

铜锰复合氧化物低温催化氧化甲醛的性能研究

陈莹^{1,2}, 贺军辉¹, 田华¹, 王东辉³, 杨巧文²

1. 中国科学院理化技术研究所微纳材料与技术研究分中心功能纳米材料实验室, 北京 100190
2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083
3. 防化研究院, 北京 100083

摘要 采用简单的氧化还原方法,通过控制Cu和Mn物质的量之比及煅烧温度等条件合成了一系列铜锰复合氧化物。通过考察合成条件对催化剂的晶相、形貌以及催化活性的影响,从而确定最佳的工艺条件,结合X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)等多种表征手段揭示催化剂结构和活性的关系。研究表明,在单一锰氧化物中,铜的掺杂促进氧物种移动,使得铜锰复合氧化物具有较低的还原温度和较强氧化还原能力,且结晶度差的无定型态同样有利于氧空穴的增加,从而有利于甲醛的催化氧化。当Cu/Mn物质的量之比为1:2、煅烧温度为300℃时制得的铜锰复合催化剂催化性能最佳,能够在90℃下完全降解甲醛。

关键词 氧化锰;铜锰复合氧化物;甲醛氧化;氧化还原性能

随着人们生活水平的不断提高以及环保、健康意识的逐步加强,室内空气污染问题已经越来越受到人们的重视。甲醛是引起室内空气污染的主要挥发性有机物,源自于家具、建筑装饰和装潢材料等。在众多的治理方法中,催化氧化技术可将甲醛转化为CO₂和H₂O,且操作简便、成本低、效率高,具有广阔的发展前景和实际应用的潜力。

Sekine等^[1-2]通过研究证明氧化锰是众多过渡金属氧化物催化剂中对甲醛氧化反应活性较高的催化剂之一,锰氧化物纳米结构材料催化氧化甲醛逐步成为研究的热点。Sidheswaran等^[3]合成一系列具有较高表面积和不同粒径的MnO_x纳米颗粒,性能测试表明MnO_x材料具有较好的催化降解甲醛的性能。Tian等^[4]制备的隐钾锰矿型锰氧化物八面体分子筛(OMS-2)在100℃下甲醛降解率达到100%。Chen等^[5]合成了蜂窝状和空心纳米球状水钠锰矿型MnO₂并将其用于催化降解甲醛,这些材料同样取得了良好催化效果。单一氧化锰在低温催化降解甲醛方面仍存在着局限性,因此贵金属负载和氧化物复合就成为纳米催化剂性能提高的重要途径。研究表明Pt、Au、Ag等贵金属的负载可以增加活性组分表面原子数和反应活性位,增强催化活性纳米粒子与载体组分的协同作用,从而提高催化性能^[6-7],但是由于贵金属存在失活、寿命下降、成本高、回收利用率低等问题,造成贵金属应用于催化

剂受到限制。Shi等^[8]利用共沉淀法合成了Mn_xCo_{3-x}O₄固溶体催化剂并应用于降解甲醛,75℃下可实现甲醛的完全降解,其优异的催化性能源于催化剂表面大量的活性氧基团。而其后Wang等^[9]在此基础上以硬模板法合成了三维有序介孔的Co-Mn氧化物,三维有序介孔结构使其拥有较大的孔容和比表面积,70℃下即可完全降解甲醛。复合氧化物对气体污染物催化降解的研究已经成为了气体净化的研究热点,在种类繁多的复合金属氧化物催化剂中,铜锰复合氧化物是研究较多且对挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)等气体污染物具有较好催化活性的复合氧化物催化剂,其良好的催化活性得到人们的广泛关注^[10-13]。

铜锰复合氧化物最早出现的形式是霍加拉特(hopcaite)催化剂,是应用最为广泛的呼吸防护的商用催化剂^[14],主要应用于CO催化氧化并一直研究使用至今,后来发现它对VOCs也有催化作用,引起了人们极大地兴趣。铜锰复合氧化物的制备方法显著影响着铜锰氧化物的结构、形态和催化性能^[15-18]。Eric等^[19]利用氧化还原法制备的铜锰复合氧化物可实现室温下一氧化碳的降解,且对乙烯有着优异的催化性能;Cai等^[20]则证明对于共沉淀法合成的铜锰氧化物而言,沉淀剂影响着催化剂的晶相,而前驱体则极大决定着催化活性位点的数量,从而影响着催化氧化一氧化碳的活性。Jones

收稿日期:2016-08-24;修回日期:2017-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21271177,21571182);中国科学院理化技术研究所所长基金项目

作者简介:陈莹,硕士研究生,研究方向为净化空气纳米材料研发,电子信箱:chenying3.3@163.com;贺军辉(通信作者),研究员,研究方向为功能纳米材料和器件的研究与开发,电子信箱:jhhe@mail.ipc.ac.cn

引用格式:陈莹,贺军辉,田华,等.铜锰复合氧化物低温催化氧化甲醛的性能研究[J].科技导报,2017,35(23):46-51;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2017.23.007

等^[21]进一步研究表明通过煅烧条件和老化对催化剂比表面积和相组成进行调控,能够获得高催化性能的复合氧化物。

本研究采用简单的氧化还原方法,通过控制Cu和Mn的物质的量之比及煅烧温度合成了一系列铜锰复合氧化物,考察了催化剂催化氧化甲醛的性能,从而确定最佳的工艺条件,并结合多种表征手段揭示催化剂结构与活性的关系。

1 实验研究

1.1 试剂和仪器

实验中使用的醋酸锰($\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$)、高锰酸钾(KMnO_4)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)均为分析纯试剂,未经提纯直接使用。实验中使用的超纯水电阻率高于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,由Millipore Mill-Q Plus 185 (Academic)纯化系统通过3步纯化处理获得。

样品的晶型由Bruker D8 Focus型X射线粉末衍射仪测定,采用Cu K α 射线,操作电压和电流分别为40 kV和40 mA,扫描速率为 $0.1^\circ/\text{s}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用Hitachi S-4300场发射扫描电子显微镜(SEM)对固体样品的表面形貌进行分析,样品喷金后在10 kV的加速电压下对其表面形貌进行表征;样品的微观结构在JEOL JEM-200CX透射电子显微镜(TEM)上进行观察,加速电压150 kV。Braunauer-Emmett-Teller (BET)分析在Quantachrome NOVA 4200e型比表面积及孔隙度分析仪上进行,在77 K下进行氮气等温吸附-脱附分析。氢气程序升温还原(H_2 -TPR)在石英管微反应器中进行,石英管内填充有5.0 mg催化剂,高纯 N_2 为保护气,测试前在 N_2 氛围下 300°C 预处理1 h,而后通入5% H_2 与Ar的混合气进行还原,气体流量为50 mL/min,基线稳定后,程序升温至 900°C ,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 催化剂活性评价

粉末催化剂对HCHO的催化活性测试在常压微型固定床石英管反应器中进行(内径4 mm)。100 mg催化剂(40~60目)填充入石英反应管中间并以石英棉固定在两侧。气态甲醛由 O_2/He 气流吹扫置于 0°C 发生器中的甲醛溶液产生,总气流速控制为50 mL/min,甲醛气体初始浓度为 $268 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。反应器出口气体用配置TCD和FID检测器的Agilent 6890型气相色谱仪进行在线分析,在检测器前装配有镍转化器,其作用是在 H_2 气氛中将 CO_2 定量地转化为甲烷。HCHO的转化率用 CO_2 的产率来表达,计算公式为

$$\begin{aligned} \text{HCHO conversion}(\%) &= \text{CO}_2 \text{ yield}(\%) \\ &= \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}} \text{ vol}\%}{[\text{HCHO}]_{\text{in}} \text{ vol}\%} \times 100\% \end{aligned}$$

式中, $[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ 为产物中的 CO_2 浓度(vol. %); $[\text{HCHO}]_{\text{in}}$ 为进气中的HCHO浓度(vol. %)。

1.3 催化剂的制备

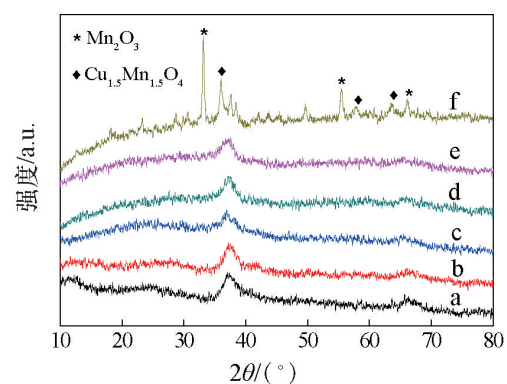
称取1.89 g KMnO_4 和4.41 g $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$,分别配制成20 mL的水溶液(0.1 mol/L),将 KMnO_4 水溶液滴加至Mn

(OCOCH_3) $_2$ 溶液中,室温下搅拌24 h,老化一段时间后抽滤得到黑色沉淀。所得沉淀用水和乙醇分别洗涤。最后将洗涤后产物在 60°C 的烘箱中干燥12 h,即得到锰氧化物样品,标记为M。其他条件保持不变,仅将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 加入到 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 溶液,通过控制 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的加入量得到Cu/Mn物质的量之比为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6和2:1的铜锰复合氧化物。将这些复合氧化物在 300°C 下煅烧3 h,取部分锰氧化物粉末在同样条件下煅烧,产物标记为M-300。为考察煅烧温度的影响,取Cu/Mn物质的量之比为1:2的铜锰复合氧化物分别于 300°C 、 400°C 和 500°C 下煅烧3 h,得到的相应产物标记为CM-300、CM-400和CM-500。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图1为氧化还原法制备的单一锰氧化物和Cu/Mn物质的量之比为1:2的铜锰复合氧化物的XRD谱图,横坐标是XRD的衍射角度,纵坐标是信号强度。图1中曲线a和b表明未经煅烧的锰氧化物(M)和经 300°C 煅烧后的样品(M-300)皆无明显的特征峰,表现为无定型态;经过Cu的掺入后,未煅烧形成的铜锰复合氧化物也同样以无定型态存在。在不同的温度点进行煅烧处理, 300°C 和 400°C 处理的CM-300和CM-400样品的XRD衍射谱图中同样无铜、锰氧化物的衍射峰,表明此时催化剂基本未形成晶相;当煅烧温度达到 500°C 时,无定型的催化剂逐渐转变为晶态,晶粒度变大,谱图出现了 Mn_2O_3 和尖晶石结构的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 特征衍射峰。Kang等^[22]和Padmanabha等^[23]指出,活性组分在表面的分布对催化剂活性影响很大,其以无定型态存在时的活性往往优于以晶态存在时的活性。因为无定型态的物相结构有利于质子快速嵌入与脱嵌,在催化剂颗粒表面上或者体相范围内发生快速、可逆的化学吸/脱附或者氧化/还原反应。由此可见,催化剂的无定型态是形成催化剂低温催化活性原因之一。



a: M; b: M-300; c: CM; d: CM-300; e: CM-400; f: CM-500

图1 锰氧化物和铜锰复合氧化物的XRD

Fig. 1 XRD patterns of the obtained catalysts

图2为不同Cu/Mn物质的量之比下得到的复合氧化物的扫描电镜像。图2(a)和(b)分别为未煅烧和300℃煅烧的锰氧化物,即此时Cu/Mn的物质的量之比为1:0。锰氧化物是由不规则的纳米粒子聚集而成,经过300℃煅烧后形成的纳米结构更加紧密。通过调控Cu/Mn物质的量之比合成7种复合锰氧化物,当铜的掺加量较大时,如Cu/Mn为2:1得到的样品形貌为结构较疏松的无定型态的纳米粒子聚集体,随着铜加入量逐渐减少,样品形貌未有明显的变化,仍是纳米粒子的聚集。这样的结构提供了大量的活性吸附位点,有利于气体催化氧化反应的进行。

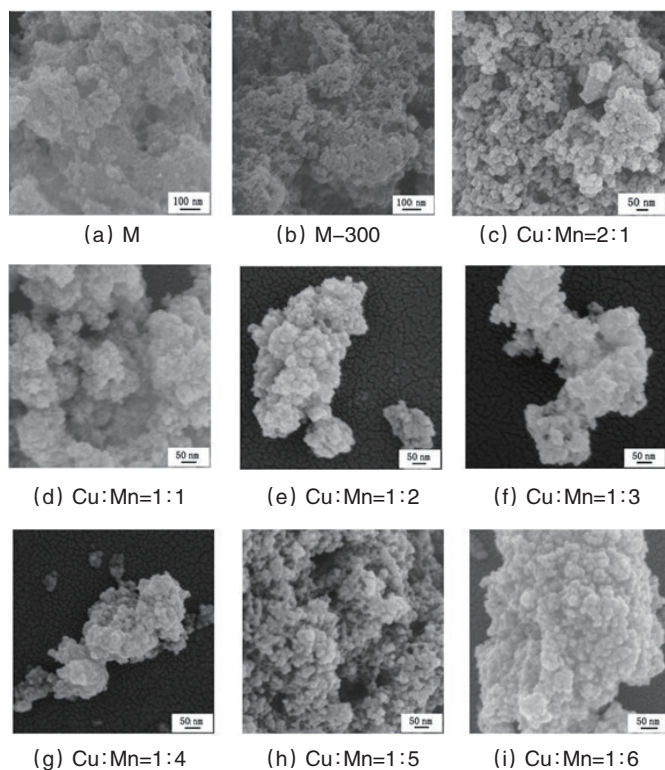


图2 不同Cu/Mn物质的量之比得到的氧化物催化剂的SEM
Fig. 2 SEM images of catalysts with varied Cu/Mn ratios

图3为未经煅烧和300℃煅烧的锰氧化物和铜锰复合氧化物催化剂的TEM图像,Cu/Mn物质的量之比为1:2。锰氧化物为粒径约10 nm的纳米颗粒,经煅烧后颗粒粒径增加。而对复合氧化物而言,铜锰复合氧化物的透射图像同样是纳米颗粒的聚集,煅烧同样使得复合氧化物粒径增加。

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定,从图4可以看出,3种氧化物的吸附-脱附等温线都属于第II类吸附等温线。在相对压力(P/P_0)较高处出现的H3型迟滞回线,对应毛细管凝聚,说明可能由于纳米粒子的聚集形成了尺寸不规则的狭缝状介孔。表1对锰氧化物和铜锰复合氧化物比表面、孔体积和平均孔径(铜锰比为1:2)进行了汇总。由BET方法计算得出,M、CM、CM-300的比表面积分别为263、344和150 m^2/g ,3者的平均孔径分别为8.9、17.6和22.1 nm。氧

化还原法合成的无定型锰氧化物比表面积明显高于以往合成的隐钾锰矿和水钠锰矿^[24-25]。在掺加Cu后形成的铜锰复合氧化物的比表面积(344 m^2/g)和孔容(1.52 m^3/g)最大,孔径也增大到17.6 nm。在300℃下进行煅烧,复合氧化物比表面积减小至150 m^2/g ,但平均孔径大于前两者(22.1 nm)。煅烧可以促使催化剂表面微晶迅速聚集长大、提高晶粒结晶度,但同时导致比表面积降低^[26]、平均孔径增大,而较大的孔径有利于反应物和产物的吸脱附和传质,Hutchings等^[27]指出对于复合氧化物来说比表面积并非影响催化剂活性的主要因素。

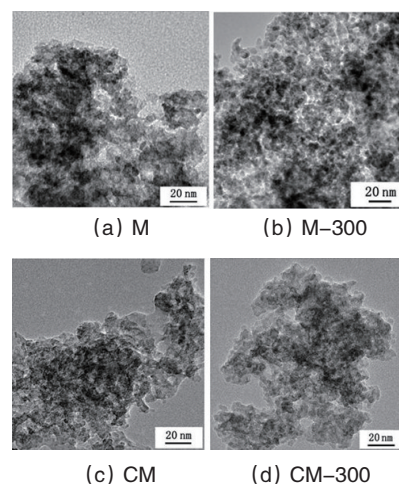


图3 未煅烧和煅烧的锰氧化物和铜锰复合氧化物催化剂的TEM
Fig. 3 TEM images of uncalcined and calcined catalysts

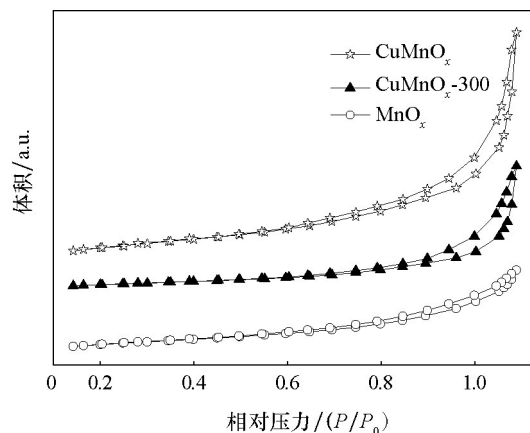


图4 锰氧化物和铜锰复合氧化物的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of catalysts

2.2 催化剂降解甲醛性能测试

2.2.1 复合氧化物中Cu/Mn物质的量之比对催化性能的影响

不同Cu/Mn物质的量之比的铜锰复合氧化物分别在3个温度下(60℃、90℃、180℃)催化氧化HCHO的性能比较如图5所示。当Cu/Mn为1:2时,催化剂催化活性最佳,在90℃时达

表 1 氧化物催化剂的孔道结构
Table 1 Textural properties of oxide catalysts

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
M	263	0.58	8.9
CM	344	1.52	17.6
CM-300	150	0.83	22.1

到 100% 转化率,而未掺加铜的纯锰氧化物在此温度下的转化率为 63%,升至 105 $^{\circ}\text{C}$ 下才能完全降解甲醛。铜锰比例与催化剂性能间非线性关系,但是适宜比例的铜锰复合氧化物对甲醛的降解起到了促进作用。Morales 等^[28]将合成的铜锰氧化物用于乙醇的催化燃烧,研究证明了锰氧化物中铜的掺加可以减小锰的晶格结构,从而增加了储氧空位数目。Kang 等^[29]在研究铜锰复合氧化物低温催化 NO 活性时发现,铜含量较高时,催化剂主要是氧化铜和复合铜锰氧化物,氧化锰的含量较少;随着锰含量增加,不仅催化剂中复合氧化物的含量增加,而且复合氧化物的铜锰比例也增加。

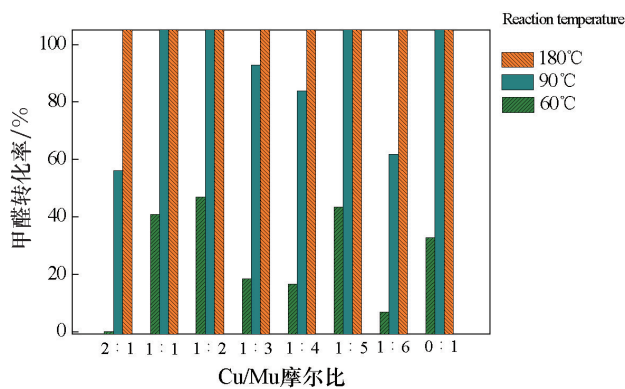
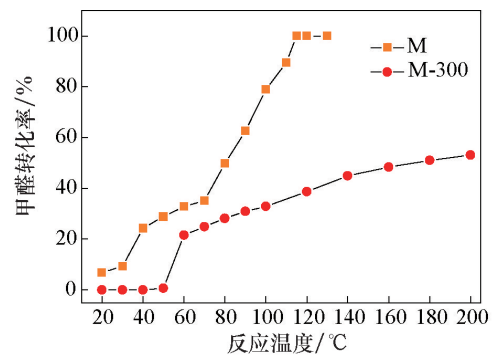


图 5 Cu/Mn 摩尔比对复合催化剂的催化氧化甲醛性能的影响

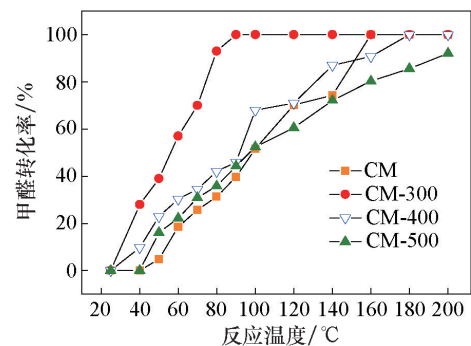
Fig. 5 Effects of Cu/Mn molar ratio on the performance of copper manganese oxide catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde

2.2.2 煅烧温度对催化剂催化性能的影响

图 6 为不同煅烧温度下单一锰氧化物和复合氧化物催化剂催化氧化甲醛性能评价结果,复合氧化物催化剂的 Cu/Mn 物质的量之比恒定为 1:2。由图 6(a)可以看出,对于单一锰氧化物而言,未经煅烧的锰氧化物可以在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下完全降解甲醛,而经过 300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,催化活性有了很大程度的降低,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的甲醛转化率仅为 53.1%。而对于复合铜锰氧化物而言,随着煅烧温度的升高,HCHO 转化率先增加后降低(图 6(b))。未经煅烧的复合氧化物在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下完全降解甲醛,当煅烧温度达到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,起到了活化催化剂的作用,催化剂的活性最高,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 时能实现甲醛的完全降解。随着煅烧温度进一步的升高,复合氧化物的催化性能有所降低,但仍能保持一定的催化能力,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧的样品在 180 $^{\circ}\text{C}$ 时分别达到 100%和 83%的 HCHO 转化率。



(a) 煅烧对单一锰氧化物催化甲醛性能的影响



(b) 煅烧对复合锰氧化物催化甲醛性能的影响

图 6 煅烧温度对单一和复合氧化物催化剂的催化氧化甲醛性能的影响

Fig. 6 Effects of calcination temperature on the performance of catalysts for formaldehyde oxidation

随着煅烧温度的升高,会引起铜锰复合氧化物由无定形结构向晶体转变,中间出现的化合物有 MnCO_3 、 Mn_2O_3 、 CuO 、 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 CuMn_2O_4 等。但催化降解对象不同,起到主要催化活性中心的物种也不尽相同。Cai 等^[20]以不同前驱体和沉淀剂制备的铜锰复合氧化物中,含有 MnCO_3 、 Mn_2O_3 和 CuO 混合物种的催化剂催化活性最高。而无定型态是相对催化活性较好的一种形态。Njagi^[14]制备的无定型铜锰氧化物可以实现 CO 的室温氧化。氧化还原法得到的铜锰氧化物具有纳米结构和均相性质,氧化物表面有大量的低价态锰和结构松散的晶格氧,这些都是其高催化性能形成的重要因素。对于双金属氧化物而言,在无定型的氧化锰基体中铜的掺加增加了氧化物的还原性且有利于晶格氧的消除^[19]。同样, Krämer^[13]也证实了高比表面积、无定型态以及 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} 的存在是高催化活性的必要条件。对于未经煅烧和煅烧后的单一锰氧化物而言,XRD 谱图表明两者均为无定型态,而煅烧使得催化活性有所下降。复合锰氧化物在煅烧温度提高过程中,出现了晶型转变,不利于甲醛的催化降解。

2.2.3 催化剂的还原性能分析

为了进一步探究催化剂的化学性质和催化活性之间的关系,分别对单一氧化物和 Cu/Mn 物质的量之比为 1:2 的复合氧化物进行了 H_2 -TPR 测试分析,测试结果如图 7 所示。

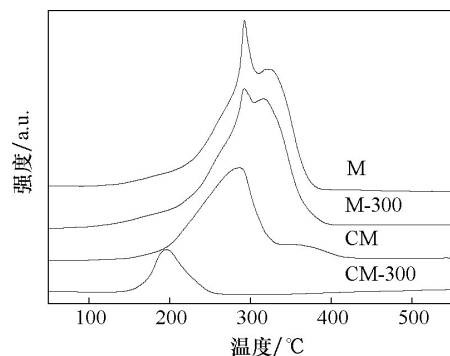


图7 锰氧化物和铜锰复合氧化物的H₂-TPR
Fig. 7 H₂-TPR profiles of the obtained catalysts

在100~400℃的氧化还原区间内,单一的锰氧化物分别于293℃和327℃处存在着2个还原峰,这代表着锰氧化物向Mn₂O₃和Mn₃O₄的物相转变^[25],而经过300℃煅烧后的锰氧化物的还原峰略向低温偏移,且还原峰变弱,说明氢气消耗量减少。由TPR图可知,与单一的氧化物催化剂相比,复合氧化物的还原温度明显地向低温方向偏移,铜锰复合氧化物存在一个较强的位于278℃的还原峰以及一个在350~380℃间难以精确辨别的弱还原峰。经过煅烧后的CM-300的还原温度明显降低,仅在198℃时存在一个最高峰,峰面积小于铜锰复合氧化物,即氢气消耗量减少,还原能力提高。因为催化反应多发生于催化剂的表面,因此表面的氧化还原会极大影响多相催化反应。Kaptein^[30]报道具有较低还原温度的氧化锰在NH₃还原NO的过程中表现出较高的催化活性,Cai^[20]同样证明在低温出现还原峰的复合氧化物对CO的催化效率高。因此具有较低还原温度的CM-300具有最佳的催化降解甲醛的性能(图5)。锰氧化物中铜的掺加可以减小锰的晶格结构,增加储氧空位数目,为物种的吸附提供更多的吸附位点,从而促进物种的移动,这是复合氧化物CM-300具有较高的甲醛催化性能的原因。

3 结论

利用氧化还原法合成了大比表面积的锰氧化物和铜锰复合氧化物,通过控制Cu/Mn物质的量之比及煅烧温度等研究了不同合成条件对氧化物晶型、形貌、孔道结构和催化性能的影响。实验结果表明:Cu/Mn比例与催化剂性能间非线性关系,只有适宜Cu/Mn比例的铜锰化合物才对甲醛的降解起到促进作用。Cu/Mn物质的量之比为1:2,煅烧温度为300℃时制备得到的铜锰复合氧化物催化剂的比表面积为150 m²/g,催化性能最佳,能够在90℃下完全降解甲醛。在单一锰氧化物中,铜的掺加所产生的氧空穴促进物种移动,使得铜锰复合氧化物具有较低的还原温度和较强的氧化还原能力,且结晶度差的无定型态同样有利于氧空穴的增加,这是复合氧化物具有较高的甲醛催化性能的主要原因。

参考文献 (References)

- [1] Sekine Y, Nishimura A. Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(11): 2001-2007.
- [2] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(35): 5543-5547.
- [3] Sidheswaran M A, Destailats H, Sullivan D P, et al. Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 107(1-2): 34-21.
- [4] Tian H, He J H, Zhang X, et al. Facile synthesis of porous manganese oxide K-OMS-2 materials and their catalytic activity for formaldehyde oxidation[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 138(1-3): 118-122.
- [5] Chen H M, He J H, Zhang C B, et al. Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(49): 18033-18038.
- [6] Yu X H, He J H, Wang D, et al. Facile controlled synthesis of Pt/MnO₂ nanostructured catalysts and their catalytic performance for oxidative decomposition of formaldehyde[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 116(1): 851-860.
- [7] Yu X H, He J H, Wang D, et al. Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on nest-like MnO₂: Synthesis and application in HCHO decomposition[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(11): 1-14.
- [8] Shi C, Wang Y, Zhu A, et al. Mn₃Co₃O₄ solid solution as high-efficient catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde[J]. Catalysis Communications, 2012, 28(28): 18-22.
- [9] Wang Y, Zhu A, Crocker M, et al. Three-dimensional ordered mesoporous Co-Mn oxide: A highly active catalyst for "storage-oxidation" cycling for the removal of formaldehyde[J]. Catalysis Communications, 2013, 36: 52-57.
- [10] Fang D R, Ren W Z, Liu Z M, et al. Synthesis of mesoporous Cu-Mn-Al₂O₃ materials and their applications to preferential catalytic oxidation of CO in a hydrogen-rich stream[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2010, 26(1): 105-109.
- [11] Li W B, Zhuang M, Xiao T C, et al. MCM-41 supported Cu-Mn catalysts for catalytic oxidation of toluene at low temperatures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(43): 21568-21571.
- [12] Terribile D, Trovarelli A, Leitenburg C D, et al. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions [J]. Catalysis Today, 1999, 47(98): 133-140.
- [13] Krämer M, Schmidt T, Stöwe K, et al. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 2006, 302(1): 112.
- [14] Njagi E C, Chen C H, Genuino H, et al. Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 99(1-2): 103-110.
- [15] Kireev A S, Mukhin V M, Kireev S G, et al. Preparation and properties of modified hopcalite[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2009, 82(1): 169-171.
- [16] Tang Z R, Christopher D J, James K W A, et al. New nanocrystalline Cu/MnO₂ catalysts prepared from supercritical antisolvent precipitation [J]. Chemcatchem, 2009, 1(2): 247-251.

- [17] Sinha A K, Suzuki K, Takahara M, et al. Mesoporous manganese oxide/gold nanoparticle composites for extensive air purification[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46(16): 2891–2894.
- [18] Minicò S, Scirè S, Crisafulli C. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2000, 28(3): 245–251.
- [19] Njagi E C, Genuino H C, King'Ondu C K, et al. Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides [J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 421(422): 154–160.
- [20] Cai L N, Guo Y, Lu A H, et al. The choice of precipitant and precursor in the co-precipitation synthesis of copper manganese oxide for maximizing carbon monoxide oxidation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2012, 360(360): 35–41.
- [21] Jones C, Cole K J, Taylor S H. Copper manganese oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: Effect of calcination on activity[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2009, 305 (1–2): 121–124.
- [22] Min K, Park E D, Ji M K, et al. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures[J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 327(2): 261–269.
- [23] Ettireddy P R, Ettireddy N, Mamedov S, et al. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 76(1–2): 123–134.
- [24] Tian H, He J H, Liu L, et al. Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1): 315–321.
- [25] Tian H, He J H, Liu L, et al. Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 151(11): 397–402.
- [26] Hasegawa Y I, Maki R U, Sano M, et al. Preferential oxidation of CO on copper-containing manganese oxides[J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 371(1–2): 67–72.
- [27] Mirzaei A A, Faizi M, Habibpour R. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of cobalt manganese oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins[J]. *Applied Catalysis A General*, 1998, 166(1): 143–152.
- [28] Morales M R, Barbero B P, Cadús L E. Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1177–1186.
- [29] Kang M, Park E D, Kim J M, et al. Cu–Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3): 236–241.
- [30] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Cheminform*, 1994, 25(23): 173–189.

Copper manganese oxides for formaldehyde catalytic oxidation at low temperature

CHEN Ying^{1,2}, HE Junhui¹, TIAN Hua¹, WANG Donghui³, YANG Qiaowen²

1. Functional Nanomaterials Laboratory, Center for Micro/Nanomaterials and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China
3. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China

Abstract A series of copper manganese oxides are synthesized using a simple redox method by controlling the molar ratio of Cu and Mn and calcination temperature. The optimum conditions are determined by investigating the effects of synthesis conditions on crystal phase, morphology and catalytic activity of catalysts. The relationship between structure and activity of catalyst is revealed by combining X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and other characterizations. The results show that more oxygen vacancy generated by the addition of copper may promote the oxygen species mobile, which leads to a lower reduction temperature and strong ability of oxidation reduction. The amorphous type of copper manganese oxide with poor crystallinity is also beneficial to the increase of oxygen vacancy, which facilitates the catalytic oxidation of formaldehyde. The catalyst with copper and manganese molar ratio of 1:2 and calcination temperature of 300°C exhibits the best catalytic performance and can completely decompose formaldehyde at 90°C.

Keywords manganese oxide; copper manganese oxides; formaldehyde oxidation; redox properties

(责任编辑 傅雪)