

煅烧针铁矿与六方水钠锰矿复合室温降解甲醛

邹雪华, 黄爱娣, 韩正严, 陈进永, 周之琳, 王祁梦子, 钱玲娜, 刘海波, 陈天虎

(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: 水钠锰矿具有良好的常温氧化降解甲醛活性, 但单一水钠锰矿也暴露出表面活性位点不足, 无法满足长期高效净化甲醛的需求。以不同温度煅烧针铁矿得到赤铁矿产物为载体, 通过氧化还原法制备了系列赤铁矿复合六方水钠锰矿催化剂, 探究了其在室温下氧化降解甲醛的性能及作用机制。采用 X 射线衍射仪、比表面积分析仪、X 射线光电子能谱仪、拉曼光谱仪、透射电子显微镜和原位红外光谱仪等方法对样品进行表征。结果表明: 对比赤铁矿和单一六方水钠锰矿, 300 °C 煅烧针铁矿得到的赤铁矿复合水钠锰矿样品(K0.6hbir@Hem-300)室温下具有更优异的氧化降解甲醛活性, 在甲醛初始浓度 1 mg/L、空速为 400 L/(g·h)和室温条件下, 甲醛去除率在 24 h 内可维持在 100%, 且具有良好的循环稳定性。这是因为赤铁矿的引入增加了复合催化剂 Mn(III)和表面活性氧物种含量, 提升了其催化氧化甲醛的能力。相较于六方水钠锰矿复合针铁矿材料, 六方水钠锰矿复合赤铁矿对甲醛(10 mg/L)的氧化能力显著增强, CO₂ 转化率约为 55%, 显著优于前者的 40%, 表明煅烧针铁矿得到的赤铁矿比原样更适合作为载体。原位红外及淬灭实验表明, 在氧化降解甲醛过程中, ·O₂⁻促进 DOM 向甲酸盐的转化, 而·OH 影响中间产物向终产物 CO₂ 和 H₂O 矿化。

关键词: 六方水钠锰矿; 针铁矿; 赤铁矿; 氧化降解; 甲醛

中图分类号: X701; O643 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2229-10

网络出版时间: 2025-05-29



甲醛是室内挥发性有机物典型代表, 已被世界卫生组织列为一级致癌致畸物^[1]。因此, 如何在室温下实现甲醛高效净化是改善室内环境空气的重点。在众多甲醛净化方法中, 常温催化氧化因其具有成本低、高效且无二次污染等优点而备受关注, 开发具有优异氧化降解甲醛性能的催化剂是关键^[2-3]。催化剂主要分为贵金属和过渡金属氧化物两类, 但贵金属催化剂因成本高、热稳定性差和易中毒等问题在应用中受限^[4]。一些低成本且具有较高活性的过渡金属氧化物, 如 MnO_x、CoO_x 和 CeO_x 等, 在室内甲醛净化研究中受到青睐^[5-6]。

水钠锰矿因多价态、可变结构和高电子转移速率等特性, 展现出了优异的常温氧化降解甲醛活性, 被认为是最具潜力的一种锰氧化物净醛材料^[7-8]。但单一水钠锰矿也暴露出表面活性位点不足, 无法满足长期高效净化甲醛的需求。此外, 水钠锰矿的氧化活性还受其晶体结构制约, 六方水钠锰矿的氧化

活性显著优于三斜水钠锰矿的活性^[9]。研究发现, 将水钠锰矿复合在特定载体上, 如沸石分子筛、氧化铈、活性炭、凹凸棒石、黏土等, 可显著提高其分散性、表面羟基和 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 活性电子对含量, 进而促进甲醛氧化^[10]。针铁矿是自然界中最普遍存在的铁氧化物矿物之一, 不仅具有比表面积大、氧化还原活性高等特点, 而且通常呈纳米级颗粒, 因此作为一种廉价易得的矿物在环境和材料领域受到广泛关注。前期课题组以低品位褐铁矿及合成针铁矿为载体, 通过化学还原法制备得到六方水钠锰矿复合型催化剂, 结果发现相较于单一水钠锰矿, 复合型催化剂的氧化降解甲醛活性得到显著提升^[11-12]。这是因为针状结构的针铁矿抑制了水钠锰矿在其表面沿 Z 轴方向生长, 仅可形成超薄片层, 更有利于晶格缺陷和氧空位形成。此外, 水钠锰矿复合型催化剂的活性还与针铁矿的比表面积密切相关。研究表明, 通过简单的煅烧针铁矿方式可制得赤铁矿, 它不仅

收稿日期: 2024-12-19。 修订日期: 2025-02-18。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42102029)。

第一作者: 邹雪华(1988—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 陈天虎(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-19. Revised date: 2025-02-18.

First author: ZOU Xuehua (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zouxuehua1988@hfut.edu.cn

Correspondent author: CHEN Tianhu (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

能够保持针铁矿原有的针状结构假象, 而且脱羟基作用使其具有了比针铁矿更大的比表面积^[13], 推测以热处理针铁矿得到的赤铁矿为载体复合六方水钠锰矿, 可能更有助于增加催化剂表面活性位点, 从而提高甲醛常温净化活性。

因此, 本工作以针铁矿为前驱体, 在不同温度下煅烧针铁矿制备得到不同比表面积的赤铁矿, 并通过化学氧化还原法复合六方水钠锰矿制备复合型催化剂, 采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、比表面积分析仪(BET)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)原位红外光谱仪(in-situ DRIFTS)表征催化剂结构和理化特性, 并通过动态实验和原位红外探究催化剂在常温下氧化降解低浓度甲醛的活性和作用机制, 以期建立赤铁矿复合水钠锰矿结构特性与氧化降解甲醛效能的构效关系, 为开发室温下高效廉价的甲醛净化材料提供新思路。

1 实验

1.1 样品制备

采用氧化还原法制备六方水钠锰矿。合成方法如下: 将 KMnO_4 (4.00 g)、 MnCl_2 (8.35 g) 和 NaOH (2.88 g) 分别溶解于 130、130 mL 和 140 mL 去离子水中。首先将高锰酸钾溶液缓慢(5 min 内)加入到氢氧化钠溶液中并搅拌 1 h; 接着在 35 min 内将氯化锰溶液加入上述混合液中, 继续搅拌 2 h, 然后陈化 4 h。将生成的沉淀物水洗离心 3 次, 接着在 70 °C 烘干保存。制得的水钠锰矿命名为 K0.6hbir, 其中 0.6 代表 $[\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}]$ 。本工作所用的针铁矿、 NaOH 、 KMnO_4 、叔丁醇、三氯甲烷均购于国药集团, 所用的 MnCl_2 、NBT、对羟基苯甲酸购于阿拉丁试剂, 试剂均为分析纯。

赤铁矿复合水钠锰矿合成方法如下: 将针铁矿置于马弗炉中, 分别在 200、250、300、400、500 °C 煅烧 2 h, 即得到不同温度煅烧针铁矿产物赤铁矿, 以 Hem- X 表示, 其中 X 代表煅烧温度, 单位为 °C。将上述样品加入到 140 mL 的 NaOH 溶液(0.18 mol/L)中并剧烈搅拌 30 min, 而后采用制备水钠锰矿的方法合成赤铁矿复合水钠锰矿样品, 水钠锰矿复合量为 30%(质量分数), 样品命名为 K0.6hbir@Hem- X 。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, DandongHaoyuan, DX-2700)表征物相组成, 用 Cu 靶 K_α 射线, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA; 用拉曼光谱仪(RAMAN, LabRAM HR Evolution)表征锰氧化物结构, 波长

532 nm, 强度 1%。高分辨透射电镜(TEM, JEM-2100F)观察样品结构及测定元素分布。采用 BET 吸脱附仪(BET, NOVA 3000e)测定比表面积。X 射线荧光光谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)表征样品表面元素价态。甲醛原位降解过程在傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, VERTEX 70, Bruker)中进行, 以多聚甲醛为甲醛源, 合成空气为平衡气, 在混气罐中混匀后, 将甲醛气体(180 mg/L)以 100 mL/min 通入原位反应池中。

1.3 氧化降解甲醛实验

图 1 为催化氧化甲醛的动态实验装置。反应在石英管中进行, 以多聚甲醛为甲醛发生源, 空气为吹脱气, 在 10 °C 恒温循环冷却水条件下挥发可稳定获得 1 mg/L 甲醛气体。催化剂(40~60 目)用量为 50 mg, 气体总流量为 1 L/min, 对应空速为 1200 L/(g·h), 反应前后甲醛浓度由甲醛检测仪(Interscan 4160-19.99 m)在线检测。为考察材料对甲醛的氧化降解作用, 将甲醛浓度提高至 10 mg/L, CO_2 采用气相色谱(中科谱, GC-2020)检测。

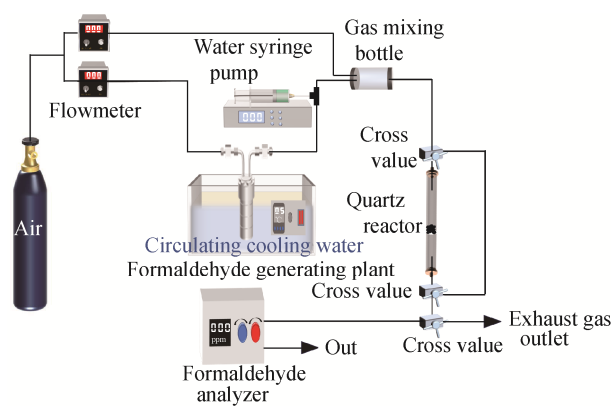


图 1 催化氧化甲醛装置

Fig. 1 Schematic diagram for catalytic oxidation of HCHO over the catalysts

2 结果与讨论

2.1 物相及比表面积

图 2 为不同温度煅烧针铁矿产物赤铁矿及其复合水钠锰矿样品的 XRD 谱和 Raman 谱及 BET 吸脱附曲线。如图 2a~图 2b 所示, 当煅烧温度高于 300 °C 时, 产物在 33.16°、35.63°、40.86°、49.46°和 54.07°出现了赤铁矿的(104)、(110)、(113)、(024)和(116)晶面, 当煅烧温度低于 300 °C 时, 仍有部分针铁矿存在。值得注意的是, 在图 2b 中六方水钠锰矿的 XRD 衍射峰强度非常弱, 且在复合型材料的 XRD 谱中无法观察到水钠锰矿的特征衍射峰, 表明合成的水钠锰

矿结晶度较低^[14]。复合型样品的 XRD 谱与赤铁矿的相似, 同样在图谱中未观察到锰氧化物的特征衍射峰, 表明锰氧化物在赤铁矿表面呈高度分散。通过拉曼光谱进一步分析了合成锰氧化物及赤铁矿表面的锰氧化物类型。如图 2c 所示, 在 502、573 cm^{-1} 和 656 cm^{-1} 处可观察到水钠锰矿的特征拉曼峰。其中, 500 cm^{-1} 附近的拉曼峰受层间 K^+ 或 Na^+ 影响; 575~585 cm^{-1} 处的拉曼峰与 ab 平面内锰氧八面体的振动模式相吻合; 625~650 cm^{-1} 处的宽频带可能源于 MnO_6 基团的 Mn-O-Mn 伸缩振动^[15]。在复合型样品中均观察到锰氧化物的振动峰, 但相较于 K0.6hbir,

复合型样品中的水钠锰矿拉曼峰发生了红移, 可能是由水钠锰矿的晶格畸变和均匀分散导致的^[16]。此外, 复合型样品在 388 cm^{-1} 处的强峰和 210、280 cm^{-1} 及 600 cm^{-1} 处的弱峰, 则分别对应 Fe-O-Fe/OH 伸缩振动和 Fe-OH 振动^[17]。由 N_2 吸脱附等温线可知(见图 2d), 复合型样品具有 H3 回滞环的 IV 型吸脱附等温线, 表明样品具有介孔结构。赤铁矿的比表面积随着煅烧温度升高呈先增后减趋势, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大(86.7 m^2/g)。K0.6hbir 的比表面积为 179.6 m^2/g , 复合水钠锰矿后样品的比表面积得到显著提升, 这是由于水钠锰矿在赤铁矿表面高度分散^[18]。

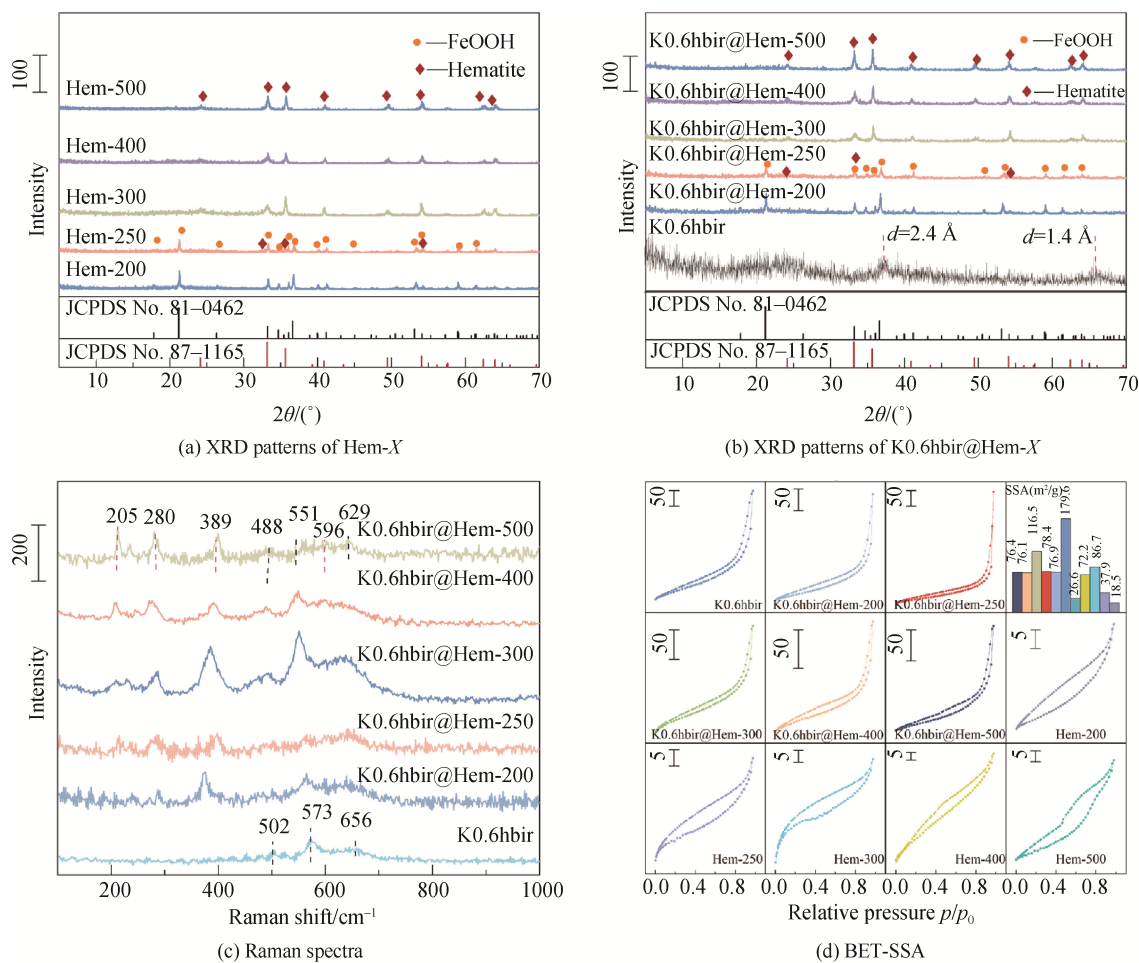


图 2 样品的 XRD 谱和 Raman 光谱及吸脱附曲线

Fig. 2 XRD patterns, Raman spectra and BET curves of the catalysts

2.2 微观结构

图 3 为 K0.6hbir 和 K0.6hbir@Hem-300 的 TEM 照片。由图 3a 可见, K0.6hbir 呈现纳米薄片絮状结构。虽然无法在 XRD 谱中观察到水钠锰矿的特征衍射峰, 但从图 3b 的高分辨 TEM 照片中可观察到晶格间距为 2.17 Å 的水钠锰矿(015)晶面, 表明水钠

锰矿成功合成, 与拉曼光谱分析结果相一致。此外, 从元素面扫描图(见图 3c)可观察到锰和氧元素均匀分布。由文献[19]可知, 六方水钠锰矿层间阳离子占主导的是钾离子, 而钠离子含量较少, 通过钾和钠元素分布也进一步证实了合成的锰氧化物为六方水钠锰矿。图 3d 为 K0.6hbir@Hem-300 的 TEM 照

片,可观察到纳米棒状颗粒与薄片絮状物均匀混合。结合 XRD 结果可知,针铁矿经过 300 °C 煅烧后已相变为赤铁矿,但仍保留针铁矿的棒状结构。由高分

辨 TEM 照片(见图 3e)也观察到了赤铁矿(125)晶面和六方水钠锰矿(015)晶面,表明成功制备了赤铁矿复合六方水钠锰矿样品。

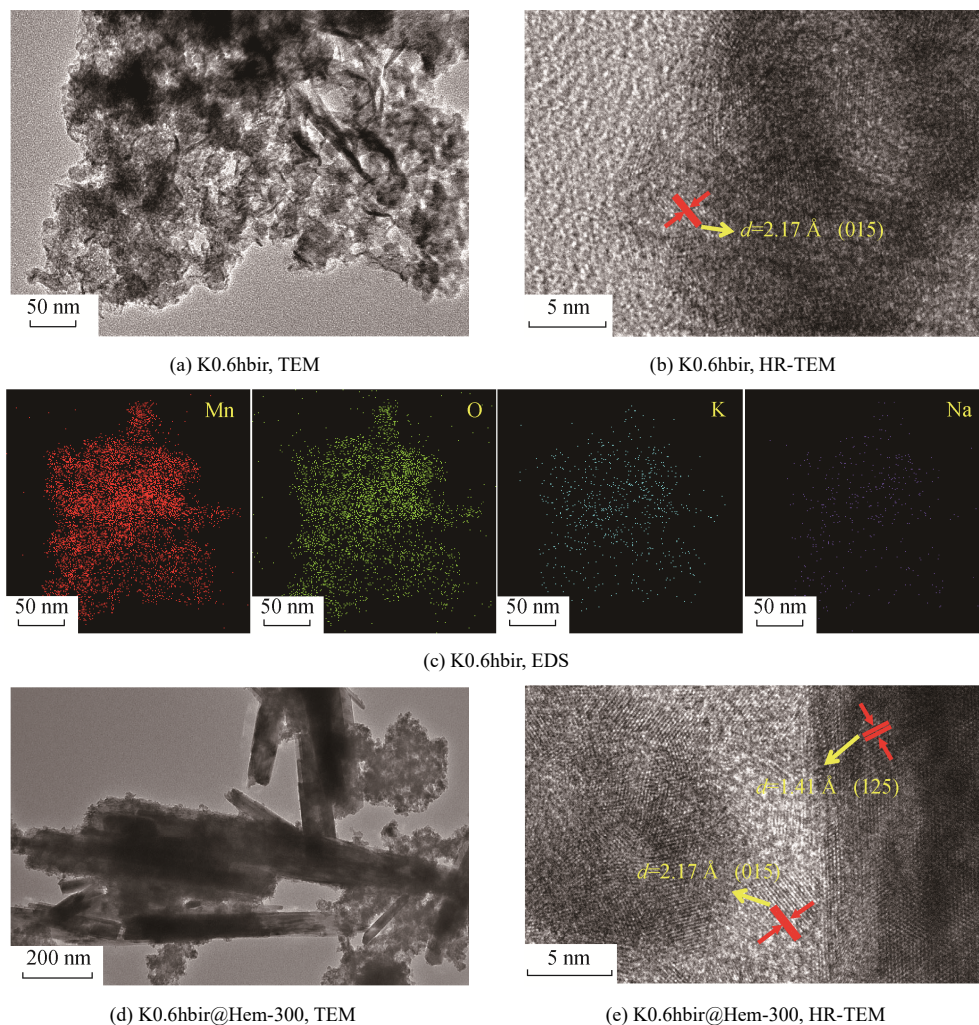


图 3 水钠锰矿及复合样品的 TEM 照片、EDS 元素分布和 HR-TEM 照片

Fig. 3 TEM images and EDS mapping and HR-TEM images of the hexagonal birnessite and birnessite-based catalysts

2.3 表面化学性质

图 4 为 K0.6hbir 和 K0.6hbir@Hem-300 的 Mn 和 O 物种 XPS 分析。从图 4a 可观察到,样品在 642.4、643.6 eV 和 644.8 eV 处出现了 Mn 2p_{3/2} 峰,分别对应 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)^[18]。相较于 K0.6hbir,复合型样品的 Mn 2p_{3/2} 峰则向低值偏移,表明铁锰氧化物间存在一定相互作用。由积分拟合可得,K0.6hbir 中 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)的相对含量分别为 0.14、0.33 和 0.53,复合型样品的则为 0.12、0.43 和 0.45,表明复合型样品中具有更多的 Mn(III),可促进催化剂表面氧空位增加及表面氧活化,从而提高催化剂的氧化能力^[20]。根据 Mn 3s 双重分裂结合能差(ΔE_{3s}),可计算得到 Mn

的平均氧化度(Average Oxidate State, AOS)^[21]。由图 4b 可知,K0.6hbir 中 Mn 的 AOS 为 3.73,略大于 K0.6hbir@Hem-300 的 3.43,表明后者中低价态锰含量高于前者。相关文献报道称,Mn³⁺含量与氧空位量密切相关,由此可推断 K0.6hbir@Hem-300 具有较高含量的氧空位。氧空位能促进活性氧物种形成,提高催化剂的氧化还原特性,从而有利于增强催化剂氧化降解甲醛活性^[22]。图 4c 为样品的 O 1s 谱,其中主峰(530.1 eV)对应于晶格氧物种(O_{latt}),肩峰(531.7 eV)对应于表面吸附氧物种(O_{ads})。O_{ads}与氧空位有关,表面氧物种在氧空位上易转化为活性氧物种,在催化氧化甲醛反应中起重要作用^[23]。由图可知,K0.6hbir@Hem-300 的 O_{ads}/O_{latt} 为 0.35,明显

大于 K0.6hbir(0.05)。此外, K0.6hbir@Hem-300 中还在 532.8 eV 处观察到了羟基峰(O_{OH}), 这类羟基也

参与氧化降解甲醛过程^[24]。上述结果表明, 铁-锰氧化物间存在协同作用, 有利于活性氧物种形成。

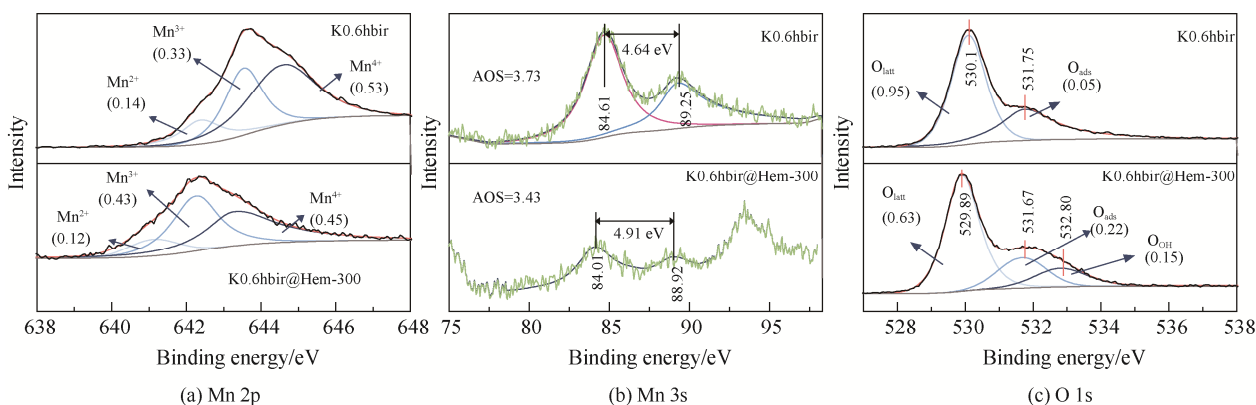


图 4 K0.6hbir、K0.6hbir@Hem-300 的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of K0.6hbir and K0.6hbir@Hem-300

2.4 催化氧化甲醛性能

图 5 为不同温度煅烧针铁矿产物赤铁矿和 K0.6hbir@Hem 样品的动态甲醛去除性能。如图 5a 所示, 相比于其他温度煅烧针铁矿得到的产物, 300 °C 煅烧针铁矿得到的赤铁矿具有更高的甲醛去除率, 在 2 h 内保持甲醛去除率约 90%。结合比表面积结果可知, 煅烧针铁矿产物对甲醛的去除能力与其比表面积密切相关, 同样呈现先增大后减小趋势。由文献[25]可知, 赤铁矿对甲醛的去除作用更多是依赖于吸附作用, 这在后续原位红外结果中也得到了证实。从图 5b 可观察到, 复合六方水钠锰矿后样品的催化效果得到显著提升, 且随着赤铁矿比表面积增大而增加, 其中 K0.6hbir@Hem-300 具有最优的催化活性, 其在 300 min 内对甲醛的去除率可保持在 95%以上。图 5c 为催化剂降解 10 mg/L 甲醛的 CO_2 产生情况, 可以看出针铁矿对甲醛仅有吸附作用, 赤铁矿也表现出较弱的甲醛氧化能力, 而六方水钠锰矿则对高浓度甲醛的氧化作用最强, CO_2 转化率接近 60%。从复合材料体系中可以看出, 相较于六方水钠锰矿复合针铁矿材料, 六方水钠锰矿复合赤铁矿对甲醛的氧化能力显著增强, CO_2 转化率约为 55%, 显著优于前者的 40%, 表明煅烧针铁矿得到的赤铁矿比原样更适合作为载体。图 5d 为不同相对湿度(RH)条件下 K0.6hbir@Hem-300 氧化降解甲醛的性能。从图 5d 可观察到, 随着 RH 从 0 增至 30%, 甲醛去除率从 95%降至 75%, 表明催化剂受湿度影响较大, 可能是由于水汽与甲醛竞争催化剂表面的活性位点, 导致催化剂活性降低^[26]。图 5e 为质量空速对 K0.6hbir@Hem-300 降解甲醛性能的

影响。当空速为 400 L/(g·h)时, 催化剂在 24 h 内近乎维持 100%的甲醛去除率; 当空速增大后, 催化剂与甲醛的接触时间减少, 催化剂降解甲醛性能显著降低。因此结合文献[14, 27]和上述研究结果, 在空速为 400 L/(g·h)条件下, 考察了催化剂的循环稳定性(见图 5f)。由图 5f 可知, 在 5 次循环中催化剂均能保持高效的甲醛去除活性, 表明 K0.6hbir@Hem-300 具有优异的稳定性。

2.5 甲醛降解机理探讨

2.5.1 活性氧物种定量和淬灭 报道称 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是参与甲醛氧化过程的主要活性氧物种(ROS)^[28], 因此通过对 2 种自由基定量和淬灭实验, 探究其在 K0.6hbir@Hem-300 氧化降解甲醛中的贡献。对羟基苯甲酸(p-HBA)能与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应生成二羟基苯甲酸(DHBA), 后者可用高效液相色谱法(U3000, Dionex)测定; $\cdot\text{O}_2^-$ 则采用 NBT 还原-分光光度法定量^[29]。如图 6a 所示, 合成六方水钠锰矿(K0.6hbir)具有最高的 $\cdot\text{O}_2^-$ 含量, 在反应 120 min 后浓度达到约 200 $\mu\text{mol/g}$, K0.6hbir@Hem-300 也具有较高的 $\cdot\text{O}_2^-$ 含量(180 $\mu\text{mol/g}$), 赤铁矿表面则未检测到 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成。对于 $\cdot\text{OH}$ 而言(图 6b), K0.6hbir 和 K0.6hbir@Hem-300 产生的量分别为 22 $\mu\text{mol/g}$ 和 15 $\mu\text{mol/g}$, 赤铁矿中产生的 $\cdot\text{OH}$ 量则低于检出限。上述结果表明, 2 种活性氧均源于六方水钠锰矿而非赤铁矿。为验证 2 种活性氧在甲醛氧化中的作用, 在 K0.6hbir@Hem-300 氧化降解甲醛的气-固界面反应体系中开展原位淬灭实验, 以氯仿(CF)和叔丁醇(TBA)分别作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂^[30]。通过注射泵向动态固定床反应器注入 50 mg/L 的淬灭剂, 与 1 mg/L

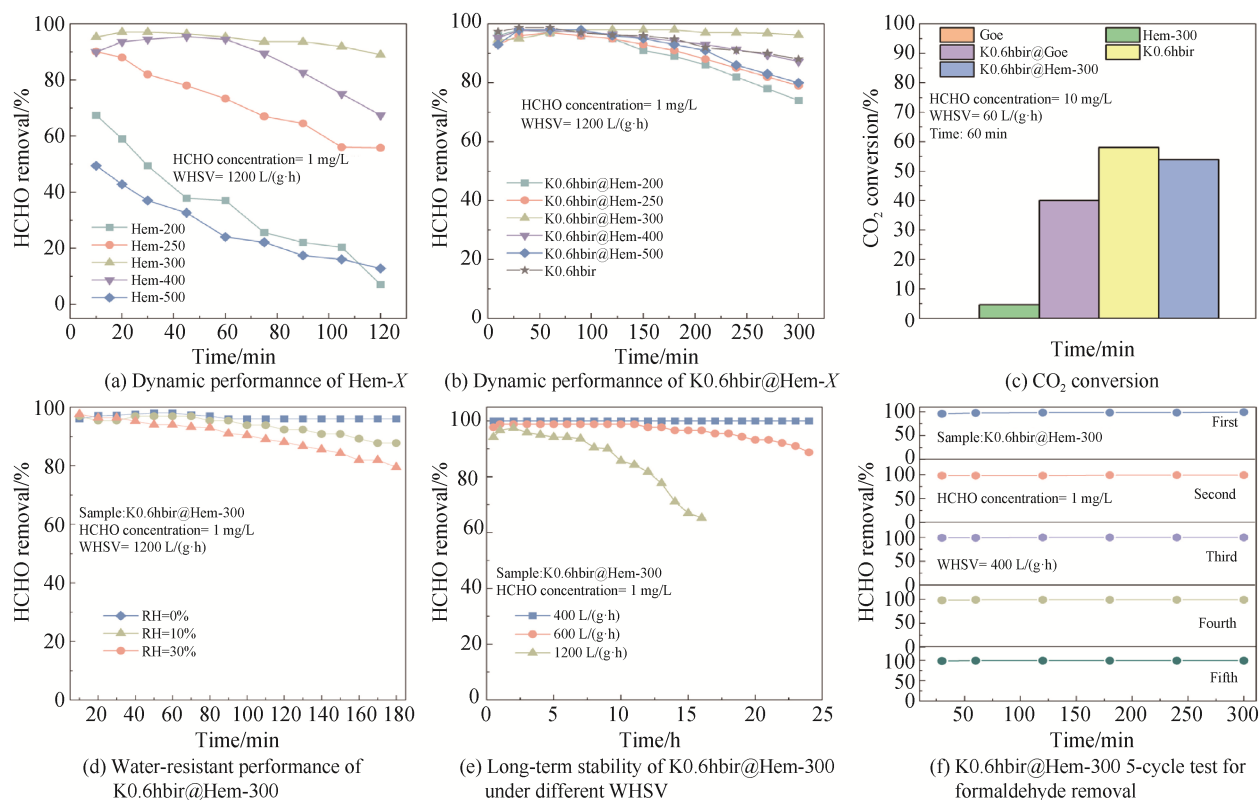


图5 催化剂净化甲醛动态测试

Fig. 5 Dynamic experiments of catalyst for formaldehyde purification

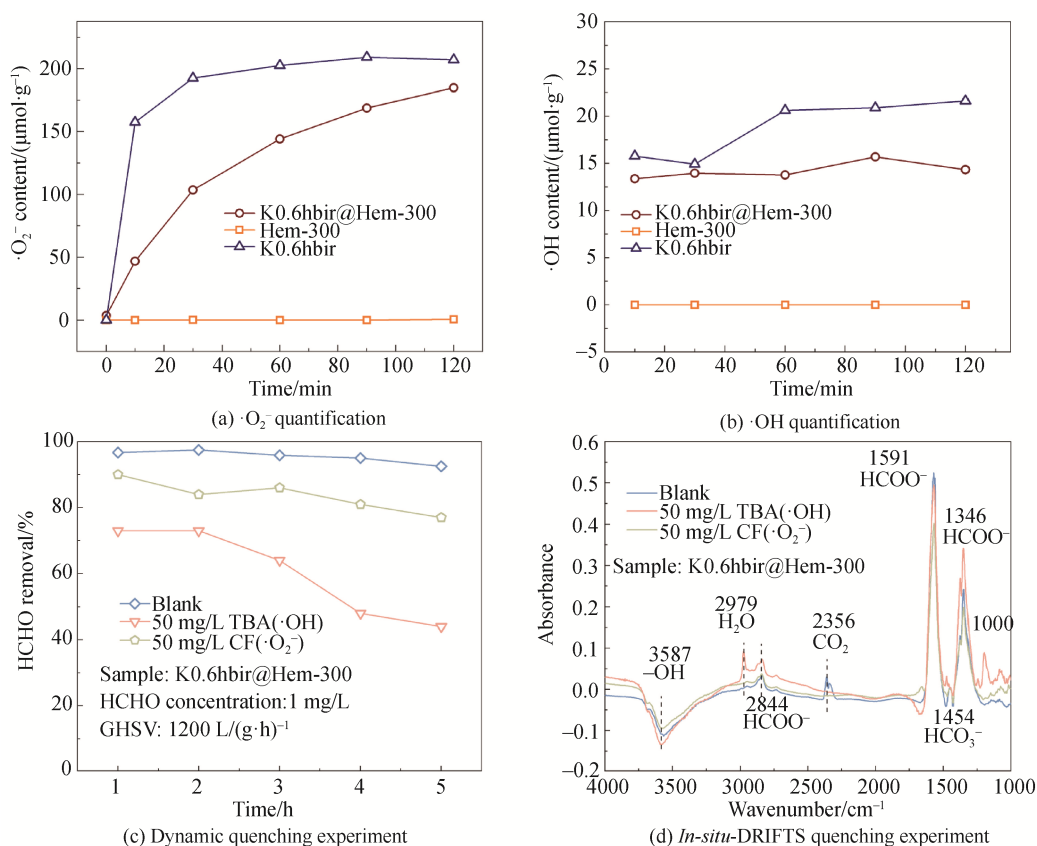


图6 活性氧物种定量和动态淬灭实验及原位红外淬灭实验

Fig. 6 Quantification of reactive oxygen species and quenching experiments

甲醛混合后通过 50 mg 催化剂, 采用酚试剂法 (MBTH, GB/T 18204.2—2014) 测定甲醛进出口浓度。如图 6c 所示, 2 种淬灭剂的引入均影响了催化剂去除甲醛的活性, 表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在甲醛降解过程中均有贡献。值得注意的是, 虽然 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生量比 $\cdot\text{OH}$ 大, 但后者对甲醛去除率影响更大, 反应 5 h 后, 前者的甲醛去除率仍可维持在 76%, 而后者仅为 43%, 表明 $\cdot\text{OH}$ 是影响 K0.6hbir@Hem-300 氧化降解甲醛的最主要活性氧物种。

通过原位 ROS 淬灭 DRIFTS 实验进一步探究 ROS 对甲醛氧化中间物种生成影响。将淬灭剂 (50 mg/L CF 或 TBA)、气态甲醛 (180 mg/L) 和空气 (100 mL/min) 引入反应室中进行反应。从图 6d 可观察到, 引入 $\cdot\text{O}_2^-$ 淬灭剂后, 甲醛降解的主要中间产物甲酸盐 (1591 cm^{-1}) 峰强明显减弱, 而引入的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂虽减弱了 1591 cm^{-1} 处的甲酸盐峰强, 但同时也增强了 1346 cm^{-1} 处的甲酸盐峰, 1454 cm^{-1} 处的碳酸盐峰及 1000 cm^{-1} 处的 DOM 峰强度, 表明 $\cdot\text{OH}$ 在一定程度上影响中间产物向 CO_2 和 H_2O 转化^[31]。中间产物积累在催化剂表面, 覆盖了活性位点导致催化剂失活, 与淬灭实验结果一致。上述结果证实了 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在甲醛氧化过程中的作用, $\cdot\text{O}_2^-$ 促进 DOM 向甲酸盐物种转化, 而 $\cdot\text{OH}$ 影响中间产物向终产物转化。

2.5.2 甲醛降解产物的组成 为进一步探究催化剂在室温下氧化降解甲醛的作用机理, 对比了 Hem-300 和 K0.6hbir@Hem-300 样品在室温下降解甲醛的原位反应红外光谱, 以空气为平衡气体、甲醛浓度为 180 mg/L、流速为 100 mL/min。如图 7a 所示, 随着反应进行, 在 K0.6hbir@Hem 表面出现了甲醛降解中间产物的红外吸收峰, 包括 2842 cm^{-1} 处甲酸盐的 C-H 伸缩振动, 1568 cm^{-1} 和 1353 cm^{-1} 处甲酸盐的 COO^- 伸缩振动, 1450 cm^{-1} 处碳酸盐物种的 CO_3^{2-} 伸缩振动^[31]。值得注意的是, 3000~3650 cm^{-1} 处羟基的不对称和对称 H-O 伸缩振动峰强度随着反应的进行逐渐变为负峰, 表明样品表面的羟基在甲醛降解过程中被逐渐消耗^[31]。相比之下, 在 Hem-300 表面形成的中间产物峰强度非常微弱 (见图 7b), 表明形成的中间产物含量少, 也证实了 Hem-300 去除甲醛主要是吸附作用而非氧化作用, 与动态结果相一致。结合活性氧物种和原位红外分析结果, K0.6hbir@Hem-300 去除甲醛可能机制如下: 首先, 具有大比表面积的 Hem-300 将气态甲醛吸附在催化剂表面, 随后被表面的活性氧物种氧化为 DOM, 进一步被 $\cdot\text{O}_2^-$ 氧化为 HCOO^- 和 HCO_3^- , 最终在 $\cdot\text{OH}$ 作用下氧化为 CO_2 和 H_2O 。在此过程中, 消耗的活性氧物种可通过 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 间的氧化还原循环得到补充。

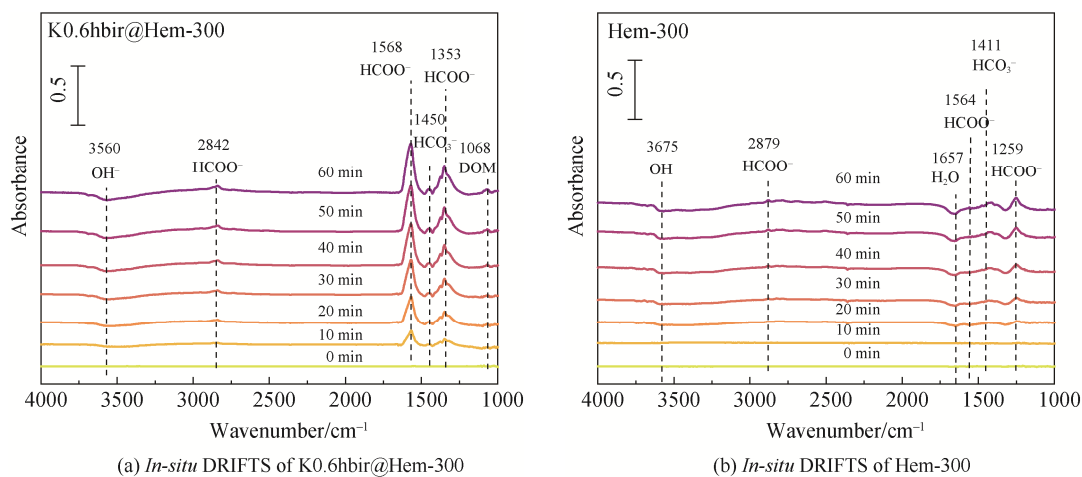


图 7 Hem-300 及 K0.6hbir@Hem-300 氧化降解甲醛的原位红外光谱
Fig. 7 *In situ* infrared comparison of 300 °C calcined hematite and loaded sample

3 结论

以 300 °C 煅烧针铁矿产物赤铁矿为载体, 复合六方水钠锰矿制备得到的催化剂 (K0.6hbir@Hem-300) 具有最佳的室温氧化降解甲醛活性, 在甲醛浓度

为 1 mg/L 和质量空速为 400 L/(g·h) 反应条件下, 甲醛去除率在 24 h 内可维持在 100%, 且在 5 次循环中表现出稳定的甲醛去除活性, 但湿度对催化剂降解甲醛活性影响较大。相较于六方水钠锰矿复合针铁矿材料, 六方水钠锰矿复合赤铁矿对

甲醛(10 mg/L)的氧化能力显著增强, CO₂ 转化率约为 55%, 显著优于前者的 40%, 表明煅烧针铁矿得到的赤铁矿比原样更适合作为载体。300 °C 煅烧针铁矿得到的赤铁矿具有最大的比表面积(86.7 m²/g), 复合水钠锰矿后比表面积进一步增加至 116.5 m²/g, 有利于甲醛的吸附。相较于赤铁矿和水钠锰矿, K0.6hbir@Hem-300 样品中的 Mn(III)和表面活性氧物种含量增加, 对氧化降解甲醛具有重要作用。活性物种淬灭和原位红外实验结果表明, ·O₂⁻促进 DOM 转化为甲酸盐, 而·OH 影响中间产物进一步氧化为二氧化碳和水。

参考文献:

- [1] TANG X J, BAI Y, DUONG A, et al. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects[J]. *Environ Int*, 2009, 35(8): 1210–1224.
- [2] BAI B Y, QIAO Q, LI J H, et al. Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Chin J Catal*, 2016, 37(1): 102–122.
- [3] WANG J L, ZHANG P Y, LI J G, et al. Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: Effect of water[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(20): 12372–12379.
- [4] CHEN R Y, SUN Z Z, HARDACRE C, et al. The current status of research on the catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Catal Rev*, 2024, 66(4): 1028–1083.
- [5] WANG M, HONG X W, CHEN J J, et al. Two-step hydrothermal synthesis of highly active MnO_x-CeO₂ for complete oxidation of formaldehyde[J]. *Chem Eng J*, 2022, 440: 135854.
- [6] BAI B Y, ARANDIYAN H, LI J H. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃O₄, 2D-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2013, 142: 677–683.
- [7] 朱麟. 改性水钠锰矿型二氧化锰催化分解甲醛的研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
ZHU Lin. Study on catalytic decomposition of formaldehyde by modified manganite manganese dioxide[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [8] 王金龙. 水钠锰矿型二氧化锰室温催化分解甲醛的研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
WANG Jinlong. Study on catalytic decomposition of formaldehyde by bischofite manganese dioxide at room temperature[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [9] HAN Z Y, ZOU X H, WANG C, et al. Frenkel defects facilitate oriented IO₂ formation in birnessite for enhanced catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Appl Catal B Environ Energy*, 2025, 362: 124744.
- [10] ZHENG J Y, ZHAO W K, SONG L Y, et al. Advances of manganese-oxides-based catalysts for indoor formaldehyde removal[J]. *Green Energy Environ*, 2023, 8(3): 626–653.
- [11] WANG C, HAN Z Y, ZOU X H, et al. Ultrathin MnO₂-coated FeOOH catalyst for indoor formaldehyde oxidation at ambient temperature: New insight into surface reactive oxygen species and in-field testing in an air cleaner[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(15): 10963–10976.
- [12] 周之琳, 陈天虎, 王灿, 等. 低品位褐铁矿尾矿复合催化剂室温下净化甲醛[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(10): 2680–2688.
ZHOU Zhilin, CHEN Tianhu, WANG Can, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(10): 2680–2688.
- [13] 邹雪华, 陈天虎, 张萍, 等. 天然针铁矿热处理产物的结构特征[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(10): 1442–1446.
ZOU Xuehua, CHEN Tianhu, ZHANG Ping, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(10): 1442–1446.
- [14] ZHU L, WANG J L, RONG S P, et al. Cerium modified birnessite-type MnO₂ for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 211: 212–221.
- [15] 段鉴书, 李艳, 许晓明, 等. 三斜水钠锰矿层间阳离子交换作用的拉曼谱学[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1623–1634.
DUAN Jianshu, LI Yan, XU Xiaoming, et al. *Earth Sci*, 2018, 43(5): 1623–1634.
- [16] JULIEN C, MASSOT M, BADDOUR-HADJEAN R, et al. Raman spectra of birnessite manganese dioxides[J]. *Solid State Ion*, 2003, 159(3/4): 345–356.
- [17] 郭威, 王时麒. 云南保山南红玛瑙矿物学特性及致色机理探究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2017, 36(3): 419–430.
GUO Wei, WANG Shiqi. *Acta Petrol Mineral*, 2017, 36(3): 419–430.
- [18] HAN Z Y, WANG C, ZOU X H, et al. Diatomite-supported birnessite-type MnO₂ catalytic oxidation of formaldehyde: Preparation, performance and mechanism[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 502: 144201.
- [19] VILLALOBOS M, TONER B, BARGAR J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by pseudomonas putida strain MnB1[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(14): 2649–2662.
- [20] WANG X, HUO W T, XU Y Z, et al. Modified hierarchical birnessite-type manganese oxide nanomaterials for CO catalytic oxidation[J]. *New J Chem*, 2018, 42(16): 13803–13812.
- [21] JIA J B, ZHANG P Y, CHEN L. The effect of morphology of α-MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(15): 5841–5847.
- [22] CHEN J, CHEN X, CHEN X, et al. Homogeneous introduction of CeO_y into MnO_x-based catalyst for oxidation of aromatic VOCs[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 224: 825–835.
- [23] RONG S P, ZHANG P Y, LIU F, et al. Engineering crystal facet of α-MnO₂ nanowire for highly efficient catalytic oxidation of carcinogenic airborne formaldehyde[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(4): 3435–3446.
- [24] CHEN B B, WU B Y, YU L M, et al. Investigation into the catalytic roles of various oxygen species over different crystal phases of MnO₂ for C₆H₆ and HCHO oxidation[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(11): 6176–6187.
- [25] 姚冠宇, 余隽, 吴昊, 等. 赤铁矿(100)表面的甲醛吸附特性的反应分子动力学模拟[J]. *仪表技术与传感器*, 2021(3): 123–126.
YAO Guanyu, YU Jun, WU Hao, et al. *Instrum Tech Sens*, 2021(3): 123–126.
- [26] TANG R J, YANG Z L, LIU X, et al. Effect of humidity on formaldehyde oxidation over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_y catalyst[J]. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2024, 39(5): 1108–1115.
- [27] ZHENG J Y, ZHAO W K, WANG X X, et al. Electric-enhanced hydrothermal synthesis of manganese dioxide for the synergistic catalytic of indoor low-concentration formaldehyde at room temperature[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 125790.
- [28] LI R, HUANG Y, ZHU D D, et al. Improved oxygen activation over a

- carbon/Co₃O₄ nanocomposite for efficient catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(6): 4054–4063.
- [29] WANG Q, HAN Z Y, LIU H B, et al. The pH-sensitive transformation of birnessite and its effect on the fate of norfloxacin[J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 139932.
- [30] YIN F, WANG C, LIN K A, et al. Persulfate activation for efficient degradation of norfloxacin by a rGO-Fe₃O₄ composite[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng (China)*, 2019, 102: 163–169.
- [31] MA Z X, LI Y Q, SUN K Y, et al. Insights into the roles of superficial lattice oxygen in formaldehyde oxidation on birnessite[J]. *Nanoscale*, 2024, 16(26): 12541–12549.

Oxidation Degradation of Formaldehyde over Goethite Calcinated Product and Hexagonal Birnessite Composite at Ambient Temperature

ZOU Xuehua, HUANG Aidi, HAN Zhengyan, CHEN Jinyong, ZHOU Zhilin, WANG Qimengzi, QIAN Lingna, LIU Haibo, CHEN Tianhu

(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)

Extended Abstract

Introduction Birnessite has exhibited moderate activity in room-temperature oxidation degradation of formaldehyde and is considered as the most promising material for formaldehyde degradation. However, birnessite also exposed insufficient surface active sites to meet the needs for long-term and sufficient degradation of formaldehyde. As a cheap and easily obtainable mineral, goethite not only has a large specific surface area and high oxidation-reduction activity, but also usually appears as nanoscale particles. Hematite can be prepared *via* calcination of goethite, which can maintain the original needle like structure of goethite, and has a larger specific surface area than that of goethite. It is speculated that using hematite obtained by heat treatment of goethite to support hexagonal birnessite might increase the surface active sites of the catalyst, thereby improving the formaldehyde degradation activity at room temperature. Therefore, in this study, goethite was used as a precursor to prepare hematite with different specific surface areas by calcining method at different temperatures. The structure and physicochemical properties of the catalyst, the activity and mechanism of the catalyst for the oxidation and degradation of low concentration formaldehyde at room temperature were studied.

Method The synthesis method of K0.6hbir was as follows: Dissolve KMnO₄ (4.00 g), MnCl₂ (8.35 g), and NaOH (2.88 g) in 130, 130 mL, and 140 mL of deionized water, respectively. Firstly, slowly added KMnO₄ solution to (within 5 min) NaOH solution and stirred for 1 h. After that, MnCl₂ solution was added into the above mixture within 35 min and stirred for 2 h, and then aged for 4 h. After wash and centrifuge for 3 times, the generated precipitate was dried at 70 °C. The synthesis method of hematite and birnessite composite was as follows: Goethite was calcined in a muffle furnace at 200, 250, 300, 400 °C, and 500 °C for 2 h, respectively. The obtained hematite was named as Hem-X, where X represents the calcination temperature. Add the above sample to 140 mL of NaOH solution (0.18 mol/L) and stir vigorously for 30 min. Then, synthesize hematite composite birnessite sample using the method of preparing birnessite. The amount of birnessite in the composite was 30% (mass fraction), and the sample was named as K0.6hbir@Hem-X. The phase and structure of the catalyst was characterized using X-ray diffractometer (XRD, Dandong Haoyuan, DX-2700), Raman spectrometer (RAMAN, LabRAM HR Evolution), high-resolution transmission electron microscopy (TEM, JEM-2100F), respectively. The specific surface area was measured using a BET adsorption desorption instrument (BET, NOVA 3000e). Surface elemental valence states of the sample was characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XPS, ESCALAB250Xi). The *in-situ* degradation process of formaldehyde was carried out in a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, VERTEX 70, Bruker). The dynamic experiment for catalytic oxidation of formaldehyde was carried out in a quartz tube. 1 mg/L formaldehyde gas can be stably obtained by volatilization of polyformaldehyde under constant temperature and circulating cooling water conditions at 10 °C. The total gas flow rate was 1 L/min corresponding to a WHSV of 1200 L/(g·h). The formaldehyde concentration before and after the reaction were detected online by a formaldehyde detector (Interscan 4160-19.99 m). CO₂ was detected by gas chromatography (GC-2020) under the formaldehyde concentration of 10 mg/L.

Results and discussion Hematite obtained by calcining goethite at 300 °C shows a higher formaldehyde removal rate which can maintain a formaldehyde removal rate at about 90% within 2 h, as compared with the other hematite samples and goethite. Based on the results of specific surface area, the formaldehyde removal ability of hematite was closely related to its specific surface area. The K0.6hbir@Hem catalysts also exhibited the same trend as that of the bulk hematite, and had superior removal performance than hematite. K0.6hbir@Hem-300 had the best catalytic activity and maintained a removal rate of over 95% for formaldehyde within 300 min. In particular, the K0.6hbir@Hem-300 catalyst can maintain almost 100% formaldehyde removal rate in 24 h when the WHSV was 400 L/(g·h), but showed a significant decrease with the increasing of WHSV. The results of *in-situ* DRFITS and quenching experiments indicated that the ·O₂⁻ species promoted the transformation of DOM into formate, while the ·OH species had the effect on the completely conversion of the intermediates to CO₂ and H₂O during the oxidation degradation of formaldehyde.

Conclusions K0.6hbir@Hem-300 had superior formaldehyde oxidation degradation performance, achieving almost 100% formaldehyde (1 mg/L) removal rate within 24 h at 400 L/(g·h) WHSV with no activity loss over 5 cycles. The relative humidity significantly affected the oxidation degradation performance of the composite. The hematite and hexagonal birnessite composite had higher CO₂ yield (55%) than that of the goethite and hexagonal birnessite composite (40%), indicating that the obtained hematite was a more suitable support than the original goethite. The specific surface area of K0.6hbir@Hem-300 (116.5 m²/g) further increased compared with that of Hem-300 (86.7 m²/g), which was beneficial to the adsorption of formaldehyde during the degradation processes. The introduction of hematite increased the contents of Mn (III) and surface active oxygen species over the composite, leading to the enhancement of oxidation degradation performance of formaldehyde. In particular, the ·O₂[−] species promoted the transformation of DOM into formate, while the ·OH species had the effect on the completely conversion of the intermediates to CO₂ and H₂O during the oxidation degradation of formaldehyde.

Keywords hexagonal birnessite; goethite; hematite; catalytic oxidation; formaldehyde