



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210012 中图分类号 X505 文献标识码 A

周婕, 于小萌, 黄琼, 等. 光催化耦合常温催化氧化 HCHO 的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 545-555.
[ZHOU Jie, YU Xiaomeng, HUANG Qiong, et al. Catalytic oxidation of HCHO over $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ catalyst based on photocatalytic coupled catalytic oxidation at ambient temperature[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 545-555.]

光催化耦合常温催化氧化 HCHO 的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂性能

周婕¹, 于小萌¹, 黄琼^{1,✉}, 孙月吟¹, 徐笠芮¹, 万骐胜¹, 杨波¹, 陶涛²

1. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究实验室, 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学化学与材料学院, 南京 210044

摘要 常用净化室内挥发性有机物 (VOCs) 的方法主要有吸附、低温等离子体、光催化氧化、常温催化氧化等, 而鲜有基于光催化耦合常温催化氧化剂的报道。以具备常温催化氧化性能的 MnCeO_x 为载体, 以具有可见光催化性能的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 为活性组分, 考察负载量、煅烧温度、制备方法以及结构形态等对 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化氧化甲醛 (HCHO) 性能的影响, 并利用 XRD、BET、SEM、TEM、UV-vis DRS 和 IR 等技术对催化剂进行微观表征与分析。结果表明, 催化剂表观结构形态、晶型、粒径、孔道、掺杂、可见光吸收及抗水性为 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 氧化性能提升提供了必要条件, 两者间的多重协同耦合作用是核心, 其中采用浸渍法所制的负载量 10.0% $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ (550 °C) 表现最佳, 48 h 催化降解率高达 93.4%, 其 HCHO 浓度低于室内控制标准 (GB50325-2001), 且稳定性良好。本研究结果可为室内 HCHO 高效控制耦合光催化和常温催化技术提供参考。

关键词 光催化氧化; 可见光; 常温催化; 催化剂; 甲醛

甲醛作为主要室内空气污染物^[1], 其来源主要为装修过程中使用的含有粘合剂的人造板材、劣质油漆和地毯等的缓慢释放^[2]。控制室内低浓度甲醛的途径有 2 种^[3]: 一是源头控制, 如使用环保材料以降低室内空气中甲醛浓度; 二是末端治理, 即去除空气中游离的甲醛气体。催化氧化法被认为是最为有效的吸附处理技术, 包括常温催化氧化和光催化氧化技术, 具有脱除效率高、无二次污染等优点, 可将 HCHO 直接转化为 CO_2 和 H_2O ^[4], 其核心在于研制出能在低温潮湿环境下高效催化氧化甲醛的催化剂。

二氧化钛 (TiO_2) 为最常用的半导体材料, 具有较高的太阳光敏感性、化学稳定性和低毒性等优点^[5], 且 TiO_2 的高能带态密度能实现高效的光电流转换, 使得其比 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 CdS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等半导体材料具有更高的氧化活性^[6], 可在紫外光激发下生成强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧阴离子自由基 ($\text{-O}_2\cdot$) 等^[7-8]。然而, TiO_2 仅能吸收紫外光, 无法吸收更多的可见光, 且较低的电子转移率和较高的光致电子与空穴复合率亦会严重影响整体量子产率。通常采用 2 种解决策略: 一是将 TiO_2 辐射吸收范围扩展到可见光区域; 二是抑制激发电子和正空穴的复合^[9]。为此需

收稿日期: 2022-10-06; 录用日期: 2022-11-28

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20201389, BK20190786, BK20170954); 国家自然科学基金资助项目 (21501097, 51902166); 江苏省高等学校“青蓝工程”和江苏省高等学校重点学科建设项目 (PAPD)

第一作者: 周婕 (2001 —), 女, 大学本科, zjzhoujie2019@163.com; ✉通信作者: 黄琼 (1984 —), 男, 副教授, hqhaixia@163.com

要对 TiO₂ 光催化剂进行改性, 如贵金属沉积^[10], 半导体耦合^[11]等。TiO₂ 与半导体 Bi₂O₃ 耦合^[12] 亦可将吸收光谱扩展到可见光区域, 显著增强光催化氧化活性^[13]。掺杂的 Bi 离子以化合物形式部分取代了一些钛原子形成的锐钛矿 TiO₂ 呈现出更大的可见光偏移, 且 Bi 和 Y 共掺杂致使光生空穴和电子的复合速率降低, 有利于促进催化剂氧化性能^[14]。但由于 Bi₂O₃-TiO₂ 受光照条件限制, 且 Bi₂O₃ 和 TiO₂ 亦可作为光生电子和空穴的复合中心而降低其氧化性能。

锰基催化剂为一种高效、深度的常温催化氧化催化剂。隐钾锰矿型和水钠锰矿型氧化锰中存在多种价态的锰, 易相互转化, 使得氧化锰具有较高的催化氧化活性^[15], 但锰基催化剂亦会出现结晶性差、易团聚、易失活等现象, 会直接影响催化剂稳定性和再生活性^[16]。结构型、电子型 CeO₂ 助催化剂有较强的储氧能力^[17], 可在高空速条件下为氧化反应提供充足的氧, 并借助 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 离子偶的 Redox 循环, 有效改善活性位点间的电子传递。易变价的 Ce 又导致晶界处存在各种非化学计量缺陷, 因在混合氧化物存在下易形成更多的晶格缺陷, 增加活性位点。TANG 等^[18-19] 通过改进的共沉淀方法制备了一系列 MnO_x-CeO₂ 催化剂, 在 100 °C 反应温度下实现了 100% 的 HCHO 降解。这是通过氧转移机制有效激活分子氧, MnO_x-CeO₂ 固溶体的形成致使氧化锰具有更高的氧化状态, 且表面更丰富的晶格氧物种对低温催化氧化甲醛发挥着至关重要的作用。ZHANG 等^[20] 采用溶胶-凝胶柠檬酸法制备了一系列高效的 MnO_x-Co₃O₄-CeO₂ 三效催化剂, 当三者摩尔比为 16:19:1, 反应温度为 100 °C 时, 催化剂展示出对 HCHO 的最佳去除效率, 但 MnO_x-CeO₂ 存在稳定性差, 一段时间后可能由于大量吸附空气中水蒸气致使 HCHO 去除效率大幅降低, 且显示室温下氧化锰表现为 HCHO 的氧化物, 而非催化剂^[21]。

本研究以常温催化氧化性能的 MnCeO_x 氧化物为载体, 起到吸附和常温催化作用, 以具有可见光催化氧化性能的 Bi³⁺-TiO₂ 为活性组分, 采用不同制备方法研制 Bi³⁺-TiO₂ 与 MnCeO_x 相耦合的可见光光热协同催化氧化催化剂, 以实现光生电子和活性氧物种 (O₂⁻, O⁻, ·OH) 的转移与氧化, 同时利用 MnO_x-CeO₂ 的黑色组分吸光促使 Bi³⁺-TiO₂ 光催化性能提升或升高温度进而提升其常温催化氧化性能, 并探索制备方法、负载量、组分配比以及结构形貌等对催化剂性能的影响, 研究考察 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 耦合情况下的催化氧化性能及可能机理, 以为低浓度 HCHO 治理提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1) MnCeO_x 活性粉末的制备。取 55.0 mL 硝酸锰溶液 (质量分数为 50%) 和 250 mL 蒸馏水于烧杯中, 依次投加 25.5 g 硝酸铈和 16.0 g 柠檬酸至上述溶液中, 搅拌至完全溶解, 再将上述溶液置于 60 °C 水浴锅蒸煮直至形成溶胶状, 自然陈化 24 h, 将所得样品置于 100 °C 烘箱干燥直至形成粉末状, 再经 550 °C, 7 h 煅烧制得 MnCeO_x 活性粉末备用。

2) Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 催化剂的制备。研究采用浸渍法、水热法和物理混合等 3 种方法将 Bi³⁺-TiO₂(Bi₂O₃ 负载至 MnCeO_x 上形成复合催化剂, 最佳负载量为 7.0%(质量分数)。浸渍法是先取 7.1 mL 钛酸四丁酯、8.5 mL 乙醇和丙三醇混合溶液 (体积比 1:1) 混合搅拌形成溶液 A, 另取 8.5 mL 乙醇和丙三醇混合溶液并加入适量乙酸、碳酸铵和硝酸铋搅拌制成溶液 B; 再将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中形成混合溶液, 并向其中投加 2.0 g MnCeO_x 活性粉末形成悬浊液 C, 持续搅拌 10 min 后置于 80 °C 烘箱中干燥直至形成粉末状; 研磨成细粉状并经 450 °C, 8.5 h 焙烧制得 10.0%(质量分数)Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 催化剂。不同 Bi³⁺-TiO₂ 负载量 (质量分数 1.0%、2.0%、5.0%、20.0%) 的 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 催化剂亦可采用上述方法制得。在 10.0%Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 基础上, 探索了不同焙烧温度 (350、550、和 650 °C) 对催化剂性能的影响。同时, 将乙醇和丙三醇混合溶液替换为纯乙醇, 亦采用上述方法制备 10.0%Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x(EtOH) 催化剂 (550 °C)。水热法则是将上述所得悬浊液

C 置于具有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中 110 °C 陈化 48 h, 再经多次洗涤 (水和乙醇)、干燥和 550 °C 焙烧所得。混合法是将分别制得的 Bi³⁺-TiO₂ 光催化剂粉末和 MnCeO_x 活性粉末按照适当比例通过简单物理混合而成。与此同时, 将浸渍法所制的 10.0%Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x(550 °C) 进行 NaOH 改性处理。具体方法如下: 取适量 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 粉末与 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液混合均匀, 置于反应釜 110 °C 陈化, 用蒸馏水洗涤至中性, 在 HCl 溶液中浸泡 2 h, 经蒸馏水洗涤、干燥制得 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x(NaOH) 催化剂。

1.2 催化剂性能评价

本实验为模拟室内环境条件下的光催化耦合常温催化 HCHO 性能评价, 在尺寸为 60 cm×60 cm×60 cm 密闭、含盖的玻璃反应器中进行, 以反应器底部正上方 10 cm 处悬挂的 36W LED 灯为可见光光源, 并通过反应器内 HCHO 的质量浓度变化来确定催化剂活性。首先将质量分数为 38% 的甲醛溶液滴加至培养皿中, 并直接置入玻璃反应器内待其充分挥发, 并将装填量为 1.0 g 催化剂均匀涂抹于 $\phi=5$ cm 培养皿中, 并置于反应器内 LED 灯正下方, 迅速取出装有甲醛溶液的培养皿并采用凡士林密封玻璃盖, 连续测量反应器内 HCHO 质量浓度, 始终保持其初始质量浓度为 (1.05±0.05) mg·m⁻³。HCHO 质量浓度直接由甲醛分析仪 (PPM-400st) 测量得出, 每次连续测定 3 次并取平均值。甲醛转化率按如式 (1) 计算。

$$\varphi = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: φ 表示为催化氧化 HCHO 转化率; C_t 表示每反应 12 h 后反应器内的气态甲醛质量浓度, mg·m⁻³; C_0 表示反应器内起始甲醛质量浓度, mg·m⁻³。

1.3 催化剂的表征

为研究考察催化剂微观结构在催化氧化反应过程的作用, 用 AXSD8 衍射仪对催化剂进行了 XRD 检测, 选用 Cu 靶射线管, 扫描速率为 4°·min⁻¹, 2 θ 衍射角范围为 10°~80°; 催化剂的比表面积、孔径大小及其分布情况采用以 N₂ 吸附的 Autosorb-iQ-AG-MP 表面积分析仪检测。表面形貌采用日本 Hitachi 公司生产的 SU1510 扫描电镜检测分析。材料纳米尺度的结构、晶格面以及晶格间距由日本 JEOL 公司生产的 200 kV 场发射透射电子显微镜 (JEM-2100F) 检测分析。样品傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱分析是在美国 Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR 光谱仪上进行, 催化剂粉末与 KBr 混合压片后置于 DRIFT 池中, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹, 每个光谱均需扣除背景值。样品紫外-可见吸收光谱由日本岛津仪器公司生产的 UV-3 600 Plus 紫外-可见-近红外分光光度计检测分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

1) 结构分析。为考察不同负载量的 Bi³⁺-TiO₂ 对催化剂比表面积及孔容孔径产生的影响, 对部分样品进行了 BET 分析, 如表 1 和图 1 所示。Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 催化剂比表面积随 TiO₂ 负载量的增加先降低后增加, 而孔体积和孔径持续降低, 其中 10.0%Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 催化剂展示出最低比表面积 (54.0 m²·g⁻¹), 却显示出最佳的催化氧化活性。这表明催化剂比表面积与催化剂氧化活性并非正相关。负载有 1.0 和 10.0%TiO₂ 的催化剂显示出 II 型气

表 1 部分样品比表面积及孔容孔径

Table 1 Physical properties of these catalysts in the orthogonal experiment

样品名称	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均 孔径/nm
Bi ³⁺ -TiO ₂	27.3	0.07	6.73
MnCeO _x	87.0	0.21	38.9
1.0% Bi ³⁺ -TiO ₂ /MnCeO _x	63.4	0.334	15.3
10.0% Bi ³⁺ -TiO ₂ /MnCeO _x	54.0	0.235	13.3
20.0%Bi ³⁺ -TiO ₂ /MnCeO _x	84.4	0.112	3.88

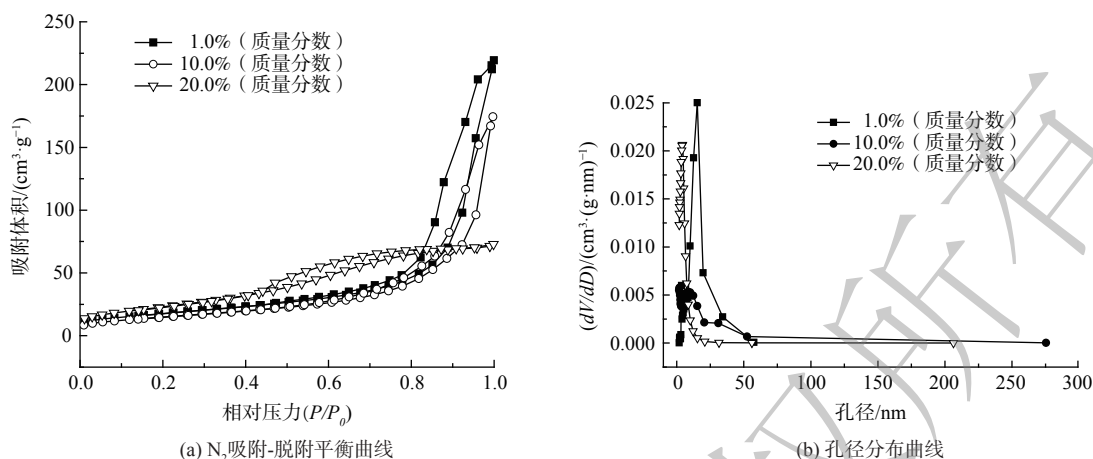


图1 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 的吸附等温线及孔径分布

Fig. 1 Adsorption isotherms and pore size distribution of $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$

体等温吸附线，且相对压力 P/P_0 在 0.8~1.0 具有 H3 型滞后环^[22]，高压区吸附量上升较快。这说明孔径尺寸较大、分布相对较宽且以大孔居多^[23]，这有利于催化剂对气态甲醛吸附及反应产物的排出，而当 TiO_2 负载量达到 20.0%，催化剂显示出 V 型气体吸附等温线，亦伴有滞后环，以小孔径为主（平均孔径 3.88 nm）。这表明 MnCeO_x 活性氧化物孔道被 TiO_2 大量占据，致使孔容孔径降低，这不利于气态甲醛在孔道内扩散，且孔道内的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 因无法接收光源致使催化剂无法充分发挥其光催化性能，故 TiO_2 负载量不是越多越好。

对经不同煅烧温度处理的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂晶型结构进行了 XRD 分析，如图 2 所示。随着煅烧温度的升高，样品中氧化物晶体结晶度不断增强，其晶体粒径逐渐增大。 2θ 为 28.9、35.9、44.3 和 59.9° 归属为 Mn_3O_4 特征衍射峰 (PDF #18-0803)，位于 28.8、47.8 和 56.6° 处特征衍射峰为 CeO_2 晶体 (PDF #34-0394)^[24]，其所展示的氧化锰和氧化铈晶体衍射峰强度较低，衍射峰较宽， Mn_3O_4 和 CeO_2 衍射角分别向小角度 (0.1°) 和大角度 (0.3°) 偏移。考虑到 Mn^{4+} 的离子半径 (0.25

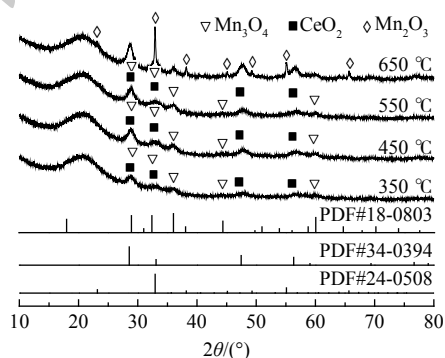


图2 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ catalysts

nm) 小于 Ce^{4+} 的半径 (0.31 nm)，锰离子易被引入到氧化铈晶格中形成固溶体。这表明氧化铈抑制了 Mn_3O_4 晶体粒径的增大，且氧化锰易进入 CeO_2 晶格中形成缺陷^[19]。多价态的 Mn_3O_4 (+2 和 +3) 提高了氧的流动性，两者间的协同作用有利于氧空位数量的增加，进而提升催化剂常温催化氧化活性。在以上结果中均未发现 TiO_2 特征衍射峰，可能仍为无定形态或粒径较小、高度分散于 MnCeO_x 表面而低于 XRD 检出限。随着煅烧温度提升至 650 °C 时， 2θ 为 23.1、32.9、38.2、45.1、49.3、55.1 和 65.7° 归属为 Mn_2O_3 的特征衍射峰 (PDF #24-0508)；晶面分别为 (211)、(222)、(400)、(323)、(413)、(044) 和 (622)；衍射峰逐渐由宽峰演变为尖峰， Mn_2O_3 晶体粒径逐渐增大。这表明高温致使氧化物晶型及晶体粒径发生显著变化。

利用 SEM 和 TEM 对催化剂的表观结构形貌进行了分析，如图 3 所示。 MnCeO_x 粉末以无规则形态存在，表面结构蓬松，富含大量孔隙，属介孔材料，但其内部富有大量类似球状颗粒物，为 MnCeO_x 的氧化物，其晶格间距 0.27 和 0.31 nm 分别归属为 Mn_2O_3 (2 2 2) 和 CeO_2 (1 1 1)。而 Bi^{3+} -

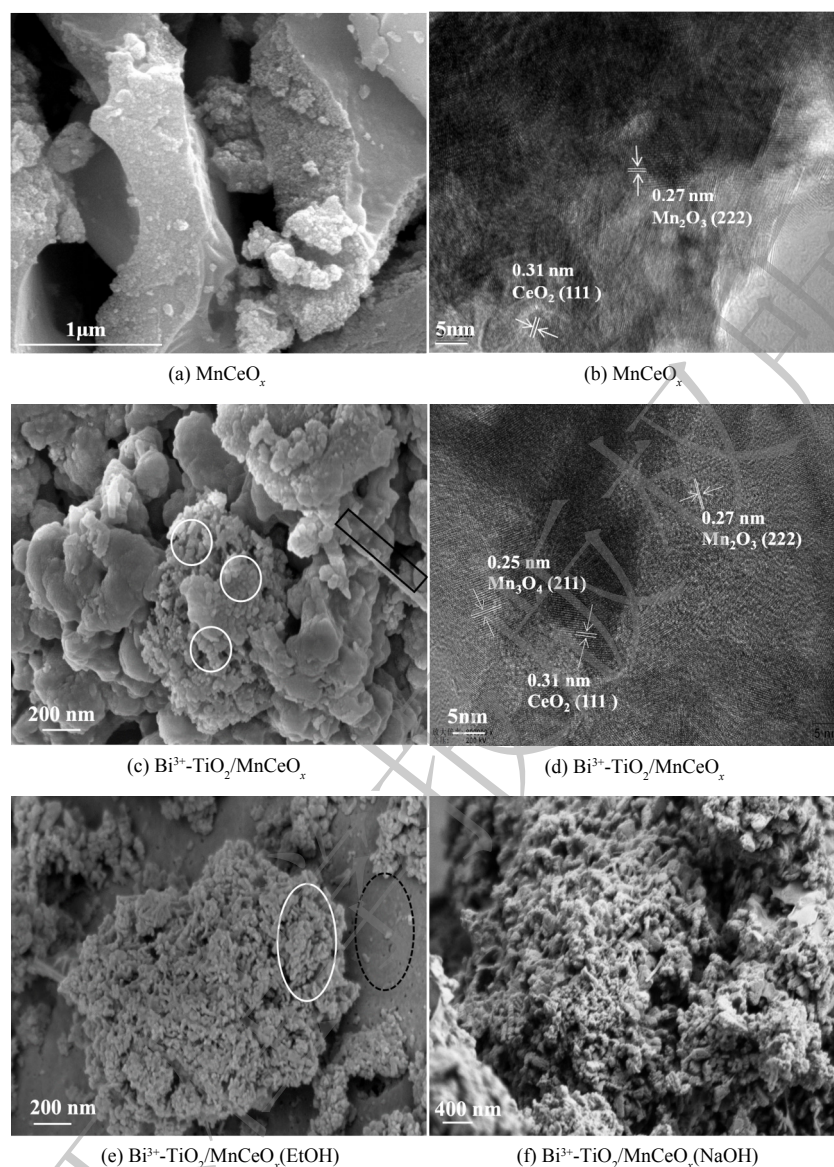


图 3 样品 SEM 和 TEM 图

Fig. 3 SEM and TEM images of samples

TiO₂/MnCeO_x 底部为密实结构的 MnCeO_x 氧化物，部分展示出长条状结构，其表面富含类似球状 TiO₂。MnCeO_x 和球状 TiO₂ 通过长条状结构或直接担载紧密结合，而催化剂表面未被 TiO₂ 完全覆盖，其边缘富含 MnCeO_x 氧化物，晶格间距 0.25、0.27 和 0.31 nm 分别归属为 Mn₃O₄ (2 1 1)、Mn₂O₃ (2 2 2) 和 CeO₂ (1 1 1)，且晶格条纹中均存在大量凹陷状，即晶格缺陷。与此同时，实验采用纯乙醇代替乙醇和丙三醇混合溶液制备了 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x(EtOH) 催化剂，其 SEM 如图 3(e) 所示。催化剂底部为具有密实结构的 MnCeO_x 氧化物，其上负载有短棒状的 TiO₂，且相互搭接分布于 MnCeO_x 氧化物上。同时，对 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 使用 NaOH 改性处理，结果表明 (图 3(f))，其表观结构遭受不同程度的侵蚀，且表面呈现出大量纳米片状结构。

为考察 Mn、Ce、O、Ti 和 Bi 元素在催化剂中分布情况，对 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x 催化剂进行了 TEM-EDS 分析，如图 4 所示。Mn、Ce、O、Ti 和 Bi 5 种元素分布与催化剂形态完全一致，其元素含量依次为 O、Mn、Ce、Ti 和 Bi。这与所制催化剂实际结果相一致，氧化锰与氧化铈均匀紧密结

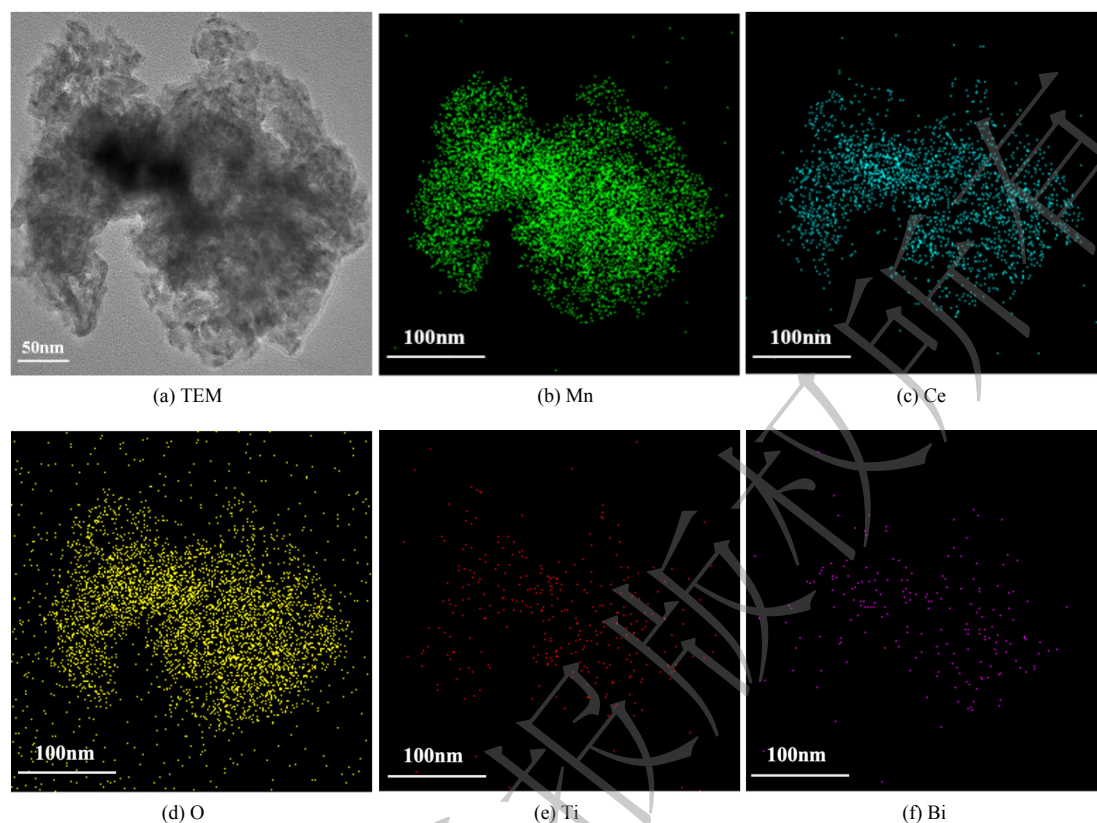


图4 TEM及Mn, Ce, O, Ti和Bi元素的EDS映射图

Fig. 4 TEM and EDS map of Mn, Ce, O, Ti and Bi elements

合, 形成混、复合氧化物, 彼此间发挥协同常温催化作用^[25]。与此同时, 掺Bi的TiO₂亦均匀分布与MnCeO_x上, 且Bi原子部分取代Ti原子^[26]。两者紧密结合, 发挥协同光催化性能。由于负载量低, Bi³⁺-TiO₂未将MnCeO_x表面全部覆盖, 这有利于Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x催化剂发挥光催化耦合常温催化氧化HCHO性能。

2) UV-vis DRS图谱。图5为450 °C下制备的Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x催化剂的UV-vis DRS图。相较于P₂₅, Bi³⁺-TiO₂催化剂显示出明显的可见光吸收, 吸收光发生红移。通过计算其带隙能分别为3.1 eV和2.8 eV, 因此, Bi³⁺-TiO₂光催化氧化HCHO性能明显优于P₂₅, 这与实际测试结果相一致。而Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x催化剂

显示出在200~800 nm波长范围内全波段吸收, 且吸收度随着Bi³⁺-TiO₂负载量的增加先增加后降低。其中, 10.0%Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x催化剂最佳, 优于Bi³⁺-TiO₂及MnCeO_x催化剂, 而展示出最佳的氧化活性。这与实际结果相一致。10.0%Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x复合催化剂在紫外可见光区域全波段吸收可能与载体MnCeO_x氧化物为黑色组成有关, 可充分吸收紫外和可见光。尤其在可见光区域吸收明显增强, 产生热能, 亦可致使氧化锰价态的变化^[27], 进而有利于催化氧化活性的提升。因此, 以MnCeO_x为载体, Bi³⁺-TiO₂为活性组分可进一步优化催化剂催化氧化甲醛性能。

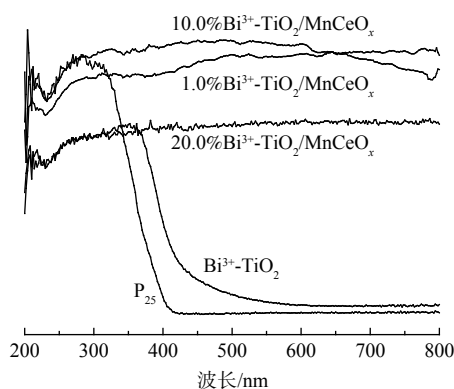


图5 Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x催化剂的UV-vis DRS图谱

Fig. 5 UV-vis DRS spectrum of Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x catalysts

3) IR 光谱。图 6 为 3 种采用不同制备方法所制的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂的傅里叶红外光谱图。波数为 3402 cm^{-1} 宽峰和 1617 cm^{-1} 处特征峰均归属为催化剂上羟基自由基或含水物种的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{—OH})$ 峰, 这些羟基通过氢键参与对气态 HCHO 吸附^[28]。在 2335 cm^{-1} 处的特征峰可归属为 $\text{C—O}(\nu_s(\text{HCO}_3^-))$ 的拉伸或弯曲振动, 而在 1380 cm^{-1} 处特征峰被归属为甲酸盐的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{COO}^-)$ ^[29], 1490 cm^{-1} 处特征峰归属为参与催化氧化反应生成的二氧甲基 (DOM) 的 $\delta(\text{CH})$ 振动峰^[30]。结果表明, 3 种方法所制催化剂吸水性能依次为混合法 > 水热法 > 浸渍法, 其与催化氧化活性成反比。这表明过多水蒸气和 HCHO 之间存在明显的竞争吸附关系^[31], 而适量羟基通过氢键参与对气态 HCHO 吸附有利于催化剂氧化性能的提升。通过采用水热法和浸渍法所制催化剂的 IR 光谱图发现: 有 DOM 和甲酸的存在, 且均为催化氧化 HCHO 中间产物^[32], 还有碳酸氢的存在。这表明催化氧化 HCHO 反应最终形成 CO_2 和 H_2O , 而采用混合法所制催化剂未发现上述情况。

2.2 催化剂性能测试

为研究探索 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂光催化耦合常温催化氧化 HCHO 性能, 在同一测试条件下 (36W LED 灯, 温度: $20\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$) 进行了一组对比实验, 结果如图 7 所示。空白对照实验 (图 7(a)) 显示玻璃反应器内甲醛浓度略有下降, 反应 48 h 后由 $1.052\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $0.923\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这是由于昼夜温差及吸附导致, 但未见显著性下降趋势, 亦说明玻璃反应器密封性良好, 完全满足实验测试要求。为对比分析, 对 P_{25} , $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 和 MnCeO_x 三者还进行了活性测试。结果表明: 三者均展示出良好的吸附及催化氧化性能, 反应 48 h 后甲醛降解率分别为 78.9%、88.0% 和 85.5%。其中, $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 优于 P_{25} 和 MnCeO_x , 其性能提升可能与 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 展示出一定的可见光吸收特性有关。同时, 对 10.0% $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂进行避光性能测试。结果表明, 在无光的条件下催化剂性能较差。这可能与 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 的光催化性能受光照条件限制有关。催化剂在 48 h 内吸附及催化降解率

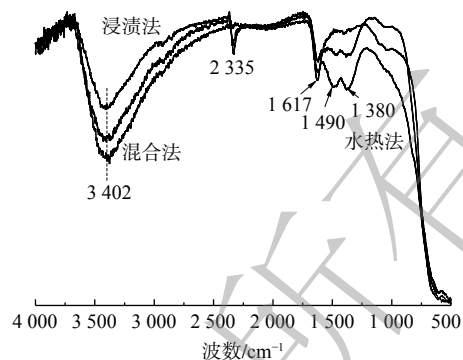


图 6 样品红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrogram of samples

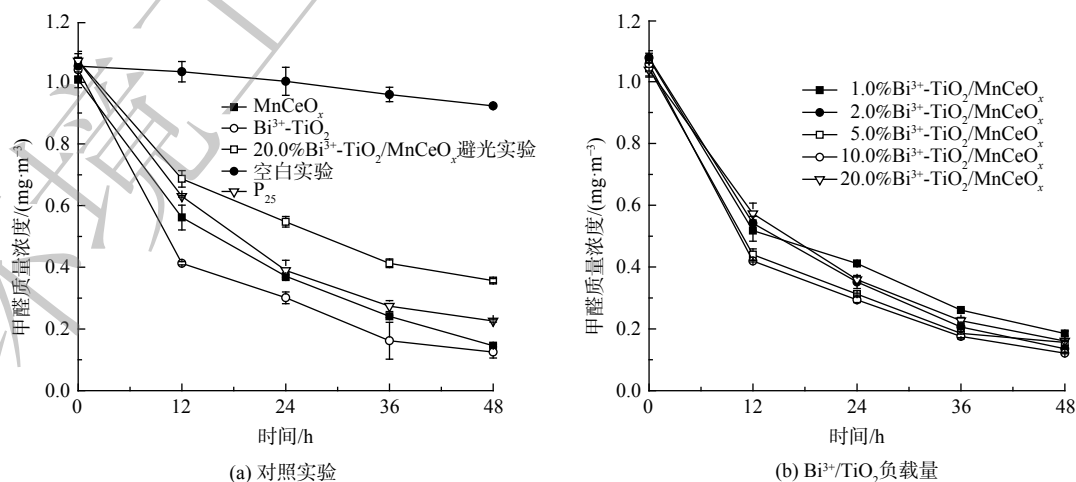


图 7 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂催化氧化 HCHO

Fig. 7 Catalytic oxidation activity of HCHO over $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ catalysts

均展示出逐渐降低的趋势,这是由于吸附气态低浓度甲醛是催化反应限速步骤,且空气中水蒸气与甲醛间存在竞争吸附所致^[33]。为进一步提升催化剂的性能,将光催化剂 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 和具有常温催化氧化性能的 MnCeO_x 相结合(图 7(b)),制备了不同 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 负载量的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂。结果显示,450 °C 焙烧所得 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化氧化 HCHO 性能较 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 略有提升,其催化氧化性能随着 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 负载量的增加先提升后降低。一般来言,活性组分越多所提供的活性位越多,其比表面积越大,越有利于反应的进行,但当活性组分负载量超过分散阈值后,多余晶相会覆盖 MnCeO_x 活性位,并堵塞起表面孔道^[34],这不利于气态甲醛及反应产物在孔道内扩散,会阻碍氧化反应的进行致使催化剂氧化活性降低。这与 BET 及孔径分布分析结果相一致。其中,10% $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 的性能最佳,其反应 48 h 后甲醛质量浓度为 $0.122 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,但仍高于《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB50325-2001)所规定的甲醛限值 ($0.08 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),性能仍需优化。

煅烧温度能影响金属氧化物晶型、粒径及孔道结构,进而影响催化剂氧化性能^[35]。为进一步优化催化剂性能,考察了煅烧温度对催化剂氧化性能的影响,如图 8 所示。随着煅烧温度的增加,催化氧化 HCHO 降解率呈现出先增加后降低的趋势。经 550 °C 和 650 °C 煅烧所制催化剂明显优于 350 °C 和 450 °C。其中,经 550 °C 煅烧所制 10.0% $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂 HCHO 降解率(48 h)最佳, HCHO 去除率达 93.4%,其质量浓度由 $1.066 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $0.070 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,性能较 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 和 MnCeO_x 有显著提升,低于室内 HCHO 浓度控制限值。随着煅烧温度的提升,二氧化钛逐渐由无定形态转变为锐钛矿型,氧化锰由 Mn_3O_4 逐渐转变为 Mn_2O_3 ,且晶体粒径逐渐增大。其晶型转变、粒径增大且大量的晶格缺陷是催化剂氧化性能提升的重要原因, MnCeO_x 氧空位及流动性和掺 Bi^{3+} 的锐钛矿 TiO_2 利于催化剂常温催化及光催化氧化作用的发挥,故后续实验均以经 550 °C 焙烧所制催化剂为研究对象。

还考察了制备方法(水热法,混合法和浸渍法)以及改性处理(NaOH 和 EtOH)对 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂氧化性能的影响,结果如图 9 所示。经浸渍法所制催化剂(550 °C)表现较佳,其氧化效率较混合法和水热法分别提升了 11% 和 38%,实现了 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 与 MnCeO_x 间的协同耦合作用。促使催化剂性能提升的原因可能与 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂展示出良好的抗水蒸气性能有关。这一结果与红外光谱分析结果相吻合。与此同时,由于纳米结构的 TiO_2 可通过影响孔结构的排列及比表面积对复合材料的光催化性能产生显著影响^[36-37]。采用浸渍法制备的以乙醇替代乙醇和丙三醇混合溶液的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x(\text{EtOH})$ 也显示出

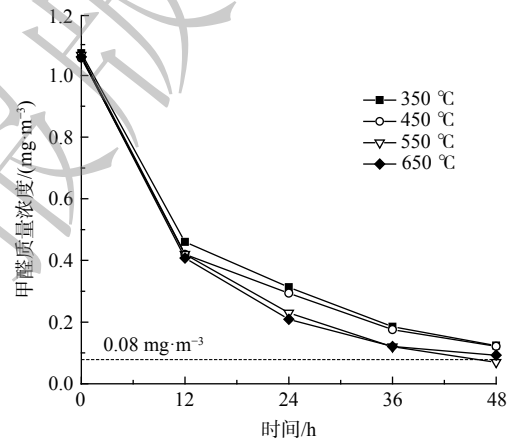


图 8 煅烧温度对 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 氧化性能的影响

Fig. 8 The effect of calcination temperature on oxidation performance of $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$

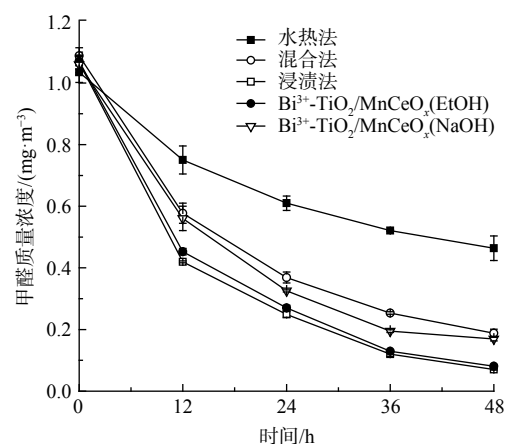


图 9 制备方法及改性处理对 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 氧化性能的影响

Fig. 9 The effect of preparation method and modification on oxidation performance of $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$

较佳的氧化性能 (92.5%), 其 TiO_2 表观结构由球状转变为短棒状, 且相互搭接分布于 MnCeO_x 氧化物上, 其结构未发生明显变化。而采用浸渍法所制催化剂经 NaOH 改性处理后的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ (NaOH) 样品的 48 h HCHO 去除率为 84.1%, 其氧化性能显著降低。这与催化剂表观结构遭受不同程度的侵蚀有关, 其表面存有大量纳米片状结构, 可能为 Na_2O 晶体, 其结构可由 SEM 表征结果证实。

催化剂可吸附空气中大量水蒸气而导致催化剂氧化性能 (竞争吸附) 及稳定性性能下降。为考察 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂的稳定性, 对经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧处理所制的 $10.0\%\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂进行 4 次平行测定 (图 10) 发现, 催化剂稳定性良好, 未见显著性氧化活性下降趋势, 仅表现为小幅度降低, 其 48 h 内 HCHO 质量浓度由 $0.07\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 升至 $0.12\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。分析其主要原因可能与催化剂吸收空气中水分有关, HCHO 和水蒸气间存在竞争性吸附致使催化剂氧化性能降低。这表明 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂显示出良好的抗水蒸气性能。

2.3 氧化机理

基于上述研究结果, 推测 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 去除 HCHO 的催化氧化机理如图 11 所示。 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 表面羟基通过氢键参与对气态 HCHO 吸附, 形成吸附态。在 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ (光生电子 e^- 和空穴 h^+) 的光催化氧化和 MnCeO_x (O_{ads} 和 O_{latt}) 的常温催化氧化的共同作用下, O_2 在催化剂表面解离, 立即形成活性物种或表面羟基等 (O_2^- , O^- , $\cdot\text{OH}$)。吸附的 HCHO 与活性氧或表面羟基反应形成 DOM 和甲酸盐, 进而在 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 晶格氧的作用下进一步氧化为 CO_2 和 H_2O ^[38]。

3 结论

1) 将具备常温催化氧化性能的 MnCeO_x 与光催化性能的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 相结合, 采用浸渍法制备了一系列 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 催化剂。采用浸渍法所制的 $10.0\%\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ ($550\text{ }^\circ\text{C}$) 性能最佳, 其 48 h 可将气态 HCHO 降低至 $0.07\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 低于室内 HCHO 控制标准, 且稳定性良好。

2) 基于具备常温催化氧化性能的 MnCeO_x 氧化物为载体, 其氧化锰和氧化铈间的协同作用及晶格缺陷有利于氧空位和氧的流动性的增加, 进而提升其常温氧化性能。同时, 以具备可见光催化氧化能力的 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ 为活性组分, 其表观结构形态、晶型、粒径、孔道、掺杂、可见光吸收以及抗水性为 $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{MnCeO}_x$ 提升其氧化性能提供必要条件。两者间的多重协同耦合作用是核心, 研究可为光催化耦合常温催化氧化新材料的制备提供参考。

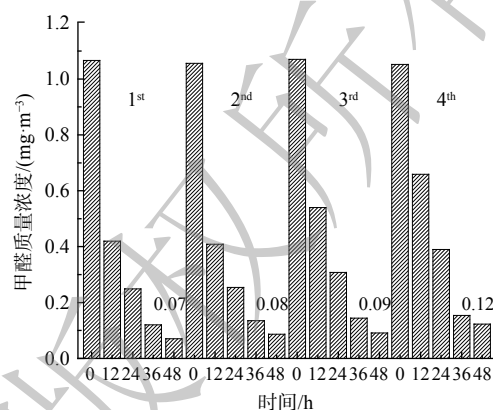


图 10 催化剂稳定性

Fig. 10 Stability of catalysts

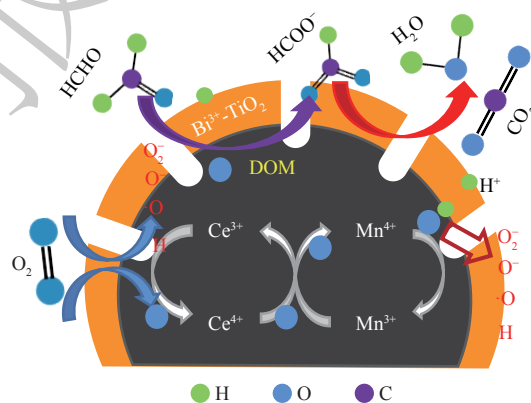


图 11 催化剂催化氧化的反应机理图

Fig. 11 Reaction mechanism diagram of catalytic oxidation

参考文献

- [1] SALTHAMMER T, MENTESE S, MARUTZKY R. Formaldehyde in the indoor environment[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2536-2572.
- [2] 李省吾, 吴晓航, 黄荣珠, 林建标. 室内空气中甲醛污染去除技术进展研究[J]. *广东化工*, 2022, 49(8): 148-149.
- [3] 徐倩, 曲振平. 介孔氧化硅材料负载Au、Ag催化剂及其甲醛催化氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [4] 关圣楠, 张琦. 锰基催化剂催化氧化甲醛脱除的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [5] ZHANG G X, SUN Z M, DUAN Y W, et al. Synthesis of nano-TiO₂/diatomite composite and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 412: 105-112.
- [6] LI X, QIAN X R, AN X H, et al. Preparation of a novel composite comprising biochar skeleton and "chrysanthemum" g-C₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 1262-1270.
- [7] ZHANG G K, XIONG Q, WEI X, et al. Synthesis of bicrystalline TiO₂ supported sepiolite fibers and their photocatalytic activity for degradation of gaseous formaldehyde[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 102: 231-237.
- [8] MALAYERI M, HAGHIGHAT F, LEE C S. Modeling of volatile organic compounds degradation by photocatalytic oxidation reactor in indoor air: A review[J]. *Building and Environment*, 2019, 154: 309-323.
- [9] YANG Y, LI X J, CHEN J T, et al. Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163(3): 517-522.
- [10] PAN X Y, XU Y J. Defect-mediated growth of noble-metal (Ag, Pt, and Pd) nanoparticles on TiO₂ with oxygen vacancies for photocatalytic redox reactions under visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(35): 17996-18005.
- [11] LI J, ZHANG M, LI Q Y, et al. Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 184-193.
- [12] HUANG Q, WANG P, FAN Y Z, et al. Synthesis and photocatalytic activity of N-doped Bi₂Ti_{1-x}O₂ photocatalysts under energy saving lamp illumination[J]. *Indoor and Built Environment*, 2017, 26(6): 785-795.
- [13] HUANG Y F, WEI Y L, WANG J, et al. Controllable fabrication of Bi₂O₃/TiO₂ heterojunction with excellent visible-light responsive photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 119-130.
- [14] HAMDI A, FERRARIA A M, BOTELHO DO REGO A M, et al. Bi-Y doped and co-doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 380: 34-42.
- [15] TIAN H, HE J H, ZHANG X D, 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(1/2/3): 118-122.
- [16] 何小云, 葛笑, 宋留名, 等. 室温下MnO_x/HZSM-5催化氧化甲醛的性能和机理分析[J]. *材料工程*, 2021, 49(1): 144-152.
- [17] YANG P, YANG S S, SHI Z N, et al. Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO₂-based transition metal mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 227-235.
- [18] TANG X F, LI Y G, HUANG X M, et al. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcinations temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(3/4): 265-273.
- [19] TANG X F, CHEN J L, HUANG X M, et al. Pt/MnO_x/CeO₂ catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81(1/2): 115-121.
- [20] ZHANG Y, CHEN M X, ZHANG Z X, et al. Simultaneously catalytic decomposition of formaldehyde and ozone over manganese cerium oxides at room temperature: Promotional effect of relative humidity on the MnCeO_x solid solution[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 323-333.
- [21] SEKINE Y, NISHIMURA A. Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(11): 2001-2007.
- [22] 陶涛, 肖瑶, 胡宇欣, 等. MnCeO_x/凹凸棒土催化剂的制备、表征及常温催化氧化性能[J]. *功能材料*, 2020, 12(51): 12001-12008.
- [23] WANG T, YAN X Q, ZHAO S S, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO₂ microspheres[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2014, 28(4): 359-366.
- [24] 黄琼, 白梦天, 任超, 等. Mn基金属氧化物催化剂常温催化氧化甲醛[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 103-111.
- [25] LI H J, QI G S, TAN A, et al. Low-temperature oxidation of ethanol over a Mn_{0.6}Ce_{0.4}O₂ mixed oxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(1/2): 54-61.
- [26] HUANG Q, YE J, SI H, et al. Differences of characteristics and performance with Bi³⁺ and Bi₂O₃ doping over TiO₂ for photocatalytic oxidation under visible light[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150: 1098-1110.
- [27] 朱立才, 袁中直, 李伟善. 现场紫外-可见吸收光谱研究电解二氧化锰的还原过程[J]. *电化学*, 2004, 10(2): 168-174.
- [28] CHEN B B, SHI C, CROKER M, et al. Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132-133: 245-255.
- [29] 庞光龙. MnO_x基催化剂上甲醛室温催化氧化反应的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [30] 朱杰, 孙月吟, 顾名扬, 等. TiO₂负载MnFeO_x催化剂的制备及常温催化氧化甲醛性能研究[J]. *功能材料*, 2022, 53(4): 4011-4019.

- [31] 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.
- [32] SUN D, WAGEH S, AL-GHAMDI A A, et al. Pt/C@MnO₂ Composite hierarchical hollow microspheres for catalytic formaldehyde decomposition at room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 301-308.
- [33] 李妍, 张珂, 蒋贞. 锐钛矿型TiO₂吸附甲醛影响因素的模拟与实验研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 207-210.
- [34] 段宝庆, 丁雅萍, 陈英文等. 铈基催化剂上CVOCs催化研究进展[J]. (责任编辑: 靳炜)
- [35] 张萍, 许丽, 王莉. 水热法合成二氧化钛纳米管的晶型与形貌控制的研究[J]. *当代化工*, 2018, 47(5): 893-896.
- [36] YUAN Z Y, SU B L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241(3): 173-183.
- [37] 赵红花, 马树平. 负载型TiO₂光催化降解含酚废水的研究[J]. *兰州理工大学学报*, 2007, 33(1): 74-78.
- [38] 朱杰. MnFeO_x氧化物催化剂常温催化氧化低浓度HCHO性能研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2022.

Catalytic oxidation of HCHO over Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x catalyst based on photocatalytic coupled catalytic oxidation at ambient temperature

ZHOU Jie¹, YU Xiaomeng¹, HUANG Qiong^{1,*}, SUN Yueyin¹, XU Lirui¹, WAN Qisheng¹, YANG Bo¹, TAO Tao²

1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technologies, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environmental Monitoring & Pollution Control, School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044 China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044 China

*Corresponding author, Huang Qiong, E-mail: hqhaixia@163.com

Abstract The common methods for removing indoor volatile organic compounds (VOCs) mainly included adsorption, low-temperature plasma, photocatalytic oxidation, catalytic oxidation at ambient temperature, etc. However, there are few research reports based on the combination of photocatalytic oxidation and catalytic oxidation at ambient temperature. In this paper, MnCeO_x were used as supports to catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature, and Bi³⁺-TiO₂ as the active component were utilized to photocatalytic performance under visible light. The effects of supporting, calcination temperature, preparation method and structure on the performance of formaldehyde (HCHO) oxidation were investigated, and their physicochemical properties were characterized by XRD, BET, SEM, TEM, UV-vis DRS and IR. The results exhibited that the apparent structural morphology, crystal type, particle size, pore, doping, absorption under visible light and water resistance provided the necessary conditions, and the potentially synergistic multiple effect of Bi³⁺-TiO₂ and MnCeO_x was the critical factor for improving the performance of Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x. Among them, 10.0% Bi³⁺-TiO₂/MnCeO_x (550 °C) prepared by the impregnation method exhibited the highest activity and stability, and the degradation rate was as high as 93.4% at 48 h. Finally, the concentration of HCHO was lower than the indoor control standard (GB50325-2001). The synergistic effects are responsible for the enhanced indoor HCHO removing and it provides some reference for the research.

Keywords photo-catalytic oxidation; visible light; catalytic oxidation at ambient temperature; catalysts; formaldehyde