

室温下 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化氧化 甲醛的性能和机理分析

Performance and mechanism analysis of
 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalytic oxidation of
formaldehyde at room temperature

何小云,葛 笑,宋留名,杨婷婷,李圆科,苟进胜
(北京林业大学 材料科学与技术学院 木质材料科学
与应用教育部重点实验室,北京 100083)

HE Xiao-yun, GE Xiao, SONG Liu-ming,
YANG Ting-ting, LI Yuan-ke, GOU Jin-sheng
(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application
(Ministry of Education), College Materials Science and Technology,
Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

摘要:以 HZSM-5 分子筛、高锰酸钾和甲醇为原料制备 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂,室温催化氧化甲醛。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、光电子能谱(XPS)等表征方法分析催化剂的形貌结构、化学成分,研究 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的催化性能和再生性能,探讨其对甲醛的催化氧化机理。结果表明, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 具有良好的催化活性和再生能力,动态测试 1020 min 后 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率仍然保持在 90%,再生 5 次后, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛清除率仍然保持在 91%,静态测试中甲醛清除率达到 97%,甲醛转化率达到 92%。对 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 氧化甲醛的机理分析后发现,甲醛首先被催化剂吸附至 MnO_x 活性位点,之后被初步氧化为甲酸盐或碳酸盐等中间产物,最后被深度氧化为二氧化碳和水。

关键词:分子筛;氧化锰;催化氧化;甲醛;室温

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000461

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)01-0144-09

Abstract: Using HZSM-5 zeolite, potassium permanganate and methanol as raw materials, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalyst was prepared to oxidize formaldehyde at room temperature. X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), photoelectron spectroscopy (XPS) and other characterization methods were used to analyze the morphology, structure and chemical composition of the catalyst. The catalytic activity and regeneration performance of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ on formaldehyde were studied, and the mechanism of formaldehyde catalytic oxidation was discussed. The results show that the formaldehyde removal rate of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ remains at 90% after 1020 minutes of dynamic testing. After five regeneration tests, the removal rate of formaldehyde by $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ remains at 91%. In the static test, the formaldehyde removal rate reaches 97% and the conversion rate of formaldehyde reaches 92%. After analyzing the mechanism of oxidizing formaldehyde with $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$, it is found that formaldehyde is first adsorbed by the catalyst to the active site of MnO_x . Then it is preliminarily oxidized to intermediate products such as formates or carbonates. Finally, it is deeply oxidized with carbon dioxide and water.

Key words: zeolite; manganese oxide; catalytic oxidation; formaldehyde; room temperature

甲醛污染会引发一系列人体健康问题和环境安全
全问题,其净化方法一直被人们所关注。常见甲醛

净化方法有吸附法和催化氧化法,吸附法便于操作、
成本低,但是吸附效率不高、易脱附、易产生二次污

染,在应用中有许多限制。与吸附法相比,催化氧化法能够将甲醛氧化成无害物质,净化效果好、不会产生二次污染,是一种有效、有应用前景的甲醛净化方法。

分子筛具有高热稳定性、选择吸附性、较大的比表面积等特点,是良好的催化剂载体,其负载型催化剂能够有效分散活性组分、提高催化活性、降低成本,在实际应用中有许多优势。由于环境温度和室内温度的限制,能否在室温条件下有效催化氧化甲醛对实际应用至关重要,一般的催化剂需要高温来激活氧化反应,这会消耗大量能量且不适用室内甲醛的清除,因此室温催化剂得到越来越多的关注。在分子筛负载型催化剂中,室温催化活性最高的是分子筛负载贵金属催化剂,Chen 等^[1]利用浸渍法制备 0.4% (质量分数,下同) $\text{Pt}/\text{ZSM-5}$ 催化氧化甲醛,30 °C 下该催化剂对甲醛转化率高达 95%。Zhang 等^[2]利用富铝 BEA 分子筛作为催化剂载体负载 1% 铂金属室温下催化甲醛,研究表明这种催化剂能够在室温条件下将甲醛完全氧化,达到 100% 的转化率。Zhang 等^[3]利用 BEA 分子筛为载体负载 0.2% Pt 催化氧化甲醛,这种催化剂能够在室温条件下将甲醛完全氧化为二氧化碳和水。此类催化剂能够在室温条件下有效催化氧化甲醛,达到净化甲醛的目的,但是价格昂贵且贵金属资源缺乏,不适合大范围使用^[4]。

过渡金属氧化物资源丰富、价格低廉,具有一定的催化活性,是贵金属催化剂的良好替代^[5]。在过渡金属氧化中,锰基催化剂在氧化甲醛中表现出优越的催化活性,Zhang 等^[6]采用水热法制备了晶体结构不同的 $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂,对其低温催化氧化甲醛进行研究,在众多的锰基催化剂中, $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂的低温催化活性最高,80 °C 下能够完全氧化甲醛。Tian 等^[7]合成了一种多孔氧化锰 K-OMS-2 纳米颗粒材料催化氧化甲醛,与传统的 K-OMS-2 纳米棒相比表现出更好的催化活性,100 °C 下 64% 的甲醛可被氧化为二氧化碳。Wang 等^[8]利用一步法制备纳米碳修饰的 MnO_2 在室温下实现甲醛的完全氧化。虽然锰基催化剂具有较好的催化活性,但是会出现催化剂结晶性差、易团聚、易失活的现象,直接影响催化剂的催化稳定性和再生活性,在实际应用中有许多限制。

利用催化氧化法室温净化甲醛的研究中仍存在一些不足,因此本研究选用具有较大的比表面积的分子筛作为催化剂载体,有效分散活性组分,延长催化剂使用周期,使催化剂表现出更佳的催化活性;以价格低廉的锰氧化物作为活性组分,降低催化剂成本,便于实际

生活中大范围使用。本研究目的在于研究出室温条件下能够高效催化氧化甲醛、再生稳定性良好、价格低廉、制备方法简单的催化剂,通过原位合成法制备分子筛负载活性氧化锰的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂室温催化氧化甲醛,对比分析 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除效率和再生稳定性,阐明 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的催化机理。

1 实验材料与方法

1.1 催化剂的制备

本实验以 HZSM-5 (南开大学催化厂) 为载体、 KMnO_4 (分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司) 为氧化锰的前驱体、 CH_3OH (分析纯,上海麦克林生化科技有限公司) 作为还原剂,利用原位合成法制备 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 。催化剂的具体制备过程如下:将 2 g 高锰酸钾溶解于 150 mL 去离子水中,加入 2 g 的 HZSM-5 到高锰酸钾溶液中,之后向混合溶液中逐滴加入 10 mL 甲醇溶液,常温下低速搅拌 12 h,样品经抽滤后在 110 °C 干燥 12 h,最后得到 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

本实验采用 ULTIMA IV 型仪器进行 XRD 表征测试;采用 HR Evolution 型号的仪器进行 Raman 表征测试;采用 ESCALAB 250 XI 型号仪器进行 XPS 表征测试;采用 S4800 型号仪器进行 SEM 表征测试;采用 FEI TF30 进行 TEM 表征测试;采用 NICOLET IS10 J 进行 FTIR 表征测试。

1.3 催化剂性能测试

1.3.1 动态性能测试

室温下,在动态固定床装置中进行催化剂性能测试。将 100 mg 的样品填充到直径 0.9 cm 的聚四氟乙烯管中,通入干空气、湿空气和甲醛气体共同合成的混合空气,甲醛气体由合成空气鼓吹出甲醛溶液获得,湿空气由合成空气鼓吹水蒸气获得。甲醛初始浓度为 0.15 mg/m^3 ,相对湿度为 60%,空气总流速为 1 L/min。甲醛进出口浓度采用国标酚试剂 (MBTH) 分光光度法进行测试。

1.3.2 再生性能测试

室温下,样品性能再生测试在动态固定床装置中进行,将 100 mg 样品于 110 °C 下干燥 1 h 进行再生,以 300 min 为一个测试周期,共测试 5 次。

1.3.3 静态性能测试

室温下,将 200 mg 的样品放在 3.5 L 的玻璃反应舱中并用玻璃盖盖住样品,向反应舱内注射 10 μL 的

甲醛溶液,待甲醛挥发至 200×10^{-6} 时,迅速打开样品上的玻璃盖使 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 充分暴露。利用 PN-2000 传感器实时监测甲醛浓度变化,气相色谱仪(GC-2014)实时监测甲醛氧化的二氧化碳量。

催化剂对甲醛催化性能优劣由甲醛清除率 X 和甲醛转化率 Y 评价。

$$X = \frac{[\text{HCHO}]_{\text{in}} - [\text{HCHO}]_{\text{out}}}{[\text{HCHO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $[\text{HCHO}]_{\text{in}}$ 为甲醛初始浓度, 1×10^{-6} ; $[\text{HCHO}]_{\text{out}}$ 为甲醛最终浓度, 1×10^{-6} 。

$$Y = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{HCHO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ 为产生的二氧化碳浓度, 1×10^{-6} 。

2 结果与分析

2.1 形貌与结构分析

对 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 和 HZSM-5 进行 XRD 图谱分析,研究样品的物相结构。如图 1 所示, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 显现出典型的 MFI 结构特征衍射峰,这表明负载 MnO_x 几乎不会改变 HZSM-5 分子筛的骨架结构。与 HZSM-5 相比, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的峰强度有所降低,结晶度较差。在 12.5° , 25.3° , 37.2° 和 65.8° 处的 2θ 衍射峰对应 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 (001), (002), (100) 和 (110) 的晶面^[9],但是在 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的图谱上几乎看不到 $\delta\text{-MnO}_2$ 特征衍射峰,这可能是因为 MnO_x 在 HZSM-5 上具有良好的分散性。从 XRD 图谱信息可知, MnO_x 在 HZSM-5 具有完整的骨架结构和良好的机械强度, MnO_x 的分散性良好,但是催化剂结晶度较低。

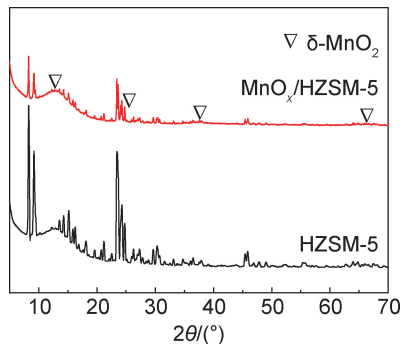


图1 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 和 HZSM-5 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ and HZSM-5

为进一步了解催化剂的结构特性,对 HZSM-5 和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 进行拉曼图谱分析。如图 2 所示,在 494.9 , 576.5 cm^{-1} 和 636.4 cm^{-1} 处出现由 $\delta\text{-MnO}_2$ 中

Mn-O 拉伸振动得到的特征拉曼散射峰, 636.4 cm^{-1} 处的拉曼位移由 $[\text{MnO}_6]$ 基团沿层间方向上 Mn-O 的对称拉伸振动所引起^[10],表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 的层间结构中存在大量的阳离子,如 Na^+ , K^+ 等,这些层间阳离子有助于维持 $\delta\text{-MnO}_2$ 结构稳定; 576.5 cm^{-1} 处的谱带通常由 $[\text{MnO}_6]$ 基团片基面上的 Mn-O 拉伸振动所引起,根据以上图谱信息判断 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂所负载的氧化锰极大可能是 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

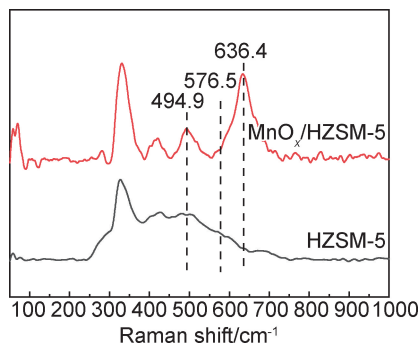


图2 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 和 HZSM-5 的 Raman 图谱
Fig. 2 Raman spectra of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ and HZSM-5

利用 SEM 表征 HZSM-5 负载氧化锰前后微观形貌变化,如图 3(a) 所示, HZSM-5 表面光滑,晶型较为完整,仅个别晶粒表面有少许破损,晶粒大小约为 $0.79 \mu\text{m} \times 1.1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ ^[11]。HZSM-5 结构呈现六棱柱形状,这是 MFI 晶体的典型形态。如图 3(b) 所示, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂的表面上形成了一层较为均匀且致密的纳米氧化锰,纳米氧化锰呈现出纳米圆球的形貌,圆球的形成归因于单个片状纳米氧化锰的团聚。本应呈片状结构的纳米氧化锰在形成过程中会发生团聚,随着各个纳米片团聚过程的进行,片状纳米氧化锰变得更加致密并聚集在一起,最终形成花簇状圆球并负载在分子筛表面^[9], Li 等^[12] 和 Zhou 等^[13] 也报道了片状纳米材料团聚形成花簇状圆球的类似现象。

对 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂进行 TEM 表征测试,如图 4 所示,催化剂表面含有大量具有均匀的层状纳米片结构的 MnO_x ,这与文献报道的 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结构是一致的^[14],图像显示 MnO_x 具有 0.24 nm 的条纹间距,与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 (111) 面的晶面间距保持一致^[15]。催化剂 TEM 表征测试与 Raman 表征相吻合,进一步证明负载在 HZSM-5 分子筛上的氧化锰可能是 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

2.2 表面化学分析

利用 XPS 测量 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 中催化剂的表面化学状态,对 $\text{C}1s$, $\text{Mn}2p$, $\text{Mn}3s$, $\text{O}1s$ 进行分析。图

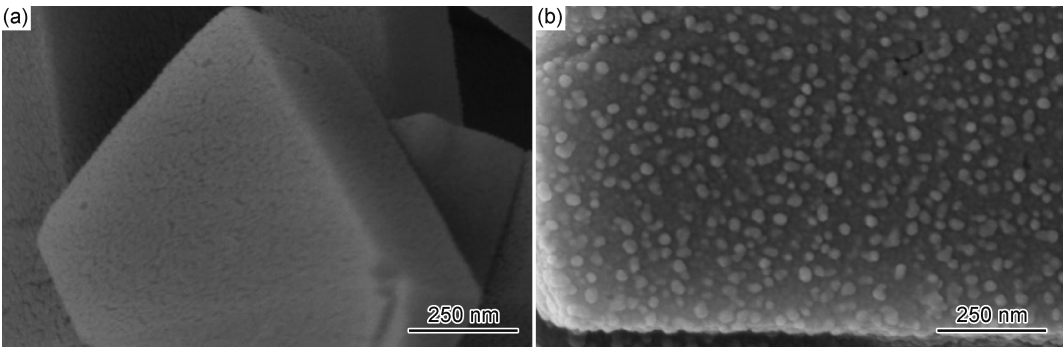


图 3 HZSM-5(a)和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ (b)的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of HZSM-5 (a) and $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ (b)

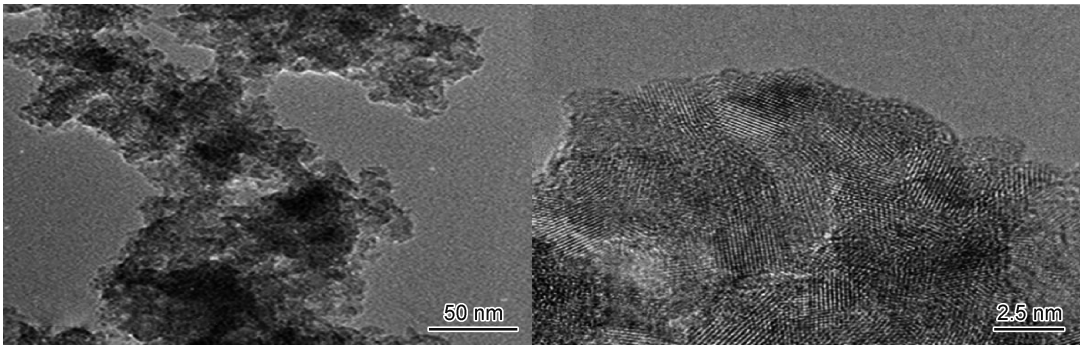
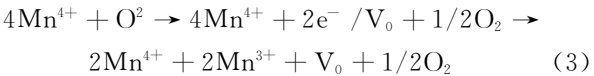


图 4 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的 TEM 图
Fig. 4 TEM images of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$

5(a)显示 C1s 的 XPS 结合能谱图, C1s 的特征峰在 284.84 eV 处由 3 个峰组成: 284.78~284.92 eV 处的石墨基和芳香基团、285.15~285.38 eV 处的酚羟基或醚基、288.23~288.35 eV 处的羰基基团^[16-17]。催化剂 288.23~288.35 eV 处的羧基组分较为富集, 有研究表明, 羧基的浓度与催化活性密切相关, 增强催化剂表面羧基组分密集程度可以有效提高甲醛氧化速率和催化剂的存储能力^[18-19]。图 5(b)显示 Mn2p 的结合能谱图, Mn2p 谱图在 653.84 eV 和 642.05 eV 处出现的两个特征峰分别与 $\text{Mn2p}_{1/2}$ 和 $\text{Mn2p}_{3/2}$ 的自旋轨道峰相关, 二者之间结合能差值 ΔE_{2p} 为 11.79 eV, 使用 Thermo Avantage 软件可以将 $\text{Mn2p}_{3/2}$ 对应的特征峰分峰成 643.32 eV 和 642.04 eV 处的两个峰, 这两个峰分别对应不同价态的锰离子 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} ^[20]。图 5(c)显示了 Mn3s 的谱图, Mn3s 的结合能差值 ΔE_{3s} 为 4.80 eV, 根据以往相关研究的经验公式^[21]: 可知锰氧化物中锰的平均价态为 $8.956 - 1.126\Delta E_{3s}$, 得出锰的平均价态为 3.551。说明锰氧化物中 Mn^{4+} 的氧化物比 Mn^{3+} 的氧化物要多, 锰氧化物多以 MnO_2 的形式存在, 这与上述分析结果一致。将氧元素的 O1s 谱图利用 Thermo Avantage 分峰后如图 5(d)所示, 529.81 eV 处对应 Mn-O-Mn 的晶格氧(O_{lat})的

特征峰、531.31 eV 处对应 Mn-O-H 的表面吸附氧(O_{ads})的特征峰、532.62 eV 处对应 H-O-H 的表面吸附氧(O_{ads})特征峰^[22]。图 5(d)中氧基团的面积相对较大, 表明催化剂上的表面氧基团的数量非常丰富, 这有利于促进羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)和表面活性化学吸附氧(O^{2-} , O^- 等)的形成, 进而推动整个氧化过程的进行。有研究表明^[23], 氧空位和晶格缺陷是影响催化活性的至关重要的因素, 通常, 当 Mn^{3+} 出现在 MnO_x 中时, 将根据以下过程产生氧空位, 以保持静电平衡^[1]:



V_0 代表氧空位, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂中较为丰富的吸附氧和氧空位, 这有利于提高催化活性。

2.3 催化剂的性能测试

2.3.1 催化剂动态性能测试

在动态条件下对 HZSM-5 和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 两种样品进行活性测试, 测试结果如图 6 所示, HZSM-5 属于高硅分子筛, 与低硅分子筛相比具有较好的疏水性, 因此在甲醛和水分子竞争吸附前期, HZSM-5 表现出较好的甲醛的吸附能力, 室温条件下 360 min 内 HZSM-5 对甲醛的清除率都保持在 80% 以上, 但是随

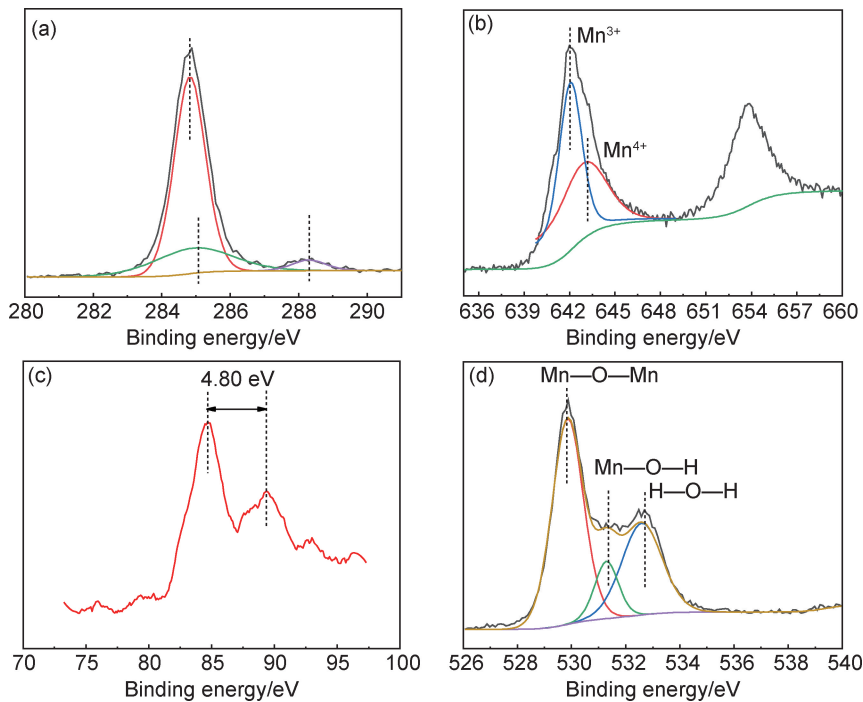


图5 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂的 XPS 图谱 (a) $\text{Cl}1s$; (b) $\text{Mn}2p$; (c) $\text{Mn}3s$; (d) $\text{O}1s$
Fig. 5 XPS spectra of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalyst (a) $\text{Cl}1s$; (b) $\text{Mn}2p$; (c) $\text{Mn}3s$; (d) $\text{O}1s$

着吸附的进行,甲醛和水分子的竞争吸附越来越激烈,导致在吸附 660 min 后 HZSM-5 对甲醛的清除率逐渐下降到 58%,并呈现出逐渐下降的趋势。与 HZSM-5 相比, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂则表现出优异的甲醛净化效果,反应 660 min 后,甲醛清除率保持在 94%,随着反应的进行,1020 min 后 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率仍然保持在 90%左右,这归功于 MnO_x 良好的催化活性和 HZSM-5 良好的吸附存储能力的协同作用。

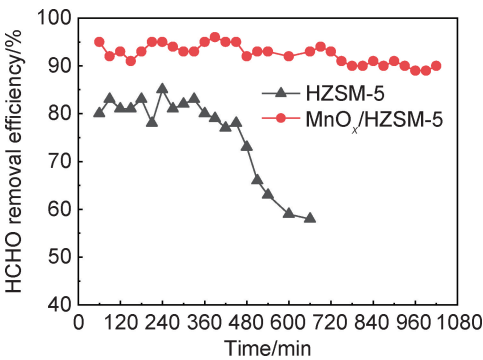


图6 室温下 HZSM-5 和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的清除率
随时间变化曲线
Fig. 6 Clearance of HZSM-5 and $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$
over time at room temperature

在实际应用中,催化剂的再生活性起着至关重要的作用,因此对 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 和 HZSM-5 分别进

行再生测试,样品经测试后在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 h 进行再生,共测试 5 次。如图 7 所示,首次测试时,HZSM-5 和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率分别保持在 93%,80%左右,HZSM-5 在第 3 次测试后活性明显下降,5 次测试后,甲醛清除率逐渐下降至 59%并有逐渐下降的趋势。与 HZSM-5 相比, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 表现出优良的再生性,5 次再生测试后 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的甲醛清除率保持在 91%,说明 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 具有良好的再生性。

$\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 在动态活性测试和再生测试中都表现出很高的甲醛清除率,与 HZSM-5 相比,在动态活性测试 660 min 时 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率提高 62%,再生测试 5 次后 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率提高 52%,说明 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂能够通过催化氧化法有效净化甲醛,是一种稳定、高效、可再生的甲醛催化材料。

2.3.2 催化剂静态性能测试

为进一步确定在高甲醛浓度下 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率和转化率,室温条件下对 HZSM-5 和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 进行静态测试,HZSM-5 和 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的甲醛清除率和甲醛转化率变化曲线如图 8 所示,HZSM-5 对甲醛有一定的吸附作用,吸附 2 h 后,玻璃反应舱内甲醛浓度为 54×10^{-6} ,对应的甲醛清除率为 73%,之后随着时间变化甲醛浓度基本保持不变,7.5 h 后玻璃反应舱内甲醛浓度为 50×10^{-6} ,甲

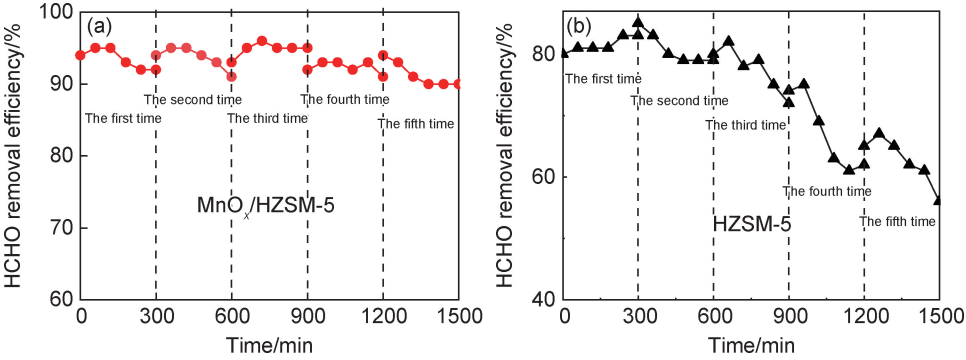


图 7 室温下 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ (a) 和 HZSM-5 (b) 再生性测试

Fig. 7 Regenerative test of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ (a) and HZSM-5 (b) at room temperature

醛清除率为 75%。整个 HZSM-5 吸附过程中通过 GC-FID 并未检测到二氧化碳的产生,说明 HZSM-5 对甲醛仅仅是吸附作用,室温下并不能将甲醛氧化。相同条件下, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 表现出更好的甲醛清除率和甲醛转化率。反应 2 h 后,玻璃反应舱内甲醛浓度迅速降至 18×10^{-6} ,甲醛的清除率高达 91%,通过 GC-FID 检测到大量二氧化碳产生同时并未检测到一氧化碳的产生,产生的二氧化碳浓度为 75×10^{-6} ,相应的甲醛转化率为 37.5%。随着催化反应的继续进行,产生的二氧化碳的量逐渐增多, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对应的甲醛转化率变化曲线趋于平稳,最终在 7.5 h 时甲醛的清除率达到 97%,甲醛的转化率达到 92%。因此,可以证明 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂在室温下能够有效净化甲醛,甲醛清除率和转化率接近 100%,这归功于 HZSM-5 良好的吸附储存能力和 MnO_x 优良的氧化能力的协同作用,催化剂的晶体结构、 MnO_x 的良好分散性、丰富的表面氧基团、氧空位和丰富的 Mn^{3+} 对甲醛的氧化起重要作用,这都有利于催化氧化甲醛。

甲醛氧化的研究表明甲醛被氧化的最终产物是二氧化碳^[24],本实验验证了这一结论。但是由图 8 中可以看出, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率和甲醛转化率并不同步,即一定量的甲醛被氧化的同时并没有实时产生同等量的二氧化碳,这可能是因为甲醛氧化中有中间产物的产生,短时间内 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 无法将甲醛完全转化为二氧化碳。

2.4 催化剂氧化甲醛的机理分析

通过样品的静态测试结果得知 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 甲醛氧化的最终产物为二氧化碳,为了研究甲醛氧化中间产物,对静态测试反应前、反应后和再生后不同状态的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂进行红外光谱表征。如图 9 所示,801.49 cm^{-1} 处由 MFI 型分子筛结构中孤立的 Si-OH 基团的变形所致^[25],1085.07 cm^{-1} 处和

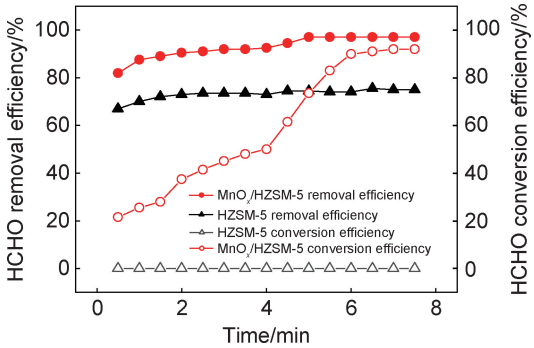


图 8 室温下 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 和 HZSM-5 的
甲醛清除率和甲醛转化率随时间变化曲线

Fig. 8 Time curves of formaldehyde removal rate and formaldehyde conversion rate of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ and HZSM-5 at room temperature

554.47 cm^{-1} 处的强谱带分别由分子筛中 O-Si-O , O-Al-O 的不对称拉伸和弯曲振动引起^[26]。1636.12 cm^{-1} 和 3439.67 cm^{-1} 处的谱带被认为是 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂中羟基组分,观察到反应前、反应后和再生后的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂上羧基成分的浓度发生了变化,反应后羧基成分被还原,富集程度有所减少,这可能是因为中间产物的产生和氧化需要消耗羧基成分,羧基组分在一定程度上影响催化效率。

Wang 等^[8]利用层状氧化锰氧化甲醛的研究表明羧基组分明显促进甲酸类物质的形成,补充羧基组分能够提高甲醛氧化速率。Zhang 等^[27]利用 2% Na-1\%Pt/TiO_2 催化氧化甲醛,研究发现羧基组分和甲酸类物质直接反应生成二氧化碳。因此,催化剂上的羧基组分密集程度影响氧化甲醛的反应进程, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂上羧基组分较为密集,这有利于促进甲醛的催化氧化。与反应前和再生后的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 相比,反应后的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂在 1324.59 cm^{-1} 处和 1606.36 cm^{-1} 处出现了明显

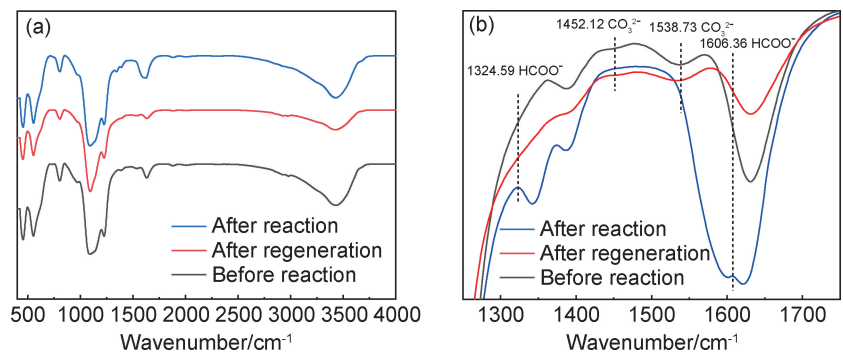


图 9 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 的 FTIR 谱图

(a) 全谱图; (b) 部分放大的谱图

Fig. 9 FTIR spectra of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$

(a) full spectra; (b) partially enlarged spectra

的吸收峰,对应甲酸盐类物质的吸收峰, 1452.12 cm^{-1} 处和 1538.73 cm^{-1} 处的对应碳酸盐类物质的吸收峰,但是反应后的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 酸盐类物质吸收峰并不明显^[6]。因此,以 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 为催化剂,将甲醛氧化为二氧化碳的过程中,确实存在中间产物甲酸盐类物质和碳酸盐类物质的产生,这是导致甲醛清除率和甲醛转化率不同步的主要原因。

根据表征实验和活性实验的数据分析,对 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化氧化甲醛的机理进行总结,机理示意图如图 10 所示。

甲醛氧化主要分为三个阶段,第一阶段,甲醛的吸

附和储存。甲醛被 HZSM-5 分子筛吸附在活性成分 MnO_x 表面,氧气在催化剂表面发生解离形成活化的氧基团;第二阶段,甲醛的初步氧化。吸附的甲醛室温下被活化氧基团初步氧化为甲酸盐或碳酸盐这类中间产物;第三阶段,甲醛的深度氧化。中间产物被深度氧化成二氧化碳和水。虽然中间产物的大量积累可能会导致 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂失活,但是 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气中加热再生 1 h 后得到恢复,再生后的催化剂仍保持良好的结构特性和稳定性,在活性测试中表现出良好的催化活性。

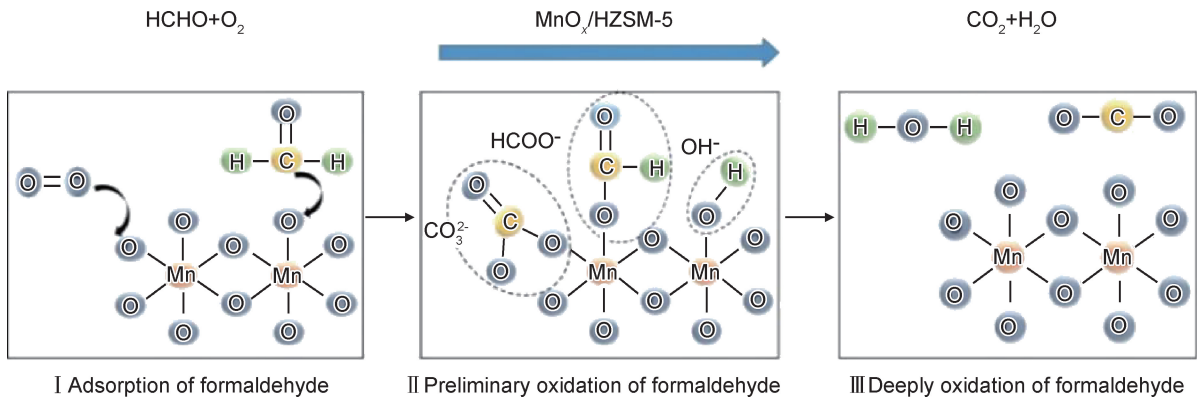


图 10 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化氧化甲醛的机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalytic oxidation of formaldehyde

动态活性测试、静态活性测试和再生测试中, $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂表现出良好的甲醛储存能力、催化活性和稳定性,可以在有效时间内净化甲醛。 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂合成方法简单、成本低、储存能力强、稳定性高,催化性能优良,在甲醛净化中具有广阔的应用前景。

3 结论

(1) 本研究制备的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂具有价格低廉、制备工艺简单、活性组分分散均匀、催化活性高、再生性强的特点,催化剂中富含丰富的羧基组分、氧空位,有利于催化氧化甲醛,能够在室温条件下有效

净化甲醛。

(2) $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂在动态活性测试、再生活性测试和静态活性测试中都表现出良好的催化活性和再生稳定性。动态测试 1020 min 后 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的清除率仍然保持在 90%，再生 5 次后， $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛清除率仍然保持在 91%，静态测试中甲醛清除率达到 97%，甲醛转化率达到 92%。这归功于具有良好催化活性的 MnO_x 和良好吸附储存能力的 HZSM-5 二者之间的协同作用。

(3) 分析得出 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 对甲醛的催化机理，发现甲醛氧化过程分为三个步骤，第一步为甲醛的吸附和储存，HZSM-5 分子筛将甲醛吸附在 MnO_x 表面，同时氧气进行解离形成活化的氧组分；第二步为甲醛初步氧化，甲醛被活化氧组分氧化成中间产物，甲酸盐类物质或碳酸盐类物质；第三步甲醛深度氧化，中间产物被深度氧化为二氧化碳和水。

参考文献

- [1] CHEN H, RUI Z, WANG X, et al. Multifunctional Pt/ZSM-5 catalyst for complete oxidation of gaseous formaldehyde at ambient temperature[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258:56-63.
- [2] ZHANG L, CHEN L, LI Y, et al. Complete oxidation of formaldehyde at room temperature over an Al-rich Beta zeolite supported platinum catalyst[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 219:200-208.
- [3] ZHANG L, JIANG Y, CHEN B, et al. Exceptional activity for formaldehyde combustion using siliceous Beta zeolite as a catalyst support[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339:174-180.
- [4] 高明明, 赵欢娟, 牟博, 等. 负载型贵金属低温催化氧化甲醛催化剂的研究[J]. *化学工程*, 2019, 47(2): 18-24.
GAO M M, ZHAO H J, MU B, et al. Study of noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at low temperature[J]. *Chemical Engineering(China)*, 2019, 47(2): 18-24.
- [5] 赵艳磊, 田华, 贺军辉, 等. 介孔氧化锰对甲醛的低温催化氧化[J]. *应用化工*, 2017, 46(5): 814-819.
ZHAO Y L, TIAN H, HE J H, et al. Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over mesoporous manganese[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(5): 814-819.
- [6] 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.
- [7] TIAN H, HE J, ZHANG X, et al. Facile synthesis of porous manganese oxide K-OMS-2 materials and their catalytic activity for formaldehyde oxidation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 138(1/3): 118-122.
- [8] WANG J, ZHANG P, LI J, et al. Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: effect of water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12372-12379.
- [9] LI J, ZHANG P, WANG J, et al. Birnessite-type manganese oxide on granular activated carbon for formaldehyde removal at room temperature[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(42): 24121-24129.
- [10] JULIEN C, MASSOT M, BADDOUR-HADJEAN R, et al. Raman spectra of birnessite manganese dioxides[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 159(3/4): 345-356.
- [11] 汪青松, 李工, 黄敏建. 含杂原子硼 ZSM-5 分子筛的合成及对甲醇脱氢制甲醛的催化性能[J]. *工业催化*, 2013, 21(10): 57-62.
WANG Q S, LI G, HUANG M J. Synthesis of boron-containing ZSM-5 molecular sieves and their catalytic performance in methanol dehydrogenation to formaldehyde[J]. *Industrial Catalysis*, 2013, 21(10): 57-62.
- [12] LI Y, WANG J, ZHANG Y, et al. Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular MnO_2 nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2012, 369(1): 123-128.
- [13] ZHOU J, YU L, SUN M, et al. Novel synthesis of birnessite-type MnO_2 nanostructure for water treatment and electrochemical capacitor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(28):9586-9593.
- [14] ZHOU L, ZHANG J, HE J, et al. Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(10): 1714-1722.
- [15] LIU S, ZHU Y G, XIE J, et al. Direct growth of flower-like $\delta\text{-MnO}_2$ on three-dimensional graphene for high-performance rechargeable Li-O_2 batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(9): 1301960.
- [16] ZHU J, DENG B, YANG J, et al. Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal[J]. *Carbon*, 2009, 47(8): 2014-2025.
- [17] ZHANG G, SUN S, YANG D, et al. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ treatment[J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 196-205.
- [18] DING J, CHEN J, RUI Z, et al. Synchronous pore structure and surface hydroxyl groups amelioration as an efficient route for promoting HCHO oxidation over Pt/ZSM-5[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316:107-113.
- [19] CHEN H, TANG M, RUI Z, et al. ZnO modified TiO_2 nanotube array supported Pt catalyst for HCHO removal under mild conditions[J]. 2016, 264(18): 23-30.
- [20] RONG S, ZHANG P, WANG J, et al. Ultrathin manganese dioxide nanosheets for formaldehyde removal and regeneration performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306:1172-1179.
- [21] ZHANG L, TU J, LYU L, et al. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin over Ce-doped OMS-2 microspheres[J]. *Applied Catalysis B*, 2016, 181:561-569.
- [22] FANG R, HUANG H, JIAN J, et al. Efficient MnO_x supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of in-

door formaldehyde at room temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 334: 2050-2057.

[23] BAHRAMIAN B, ARDEJANI F D, MIRKHANI V, et al. Diatomite-supported manganese Schiff base: an efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons[J]. Applied Catalysis A, 2008, 345(1): 97-103.

[24] 崔维怡, 张宏庆, 茹静, 等. MnO_x 催化剂上甲醛催化氧化性能研究[J]. 科学技术创新, 2016, 32: 15.

CUI W Y, ZHANG H Q, RU J, et al. Study on the catalytic oxidation performance of formaldehyde on MnO_x catalyst[J]. Scientific and Technological Innovation, 2016, 32: 15.

[25] ZHDANOV S P, KOSHELEVA L S, TITOVA T I. IR study of hydroxylated silica[J]. Langmuir, 1987, 3(6): 960-967.

[26] EDNEY C V, CONDRADE R A, CRANDALL W B, et al. Infrared and Raman spectra of $Y_2O_3-SiO_2$ glasses prepared by sol-gel processes[J]. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6(3): 308-312.

[27] ZHANG C, LIU F, ZHAI Y, et al. Alkali-metal-promoted Pt/ TiO_2 opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(38): 9628-9632.

收稿日期:2020-05-15;修订日期:2020-11-04

通讯作者:苟进胜(1979—),男,副教授,博士,研究方向为新型包装材料和生物质能源,联系地址:北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院(100083),E-mail:jinsheng@bjfu.edu.cn

(本文责编:解 宏)