只有 Al、Si 和 O. 这说明区域 1 所示的黑色块体为主要的 Co-MnO_x 活性组分, 而浅色的区域 2 为载体 ZSM-5 分子筛. 由此可见, Co-MnO_x 催化剂已成功负载在 ZSM-5 分子筛上.

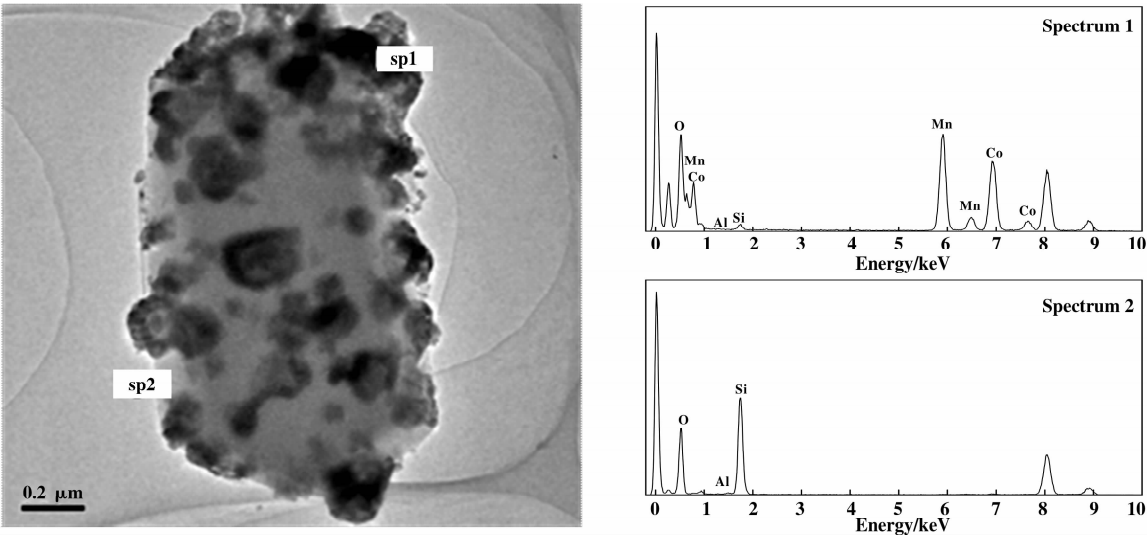


图 4 10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 的 TEM 和 EDS 图谱

Fig. 4 TEM images and EDS spectra for 10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ catalyst

不同煅烧温度下制备的 10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂的 XPS 图谱如图 5 所示. 其中 Mn^{4+} 的结合能位于 642.4 eV , Mn^{3+} 的结合能在 641.9 eV , 其峰面积代表了各自在样品中的相对含量. 从图中可以计算出, 样品煅烧温度为 400°C 、 500°C 、 600°C 时, Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的含量之比分别为 15.95、7.41、0.23, 即 Mn^{3+} 的含量随着样品煅烧温度的提高逐渐增大. 这

主要是由于在 $400\sim600^\circ\text{C}$ 之间 MnO_2 逐渐脱氧转变为 Mn_2O_3 , 部分 Mn^{4+} 转化为 Mn^{3+} .

样品的热重分析进一步证明了上述结论. 图 6 为催化剂前驱体 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-Mn}(\text{NO}_3)_2/\text{ZSM-5}$ 620°C 内的 TG-DSC 曲线, 由于硝酸盐的分解以及水分的脱失, 样品在低温区缓慢失重; 当温度超过 500°C 时, 样品失重加快, 表明 MnO_2 开始转变为

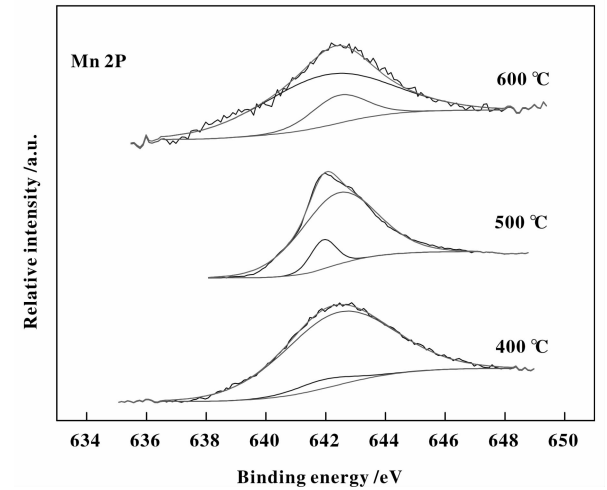


图 5 不同煅烧温度制备的 10% Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Mn 2p for 10% Co-MnO_x/ZSM-5 catalysts calcined at different temperature

Mn₂O₃. 当温度达到 540 °C 时, 大部分 Mn⁴⁺ 转化为 Mn³⁺, 同时伴随明显的放热现象.

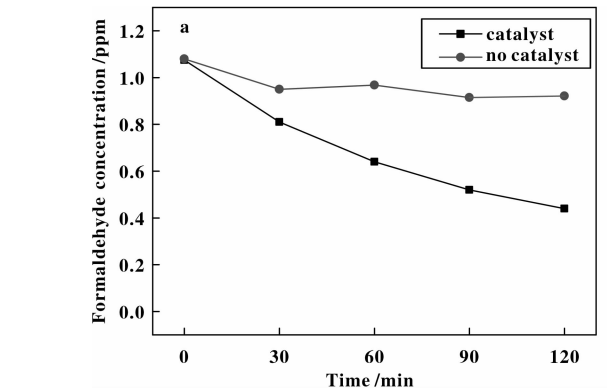


图 7 负载催化剂对甲醛降解(a)和臭氧消除(b)的影响

Fig. 7 Promotion effect of catalyst loading on formaldehyde degradation (a) and ozone removal (b).

从图 7 中可以看出, 催化剂在臭氧的协同作用下能明显降解甲醛, 测试 2 h, 甲醛浓度由 1.07 ppm 降至 0.44 ppm, 臭氧浓度一直维持在 60 ppb 左右. 而当蜂窝陶瓷支架上没有负载催化剂时, 测试舱内甲醛浓度一直维持在 0.95 ppm, 且臭氧浓度一直升高, 最终升至 2 290 ppb.

2.2.2 不同催化剂制备工艺 改变煅烧温度制备不同 5% Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂, 考察煅烧温度对催化剂催化臭氧氧化降解甲醛效率的影响, 结果如图 8 所示. 由图可知, 随着样品煅烧温度增加, 甲醛

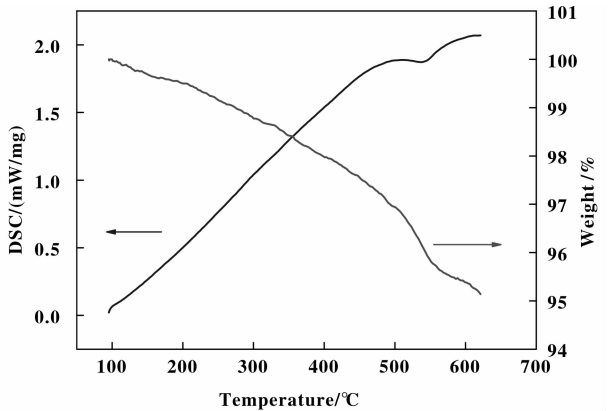
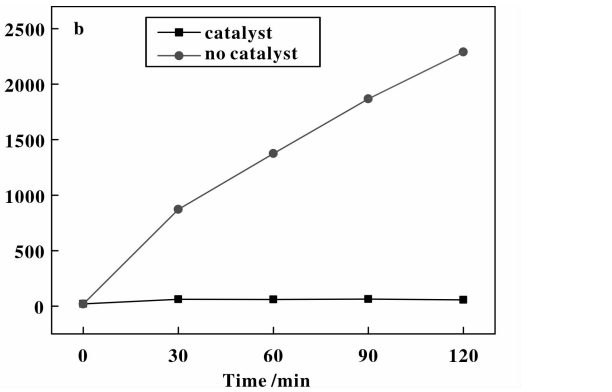


图 6 Co(NO₃)₂-Mn(NO₃)₂/ZSM-5 催化剂的 TG-DSC 图

Fig. 6 TG-DSC analysis of Co(NO₃)₂-Mn(NO₃)₂/ZSM-5 catalyst

2.2 催化剂催化臭氧氧化降解甲醛特性

2.2.1 对比实验 负载 5% Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂的蜂窝陶瓷与空白蜂窝陶瓷降解甲醛效率的对比如图 7 所示. 催化剂的煅烧温度为 400 °C, 催化剂吸附饱和后测试舱内甲醛初始浓度约为 1.07 ppm.



降解效率呈现出先增加后减少的趋势. 其中, 500 °C 煅烧后的样品降解甲醛的效率最高, 测试 2 h 其降解效率为 71.9%. 同时, 测试舱内臭氧浓度在样品煅烧温度为 500 °C 时最低, 表明催化剂对臭氧的利用率最高.

由样品 XRD 分析可知, 当样品煅烧温度低于 500 °C, 无法形成 CoMnO₃; 当样品煅烧温度高于 500 °C 时, CoMnO₃ 完全分解并形成钴锰尖晶石 (Co, Mn)(CoMn)₂O₄. 由此可见, CoMnO₃ 催化臭氧氧化降解甲醛的特性优于 Co₃O₄ 和 (Co, Mn)

(CoMn)₂O₄. 同时, XPS 图谱表明, 当样品煅烧温度为 500 ℃, Mn⁴⁺/Mn³⁺ 比值适中, Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 之间能高效进行氧化还原反应, 从而促进了甲醛的降解.

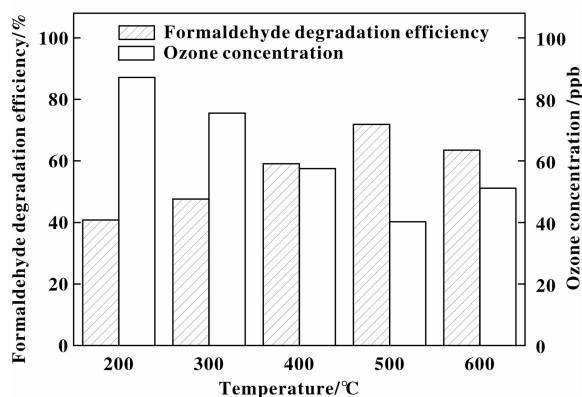


图8 煅烧温度对催化剂活性的影响

Fig. 8 Effect of calcination temperature on catalytic activity

2.2.3 不同催化剂负载量 为考察钴锰复合氧化物负载量对催化剂活性的影响, 我们在 500 ℃煅烧温度条件下分别制备了 10% Co-MnO_x/ZSM-5、20% Co-MnO_x/ZSM-5 和 40% Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂, 并与单独 ZSM-5 分子筛和上述 5% Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂作对比, 测试结果如图 9 所示. 从图中可以看出, 未负载钴锰复合氧化物的 ZSM-5 分子筛的甲醛降解效率很低. 随着 Co-MnO_x 负载量的增加, 催化剂的活性先升高后降低.

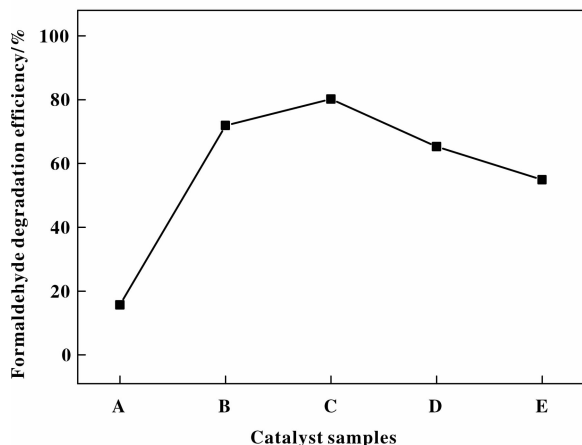


图9 Co-MnO_x 负载量对催化剂活性的影响

Fig. 9 Effect of Co-MnO_x loading amount on catalytic activity

A. ZSM-5; B. 5% Co-MnO_x/ZSM-5; C. 10% Co-MnO_x/ZSM-5; D. 20% Co-MnO_x/ZSM-5; E. 40% Co-MnO_x/ZSM-5

由催化臭氧氧化降解甲醛的反应机理可知, 未负

载 Co-MnO_x 的 ZSM-5 分子筛无法分解臭氧, 故不能获得具有强氧化性的 O^{*-} 氧化甲醛. 当 Co-MnO_x 负载量低于 10% 时, 随着 Co-MnO_x 负载量的增加, 催化剂分解臭氧能力提高, 故甲醛降解效率升高; 当 Co-MnO_x 负载量高于 10% 时, 催化剂比表面积迅速下降, 催化剂表面对 O^{*-} 的吸附能力减弱, 故甲醛降解效率下降. 因此, 当 Co-MnO_x 负载量为 10% 时催化剂活性最高, 测试 2 h, 催化臭氧氧化降解甲醛效率为 80.2%.

2.2.4 催化剂稳定性测试 选用 500 ℃煅烧温度条件下制备的 10% Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂, 以 2 h 为测试周期, 在相同测试条件下多次进行降解甲醛实验, 考察催化剂的稳定性. 测试结果如图 10 所示. 由图可知, 共进行了 10 次重复性实验, 催化剂催化臭氧氧化降解甲醛的效率始终稳定在 80% 左右.

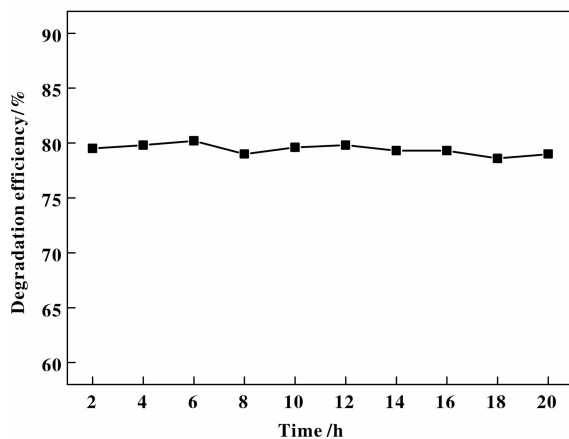
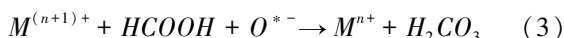
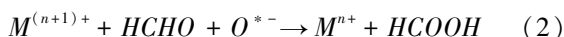
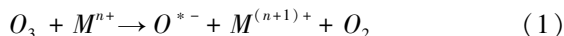


图10 催化剂的稳定性测试

Fig. 10 Experimental results for testing the stability of catalyst

2.2.5 机理分析 催化臭氧氧化降解 VOCs 的过程分两步^[15-16]: 催化剂分解臭氧产生活性氧原子以及活性氧原子吸附在催化剂表面并氧化分解 VOCs. 因此, 催化臭氧氧化降解甲醛可由类似的反应过程表示^[17]:



上述氧化还原反应过程中, Mⁿ⁺ 代表催化剂中的金属离子, O^{*-} 代表活性氧原子, O^{*-} 的化学活性高于 O₃, 并由催化剂上的氧空位吸附^[18]. 因此, 将具有分解臭氧作用的 Co-MnO_x 催化剂负载到具有高比表面积的 ZSM-5 分子筛上, 能提高催化剂对活

性氧原子的吸附能力;并且,当 Mn 为多价态同时存在时(Mn^{4+} 与 Mn^{3+})有利于催化过程中电子的转移,从而提高催化臭氧氧化降解甲醛的效率。

3 结论

3.1 浸渍法制备 $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂,并将催化剂负载到堇青石蜂窝陶瓷支架上。在臭氧的协同作用下,催化剂能有效降解室内低浓度甲醛。

3.2 催化剂制备过程中,煅烧温度和 Co-MnO_x 负载量都会影响催化剂活性。其中,500 °C 煅烧制备的 10% $\text{Co-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂活性最高,测试 2 h,甲醛降解效率为 80.2%,且催化剂具有良好的稳定性。 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 价态共存和形成 CoMnO_3 晶相是获得高活性的主要原因。

参考文献:

- [1] Pei J, Zhang J S. Critical review of catalytic oxidization and chemisorption methods for indoor formaldehyde removal [J]. *HVAC&R Research*, 2011, **17**(4): 476–503.
- [2] Tyihak E, Bocsi J, Timar F, *et al.* Formaldehyde promotes and inhibits the proliferation of cultured tumour and endothelial cells[J]. *Cell Proliferation*, 2001, **34**(3): 135–141.
- [3] a. Chuang K T, Zhou B, Tong S. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation of formaldehyde over hydrophobic catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**(7): 1680–1686.
b. Wei Ri-chu(魏日出), Chen Hong-lin(陈洪林), Zhang Xiao-ming(张小明), *et al.* Treatment of glyphosate wastewater containing high concentration formaldehyde by the catalytic wet air oxidation(湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘膦废水)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2013, **27**(4): 323–332.
- [4] Zhang C, He H, Tanaka K. Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO_2 catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **65**(1): 37–43.
- [5] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(35): 5543–5547.
- [6] Tang X, Li Y, Huang X, *et al.* $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **62**(3): 265–273.
- [7] Tang X, Chen J, Huang X, *et al.* $\text{Pt}/\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **81**(1): 115–121.
- [8] Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1993, **97**(1): 17–22.
- [9] Ted Oyama S, Li W, Zhang W. A comparative study of ethanol oxidation with ozone on supported molybdenum and manganese oxide catalysts [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, **121**: 105–110.
- [10] Radhakrishnan R, Oyama S T. Ozonedecomposition over manganese oxide supported on ZrO_2 and TiO_2 : a kinetic study using in situ laser raman spectroscopy [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, **199**(2): 282–290.
- [11] Einaga H, Maeda N, Teraoka Y. Effect of catalyst composition and preparation conditions on catalytic properties of unsupported manganese oxides for benzene oxidation with ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142**: 406–413.
- [12] Wang H C, Chang S H, Hung P C, *et al.* Catalytic oxidation of gaseous PCDD/Fs with ozone over iron oxide catalysts[J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2): 388–397.
- [13] Yang Jun-Peng(杨俊鹏), Shi Wen-Jing(史文晶), *et al.* Ozone-assisted catalytic degradation of formaldehyde on $\text{MnO}_2/\text{ZSM-5}$ ($\text{MnO}_2/\text{ZSM-5}$ 上臭氧协同催化去除甲醛的性能研究) [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化). 2009, **23**(4): 334–338.
- [14] Shi Wen-Jing(史文晶), Huang Xin(黄欣), *et al.* Photodegradation of acetaldehyde on $\text{TiO}_2/\text{Mn-ZSM-5}$ composite catalyst assisted by ozone($\text{TiO}_2/\text{Mn-ZSM-5}$ 复合催化剂的光催化-臭氧耦合降解乙醛[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化). 2010, **24**(1): 64–71.
- [15] Radhakrishnan R, Oyama S T, Chen J G, *et al.* Electron transfer effects in ozone decomposition on supported manganese oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(19): 4245–4253.
- [16] Liping L, Jianguo Z, Lixian Y, *et al.* Room temperature catalytic ozonation of toluene over $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**(6/8): 904–916.
- [17] Ma C, Wang D, Xue W, *et al.* Investigation of formaldehyde oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ and $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts at room temperature: effective removal and determination of reaction mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3628–3634.

[18] Futamura S, Zhang A, Einaga H, *et al.* Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical process-

ing of hazardous air pollutants [J]. *Catalysis Today*, 2002, **72**(3): 259–265.

Catalytic Oxidation of Low Concentration Formaldehyde with the Assist of Ozone over Supported Cobalt-manganese Composite Oxides

ZHOU Ji-wen, LI Yi-zhuo, FAN Ze-yun, SHI Jian-wei^{*}, SHANGGUAN Wen-feng^{**}

(*Research center for combustion and environment technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: A series of Co-MnO_x/ZSM-5 catalysts were synthesized and coated on cordierite honeycomb ceramics by impregnation method. Their activities in catalytic oxidation of low concentration formaldehyde with the assist of ozone were evaluated in a seal measurement chamber. Moreover, the effect of catalyst preparation was discussed. In present research, the 10% Co-MnO_x/ZSM-5 sample calcined at 500 °C showed the best catalytic performance. The characterization of XRD, BET, TEM, XPS and TG-DSC evidenced that the formation of CoMnO₃ and the coexistence of Mn⁴⁺/Mn³⁺ was a possible determinant for formaldehyde removal.

Key words: CoMnO_x/ZSM-5; catalytic; formaldehyde; ozone-assisted

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 25.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.