

MnO₂ 基材料常温催化降解甲醛研究进展

刘亚茹^{1,2,3}, 黄 宇^{1,3}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

摘 要: 甲醛 (HCHO) 是室内空气中的主要污染物之一, 已被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质, 对人体健康构成了极大威胁。常温催化技术在室温下即可将甲醛降解为无毒无害的 CO₂ 和 H₂O, 能耗低, 具有较好的应用前景。二氧化锰 (MnO₂) 具有价格低廉、环境友好等优势, 且晶型种类多, 表现出优异的甲醛催化性能, 具有较大的实际应用价值而被广泛研究。本文综述了 MnO₂ 基催化剂, 包括离子掺杂 MnO₂、MnO₂ 固溶体和负载型 MnO₂ 的甲醛催化活性及其制备方法, 并探讨了其活性影响因素、常温催化反应机理, 分析了其研究现状及发展趋势。

关键词: MnO₂ 基催化剂; 甲醛降解; 常温催化; 反应机理; 影响因素

Research progress on room-temperature catalytic degradation of formaldehyde over MnO₂-based catalysts

LIU Yaru^{1,2,3}, HUANG Yu^{1,3}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

Abstract: Background, aim, and scope Formaldehyde (HCHO), a potential carcinogen, usually exists at high concentration in indoor air, which poses a serious threat on human health. Therefore, it is essential to explore efficient methods to remove formaldehyde. The catalytic technologies for formaldehyde removal at room temperature can fully degrade formaldehyde with low energy consumption. It is the most promising method to remove indoor formaldehyde. The valence state of Mn element ranges from +2 to +7, and MnO₂ possesses four different crystal phases consisting of unique [MnO₆] octahedral structure, which allows MnO₂-based materials to have excellent low-temperature redox ability. Thus, MnO₂-based materials are the most promising catalysts to degrade HCHO of low concentration at room temperature. It is of great practical significance to review the application of MnO₂-based materials in the catalytical degradation of formaldehyde at room temperature. In this paper, the structure-activity relationship of doped MnO₂, MnO₂ composites and supported MnO₂ at room temperature were discussed in terms of formaldehyde degradation. And the potential application of MnO₂-based materials in the degradation of formaldehyde at room temperature was also discussed. **Materials and methods** A

收稿日期: 2019-03-04; 录用日期: 2019-05-09; 网络出版: 2019-05-13

Received Date: 2019-03-04; Accepted Date: 2019-05-09; Online first: 2019-05-13

通信作者: 黄 宇, E-mail: huangyu@ieecas.cn

Corresponding Author: HUANG Yu, E-mail: huangyu@ieecas.cn

引用格式: 刘亚茹, 黄 宇. 2020. MnO₂ 基材料常温催化降解甲醛研究进展 [J]. 地球环境学报, 11(1): 14–30.

Citation: Liu Y R, Huang Y. 2020. Research progress on room-temperature catalytic degradation of formaldehyde over MnO₂-based catalysts [J]. Journal of Earth Environment, 11(1): 14–30.

total of 63 articles were retrieved by WOS (Web of Science) retrieval TS=(HCHO* AND MnO₂) from all databases before 2019-04-03, and more relevant literatures were found through the references, similar literatures and cited literatures of these articles. And the factors affecting the catalytic activity of MnO₂-based materials for HCHO degradation at room temperature and the corresponding catalytic mechanism were summarized based on these articles. The potential research areas for the catalytic removal of formaldehyde at ambient temperature were proposed. **Results** Among the formaldehyde catalytic materials, the precious metal-based catalysts can convert formaldehyde of high concentration into CO₂ and H₂O at room temperature, while the MnO₂-based materials of the transition metal oxide-based catalysts are abundant and have showed excellent activity for HCHO of low concentration at room temperature. The actual concentration of HCHO in indoor air is relatively low. **Discussion** At present, more attentions are focused on noble metal materials to remove HCHO at room temperature. However, the precious metal-based catalyst is very expensive, sintering easily and not convenient for industrial application, while MnO₂-based materials possess special structures and strong redox ability. It is most likely to replace precious metals to degrade formaldehyde of low concentration at room temperature. However, the relationship between the activity and structure of MnO₂-based materials in formaldehyde catalysis at room temperature, and its practical application have been rarely reviewed. **Conclusions** Supported-MnO₂ is expected to completely degrade formaldehyde of low concentration and does have great application prospect in the field of indoor air purification. **Recommendations and perspectives** (1) MnO₂-based materials combined with AC, PET, ACF and other materials may be more effective and suitable to remove formaldehyde at low concentration in indoor air; (2) The room temperature catalytic activity of MnO₂-based materials for formaldehyde at low concentration in some complex environments with high humidity and other VOCs pollutants still needs to be further investigated. **Key words:** MnO₂-based catalysts; formaldehyde degradation; room-temperature catalysis; reaction mechanism; influence factor

现代人在室内生活和工作时间超过 80%，室内空气质量直接影响人们的身体健康。甲醛是室内空气中的重要污染物之一，主要来源于各类板材中使用的脲醛、酚醛树脂粘合剂 (Salhammer et al, 2010)。甲醛挥发性极强 (沸点 -19.5℃)，释放周期长达 3—15 年 (Liang et al, 2015)。甲醛会使眼睛、皮肤和呼吸道受到刺激，造成神经系统、免疫系统和内分泌系统功能异常，长时间暴露在甲醛污染的空气中可引起鼻咽癌、鼻窦癌 (Kerns et al, 1983)，特别容易使儿童患白血病 (Hakim et al, 2012)。2004 年，甲醛被国际癌症机构 (IARC) 确认为第一类致癌物质 (IARC, 2004)。我国《室内空气质量标准》(GB/T 18803—2002) 规定甲醛最高允许浓度为 0.1 mg·m⁻³ (1 h 均值)。Huang et al (2017) 对中国 39 个城市调查研究发现，装修时间在一年以内、一年以上和时间不限的房子中甲醛平均浓度为 0.198 mg·m⁻³、0.086 mg·m⁻³ 和 0.144 mg·m⁻³，其中新装修一年以内房子甲醛浓度比国内标准 (GB/T 18803—2002) 要高出 98%。Li et al (2019) 通过对重庆市 42 户住宅监测研究发现室内甲醛的排放

速率达 (0.057±0.049) mg·h⁻¹·m⁻²。目前，我国室内空气质量污染严重，甲醛释放速率高 (Huang et al, 2017; Li et al, 2019)。有效去除室内甲醛，提高室内空气质量迫在眉睫。

目前室内甲醛的控制策略主要包括源头控制、通风换气法以及末端控制技术，其各自的优缺点如表 1 所示。但装修材料源头控制甲醛困难，尽管有些居民选择环保材料进行装修但依然存在室内甲醛污染问题 (Liu et al, 2017)，而且环保材料的成本较高，普遍应用推广受到限制。通风法对通风速率和时间要求高，而且该过程只是对甲醛起到稀释作用，污染源仍然在不断释放甲醛，不能解决根本问题。此外，冬季北方室外空气污染严重，不适宜开窗通风 (Huang et al, 2018)。末端控制技术通常包括吸附法 (Bellat et al, 2015)、臭氧氧化法 (Zhao et al, 2012)、等离子体技术法 (Zhao et al, 2011)、光催化氧化法 (Akbarzadeh et al, 2010) 和热催化氧化法 (Jeon et al, 2015)。目前市场上应用最多的是吸附法，常用的吸附材料包括活性炭、分子筛等。吸附法具有成本低、短时间吸附速度较快的优点，但也存

在吸附容量有限、易脱附形成二次污染、再生困难等缺点。臭氧氧化法是利用臭氧的强氧化性将甲醛氧化成 CO_2 和 H_2O ，但存在的问题是会引入二次污染物 O_3 (Li et al, 2014)。等离子体技术法对甲醛的去除包括两种途径，一种是利用高压放电产生的高能电子直接与甲醛分子作用；另外一种是通过大量高能电子轰击产生的活性氧和羟基，使其与甲醛反应。具有较高的反应效率，但是设备较贵、能耗高，且产生 CO 、 O_3 等二次污染物 (Storch and Kushner, 1993)。光催化氧化法是在可见光或紫外光照射条件下，半导体催化剂受激发后电子从价带跃迁到导带，产生电子-空穴对，利用空穴的强氧化性将 H_2O 和 O_2 氧化成活性氧与羟基自由基而与甲醛发生反应 (Zhu et al, 2015)。Laciste et al (2017) 通过氮、氟、银、钨等元素掺杂 TiO_2 在可见光下对甲醛气体降解的研究发现，与未掺杂的催化剂和市售的 P-25 相比，改性 TiO_2 提高了甲醛的可见光催化性能，使其在 120 分钟内光催化转化率达到 88.1%。但是光催化甲醛存在不耐高湿、产生副产物、光利用率低等问题 (Zhu et al, 2015)。与上述方法相比，热催化氧化法是在加热条件下利用空气中的氧气将甲醛氧化为无毒、无害的 CO_2 和 H_2O ，降解效率高、成本低、无其他有毒副产物产生，其中常温催化氧化法作为热催化氧化法的一种，在室温条件下即可实现对甲醛的催化降解，能耗低，具有良好的应用前景。

常温催化氧化法常用的催化剂有贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。其中，贵金属催化剂 (例如: Au (Chen et al, 2013; Xu et al, 2014)、Ag (Chen et al, 2017; Zhang et al, 2015b)、Pt (Wang et al, 2009)、Pd (Li et al, 2016c, 2017b) 等) 一般为负载型催化剂，贵金属颗粒在载体上高度分散甚至是单原子分散。常用的载体类型有: (1) 无催化活性比表面积较大的 SiO_2 (An et al, 2013)、 Al_2O_3 (Nie et al, 2013; Yang et al, 2017a) 等; (2) 无特殊形貌的 CeO_2 、 MnO_x 、 ZrO_2 等金属氧化物 (Tang et al, 2006a; Hong et al, 2010); (3) 具有特殊形貌的纳米棒 (Tan et al, 2015)、纳米球 (Yu et al, 2012)、介孔氧化物 (Qi et al, 2015) 等。Zhang and He (2007) 采用 TiO_2 作为载体制备了不同贵

金属催化剂，其甲醛催化活性顺序为 $\text{Pt}/\text{TiO}_2 >> \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2 >> \text{TiO}_2$ ，其中 Pt/TiO_2 室温下可以将体积空速 (GHSV) 为 $50\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的 100 ppm* 甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O 。Yang et al (2017b) 合成了具有单斜晶相和四方相混相结构的 ZrO_2 ，将其作为载体的 Pt/ZrO_2 在室温、质量空速 (WHSV) 为 $60\ \text{L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 条件下几乎可以将 100 ppm 甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O 。虽然贵金属催化剂在室温条件下对甲醛催化活性较高，但是仍存在诸多问题，如: (1) 价格昂贵、资源短缺、不便于大规模应用; (2) 在高温条件下热稳定性较差、易烧结，导致比表面积减小、活性降低; (3) 催化剂容易卤素中毒 (Zhu et al, 2016)、硫中毒，主要是因为卤素离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-) 及 H_2S 中的 S^{2-} 与羟基自由基形成竞争吸附从而使催化剂失活 (Nie et al, 2016)。

过渡金属氧化物因资源丰富，价格低廉，价态多变，具有较快的电子传递速度，耐硫、耐卤素中毒，稳定性好等特点，在常温除甲醛方面的研究备受关注。常温催化甲醛的过渡金属氧化物主要包括 MnO_2 (Zhang et al, 2015a)、 Co_3O_4 (Wang et al, 2016) 等过渡金属氧化物，K、Na、Ce 等其他离子掺杂的金属氧化物， CeMnO_x 、 CuMnO_x 、 CoMnO_x 等两种或者两种以上金属氧化物形成的固溶体 (Quiroz et al, 2015)，以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和分子筛为载体的负载型催化剂。锰元素在地壳中分布广泛，具有 +2、+3、+4、+6、+7 五种价态。主要的锰氧化物有 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 等，一定条件下，锰的几种氧化物之间可以互相转化，从而达到对氧的储存和释放 (Wang et al, 2015a)。这种特殊的储氧能力和电子转移特性使得 MnO_2 作为催化材料而被广泛研究。Sekine (2002) 最早发现在 Ag_2O 、 PdO 、 CoO 、 MnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 Mn_3O_4 、 La_2O_3 、 ZnO 和 V_2O_5 这 13 种金属氧化物中， MnO_2 对甲醛的常温催化活性最高。而且自然界中存在 30 多种晶体结构的 MnO_2 ，其中包括 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 四种相态 (Lin et al, 2017)，在常温催化去除甲醛方面展现出良好的应用前景。目前，国内外对于甲醛常温催化的综述 (Pei and

* 本文中，浓度单位 ppm 与 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的换算公式为 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3} = M/22.4 \times \text{ppm} \times [273/(273+T)] \times (\text{Ba}/101325)$ ， M 为气体的相对分子质量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)， T 为温度 ($^{\circ}\text{C}$)， Ba 为压力 (Pa)。在标准状况下，甲醛气体 $1\ \text{ppm} = 1.34\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，甲醛的相对分子质量为 $30.03\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Zhang, 2011; Bai et al, 2016; Yusuf et al, 2017) 较多, 但是对 MnO_2 基材料常温催化甲醛的综述却较少, 本文重点综述了离子掺杂型 MnO_2 、 MnO_2 固溶体中其他离子的影响, 负载 MnO_2 中载体与

MnO_2 之间的协同作用, MnO_2 基材料常温催化甲醛活性的影响因素、构效关系, 并阐述了甲醛催化机理及其在常温催化甲醛中的应用, 对未来材料结构的设计有重要指导意义。

表1 不同室内甲醛控制策略的优缺点

Tab.1 Advantages and disadvantages of different indoor formaldehyde control strategies

室内甲醛控制策略 Control strategies of indoor formaldehyde	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	参考文献 References	
源头控制 Source control	解决根源问题 Addressing the root problems	环保材料依然存在甲醛污染 HCHO pollution still exists in environmental protection materials	Liu et al, 2017	
通风法 Ventilation method	便捷 Convenience	对通风速率和时间要求高, 只是将甲醛进行稀释 High requirements of ventilation rate and time, only for dilution of formaldehyde	Huang et al, 2018	
吸附法 Adsorption method	成本低、吸附速度较快 Low cost and fast adsorption speed	吸附容量有限、易脱附形成二次污染、再生困难 Limited adsorption capacity, easy desorption to form secondary pollution, regeneration difficulty	Bellat et al, 2015	
臭氧氧化法 Ozone oxidization method	降解效率高 High degradation efficiency	引入二次污染物 O_3 Introduction of secondary pollutant, O_3	Zhao et al, 2012	
末端控制技术 Terminal control technologies	等离子体技术法 Plasma technique	降解效率高 High degradation efficiency	设备较贵、能耗高、产生 CO 、 O_3 等二次污染物 Expensive equipment, high energy consumption, generation of secondary pollutants such as CO and O_3	Zhao et al, 2011
光催化氧化法 Photocatalytic oxidation method	可实现对低浓度甲醛的有效降解 Effective degradation of low concentration formaldehyde	光利用率低、不耐高湿、产生副产物 Low utilization of light, not resistant to high humidity, producing by-products	Akbarzadeh et al, 2010	
热催化氧化法 Thermal catalytic oxidation method	降解效率高、成本低、无有毒副产物 High degradation efficiency, low cost, no toxic by-products	需要热源 Need heat source	Jeon et al, 2015	

1 MnO_2

MnO_2 的基本结构单元是 $[\text{MnO}_6]$ 正八面体, Mn 原子位于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体中心, 氧原子位于八个顶点。 $[\text{MnO}_6]$ 正八面体通过共棱连接形成单链、双链和多链, 链与链之间再通过共顶点形成有空隙的隧道结构, $[\text{MnO}_6]$ 正八面体构成六方紧密堆积或立方紧密堆积 (Devaraj and Munichandraiah, 2008)。因为构成 MnO_2 的链不同, $[\text{MnO}_6]$ 正八面体又有不同的堆积方式, 所以 MnO_2 的晶体结构复杂, 晶型种类繁多 (Kang et al, 2017; Voinov, 1982)。其中, 软锰矿、隐钾锰矿和钙锰矿具有典型的隧道结

构。软锰矿 ($\beta\text{-MnO}_2$) 是 MnO_2 中最稳定、最丰富的晶体, 它结构中的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体通过共棱形成单链, 链与链之间共顶点的方式形成 (1×1) 的隧道结构。隐钾锰矿中的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体通过共棱连接成单链, 两条相邻的单链再连接成双链。然后, 每条双链之间通过共顶点形成 (2×2) 的隧道结构。钙锰矿则是由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体通过共棱连接成三链, 每条三链通过共顶点形成 (3×3) 的隧道结构。这些隧道结构中通常含有微量的 Na、Ca、Mg、K 等离子来维持结构稳定和电荷平衡 (Post, 1999)。 MnO_2 单体虽然表现出较好的低温氧化还原能力,

但是对甲醛的常温催化降解活性还有待提高。因此, 总结离子掺杂型 MnO_2 、 MnO_2 固溶体和负载 MnO_2 的特点, 提高其甲醛常温催化活性就显得尤为重要。

2 MnO_2 基催化剂

MnO_2 基催化剂主要包括有 K、Na、Ce、W 等其他离子掺杂的 MnO_2 (Fang et al, 2019), CeMnO_x 、 CuMnO_x 、 CoMnO_x 等两种或者两种以上金属氧化物形成的固溶体 (Quiroz et al, 2015) 和以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、活性炭和分子筛等为载体的负载型 MnO_2 催化剂 (Miao et al, 2018)。表 2、表 3、表 4 分别总结了近年来 MnO_2 基材料 (离子掺杂型 MnO_2 、 MnO_2 固溶体和负载型 MnO_2) 催化氧化甲醛的活性。

2.1 离子掺杂型 MnO_2

通过添加一些 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 等碱性离子或者 Ce、W、Zr、Cu、Co 等金属离子进行改性形成掺杂型 MnO_2 催化剂, 进而提高甲醛常温催化活性, 其甲醛催化活性结果如表 2 所示。与 MnO_2 单体相比, 掺杂离子与 MnO_2 之间的协同作用使其在相同条件下具有更好的甲醛常温催化活性, 主要归因于表面氧迁移率及电子迁移率的提升或氧空位的增加。 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 等碱性离子在 MnO_2 结构中, 呈单原子分散状态, 具有较高的电子密度, 可增强电子转移能力 (Wei et al, 2013), 活化分子氧和晶格氧, 进而提高氧化锰的甲醛常温催化活性 (Umek and Korošec, 2012)。由于这些碱性离子原子核外为 8 个电子, 具有稳定的外层电子结构, 所以这些碱性离子只能作为助剂而不是活性组分。不同的碱性离子在 $\delta\text{-MnO}_2$ 中会使其层间距发生改变进而引起反应活性的改变 (Kang et al, 2017)。

Gao et al (2018) 通过用 KCl 和 RbOH 处理 MnO_2 (HMO) 引入 K^+ 和 Rb^+ 来提高其甲醛常温催化活性。结果显示在甲醛初始浓度为 140 ppm, 空速为 $60\ 000\ \text{h}^{-1}$ 条件下转化率达到 50% 时, K_1/HMO 的转化温度为 $93\ ^\circ\text{C}$, Pb_1/HMO 的转化温度为 $96\ ^\circ\text{C}$, 而 HMO 的转化温度为 $122\ ^\circ\text{C}$ 远远高于隧道结构中存在碱性离子的催化剂。这是因为碱性离子可以通过与晶格氧的相互作用形成边界 d-sp 杂化轨道, 通过碱性离子—O—Mn 键可以将 Mn e_g 轨道的电子转移到碱性离子从而使其具有较高的电子态密度。具有杂化轨道的富电子碱性离子

可以促进 O_2 的吸附和活化, 而活性氧可以参与甲醛的催化氧化过程。 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 掺杂的水钠锰矿 $\delta\text{-MnO}_2$ 被 Wang et al (2015a) 合成出来, 研究它们对甲醛常温催化活性的影响。甲醛初始浓度为 0.37 ppm, 空速为 $1200\ 000\ \text{h}^{-1}$, 湿度为 48% 时, Fe-水钠锰矿由于表面羟基自由基的存在, 在刚开始的时候活性达到 66.1%, 但由于中间产物 (甲酸盐物种) 在催化剂表面的积累, 其活性在 2 h 降到了 40% 以内。K-水钠锰矿在 10 h 测试中活性一直稳定在 40%, 是由于 K^+ 促进了大量活性氧的产生。活性氧与 H_2O 结合可以不断补偿被消耗的羟基自由基, 而活性氧和羟基自由基都是将甲醛氧化成 CO_2 的重要物质。Fe-、Mg-、Ca-水钠锰矿的甲醛常温催化活性均有不同程度的失活, 这说明不同层间离子对水钠锰矿表面和体相性质具有较大的影响。

张彭义课题组 (Rong et al, 2018a) 通过 K^+ 置换水钠锰矿的层间离子, 研究了不同 K^+ 浓度的水钠锰矿对甲醛常温催化活性的影响。甲醛初始浓度为 100 ppm, GHSV 为 $90\ \text{L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 时, $1\text{K}/\text{MnO}_2$ 表现出最好的甲醛催化活性, 在转化率达到 50% 时的反应温度为 $56\ ^\circ\text{C}$, 而相同条件下 MnO_2 、 $2.5\text{K}/\text{MnO}_2$ 、 $5\text{K}/\text{MnO}_2$ 、 $8\text{K}/\text{MnO}_2$ 的反应温度分别为 $68\ ^\circ\text{C}$ 、 $61\ ^\circ\text{C}$ 、 $78\ ^\circ\text{C}$ 和 $86\ ^\circ\text{C}$ 。适当的 K^+ 浓度可以活化表面吸附氧和晶格氧进而提高甲醛常温催化活性, 而过量的 K^+ 会增加形成氧空位的能量和催化剂表面的碱性, 使产物 CO_2 脱附困难, 覆盖活性位点, 从而降低常温催化甲醛活性。与通过 Ce 掺杂的 MnO_2 比, $1\text{K}/\text{MnO}_2$ 表现出更高的甲醛催化活性 (Zhu et al, 2017)。此外, K^+ 掺杂的 2 种不同位置的水钠锰矿被 Wang et al (2018) 合成出来, 一种是 $I\text{-MnO}_2$, K^+ 位于水钠锰矿的层间依靠微弱的化学键而存在; 另一种 $L\text{-MnO}_2$, K^+ 位于水钠锰矿的锰缺陷位置, 与周围的氧原子结合。甲醛初始浓度为 200 ppm, GHSV 为 $120\ \text{L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 相对湿度为 45% 时, $I\text{-MnO}_2$ 和 $L\text{-MnO}_2$ 对甲醛催化活性达到 50% 时的转化温度分别为 $107\ ^\circ\text{C}$ 和 $76\ ^\circ\text{C}$ 。主要是因为 $I\text{-MnO}_2$ 会利用 K^+ 向氧原子的电子传递来解离 O_2 和 H_2O , 因此, 在甲醛常温催化过程中 H_2O 的解析就会受到阻碍, 活性位点就会被水覆盖而使催化剂失活。而 $L\text{-MnO}_2$ 拥有适宜的 O_2 活化能和较弱的 H_2O 吸附能, 从而可以在很大程度上增强对甲醛的催化性能。Fang et al (2019) 通过简

单的原位氧化还原法制备出了含有不同 K⁺ 浓度的 δ-MnO₂, 研究发现 K⁺ 可以提高 Mn 的氧化态、表

面吸附氧、表面活性氧的氧化还原能力, 进而提高甲醛常温催化性能。

表 2 离子掺杂型 MnO₂ 甲醛催化活性总结
Tab.2 Catalytic activity of doped MnO₂ for formaldehyde oxidation

催化剂 Catalysts	测试条件 Test condition	T50/°C	T100/°C	常温活性 Activity at room temperature	参考文献 Reference
MnO ₂ -16.8%K ⁺	HCHO≈6 ppm, RH=50%, GHSV=130 000 h ⁻¹			85% (25°C)	Fang et al, 2019
MnO ₂ -2.6%K ⁺				71% (25°C)	
K ₁ /HMO	HCHO=140 ppm, GHSV=60 000 h ⁻¹	93	118		Gao et al, 2018
Rb ₁ /HMO		96	120		
I-MnO ₂	HCHO=200 ppm, RH=45%, GHSV=120 L·(g·h) ⁻¹	107	147		Wang et al, 2018
L-MnO ₂		76	102		
1K/MnO ₂	HCHO=100 ppm, RH=70%, GHSV=90 L·(g·h) ⁻¹	56	90	28% (27°C)	Rong et al, 2018a
2.5K/MnO ₂		61	100	15% (27°C)	
K-MnO ₂				40% (25°C)	
Fe-MnO ₂	HCHO=0.37 ppm, RH=48%, GHSV=1200 000 h ⁻¹			失活 (25°C) Inactivation (25°C)	Wang et al, 2015a
Mg-MnO ₂				失活 (25°C) Inactivation (25°C)	
Ca-MnO ₂				25% (25°C)	
W-MnO ₂ (1 : 5)	HCHO=0.3 mg·m ⁻³ , RH=45%, GHSV=600 L·(g·h) ⁻¹			90% (30°C)	Liu et al, 2018
Ce-MnO ₂ (1 : 10)	HCHO=0.37 ppm, RH=58%, GHSV=600 L·(g·h) ⁻¹			52% (25°C)	Zhu et al, 2017

而 Ce、W 等金属氧化物掺杂形成的 MnO₂, 可以阻止 MnO₂ 晶体的生长, 使其具有更小的颗粒结构, 且与 MnO₂ 之间形成协同作用, 提高甲醛常温催化活性。Liu et al (2018) 在 MnO₂ 制备过程中通过加入 WCl₆ 阻止 MnO₂ 晶体的生长, 增加其比表面积, 降低 MnO₂ 的结晶度, 同时降低 Mn 的化学态, 使表面吸附氧活化, 提高其甲醛常温催化活性。W : Mn=0.2 的 W-MnO₂ 在空速为 600 L·(g·h)⁻¹ 时, 可以将 0.3 mg·m⁻³ 的甲醛在 30°C 下转化 90%, 在 5°C 下转化 60%。

Zhu et al (2017) 制备出了 0.1%—1% Ce 掺杂的水钠锰矿, 发现 Ce 阻止了 MnO₂ 晶体的生长, 随着 Ce 掺杂量的增加, 纳米颗粒逐渐变小, 由 300 nm 变成 30 nm, 具有更大的比表面积, 结晶度也更差。Ce-MnO₂ (1 : 10) 在 100°C 下 GHSV 为 90 L·(g·h)⁻¹ 时, 即可将 190 ppm 甲醛完全转化为 CO₂ 和 H₂O, 而相同条件下 MnO₂ 要在 130°C 下才能将其完全转化。这是由于 Ce 掺杂的 MnO₂ 具有更多的表面吸附氧, CeO₂ 纳米团簇与 MnO₂ 之间的晶界间距变小, 从而提高了表面氧和晶格氧的氧化还原能力和迁移率, 而具有最高掺杂量的 Ce-MnO₂ (5 : 10) 由于结构坍塌而活性较差。而且具有最佳掺杂量的 Ce-MnO₂ (1 : 10) 在甲醛初始浓度约为 0.37 ppm,

GHSV=600 L·(g·h)⁻¹, RH=58% 时, 甲醛常温催化活性在 6 h 中一直稳定在 52%。

K⁺、Na⁺、Rb⁺ 等碱性离子掺杂的 MnO₂ 主要通过形成氧空位, 增加电子传递能力, 提高空气中氧气分子的吸附, 活化形成活性氧 (O²⁻/O⁻), 使其直接参与甲醛分子的催化降解, 提高其反应速率。而 Ce、W 等金属氧化物掺杂的 MnO₂ 则主要是通过阻止 MnO₂ 晶体的生长使其形成更小的颗粒, 提高催化剂的比表面积而提高其甲醛催化活性。

2.2 MnO₂ 固溶体

Ce、Co、Cu、Sn 等的氧化物常常与 MnO₂ 材料形成固溶体, 通过提高材料的分散性、氧化还原能力、表面活性氧来提高其甲醛常温催化活性, 其甲醛催化活性总结如表 3 所示。其中, CeO₂ 是一种很好的储氧材料, Imamura (1996) 通过将 3%—5% (摩尔比) Ce 加入到 MnO_x 中形成 MnCeO_x, 锰的氧化态发生显著变化。纯的氧化锰在 327—627°C 会变成 Mn₂O₃, 而添加 Ce 的氧化锰则不会, 说明在较低温度下 CeO₂ 可以为 MnO_x 提供氧而在较高温度下 MnO_x 为 CeO₂ 提供氧, 即反应过程中 CeO₂ 为 MnO_x 提供活性氧。而活性氧是甲醛常温催化过程中的重要中间产物。

表 3 MnO_2 固溶体甲醛催化活性总结
Tab.3 Catalytic activity of composite MnO_2 in formaldehyde oxidation

催化剂 Catalysts	测试条件 Test condition	T50/°C	T100/°C	常温活性 Activity at room temperature	参考文献 Reference
$\text{Co}_{19}\text{Ce}_1\text{O}_x$		83	140		
$\text{Mn}_3\text{Co}_{19}\text{Ce}_1\text{O}_x$	HCHO=200 ppm,	62	120		Lu et al, 2017
$\text{Mn}_{16}\text{Co}_{19}\text{Ce}_1\text{O}_x$	WHSV=36 L·(g·h) ⁻¹	60	100		
$\text{Mn}_{24}\text{Co}_{19}\text{Ce}_1\text{O}_x$		71	140		
$0.75\text{MnO}_x-0.25\text{CeO}_2$		105	152		
$0.50\text{MnO}_x-0.50\text{CeO}_2$	HCHO=400 ppm,	154	176		Quiroz et al, 2015
$0.25\text{MnO}_x-0.75\text{CeO}_2$	GHSV=30 L·(g·h) ⁻¹	184	219		
CuO/MnO_2	HCHO=0.18 ppm, RH=(50±1)%, GHSV=1000 000 h ⁻¹			30%	
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$		172	285		
$\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$		165	270		
$\text{Mn}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$	HCHO=33 ppm,	187	295		Li et al, 2014
$\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$	GHSV=10 000 h ⁻¹	202	310		
5%(wt.) $\text{CuO}_x/\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$		145	230		
$\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-HT}$	HCHO=80 ppm, RH=50%, GHSV=36 000 h ⁻¹	60	70		
$\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-CP}$		61	75		
$\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-CP}$	HCHO=80 ppm, RH=50%,	61	75		Shi et al, 2012
$\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-CA}$	GHSV=60 000 h ⁻¹	86	100		
$\text{MnO}_x\text{-SnO}_2\text{-RP}$	HCHO=400 ppm,	150	180		
$\text{MnO}_x\text{-SnO}_2\text{-CP}$	GHSV=30 L·(g·h) ⁻¹	195	220		

酸处理的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (Quiroz et al, 2015) 在 $\text{Mn} : \text{Ce} < 0.5$ (低于 Mn 的溶出极限) 时, 对其结构和氧化还原能力没有影响。当其高于 Mn 的溶出极限时, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 颗粒之间存在有溶解的 Mn^{2+} , 从而使材料具有一定的空隙度和较大的比表面积, 同时通过 Mn 离子之间的歧化反应可以获得较高氧化态的 Mn, 来提高甲醛催化氧化活性。 H_2SO_4 处理后的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 在甲醛初始浓度为 400 ppm, $\text{GHSV}=30 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 时, MnO_x 、 $0.75\text{MnO}_x-0.25\text{CeO}_2$ 、 $0.50\text{MnO}_x-0.50\text{CeO}_2$ 、 $0.25\text{MnO}_x-0.75\text{CeO}_2$ 和 CeO_2 的甲醛催化活性达到 50% 的温度分别是 89 °C、105 °C、154 °C、184 °C 和 219 °C。这是因为 H_2SO_4 处理 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 后会有 CeSO_4 形成, 阻碍了 CeO_2 中氧的迁移, 所以酸处理后的纯 MnO_x 具有最高的甲醛催化活性。

Li et al (2014) 制备的 $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($x: 0.3-0.9$) 材料在 $x=0.3$ 和 0.5 时形成固溶体材料, 且在 $x=0.5$ 时具有最好的甲醛催化活性。 $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 在甲醛初始浓度为 33 ppm, GHSV 为 $10\ 000 \text{ h}^{-1}$ 条件下转化率达到 100% 的温度为 270 °C。而 5% (质量分数, wt.) $\text{CuO}_x/\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 在相同条件下达到 100% 转化率的反应温度降低了 40 °C。因为铜

与 $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 之间的相互作用影响了它们的物理化学性质, 形成了更强的金属相互作用, 促进了 $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 中氧的释放从而促进了甲醛的催化氧化。Wang et al (2013) 采用 KIT-6 作为硬模板剂, 制备出具有三维有序介孔结构的 Co_3MnO_x (简称为 $\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-HT}$) 比用共沉淀法制备出的 Co_3MnO_x (简称为 $\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-CP}$) 具有更大的比表面积和孔结构, 具有更好的甲醛存储-氧化能力。在甲醛初始浓度为 80 ppm, $\text{RH}=50\%$, $\text{GHSV}=36\ 000 \text{ h}^{-1}$ 条件下, Co_3MnO_x 硬模板法和 Co_3MnO_x 共沉淀法将甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O 的温度分别是 70 °C 和 75 °C。Shi et al (2012) 通过共沉淀法制备的 Co_3MnO_x 简称为 $\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-CP}$, 由于 Mn 掺杂进入到了 Co_3O_4 的晶格中, 使其具有更多的表面吸附物种和较好的低温氧化还原能力, 而比柠檬酸法制备的 Co_3MnO_x (简称为 $\text{Co}_3\text{MnO}_x\text{-CA}$) 具有更好的甲醛催化活性。Lu et al (2017) 采用溶胶-凝胶柠檬酸法将 MnO_x 添加到 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 时可以显著增加 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 的分散度, 提高其比表面积, 增加其氧化还原能力和表面活性氧的量。在 Mn、Co、Ce 的摩尔比为 16 : 19 : 1 时, 具有最好的催化活性, 将空速为 $36 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 的 200 ppm 甲醛

完全转化的温度为 100°C 。

Wen et al (2009) 采用氧化还原共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ (简称为 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2\text{-RP}$) 在 180°C 下, 可将空速为 $30\text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 的 400 ppm 甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O 。而共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ (简称为 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2\text{-CP}$) 在相同条件下, 只能达到 18% 的转化率, 将其完全转化的温度为 220°C 。氧化还原共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 固体具有更高的甲醛催化活性, 是因为其具有更好的低温氧化还原能力和更高的 Mn 氧化态。Pei et al (2015) 研究了不同温度、不同湿度和不同甲醛初始浓度对 CuO/MnO_2 甲醛催化活性的影响, 研究发现其对甲醛的催化氧化符合传统的 L-H 机理。在 25°C , 相对湿度 $(50\pm 1)\%$, 空速 1000 000 h^{-1} , 0.18 ppm 甲醛初始浓度 (接近室内甲醛浓度) 条件下, CuO/MnO_2 可以达到 30% 的转化率, 而且相对湿度对甲醛催化活性有较大的影响。Ce、Co、Sn、Cu 等氧化物通过与 MnO_2 材料形成固体材料, 与 MnO_2 协同作用, 提高材料的分散性和催化能力, 为其在甲醛催化氧化反应中供氧而提高其反应速率。

2.3 负载型 MnO_2

粉体材料特别是纳米材料在实际应用中难以控制, 粉体材料进入空气中后会形成粉尘污染。将粉体材料固定在比表面积较大的吸附材料上, 不仅可以提高材料的分散性能, 避免纳米材料的团聚, 提高其利用率, 降低成本; 而且可以利用载体的吸附性能将室内低浓度甲醛聚集在材料表面, 纳米材料再将材料表面吸附的甲醛降解。综合二者的优势, 同时解决了吸附材料吸附容量有限、易饱和的问题, 也解决了单纯的纳米材料对低浓度甲醛常温降解活性差的问题。活性炭、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、 Al_2O_3 等具有多孔结构、较大的比表面积、良好的吸附性能, 是负载型 MnO_2 的常用载体, 其甲醛常温催化活性结果如表 4 所示。负载型 MnO_2 催化剂具有吸附和催化协同作用, 对低浓度甲醛有较好的降解效果, 在空气净化领域有较大的应用价值而备受关注。

Fang et al (2018) 采用原位合成法将 MnO_x 负载于椰壳活性炭 (AC) 上, 其中添加甲醇进行还原的材料 MnO_x/AC - 甲醇, 在甲醛初始浓度为 10 ppm, 空速为 65 000 h^{-1} , 相对湿度为 50% 左右条件下, 1000 min 内保持 100% 的室温转化率, 而

相同条件下 AC 在 500 min 时转化率就由 100% 降到了 10%, MnO_x/AC 在 1000 min 时由 100% 降到了 75%。单纯的活性炭失活是因为其对甲醛只是吸附作用, 吸附饱和后就不再与甲醛作用。 MnO_x/AC - 甲醇比 MnO_x/AC 能更好地保持甲醛常温催化活性的高效、稳定, 是因为 MnO_x/AC - 甲醇表面具有更多的 Mn^{3+} 和表面氧物种, 表面氧物种可以及时分解反应产生的中间产物甲酸物种, 避免其在催化剂表面累积而覆盖活性位点。Li et al (2016b) 采用常温原位合成法将约 $0.9\text{—}1.2\ \mu\text{m}$ 厚的水钠锰矿负载于颗粒活性炭上, 甲醛初始浓度为 0.37 ppm 时, MnO_x/AC 对甲醛的去除容量为 $3360\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 是活性炭吸附容量的 100 多倍, 且其反应产物均为 CO_2 , 没有二次污染。

Dai et al (2016) 通过共沉淀法合成了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$, 因为 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有二维层状结构, 更加有利于甲醛分子向活性位点的扩散和吸附, 而一维结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 具有 (2×2) 的隧道结构, $\gamma\text{-MnO}_2$ 具有 (1×1) 的隧道结构, 而 (2×2) 的隧道结构具有与甲醛分子大小接近的孔道结构, 更有利于其吸附, 因此, 其甲醛活性 $\delta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2$ 。优选活性最好的 $\delta\text{-MnO}_2$ 负载在活性炭纤维 (ACF) 上用于对甲醛的去除, 通过对比不同 $\delta\text{-MnO}_2$ 负载量发现, 随着负载量的增加, 其甲醛常温催化活性增强; 当其负载量达到 16.12%, 继续增加时, 过量的 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米粒子会发生团聚而使其活性下降, 说明 16.12% $\delta\text{-MnO}_2/\text{ACF}$ 具有最好的甲醛常温催化活性。其在 $\text{HCHO} = 15\text{ ppm}$, $\text{RH} = (20\pm 2)\%$, $\text{GHSV} = 60\text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 条件下, 甲醛转化率为 80% 时的穿透时间为 550 min, 而相同条件下 ACF 的穿透时间仅为 100 min。在 $\text{HCHO} = 150\text{ ppm}$ 的静态试验中, 16.12% $\delta\text{-MnO}_2/\text{ACF}$ 的 CO_2 产率在 540 min 内也高达 57%。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 制成的一种无纺布是袋式除尘的材料, 由于 PET 具有较大的比表面积、柔软、轻盈、空气阻力较小, 作为一种催化剂载体, 避免了粉末 MnO_x 的团聚。Rong et al (2016) 采用浸渍法制备的 MnO_x/PET 在 10 min 内将 200 ppm 甲醛降解了 81%, 而 Wang et al (2015b) 将 MnO_x 原位生长在 PET 上也取得了较好的甲醛常温催化效果。在甲醛初始浓度约 0.45 ppm, 空速 17 000 h^{-1} , 相对湿度 50% 的条件下, 原位生长的 MnO_x/PET 催化降解 10 h 后仍保持 94% 的甲

醛常温催化活性。碳纤维布材料 (CC) 具有三维多孔结构、柔软轻盈和优异的导电、导热性质 (Li et al, 2017a), 是一种优异的 VOCs 吸附材料 (Giraudet et al, 2014)。MnO_x/CC (Zou et al, 2019) 在甲醛初始浓度为 2.2 ppm, RH=45%, GHSV=273 L·(g·h)⁻¹ 条件下, 刚开始有 75% 的甲醛常温催化活性, 24 h 内失活至 45%, 而相同条件下 CC 在 5 h 内就完全失活。碳纤维布的比表面积仅为 6.3 m²·g⁻¹, 因为其表面的亲水性基团和甲醛分子之间形成了氢键, 所以具有甲醛吸附性能。MnO_x/CC 结合了碳纤维布的吸附性能和 MnO_x 的催化性能, 所以具有更高的甲醛常温催化活性。

失活的 MnO_x/CC 在 8 V 电压下作用 1 min 就可以再生, 并达到原来的催化活性。MnO_x 常温催化甲醛中产生的主要中间产物是 CHOO⁻ (Wang et al, 2015b), 主要的活性物种是 O²⁻/O⁻ 和 —OH, 因此, 对 CHOO⁻ 的进一步氧化存在两个路径: (1) CHOO⁻+O²⁻/O⁻ → CO+O²⁻/O⁻ → CO₂; (2) CHOO⁻+—OH → CO₂+H₂O (Wang et al, 2018)。而对 MnO_x/CC 的再生过程主要是对催化剂表面积累的甲酸盐分解的过程, 而在电解过程中有大量的 O²⁻/O⁻ 的产生, 同时 MnO_x/CC 可以将电能转化成热能, 在 MnO_x/CC 的再生过程中均非常有效。

表 4 负载型氧化锰甲醛催化活性总结
Tab.4 Catalytic activity of supported manganese oxide catalysts in formaldehyde oxidation

催化剂 Catalysts	制备方法 Preparation method	测试条件 Test condition	常温活性 Activity at 25 °C	参考文献 Reference
MnO _x /CC	原位生长法 <i>In situ synthesis</i>	HCHO=2.2 ppm, RH=45%, GHSV=273 L·(g·h) ⁻¹	75%	Zou et al, 2019
GLC-MnO ₂	共沉淀法 Coprecipitation	HCHO=0.5 mg·m ³ , RH=55%, GHSV=600 L·(g·h) ⁻¹	92%	Liu et al, 2018
MnO _x /AC- 甲醇 MnO _x /AC- methanol MnO _x /AC	原位生长法 <i>In situ synthesis</i>	HCHO=10 ppm, RH=50%, GHSV=65 000 h ⁻¹	100% 75%	Fang et al, 2018
MnO _x / 颗粒 AC MnO _x /Granular AC	原位生长法 <i>In situ synthesis</i>	HCHO=0.37 ppm, RH=(45±5)%, WHSV=120 L·(g·h) ⁻¹	70%	Li et al, 2016b
MnO ₂ /PET	浸渍法 Impregnation method	HCHO=200 ppm, time=540 min, 静态试验 the static test	81%	Rong et al, 2016
16.12% δ-MnO ₂ /ACF	原位生长法 <i>In situ synthesis</i>	HCHO=150 ppm, time=540 min, 静态试验 the static test	57%	Dai et al, 2016
MnO _x /PET	原位生长法 <i>In situ synthesis</i>	HCHO=0.45 ppm, RH=50%, GHSV=17 000 h ⁻¹	94%	Wang et al, 2015b

负载型 MnO₂ 根据载体性质的不同, 通过不同方式来提高甲醛催化活性, 活性炭、Al₂O₃ 等具有较大比表面积的材料, 主要使 MnO₂ 在载体上均匀分散, 提高 MnO₂ 的利用率和载体对甲醛的吸附来提高甲醛的降解活性。碳纤维布材料主要利用自身的亲水、导热、导电性质, 提高甲醛的吸附性能, 提供更多甲醛催化降解过程中需要的羟基自由基等, 提高反应速率。

3 活性影响因素

MnO₂ 基材料常用的制备方法, 包括溶胶-凝胶法 (Ching et al, 1997)、水热法 (Tian et al, 2011; Zhang et al, 2015a; Lin et al, 2017) 和冷

凝回流法 (Kijima et al, 2001) 等。合成方法决定着材料的结构、形貌、比表面积等性质。MnO₂ 基材料的甲醛催化活性不仅与制备方法、催化剂本身的性质 (如: 结构, 形貌, 结晶度, 暴露晶面, 低温氧化还原能力, 比表面积, 活性氧种类、数量和活性位点的位置等) 密切相关, 而且与测试中的一些反应参数如温度、甲醛初始浓度、空速、催化剂质量和相对湿度等有关。催化剂本身的物理化学性质对甲醛的常温催化活性具有决定性作用, 而材料的制备方法和反应条件又是催化剂性质的决定因素。不同的制备方法、暴露晶面、晶相、隧道结构、形貌、缺陷结构以及含水量等对 MnO₂ 基材料活性的影响如表 5 所示。

表 5 MnO₂ 基材料的甲醛催化活性影响因素
Tab.5 Impact factors of formaldehyde catalytic activity for MnO₂-based materials

影响因素 Impact factor	催化剂 Catalysts	测试条件 Test condition	T50/°C	T100/°C	常温活性 Activity at room temperature	参考文献 Reference
制备方法 Preparation method	MnO _x -CeO ₂ 改性共沉淀法 MnO _x -CeO ₂ modified coprecipitation method		82	100		Tang et al, 2006b
	MnO _x -CeO ₂ 共沉淀法 MnO _x -CeO ₂ coprecipitation method	HCHO=580 ppm, GHSV = 21 L·(g·h) ⁻¹	139	160		
	MnO _x -CeO ₂ 溶胶-凝胶法 MnO _x -CeO ₂ sol-gel method		162	180		
隧道结构 Tunnel structure	软锰矿 (1×1) Pyrolusite (1×1)		152	180		Chen et al, 2009
	隐钾锰矿 (2×2) Cryptomelane (2×2)	HCHO=400 ppm, GHSV = 18 L·(g·h) ⁻¹	110	140		
	钙锰矿 (3×3) Todorokite (3×3)		141	160		
晶相结构 Crystal structure	α-MnO ₂		90	125		Zhang et al, 2015a
	β-MnO ₂	HCHO = 170 ppm, RH = 25%, GHSV = 100 L·(g·h) ⁻¹	140	200		
	γ-MnO ₂		125	150		
	δ-MnO ₂		58	80		
暴露晶面 Exposed facet	α-MnO ₂ -310	HCHO = 100 ppm, RH = 70%, GHSV = 90 L·(g·h) ⁻¹	35	60	40% (25°C)	Rong et al, 2018b
	α-MnO ₂ -110		100	130	5% (25°C)	
	α-MnO ₂ -100		125	150	0 (25°C)	
缺陷结构 Defect structure	V _{Mn} -1	HCHO = 40 ppm, RH ≈ 80%, GHSV = 120 L·(g·h) ⁻¹	84	120	2% (30°C)	Wang et al, 2017a
	V _{Mn} -2		77	119	7% (30°C)	
	V _{Mn} -3		53	110	20% (30°C)	
形貌结构 Morphology structure	MnO ₂ -P ₂	HCHO = 200 ppm, RH = 45%, GHSV = 120 L·(g·h) ⁻¹	62	118		Wang et al, 2017b
	MnO ₂ -P ₁		74	110		
	MnO ₂		85	120		
	3D-MnO ₂		40	90	45% (25°C)	Rong et al, 2017
	MnO ₂ 纳米片 MnO ₂ nanosheets	HCHO = 100 ppm, RH = 65%, GHSV = 180 L·(g·h) ⁻¹	110	150	10% (25°C)	
	MnO ₂ 纳米线 MnO ₂ nanowires		120	160	5% (25°C)	
	锰钾矿型 MnO ₂ 纳米棒 Cryptomelane-type MnO ₂ nanorods		85	160		Zhou et al, 2011
	水钠锰矿型 MnO ₂ 纳米球 Birnessite MnO ₂ nanospheres	HCHO = 100 ppm, GHSV = 50 h ⁻¹	92	140		
	斜方锰矿型 MnO ₂ 纳米棒 Ramsdellite MnO ₂ nanorods		97	160		
单斜晶系 MnOOH 纳米棒 Monoclinic MnOOH nanorods		115	160			
蜂窝状 MnO ₂ Honeycomb MnO ₂		HCHO = 100 ppm, GHSV = 50 000 h ⁻¹ , 70 mg	74	85		Chen et al, 2007
	中空状 MnO ₂ Hollow MnO ₂	HCHO = 100 ppm, GHSV = 50 000 h ⁻¹ , 50 mg	58	80		
含水量 Water content	MnO ₂ -30				84.7%	Wang et al, 2015c
	MnO ₂ -100	HCHO = 200 ppm, time = 3 h,			67.8%	
	MnO ₂ -200	样品: 50 mg, 静态试验			59.6%	
	MnO ₂ -300	Sample: 50 mg, the static test			43.1%	
	MnO ₂ -500				37.7%	

3.1 制备方法

Tang et al (2006b) 研究了制备方法和煅烧温度对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 甲醛催化活性的影响, 在空速为 $21 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 条件下, 改性共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 在 100°C 下可将 580 ppm 甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O , 而相同条件下共沉淀法和溶胶-凝胶法制备的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 完全氧化甲醛的温度分别在 160°C 和 180°C 。研究发现 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 固溶体的形成使得 Mn 的氧化态越高、表面晶格氧的种类越丰富, 改性共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 完全降解甲醛的温度就越低。在煅烧温度达到 500°C 以前, 随着温度的升高甲醛催化活性增加, 但是超过 500°C 以后随着煅烧温度增加, 甲醛催化活性反而减小, 这可能是由于烧结团聚引起比表面积减小而导致的。

3.2 隧道结构

Chen et al (2009) 研究了软锰矿 (1×1)、隐钾锰矿 (2×2) 和钙锰矿 (3×3) 的隧道结构效应对甲醛催化氧化活性的影响。结果表明具有 $0.46 \text{ nm}\times 0.46 \text{ nm}$ (2×2) 结构的隐钾锰矿具有最好的甲醛催化活性, 在空速 (GHSV) 为 $18 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 条件下, 140°C 可将 400 ppm 的甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O , 而软锰矿 ($0.23 \text{ nm}\times 0.23 \text{ nm}$) 和钙锰矿 ($0.69 \text{ nm}\times 0.69 \text{ nm}$) 在相同条件下的转化率只有 20% 和 40%, 它们要达到 100% 转化率的温度分别为 180°C 和 160°C 。虽然锰钾矿 (2×2) 的晶体孔径为 0.46 nm , 但是电子分布密度表明隐钾锰矿在 002 晶面上的内部有效直径为 0.26 nm (Kijima et al, 2004), 与甲醛分子的直径 0.243 nm 非常接近, 有利于甲醛分子的吸附。因此, MnO_2 的隧道结构对甲醛的催化活性具有重要的影响。

3.3 晶相结构

Zhang et al (2015a) 研究了不同 MnO_2 的晶相结构 ($\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$) 对甲醛催化活性的影响。在甲醛初始浓度为 170 ppm, $\text{RH}=25\%$, GHSV 为 $100 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 的条件下, $\delta\text{-MnO}_2$ 在 80°C 即可将甲醛完全转化。而 α -、 β - 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 获得 100% 甲转化率的温度分别在 125°C 、 200°C 和 150°C , 具有不同晶相结构的 MnO_2 甲醛催化活性顺序遵循 $\delta\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-}\beta\text{-MnO}_2$ 。 $\delta\text{-MnO}_2$ 甲醛催化活性显著高于其他晶相 MnO_2 , 主要是因为其特

殊的二维层状结构比 (2×2) 隧道结构对甲醛分子的吸附、扩散更有利于甲醛氧化反应的发生。而且 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面晶格氧在将甲醛氧化成 CO_2 被部分消耗掉后, 体相晶格氧可以迅速移动到表面参与反应。

3.4 暴露晶面

MnO_2 不同晶面的甲醛反应活性与晶面的表面能成正比, 但是具有高表面能的晶面由于生长速度较快, 会迅速消失在体相, 而热力学稳定的晶面在表面占据主导地位, 从而维持晶体总表面能最小化。Rong et al (2018b) 使用草酸根离子作为封端剂, 制备出了具有高暴露指数的 (310) 晶面、(110) 晶面和 (100) 晶面的单晶相 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线。其中暴露 (310) 晶面的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 在 GHSV 为 $90 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, $\text{RH}=70\%$, 60°C 下即可将 100 ppm 甲醛完全转化为 CO_2 和 H_2O , 比一些贵金属 Ag 负载的催化剂 (Li et al, 2016a) 和 Ce 改性的 MnO_2 催化剂 (Zhu et al, 2017) 具有更好的甲醛催化活性。相同条件下, 暴露 (110) 晶面和 (100) 晶面 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的转化温度分别是 130°C 和 150°C 。具有较高表面能的 (310) 晶面不但可以促进 O_2 、 H_2O 的吸附、活化, 而且有利于氧空位的产生形成活性位点, 从而提高甲醛常温催化活性。

3.5 缺陷结构

MnO_2 的表面缺陷在甲醛常温催化中往往会成为活性位点而促进催化活性。Wang et al (2017a) 通过调整前驱物 KMnO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的不同比例, 制备出了具有不同锰空位浓度的 $\delta\text{-MnO}_2$, 锰空位的存在会引入 K^+ 来保持电荷平衡, 而 K^+ 能促进活性物种的形成, 提高甲醛的常温催化活性。具有最高锰空位浓度的 $\text{V}_{\text{Mn}}\text{-3}$ 在空速为 $120 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 条件下将 40 ppm 甲醛转化 50% 时的温度为 53°C , 而同等条件下, $\text{V}_{\text{Mn}}\text{-1}$ 、 $\text{V}_{\text{Mn}}\text{-2}$ 的转化温度分别为 84°C 和 77°C 。Mn 空位浓度越高, 用于电荷平衡的 K^+ 就越多, 产生的表面物种就越多, 因此就具有更高的甲醛活性。Wang et al (2017b) 使用四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 对 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行处理, 在其表面形成不规则的缺陷簇, 不但提高了催化材料的比表面积, 而且有利于甲醛的吸附和氧气的活化。反应温度在 62°C 时, 具有表面缺

陷簇的 MnO₂-P₂ 催化活性为 50%, 而同等条件下具有表面缺陷簇的 MnO₂-P₁ 和酸处理的 MnO₂ 反应温度分别为 74℃、85℃。表面缺陷簇的存在有利于降低 O₂ 分子的化学吸附能, 使 O₂ 接受离域电子而被活化成活性氧物种, 即 O₂ → O²⁻/O⁻。而活性氧物种是甲醛常温催化中的一种重要中间产物, 将催化剂表面吸附的 HCOO⁻ 氧化成 CO₂ 和 H₂O, 加速反应的进行。

3.6 形貌结构

MnO₂ 的形貌决定着材料的其他性能, 如孔径、比表面积和暴露的活性位点等, 对甲醛常温催化活性有着重要影响。Zhou et al (2011) 研究了水热温度、反应时间、pH 值、阴离子种类 (PO₄³⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻) 等反应条件对 MnO₂ 形貌、结构和晶相的影响。反应温度在 80℃、120℃ 和 180℃ 时可以分别获得 δ-MnO₂ 纳米片、直径为 160—280 nm 的花球状 δ-MnO₂ 和 γ-MnOOH 纳米棒; pH 值在 0.3—0.6 时可获得较短的纳米棒, pH 值在 0.9—1.3 时可获得较长的纳米棒; 加入不同的阴离子 PO₄³⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 可分别获得花球状 δ-MnO₂、α-MnO₂ 纳米棒和斜方锰矿 MnO₂ 纳米棒。由于锰钾矿型 MnO₂ 纳米棒具有更多的缺陷结构、—OH 和与甲醛分子大小接近的隧道结构 (0.46 nm×0.46 nm), 因此具有更高的甲醛催化活性。锰钾矿型 MnO₂ 纳米棒在空速 50 h⁻¹, 反应温度 85℃ 的条件下, 可以将 100 ppm 甲醛转化 50%, 而相同条件下水钠锰矿型 MnO₂ 纳米球、斜方锰矿型 MnO₂ 纳米棒、单斜 (晶系) 的 MnOOH 纳米棒的反应温度分别为 92℃、97℃ 和 115℃。

Chen et al (2007) 在室温下搅拌 KMnO₄ 和油酸形成 O/W 乳浊液, 通过纳米片的自组装反应形成了蜂窝状和中空状 MnO₂ 纳米球结构。50 mg 中空纳米状 MnO₂ 可以将 100 ppm 甲醛在 80℃ 下完全转化, 而蜂窝状 MnO₂ 则需 70 mg 在 85℃ 下将 100 ppm 甲醛完全转化。Rong et al (2017) 通过冷冻干燥 MnO₂ 纳米片和纳米线的混合溶液制成了 3D-MnO₂, 由于其较好的吸附水的能力和三维网状结构, 在室温、甲醛初始浓度为 100 ppm、空速为 180 L·(g·h)⁻¹ 条件下即可将 45% 的甲醛转化成 CO₂ 和 H₂O。

3.7 样品含水量

Wang et al (2015c) 通过在 30℃、100℃、200℃、

300℃ 和 500℃ 下加热水钠锰矿来调节材料中水分的含量, 水分含量越高, 甲醛活性越好。原位红外结果显示甲醛分子以氢键的形式吸附在水钠锰矿的结合水上, 通过与羟基自由基和水分子反应形成甲酸、碳酸和 CO₂, 同时结合水和空气中的水分子通过与氧物种反应 (O²⁻/O⁻+H₂O → 2—OH) 补偿消耗掉的羟基自由基, 空气中的水分子与反应产物碳酸形成竞争吸附, 促进了碳酸的解吸。

4 MnO₂ 基材料常温催化除甲醛机理

MnO₂ 基材料常温催化除甲醛的机理研究对设计具有高活性、选择性、稳定性的催化剂至关重要。催化剂性质不同, 反应中会产生不同的中间产物 (如羟基自由基、活性氧物种、甲酸盐物种等)。根据反应过程中产生的中间产物, 催化去除甲醛的多相催化反应主要分为三种机理:

(1) Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理: 甲醛和 O₂ 同时吸附在催化剂表面, 二者反应生成 CO₂ 和 H₂O; (2) Eley-Rideal (E-R) 机理: 甲醛存在于气相中和催化剂表面吸附的 O₂ 进行反应, 生成 CO₂ 和 H₂O; (3) Mars-Van Krevelen (MVK) 机理: 首先催化剂被气相中的 O₂ 部分氧化, O₂ 形成活性氧物种 (O²⁻/O⁻); 同时甲醛吸附在催化剂表面形成甲酸盐物种; 然后 O²⁻/O⁻ 与甲酸盐物种反应生成 CO₂ 和 H₂O, 同时催化剂被还原 (Guan et al, 2018)。

Lu et al (2016) 制备的石墨烯-MnO₂ 混合纳米结构形成了界面, 石墨烯极大地提高了 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 之间的电荷转移。石墨烯-MnO₂ 混合纳米材料在甲醛常温催化反应中会产生更多的表面羟基自由基降解甲酸盐物种。因此, 作者提出甲醛在催化剂表面的反应路径为首先甲醛分子吸附在催化剂表面形成 HCOO—Mn, 然后 HCOO—Mn 与催化剂表面的羟基自由基 (Mn—OH) 进行反应生成 CO₂ 和 H₂O, 而消耗掉的表面羟基自由基可由空气中的水分子补充。

Wang et al (2017a) 制备的含有锰空位的水钠锰矿的甲醛常温催化过程也符合 MVK 机理, 为了保持电荷平衡, K⁺ 会存在于锰空位处。甲醛首先与水钠锰矿里面含有的结合水之间形成氢键而吸附在催化剂表面; O₂ 吸附在空位处被分解成 O²⁻/O⁻, O²⁻/O⁻ 与 H₂O 结合产生羟基自由基; 吸附的甲醛被 O²⁻/O⁻

或羟基自由基依次氧化成 DOM、甲酸盐、碳酸盐和 CO_2 。含有 K^+ 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 在甲醛常温催化过程中的机理也符合 MVK 机理 (Fang et al, 2019), 甲醛首先吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上形成甲酸盐物种, 然后再被表面含氧基团氧化成 CO_2 或碳酸盐物种, 碳酸盐物种可以进一步分解成 CO_2 和 H_2O , 而消耗掉的羟基自由基可以通过空气中的水分子补偿。 $\delta\text{-MnO}_2$ 中的 K^+ 可以促进甲酸盐和碳酸盐物种的形成。

Fang et al (2018) 提出 MnO_x/AC 常温催化甲醛的机理符合 MVK 机理, 甲醛首先吸附在 MnO_2 表面的活性位点, O_2 和 H_2O 吸附在在催化剂表面形成 $-\text{OH}$ 、含氧基团 (O^{2-}/O^-), 然后催化剂表面吸附的甲醛被表面含氧基团氧化成甲酸盐或碳

酸盐物种, 这些中间产物最终会被进一步氧化成 CO_2 和 H_2O 。其中, 中间产物甲酸盐物种的分解是甲醛常温催化反应的控速步骤, 如果甲酸盐物种在催化剂表面积累就会将活性位点覆盖而导致催化剂的失活。

MnO_2 基材料在常温催化甲醛反应中通常遵循 MVK 机理, 如图 1 所示。首先甲醛分子吸附在催化剂的表面形成甲酸盐物种, 然后 O_2 吸附在活性位点形成活性氧 (O^{2-}/O^-), 活性氧与空气中的 H_2O 结合可形成 $-\text{OH}$, 甲酸盐物种与 O^{2-}/O^- 或者 $-\text{OH}$ 反应生成 CO_2 和 H_2O , 由于自由基之间的反应是瞬时进行, 因此可以避免中间产物在催化剂表面的积累而失活。

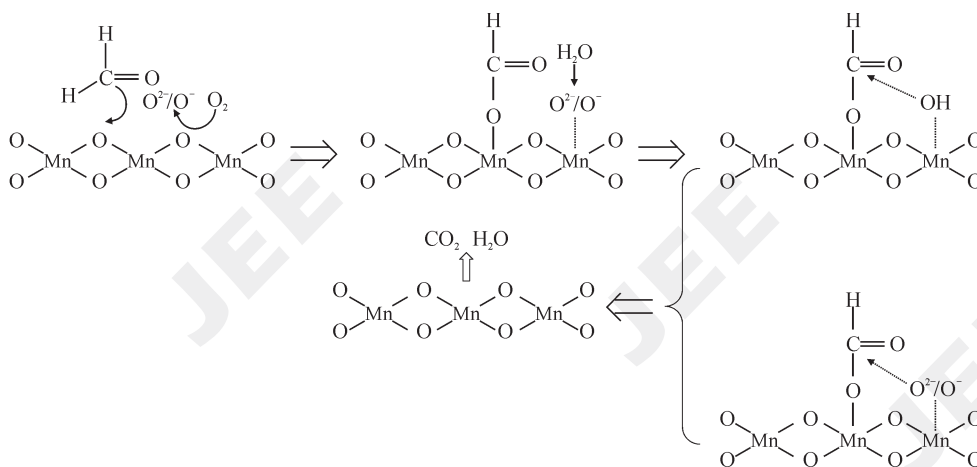


图 1 甲醛在 MnO_2 基材料上的 MVK 常温催化机理 (Fang et al, 2018, 2019)

Fig.1 Mars-Van Krevelen (MVK) mechanism of HCHO oxidation on MnO_2 -based catalysts at room temperature (Fang et al, 2018, 2019)

5 总结与展望

综述了离子掺杂型 MnO_2 、 MnO_2 固溶体中其他离子对甲醛催化活性的增强作用和负载型 MnO_2 在低浓度甲醛常温催化中的应用。总结了 MnO_2 基催化剂甲醛活性的影响因素, 包括不同的形貌、隧道结构、晶相、暴露晶面、缺陷结构以及含水量等。讨论了其与甲醛催化活性之间的构效关系, 以及大部分 MnO_2 基材料在甲醛常温催化反应中遵循的 MVK 机理。其中, 所述负载型 MnO_2 在空气净化领域有较大的潜在应用价值, 但应优选一些具有较大比表面积、对甲醛具有强吸附性能、反应中可以产生羟基自由基和活性氧的材料作为基底。首先使低浓度甲醛富集在载体上, 当其达到

一定浓度后, MnO_2 再将其降解为 CO_2 和 H_2O , 从而实现对接近室内实际存在浓度甲醛 (10^{-9} 级) 的去除。但是 MnO_2 基材料在高湿度、混入其他 VOCs 污染物的复杂环境中对低浓度甲醛的常温催化活性还有待进一步研究。同时要注意区分甲醛去除的过程是吸附还是催化, 计算产物中 CO_2 的选择性。而且目前的研究对产物中一氧化碳 (CO) 的检测较少, 而 CO 是一种有毒性气体, 对人体危害极大, 因此, 有必要计算产物中 CO 的选择性。市场上现存空气净化器的使用寿命一般较短, 所以在催化材料的研究中, 要对其进行老化试验来判断其寿命, 并将其作为甲醛催化活性的一个重要指标。而且, 应用于空气净化器中的催化剂在

真实条件下, 粉尘颗粒污染、抗菌性能、面速度等对降解速率和稳定性也有较大影响。开发一种价格低廉、对低浓度甲醛常温催化活性高, 无其他有毒副产物产生, 并在复杂环境中能够稳定长效的催化剂是目前的研究重点。

参考文献

- Akbarzadeh R, Umbarkar S B, Sonawane R S, et al. 2010. Vanadia-titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight [J]. *Applied Catalysis A: General*, 374(1/2): 103–109.
- An N H, Zhang W L, Yuan X L, et al. 2013. Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 215: 1–6.
- Bai B Y, Qiao Q, Li J H, et al. 2016. Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(1): 102–122.
- Bellat J P, Bezverkhyy I, Weber G, et al. 2015. Capture of formaldehyde by adsorption on nanoporous materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 300: 711–717.
- Chen B B, Zhu X B, Crocker M, et al. 2013. Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ -Al₂O₃ supported Au catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 42: 93–97.
- Chen H M, He J H, Zhang C B, et al. 2007. Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(49): 18033–18038.
- Chen T, Dou H Y, Li X L, et al. 2009. Tunnel structure effect of manganese oxides in complete oxidation of formaldehyde [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1/2/3): 270–274.
- Chen Y X, Gao J Y, Huang Z W, et al. 2017. Sodium rivals silver as single-atom active centers for catalyzing abatement of formaldehyde [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(12): 7084–7090.
- Ching S, Petrovay D J, Jorgensen M L, et al. 1997. Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides [J]. *Inorganic Chemistry*, 36(5): 883–890.
- Dai Z J, Yu X W, Huang C, et al. 2016. Nanocrystalline MnO₂ on an activated carbon fiber for catalytic formaldehyde removal [J]. *RSC Advances*, 6(99): 97022–97029.
- Devaraj S, Munichandraiah N. 2008. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11): 4406–4417.
- Fang R M, Feng Q Y, Huang H B, et al. 2019. Effect of K⁺ ions on efficient room-temperature degradation of formaldehyde over MnO₂ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 327: 154–160.
- Fang R M, Huang H B, Ji J, et al. 2018. Efficient MnO_x supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 334: 2050–2057.
- Gao J Y, Huang Z W, Chen Y X, et al. 2018. Activating inert alkali-metal ions by electron transfer from manganese oxide for formaldehyde abatement [J]. *Chemistry*, 24(3): 681–689.
- Giraudet S, Boulinguez B, Le Cloirec P. 2014. Adsorption and electrothermal desorption of volatile organic compounds and siloxanes onto an activated carbon fiber cloth for biogas purification [J]. *Energy & Fuels*, 28(6): 3924–3932.
- Guan S N, Li W Z, Ma J R, et al. 2018. A review of the preparation and applications of MnO₂ composites in formaldehyde oxidation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66: 126–140.
- Hakim M, Broza Y Y, Barash O, et al. 2012. Volatile organic compounds of lung cancer and possible biochemical pathways [J]. *Chemical Reviews*, 112(11): 5949–5966.
- Huang K L, Song J S, Feng G H, et al. 2018. Indoor air quality analysis of residential buildings in northeast China based on field measurements and longtime monitoring [J]. *Building and Environment*, 144: 171–183.
- Huang S D, Wei W J, Weschler L B, et al. 2017. Indoor formaldehyde concentrations in urban China: preliminary study of some important influencing factors [J]. *Science of the Total Environment*, 590/591: 394–405.
- Hong Y C, Sun K Q, Han K H, et al. 2010. Comparison of catalytic combustion of carbon monoxide and formaldehyde over Au/ZrO₂ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 158(3/4): 415–422.
- IARC. 2004. IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans: press release, No. 153 [S]. Lyon: International Agency for Research on Cancer.
- Imamura S, Shono M, Okamoto N, et al. 1996. Effect of cerium

- on the mobility of oxygen on manganese oxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 142(2): 279–288.
- Jeon S W, Lee J E, Park J K, et al. 2015. Oxidation of formaldehyde, carbon monoxide and methanol over manganese-cerium-aluminum oxides supported on cordierite monoliths [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(2): 230–238.
- Kang Q, Vernisse L, Remsing R C, et al. 2017. Effect of interlayer spacing on the activity of layered manganese oxide bilayer catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 139(5): 1863–1870.
- Kerns W D, Pavkov K L, Donofrio D J, et al. 1983. Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure [J]. *Cancer Research*, 43(9): 4382–4392.[PubMed]
- Kijima N, Ikeda T, Oikawa K, et al. 2004. Crystal structure of an open-tunnel oxide α -MnO₂ analyzed by Rietveld refinements and MEM-based pattern fitting [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(4/5): 1258–1267.
- Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. 2001. Preparation and characterization of open tunnel oxide α -MnO₂ precipitated by ozone oxidation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1): 94–102.
- Laciste M T, de Luna M D G, Tolosa N C, et al. 2017. Degradation of gaseous formaldehyde via visible light photocatalysis using multi-element doped titania nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 182: 174–182.
- Li B Z, Cheng Z, Yao R M, et al. 2019. An investigation of formaldehyde concentration in residences and the development of a model for the prediction of its emission rates [J]. *Building and Environment*, 147: 540–550.
- Li D D, Yang G L, Li P L, et al. 2016a. Promotion of formaldehyde oxidation over Ag catalyst by Fe doped MnO_x support at room temperature [J]. *Catalysis Today*, 277: 257–265.
- Li J G, Zhang P Y, Wang J L, et al. 2016b. Birnessite-type manganese oxide on granular activated carbon for formaldehyde removal at room temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(42): 24121–24129.
- Li J W, Pan K L, Yu S J, et al. 2014. Removal of formaldehyde over Mn_xCe_{1-x}O₂ catalysts: thermal catalytic oxidation versus ozone catalytic oxidation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 26(12): 2546–2553.
- Li S F, Yu C, Yang J, et al. 2017a. A superhydrophilic “nanoglu” for stabilizing metal hydroxides onto carbon materials for high-energy and ultralong-life asymmetric supercapacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 10(9): 1958–1965.
- Li Y B, Zhang C B, He H. 2017b. Significant enhancement in activity of Pd/TiO₂ catalyst for formaldehyde oxidation by Na addition [J]. *Catalysis Today*, 281: 412–417.
- Li Y B, Zhang C B, He H, et al. 2016c. Influence of alkali metals on Pd/TiO₂ catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Catalysis Science & Technology*, 6(7): 2289–2295.
- Liang W H, Yang S, Yang X D. 2015. Long-term formaldehyde emissions from medium-density fiberboard in a full-scale experimental room: emission characteristics and the effects of temperature and humidity [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(17): 10349–10356.
- Lin H Q, Chen D, Liu H B, et al. 2017. Effect of MnO₂ crystalline structure on the catalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(4): 1011–1020.
- Liu F, Cao R R, Rong S P, et al. 2018. Tungsten doped manganese dioxide for efficient removal of gaseous formaldehyde at ambient temperatures [J]. *Materials & Design*, 149: 165–172.
- Liu L Y, Yu X P, Dong X K, et al. 2017. The research on formaldehyde concentration distribution in new decorated residential buildings [J]. *Procedia Engineering*, 205: 1535–1541.
- Lu L, Tian H, He J H, et al. 2016. Graphene-MnO₂ hybrid nanostructure as a new catalyst for formaldehyde oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(41): 23660–23668.
- Lu S H, Li K L, Huang F L, et al. 2017. Efficient MnO_x-Co₃O₄-CeO₂ catalysts for formaldehyde elimination [J]. *Applied Surface Science*, 400: 277–282.
- Miao J L, Li C B, Liu H H, et al. 2018. MnO₂/MWCNTs nanocomposites as highly efficient catalyst for indoor formaldehyde removal [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(6): 3982–3990.
- Nie L H, Meng A Y, Yu J G, et al. 2013. Hierarchically mesoporous Pt/ γ -Al₂O₃ composite microspheres for efficient formaldehyde oxidation at room temperature [J]. *Scientific Reports*, 3: 3215.
- Nie L H, Yu J G, Jaroniec M, et al. 2016. Room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde on catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 6(11): 3649–3669.

- Pei J J, Zhang J. 2011. Critical review of catalytic oxidization and chemisorption methods for indoor formaldehyde removal [J]. *HVAC & R Research*, 17(4): 476–503.
- Pei J J, Han X, Lu Y. 2015. Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst [J]. *Building and Environment*, 84: 134–141.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3447–3454.
- Qi L F, Cheng B, Ho W K, et al. 2015. Hierarchical Pt/NiO hollow microspheres with enhanced catalytic performance [J]. *ChemNanoMat*, 1(1): 58–67.
- Quiroz J, Giraudon J M, Gervasini A, et al. 2015. Total oxidation of formaldehyde over MnO_x-CeO₂ catalysts: the effect of acid treatment [J]. *ACS Catalysis*, 5(4): 2260–2269.
- Rong S P, Li K Z, Zhang P Y, et al. 2018a. Potassium associated manganese vacancy in birnessite-type manganese dioxide for airborne formaldehyde oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 8(7): 1799–1812.
- Rong S P, Zhang P Y, Liu F, et al. 2018b. Engineering crystal facet of α -MnO₂ nanowire for highly efficient catalytic oxidation of carcinogenic airborne formaldehyde [J]. *ACS Catalysis*, 8(4): 3435–3446.
- Rong S P, Zhang P Y, Wang J L, et al. 2016. Ultrathin manganese dioxide nanosheets for formaldehyde removal and regeneration performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 306: 1172–1179.
- Rong S P, Zhang P Y, Yang Y J, et al. 2017. MnO₂ framework for instantaneous mineralization of carcinogenic airborne formaldehyde at room temperature [J]. *ACS Catalysis*, 7(2): 1057–1067.
- Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. 2010. Formaldehyde in the indoor environment [J]. *Chemical Reviews*, 110(4): 2536–2572.
- Sekine Y. 2002. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature [J]. *Atmospheric Environment*, 36(35): 5543–5547.
- Shi C, Wang Y, Zhu A M, et al. 2012. Mn_xCo_{3-x}O₄ solid solution as high-efficient catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 28: 18–22.
- Storch D G, Kushner M J. 1993. Destruction mechanisms for formaldehyde in atmospheric pressure low temperature plasmas [J]. *Journal of Applied Physics*, 73(1): 51–55.
- Tan H Y, Wang J, Yu S Z, et al. 2015. Support morphology-dependent catalytic activity of Pd/CeO₂ for formaldehyde oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(14): 8675–8682.
- Tang X F, Chen J L, Li Y G, et al. 2006a. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 118(1/2): 119–125.
- Tang X F, Li Y G, Huang X M, et al. 2006b. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: effect of preparation method and calcination temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(3/4): 265–273.
- Tian H, He J H, Zhang X D, et al. 2011. Facile synthesis of porous manganese oxide K-OMS-2 materials and their catalytic activity for formaldehyde oxidation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138(1/2/3): 118–122.
- Umek P, Korošec R C. 2012. The impact of K⁺ content on the structural transformations and morphological changes during the thermal treatment of α -MnO₂ nanorods [J]. *Materials Research Bulletin*, 47(6): 1523–1528.
- Voinov M. 1982. MnO₂: structure and activity [J]. *Electrochimica Acta*, 27(7): 833–835.
- Wang J L, Li D D, Li P L, et al. 2015a. Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at room temperature: the effect of interlayer cations [J]. *RSC Advances*, 5(122): 100434–100442.
- Wang J L, Li J, Zhang P Y, et al. 2018. Understanding the “seesaw effect” of interlayered K⁺ with different structure in manganese oxides for the enhanced formaldehyde oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224: 863–870.
- Wang J L, Li J G, Jiang C J, et al. 2017a. The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO₂ on room-temperature oxidation of formaldehyde in air [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204: 147–155.
- Wang J L, Yunus R, Li J G, et al. 2015b. *In situ* synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 357: 787–794.
- Wang J L, Zhang G K, Zhang P Y. 2017b. Layered birnessite-

- type MnO_2 with surface pits for enhanced catalytic formaldehyde oxidation activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(12): 5719–5725.
- Wang J L, Zhang P Y, Li J G, et al. 2015c. Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: effect of water [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(20): 12372–12379.
- Wang L F, Sakurai M, Kameyama H. 2009. Study of catalytic decomposition of formaldehyde on Pt/ TiO_2 alumite catalyst at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1/2/3): 399–405.
- Wang Y, Zhu A M, Chen B B, et al. 2013. Three-dimensional ordered mesoporous Co-Mn oxide: a highly active catalyst for “storage-oxidation” cycling for the removal of formaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 36: 52–57.
- Wang Z, Wang W Z, Zhang L, et al. 2016. Surface oxygen vacancies on Co_3O_4 mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature [J]. *Catalysis Science & Technology*, 6(11): 3845–3853.
- Wei C G, Xu C J, Li B H, et al. 2013. Anomalous effect of K ions on electrochemical capacitance of amorphous MnO_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 234: 1–7.
- Wen Y R, Tang X, Li J H, et al. 2009. Impact of synthesis method on catalytic performance of MnO_x - SnO_2 for controlling formaldehyde emission [J]. *Catalysis Communications*, 10(8): 1157–1160.
- Xu Q L, Lei W Y, Li X Y, et al. 2014. Efficient removal of formaldehyde by nanosized gold on well-defined CeO_2 nanorods at room temperature [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(16): 9702–9708.
- Yang T F, Huo Y, Liu Y, et al. 2017a. Efficient formaldehyde oxidation over nickel hydroxide promoted Pt/ γ - Al_2O_3 with a low Pt content [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 543–551.
- Yang X Q, Yu X L, Lin M Y, et al. 2017b. Interface effect of mixed phase Pt/ ZrO_2 catalysts for HCHO oxidation at ambient temperature [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(26): 13799–13806.
- Yu X H, He J H, Wang D H, et al. 2012. Facile controlled synthesis of Pt/ MnO_2 nanostructured catalysts and their catalytic performance for oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1): 851–860.
- Yusuf A, Snape C, He J, et al. 2017. Advances on transition metal oxides catalysts for formaldehyde oxidation: a review [J]. *Catalysis Reviews*, 59(3): 189–233.
- Zhang C B, He H. 2007. A comparative study of TiO_2 supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Catalysis Today*, 126(3/4): 345–350.
- Zhang J H, Li Y B, Wang L, et al. 2015a. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. *Catalysis Science & Technology*, 5(4): 2305–2313.
- Zhang J H, Li Y B, Zhang Y, et al. 2015b. Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation [J]. *Scientific Reports*, 5: 12950.
- Zhao D Z, Li X S, Shi C, et al. 2011. Low-concentration formaldehyde removal from air using a cycled storage-discharge (CSD) plasma catalytic process [J]. *Chemical Engineering Science*, 66(17): 3922–3929.
- Zhao D Z, Shi C, Li X S, et al. 2012. Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over MnO_x catalysts at room temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 239: 362–369.
- Zhou L, Zhang J, He J H, et al. 2011. Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation [J]. *Materials Research Bulletin*, 46(10): 1714–1722.
- Zhu L, Wang J L, Rong S P, et al. 2017. Cerium modified birnessite-type MnO_2 for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211: 212–221.
- Zhu X B, Chang D L, Li X S, et al. 2015. Inherent rate constants and humidity impact factors of anatase TiO_2 film in photocatalytic removal of formaldehyde from air [J]. *Chemical Engineering Journal*, 279: 897–903.
- Zhu X F, Cheng B, Yu J G, et al. 2016. Halogen poisoning effect of Pt- TiO_2 for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 364: 808–814.
- Zou N, Nie Q, Zhang X R, et al. 2019. Electrothermal regeneration by Joule heat effect on carbon cloth based MnO_2 catalyst for long-term formaldehyde removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 357: 1–10.