

双还原剂调控 δ - MnO_2 氧空位及其催化氧化甲醛性能研究

罗小艾, 方瑞梅

重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067

摘要:目的 甲醛是大气污染物之一, 严重危害身体健康, 不仅会刺激眼、鼻、皮肤、粘膜, 还容易诱发白血病和癌症。催化氧化法具有能耗低、无二次污染、降解效率高等优点, 具有极大的应用潜力。 δ - MnO_2 催化剂具有优异的催化降解甲醛性能, 但其稳定性仍需进一步提高。方法 本文以 KMnO_4 为前驱体, 采用简单的氧化还原法制备了 δ - MnO_2 , 探究了在双还原剂条件下, 不同还原剂对 δ - MnO_2 催化氧化甲醛性能的影响。利用 XRD、SEM、TEM、XPS、EPR 等表征技术对不同双还原剂条件下的 δ - MnO_2 晶体结构、形貌与物理化学性质进行分析。结果 研究表明: 不同双还原剂条件可明显影响 δ - MnO_2 催化氧化甲醛性能, 其中, 以异丙醇和甲醇为双还原剂制备的 MnO_2 -MET 催化剂表现出最优异的催化性能, 在室温条件下, 甲醛降解率可达 95%, 且反应 1 200 min 后甲醛降解率仍达 80%。结论 MnO_2 -MET 表面高含量的氧空位促进了甲醛的降解。

关键词: δ - MnO_2 ; 双还原剂; 室温催化氧化; 甲醛; 氧空位

中图分类号: O643 文献标识码: A doi: 10.16055/j.issn.1672-058X.2026.0001.017

Modulation of Oxygen Vacancies in δ - MnO_2 by Double Reducing Agents and Its Catalytic Oxidation Performance for Formaldehyde

LUO Xiao' ai, FANG Ruimei

School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Abstract: Objective Formaldehyde is one of the atmospheric pollutants, seriously endangering human health. It not only irritates the eyes, nose, skin, and mucous membranes, but also easily induces leukemia and cancer. The catalytic oxidation method has the advantages of low energy consumption, no secondary pollution, and high degradation efficiency, presenting great application potential. The δ - MnO_2 catalyst has excellent catalytic performance for formaldehyde degradation, yet its stability still needs further improvement. **Methods** δ - MnO_2 was prepared by a simple redox method with KMnO_4 as the precursor. The effects of different reducing agents under the condition of double reducing agents on the catalytic oxidation performance of δ - MnO_2 for formaldehyde were explored. Characterization techniques such as XRD, SEM, TEM, XPS and EPR were used to analyze the crystal structure, morphology and physicochemical properties of δ - MnO_2 under different double reducing agent conditions. **Results** The research results indicated that different double reducing agent conditions could significantly affect the catalytic oxidation performance of δ - MnO_2 for formaldehyde. Among them, the MnO_2 -MET catalyst prepared with isopropanol and methanol as double reducing agents showed the most outstanding catalytic performance. At room temperature, the formaldehyde degradation rate could reach 95%, and it still remained at 80% after 1, 200 minutes of reaction. **Conclusion** The high content of oxygen vacancies on the surface of MnO_2 -MET facilitates the degradation of formaldehyde.

Keywords: δ - MnO_2 ; double reducing agents; room temperature catalytic oxidation; formaldehyde; oxygen vacancy

收稿日期: 2024-01-24 修回日期: 2024-04-05 文章编号: 1672-058X(2026)01-0140-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51908091)资助。

作者简介: 罗小艾(1998—), 女, 硕士研究生, 从事环境修复及大气污染控制研究。

通信作者: 方瑞梅(1986—), 女, 博士, 副教授, 从事纳米材料及催化应用研究。Email: fangruimei@126.com.

引用格式: 罗小艾, 方瑞梅. 双还原剂调控 δ - MnO_2 氧空位及其催化氧化甲醛性能研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2026, 43(1): 140-146.

LUO Xiao' ai, FANG Ruimei. Modulation of oxygen vacancies in δ - MnO_2 by double reducing agents and its catalytic oxidation performance for formaldehyde[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2026, 43(1): 140-146.

自从我国进入新世纪,经济化和城镇化脚步逐渐加快,室内装修市场蒸蒸日上,但受限于装修材料和装修技术发展,与之相伴的环境安全问题接踵而至。其中,甲醛作为粘合剂和涂料经常被使用在各种家居物品上,如板材、油漆、壁纸和地毯^[1],但低沸点的特性造成其在常温条件下极易挥发,导致人体通过呼吸吸入和皮肤接触后造成伤害^[2-3]。甲醛对人体黏膜有巨大刺激作用,当浓度超过一定标准后,人体就会产生头晕、胸闷、气喘、皮炎等症状^[4],早在 2004 年其就被国际癌症研究机构(IARC)认定为 I 类致癌物^[5]。因此,如何高效稳定去除甲醛成了科研工作者的研究重点。

常见的甲醛去除方法有吸附法^[6-7]、吸收法^[8]、通风换气法^[9]、植物法^[10]、光催化氧化法^[11]和热催化氧化法^[12]。这些方法在近些年发展中取得一定成效,但仍存在一些问题尚未解决,如通风换气法虽然可以在短时间内将室内空气与室外空气进行置换,但这需要耗费能源且受限于室外空气质量^[13]。吸附法多使用活性炭,此类材料由于具有较大的比表面积而具有优异的吸附性能和吸附容量,但在受热的情况下吸附剂会将吸附的甲醛重新释放回空气中。光催化氧化技术是利用光将污染物氧化为二氧化碳和水,但在可见光范围内,光催化剂存在量子效率小的问题。热催化氧化技术通过加热供能的方式将污染物降解,因具有高效、节能、环境友好等优点而备受关注。常见的热催化剂有贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。

贵金属催化剂在降解甲醛方面表现出优异的甲醛降解性能^[14],常见的用于催化氧化甲醛的贵金属催化剂有 Pt、Au、Ag 和 Pd,常被负载在比表面积大的载体或金属氧化物上实现在低温条件下催化氧化甲醛的目的,具体的催化性能与贵金属、载体类型和结构等因素有关。Xu 等^[15]将胺基团接枝到介孔二氧化硅表面,然后将 Au 负载到改性的载体上,在 55 °C 时达到了 100% 的甲醛转化率,并在 8 h 内保持稳定。表征结果表明:胺基改性的介孔二氧化硅提高了 Au 纳米颗粒的分散性和均匀性,进而增强了甲醛氧化性能。Lu 等^[16]将 Ag 负载到以不同方法制备的 MnO_2 纳米棒上,结果显示,以水热法制备的 MnO_2 作为载体的催化剂有更好的活性,在 80 °C 下实现甲醛 100% 转化,这主要是受其形貌拥有更好的还原性和更多表面活性氧影响。贵金属资源稀缺、价格昂贵的缺点使贵金属催化剂实际应用受限。过渡金属氧化物催化剂因其低成本和较高的催化性能受到了科研工作者的青睐。

Sekine^[17]首次对比研究了各种金属氧化物去除甲醛能力,发现二氧化锰表现出与贵金属 Ag_2O 催化剂相

媲美的甲醛催化活性,在 25 °C 下,甲醛去除率在 24h 内能保持在 91%,略低于 Ag_2O 的 93%,其甲醛氧化性能远远超过其他金属氧化物。自这项开创性研究后,锰氧化物受到了人们广泛关注。Zhang 等^[18]通过水热法制备了最为常见的 α -、 β -、 γ -和 δ -等 4 种晶型二氧化锰,观察到不同晶体结构 MnO_2 活性存在显著差异, δ - MnO_2 表现出最优异的甲醛降解性能,在 80 °C 时可将甲醛完全降解, α -、 β -和 γ - MnO_2 分别在 125 °C、200 °C 和 150 °C 时实现甲醛 100% 转化。但 MnO_2 材料催化性能与贵金属材料之间存在的差距仍不容忽视,人们为提高这种材料的环境净化效率做出了重大努力。到目前为止,已经探索多种锰氧化物调控策略(如形貌修饰、掺杂、引入载体)来修饰表面性质,旨在阐明催化剂结构与催化活性之间的构效关系^[19]。其中,催化剂表面暴露的活性位点被认为是控制过渡金属氧化物催化剂催化降解甲醛性能的重要因素,在 MnO_2 材料中最为常见的缺陷便是氧空位,氧空位可以激活氧分子,增强电子传输,调节催化剂的表面化学性质,已成为提高催化性能最有效的手段之一。因此,广大研究者探索了多种增加 MnO_2 催化剂空位量策略,以此提高催化剂的催化氧化性能。例如,Duan 等^[20]通过控制等离子体处理时间,在材料表面锚定 -OH 和 -COOH,促进了 Mn^{3+} 的产生,从而促进了氧空位生成,最终提高催化剂氧化能力,发现 $\text{MnO}_2@ \text{PMIA}-6$ 在室温下对甲醛的降解效率可达 95.43%。Hong 等^[21]通过在 MnO_2 隧道中掺杂 Na^+ 产生晶格缺陷,进而促进了氧空位形成,密度泛函理论计算还表明由于引入 Na^+ , $\text{Na-OMS}-2$ 上氧空位形成能和臭氧吸附能都降低了。Minh 等^[22]通过连续氧化还原沉淀法将铜掺杂到了隐黑岩和水镁石型 MnO_2 中,通过控制铜的掺杂量控制催化剂结构、表面活性物种和氧空位的生成量,结果表明:铜和锰摩尔比为 0.27~0.34 的层状水镁石型 MnO_2 具有高比表面积、丰富的氧空位和表面活性氧、良好的低温还原性,从而表现出优异的催化性能。Zhu 等^[23]通过调节真空脱氧的温度和时间制备了一系列富含氧空位的 α - MnO_2 催化剂,氧空位能够提供大量的活性位点,这有利于臭氧分子在催化剂表面的吸附和分解,在 20 h 内对臭氧的去除率可以从 32.6% 提高到 95%。双还原剂条件对 δ - MnO_2 催化性能的影响还未被报道。

基于上述论述,本文以 KMnO_4 为前驱体,采用氧化还原法,以异丙醇作为第一还原剂,选择不同的第二还原剂(甲醇、抗坏血酸、一水柠檬酸)合成了一系列 δ - MnO_2 ,采用 XRD、SEM、TEM、Raman、XPS、EPR 等表征

手段研究不同双还原剂条件制备的 δ - MnO_2 结构、形貌、氧空位含量的差异性,并在常温条件下考察了不同催化剂催化降解甲醛性能,探究不同双还原剂条件对 δ - MnO_2 催化氧化甲醛性能的影响。

1 材料与实验方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂:高锰酸钾(分析纯 AR)购买于成都市科龙化工试剂厂;一水柠檬酸、抗坏血酸、异丙醇和甲醇购买于 Adamas。

仪器与参数:X 射线衍射(XRD,D/max RA,日本理学有限公司)采用单色 Cu-K α 源进行衍射,条件设置为 2θ ,扫描范围 $10\sim 80^\circ$,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$,得到的衍射峰通过与国际衍射数据中心(JCPDS)参考卡片中的数据进行比对,用于研究催化剂的晶型结构和结晶度。扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 400 FEG)和透射电子显微镜(TEM,FEI Talos F200X)用于研究样品的形貌和微观结构,扫描电镜在制备样品时样品直接黏到导电胶上进行制样检测,所有样品均进行喷金处理。透射电镜在制备样品时样品经水溶液超声 10 min 分散后于格栅铜网上进行观察。拉曼光谱在激光微拉曼光谱仪(Raman,Renishaw RM2000)上进行分析,激发波长为 532 nm,测量范围为 $100\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$,用于进一步分析催化剂的化学结构。X 射线光电子能谱是在光谱仪上(XPS,ESCALAB250,Thermos Fisher Scientific)利用单色 Al-K α X 射线源进行的,用于研究样品的表面化学组成和根据元素特有的光电子强度计算相对元素在材料表面的含量。电子顺磁共振(EPR,A300-10/12,Germany Bruker)用于检测物质中所含的不配对电子。

1.2 催化剂的制备方法

称量 3 份 5.0 g 高锰酸钾,分别加入 3 个 200 mL 的烧杯中,用 125 mL 的水溶解后,均加入 12.5 mL 异丙醇,搅拌 10 min 后分别加入 6.7 mL 甲醇、3.465 g 一水柠檬酸、1.45 g 抗坏血酸,持续搅拌 20 h 后用去离子水对沉淀物进行过滤洗涤,将杂质洗涤干净后将所得物在 80°C 的烘箱中干燥过夜,得到的样品分别命名为 MnO_2 -MET、 MnO_2 -CA、 MnO_2 -AA。

1.3 催化剂性能评价

以甲醛气体作为目标污染物,对不同催化剂的催化氧化性能进行评价。甲醛的催化氧化反应在固定床连续流微反应器中进行,催化剂装填在一个直径为 1 cm 的石英管内,催化剂的上下两端需用少量石英棉固定住,防止催化剂被气流吹飞,石英管置于能实时控制和监测温度的程序控温炉内,实际温度通过插入石英管中的热电偶实时监测。通入 60 ppm 甲醛和干湿

空气的混合气体,其中,干空气与湿空气流速各为 300 mL/min,总流速控制为 600 mL/min,重量空间速度(WHSV)为 $120\,000\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。甲醛利用干空鼓泡福尔马林溶液产生。相对湿度通过干空气和湿空气的流量进行控制(RH 保持在 50%)。所用样品经过压片、过筛后得到粒径为 40~60 目的颗粒状催化剂。氧化反应前后的甲醛浓度由光声光谱仪(GASERA ONE, Duke technology Co. Ltd.)在线检测,仪器每 150 s 自动采样并检测。甲醛的去除率 $\eta(\%)$ 用下式计算:

$$\eta = ([C_{\text{HCHO}}]_{\text{in}} - [C_{\text{HCHO}}]_{\text{out}}) / [C_{\text{HCHO}}]_{\text{in}} \times 100\%$$

其中, $[C_{\text{HCHO}}]_{\text{in}}$ 和 $[C_{\text{HCHO}}]_{\text{out}}$ 分别为反应器入口和出口的甲醛浓度。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构特征

制备催化剂过程中使用的还原剂不同往往会导致样品在结晶过程中处于不同的化学环境中,从而会影响其生长,因此,为了研究不同还原剂对 δ - MnO_2 晶体结构的影响,用 XRD 测试研究了不同样品的晶体结构,如图 1 所示,从 XRD 衍射图谱可以观察到 3 个样品均在 12.2° 、 24.8° 、 37.0° 、 65.5° 处出现衍射峰,可分别归属于 δ - MnO_2 (JCPDS 80-1098)的(001)、(002)、(110)和(020)晶面^[24],这证明不同双还原剂条件下均成功合成了 δ - MnO_2 。3 种样品的所有衍射峰都宽且弱,证明其结晶度差,由此形成的晶格畸变会产生大量的缺陷,这有利于提高催化剂对甲醛的降解性能^[25]。从图中可以看出 MnO_2 -AA 和 MnO_2 -CA 的样品在衍射峰的位置为 12.2° 时变得更弱,这可以表明不同还原剂的选择对 δ - MnO_2 晶体生长的选择性会产生一定的影响,这在透射电镜的结果中会得到进一步证明。

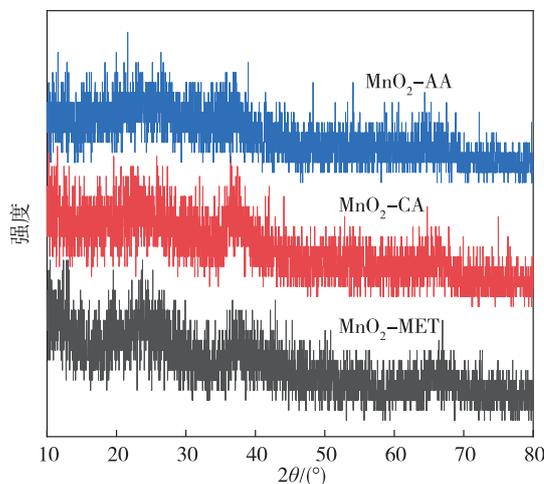


图 1 不同还原剂制备的 δ - MnO_2 的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD diffraction patterns of δ - MnO_2 prepared with different reducing agents

利用拉曼散射技术进一步研究了样品的结构性能,进一步证实了样品的低结晶度。从图 2 的拉曼光谱图可以明显观察到 3 个样品在 640 cm^{-1} 有一明显特征峰,这归属于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体中沿层间方向的 Mn-O 对称拉伸振动^[26]。该振动可用来判断 Mn-O 键强,振动的频率越高,表明 Mn-O 越强。3 个催化剂的 Mn-O 强弱顺序为: $\text{MnO}_2\text{-MET} < \text{MnO}_2\text{-AA} < \text{MnO}_2\text{-CA}$ 。据报道,晶格畸变影响金属和氧之间的键长后通常会导致更多的氧空位产生^[27],氧空位可以从周围大气中捕获氧,并将气态氧分子转化为更具活性的氧物种,而氧活性物种会将污染物降解为无害的 CO_2 和 H_2O ,从而提高催化剂的催化性能。

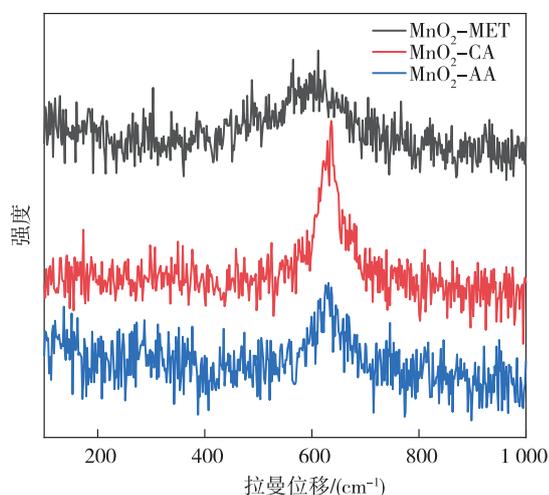


图 2 不同还原剂制备的 δ - MnO_2 的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of δ - MnO_2 prepared with different reducing agents

采用扫描电镜进一步研究了不同催化剂的形貌,如图 3(a)、3(c) 和 3(e) 的扫描电镜图像所示,所有样品都是由直径为 $100\sim 200\text{ nm}$ 纳米的微球结构组成,结果表明:不同还原剂处理的样品在形貌上并无产生明显差异。用透射电镜研究了样品的微观结构,根据图 3(b)、3(d) 和 3(f) 的透射电镜图像所示, $\text{MnO}_2\text{-MET}$ 显示出晶格间距为 0.71 nm 的晶格条纹,这可归属于 δ - $\text{MnO}_2(001)$ 晶面^[28],而 $\text{MnO}_2\text{-AA}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-CA}$ 显示出晶格间距为 0.245 nm 的晶格条纹,归属于 δ - $\text{MnO}_2(110)$ 晶面^[29],这也验证了 XRD 的结果。研究表明: δ - MnO_2 催化剂暴露晶面的不同会导致催化剂所表现的催化活性不相同,二氧化锰各晶面催化活性为 $(110) > (111) > (001)$ ^[30]。尽管 $\text{MnO}_2\text{-AA}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-CA}$ 暴露晶面为活性最佳的 (110) 晶面,但其催化氧化甲醛的最终表现并不如暴露面为 (001) 的 $\text{MnO}_2\text{-MET}$,表明影响其活性的因素不只材料的暴露面,还有其他因素,如催化剂的氧化还原性能,表面缺陷数量等。

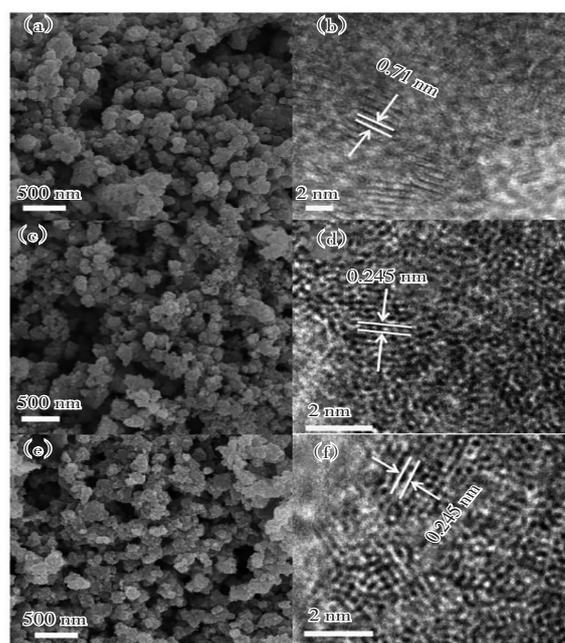


图 3 不同还原剂制备的 δ - MnO_2 的扫描电子显微镜和透射电子显微镜图像: (a, b) $\text{MnO}_2\text{-MET}$ 、(c, d) $\text{MnO}_2\text{-AA}$ 和 (d, e) $\text{MnO}_2\text{-CA}$

Fig. 3 Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images of δ - MnO_2 prepared with different reducing agents: (a, b) $\text{MnO}_2\text{-MET}$, (c, d) $\text{MnO}_2\text{-AA}$ and (d, e) $\text{MnO}_2\text{-CA}$

2.2 物理化学性质研究

根据 X 射线光电子能谱,研究得到了催化剂表面化学组成与各元素价态信息,通过上述信息分析改性后对水钠锰矿产生的影响。各样品的 X 射线光电子能谱图如图 4 所示。图 4(a) 所示的是催化剂的 XPS 全谱图,所有样品都显示出 $\text{Mn}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{K}2\text{p}$ 的谱峰,表明催化剂由 Mn、O、K 3 种元素组成。 $\text{O}1\text{s}$ 光谱据图 4(b) 所示,3 种催化剂都可以在 529.9 、 531.5 和 532.8 eV 去卷积为 3 个峰,分别对应于晶格氧、表面吸附氧(如 O_2^- 、 O^- 、 $-\text{OH}$) 和表面吸附水^[31],在催化反应中,高活性的表面吸附氧物种参与了在表面氧化甲醛的过程, $\text{MnO}_2\text{-MET}$ 具有最高的吸附氧比例 (34.82%),这有利于提高催化剂的氧化还原性能。 $\text{Mn}2\text{p}$ 光谱据图 4(c) 所示,可以去卷积为 $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 两个峰, $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 进一步去卷积为两个峰^[32],结合能分别位于 640.8 eV 和 642 eV ,对应于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , $\text{MnO}_2\text{-MET}$ 的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 为 2.67 ,远高于 $\text{MnO}_2\text{-AA}$ (1.76) 和 $\text{MnO}_2\text{-CA}$ (1.42)。基于电中性原理,该结果进一步表明: $\text{MnO}_2\text{-MET}$ 具有最高量的氧空位^[33]。根据 $\text{Mn}3\text{s}$ 分裂能可以通过计算得到各样品的平均氧化态 (AOS),催化剂的平均氧化态是根据公式 $\text{AOS} = 8.956 - 1.126 * \Delta E$ 计算得到^[23],较低的 AOS 值则表明样品的 Mn^{4+} 含量较低,其计算结果如表 1 所示, $\text{MnO}_2\text{-MET}$ 的 AOS 值低于其他两个样品,也证实了用异丙醇和甲醇作为还原剂能够促

进 Mn^{3+} 的生成。因此,可以得出结论,用甲醇作为第二还原剂能够促进催化剂产生大量的氧空位。

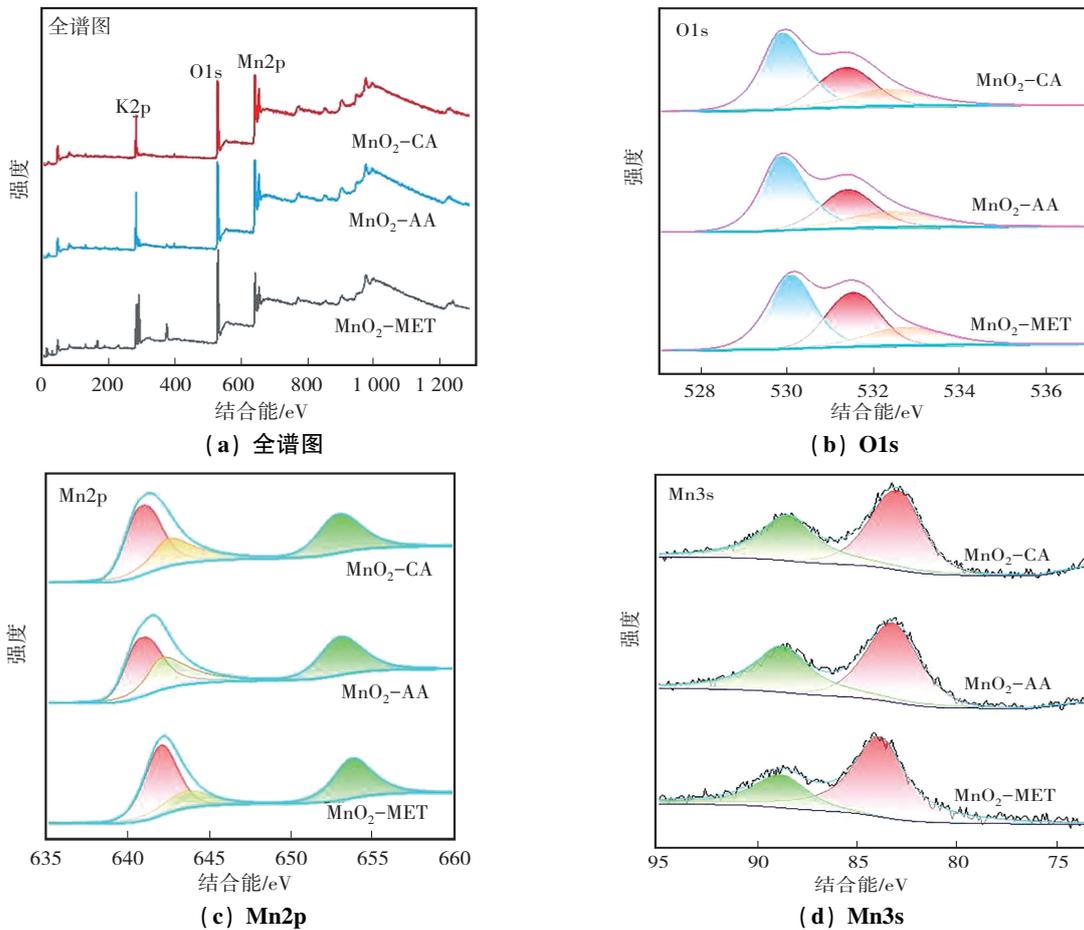


图 4 不同还原剂制备的 $\delta-MnO_2$ 的 X 射线光电子能谱

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of $\delta-MnO_2$ prepared with different reducing agents

表 1 不同催化剂表面原子比和平均氧化态

Table 1 Atomic ratio and average oxidation state of different catalyst surfaces

样 品	O_{latt} /%	O_{ads} /%	H_2O	$O_{ads}/$ O_{latt}	$Mn^{3+}/$ Mn^{4+}	平均氧 化态
MnO_2-MET	45.38	34.82	19.81	0.767	2.67	2.68
MnO_2-AA	51.07	29.23	19.7	0.572	1.76	2.99
MnO_2-CA	52.78	29.97	17.25	0.568	1.42	3.37

从上述的 Raman、XPS 结果表明: MnO_2-MET 在 3 个样品中拥有最为丰富的表面氧空位。EPR 的信号强度可以表明样品体相中的氧空位浓度,为了确认氧空位的存在并比较他们在这些样品中的含量,对 3 个样品都进行了电子顺磁共振分析。如图 5 所示,所有样品在 g 值为 2.003 的位置都显示出对称信号^[21],这是由氧空位捕获未配对电子而引起的强信号。这些氧空位可以吸附空气中的氧气,然后将其转化为活性氧物种($\cdot OH$ 、 O^{2-} 或 O^-),进而快速地将甲醛氧化为 CO_2 和 H_2O 。Yang 等^[34] 在实验中也证明自由基的产生对催化剂的性能起关键作用。根据结果显示,3 个样品中

MnO_2-Met 的氧空位含量最高、其次是 MnO_2-AA 、最后是 MnO_2-CA 。这既验证了上述表征的结果,同时也与催化剂催化氧化甲醛的活性相符合。

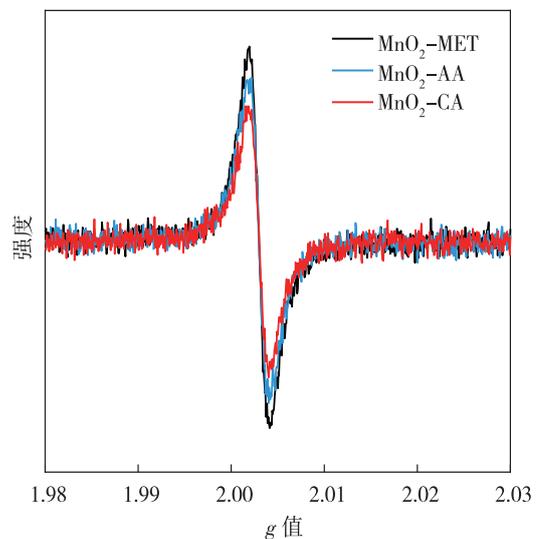


图 5 不同还原剂制备的 $\delta-MnO_2$ 的电子顺磁共振图谱

Fig. 5 Electron paramagnetic resonance spectra of $\delta-MnO_2$ prepared with different reducing agents

2.3 甲醛催化氧化活性

为了探究不同还原剂处理制备的 δ - MnO_2 对甲醛的热催化性能的影响,对所有样品进行了常温催化氧化甲醛的探究。从图 6 可以看出,3 个样品在初始阶段对甲醛催化降解效率都能够达到 95%,随着反应时间的增加,甲醛的降解速率缓慢下降。其中, MnO_2 -MET 对降解甲醛的性能表现最为优异,在反应进行 600 min 后依旧能保持 95%的甲醛降解率,在运行 1 200 min 后对甲醛的降解效率仍能达到 80%, MnO_2 -MET 表现出的优异的稳定性能对催化剂在实际生活中的应用非常有价值。反观 MnO_2 -AA 和 MnO_2 -CA,在反应刚开始时虽表现出较好的催化性能,但在反应刚开始时对甲醛的降解性能就开始下降,分别在反应进行 175 min 和 90 min 后下降为 90%,反应开始 380 min 和 200 min 后下降为 80%。实验结果表明:还原剂的选择对 δ - MnO_2 的影响极大,不仅会影响其 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例,还会影响 Mn-O 键强,从而影响氧空位的产生,最终导致不同还原剂制备的催化剂表现出不同的甲醛催化氧化性能, MnO_2 -MET 由于具有最大含量的氧空位而在催化氧化甲醛的能力表现最为优异。

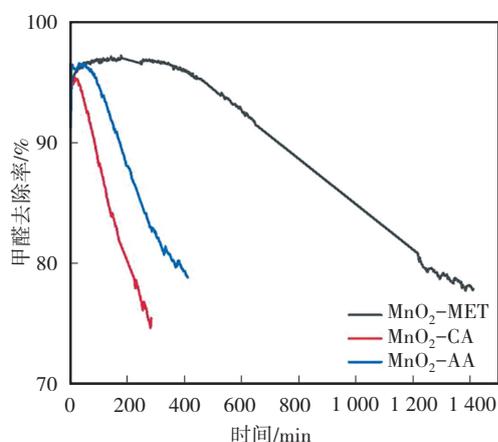


图 6 不同催化剂对甲醛的催化活性

Fig. 6 Catalytic activities of different catalysts for formaldehyde

3 结论

使用双还原剂通过氧化还原法成功合成了 δ - MnO_2 ,不同双还原剂条件对 δ - MnO_2 形貌和晶体结构影响不明显,但会影响晶体的暴露面。异丙醇和甲醇组成的双还原剂制备的 MnO_2 -MET 样品体现出最优异的催化性能,反应 600 min 后依旧能保持 95%的甲醛降解率,在运行 1 200 min 后,甲醛的降解效率仍能达到 80%, MnO_2 -MET 样品表面丰富的氧空位增强了其催化氧化甲醛性能。

参考文献(References):

- [1] TAO J, LIN Z, ZHANG H, et al. Determination of ADH in textiles using the HPLC-MS/MS method and the study of its adsorption behaviour towards formaldehyde[J]. RSC Advances, 2018, 8(6): 2915-2921.
- [2] ROVIRA J, ROIG N, NADAL M, et al. Human health risks of formaldehyde indoor levels: An issue of concern[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2016, 51(4): 357-363.
- [3] KIM D I, PARK J H, DO KIM S, et al. Comparison of removal ability of indoor formaldehyde over different materials functionalized with various amine groups[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(1): 1-5.
- [4] DELIKHOON M, FAZLZADEH M, SOROOSHIAN A, et al. Characteristics and health effects of formaldehyde and acetaldehyde in an urban area in Iran[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 938-951.
- [5] DI Z, CHEN H, ZHANG R, et al. Significant promotion of reducing treatment on Pd/TS-1 zeolite for formaldehyde catalytic purification at ambient temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 304: 120843.
- [6] LIAO Y, PAN X. Self-indicating and high-capacity mesoporous aerogel-based biosorbent fabricated from cellulose and chitosan via co-dissolution and regeneration for removing formaldehyde from indoor air[J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8(5): 1283-1295.
- [7] BECKER A, ISRAFILOV N, EHRSTEIN E, et al. Adsorption of gaseous formaldehyde on Y zeolites and on metal-organic frameworks[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 343: 112136.
- [8] JIAO Z, LUO P, WU Y, et al. Absorption of lean formaldehyde from air with Na_2SO_3 solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1-3): 176-182.
- [9] LIU C, ZHANG Y, BENNING J L, et al. The effect of ventilation on indoor exposure to semivolatile organic compounds[J]. Indoor Air, 2015, 25(3): 285-296.
- [10] YANG Y, SU Y, ZHAO S. An efficient plant-microbe phytoremediation method to remove formaldehyde from air[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(1): 197-206.
- [11] HUANG Y, HO S S H, LU Y, et al. Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect[J]. Molecules, 2016, 21(1): 56.
- [12] NIE L, YU J, JARONIEC M, et al. Room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde on catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(11): 3649-3669.
- [13] LIU C, MIAO X, LI J. Outdoor formaldehyde matters and

- substantially impacts indoor formaldehyde concentrations[J]. *Building and Environment*, 2019, 158: 145–150.
- [14] BAI B, QIAO Q, LI J, et al. Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(1): 102–122.
- [15] XU J, QU Z, WANG Y, et al. HCHO oxidation over highly dispersed Au nanoparticles supported on mesoporous silica with superior activity and stability[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 210–219.
- [16] LU S, ZHU Q, DONG Y, et al. Influence of MnO₂ morphology on the catalytic performance of Ag/MnO₂ for the HCHO oxidation[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2019, 23(3): 210–218.
- [17] SEKINE Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(35): 5543–5547.
- [18] ZHANG J, LI Y, WANG L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(4): 2305–2313.
- [19] GONG P, HE F, XIE J, et al. Catalytic removal of toluene using MnO₂-based catalysts: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137938.
- [20] DUAN Z, ZHOU Y, YANG H, et al. Catalytic activity of laundering durable fiber-based manganese dioxide catalyst targeting indoor formaldehyde[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 145104.
- [21] HONG W, ZHU T, SUN Y, et al. Enhancing oxygen vacancies by introducing Na⁺ into OMS-2 tunnels to promote catalytic ozone decomposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13332–13343.
- [22] NGUYEN DINH M T, NGUYEN C C, THI PHAN N H, et al. Tailoring oxygen vacancies and active surface oxygen species in copper-doped MnO₂ catalysts for total catalytic oxidation of VOCs[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(18): 6908–6919.
- [23] ZHU G, ZHU J, JIANG W, et al. Surface oxygen vacancy induced α -MnO₂ nanofiber for highly efficient ozone elimination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 729–737.
- [24] HE T, ZENG X, RONG S. The controllable synthesis of substitutional and interstitial nitrogen-doped manganese dioxide: The effects of doping sites on enhancing the catalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(17): 8383–8396.
- [25] FANG R, HUANG X, LUO X, et al. Excellent stability for catalytic oxidation formaldehyde over defective δ -MnO₂ nanoparticles at room temperature[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109064.
- [26] WU Z, ZHANG P, RONG S, et al. Creating water-resistant oxygen vacancies in δ -MnO₂ by chlorine introduction for catalytic ozone decomposition at ambient temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 335: 122900.
- [27] LIU J, SU H, HU Y, et al. Highly efficient degradation of sulfur-containing volatile organic compounds by amorphous MnO₂ at room temperature: Implications for controlling odor pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 334: 122877.
- [28] PENG S, YANG X, STRONG J, et al. MnO₂-decorated N-doped carbon nanotube with boosted activity for low-temperature oxidation of formaldehyde[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122750.
- [29] XU T, ZHANG P, ZHANG H. Ultrathin δ -MnO₂ nanoribbons for highly efficient removal of a human-related low threshold odorant-acetic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121273.
- [30] LI L, LI L L, WEI Z D, et al. In MnO₂(001), (110), (111) Calculation of catalytic activity of three crystal faces [C]// Chinese Chemical Society Electrochemistry Committee. Abstracts of The 13th National Electrochemistry Conference. Guangdong. 2005: 207–208.
- [31] WANG J, LI J, ZHANG P, et al. Understanding the “seesaw effect” of interlayered K⁺ with different structure in manganese oxides for the enhanced formaldehyde oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 863–870.
- [32] YUSUF A, SUN Y, REN Y, et al. Opposite effects of Co and Cu dopants on the catalytic activities of birnessite MnO₂ catalyst for low-temperature formaldehyde oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(48): 26320–26331.
- [33] LIU Y, ZHANG P. Catalytic decomposition of gaseous ozone over todorokite-type manganese dioxides at room temperature: Effects of cerium modification[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 530: 102–110.
- [34] 杨哲涵, 张贤明, 杨镇嘉, 等. 光催化剂 NH₂-MIL-125(Ti) 的制备及其催化去除 NO_x 性能影响研究[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2023, 40(1): 1–7.
- YANG Zhe-han, ZHANG Xian-ming, YANG Zhen-jia, et al. Research on the preparation of photocatalyst NH₂-MIL-125 (Ti) and its performance of photocatalytic removal of NO_x [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2023, 40(1): 1–7.

责任编辑:陈 芳