

临泽红色低品位凹凸棒石黏土负载 δ - MnO_2 室温降解甲醛

洪晓梅 陈天虎 王灿 邹雪华 韩正严

δ - MnO_2 supported on low-grade Palygorskite clay from Linze as a catalyst for formaldehyde catalytic oxidation at room temperature

HONG Xiaomei, CHEN Tianhu, WANG Can, ZOU Xuehua, HAN Zhengyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性复合氧化物催化剂的制备及性能

Preparation and performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic bimetal oxide catalyst

复合材料学报. 2019, 36(1): 147–158 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180510.002>

g- C_3N_4 量子点- TiO_2 /导电凹凸棒石复合材料的制备及其光催化性能

Preparation of g- C_3N_4 quantum dot- TiO_2 /conductive attapulgite composites and their photocatalytic performance

复合材料学报. 2021, 38(8): 2706–2714 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.003>

凹凸棒/ Bi_2WO_6 光催化复合材料的制备及性能

Preparation and performance of attapulgite/ Bi_2WO_6 photocatalytic composite

复合材料学报. 2019, 36(9): 2119–2130 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181203.001>

环境温度对压电纤维复合材料性能的影响

Effect of ambient temperature on the properties of piezoelectric fiber composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 583–590 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200617.001>

环境温度和间隙对复合材料-金属混合结构机械连接钉载分配的影响

Effects of temperature and clearance fit on the load distribution of composite-metal hybrid structures

复合材料学报. 2021, 38(12): 4228–4238 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210301.005>

木质素磺酸钠/三聚氰胺甲醛微球泡沫的制备及表征

Preparation and properties of lignosulfonate/melamine formaldehyde microsphere foam

复合材料学报. 2018, 35(9): 2362–2368 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171201.002>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.001

临泽红色低品位凹凸棒石黏土负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 室温降解甲醛



分享本文

洪晓梅, 陈天虎*, 王灿, 邹雪华, 韩正严

(合肥工业大学 资源与环境工程学院 纳米矿物与污染控制安徽省普通高校重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 针对临泽地区低品位凹凸棒石黏土利用率低的问题, 用预富集处理的临泽红色低品位凹凸棒石黏土 (PPCI) 为载体, 利用高锰酸钾和草酸铵为反应前驱体, 通过氧化还原法制备 MnO_x /PPCI 复合催化剂, 并用于常温下降解室内空气甲醛效果评价。结果表明, Mn 负载量为 33.6wt% 的复合催化剂具有优异性能, 动态实验中, 当进气甲醛浓度为 1.22 mg/m^3 时, 去除率在 720 min 内保持 99% 以上, 而未负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 在相同条件下去除甲醛的效率仅为 87%; 静态实验中对初始浓度为 146.6 mg/m^3 的甲醛气体去除率高达 95% 以上, PPCI 负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 可以显著提高锰基催化剂室温降解甲醛效果。 $\delta\text{-MnO}_2$ /PPCI 复合催化剂降解甲醛反应遵循二级动力学。由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 在凹凸棒石黏土矿物表面高度分散, 有更大的比表面积 ($73.2 \text{ m}^2/\text{g}$), 可以暴露出更多 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性电对, 从而提高了复合催化剂的氧化还原能力和电化学活性, 并最终促进甲醛的降解。通过原位红外光谱 (In situ-DRFTS) 研究了甲醛在复合催化剂表面中间产物的生成和转化过程, 结果表明甲醛首先被表面羟基转化为亚甲基二氧 (DOM), 进而被表面活性氧氧化为甲酸盐物种 (HCOO^-), 最终被氧化为 CO_2 和 H_2O , 并且催化反应消耗表面羟基可通过凹凸棒石表面吸附水与表面活性氧反应再生。本研究通过开发低品位凹凸棒石黏土, 提高资源利用率, 并为开发高效复合室内空气净化材料提供新思路。

关键词: 低品位凹凸棒石; 锰氧化物; 甲醛; 氧化降解; 环境温度

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)04-1617-11

$\delta\text{-MnO}_2$ supported on low-grade Palygorskite clay from Linze as a catalyst for formaldehyde catalytic oxidation at room temperature

HONG Xiaomei, CHEN Tianhu*, WANG Can, ZOU Xuehua, HAN Zhengyan

(Key Laboratory of Nano-minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Aiming at the low utilization rate of low-grade palygorskite in Linze area, MnO_x /purifying palygorskite clay rich iron (PPCI) hybrid catalysts were prepared by the redox reaction method between KMnO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ via using low-grade PPCI from Linze as the support. The $\delta\text{-MnO}_2$ /PPCI catalyst with Mn loading of 33.6wt% has excellent performance for formaldehyde oxidation at room temperature, which maintains more than effective 99% formaldehyde removal rate within 720 minutes. In contrast, the effective formaldehyde removal rate of the unloaded $\delta\text{-MnO}_2$ sample is only 87% after 720 min. Also, the removal rate of formaldehyde with initial concentration of 146.6 mg/m^3 is more than 95% in 1h. The above results reveal that the introduction of palygorskite clay as the support greatly improves the efficiency of the MnO_x /PPCI hybrid catalysts at room temperature. The formaldehyde oxidation kinetics results follow the second-order kinetics. Manganese oxide was highly distributed on the surface of palygorskite, resulting in a larger specific surface area ($73.2 \text{ m}^2/\text{g}$) and expose more $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ couples, which im-

收稿日期: 2021-04-20; 修回日期: 2021-06-01; 录用日期: 2021-06-02; 网络首发时间: 2021-06-09 11:05:16

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (41872040; 41772038); 临泽县凹凸棒石产业发展开放课题 (LZKFKT-1902)

通信作者: 陈天虎, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米矿物的环境应用 E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

引用格式: 洪晓梅, 陈天虎, 王灿, 等. 临泽红色低品位凹凸棒石黏土负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 室温降解甲醛 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1617-1627.

HONG Xiaomei, CHEN Tianhu, WANG Can, et al. $\delta\text{-MnO}_2$ supported on low-grade Palygorskite clay from Linze as a catalyst for formaldehyde catalytic oxidation at room temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1617-1627(in Chinese).

proves the redox capacity and electrochemical activity of the composite catalyst and contributes to the process of formaldehyde degradation eventually. Based on the analysis results of in-situ DRFTS, the formation and conversion of formaldehyde on the surface of catalysts were revealed. Formaldehyde is first converted to dioxymethylene (DOM) by surface hydroxyl groups ($-OH$), and then oxidized to formate species ($HCOO^-$) by surface active oxygen, $HCOO^-$ is finally oxidized to CO_2 and H_2O . The consumed $-OH$ groups can be compensated from the activation of O_2 via water and surface-active oxygen species reaction. This work paves a new road to utilizing low-grade palygorskite clay as composite catalysts for air purification at room temperature.

Keywords: low-grade palygorskite clay; MnO_x ; formaldehyde; oxidative degradation; room temperature

近年来,室内环境甲醛污染问题普遍。常用于净化室内空气中甲醛的方法有植物净化法^[1]、物理化学吸附法^[2]、低温等离子体法^[3]、光催化法^[4]和催化氧化法^[5]。其中催化氧化法因去除甲醛效率高、处理量大、不存在吸附饱和、没有二次污染而被公认为是最理想的甲醛治理方法之一^[6]。锰氧化物(MnO_x)具有结构多变、含有丰富变价电对,氧和电子的传递速率快的特性,在催化氧化甲醛方面活性较高而受到广泛关注^[7-8],然而,在室温环境下,锰氧化物针对低浓度(如 1.22 mg/m^3 左右)甲醛深度净化达到室内空气质量要求仍然是个难题。

凹凸棒石(坡缕石, Palygorskite)是一种层链状结构的镁铝硅酸盐矿物,由于其特殊的棒晶堆叠和孔道结构使该矿物具有优异的吸附性能和载体性能^[9-10]。凹凸棒石作为一种功能材料被广泛用于水体富营养化、土壤重金属污染、空气污染等环境问题的治理^[11-18],近些年,凹凸棒石被作为催化剂载体应用于催化降解甲醛气体。Liu 等^[19]用凹凸棒石负载铜锰氧化物用于高浓度甲醛($1\ 227\text{ mg/m}^3$)的催化氧化,在 207°C 时能实现 90% 的 CO_2 生成率,表现出优异的催化活性。Wang 等^[20]用蒙脱石、硅藻土、凹凸棒石等不同的矿物载体负载锰氧化物,评价其对低浓度甲醛(1.22 mg/m^3)的催化氧化性能,结果发现凹凸棒石负载锰氧化物效果最佳,在气体空速 $150\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下 $1\ 500\text{ min}$ 内对甲醛的去除率保持在 100%,同时提出将锰氧化物负载于高比表面积、高孔隙的载体是一种提高锰基催化剂活性的有效方法。但前人研究的载体凹凸棒石均为高品位、纯度高的样品,缺乏对低品位凹凸棒石黏土矿物的研究。

我国凹凸棒石资源储量丰富,苏皖地区、甘肃河西走廊一带、四川和贵州都有凹凸棒石的矿床分布^[9],不同地区凹凸棒石黏土品位差异较大,存在大量低品位凹凸棒石黏土矿产,典型代表有甘肃临泽地区,该地区凹凸棒石黏土资源丰富,

但是通常含有伊利石、伊蒙混层矿物、蒙脱石、石英、长石、方解石、白云石、磷灰石和纳米铁氧化物等杂质矿物,品位较低,常用的提纯工艺只能去除部分石英和碳酸盐类矿物,无法实现凹凸棒石黏土的富集^[21-25],此外,该地区的大部分凹凸棒石黏土矿因铁含量高呈现红色,实际应用时常需进行脱色处理,开发与利用的难度加大^[26]。

本文以预富集处理的临泽红色低品位凹凸棒石黏土(PPCI)悬浮液为原料,通过原位 $KMnO_4$ 和 $(NH_4)_2C_2O_4$ 的氧化还原反应制备出 MnO_x /PPCI 复合材料,采用 XRD、拉曼光谱、SEM 和 TEM 表征催化剂的组成及结构特征,用电化学测试、XPS 研究催化剂的表面性质,并通过动态实验和静态实验研究催化剂对空气中甲醛的催化降解效能。以期提高低品位矿产资源的利用效率,同时开发出高效的室内甲醛净化催化剂。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

所使用的红色低品位凹凸棒石黏土(凹凸棒石含量约为 40wt%)取自甘肃省临泽县正北山古城矿区,化学成分为(wt%): SiO_2 44.47、 Al_2O_3 11.26、 CaO 10.23、 Fe_2O_3 6.20、 MgO 4.68、 K_2O 3.64、 SO_3 1.38、 SrO 1.35、 P_2O_5 0.86、其他 2.08、烧失量 13.85。原矿用醋酸-醋酸钠弱酸溶液($pH=4.6$)浸泡过夜去除白云石、方解石等碳酸盐矿物,经静水沉降分离进一步去除石英等非黏土矿物组分,离心回收黏土组分,洗涤、干燥保存备用^[9,27],记为 PPCI。纯化后凹凸棒石黏土样品化学成分为(wt%): SiO_2 48.89、 Al_2O_3 15.52、 Fe_2O_3 10.08、 K_2O 4.87、 P_2O_5 2.88、 MgO 2.88、 CaO 2.61、其他 2.12、烧失量 10.15。

将 3.00 g PPCI 与不同质量的 $KMnO_4$ (0.55 g 、 1.18 g 、 1.64 g 、 2.57 g 、 2.87 g 、 4.44 g 、 4.85 g)混合后加入装有 100 mL 去离子水的烧杯中磁力搅拌 12 h ,而后按 $KMnO_4$ 与 $(NH_4)_2C_2O_4$ 质量比为 $1:0.4$ 的比例加入 $(NH_4)_2C_2O_4$,将烧杯置于水浴锅中 90°C

反应 10 h，冷却后离心、去离子水洗涤 3 次，固体在 105℃ 烘箱中干燥 24 h^[28]，然后研磨过 0.22~0.38 mm 筛备用。将样品酸溶后用火焰原子吸收法测定样品的实际锰负载量 (wt%)，分别为 6.2、11.6、15.7、23.0、26.7、33.6、35.6，记为 $x\delta$ -MnO₂/PPCI，其中 x 表示 Mn 的实际负载量 (表 1)。

表 1 MnO_x/预富集处理的临泽红色低品位凹凸棒石黏土 (PPCI) 的命名
Table 1 Naming of MnO_x/purifying palygorskite clay rich iron (PPCI)

Sample	Mn/wt%	KMnO ₄ /g	PPCI/g
6.2 δ -MnO ₂ /PPCI	6.2	0.55	3
11.6 δ -MnO ₂ /PPCI	11.6	1.18	3
15.7 δ -MnO ₂ /PPCI	15.7	1.64	3
23.0 δ -MnO ₂ /PPCI	23.0	2.57	3
26.7 δ -MnO ₂ /PPCI	26.7	2.87	3
33.6 δ -MnO ₂ /PPCI	33.6	4.44	3
35.6 δ -MnO ₂ /PPCI	35.6	4.85	3

1.2 材料的表征

使用日本岛津 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF-1800) 进行物质的化学元素分析，测试前将样品置于马弗炉中 860℃ 高温煅烧 2 h，计算烧失量。使用丹东浩圆 2700 型 X 射线衍射仪 (XRD, Dandong Haoyuan-DX-2007, China) 分析固体样品的物相组成，Cu 靶，扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim70^{\circ}$ ，扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$ 。使用拉曼光谱分析仪 (Lab RAM HR, France) 在 532 nm，2.5% 的低激光条件下测定锰氧化物官能团的振动。使用高分辨透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2010) 和扫描电子显微镜 (SEM, SU-8020) 观测矿物形貌特征、催化剂组分界面关系和微观结构特征。用 N₂ 吸附脱附分析仪 (Novawin3000e) 测定催化剂的比表面积。使用 X 射线光电子能谱 (Escalab250 Xi) 测定催化剂中元素的价态。使用原位漫反射红外傅里叶变换光谱仪 (Bruker, VERTE-X70) 检测甲醛与催化剂反应过程中催化剂表面官能团的变化情况，所有样品在反应前用 N₂ 吹扫 20 min 以去除表面吸附杂质，室温高纯空气为载气，甲醛浓度为 167.5 mg/m³，每 10 min 记录一次 XRD 图谱。使用电化学工作站 (CHI-660E) 对 PPCI、 δ -MnO₂ 和 33.6 δ -MnO₂/PPCI 的电化学性能进行测试，将 10mg 粉末状样品与 2mL 的 5wt%Nafion 膜溶液超声混合后涂敷在 1.2 cm×1.5 cm 的亲水碳片上，80℃ 烘干后作为工作电极，用饱和甘汞电极和铂电极分别作为参比电极和辅助电极，在 1 mol/L 的 KOH 中完成测试。

1.3 催化降解甲醛实验

动态实验在固定床固相催化反应器上完成，0.1 g 催化剂置于石英棉支撑的石英管 (内径 6 mm) 中部，在 4.5℃ 用 100 mL/min 的 N₂ 吹扫多聚甲醛得到甲醛气体，再用 900 mL/min 的合成空气使反应器进气甲醛浓度保持在 1.22 mg/m³ 左右，反应体系的体积空速 (Space velocity, GHSV) 为 150 000 h⁻¹。过程中用甲醛分析仪 (Interscan 4160-2, USA) 在线即时测定反应器进出口甲醛浓度。静态实验在密闭玻璃器皿中完成，通过水浴循环系统控制反应器的温度保持在 25℃，先用 100 mL/min 的高纯空气吹扫清除舱体中残留气体，然后向舱内注入甲醛溶液，待其挥发至浓度稳定后，把 0.1 g 催化剂均匀分散在反应器底部，使其与气体甲醛充分接触，过程中使用在线气体分析仪 (LB-MD4X, China) 实时监测反应舱中甲醛浓度。甲醛去除率根据公式 $\eta=(C_0-C_t)/C_0\times100\%$ 计算得到，其中 C₀ 和 C_t 分别表示甲醛的进口浓度和 t 时刻的出口浓度。

2 结果与讨论

2.1 MnO_x/PPCI 复合催化剂的物相

系列 MnO_x/PPCI 样品的 XRD 图谱如图 1(a) 所示，在 $2\theta=20.9^{\circ}$ 、 26.6° 、 42.6° 、 45.5° 和 50.1° 处出现石英的衍射特征峰，在 $2\theta=8.4^{\circ}$ 、 13.7° 、 19.8° 、 27.9° 和 34.4° 处出现凹凸棒石特征衍射峰。在 $2\theta=8.4^{\circ}$ 附近出现多个微弱的衍射峰，归为伊利石、伊蒙混层矿物和蒙脱石等黏土矿物^[22, 27]。XRD 图谱中几乎观察不到锰氧化物的衍射峰，这与锰氧化物在凹凸棒石等矿物表面高度分散、结晶度很低有关^[29-30]。

用拉曼光谱分析仪进一步鉴定 PPCI 负载锰氧化物物相。图 1(b) 显示在约 507~497 cm⁻¹、569~564 cm⁻¹ 和 665~634 cm⁻¹ 处， δ -MnO₂ 和所有负载型催化剂都观察到 3 个主要的拉曼带。这些条带与八面体 MnO₆ 的拉伸模式有关，其中 507~497 cm⁻¹ 处的条带对应八面体 MnO₆ 基团中 Mn-O-Mn 的弯曲振动^[28]，569~564 cm⁻¹ 对应八面体 MnO₆ 层片基面上 Mn—O 的拉伸振动，665~634 cm⁻¹ 对应 MnO₆ 基团上 Mn—O 的对称拉伸振动^[31-32]。拉曼光谱的结果证实，PPCI 负载锰氧化物物相为 δ -MnO₂。

2.2 MnO_x/PPCI 复合催化剂的微观形貌

图 2(a) 和图 2(b) 分别是 PPCI 的 SEM 和 TEM 图像。可以看出短棒状凹凸棒石与层片状伊蒙矿物杂乱堆积，这与 XRD 结果相吻合，样品中棒晶

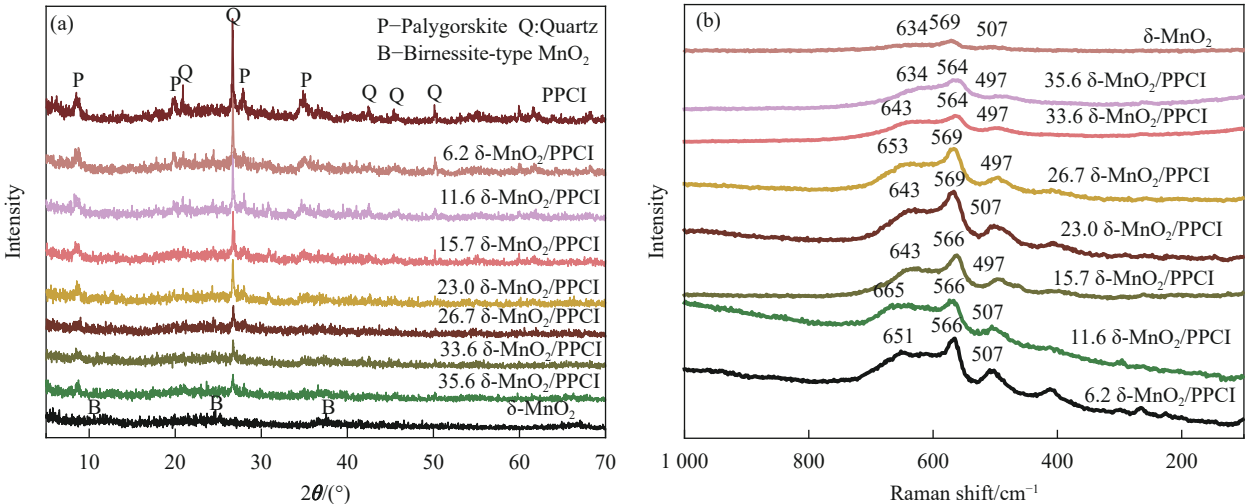


图1 MnO_x/PPCI 复合催化材料的 XRD 图谱 (a) 和 Raman 图谱 (b)
Fig. 1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of MnO_x/PPCI composite catalysts

直径约为 40~60 nm。图 2(c)~2(e) 是纯相 δ -MnO₂ 的 SEM 图像。SEM 下的物相呈现无定形颗粒聚集体，样品在 TEM 图像下呈现松散的衣状结构，在高分辨 TEM 下观察到 0.227 nm 的晶格条纹间距，对应 δ -MnO₂ 的 (111) 晶面。图 2(f) 是 33.6 δ -MnO₂/PPCI 样品的 TEM 图像。对比图 2(f) 与图 2(a)，可以看出制备的复合材料棒晶直径明显增大，同时 EDS 能谱图 2(j)~2(o) 显示的元素 Mg、Al、Si、O、Fe 和 Mn 在 33.6 δ -MnO₂/PPCI 表面的分布情况，表明 δ -MnO₂ 均匀包覆在凹凸棒石棒晶等矿物表面，且矿物中含有少量的 Fe 元素，在催化氧化甲醛过程中可能与 Mn 构成协同作用，使催化向有

利的方向进行^[33-35]。一般来说，高比表面积 的催化剂可以提供更多的表面活性位点^[36]，用 N₂ 吸附脱附分析仪测定了催化剂的比表面积 (表 2)，33.6 δ -MnO₂/PPCI (73.2 m²/g) > PPCI (64.3 m²/g) > δ -MnO₂ (41.4 m²/g)，与低品位凹凸棒石原矿和 δ -MnO₂ 相比，负载型催化剂的比表面积有所提高，这可能与锰氧化物的在低品位凹凸棒石黏土矿物表面高度分散有关。

表 2 MnO₂/PPCI 复合材料的比表面积
Table 2 Specific surface area of MnO₂/PPCI

Sample	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)
PPCI	64.3
δ -MnO ₂	41.4
6.2 δ -MnO ₂ /PPCI	46.6
11.6 δ -MnO ₂ /PPCI	52.7
15.7 δ -MnO ₂ /PPCI	55.4
23.0 δ -MnO ₂ /PPCI	58.2
26.7 δ -MnO ₂ /PPCI	67.8
33.6 δ -MnO ₂ /PPCI	73.2
35.6 δ -MnO ₂ /PPCI	59.8

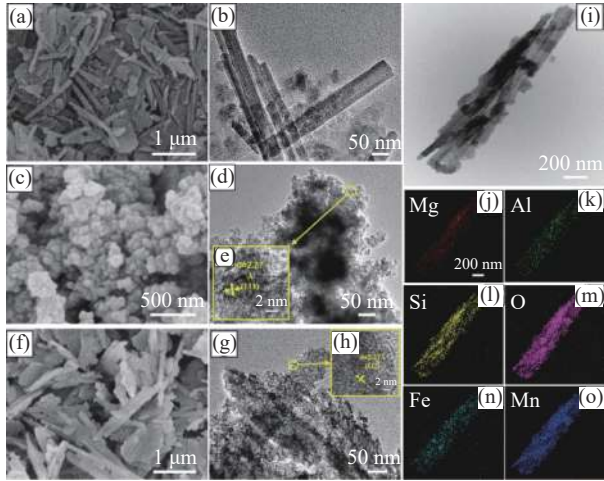


图2 PPCI ((a)-(b))， δ -MnO₂ ((c)-(e))，33.6 δ -MnO₂/PPCI ((f)-(o)) 的 SEM 和 TEM 图像
Fig. 2 SEM and TEM images of PPCI ((a)-(b))， δ -MnO₂ ((c)-(e)) and 33.6 δ -MnO₂/PPCI ((f)-(o))

2.3 MnO_x/PPCI 复合催化剂的表面化学性质

用 XPS 测试了催化剂表面元素 Mn、O 的化学状态，如图 3 所示。图 3(b) 中 Mn2p_{3/2} 轨道位于 641.1 eV、642.2 eV 和 643.1 eV 分别对应 Mn²⁺、Mn³⁺和 Mn⁴⁺物种^[37]。根据上述物种分峰面积，33.6 δ -MnO₂/PPCI 样品中 Mn³⁺和 Mn⁴⁺的总量占比 0.92，略大于 δ -MnO₂ 样品 (0.88)，表明矿物载体的引入有利于更多 Mn³⁺/Mn⁴⁺活性电对的暴露^[5]。Mn³⁺和 Mn⁴⁺在甲醛催化降解过程中均有重要的作用，Mn⁴⁺具有更强的氧化还原能力，Mn³⁺存在表

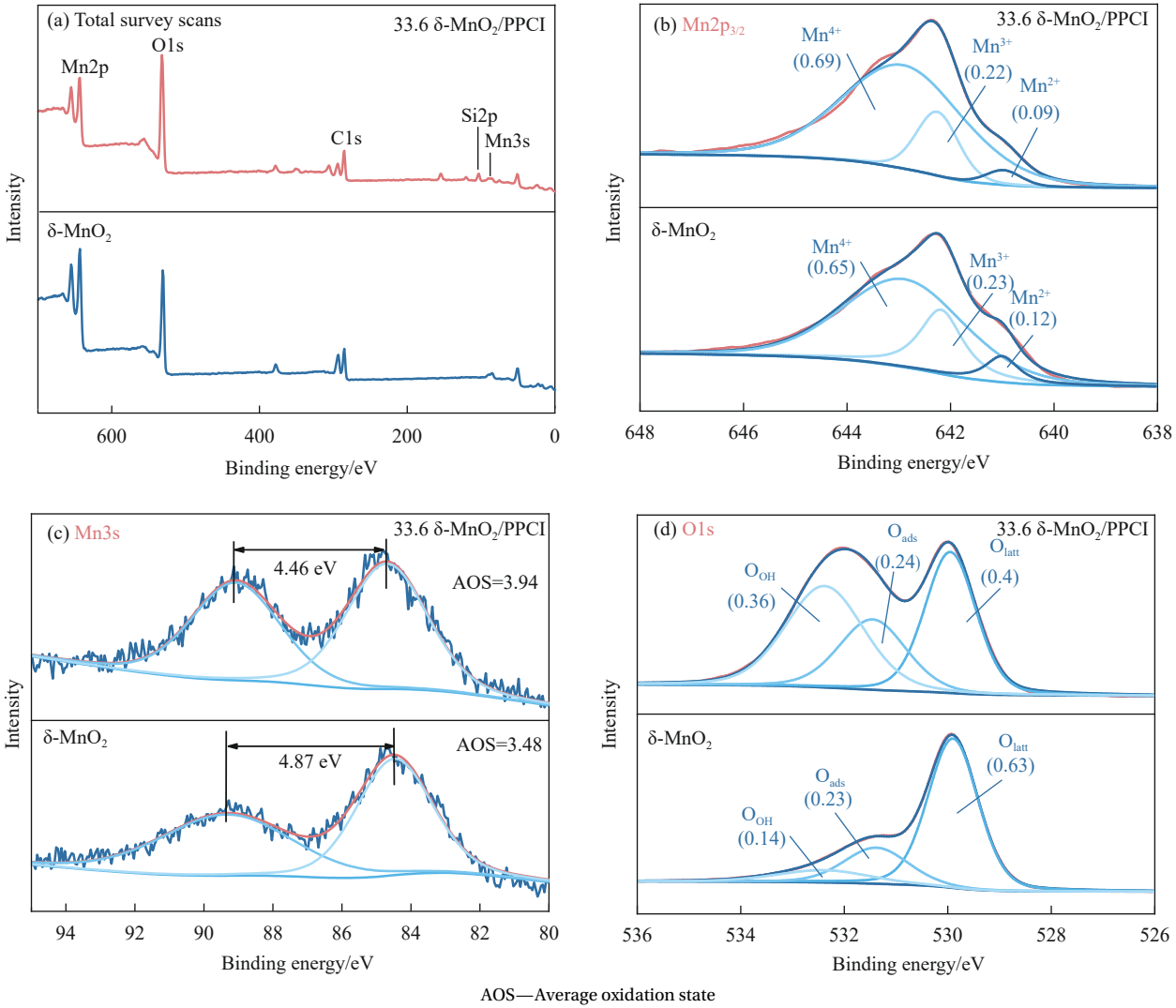


图3 δ - MnO_2 和 33.6 δ - MnO_2/PPCI 的 XPS 谱图: (a) 总测量扫描; (b) $\text{Mn}2\text{p}$; (c) $\text{Mn}3\text{s}$; (d) $\text{O}1\text{s}$

Fig. 3 XPS spectra of δ - MnO_2 and 33.6 δ - MnO_2/PPCI : (a) Total survey scans; (b) $\text{Mn}2\text{p}$; (c) $\text{Mn}3\text{s}$; (d) $\text{O}1\text{s}$

明 MnO_x 中有更多氧空位缺陷, 更容易活化氧气, 产生表面活性氧 ($4\text{Mn}^{4+} + \text{O}_2^- \rightarrow 4\text{Mn}^{3+} + 2\text{e}^-/\text{O}_v + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{4+} + 2\text{Mn}^{3+} + \text{O}_v + 0.5\text{O}_2$), 其中 O_v 代表氧空位^[28]。

根据 $\text{Mn}3\text{s}$ 轨道上 2 个峰之间的结合能差 ΔE_{3s} , 用经验公式计算 Mn 的平均氧化态 (AOS), $\text{AOS} = 8.956 - 1.126\Delta E_{3s}$ ^[38], 如图 3(c) 所示, 33.6 δ - MnO_2/PPCI (3.94) 中 Mn 的 AOS 高于 δ - MnO_2 (3.48), 与 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 的结果吻合。图 3(d) 中, $\text{O}1\text{s}$ 的 3 个拟合峰 530.0 eV、531.4~531.5 eV、532.4~532.5 eV 分别对应晶格氧物种 (O_{latt}), 吸附氧物种 (O_{ads}) 和表面羟基物种 (O_{OH})。可看出, 纯相 δ - MnO_2 中晶格氧和吸附氧是样品表面主要的氧物种, 表面羟基物种仅占 14%, 而在 33.6 δ - MnO_2/PPCI 样品中, 表面羟基物种占比 36%, 远高于纯相 δ - MnO_2 , 这与低品位凹凸棒石表面的羟基基团有关, 另外 $\text{Si}-\text{O}$ 键的羟基化也

会使 O_{OH} 数量增多^[30]。表面羟基在反应过程中既可以通过氢键作用, 增强甲醛的吸附, 又可以充当反应中心, 将甲酸盐进一步氧化为 H_2O 和 CO_2 ^[39]。

催化剂的电子密度和电子转移过程在催化氧化反应中起着重要的作用, 具有较高电子转移率的催化剂能够加速 O_2 在其表面的解离过程^[40], 为此, 对材料进行了电化学研究。如图 4(a) 所示, 33.6 δ - MnO_2/PPCI 样品显示的循环伏安 (CV) 回路的积分面积比 PPCI 和 δ - MnO_2 更大, 说明 33.6 δ - MnO_2/PPCI 具有更高的阳极电流, 结果表明凹凸棒石负载锰氧化物形成的杂化纳米结构有助于提高材料的电化学活性。Wang 等^[20] 曾研究不含铁的凹凸棒石负载 δ - MnO_2 复合催化剂的电化学性能, 在与本文类似条件下, CV 曲线在 0.6 V 处的

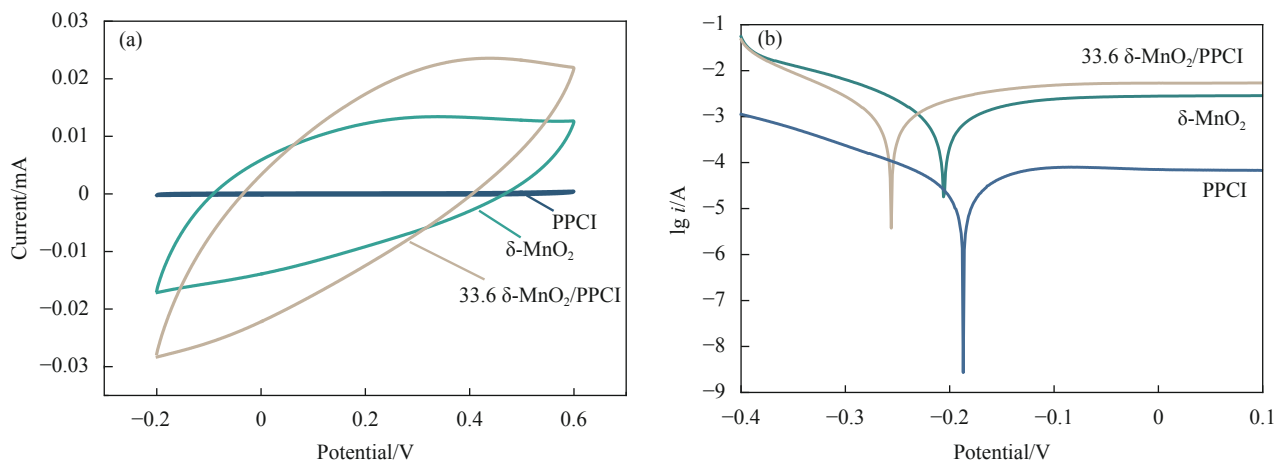


图4 催化剂的电化学性能: (a) 循环伏安曲线; (b) 塔菲尔极化曲线

Fig. 4 Electrochemical properties of catalysts: (a) Cyclic voltammograms curves; (b) Tafel polarization curves

阳极电流为 0.015 mA, 显著低于本研究的 0.022 mA, 这可能与载体中存在的 Fe 元素会与 Mn 形成协同效应, 从而增强催化剂电化学性能有关。通过 Tafel 曲线分析材料的电子转移性能, 一般来说, 较高的负电位使得氧化还原反应过程中的电子交换和转移变得容易, 从图 4(b) 可以看出材料的负电位高低顺序依次为 33.6 $\delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ > $\delta\text{-MnO}_2$ > PPCI, 这与 CV 曲线结果一致。结合 XPS、SEM 和 TEM 的结果, 可以看出 $\delta\text{-MnO}_2$ 均匀地包覆在 PPCI 棒晶表面, 使更多活性表面 (如 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原电对) 得以暴露, 从而增强了氧化还原过程的电荷运输。

2.4 MnO_x/PPCI 复合催化剂的甲醛去除实验结果

图 5(a) 为 PPCI、 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $x \delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ 在环境温度 (25℃) 下对甲醛的动态去除效果。从实验结果来看, 低品位凹凸棒石对甲醛有一定的去除效果, 180 min 内对甲醛的去除量为 0.3 mg/g。 $\delta\text{-MnO}_2$ 对甲醛有一定的催化氧化效果, 在 720 min 时去除率为 87%。 $x \delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ 样品随着 Mn 负载量的增加, 对甲醛的去除效率随之提高, 当 Mn 负载量为 33.6wt% 时达到顶峰, 720 min 时去除率保持在 99%, 这与以高品位凹凸棒石 (安徽官山, 凹凸棒石含量 >95%) 为载体的催化剂对甲醛的去除效果 (100%, 720 min) 相比, 差异不大。负载量继续提高, 去除效率反而下降, 这是由于过量的 $\delta\text{-MnO}_2$ 无法在低品位凹凸棒石上均匀分散, 并在其表面出现堆叠和团聚的现象, 从而导致催化剂比表面积和活性位点减少^[39]。延长最优样品 33.6 $\delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ 的反应时间至 40 h, 如图 5(b) 所示, 反应 8 h 后甲醛去除率开始缓慢下降, 在

40 h 时去除率为 89.3%, 说明样品的长时间运行稳定性良好。在静态实验中, 如图 5 所示, $\delta\text{-MnO}_2$ 与 Mn 负载量为 15.7wt% 和 33.6wt% 的催化剂效能无明显差异。在 33.6 $\delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ 去除甲醛过程中检测 CO_2 的产生情况, 图 5(d) 显示 60 min 后 CO_2 浓度升至 142.0 mg/m^3 , CO_2 选择性为 65.8%。 CO_2 选择性低于甲醛去除率原因是由于生成甲酸盐、碳酸盐等矿化中间产物。为进一步理解甲醛的降解动力学, 用一级动力学模型和二级动力学模型来拟合甲醛去除过程中时间和浓度的关系。动力学拟合的一级和二级方程如下:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (2)$$

式中: t 表示反应的时间 (min); C_0 表示甲醛的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); C_t 表示 t 时刻甲醛的出口浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 (\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1})$ 是由一级和二级动力学方程导出的速率参数。

动力学拟合的结果如图 6 所示, 表 3 总结了试验样品的速率常数 k 和相关系数 R^2 。可以看出, 甲醛的反应动力学更符合二级动力学模型, 催化剂的速率常数大小顺序为 33.6 $\delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ > $\delta\text{-MnO}_2$ > 15.7 $\delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ > PPCI, 进一步证明低品位凹凸棒石矿物负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 可以有效提高对甲醛的去除效率。

2.5 MnO_x/PPCI 复合催化剂的去除甲醛机制

为了进一步了解甲醛气体在催化剂表面的吸附行为和反应过程中产生的中间物种, 将样品 PPCI、 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 33.6 $\delta\text{-MnO}_2/\text{PPCI}$ 在 4 000~

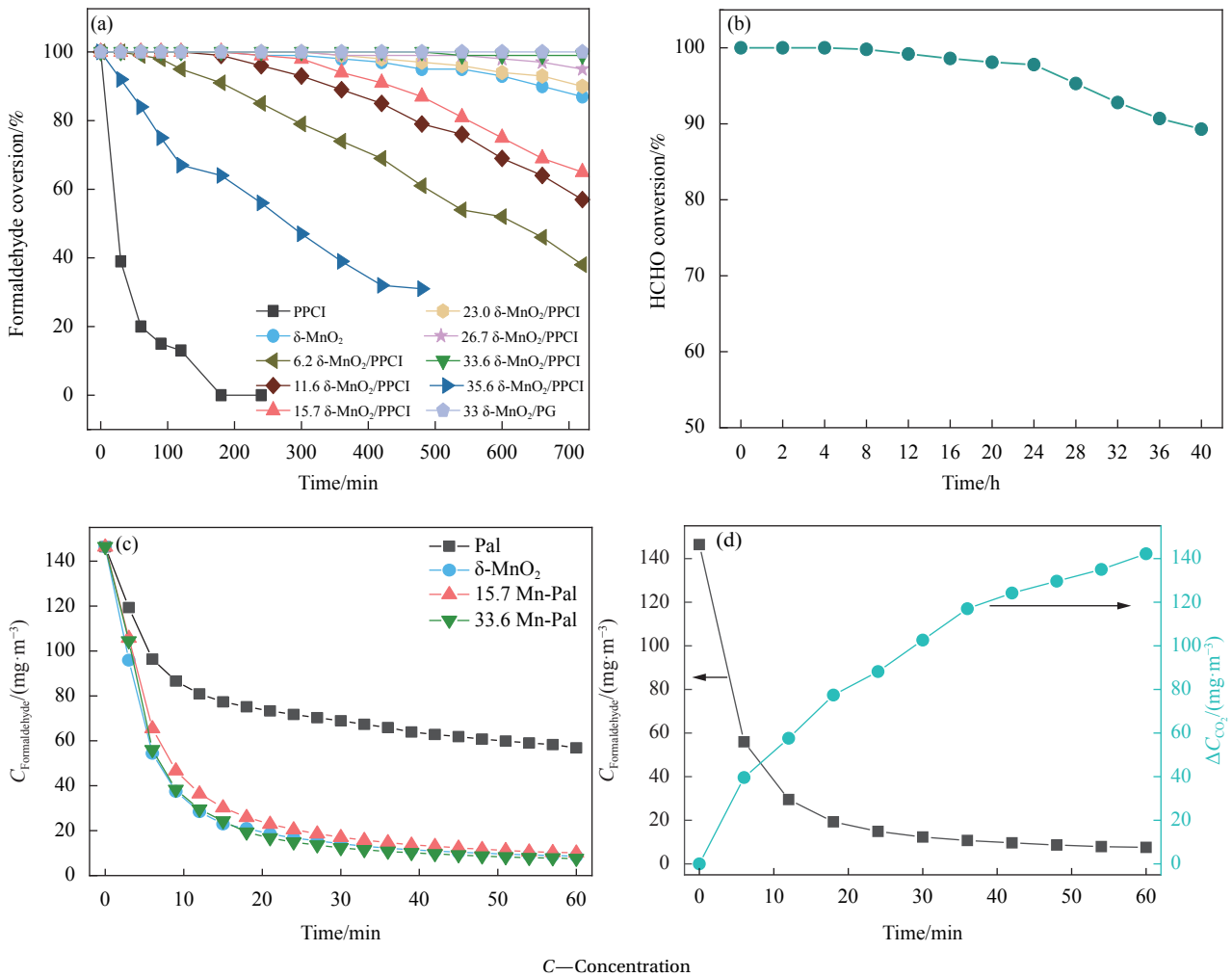


图 5 催化剂去除甲醛的动态效能 (a)、33.6 δ -MnO₂/PPCI 长时间动态稳定性测试 (b)、静态效能 (c) 和 33.6 δ -MnO₂/PPCI 静态去除甲醛过程中 CO₂ 浓度变化 (d)

Fig. 5 Dynamic performance (a), long-term stability of 33.6 δ -MnO₂/PPCI under dynamic test (b), static performance (c) and change of the CO₂ concentration during formaldehyde removal by 33.6 δ -MnO₂/PPCI under static test (d)

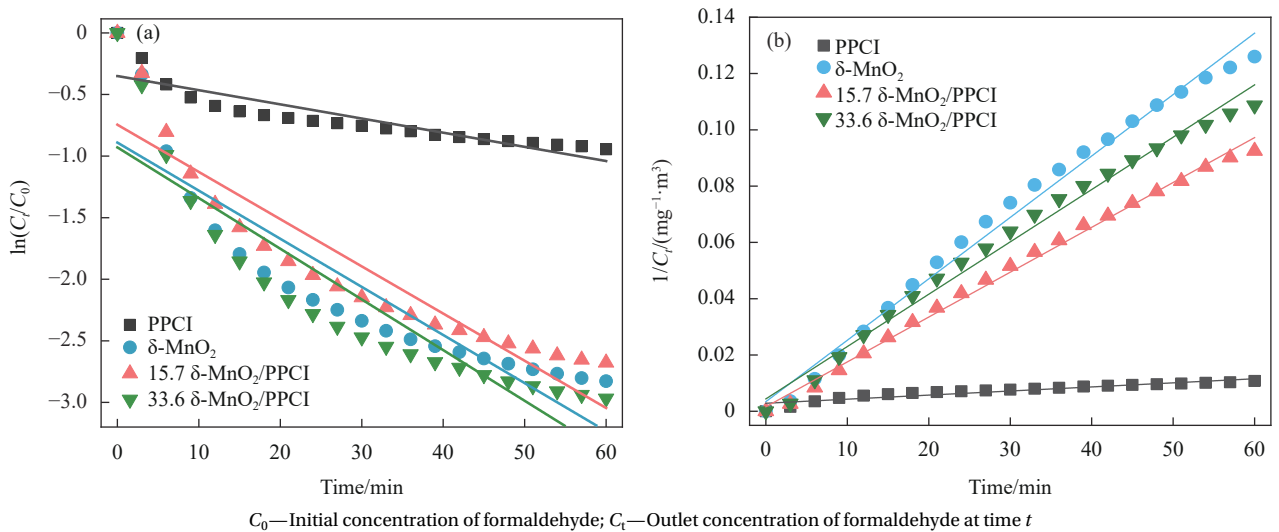


图 6 催化剂的去除甲醛的一级动力学 (a) 和二级动力学 (b)

Fig. 6 First-order kinetic plots (a) and second-order kinetic plots (b) of the catalysts removal formaldehyde

表 3 一级动力学和二级动力学模型的拟合数据

Table 3 Fitting data of the first-order and second-order kinetic models

Order	Parameter	PPCI	δ -MnO ₂	15.7 δ -MnO ₂ /PPCI	33.6 δ -MnO ₂ /PPCI
First	k_1	-0.0012	-0.039	-0.038	-0.041
	R^2	0.7744	0.8031	0.8453	0.8108
Second	k_2	1.45×10^{-4}	2.18×10^{-3}	1.59×10^{-3}	1.86×10^{-3}
	R^2	0.8800	0.9891	0.9946	0.9872

Notes: k_1 —Reaction rate constants of first-kinetic model; k_2 —Reaction rate constants of second-kinetic model; R^2 —Correlation.

1 000 cm⁻¹ 范围内通入甲醛进行原位 DRIFTS 测试。PPCI 样品的光谱图如图 7(a) 所示。可以观察到随着时间的推移, 甲酸盐 (HCOO⁻) 的非对称振动吸收峰 $\nu_{as}(\text{COO})$ (1 638 cm⁻¹)、亚甲基二氧 (Dioxymethylene, DOM) 中 $\nu(\text{CO})$ (1 200、1 134 cm⁻¹) 和碳酸盐 (1 289 cm⁻¹) 的峰有微弱的增强, 说明甲醛在 PPCI 表面有微弱的矿化作用。同时发现 PPCI 表面出现羟基 (3 646、3 556、3 446 cm⁻¹) 和吸附

水 (1 700 cm⁻¹) 的负振动峰, 并随着反应时间增加而增强。这说明, PPCI 在矿化甲醛的过程中会消耗表面羟基物种, 而表面吸附水可以与表面活性氧作用生成羟基物种, 补偿反应中消耗的羟基^[20, 28]。 δ -MnO₂ 样品的光谱图如图 7(b) 所示, 样品表面的甲酸盐物种 (2 832、1 574、1 346 cm⁻¹)、亚甲基二氧 (1 207 cm⁻¹) 和碳酸盐物种 (1 387 cm⁻¹) 对应的峰强度随时间增强。图 7(c) 显示的是 33.6 δ -

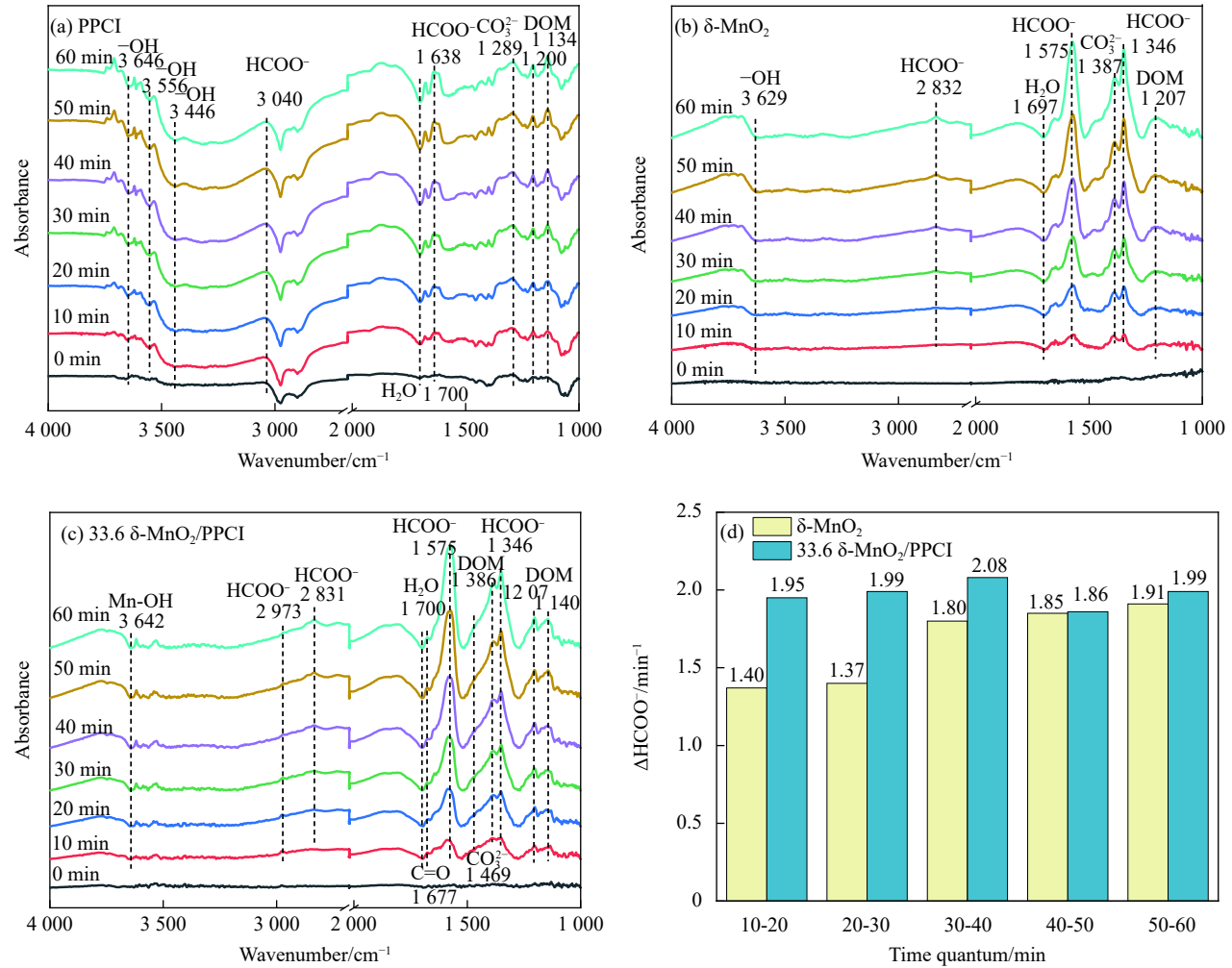


图 7 不同催化剂在环境温度下原位 DRIFTS 光谱: (a) PPCI; (b) δ -MnO₂; (c) 33.6 δ -MnO₂/PPCI; (d) 甲酸盐累积分解速率

Fig. 7 In situ DRIFTS spectra of catalysts at room temperature: (a) PPCI; (b) δ -MnO₂; (c) 33.6 δ -MnO₂/PPCI;

(d) Accumulation and decomposition rate of HCOO⁻

MnO_2/PPCI 表面物种的变化情况, 1 386、1 207 和 1140 cm^{-1} 处的峰归属于亚甲基二氧, 2 973、2 831、1 575 和 1 346 cm^{-1} 处的峰归属于甲酸盐, 1 469 和 1 677 cm^{-1} 处的峰归属于碳酸盐^[28,41-43]。在 1 700 cm^{-1} 处也观测到了 33.6 δ - MnO_2/PPCI 复合催化剂消耗表面水分子负振动峰, 结合凹凸棒石表面吸附水在矿化甲醛中被消耗的情况, 推测复合催化剂反应过程中消耗的羟基(如 $\text{Mn}-\text{OH}$), 可通过表面吸附水与表面活性氧补偿再生^[28]。此外, 随着反应的进行, 催化剂表面的中间产物(如甲酸盐等)的峰逐渐增强, 表明甲醛分子不断被转化为中间产物, 并最终氧化为 CO_2 和水。通常甲酸盐被视为主要的甲醛转化中间物种, 对 1 575 cm^{-1} 附近 HCOO^- 的光谱峰进行积分后, 计算出甲酸盐物种随反应时间累积分解速率(图 7(d)), 可以看出 33.6 δ - MnO_2/PPCI 上甲酸盐的累积分解速率大于 δ - MnO_2 , 说明甲醛在 33.6 δ - MnO_2/PPCI 样品中转化速率更高, 生成和脱附的甲酸盐物种更快。

根据原位 DRIFTS 的结果, 可以推断甲醛在 δ - MnO_2/PPCI 表面的降解机制。如图 8 所示, 首先, 气相中的游离氧分子可以被催化剂表面的氧空位捕获, 然后被解离活化为 O_{ads} , 与此同时, 催化剂表面的 Mn^{3+} 被 O_{ads} 氧化为 Mn^{4+} ^[44]。甲醛通过氢键被表面羟基吸附到催化剂表面, 凹凸棒石等黏

土矿物富含的羟基物种可加快甲醛在复合催化剂的吸附过程。被吸附的甲醛首先被氧化为 HCOOH 中间体(DOM), DOM 极不稳定, 易被分解为 H^+ 和 HCOO^- , 而后被表面活性氧和羟基进一步被分解为 CO_2 和 H_2O ^[20,45]。同时, Mn^{4+} 被产生的中间物种还原为 Mn^{3+} 。在此过程中, 消耗的表面活性氧物种通过 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的氧化还原循环过程不断补充, 消耗的表面羟基也可以通过消耗凹凸棒石表面水分子补偿再生。

3 结论

(1) 低品位凹凸棒石载锰复合材料具有较高的比表面积(73.2 m^2/g), 可以促进甲醛在催化剂表面的吸附。催化剂表面均匀分布的锰氧化物、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 电对和丰富的羟基物种对甲醛的分解都有积极的影响。复合催化剂 33.6 δ - $\text{MnO}_2/\text{预富集}$ 处理的临泽红色低品位凹凸棒石黏土(PPCI) 具有优异的氧化降解甲醛性能, 甲醛浓度为 1.22 mg/m^3 , 反应空速 150 000 h^{-1} , 在 720 min 内对甲醛去除率保持在 99% 以上; 静态实验中降解初始浓度为 146 mg/m^3 的甲醛气体, 60 min 后 CO_2 选择性为 65.8%。

(2) δ - MnO_2/PPCI 降解甲醛反应遵循二级动力学。根据 *In situ*-DRFIS 的结果推断 δ - MnO_2/PPCI 对甲醛的降解过程为: 甲醛分子被催化剂表面的羟基吸附, 与表面活性氧反应生成中间体亚甲基二氧(DOM)、甲酸盐和碳酸盐, 甲酸盐进一步分解为 H_2O 和 CO_2 。

(3) 证实 PPCI 负载锰氧化物降解室内甲醛效能优于纯相 δ - MnO_2 , 为临泽地区 PPCI 资源的开发应用提供了新思路。

参考文献:

[1] LU N, PEI J J, ZHAO Y X, et al. Performance of a biological degradation method for indoor formaldehyde removal[J]. *Building and Environment*, 2012, 57: 253-258.

[2] MA C J, LI X, ZHU T L. Removal of low-concentration formaldehyde in air by adsorption on activated carbon modified by hexamethylene diamine[J]. *Carbon*, 2011, 49(8): 2873-2875.

[3] NOHMAN A K H, ISAMIL H M, HUSSEIN G A M. Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compounds[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, 34(2): 265-278.

[4] SHIE J L, LEE C H, CHIOU C, CHANG C S, et al. Photode-

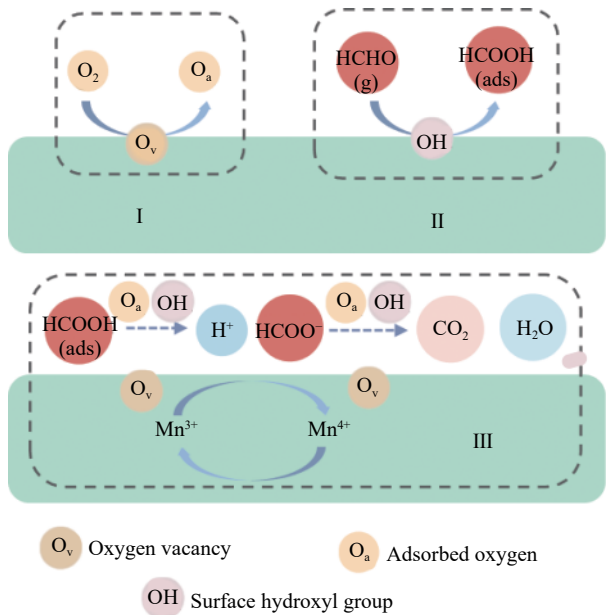


图 8 δ - MnO_2/PPCI 降解甲醛机制

Fig. 8 The possible mechanism for formaldehyde removal by δ - MnO_2/PPCI

- gradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1-2): 164-172.
- [5] LIU P, HE H P, WEI G, et al. Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 476-484.
- [6] 刘亚茹, 黄宇. MnO₂基材料常温催化降解甲醛研究进展[J]. *地球环境学报*, 2020, 11(1): 14-30.
- LIU Yaru, HUANG Yu. Research progress on room-temperature catalytic degradation of formaldehyde over MnO₂-based catalysts[J]. *Journal of Earth Environment*, 2020, 11(1): 14-30(in Chinese).
- [7] LIU P, HE H P, WEI G H, et al. An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation: Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 101-110.
- [8] LIANG X L, LIU P, HE H P, et al. The variation of cationic microstructure in Mn-doped spinel ferrite during calcination and its effect on formaldehyde catalytic oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 306: 305-312.
- [9] 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- CHEN Tianhu, XU Xiaochun, YUE Shucang. Nanometer scale mineralogy and geochemistry of palygorskite clays in the border of Jiangsu and Anhui Provinces[M]. Beijing: Science Press, 2004(in Chinese).
- [10] 王文波, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(12): 1432-1451.
- WANG Wenbo, MU Bin, ZHANG Junpin, et al. Attapulgite: from clay minerals to functional materials[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(12): 1432-1451(in Chinese).
- [11] YIN H B, REN C, LI W. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 704-712.
- [12] WANG H, WANG X J, LI J, et al. Comparison of palygorskite and struvite supported palygorskite derived from phosphate recovery in wastewater for in-situ immobilization of Cu, Pb and Cd in contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346: 273-284.
- [13] XU C B, QI J, YANG W. et al. Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 686: 476-483.
- [14] WEI Y X, SONG M, YU L, et al. Hydroxyl-promoter on hydrated Ni-(Mg, Si) attapulgite with high metal sintering resistance for biomass derived gas reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (36): 20056-20067.
- [15] CHEN Y, CHEN T H, LIU H B, et al. High catalytic performance of the Al-promoted Ni/Palygorskite catalysts for dry reforming of methane[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 188: 105498-105508.
- [16] 白国梁, 陶海兵, 蔡思敏, 等. 凹凸棒石(PG)负载V₂O₅催化剂脱除气态Hg⁰的研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(7): 2369-2376.
- BAI Guoliang, TAO Haibing, CAI Simin, et al. Removal of vapor-phase Hg⁰ over a V₂O₅/PG catalyst[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(7): 2369-2376(in Chinese).
- [17] ZOU X H, CHEN T H, ZHANG P, et al. High catalytic performance of Fe-Ni/palygorskite in the steam reforming of toluene for hydrogen production[J]. *Applied Energy*, 2018, 226: 827-837.
- [18] ZHU L, WANG J L, RONG S P, et al. Cerium modified birnessite-type MnO₂ for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 211: 212-221.
- [19] LIU P, WEI G L, LIANG X L, et al. et al. Synergetic effect of Cu and Mn oxides supported on palygorskite for the catalytic oxidation of formaldehyde: Dispersion, microstructure, and catalytic performance[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 161: 265-273.
- [20] WANG C, CHEN T H, LIU H B, et al. Promotional catalytic oxidation of airborne formaldehyde over mineral-supported MnO₂ at ambient temperature[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 182: 105289-105301.
- [21] 任珺, 刘丽莉, 陶玲, 等. 甘肃地区凹凸棒石的矿物组成分析[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(11): 2362-2365.
- REN Jun, LIU Lili, TAO Lin, et al. Mineral composition analysis of attapulgite from Gansu area[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(11): 2362-2365(in Chinese).
- [22] 张帅, 刘莉辉, 乔志川, 等. 临泽县杨台洼滩新近系白杨河组凹凸棒石的成因[J]. *矿物学报*, 2019, 39(6): 690-696.
- ZHANG Shuai, LIU Lihui, QIAO Zhichuan, et al. Genesis of attapulgite from the Neogene Baiyanghe Formation in the Yangtaiwatan area, Linze County, Gansu Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(6): 690-696(in Chinese).
- [23] ZHANG Z F, WANG W B, KANG Y R, et al. Structure evolution of brick-red palygorskite induced by hydroxylammonium chloride[J]. *Powder Technology*, 2018, 327: 246-254.

- [24] LU Y S, DONG W K, WANG W K, et al. A comparative study of different natural palygorskite clays for fabricating cost-efficient and eco-friendly iron red composite pigments[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 167: 50-59.
- [25] LIU H B, CHEN T H, CHANG D Y, et al. Characterization and catalytic performance of Fe₃Ni₈/palygorskite for catalytic cracking of benzene[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 74: 135-140.
- [26] DING J J, HUANG D J, WANG W B, et al. Effect of removing coloring metal ions from the natural brick-red palygorskite on properties of alginate/palygorskite nanocomposite film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122: 684-694.
- [27] BROOKS H R, STEPHEN E K, JOHN M R. Dolomite dissolution: An alternative diagenetic pathway for the formation of palygorskite clay[J]. *Sedimentology*, 2019, 66 (5): 1803-1824.
- [28] WANG J L, LI J G, JIANG C J, et al. The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO₂ on room-temperature oxidation of formaldehyde in air[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 147-155.
- [29] LIU Z P, MA R Z, EBINA Y S, et al. Synthesis and delamination of layered manganese oxide nanobelts[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(26): 6504-6512.
- [30] WANG C, ZOU X H, LIU H B, et al. A highly efficient catalyst of palygorskite-supported manganese oxide for formaldehyde oxidation at ambient and low temperature: Performance, mechanism and reaction kinetics[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 420-430.
- [31] CHU Q X, WANG X F, ZHANG X H, et al. Buckled layers in K_{0.66}Mn₂O₄·0.28H₂O and K_{0.99}Mn₃O₆·1.25H₂O synthesized at high pressure: Implication for the mechanism of layer-to-tunnel transformation in manganese oxides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 2049-2051.
- [32] HSU Y U, CHEN Y C, LIN Y G, et al. Reversible phase transformation of MnO₂ nanosheets in an electrochemical capacitor investigated by in situ Raman spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 1252-1254.
- [33] ZOU X H, MA Z Y, LIU H B, et al. Green synthesis of Ni supported hematite catalysts for syngas production from catalytic cracking of toluene as a model compound of biomass tar[J]. *Fuel*, 2018, 217: 343-351.
- [34] DU X, LI C, ZHAO L, ZHANG J, et al. Promotional removal of HCHO from simulated flue gas over Mn-Fe oxides modified activated coke[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 37-48.
- [35] 张浩, 高青, 韩祥祥, 等. 基于XRF和XRD的热闷渣改性活性炭降解甲醛机理分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(5): 1447-1451.
- ZHANG Hao, GAO Qin, HAN Xiangxiang, et al. Mechanism analysis of formaldehyde degradation by hot braised slag modified activated carbon based on XRF and XRD[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(5): 1447-1451(in Chinese).
- [36] ZHU L, WANG J L, RONG S P, et al. Cerium modified birnessite-type MnO₂ for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, b, 211: 212-221.
- [37] LI J P, ZHANG P, WANG J L, et al. Birnessite-type manganese oxide on granular activated carbon for formaldehyde removal at room temperature[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 24121-24129.
- [38] JIA J B, ZHANG P Y, CHEN L. The effect of morphology of α -MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6: 5841-5847.
- [39] WANG J L, YUNUS R, LI J G, et al. In situ synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 787-794.
- [40] LIU F, RONG S P, ZHANG P Y, et al. One-step synthesis of nanocarbon-decorated MnO₂ with superior activity for indoor formaldehyde removal at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 158-167.
- [41] MIAO L, WANG J L, ZHANG P Y. Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 446: 441-453.
- [42] GUO J H, LIN C X, JIANG C J, et al. Review on noble metal-based catalysts for formaldehyde oxidation at room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 237-255.
- [43] GUAN S N, LI W Z, MA J R, et al. A review of the preparation and applications of MnO₂ composites in formaldehyde oxidation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 66: 126-140.
- [44] WANG M, ZHANG L X, HUANG W M, et al. The catalytic oxidation removal of low-concentration formaldehyde at high space velocity by partially crystallized mesoporous MnO_x[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 667-676.
- [45] YOSHIKA S. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(35): 5543-5547.