文章编号: 1001-3555(2019)04-0355-08

# 沉淀剂和 Ag 含量变化对甲醛降解性能的影响

张可欣<sup>1</sup>,唐 形<sup>2</sup>,李粉吉<sup>1</sup>,夏福婷<sup>1,3\*</sup>,贾丽娟<sup>1</sup>,张秋林<sup>2</sup>
(1.云南民族大学云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室,云南昆明 650500;
2.昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明 650093;
3.昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,云南昆明 650093)

**摘要:**采用不同沉淀剂制备 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合金属氧化物载体,通过浸渍负载不同含量 Ag 获得 Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催 化剂.借助氮气物理吸附、XRD、Raman 和 H<sub>2</sub>-TPR 等手段研究了催化剂的物理化学性质.结果表明:当 WHSV = 30 000 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>时,催化剂能表现出良好的催化氧化甲醛性能,在≤90 ℃时实现甲醛的完全转化. 草酸沉淀 能有效降低 Ce-Co 氧化物的结晶度,使得 Co<sup>2+</sup>含量增加,提供更多的氧空位,促进了氧分子的活化与迁移,从而 提高了催化活性.随着 Ag 含量增加,使得由草酸沉淀制备的 Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的活性增强,且金属与载体间 的相互作用也增强,当 Ag 负载量为 1%(重量百分比)时活性最佳.

关键词:甲醛:复合金属氧化物:银负载;共沉淀

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

甲醛是室内空气主要污染物之一,对人体健康 危害巨大<sup>[1-4]</sup>.甲醛作为室内最典型的 VOCs(挥发 性有机物)<sup>[5-6]</sup>,因其强刺激性、毒性和致癌作用引 起广泛关注.而在众多去除甲醛的方法中,催化氧 化是最有效的去除方法.催化氧化甲醛的催化剂分 为贵金属和非贵金属催化剂,而贵金属催化剂具有 良好的低温活性<sup>[7-8]</sup>.但是,贵金属因资源匮乏、价 格昂贵的缺陷,难以广泛商用.

与 Pt、Pd 和 Rh 基催化剂相比, Ag 基催化剂由 于兼具贵金属低温高活性和价格成本低的优点而备 受关注<sup>[9-13]</sup>,且在 VOCs 催化氧化中显示出优异的 活性.Qu 等<sup>[14]</sup>研究了不同 Ag 物种的形成及其对 NH<sub>3</sub>-SCO 性能的影响,并提出了 Ag 物种和 NH<sub>3</sub>-SCO 性能的关系模型.储伟等<sup>[15]</sup>探究了 4 种载体、 银含量及焙烧温度对银基催化剂催化丙烯选择还原 NO 的反应性能的影响,结果表明 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂 具有较好的催化性能.通常情况,沉淀过程中沉淀 剂的选取对催化剂最终的电子价态和表面氧含量存 在影响<sup>[16]</sup>.Chen 等<sup>[17]</sup>通过沉淀法制备两种 Au/CeO<sub>2</sub>催化剂,分别采用尿素和氢氧化钠作为沉 淀剂得到 Au/CeO<sub>2</sub>(DPU)和 Au/CeO<sub>2</sub>(DPN).由于 Au-CeO<sub>2</sub>强相互作用产生的活性表面氧物质含量增加,Au/CeO<sub>2</sub>(DPU)催化剂的活性高于 DPN 催化剂,室温下甲醛转化为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 的转化率为100%.另外,Peng 等<sup>[18]</sup>研究表明,活性组分的负载含量也对催化剂整体活性具有显著影响,Pt/TiO<sub>2</sub>表面适量的 Pt 物种能够更好的分散暴露更多的活性位点.

综上所述,为进一步探究甲醛低温催化氧化方 面的应用,考察了不同沉淀剂和 Ag 含量变化对甲 醛降解性能的影响,通过不同的表征手段以及活性 测试评价来研究催化剂的结构和理化性质.

## 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

不同沉淀剂制备  $CeO_2-Co_3O_4$ 载体:采用共沉淀 法制备  $CeO_2-Co_3O_4$ 载体.以六水硝酸铈( $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )和六水硝酸钴( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )为前驱体 源,共称取 5 份 20 mmol  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,将其按物质的量比Ce:Co为 1:19分别溶解于去离子水中.选用不同沉淀剂, 包括 KHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和

收稿日期: 2019-07-10; 修回日期: 2019-07-23.

基金项目: 国家自然科学基金(21567030,11447191) (The National Natural Science Foundation of China(21567030,11447191).

**作者简介:**张可欣(1996-),女,硕士研究生. 主要研究方向:催化反应的理论及实验研究(Zhang Ke-xin(1996-), female, Master degree candidate. Main research direction: theoretical and experimental research of catalytic reaction).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: xiafuting@163.com.

草酸,将适量 1 mol/L 不同沉淀剂分别缓慢滴加至 上述溶液中,(Ce+Co)/沉淀剂物质的量比为 1:3. 于室温剧烈搅拌 1 h,静置 2 h,过滤、水洗数次, 80 ℃干燥过夜,并在 450 ℃ 焙烧 4 h.分别标记为 CeCo-K、CeCo-Na、CeCo-NH<sub>4</sub>、CeCo-NH<sub>3</sub>、CeCo-OA.

采用过量浸渍法制备不同 Ag 负载含量的 Ag/ CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,分别称取 1 g 制得的 CeCo-OA 于化学计量的 AgNO<sub>3</sub>溶液中于 60 ℃搅拌蒸干.所 得固体 80 ℃过夜干燥后放入马弗炉内,350 ℃焙烧 3 h. Ag 的理论负载量分别为:0.1%、0.25%、 0.5%、1%、2%、4% (重量百分比).所得样品粉末 分别标记为 0.1Ag/CeCo、0.25Ag/CeCo、0.5Ag/Ce-Co、1Ag/CeCo、2Ag/CeCo、4Ag/CeCo.

### 1.2 催化剂的表征

XRD 可用于分析样品中的物种和存在形式, 仪 器为德国布鲁克的 Bruker D8 Advance, 以 6°/min, 在 10°~80°进行扫描. 其入射光源为 Cu 靶, 步长 0.02°, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA.

氮气吸-脱附可测定样品的织构性质, 仪器为 美国 Micromeritics 公司的 TriStar II 3020 型物理吸附 仪. 样品在 200 ℃和真空的条件下进行 3 h 的预处 理, 以 N<sub>2</sub>为吸附质在-196 ℃下进行测量. 然后计 算比表面积、孔容和平均孔径.

拉曼光谱测试用 Renishaw inVia Reflex 2000 型 激光显微拉曼光谱仪进行测试. 在测试前,使用硅 晶片对拉曼光谱在 520.5 cm<sup>-1</sup>处进行校准. 以 Ar 为 激发光源,其波长为 532 nm. 在室温下,2100~800 cm<sup>-1</sup>区间测试.

氢气程序升温还原( $H_2$ -TPR)是在内径为4 mm 固定床微型石英管反应器内进行的,其检测器为 TCD. 首先称取 30 mg 的样品,在 N<sub>2</sub>的气体流量为 30 mL/min 条件下升温至 300 ℃并保持 40 min,然 后降至室温,在 30 mL/min H<sub>2</sub>/Ar ( $H_2$ =5%)的气 流下升温至 850 ℃.

原位漫反射傅立叶变换红外(In-situ DRIFTS) 的测试仪器是 Harrick Scientific 漫反射附件的 Nicolet iS 50 红外光谱仪. 在进行实验前,将样品放到反 应池中(含有 ZnSe 窗片),且在  $N_2$ 气流为 100 mL/ min 和温度为 200 ℃的条件下吹扫 60 min,待其降 至室温. 升温至 70 ℃时,首先通入 HCHO 和  $N_2$ 吸 附 30 min,然后  $N_2$ 吹扫 15 min,最后通入  $O_2$ 和  $N_2$ 来进行反应并采集谱图.

#### 1.3 活性测试评价

催化剂活性测试装置为固定床石英管(i.d.=6 mm).使用氮气鼓泡 37%甲醛溶液产生 HCHO 和 N<sub>2</sub>的混合气体,混合气总流量为 100 mL/min,催化 剂用量则为 200 mg.在测试前,将催化剂于 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>氛围下以及温度为 150 ℃时还原1h,稳定性 测试的气体组分为:0.2%HCHO+20%O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>,混合 气总流量为 100 mL/min,在 80 ℃下进行连续反应,时长为 30 h.最后,将反应后的气体通到 9780 型气 相色谱(含有 TCD 和 FID 检测器且安装甲烷化炉, 色谱柱采用填充柱)中分析,其进样方式通过六通 阀进样.HCHO 的转化率用 CO<sub>2</sub>的产率评估.

$$X_{\rm HCH0}(\%) = \frac{\left[ CO_2 \right]_{\rm out}}{\left[ HCHO \right]_{\rm in}} \times 100\%$$
(1)

式中,  $[CO_2]_{out}$  为产物中  $CO_2$  的体积分数,  $[HCHO]_{in}$ 为进气中 HCHO 的体积分数.

# 2 结果与讨论

### 2.1 活性测试

如图1所示,对于不同沉淀剂制备的催化剂, 其甲醛催化氧化性能存在明显差异.各催化剂在



图 1 不同沉淀剂制备的各催化剂上甲醛催化氧化性能 Fig.1 The HCHO catalytic performance on the various catalysts prepared with different precipitants

WHSV = 30 000 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>时的 T<sub>90</sub>高低依次为: Ag/CeCo-NH<sub>4</sub> > Ag/CeCo-K > Ag/CeCo-NH<sub>3</sub> > Ag/ CeCo-Na > Ag/CeCo-OA. 总体而言,所有催化剂均 能在 ≤ 90 ℃时达到 100%甲醛去除率.此外,所有 催化剂在甲醛催化转化温度下反应产物中未检测到 CO,表明所有催化剂表面无 CO 生成.显然,在 80 ℃时 Ag/CeCo-OA 和 Ag/CeCo-Na 催化剂上甲醛 100%氧化成 CO<sub>2</sub>,因此这两种催化剂具有在这项研 究中的优异的催化性能.相对而言,Ag/CeCo-OA 在低温段各温度点的活性都略优于 Ag/CeCo-Na.总体来讲,在甲醛催化氧化反应中 Ag/CeCo-OA 显示出最优的低温活性,说明草酸沉淀剂对催化剂活性影响明显.

为进一步明确 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物载体表 面浸渍Ag的最优负载量,图2列举了一系列不同





Ag 含量的 Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂用于甲醛催化氧 化的低温活性结果.由图 2 可知,系列催化剂均显 示出较好的低温催化性能,其中,0.1Ag/CeCo在 100 ℃便实现甲醛的完全转化,CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合金 属氧化物能够在 120 ℃达到 100%甲醛转化,痕量 的 Ag 物种加入能明显提高其催化性能,并直接作 为活性位点参与到甲醛催化氧化反应过程中.当 Ag 负载量<1%(重量百分比)时,甲醛的催化氧化性能 随 Ag 含量的增加而提高.1Ag/CeCo,2Ag/CeCo和 4Ag/CeCo都能够在 80 ℃达到甲醛的完全降解,但 是,3 种催化剂在低温段的催化活性增长趋势一 致,差异甚小.因此,选取 1Ag/CeCo 催化剂作为催 化氧化甲醛的最佳催化剂.

#### 2.2 XRD 分析

经不同沉淀剂制备的各催化剂 XRD 图谱见图 3. 所有样品中位于 28.5°、33.0°、47.6°、56.2°、 69.5°、76.9°和 79.0°处较弱的衍射峰分别归属于具 有立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub>(PDF#43-1002)的(111)、 (200)、(220)、(311)(400)、(331)和(420)晶面. 而在 19.0°、31.2°、36.8°、38.7°、44.9°、55.5°、 59.3°和 65.2°处的特征衍射峰分别对应具有尖晶石 结构的 Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub>(PDF #42-1467)的(111)、(220)、



(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)晶 面.随着沉淀剂的变化,所对应的 CeO<sub>2</sub>和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>衍 射峰强度逐渐变弱,表明其结晶度逐渐降低,对应 缺陷相继增多,有利于催化活性增强.其中,Ag/ CeCo-OA 催化剂中 CeO<sub>2</sub>和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰强度最 弱,说明其对应的缺陷最多,有利于催化氧化甲 醛,这与活性测试结果一致.相比之下,Ag/CeCo-K 和 Ag/CeCo-NH<sub>4</sub>催化剂对应的衍射峰强度略微增 强,表明其对应的结晶度较高,对应的结构缺陷 少,不利于甲醛的催化降解.另外,所有样品中均 未发现明显关于 Ag 物种的相关衍射峰,说明通过 过量浸渍法负载的活性组分 Ag 均匀分散于 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>载体上.



不同 Ag 负载含量催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示,所有样品在图例衍射角度范围内存在相同衍射

第33卷

峰,分别属于 CeO,立方萤石结构和 Co,O4尖晶石结 构. 其中, 分属于 CeO, 立方萤石结构对应衍射峰强 度相对较弱,这归因于其在整体占比中含量较小 (Co/Ce=19). 相比之下, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对应的衍射峰更明 显,说明其相应的结晶度较高.然而,不同 Ag 含量 的 Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂其组分结晶度有所不同. 随着 Ag 含量的增加对应的 CeO,和 Co,O4 衍射峰强 度逐渐变弱,表明其结晶度逐渐降低,对应缺陷增 多. 说明 Ag 物种与 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物载体存 在强烈的相互作用.其中, 1Ag/CeCo 催化剂中 CeO,和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰强度最弱,说明其对应的缺 陷最多,有利于催化活性增强.随着 Ag 含量进一步 增多,催化剂的结晶度再次增强,活性也未出现明 显提高,说明结构缺陷对催化活性有积极的影响. 但是, 2Ag/CeCo和4Ag/CeCo催化剂也显示出与 1Ag/CeCo催化剂相当的催化性能,可能是因为 Ag 含量的增加促使对应活性位点的增多. 除此之外, 所有样品中也未发现关于 Ag 物种的衍射峰, 说明 Ag 物种能够高度分散于 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物载 体表面.

#### 2.3 BET 分析

358

由图5可知,所有样品显示出典型的IV类等



Fig.5  $\rm N_2$  adsorption-desorption isotherms of the various catalysts prepared with different precipitants

温线、H4型滞回环,表明所有材料均是介孔结构, 且不同沉淀剂制备的 Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂对应的 氮气吸附量不同,说明制备过程中沉淀剂的选择对 其织构性质影响显著.根据表1数据结果显示,不 同沉淀剂制备的催化剂其织构性质差异明显,然而 比表面积和孔容、孔径之间没有明显关联.总体来 说,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>类沉淀剂制得的催化剂比表面积更大,

表 1 不同沉淀剂制备的各催化剂的孔结构参数					
Table 1 Pore structural parameters of various catalysts prepared with different	precipitants				

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size /nm
Ag/CeCo-K	68.84	0.309	15.4
Ag/CeCo-Na	64.77	0.303	16.7
$Ag/CeCo-NH_4$	74.48	0.296	14.3
Ag/CeCo-NH <sub>3</sub>	47.92	0.227	16.3
Ag/CeCo-OA	35.88	0.148	16.7

OH<sup>-</sup>次之,  $C_2O_4^{2-}$ 最小. 其中,由HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>沉淀得到的 催化剂中 Ag/CeCo-K和 Ag/CeCo-Na 对应的比表面 积相比 Ag/CeCo-NH<sub>4</sub>更小,可能是由残留的 K、Na 物质填充了微孔,导致比表面积下降,孔体积变 大<sup>[19]</sup>. 结合活性测试结果,平均孔径大小与其活性 测试结果一致: Ag/CeCo-OA  $\geq$  Ag/CeCo-Na > Ag/ CeCo-NH<sub>3</sub>> Ag/CeCo-K > Ag/CeCo-NH<sub>4</sub>.

不同 Ag 负载含量的催化剂织构性质差异通过 氮气吸脱附实验测试,实验结果如图 6 所示,所有 样品的氮气吸脱附曲线显示出 IV 类等温线和 H4 型滞回环,典型的介孔结构.由图 6 可知,各样品 的氮气吸脱附曲线趋势一致,且未观测出明显差



异,表明 Ag 负载含量对其织构性质影响较小,且 Ag 的加入对 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物载体的影响也

较小.根据表 2 中各催化剂的孔结构参数不难发现,不同Ag含量对催化剂的表面积、孔体积及平

Table 2 Pore structural parameters of various catalysts prepared with different Ag contents			
Sample	$S_{\rm BET}/({ m m}^2\cdot{ m g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size / nm
0.1Ag/CeCo-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	27.27	0.146	17.5
0.25Ag/CeCo-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26.36	0.144	18.1
0.5Ag/CeCo-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28.42	0.153	17.4
1Ag/CeCo-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35.88	0.148	16.7
2Ag/CeCo-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26.67	0.156	18.1

0.155

26.62

表 2 不同 Ag 含量的各催化剂的孔结构参数

均孔径有一定的影响,使其在最终测试结果中显示 出细微的差别.其中,比表面积随着 Ag 负载含量的 增加而增加,1%(重量百分比)Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>比 表面积最大,Ag 含量进一步增加后比表面积下降, 说明不同金属负载量的分散呈火山型,1%(重量百 分比)Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>显示出最高的分散度,其对 应的金属颗粒应该是最小的.相比之下,孔体积和 孔径随 Ag 含量变化无明显规律可循.根据活性测 试结果可以推测催化性能与Ag 颗粒的分散度有关.

### 2.4 Raman 分析

4Ag/CeCo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

不同沉淀剂制备的各催化剂拉曼光谱如图 7 所示, Ag 物种的衍射峰均未从催化剂中观测到, 说明 经不同沉淀剂制备的催化剂中 Ag 物种无明显的拉曼散射信号. 所有催化剂均显示出对应 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>尖晶石结构的伸缩振动峰. 其中, 186和669 cm<sup>-1</sup>波数附





近的散射峰分别对应于 Co<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>和 Co<sup>3+</sup>-O<sup>2-[20]</sup>. 通 常, Co<sup>2+</sup>填充 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的四面体位置, 而 Co<sup>3+</sup>则填充 八面体位置. 根据图 7 可知, 经不同沉淀剂制备的 样品其 Raman 峰位置, 尤其是八面体位置(CoO<sub>6</sub>), 存在不同程度的偏移.其中,经 HCO, 沉淀制备的 3种催化剂, Ag/CeCo-Na 对应的拉曼光谱向高波数 偏移.由于其光子限制效应,拉曼带的蓝移可归因 于表面氧空位<sup>[21]</sup>,氧空位的存在可以有效改善氧 分子的流动性且更容易形成活性氧物种,从而进一 步提高催化性能.相比之下, Ag/CeCo-OA 和 Ag/ CeCo-NH<sub>3</sub>的拉曼光谱也存在类似的蓝移, Ag/Ce-Co-OA 蓝移程度较明显, 表面氧空位最多. 催化剂 对应的偏移程度与活性测试结果一致,表明不同沉 淀剂在制备过程中对 Ce、Co 前驱体作用机制有所 区别,导致相应的结构无序度和残留应力的差异, 进而导致相应的活性差异.

18.4

为了进一步探究不同负载 Ag 含量对催化剂结 构影响, Raman 光谱实验进一步开展, 其测试结果 如图 8 所示.在 100~800 cm<sup>-1</sup>范围内, 检测出明显 分别属于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>四面体位置振动和八面体位置振动 的 F2g 和 Eg 模式.所有样品中仍未发现 Ag 的散射 峰,说明其高度分散或难以检测.Ag/CeCo-OA 由于 少量 Ce 的加入,位于 689 cm<sup>-1</sup>处的峰位置出现红 移,而根据图 8 不难发现,随着 Ag 含量的增加检 测到 A1g 伸缩振动峰朝较高波数偏移,说明 Ag 物 种与载体之间存在强相互作用力,且随含量的增加 而增加.另一方面,观测到随着 Ag 含量的增加, A1g 相应的半峰宽轻微增加,特别是对于 1Ag/Ce-Co,该现象与高度缺陷结构的形成有关,这可能有



利于将吸附的氧分子活化为活性氧物种<sup>[22]</sup>.随着Ag含量的进一步增加,2Ag/CeCo和4Ag/CeCo催化剂中A1g的半峰宽不再继续减小,与1Ag/CeCo相比反而出现轻微增加.因此,1Ag/CeCo显示出最优异的催化活性.

### 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

不同沉淀剂制备的催化剂还原性能均通过氢气 程序升温还原(H,-TPR)实验测试,如图9所示.样





品在测试温度范围内主要有两个还原峰,分别对应 于  $Co_3O_4$ 的分步还原. 低温段的还原峰代表  $Co^{3+}$ 到  $Co^{2+}$ 的还原,形成 CoO 中间体,高温段的还原峰则 代表  $Co^{2+}$ 到  $Co^0$ 的还原. 根据文献可知,与纯  $Co_3O_4$ 相比,图例中各样品的还原峰均向低温偏移<sup>[23]</sup>,表 明 CeO<sub>2</sub>和 Ag 物种的存在有利于  $Co_3O_4$ 的还原,提 高了催化剂的氧化还原性能.但是,经不同沉淀剂 制备的催化剂氧化还原性能存在一定差异,即 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物载体间二元金属之间相互作 用力强弱不同.

不同 Ag 负载量催化剂的氧化还原性能的 H<sub>2</sub>-TPR 实验结果如图10所示. 位于210 ℃ 附近低温



段的宽还原峰归属于 Ag<sup>+</sup>还原为 Ag 的 H<sub>2</sub>消耗,而 位于 301 ℃ 附近还原峰则属于 Co<sup>2+</sup>到 Co<sup>0</sup>的 H<sub>2</sub>消 耗.催化剂的还原温度随着 Ag 含量的增加向低温 偏移,表明 Ag 的加入有助于催化剂的氧化还原性 能的提高.所以,1Ag/CeCo 形成更多的缺陷结构, 更有利于催化活性.

## 3 结论

通过共沉淀法制备了一系列利用不同沉淀剂合 成的 Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂.研究表明,所有催化 剂 对甲醛氧化降解都表现出优异的催化性能, WHSV = 30 000 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>时,均能在≤90 ℃实 现甲醛的完全净化,其 T<sub>90</sub>顺序为: Ag/CeCo-OA < Ag/CeCo-Na < Ag/CeCo-NH<sub>3</sub> < Ag/CeCo-K < Ag/ CeCo-NH<sub>4</sub>.表征结果发现,草酸沉淀降低了 Ce-Co 氧化物的结晶度, Co<sup>2+</sup>含量增加,能够提供更多的 氧空位,进而促进氧分子的活化与迁移,有利于提 高催化活性.

此外, 通过过量浸渍法于草酸沉淀制得的 CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>载体上负载不同Ag含量(0.1%~4%(重 量百分比))的Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,实验结果发 现,当Ag负载量仅为0.1%(重量百分比)时,能够 在 100 ℃实现甲醛的完全去除.其催化效果优于目前大部分负载型 Ag 基催化剂,且贵金属负载含量极低.研究表明,Ag 负载量小于 1%(重量百分比)时,活性与负载量成正比关系,Ag 负载量大于 1%(重量百分比)并无明显变化,在 80 ℃下甲醛的转化率为 100%.

### 参考文献:

- [1] Zhang Yi(张溢), Shi Ji(石琎), Zhang Zhi-xiang(张志翔), et al. Study on simultaneous removal of formaldehyde and ozone by manganeae oxygen octahedral molecular sieve at room temperature (锰氧八面体分子筛室温 同时去除甲醛和臭氧的性能研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2019, 33(3): 1-8.
- [2] Hu Bing(胡兵), Zhang Xu-yi(张徐毅), Guo Peng-fei (郭鹏飞), et al. Research progress on detection methods of trace formaldehyde in food packaging materials(食品 包装材料中微量甲醛检测方法的研究进展)[J]. Light Indus Technol(轻工科技), 2019, 35(7): 25-26.
- [3] Xu Kuang-liang(徐匡亮), Yan Zhao-xiong(严朝雄), Jin Mei(晋梅), et al. Catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature over Pt/CuO catalyst prepared from different (不同前驱体制备的 Pt/CuO 室温催化氧 化甲醛性能的研究)[J]. J Huanggang Normal Univer (黄冈师范学院学报), 2019, **39**(3): 52-56.
- [4] Che Xiao-li(车晓莉). Progress in catalytic combustion catalyst of formaldehyde(甲醛催化燃烧催化剂研究进 展)[J]. Shandong Chem Indus(山东化工), 2018, 47 (19): 64-66.
- [5] Gao Han(高寒), Dong Yan-chun(董艳春), Zhou Shuyuan(周术元). Catalytic combustion of volatile organic compounds by noble metals catalysts(贵金属催化剂催化 燃烧挥发性有机物(VOCs)的研究进展)[J]. Environ Engineer(环境工程), 2019, 37(3): 136-141.
- [6] Zeng Jun-lin(曾俊淋), Liu Xiao-long(刘雪龙), Wang Jian(王健), et al. Advances in noble metal catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds(贵金属 催化剂对 VOCs 催化氧化的研究进展)[J]. Environ Engineer (环境工程), 2015, 33(11): 72-77.
- [7] Han Shuai(韩帅), He Yong-jun(贺拥军), Liang Yaodong(梁耀东). The lastest research in removal of formaldehyde by catalytic oxidation(催化氧化法去除甲醛最 新研究进展)[J]. Appl Chem Indus(应用化工), 2018, 47(5): 1019-1022.
- [8] Zhang Chang-bin(张长斌), He Hong(贺泓), Wang Lian(王莲), *et al.* Review of noble metal catalysts for

the oxidation of formaldehyde and air purification in indoor environment at room temperature(负载型贵金属催 化剂用于室温催化氧化甲醛和室内空气净化)[J]. *Chin Sci Bull*(科学通报), 2009, **54**(3): 278-286.

- [9] Gao Ming-ming(高明明), Zhao Huan-juan(赵欢娟), Mu Bo(牟博), et al. Study of noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at low temperature(负载型 贵金属低温催化氧化甲醛催化剂的研究)[J]. Chem Engineer(China)(化学工程), 2019, 47(2): 18-24.
- [10] Chen Can-chang(陈参昌). Study on catalytic oxidation of formaldehyde over silver-based catalysts(甲醛催化氧 化 Ag 基催化剂性能的研究)[D]. Xi'an Shiyou Univ (西安石油大学), 2018.
- [11] Zhang Li(张丽), Liang Qing-man(梁青满), Ning Hong-yu(宁弘宇), et al. Photocatalytic performance of CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite photocatalysts modified by precious metals (Pt, Ag, Ru)(贵金属(Pt, Ag, Ru)负 载修饰 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合光催化剂及其光催化性能)
  [J]. Min Metall Engineer (矿冶工程), 2018, 38(1): 115-118.
- [12] Ma Xiao-kun(马孝坤). Preparation of Pd and Au based precious metal catalysts and their catalytic performance for the electrooxidation of Na BH (Pd、Au 基贵金属催化剂的制备及催化 NaBH<sub>4</sub>电氧化性能的研究)[D]. Harbin Engineer Univer(哈尔滨工程大学), 2018.
- [13] Chen Yang(陈阳), Yang Xiao-yan(杨晓燕), Zhang Peng(张鹏), et al. Noble metal-supported rod-like ZnO photocatalysts with enhanced photocatalytic proformance (贵金属负载的棒状 ZnO 复合光催化剂的制备及其 提升的光催化性能)[J]. Acta Phys -Chim Sin(物理化 学学报), 2017, 33(10): 2082-2091.
- [14] Qu Z , Wang H , Wang S , et al. Role of the support on the behavior of Ag-based catalysts for NH<sub>3</sub> selective catalytic oxidation (NH<sub>3</sub>-SCO) [J]. Appl Surf Sci., 2014, 316(10): 373-379.
- [15] Shi Xin-yu(石新雨), Chu Wei(储伟). Effect of support and Ag loading on the performance of silver-based catalysts for selective catalytic reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(载体及银含量等参数对丙烯选择还原 NO 用银基催化剂性能的影响)[J]. Nat Gas Chem Indus (天然气化工(C1 化学与化工)), 2009, 34(4): 47-52.
- [16] Fan Z Y, Zhang Z X, Fang W J, et al. Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared using various precipitants [J]. Chin J Catal, 2016, 37(6): 947–954.
- [17] Chen B B, Shi C, Crocher M, et al. Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold

catalysts [J]. Appl Catal B, 2013, **132/133**(3): 245-255.

- Peng J, Wang S. Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. *Appl Catal B*, 2007, 73(3/4): 282-291.
- [19] Sun X C, Lin J, Guan H L, et al. Complete oxidation of formaldehyde over TiO<sub>2</sub>, supported subnanometer Rh catalyst at ambient temperature [J]. Appl Catal B, 2018, 226(6): 575-584.
- [20] Lou Y, Ma J, Cao X M, *et al.* Promoting effects of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for CO oxidation: Tuning O<sub>2</sub> activation and CO

adsorption strength simultaneously [J]. ACS Catal, 2014, 4(11): 4143-4152.

- [21] Wang Z, Wang W Z, Zhang L, et al. Surface oxygen vacancies over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature [J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(11): 3845-3853.
- [22] Ren Q M, Feng Z T, Mo S P, *et al.* 1D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 3D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, for catalytic oxidation of toluene [J]. *Catal Today*, 2019, **332**(7): 160–167.
- [23] Fan A Y, Fang W J, Zhang Z X. Highly active rod-like Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub> catalyst for the formaldehyde oxidation reaction
   [J]. Catal Commun, 2018, 103(1): 10-14.

# Effects of Precipitant and Ag Content on Formaldehyde Degradation Properties

ZHANG Ke-xin<sup>1</sup>, TANG Tong<sup>2</sup>, LI Fen-ji<sup>1</sup>, XIA Fu-ting<sup>1,3\*</sup>, JIA Li-juan<sup>1</sup>, ZHANG Qiu-lin<sup>2</sup>

(1. Key laboratory of Resource Clean Conversion in Ethnic Regions, Education Department of Yunnan, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China;

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract**:  $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  composite metal oxide support was prepared with different precipitants, and Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst was obtained by impregnating and loading Ag with different content. The physicochemical properties of the catalyst were studied by means of nitrogen physical adsorption, XRD, Raman and H<sub>2</sub>-TPR. The results show that-when WHSV = 30 000 mL  $\cdot$  g<sup>-1</sup>  $\cdot$  h<sup>-1</sup>, the catalysts could achieve the complete purification of formaldehyde at  $\leq$  90 °C and showed excellent catalytic performance for the oxidative degradation of formaldehyde. Oxalic acid precipitation reduce the crystallinity of Ce-Co oxide, increase the content of Co<sup>2+</sup>, provide more oxygen vacancies, and promotes the activation and migration of oxygen molecules and increase the catalytic activity. With the increase of Ag content, the activity of Ag/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst prepared by oxalic acid precipitation was enhanced, and the interaction between metal and support was also enhanced, and the activity was best when the Ag load was 1% (Weight percentage).

Key words: formaldehyde; mixed metal oxide; silver load; co-precipitation