文章编号：1001-3555(2015)06-0545-08

钴锰复合金属氧化物同时去除室内甲醛和低浓度臭氧

陈　猛，李一倬，范泽云，施建伟，陈铭夏，刘震炎，上官文峰*
（上海交通大学 燃烧与环境技术研究中心，上海 200240）

摘要： 采用原位浸渍法将钴锰复合金属氧化物 Co-MnO_x 负载于堇青石蜂窝陶瓷上，考察了不同制备条件下，该催化剂在室内环境下同时去除甲醛和低浓度臭氧的性能. 结果显示，钴锰摩尔比为 1∶1，煅烧温度为 773 K 时，制备的样品催化活性最高，并且其甲醛去除率受环境湿度的影响不明显. XRD、BET、TEM、EDS、XPS、ICP 等表征手段表明，这种较高的催化活性可能来自于形成的钙钛矿 $CoMnO_3$ 晶相结构以及 Co、Mn 在催化剂中表现出的混合价态. 我们同时利用原位红外技术对反应机理进行了探讨，结果表明：甲酸是甲醛臭氧催化氧化反应的主要中间产物.

关键词： 甲醛；臭氧；催化；钴锰复合金属氧化物
中图分类号： O643.32　　**文献标志码：** A

甲醛作为一种典型的室内空气污染物，主要来源于装修材料所选用的木材制品和油漆涂料. 长期暴露在含有甲醛的室内空气中，会导致咽喉灼痛，皮肤搔痒，记忆力减退，肌体免疫功能下降，甚至诱发癌症[1-2]. 另一方面，臭氧同样是大气环境中一种常见的污染物，当其进入室内，可以引发人体多种呼吸道疾病，并造成人体器官的老化[3-4]. 我国颁布的《室内空气质量标准 GB-T18883-2012》对室内空气环境中的甲醛和臭氧浓度规定的上限分别为 0.1 mg/m^3 和 0.16 mg/m^3，均相当于 75 ppb. 现实环境中常常发生超标现象.

臭氧具有极强的氧化能力，能够在一定程度上将甲醛氧化为二氧化碳和水，然而该反应在室温条件下进行得非常缓慢，因此这两种有害污染物往往会同时存在. 在这种情况下，选择合适的催化剂，促进甲醛和臭氧间的反应，实现两者的同时去除就显得尤为重要.

近年来，臭氧催化氧化 VOCs 的技术引起了研究人员越来越多的关注. 据报道，贵金属材料(Ag，Pd，Pt)通常在臭氧催化氧化反应中表现出较高的活性[5]，但是由于过高的成本，而未得到广泛的应用. 另一些学者发现，过渡金属氧化物能够有效地分解臭氧，并利用该过程中产生的活性物种深度氧化挥发性有机物. 例如：Long 等[6]指出铁、铜、钴、镍、锰等金属氧化物均可以在臭氧环境中催化降解甲苯；Einaga 等[7]以锰氧化物为催化剂，研究了臭氧催化氧化苯的性能. 然而，上述催化反应往往需要较高的反应物浓度或高于室温的条件下才会进行，而室内环境达不到上述条件.

我们[8-9]较早开展了臭氧辅助光催化去除有机污染物的研究，并且最近发现较高浓度的臭氧具有辅助室温无光照条件下催化氧化低浓度甲醛的作用[10]，预示了室温下低浓度臭氧和甲醛同时去除的可能.

以 ZSM-5 分子筛为载体，钴锰复合金属氧化物 Co-MnO_x 为活性组分，采用原位浸渍法，制备了一系列堇青石蜂窝陶瓷负载的 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂. 用紫外灯管作为低浓度臭氧源，考察了该催化剂在室内环境中同时去除低浓度臭氧和甲醛的性能，研究了催化剂制备条件和环境湿度等对活性的影响，通过 XRD、BET、TEM、EDS、XPS、ICP、原位红外分析等技术手段对催化剂进行了表征，并据

收稿日期： 2015-11-01；**修回日期：** 2015-11-30.
基金项目： 国家自然科学基金(No. 21577088)和国家高技术研究发展计划(863 计划)(No. 2010AA064907)资助项目(The National Natural Science Foundation of China (No. 21577088), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2010AA064907)).
作者简介： 陈猛(1991-)，男，硕士生. E-mail：1184235025@qq.com(Chen Meng(1991-), male, Master degree candidate. E-mail：1184235025@qq.com).
* 通讯联系人，E-mail：shangguan@sjtu.edu.cn.

此对反应机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取一定量的硝酸钴、硝酸锰与去离子水混合均匀后，将混合溶液置于旋转蒸发仪上蒸发干燥，直至形成溶胶凝胶. 将所得溶胶凝胶放入马弗炉中 573 ~ 973 K 温度条件下煅烧，制备钴锰复合金属氧化物 Co-MnO_x. 通过调整硝酸钴、硝酸锰溶液的用量，可制得不同晶相的钴锰复合金属氧化物催化剂. 负载时，取占催化剂总量 10% 的 ZSM-5 分子筛浸入上述钴锰硝酸盐混合液中，强力乳化搅拌 10 min，形成悬浊液，将清洗烘干后的堇青石蜂窝陶瓷浸于其中，浸渍完全后再将其烘干煅烧.

1.2 催化剂表征

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. 测试采用铜靶(Cu K α，λ = 0.154 183 8 nm)；N_2 吸脱附在美国麦克仪器公司 TRISTAR Ⅱ 3020 型比表面和孔隙分析仪上进行，催化剂样品先经过 150 ℃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 型透射电子显微镜(TEM)测定，并利用 EDS 分析了催化剂表面的化学成分；催化剂中金属元素的价态、氧物种的组分由日本岛津公司的 AXIS-ULTRA-DLD 型 X 射线光电子能谱仪测定，实验结果通过 C 1s(286.4 eV)对结合能进行了校对；催化剂粉体中的元素含量由电感耦合等离子光谱发生仪 ICAP-6000-Radial 进行了分析确定；此外，Nicolet-6700 型原位红外分析仪用来检测甲醛臭氧催化氧化过程中的中间产物.

1.3 催化剂性能评价

实验测试主要在模拟室内环境的 3 m^3 密封测试舱中进行，测试舱内部包括甲醛挥发系统和气体均流系统. 同时壁面留有 6 个测试孔用来监测舱内温度、湿度、甲醛及臭氧的浓度. 蜂窝陶瓷负载的 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂置于舱内的两端敞开的长方体结构净化单元中. 前端以紫外灯为臭氧发生源，并用屏障避免光照到催化剂；后端放置催化剂，通过风机使舱内空气循环通过净化单元.

实验时首先打开舱内电加热器及混流风扇，使设置好的甲醛溶液迅速挥发并扩散均匀. 随后打开净化单元风机，使催化剂吸附舱内甲醛达到饱和，记录此时甲醛浓度为初始浓度. 之后打开紫外灯，每隔 1 h 记录一次测试舱内甲醛和臭氧浓度. 实验中，甲醛和臭氧浓度分别由 Formaldemeter htV-M 型手持式甲醛测试仪和 Model49i 型臭氧分析仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

钴锰摩尔比为 1 ∶ 1，不同煅烧温度下制备的钴锰复合金属氧化物催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示. 可以看出，573 和 673 K 下制备的 Co-MnO_x 具有相同的晶体结构，为钴锰尖晶石 $MnCo_2O_{4.5}$(JCPDS32-0297). 当煅烧温度提高到 773 K 时，部分钴锰尖晶石转化为钴锰钙钛矿 $CoMnO_3$(JCPDS65-3696). 当温度继续升高，钴锰尖晶石 $MnCo_2O_{4.5}$ 全部转化为钙钛矿，但是此时的钙钛矿也开始转化为另外的钴锰尖晶石 $MnCo_2O_4$(JCPDS23-1237)和(Co,Mn)(Co,Mn)$_2O_4$(JCPDS18-0408). 当温度升高到 973 K 时，钙钛矿进一步减少.

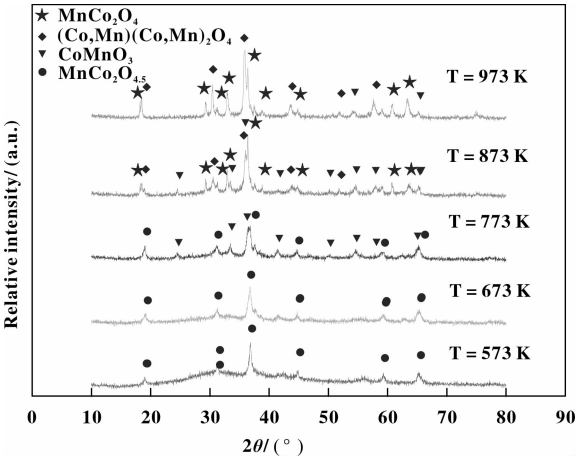

图 1 不同煅烧温度制备 Co-MnO_x 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Co-MnO_x catalysts with different calcination temperature

通过调整 Co/Mn 摩尔比，可以合成不同的钴锰复合金属氧化物. 我们分别制备了单独的氧化锰、氧化钴催化剂，以及 Co/Mn 摩尔比为 4 ∶ 1，1 ∶ 1，1 ∶ 4 的复合金属氧化物. 上述催化剂均在 773 K 煅烧温度下制得，各样品的 XRD 图谱如图 2 所示. 由图可见，该温度下煅烧制得的氧化锰为 MnO_2 与 Mn_2O_3 的混合物，氧化钴为单晶的 Co_3O_4. 钴锰比为 1 ∶ 4 的复合金属氧化物主要为 MnO_2、

Mn_2O_3 及钙钛矿 $CoMnO_3$. 当钴锰比为 1∶1 时，钙钛矿 $CoMnO_3$ 的衍射峰达到最强，但同时含有少量的钴锰尖晶石 $MnCo_2O_{4.5}$；钴锰比为 4∶1 时，锰全部进入 Co_3O_4 晶体，形成尖晶石 $MnCo_2O_{4.5}$.

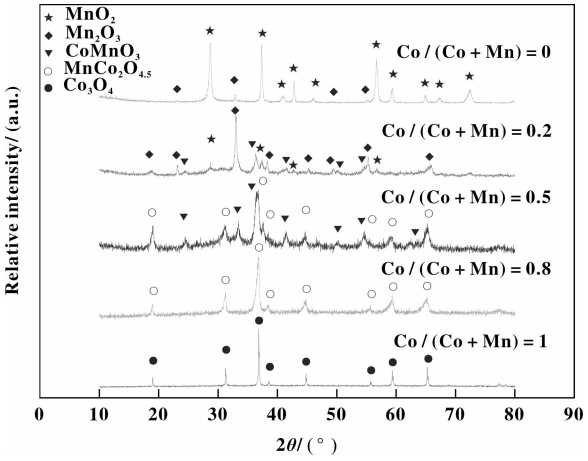

图 2 不同钴锰摩尔比制备 Co-MnO_x 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Co-MnO_x catalysts with different cobalt-manganese molar ratio

表 1 显示了堇青石蜂窝陶瓷负载 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂的 BET 结果. 可以看出，负载型催化剂经过高温煅烧后的比表面积均在 10 ~ 20 m^2/g，不同样品间没有明显的区别，因此比表面积并不是影响催化剂活性的主要因素. 利用透射电镜(TEM)对钴锰摩尔比为 1∶1，773 K 下煅烧制得的

表 1 Co-MnO_x 催化剂的 BET 比表面积

Table1 BET surface area (BET) of Co- MnO_x catalysts

Sample	BET surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)
Co∶Mn=1∶1, 573 K	19.8
Co∶Mn=1∶1, 673 K	17.6
Co∶Mn=1∶1, 773 K	15.6
Co∶Mn=1∶1, 873 K	14.7
Co∶Mn=1∶1, 973 K	12.9
CoO_x, 773 K	10.5
Co∶Mn=4∶1, 773 K	13.4
Co∶Mn=1∶4, 773 K	16.2
MnO_x, 773 K	18.3

Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂进行了观察，其形貌如图 3 所示. 该图中还选取了两个不同的区域进行 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. 不同钴锰摩尔比复合氧化物中各元素的具体含量由 ICP 测定，结果如表 2 所示，可以看出各样品中元素的实际配比均与合成时的初始配比基本相同.

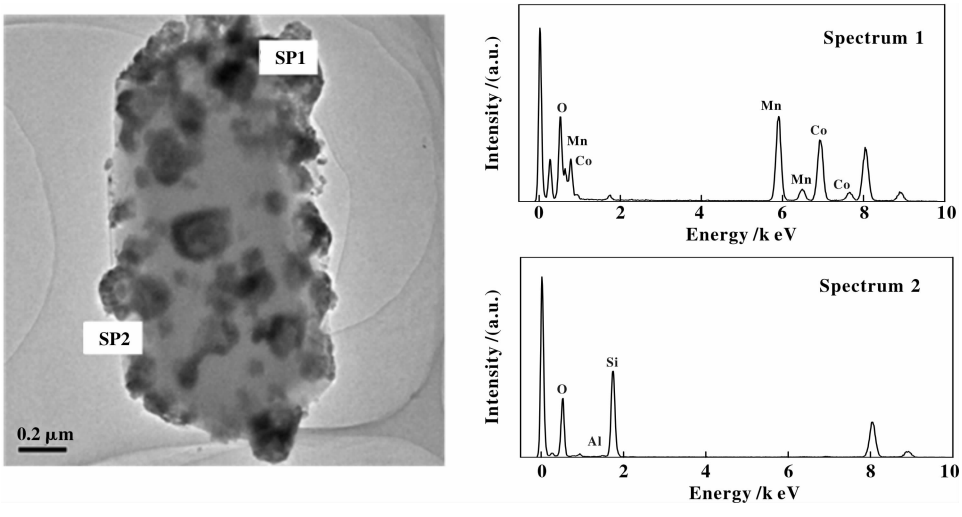

图 3 钴锰摩尔比为 1∶1，773 K 下煅烧制得的 Co-MnOx/ZSM-5 催化剂的 TEM 和 EDS 图谱

Fig. 3 TEM images and EDS spectra for Co-MnO_x/ZSM-5 catalysts with the cobalt-manganese molar ratio of 1∶1 and 773 K calcination temperature

表 2 不同 Co-Mn 摩尔比例下制备样品的元素含量

Table 2 Elemental analysis of Co-MnOx catalysts with different Co-Mn molar ratio

Sample	Element content/(wt. %)	
	Co	Mn
CoO_x	76.5	0
Co∶Mn=4∶1	60.4	14.8
Co∶Mn=1∶1	36.4	34.4
Co∶Mn=1∶4	14.4	54.4
MnO_x	0	63.6

2.2 催化剂焙烧温度对活性的影响

通过原位浸渍法制备五块堇青石蜂窝陶瓷负载的，钴锰摩尔比为 1∶1 的 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂. 将其在 573、673、773、873 和 973K 下分别进行煅烧，所得样品置于密封测试舱的净化单元中. 该实验选用生成臭氧浓度为 430 ppb 的紫外灯为臭氧源，甲醛的初始浓度控制在 0.9 ± 0.05 ppm，环境湿度为 40 ± 3%，不同催化剂同时去除臭氧和甲醛的性能如图 4 所示. 从图中可以看出，堇青石蜂窝陶瓷负载单独 ZSM-5 分子筛催化剂对甲醛和臭氧的去处没有任何效果. 而负载了 Co-MnO_x/ZSM-5

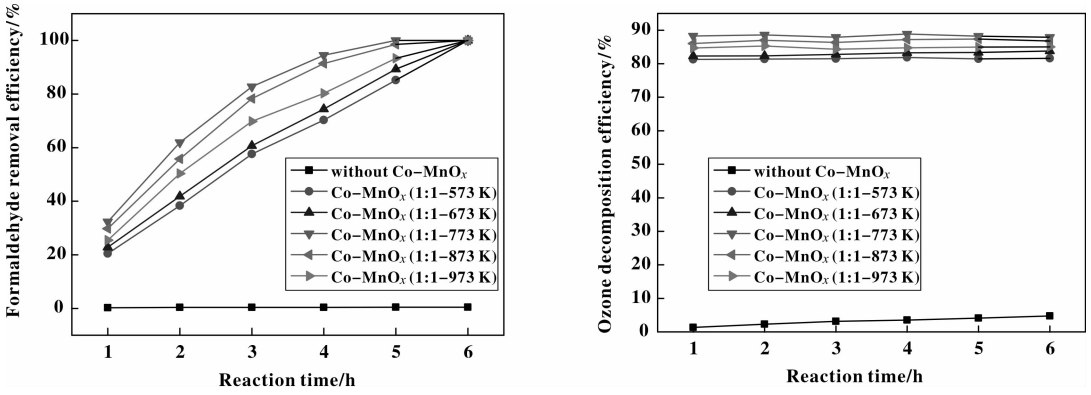

图 4 不同煅烧温度制备的 Co-MnO_x 催化剂(a)臭氧催化氧化甲醛的效率(b)催化分解臭氧的效率

Fig. 4 (a) Formaldehyde removal efficiency of Co-MnO_x catalysts with different calcination temperature (b) Ozone decomposition efficiency of Co- MnO_x catalysts with different calcination temperature

的催化剂均可以在 6 h 内，完全去除舱内甲醛，并将臭氧浓度限制在 75 ppb 以内，满足国家《室内空气质量标准 GB-T18883-2012》的要求. 其中，773 K 下煅烧的 Co-MnO_x/ZSM-5 催化剂完全降解甲醛所需的时间最短，且具有最高的臭氧分解效率. 结合催化剂的 XRD 图谱，可以发现钴锰钙钛矿 $CoMnO_3$ (JCPDS65-3696)的存在对于催化剂同时去除臭氧和甲醛的性能起到了非常积极的作用.

图 5 为 673、773 和 873 K 温度下制备的钴锰复合金属氧化物的 XPS 图谱. 从 Mn 的 XPS 图谱中可以发现，Mn 主要以+3、+4 的混合价态形式存在于各样品中，Mn^{3+}离子的结合能位于 641.9 eV，而 Mn^{4+}离子的结合能在 642.4 eV，其峰面积代表了各自在样品中的相对含量[11]. 从图中可以计算出，样品煅烧温度为 673、773、873 K 时，Mn^{4+}与 Mn^{3+}的含量之比分别为 19.3、3.9、0.23，即 Mn^{3+}的含量随着样品煅烧温度的提高逐渐增大. 这主要是由于样品在 673 ~ 873 K 之间煅烧发生脱氧，部分 Mn^{4+}转化为 Mn^{3+}[12]；由于+2，+3 价的钴在结合能上非常接近，因此从 XPS 上很难看出其相对含量，但是如图 5 (b)所示，Co 在 790.2 eV 处存在卫星峰，表明 Co 在样品中同样以混合价态的形式存在于样品中[13]；图 5 (a)为 O 1s 的 XPS 图谱，所有的样品均含有两种氧物种：结合能位于 529.3 ~ 529.6 eV 的晶格氧和结合能位于 530.9 ~ 531.2 eV 的表面氧[14]. 从图中可以看出，煅烧温度为 673、773、873 K 的 Co-MnO_x 的相对表面氧含量分别为：25.24%，30.39% 和 29.27%. 而据文献报道，表面氧比晶格氧具备更高的可移动性，因此通常在低温催化氧化反应中起到更重要的作用[15]. 比较其它样品，773 K 下煅烧的催化剂表面氧含量更高，因而具有更好的氧移动性，有利于有机物的氧化分解. 另外，当样品煅烧温度为 773 K 时，Mn^{4+}与 Mn^{3+}比值适中，两者之间易于进行氧化还原反应，

从而促进臭氧与甲醛的同时去除.

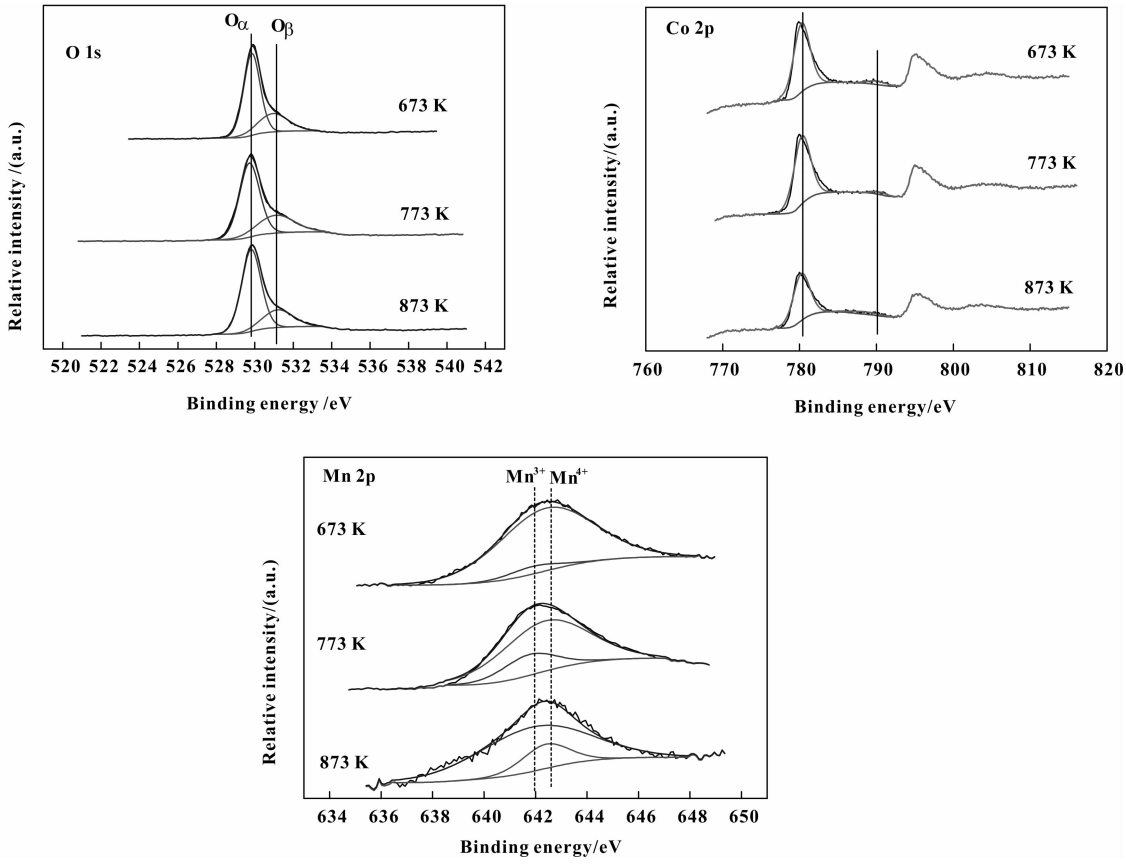

图 5 不同煅烧温度制备 Co- MnO_x 催化剂的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Co- MnO_x catalysts with different calcination temperature

(a) O 1s; (b) Co 2p; (c) Mn 2p

2.3 Co/Mn 比例对催化剂活性的影响

不同比例的钴锰复合金属氧化物同时去除臭氧及甲醛的性能如图 6 所示，在该图中，臭氧及甲醛的分解效率为 4 h 后的实验结果，可以看出，钴锰复合金属氧化物的活性明显高于单独的氧化锰或者氧化钴，其中当钴锰摩尔比为 1∶1 时，其分解臭氧及氧化甲醛的能力均为最佳. 结合样品的 XRD 图谱，可以发现当样品中含有钙钛矿 $CoMnO_3$ 时催化剂往往具有较高的活性.

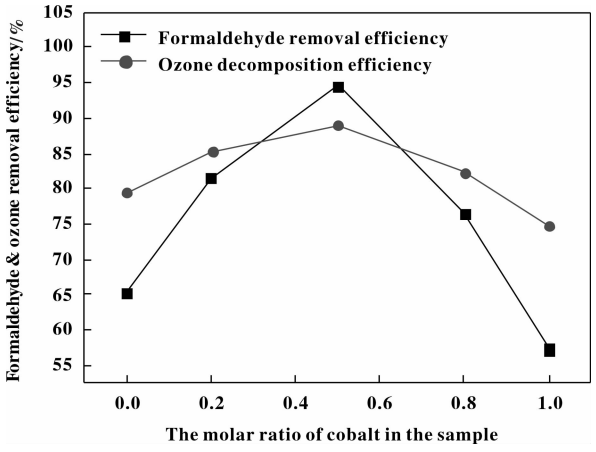

图 6 钴锰摩尔比对催化剂活性的影响

Fig. 6 Effect of cobalt-manganese molar ratio on catalytic activity

2.4 环境湿度的影响

环境湿度同样会影响臭氧催化氧化反应，图 7 显示了在不同湿度条件下，Co/Mn 摩尔比为 1∶1，773 K 下煅烧的复合金属氧化物催化剂同时去除臭氧及甲醛的性能. 从图中可以发现，随着环境湿度的提高，臭氧的分解效率逐渐下降. 也有文献报道，很多催化剂在高湿度条件下存在一定程度的失活现象[16]. 这主要是由于，过高的湿度会在催化剂

表面形成一层水膜，从而阻止臭氧分子与催化剂表面金属离子的接触，进而降低反应效率[3]. 水膜的存在同样阻碍了甲醛分子与活性氧的接触，因此甲醛的去除效率也随湿度的增加而不断下降. 但是活性氧与水分子发生碰撞后会生成羟基自由基：$O + H_2O \rightarrow 2OH\cdot$. 反应方程式如 1 所示[17]，而羟基自由基同样具有较强的甲醛氧化能力，因而相对于臭氧的分解，甲醛去除率受湿度的影响不明显.

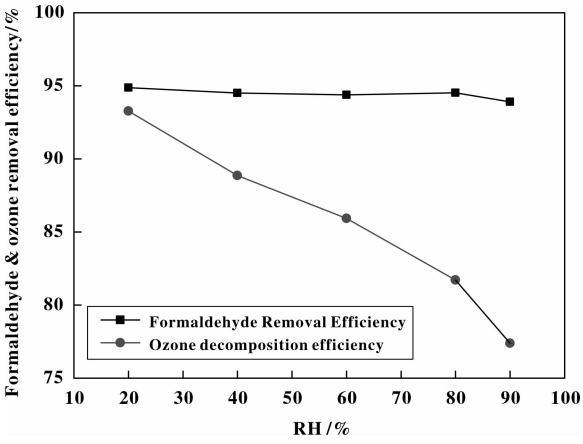

图 7 环境湿度对反应结果的影响

Fig. 7 Effect of ambient humidity on the experimental results

2.5 同时去除低浓度臭氧和甲醛的机理分析

根据文献[18]报道，在臭氧催化氧化反应中，催化剂通常同时具备两种性质，首先是能够有效分解臭氧，其次是在催化剂表面形成氧化有机物的活性氧原子. 据此可以推断，在金属氧化物臭氧催化氧化甲醛的过程中，金属离子首先将电子传递给臭氧分子，使生成的活性氧以表面氧的形式占据催化剂氧空位，当其与甲醛分子接触，迅速移动至甲醛分子上，将之氧化分解. 最终臭氧变为氧气，同时甲醛转化为二氧化碳和水.

对于钴锰复合金属氧化物催化剂来说，锰离子与钴离子可以形成氧化还原对，低价态的离子分解臭氧时同时被氧化为高价态，高价态离子被甲醛还原为低价态；而后，依此反复. 正是由于钴锰复合金属氧化物中含有混合价态的钴锰离子，其氧化还原能力要强于单独的锰氧化物和钴氧化物. 而相对于其他条件制备的催化剂，钴锰摩尔比为 1∶1，773 K 下煅烧的复合金属氧化物，主要以钙钛矿晶形存在，且混合价态比例适中，同时具备较高含量的表面氧，因此具有更高的催化活性.

为了进一步探究钴锰复合金属氧化物臭氧催化氧化甲醛的反应机理，利用原位红外技术对催化剂表面的中间产物进行了分析，结果如图 8 所示. 由图可见，随着反应的进行，催化剂表面的二氧化碳

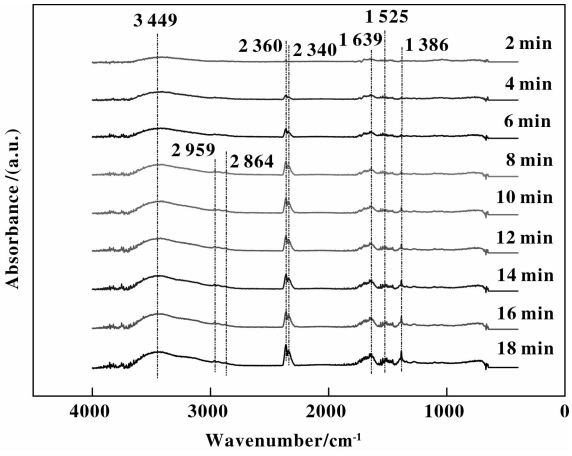

图 8 摩尔为比 1∶1，773K 煅烧的钴锰复合氧化物臭氧催化氧化甲醛的原位红外光谱

Fig. 8 In situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy(in situ DRIFTS) spectra of ozone reacting with formaldehyde on Co-MnO*x* catalyst (1∶1 cobalt-manganesemolar ratio and 773 K calcination temperature)

(2 360 cm^{-1})和水(3 370，1 640 cm^{-1})逐渐增加，这说明甲醛的臭氧氧化发生在催化剂表面. 另一方面，红外光谱也在催化反应过程中检测到了甲酸的存在(2 867，2 962-[CH]；1 384-$_s$[COO^-]；1 558-$_{as}$[COO-][19])，表明甲醛的氧化过程中，首先被氧化为中间产物甲酸，进而再被矿化为 CO_2. 其主要反应式为：

$$O_3 + M^{n+} \rightarrow O^{2-} + M^{(n+2)+} + O_2 \quad (2)$$

$$O^{2-} + M^{(n+2)+} + HCHO \rightarrow M^{n+} + HCOOHJY \quad (3)$$

$$O^{2-} + M^{(n+2)+} + HCOOH \rightarrow M^{n+} + CO_2 + H_2O \quad (4)$$

其中，M^{n+}为催化剂表面的金属离子.

3 结论

我们制备了不同比例的钴锰复合金属氧化物催化剂，讨论了在室内环境下同时去除低浓度臭氧和甲醛的催化活性，主要结论如下：

(1)钴锰摩尔比为1∶1，煅烧温度为773 K时，制备的钴锰复合金属氧化物对甲醛和臭氧同时去除的催化活性最高. 其主要活性物质是形成的钙钛矿 $CoMnO_3$ 晶相，其中钴锰在催化剂中表现出的混合

价态及其所导致的催化剂表面氧含量的增加是高活性的主要原因.

(2)原位红外光谱研究结果表明：甲醛的氧化过程中，首先被氧化为中间产物甲酸，进而再被矿化为 CO_2 和水.

(3)获得的钴锰复合金属氧化物催化剂具有较好的抗湿能力，甲醛去除率受湿度的影响不明显.

参考文献：

[1] Qu Z, Shen S, Chen D, *et al.* Highly active Ag/SBA-15 catalyst using post-grafting method for formaldehyde oxidation[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, **356**: 171-177.

[2] Ma C, Wang D, Xue W, *et al.* Investigation of formaldehyde oxidation over Co_3O_4-CeO_2 and Au/Co_3O_4-CeO_2 catalysts at room temperature: effective removal and determination of reaction mechanism[J]. *Environ Sci & Technol*, 2011, **45**(8): 3628-3634.

[3] Sekiguchi K, Sanada A, Sakamoto K. Degradation of toluene with an ozone-decomposition catalyst in the presence of ozone, and the combined effect of TiO_2 addition [J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(5): 247-252.

[4] Dhandapani B, Oyama S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1997, **11**(2): 129-166.

[5] Lin J, Kawai A, Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, **39**(2): 157-165.

[6] Liping L, Jianguo Z, Lixian Y, *et al.* Room temperature catalytic ozonation of toluene over MnO_2/Al_2O_3[J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(6): 904-916.

[7] Einaga H, Ogata A. Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: effect of catalyst support and reaction conditions[J]. *J Hazar Mater*, 2009, **164**(2): 1236-1241.

[8] Shi Wen-jing(史文晶), Huang Xin(黄 欣), Shi Jian-wei(施建伟), *et al.* Photodegradation of acetaldehyde on TiO_2/Mn-ZSM-5 composite catalyst assisted by ozone (TiO_2/Mn-ZSM-5 复合催化剂的光催化-臭氧耦合降解乙醛)[J]. *J mol Catal(China)*(分子催化), 2010, **24**(1): 64-71.

[9] Yuan J, Huang X, Chen M, *et al.* Ozone-assisted photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO_2/M-ZSM-5 (M = Zn, Cu, Mn)[J]. *Catal Today*, 2013, **201**: 182-188.

[10] Zhou Ji-wen(周吉文), Li Yi-zhuo(李一倬), Fan Ze-yun(范泽云), *et al.* Catalytic oxidation of low concentration formaldehyde with the assist of ozone over supported cobalt-manganese composite oxides(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)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 60-66.

[11] de la Peña O'Shea V A, Alvarez-Galvan M C, Fierro J L G, *et al.* Influence of feed composition on the activity of Mn and PdMn/Al_2O_3 catalysts for combustion of formaldehyde/methanol[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2005, **57**(3): 191-199.

[12] Yuan Z Y, Zhang Z, Du G, *et al.* A simple method to synthesise single-crystalline manganese oxide nanowires [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, **378**(3): 349-353.

[13] Berenguer R, Valdés-Solís T, Fuertes A B, *et al.* Cyanide and phenol oxidation on nanostructured Co_3O_4 electrodes prepared by different methods[J]. *J Electrochem Soc*, 2008, **155**(7): K110-K115.

[14] Liang S, Teng F, Bulgan G, *et al.* Effect of phase structure of MnO_2 nanorod catalyst on the activity for CO oxidation[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(14): 5307-5315.

[15] a. Kim S C, Shim W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **98**(3): 180-185.

b. Wang Zhong-lai(王仲来), Chen Long(陈 龙), Luo Xu(雒 旭), *et al.* Catalytic performance of MCl_2-TiO_2-SnO_2(M = Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts for oxidative coupling of methane(MCl_2-TiO_2-SnO_2(M = Mg, Ca, Sr, Ba) 催化剂甲烷氧化偶联反应性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 152-158.

c. Wang Hai-na(王海娜), Guo Zhi-wu(郭志武), Yang Suo-he(杨索和), *et al.* Dehydrogenation of cyclohexane with alkaline-earth metal modified V/K-γ-Al_2O_3 catalyst(碱土金属改性 V/K-γ-Al_2O_3 催化剂环己烷氧化脱氢性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(3): 256-265.

d. Lin Jun-min(林俊敏), Fu Ming-li(付名利), Zhu Wen-bo(朱文波), *et al.* An investigation of surface reactive species on MnO_x(0.4)-CeO_2 catalyst towards soot oxidation(氧化碳烟的 MnO_x(0.4)-CeO_2催化剂表面活性物种研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 165-173.

[16] Yang Q, Xie J, Xu Z, *et al.* Decomposition of ozone over MnO- X/gamma-Al_2O_3 catalysts[J]. *J-Sichuan Univer Nat Sci Ed*, 2001, **38**(2): 229-233.

[17] Huang H, Ye D, Leung D Y C, *et al.* Byproducts and

pathways of toluene destruction via plasma-catalysis[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **336**(1): 87-93.

[18] Huang H, Ye D, Leung D Y C, *et al.* Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **336**(1): 87-93.

[19] Zhao D Z, Shi C, Li X S, *et al.* Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over MnO_x catalysts at room temperature[J]. *J Hazar Mater*, 2012, **239**: 362-369.

Simultaneous Removal of Ozone and Formaldehyde in Indoor Air by Cobalt-manganese Oxide Catalysts

CHEN Meng, LI Yi-zhuo, FAN Ze-yun, SHI Jian-wei, CHEN Ming-xia, LIU Zhen-yan, SHANGGUAN Wen-feng*

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

Abstract: Cobalt-manganese composite catalysts (Co-MnO_x) were synthesized and supported on cordierite honeycomb ceramics by in-situ impregnation method in this work. With UV lights as ozone source, the catalysts prepared by different cobalt manganese molar ratio and calcination temperature were applied to simultaneously remove low-concentration ozone and formaldehyde in an indoor environment. The results showed that, with the synthesis condition of 1 ∶ 1 cobalt manganese molar ratio and 773 K calcination temperature, the catalyst acquired the highest activity to remove formaldehyde. According to the catalysts characterization such as XRD, BET, TEM, EDS、XPS and ICP, the excellent catalytic activity is ascribed to the formation of perovskite $CoMnO_3$, larger amount of surface oxygen and mixed-valency of metal ions. In addition, the effect of the ambient humidity were also discussed. The in-situ FTIR technology was applied to investigate the reaction mechanism of Co-MnO_x catalytic reaction for simultaneous removal of formaldehyde and ozone. It has been found that, formic acid is the main intermediate in formaldehyde oxidation.

Key words: formaldehyde; ozone; catalysis; cobalt-manganese composite oxides