

文章编号: 1001-3555(2017)01-0022-08

反应气中的湿度对 Au/Co₃O₄ 室温催化氧化甲醛的影响

吴志坚, 范泽云, 姚鑫, 张志翔, 上官文峰*

(上海交通大学机械与动力工程学院燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 采用共沉淀法制备了 Au/Co₃O₄ 催化剂, 通过 TG-DSC、XRD、BET、XPS 等技术对其进行了表征, 并考察了其室温下催化氧化甲醛的性能. 结果表明, Au 的负载降低了 Co₃O₄ 催化氧化甲醛的反应温度, 在 25 °C 具有 60% 的催化去除效率(RH 0%, GHSV 80 000 h⁻¹) 和 100% 的 CO₂ 选择性; 室内环境湿度水平的水汽能显著提高其催化活性, 在 25 °C 达到了 95% 以上的甲醛去除效率(RH 50%, GHSV 80 000 h⁻¹) 和 100% 的 CO₂ 选择性, 活性持续 20 h 以上未见降低. XPS 结果表明, Au 在 Co₃O₄ 表面主要以金属单质形式存在, 其引入提高了催化剂表面的 Oads/Olatt 比. 原位红外(*In situ* DRIFTS) 分析结果表明, 甲酸盐和二氧化甲基(DOM) 是催化反应过程中的主要中间物种, 水汽的引入有利于促进甲酸盐的生成、中间产物的氧化分解以及产物的脱附.

关键词: Au/Co₃O₄; 甲醛; 催化氧化; 室温; 湿度

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

室内空气质量与人类的健康生活密切相关, 甲醛作为室内最严重的空气污染物之一, 对人体健康有极大的危害^[1-2]. 目前用于去除室内甲醛的净化技术主要有吸附^[3]、等离子体降解^[4]、光催化降解^[5]、生物净化^[6]、催化氧化等方法^[7], 其中催化氧化技术以其环境友好性、低能耗等优点, 被认为是最具前景的处理方法.

Co₃O₄ 具有优异的催化性能, 在低温催化一氧化碳(CO) 领域得到广泛应用^[8-9]. Co₃O₄ 本身形貌、表面活性物种、表面碱金属修饰等因素, 都会影响其催化氧化甲醛的性能. Bai 等^[10] 合成了 2D、3D 和纳米棒 3 种形态的 Co₃O₄, 其中 3D-Co₃O₄ 由于具有三维孔道结构, 丰富的表面活性物种以及在晶面(220) 上暴露了更多的 Co³⁺, 而具有最好的催化性能. Wang 等^[11] 指出在 Co₃O₄ 表面氧空穴的存在对催化甲醛具有重要的促进作用. Fan 等^[12] 发现, 对 Co₃O₄ 表面进行 K⁺ 修饰能够促进表面羟基的再生, 并通过提高催化剂表面 Co³⁺/Co²⁺ 的比例, 提升催化活性. 室温下催化去除甲醛仍是目前的研究热点, Zhang 等^[13] 通过 Ag 的负载降低了 Co₃O₄ 催化氧化甲醛的温度, 使其在接近室温下具有一定的催化活性.

金(Au) 曾被认为是催化惰性的, Bamwenda 等^[14] 发现纳米 Au 负载催化剂对 CO 具有优异的低温催化氧化性能后, 关于 Au 作为活性组分的研究逐渐成为热点. 在 Au 催化剂用于甲醛氧化的研究上, Li 等^[15] 制备的大比表面积 Au/CeO₂ 在 37 °C 下实现了 97.2% 的甲醛转化率; Chen 等^[16] 在研究 Au/γ-Al₂O₃ 用于催化氧化甲醛时发现, 纳米金粒子促进了中间产物甲酸盐进一步氧化为 CO₂ 和 H₂O; Hao 等^[17] 研究了 Au/Co₃O₄-CeO₂ 用于催化氧化甲醛的反应机理, 提出甲醛先被氧化为甲酸盐, 进一步生成碳酸盐, 最后分解为 CO₂. 目前, 关于将 Au/Co₃O₄ 用于室温下催化氧化甲醛的研究还鲜见报导.

在甲醛催化氧化反应中, 水的作用一直引发研究者们注意. Chen 等^[18] 在研究 Au/CeO₂ 催化氧化甲醛时发现, 水的参与能够促进甲醛到甲酸盐的氧化过程; Huang 等^[19] 采用 Pd/TiO₂ 催化甲醛时发现, 氧气在水参与下更易形成羟基, 羟基有利于吸附氧在催化剂上的转移以及甲醛分子的进一步氧化. Wang 等^[20] 研究锰氧化物催化氧化甲醛时发现, 结合水通过形成氢键更容易吸附甲醛, 水提供的供羟基有利于促进中间反应以及水的吸附有利于

收稿日期: 2016-12-15; 修回日期: 2017-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21577088) (The National Natural Science Foundation of China (No. 21577088)).

作者简介: 吴志坚(1991-), 男, 硕士研究生(WU Zhijian (1991-), male, postgraduate student).

* 通讯联系人, E-mail: shangguan@sjtu.edu.cn.

中间产物碳酸盐的分解脱除。

我们采用共沉淀法制备了 Au/Co₃O₄ 催化剂, 分别在干燥和室内环境水平的湿度条件下, 测试了其室温催化氧化甲醛的性能. 利用 TG-DSC、XRD、BET、XPS 等技术对催化剂进行表征, 同时采用原位红外技术和宏观实验设计探讨了水汽在甲醛催化氧化反应中的作用。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验中所用所有试剂均为国药集团化学试剂, 分析纯, 溶液配制均使用去离子水. 首先, 配制一定浓度的硝酸钴溶液, 将其与负载计算量的氯金酸溶液配成混合溶液, 磁力搅拌, 通过恒流泵以 5 mL/min 的速率向其滴加一定浓度的 NH₄HCO₃ 溶液, 沉淀结束时 pH 为 8 左右, 保持搅拌 1 h, 静置老化 2 h, 再用去离子水抽滤洗净至无 Cl⁻, 在 80 °C 下烘干 12 h, 研磨得到催化剂前驱体, 将其置于马弗炉中在 300 °C 下煅烧 2 h, 冷却后得到 Au/Co₃O₄ 催化剂样品。

1.2 催化剂表征

催化剂的 TG-DSC 分析采用同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司, STA449F3 型)测定. 催化剂晶体结构采用 X 射线衍射仪(日本理学公司, D/max-2200/PC 型)进行分析, 测试条件为采用铜靶(Cu K α , $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$), 操作电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 6°·min⁻¹, 扫描范围 20°~80°. N₂ 吸脱附性能通过比表面和孔隙分析仪(美国麦克仪器公司, TRISTAR II3020 型)进行测试. 催化剂表面元素价态分析由 X 射线光电子能谱仪(日本岛津公司, AXIS-ULTRA-DLD 型)测定. 催化剂的原位红外漫反射光谱在美国 Nicolet 6700 FTIR 型傅里叶红外光谱上进行, 采用 MCT 检测器, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描范围为 800~4 000 cm⁻¹, 催化剂质量 0.03 g, 测试前在 N₂ 气氛 200 °C 下预处理 1 h。

1.3 催化剂活性测试

催化剂活性测试在一个内径为 4 mm 的 U 形石英管反应器内进行, 反应器内催化剂质量为 0.1 g, 过筛粒径为 0.450~0.280 mm. 通过调节 N₂ 的流量或甲醛发生器(内有多聚甲醛)的加热温度可以调节甲醛的发生浓度. 测试中甲醛浓度稳定为 110 ppm, 混合气总流量为 100 mL·min⁻¹, 其中 O₂ 为 21 mL·min⁻¹, N₂ 为 79 mL·min⁻¹, 催化剂空速为

80 000 h⁻¹.

通过气相色谱(华爱 GC9560, FID 检测器, 检测灵敏度: CO 和 CO₂ $\geq 2\ \text{ppm}$)对反应产物中的 CO 和 CO₂ 进行检测, 升温测试中催化剂活性结果均为温度稳定 1 h 后的结果; 在 N₂ 路中采用鼓泡法可调控在反应气氛引入的水汽量。

$$\text{HCHO conversion (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{HCHO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{([\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}})} \times 100\%$$

其中 [CO₂]_{out} 和 [CO]_{out} 为气相色谱中检测到的 CO₂ 和 CO 的体积浓度; [HCHO]_{in} 为初始甲醛体积浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

采用共沉淀法制备了 Au 负载量为 1.5% 的 Au/Co₃O₄ 催化剂前驱体, 对其进行了 TG-DSC 表征, 结果见图 1. 由 TG 曲线可知, 前驱体的失重可分为 2 个过程^[21]: 第 1 个过程是前驱体在 200 °C 以

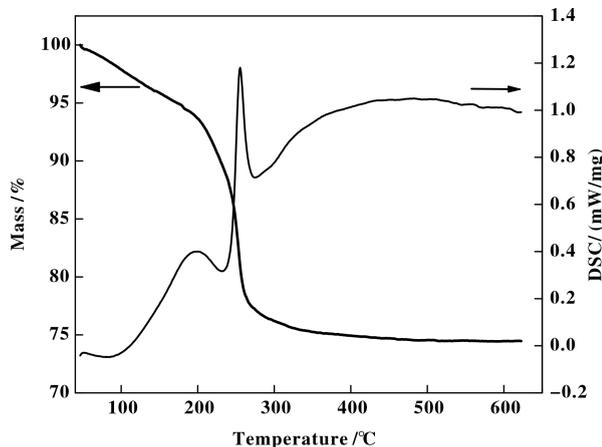


图 1 Au/Co₃O₄ 前驱体的 TG-DSC 结果

Fig. 1 TG-DSC results of the Au/Co₃O₄ precursor

下失去物理吸附水和层间水, 质量损失率约为 5%; 第 2 个过程是 200~300 °C 范围内, 对应碱式碳酸钴的分解, 质量损失率约为 20%. 由 DSC 曲线可见, 前驱体在 200 °C 处出现一个小放热峰, 在 260 °C 左右出现 1 个放热峰, 被认为是碱式碳酸钴的分解, 生成 Co₃O₄, 在 300 °C 下前驱体的分解趋于完全。

根据 TG-DSC 表征结果, 将 300 °C 作为前驱体的煅烧温度制备了 Au/Co₃O₄ 催化剂, 图 2 为催化

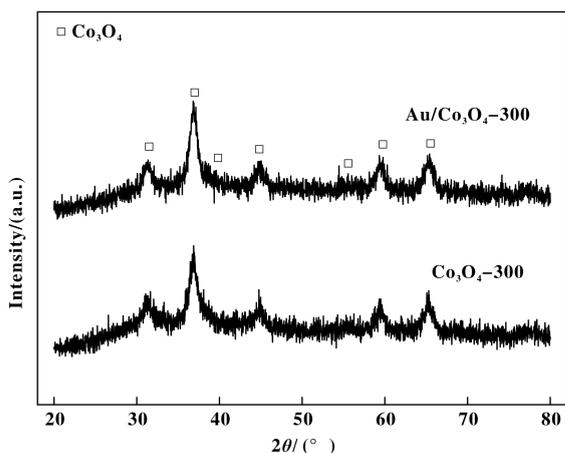


图2 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts

剂样品的 XRD 图谱, 将其与相同煅烧温度制备的不负载 Au 的 Co_3O_4 作为对比, 两种样品均呈现典型的 Co_3O_4 (JCPDS 65-3103) 尖晶石衍射峰, 2θ 为 31.3° , 36.8° , 38.5° , 44.8° , 55.6° , 59.5° 和 65.2° 分别对应晶面 (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), 表明两种样品的主要成分为 Co_3O_4 [12], $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品未明显观测到 Au 的衍射峰, 这可能由于 Au 的负载量较小或 Au 以高分散的形式存在有关 [22].

通过 BET 测试了两种样品的比表面积、孔容、孔径等参数信息, 结果如表 1 所示, Co_3O_4 比表面积为 $169 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 比表面积为 $146.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 两种催化剂孔径均在 $2 \sim 50 \text{ nm}$ 之间, 属于介孔结构。

表 1 催化剂的比表面积、孔容与孔径

Table 1 The physical parameters of catalysts

Sample	BET Surface Area $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH Pore Volume $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH Pore Size $/\text{nm}$
$\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$	146.3	0.626	17.1
Co_3O_4	169.0	0.429	10.1

进一步对催化剂进行了 XPS 表征, 对催化剂表面的 Au、Co、O 等元素的价态进行了分析, 结果见图 3。

图 3(a) 为 Au 4f 的能谱图, 其中结合能为 84.1 和 87.7 eV 的峰归属为 Au^0 的 Au 4f_{7/2} 与 Au 4f_{5/2} 轨道, 结合能为 84.8 和 88.4 eV 的峰归属为 $\text{Au}^{\delta+}$

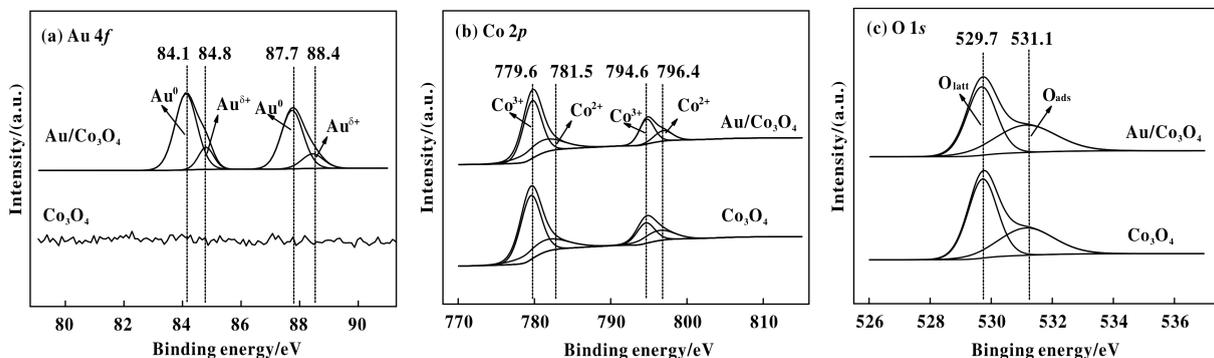


图3 催化剂样品的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of the catalysts in the region of Au 4f (a), Co 2p (b) and O 1s (c)

的 Au 4f_{7/2} 与 Au 4f_{5/2} 轨道 [23], 计算了样品表面的 $\text{Au}^0/\text{Au}^{\delta+}$ 摩尔比列于表 2, 结果表明 Au 主要以单质形式存在。图 3(b) 为 Co 2p 的能谱图, 其中 779.6 和 794.6 eV 的峰归属为 Co^{3+} 的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 轨道, 781.5 和 796.4 eV 的峰归属为 Co^{2+}

的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 轨道 [24], 由表 2 可知, 两种样品的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 相似。图 3(c) 为 O 1s 的谱线图, 在结合能为 529.7 eV 的峰归属为晶格氧 (O_{latt}), 结合能位于 531.1 eV 的峰归属为低配位数的表面吸附氧 (O_{ads}), 如氧缺陷或羟基基团 [25-26], 由表 2 可

知, Au 的负载使 Co₃O₄ 表面 O_{ads} 增加. 据文献报道^[27], O_{ads} 比 O_{latt} 具备更高的可移动性, 在低温催化氧化反应中起到更重要的作用.

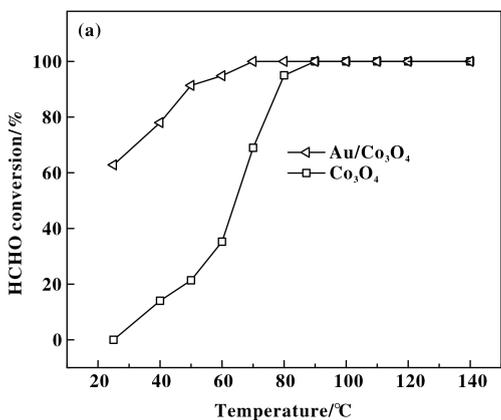
表 2 催化剂样品表面元素价态摩尔比

Table 2 Surface element state results of XPS spectra

Sample	Au ⁰ /Au ⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺	O _{ads} /O _{latt}
Co ₃ O ₄	-	2.06	0.65
Au/Co ₃ O ₄	4.52	2.08	0.81

2.2 催化剂活性评价

图 4 考察了催化剂催化氧化甲醛的性能. 图 4



(a) 为在无水汽条件下的活性测试结果, Au 的负载显著降低了 Co₃O₄ 催化氧化甲醛的反应温度, 完全转化温度降至 80 °C, 并在室温下具有对甲醛有 60% 的去除效率; 如图 4(b) 所示, 在有水汽条件 (RH 30%、50%、70%) 下, Au/Co₃O₄ 催化剂对甲醛的催化氧化效率得到显著提高, 其中在 RH 50% 下实现了室温下 95% 以上的去除效率, 活性持续 20 h 以上未见降低, 持续 100 h 后仍可保持 90% 以上的甲醛去除率. 气相色谱检测表明, 甲醛被完全氧化为 CO₂, 未检测到其它产物. 研究表明最适宜的室内相对湿度通常在 40% ~ 70% 之间^[28-29], Au/Co₃O₄ 催化剂在该湿度标准下保持了高效的催化性能.

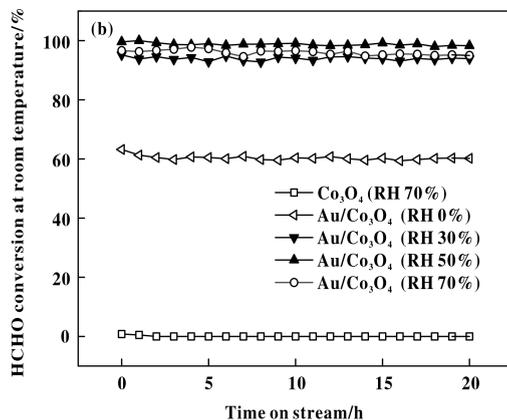


图 4 催化剂催化氧化甲醛的活性测试结果

Fig. 4 Formaldehyde removal efficiency of the catalysts

(a) without moisture, (b) with moisture, 25 °C

Reaction conditions: 110 ppm HCHO, 21% vol O₂/N₂, GHSV 80 000 h⁻¹

2.3 原位红外分析

进一步利用原位红外技术 (*In situ* DRIFTS) 对

室温下催化剂表面吸附的物种进行了分析, 结果见图 5. 1 596、1 401 和 1 365 cm⁻¹ 处振动峰被归属

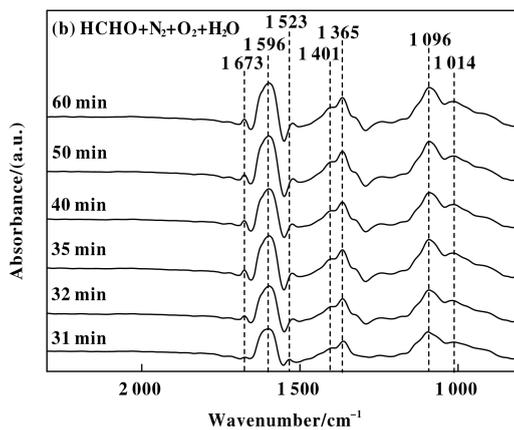
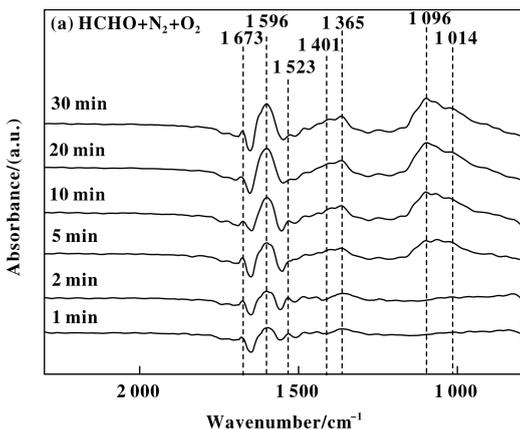


图 5 室温下 Au/Co₃O₄ 吸附甲醛的 *In situ* DRIFTS 分析

Fig. 5 *In situ* DRIFTS spectra of HCHO adsorption on Au/Co₃O₄ at room temperature

(a) without moisture, (b) with moisture

为甲酸盐物种的 $\nu_{as}(\text{COO})$ 不对称振动和 $\nu_s(\text{COO})$ 对称振动吸收峰^[12,17-18,20,27]; 1 096 和 1 014 cm^{-1} 代表了二氧亚甲基的 $\gamma(\text{CH}_2)$ 的振动^[12]; 1 523 cm^{-1} 处的振动峰应归属为碳酸盐物种^[20]; 1 673 cm^{-1} 处归属为羟基的振动^[18]。图 5(a) 中反应气氛为 $\text{HCHO} + \text{N}_2 + \text{O}_2$, 结果表明, 甲醛吸附后在催化剂表面形成的主要物种为甲酸盐和二氧亚甲基(DOM), 此外也观察到少量的碳酸盐, 各振动峰强度在 20 min 后保持稳定, 说明反应达到平衡; 图 5(b) 为在 30 min 时刻处在原有反应气氛中加入水汽(RH 70%), 检测结果显示水汽引入后甲酸盐物种的振动峰显著变强, 说明环境水汽有利于中间产物甲酸的形成, 继而促进了甲醛的快速催化氧化。

2.4 实验探讨水的作用

为了进一步探讨水汽(湿度)对 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 活性的影响, 通过调控反应条件进行了室温下甲醛催化氧化实验, 结果见图 6。阶段一(step 1)时干燥的反应气体不经过催化反应器, 排出的甲醛浓度稳定为

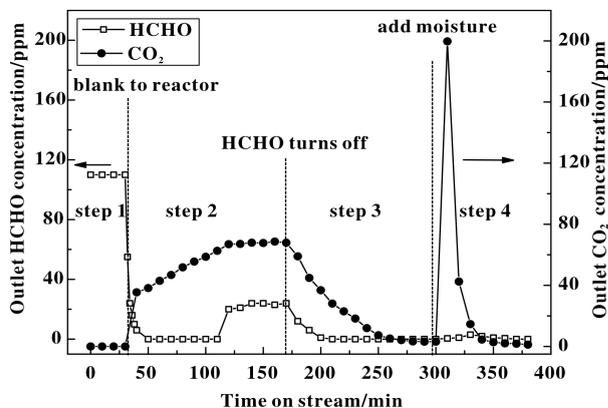


图 6 测试过程中排出的 HCHO 和 CO_2 浓度变化

Fig. 6 Outlet concentration of HCHO and CO_2 during the test

110 ppm; 阶段二(step 2)时接通反应器, 催化剂对甲醛进行吸附和无水汽条件下的催化反应, CO_2 浓度增加并稳定在 70 ppm, 对应催化效率为 60%; 阶段三(step 3)下关闭甲醛, 用 100 mL/min 21% vol O_2/N_2 对催化剂吹脱, CO_2 和甲醛的浓度减少到 0; 阶段四(step 4)在反应中引入水汽, 检测到大量的 CO_2 释放. 这一实验结果表明水汽有利于 CO_2 形成或脱附。

为了进一步考察水汽对催化剂室温下 CO_2 吸附特性的影响, 进行了如图 7 所示的实验. 阶段一(step 1)下, 100 mL/min 110 ppm vol CO_2/N_2 不

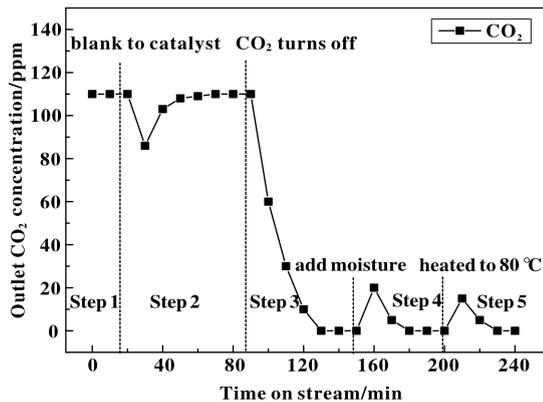


图 7 测试过程排出的 CO_2 浓度变化

Fig. 7 Outlet CO_2 concentration during the test

经过催化反应器而通过色谱排出; 阶段二(step 2)接通反应器, 催化剂吸附 CO_2 至达到饱和; 阶段三(step 3)时关闭 CO_2 , 用 100 mL/min N_2 对催化剂吹脱至 CO_2 浓度为 0; 阶段四(step 4)下引入水汽, 引起少量 CO_2 的释放; 阶段五(step 5)对反应器加热至 80 $^{\circ}\text{C}$, 出现少量 CO_2 的释放. 实验表明, 催化剂对 CO_2 的吸附能力并不强, 因此可知图 6 中阶段四(step 4)脱出的大量 CO_2 在引入水汽前尚未生成, 说明水汽的作用在于促进了于中间产物矿化为 CO_2 并脱出。

3 结论

3.1 采用共沉淀法制备了 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂, 在室温下具有较高的甲醛催化氧化性能; 室内环境湿度水平的水汽能显著提高其催化活性, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 达到了 95% 以上的甲醛去除效率(RH 50%, GHSV 80 000 h^{-1}) 和 100% 的 CO_2 选择性, 活性持续 20 h 以上未见降低。

3.2 原位红外(*In situ* DRIFTS)结果表明, 甲醛室温催化氧化过程中, 甲酸盐和二氧亚甲基(DOM)是主要的中间物种, 水汽的引入有利于促进甲酸盐的生成; 通过调控反应条件获得的测试结果表明反应气氛中水汽的引入有利于中间产物矿化为 CO_2 并脱出。

参考文献:

- [1] Nie L, Yu J, Jaroniec M, *et al.* Room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde on catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(11): 3649-3669.
- [2] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in

- the indoor environment [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(4): 2536–2572.
- [3] Yu J, Li X, Xu Z, *et al.* NaOH-modified ceramic honeycomb with enhanced formaldehyde adsorption and removal performance [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, **47**(17): 9928–9933.
- [4] Liang W J, Li J, Li J X, *et al.* Formaldehyde removal from gas streams by means of NaNO₂ dielectric barrier discharge plasma [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **175**(1): 1090–1095.
- [5] a. Yu J, Wang S, Low J, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(39): 16883–16890.
b. Wu Chun-hong(吴春红), Fang Yan-fen(方艳芬), Zhao Ping(赵萍), *et al.* Preparation of Ag-BiVO₄ composite and its photocatalytic oxidation mechanism(Ag-BiVO₄ 复合光催化剂的制备及其可见光光催化机理的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 369–381.
c. Zhang Jian-qi(张剑琦), Li Li(李莉), Liu Di(柳迪), *et al.* Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO₂-TiO₂ and its photocatalytic degradation of organic pollutants under multiple modes 3DOM(TiO₂-ZrO₂ 复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 348–358.
d. Ma Lin(马琳), Kang Xiao-xue(康晓雪), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* Preparation of Fe, P Co-doped Graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 359–368.
- [6] Seco R, Penuelas J, Filella I. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**(12): 2477–2499.
- [7] Zhang C, Liu F, Zhai Y, *et al.* Alkali-metal-promoted Pt/TiO₂ opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2012, **51**(38): 9628–9632.
- [8] a. Xie X, Li Y, Liu Z Q, *et al.* Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods [J]. *Nature*, 2009, **458**(7239): 746–749.
b. Xu Yao(徐尧), Zou Gu-chu(邹谷初), Wang Shu-jie(王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of LiCoO₂ for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 LiCoO₂ 及其同时催化去除碳烟和 NO_x 性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 52–59.
- c. Tang Fu-shun(唐富顺), Zhao Hui(赵辉), Liu Jin(刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles 担载型 Co/SM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能 [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 256–265.
- d. Wu Cang-cang(吴藏藏), Zhang Hai-jie(张海杰), Wang Jian(王建), *et al.* Catalytic decomposition of N₂O over Mn_xCo_{2.5-x}Al_{0.5}O₄ ternary spinel oxides (Mn_xCo_{2.5-x}Al_{0.5}O₄ 尖晶石型三元复合氧化物催化分解 N₂O) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 131–139.
- [9] Jansson J, Palmqvist A E C, Fridell E, *et al.* On the catalytic activity of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation [J]. *J Catal*, 2002, **211**(2): 387–397.
- [10] Bai B, Arandiyani H, Li J. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃O₄, 2D-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2013, **142/143**: 677–683.
- [11] Wang Z, Wang W, Zhang L, *et al.* Surface oxygen vacancies on Co₃O₄ mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(11): 3845–3853.
- [12] Fan Z, Zhang Z, Fang W, *et al.* Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co₃O₄ catalysts prepared using various precipitants [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(6): 947–954.
- [13] Zhang Jiang-hao(张江浩), Wang Ya-fei(王亚飞), Zhang Chang-bin(张长斌), *et al.* Effect of the loading process to the catalytic activity of Ag/Co₃O₄ for formaldehyde complete oxidation (负载方式对 Ag/Co₃O₄ 催化剂催化氧化甲醛活性的影响) [J]. *Chem Ind Eng* (化学工业与工程), 2015, **32**(3): 68–73.
- [14] a. Bamwenda G R, Tsubota S, Nakamura T, *et al.* The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation [J]. *Catal Lett*, 1997, **44**(1/2): 83–87.
b. Zhu Lin-hua(祝琳华), Li Feng-long(李奉隆), Si Tian(司甜), *et al.* Preparation of layered clay-supported gold catalysts and catalytic activity for CO oxidation at room temperature(层状粘土负载的金催化剂制备及其常温催化氧化活性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 46–53.

- c. Liao Wei-ping (廖卫平), Li Yang (李扬), Zhao Xing-ling (赵星岭), *et al.* Au Pd/SiO₂ catalyst for selective solvent-free oxidation of toluene by dioxygen (Au Pd/SiO₂ 催化剂用于无溶剂条件下分子氧液相氧化甲苯) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30** (4): 338-345.
- [15] Li H F, Zhang N, Chen P, *et al.* High surface area Au/CeO₂ catalysts for low temperature formaldehyde oxidation [J]. *Appl Catal B*, 2011, **110**: 279-285.
- [16] Chen B, Zhu X, Crocker M, *et al.* Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ -Al₂O₃ supported Au catalyst [J]. *Catal Commun*, 2013, **42**: 93-97.
- [17] Ma C, Wang D, Xue W, *et al.* Investigation of formaldehyde oxidation over Co₃O₄-CeO₂ and Au/Co₃O₄-CeO₂ catalysts at room temperature; effective removal and determination of reaction mechanism [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, **45**(8): 3628-3634.
- [18] Chen B B, Shi C, Crocker M, *et al.* Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2013, **132**: 245-255.
- [19] Huang H, Ye X, Huang H, *et al.* Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO₂ catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor [J]. *Chem Eng J*, 2013, **230**: 73-79.
- [20] Wang J, Zhang P, Li J, *et al.* Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide; Effect of water [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, **49** (20): 12372-12379.
- [21] Yang You-ping (杨幼平), Liu Ren-sheng (刘人生), Huang Ke-long (黄可龙), *et al.* Preparation and characterization of Co₃O₄ by thermal decomposition from Co₂(OH)₂CO₃ (碱式碳酸钴热分解制备四氧化三钴及其表征) [J]. *J Cent South Univ* (中南大学学报(自然科学版)), 2008, **39**(1): 108-111.
- [22] Ye Chu (叶矗), Du Feng (杜凤), Qi Ping (齐平), *et al.* Preparation and characterization of Co₃O₄ by thermal decomposition from Co₂(OH)₂CO₃ (碱式碳酸钴热分解制备四氧化三钴及其表征) [J]. *J Cent South Univ* (中南大学学报(自然科学版)), 2008, **39**(1): 108-111.
- [23] Xu Q, Lei W, Li X, *et al.* Efficient removal of formaldehyde by nanosized gold on well-defined CeO₂ nanorods at room temperature [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, **48** (16): 9702-9708.
- [24] Zhe D, Ming F, Xiu-Feng XU. Catalytic decomposition of N₂O over Au/Co₃O₄ and Au/ZnCo₂O₄ catalysts [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(10): 1234-1240.
- [25] Amri A, Duan X F, Yin C Y, *et al.* Solar absorptance of copper-cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: optimization and synchrotron radiation XPS studies [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **275**: 127-135.
- [26] Dupin J C, Gonbeau D, Benqlilou-Moudden H, *et al.* XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **384**(1): 23-32.
- [27] Chen Meng (陈猛), Li Yi-zhuo (李一焯), Fan Zeyun (范泽云), *et al.* Simultaneous removal of ozone and formaldehyde in indoor air by cobalt-manganese oxide catalysts (钴锰复合金属氧化物同时去除室内甲醛和低浓度臭氧) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 545-552.
- [28] Arundel A V, Sterling E M, Biggin J H, *et al.* Indirect health effects of relative humidity in indoor environments [J]. *Environ Health Perspect*, 1986, **65**: 351.
- [29] McIntyre D A. Response to atmospheric humidity at comfortable air temperature; a comparison of three experiments [J]. *Ann Occup Hyg*, 1978, **21**(2): 177-190.

Influence of Environmental Humidity on Au/Co₃O₄ Catalytic property for Formaldehyde Oxidation at Room Temperature

WU Zhi-jian, FAN Ze-yun, YAO Xin, ZHANG Zhi-xiang, SHANGGUAN Wen-feng*

(Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: Au/Co₃O₄ catalyst was prepared by co-precipitation method and applied in the catalytic oxidation of formaldehyde. Au-loading significantly reduced the temperature of formaldehyde oxidation, and 60% of formaldehyde were removed at room temperature (25 °C, RH 0%, GHSV 80 000 h⁻¹) with 100% CO₂ selectivity. When moisture was introduced, over 95% of formaldehyde were oxidized with 100% CO₂ selectivity (25 °C, RH 50%, GHSV 80 000 h⁻¹), and no activity decrease was observed for more than 20 h. XPS results revealed that Au loaded on Co₃O₄ was mainly metallic, and its introduction increased surface Oads/Olatt ratio. *In situ* DRIFTS results indicated that formate and dioxyethylene (DOM) were the main intermediates, and the presence of moisture accelerated the formation of the formate species. The results obtained by regulating the reaction conditions revealed that moisture facilitated formaldehyde oxidation and products dissociation.

Key words: Au/Co₃O₄; formaldehyde; catalytic oxidation; room temperature; humidity