文章编号：1001-3555(2025)03-0225-08

研究论文

富含氧空位的超薄 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 固溶体纳米花氧化降解甲醛气体

杨宝林[1], 韩苗苗[2*], 赵振洵[1], 高嘉琦[1], 李 帆[1], 郑昕怡[1], 曹 容[1], 闫 刚[1*]

（1. 吉林建筑大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130118; 2. 吉林建筑科技学院 能源与环境工程学院, 吉林 长春 130114）

摘要: 本文采用共沉淀以及煅烧法制备了 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 固溶体纳米花催化剂, Mn 元素的引入有效提高了催化剂的表面氧空位浓度, 提高了其甲醛催化氧化性能. 对催化剂的结构、形貌、元素价态和氧空位等进行了表征和研究. 与 Co_3O_4 相比, Co_2MnO_4 表现出明显增强的甲醛催化氧化性能, 在 60 min 内甲醛的氧化分解率达到 71%.

关键词: 催化氧化; $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 固溶体; 甲醛降解; 氧空位

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2025.03.004

甲醛是一种严重的室内空气污染物, 有效去除甲醛对人类健康至关重要[1−3]. 目前, 常用的甲醛去除方法包括吸附[4]、生物降解[5]、催化氧化[6] 和光催化[7−11]. 然而, 吸附法存在吸附容量有限、易脱附和二次污染等问题[12]. 生物降解法存在操作温度高、成本高和效率低等缺点[13]. 光催化法存在可见光吸收利用率低、载流子易复合等问题[14]. 与之相比, 催化氧化技术因其环保和节能的特点被认为是最有前景的方法[15]. 贵金属 Pt 是甲醛催化氧化的最佳催化剂. 然而, 高昂的材料成本和资源稀缺严重阻碍了其商业应用. 开发可以替代 Pt 的廉价催化剂至关重要.

过渡金属尖晶石氧化物 (Co_3O_4), 具有环保、廉价和相对较好的催化性能, 在催化氧化领域引起了广泛关注[16]. Co_3O_4 已被广泛报道用于催化氧化挥发性有机化合物 VOC, 如甲醛、一氧化碳、甲烷、C_2H_4、C_3H_8 和甲苯[17]. 然而, Co_3O_4 通常在高温 (>100 ℃) 下对 VOC 表现出有效的催化氧化作用, 在低温下其性能较差, 这导致了明显的高能耗和高污染. 如何改性 Co_3O_4 使其在低温下具有高效的甲醛氧化性能仍然是一个挑战.

研究表明, 与单金属氧化物 Co_3O_4 相比, 在 Co-Mn 双金属固溶体氧化物中, 由于 Mn 元素的引入, 可以有效调节 Co_3O_4 电子结构、产生氧空位 (V_O)、提高氧化还原性能, 增强晶格氧迁移率, 从而提高其催化性能[18]. 当锰 (Mn) 原子引入到 Co_3O_4 的晶格中, Mn 取代 Co 原子并产生氧空位, 这有助于提高催化剂的甲醛氧化性能. 同时引入的杂原子会促进 Co_3O_4 产生更多的 V_O, 丰富的 V_O 对活化氧分子至关重要. 氧气被 V_O 的局部电子激活, 产生活性氧物种 (ROS), 这些 ROS 物种可以有效氧化分解甲醛[19].

本文通过共沉淀法和退火处理, 制备了双金属

收稿日期: 2025-02-24; **修回日期:** 2025-03-18.

基金项目: 吉林建筑大学 2024 年大学生创新创业训练计划资助项目 (Mn-Co_3O_4/炭黑纳米催化剂室温除甲醛研究, No. 202410191042); 吉林省教育厅科学研究项目 (移动床生物膜反应器处理农村生活污水的研究, No. JJKH20251677KJ); 吉林省科技厅自然科学基金 (No. 20210101138JC); 吉林省教育厅科学技术研究项目 (No. JJKH20220264KJ)[Jilin Jianzhu University 2024 Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program Funding Project (Research on Room Temperature Formaldehyde Removal with Mn-Co_3O_4/Carbon Black Nanocatalys, No. 202410191042); Jilin Provincial Department of Education (Study on the Treatment of Rural Domestic Wastewater with Mobile Bed Biofilm Reactor, No. JJKH20251677KJ); Natural Science Foundation of Science and Technology Department of Jilin Province (No. 20210101138JC); Science and Technology Research Project of Jilin Provincial Department of Education (No. JJKH20220264KJ)].

作者简介: 杨宝林 (2003−), 男, 本科生, 研究方向为光催化与环境污染治理研究, E-mail: 1660358925@qq.com [Yang Baolin (2003−), male, undergraduate, majoring in photocatalysis and environmental pollution control, E-mail: 1660358925@qq.com].

* 通信联系人, 韩苗苗 (1980−), 女, 教授, 研究方向为污水处理, E-mail: 723745263@qq.com; 闫刚 (1987−), 男, 副教授, 主要从事光催化与环境污染治理研究, E-mail: 744280221@qq.com [Han Miaomiao (1980−), female, professor, mainly engaged in the research of sewage treatment, E-mail: 723745263@qq.com; Yan Gang (1987−), male, associate professor, mainly engaged in research on photocatalysis and environmental pollution control, E-mail: 744280221@qq.com].

氧化物 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 固溶体纳米花催化剂. 表征结果表明, Mn 原子成功引入到 Co_3O_4 晶格中, Mn 引入后, V_O 浓度明显增加. $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 在低温下对甲醛氧化表现出显著改善的性能. 本研究揭示了表面氧空位在提高催化剂催化氧化活性方面的重要性, 为制备双金属固溶体氧化物催化剂提供了可能性.

1 实验方法

1.1 实验原料

$MnSO_4$, $CoSO_4$, Na_2CO_3, 分析纯, 试剂由麦克林试剂公司提供, 蒸馏水自制.

1.2 实验步骤

1.2.1 Co_3O_4 制备

在 60 ℃ 搅拌条件下, 将 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液缓慢逐滴加入到含有 50 mL 的 1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 $CoSO_4$ 溶液中, 保持溶液 pH 在 9.4~9.8, 溶液颜色逐渐变成紫色, 在 60 ℃ 下持续搅拌 1 h, 然后进行真空抽滤, 得到的产物为 $CoCO_3$, 反复水洗后, 在烘箱中烘干备用. 将烘干的 $CoCO_3$ 粉末放置于马弗炉中, 控制温度 300 ℃, 煅烧 2 h 得到 Co_3O_4.

1.2.2 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 制备

制备方法与 Co_3O_4 相同, 只是分别引入不同量的 $MnSO_4$, 控制 Co：Mn 物质的量分别为 2.7：0.3、2.3：0.7、2：1、1.7：1.3、1.3：1.7, 得到 5 个不同 Co/Mn 含量的 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 催化剂, 依次命名为 $Co_{2.7}Mn_{0.3}O_4$、$Co_{2.3}Mn_{0.7}O_4$、Co_2MnO_4、$Co_{1.7}Mn_{1.3}O_4$、$Co_{1.3}Mn_{1.7}O_4$.

1.2.3 酚试剂/硫酸高铁铵溶液

0.01 g 酚试剂加入到 5 mL 蒸馏水中, 搅拌下加入 950 mL 蒸馏水稀释即得到甲醛吸收液. 将 0.1 g 硫酸高铁铵加入到 10 mL (0.1 $mol\cdot L^{-1}$) 盐酸中, 得到硫酸高铁铵溶液.

1.3 催化剂表征

1.3.1 X 射线衍射 (XRD)

XRD 利用 Smartlab X 射线衍射仪, 使用 Cu-Kα 辐射源 (λ=0.154 056 nm) 测试. 加速电压为 30 kV, 发射电流为 30 mA, 扫描速度为 5 (°)$\cdot min^{-1}$.

1.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)

使用 JSM-4800F 扫描电子显微镜测试, 将粉末催化剂分散到乙醇中, 超声处理 30 min, 得到悬浊液, 将悬浊液滴于硅片上, 风干后粘贴到导电胶上测试.

1.3.3 透射电子显微镜 (TEM)

JSM-2100F 电子显微镜, 加速电压 200 kV, 将粉末催化剂分散到乙醇中, 超声 30 min, 得到悬浊液, 滴到铜网上, 干燥后表征.

1.3.4 X 射线光电子能谱 (XPS)

仪器型号 PHI Quantum ESCA, 使用 250-W Mg X 射线管的 Mg Kα 线作为辐射源, 能量为 1 253.6 eV, 16 mA, 12.5 kV, 工作压力低于 1×10^{-8} Pa. 使用软件包 (Multipak 6.0A) 分析 XPS 曲线的拟合.

1.3.5 固体紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS)

岛津公司的 UV-2600 紫外分光光度计, $BaSO_4$ 作为参比样品.

1.4 催化性能测试

催化降解甲醛实验在鼎式反应釜 (中教金源) 中进行, 恒定温度 50 ℃, 相对湿度 80%, 将 100 mg 催化剂粉末平铺在玻璃皿底部, 将 20 μL 的 37% 福尔马林溶液加入小瓶中, 密封反应釜, 采用红外灯照射促进甲醛气体的充分挥发, 间隔 10 min 利用注射器抽取混合气体, 注入到含有酚试剂/硫酸高铁铵溶液的试剂瓶中, 在 40 ℃ 下加热显色, 使用分光光度计测试降解率[20−21].

2 结果讨论

催化剂的 XRD 结果如图 1 所示, Co_3O_4 的衍射峰出现在 31.3°、36.9°、38.6°、44.9°、55.7°、59.5°和 65.3°, 分别对应 Co_3O_4 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面 (JCPDS No. 76-1802). 5 个固溶体样品的 XRD 曲线与纯 Co_3O_4 相似, 没有观察到 Mn-O 化物衍射峰的出现, 然而, 随着 Mn 含量的增加, 位于 36.9°的衍射峰略微向较低的衍射角移动, 从 36.9°略微减小到 36.5°, 这意味着晶面间距增大, 这可能是由晶格中的 Co 原子被较大的 Mn 原子替代所造成的.

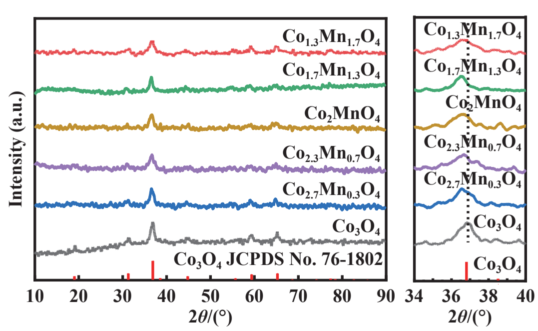

图 1 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of $Co_{3-x}Mn_xO_4$

Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 的 SEM 图像如图 2(a, b) 所示, Mn 引入前后催化剂都是由纳米片堆积形成的三维花状结构, Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 纳米片的厚度分别为 50 和 5 nm, Co_2MnO_4 纳米片厚度远远小于 Co_3O_4, 这可能是因为 Mn 引入后抑制了纳米片的进一步生长, 这有利于充分暴露活性位点并且提高比表面积, 提升催化性能. Co_2MnO_4 的 TEM 图像显示, 催化剂由纳米片构成, 这与 SEM 结果一致 (图 2(c)). 图 2(d) 显示, 晶面间距为 0.24 和 0.46 nm 的晶格条纹分别对应 Co_2MnO_4 的 (311) 和 (111) 晶面, 这与 XRD 结果一致.

XPS 光谱全谱如图 3(a) 所示, 在 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 样品中都可以观察到 Co 和 O 的信号峰, 而在 Co_2MnO_4 观察到 Mn 信号峰, 在 Co_2MnO_4 样品中, Co 2*p* 和 O 1*s* 的结合能与 Co_3O_4 相比, 分别向低结合能方向移动了 0.8 和 1.2 eV, 这说明 Co 和 O 原子周围的电子密度在 Mn 掺杂后有所增加. Co 2*p* 光谱如图 3(b) 所示, 在 779.5 和 781.3 eV 的结合能分别归属于 Co^{3+}和 Co^{2+}特征峰. 在 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 样品中, 根据积分面积计算出 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 中 Co^{2+}/Co^{3+}比值分别为 1.80 和 2.62,

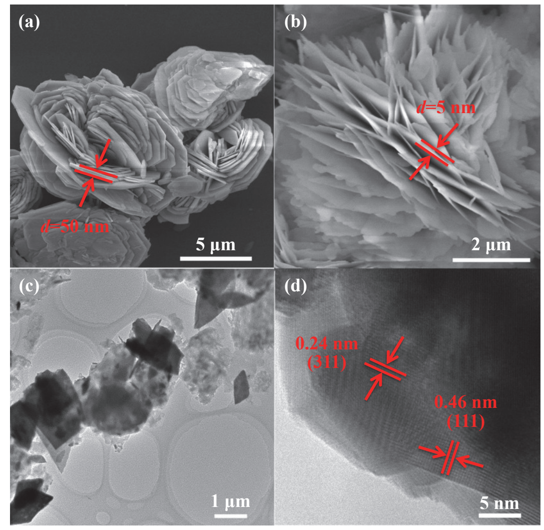

图 2 SEM 图像 (a) Co_3O_4; (b) Co_2MnO_4; (c, d) Co_2MnO_4 的 TEM 图像

Fig.2 SEM image (a) Co_3O_4; (b) Co_2MnO_4; TEM image of (c, d) Co_2MnO_4

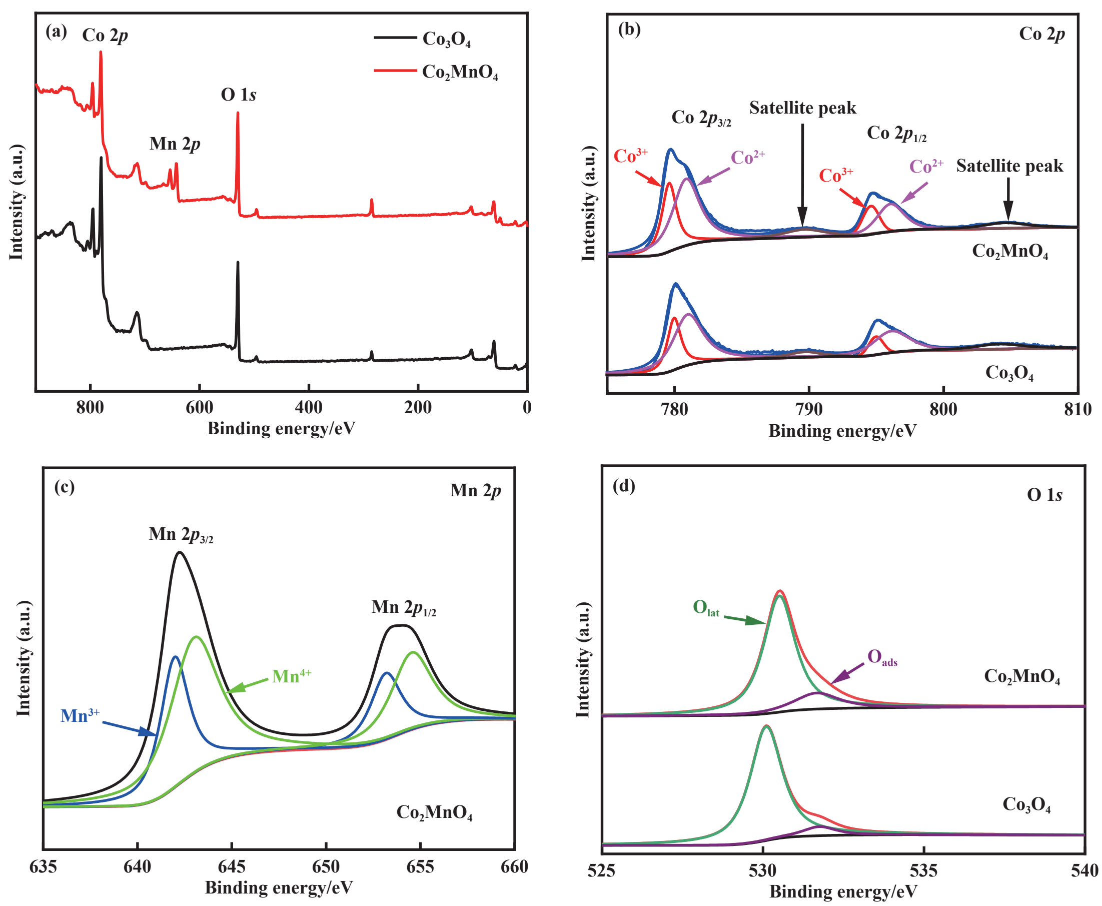

图 3 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 的 (a) XPS 全谱, (b) Co 2*p*, (c) Co_2MnO_4 的 Mn 2*p*, (d) Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 的 O 1*s* 图谱

Fig.3 (a) XPS survey spectra, (b) Co 2*p*, (c) Mn 2*p* of Co_2MnO_4, (d) O 1*s* spectra of Co_3O_4 and Co_2MnO_4

Co_2MnO_4 中 Co^{2+}含量更高, 这意味着在 Co_2MnO_4 中需要额外增加氧空位浓度以保持催化剂的电中性, 即 Co_2MnO_4 具有更多的氧空位. Mn 2*p* 光谱如图 3(c) 所示, 在 641.9 和 643.1 eV 处的结合能归属于 Mn^{3+}和 Mn^{4+}特征峰. Co_2MnO_4 中含有 34.8% 的 Mn^{3+}物种, 如此高含量的 Mn^{3+}能够提供丰富的 V_O, 这有利于提高甲醛的催化氧化活性 (反应式 1)[22]. 表面氧空位含量随着催化剂中 Mn^{3+}物种的增加而提高. O 1*s* 光谱如图 3(d) 所示, 出现在 530.1 和 531.8 eV 的特征峰分别与晶格氧物种 (O_{lat}) 和表面吸附氧物种 (O_{ads}) 有关. 与 O_{lat} 物种相比, O_{ads} 物种具有更高的流动性和反应性, 使其在催化氧化反应中表现出更高的催化性能, 从而增强了它们对甲醛氧化的催化活性. O_{ads} 物种的相对浓度比如图 3(d) 和表 1 所示, Co_2MnO_4 中 O_{ads} 物种所占的百分比为 42.2%, 这明显高于 Co_3O_4 (15.1%), 这得益于表面上更多的氧空位[23].

$$4Mn^{4+} + O^{2-} \rightarrow 4Mn^{4+} + \frac{2e^-}{V_O} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow$$
$$2Mn^{4+} + 2Mn^{3+} + V_O + \frac{1}{2}O_2 \qquad (1)$$

催化剂的 BET 比表面积如图 4 和表 1 所示, Co_3O_4 的比表面积为 63.8m^2·g^{-1}, Co_2MnO_4 的比表面积为 91.0 m^2·g^{-1} 明显高于 Co_3O_4, 这是因为 Mn 引入抑制了纳米片的进一步生长, 这与 SEM 结果一致, Co_2MnO_4 纳米片的厚度更薄[24]. 这是因为当 Mn 离子取代了晶格中的 Co 离子, 由于离子半径的差异导致晶体结构变形, 晶体的持续生长受到影响.

表 1 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 的表面组成 (原子比) 和 BET 结果

Table 1 Surface composition (atomic ratio) and BET results of Co_3O_4 and Co_2MnO_4

Catalyst	$S_{BET}/(m^2·g^{-1})$	Co^{2+}/Co^{3+}	Mn^{4+}/Mn^{3+}	O_{ads}/O_{latt}
Co_3O_4	63.8	64.2/35.8	–	15.1/84.9
Co_2MnO_4	91.0	72.5/27.5	65.2/34.8	42.2/57.8

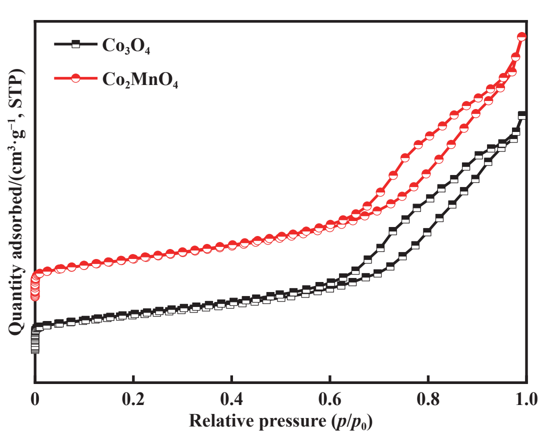

图 4 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 的比表面积

Fig.4 Specific surface area of Co_3O_4 and Co_2MnO_4

甲醛催化氧化结果如图 5(a) 所示, 掺杂 Mn 元素的 5 个样品 ($Co_{3-x}Mn_xO_4$) 都显示出比单一 Co_3O_4 更高的催化活性. 随着 Mn 含量的增加, 催化活性逐渐提高, Co_2MnO_4 具有最高的甲醛氧化率, 在 60 min 内达到 71%, 随着 Mn 含量的进一步增加, 催化活性逐渐降低. Co_2MnO_4 具有最高的催化氧化性能, 可能因为 Mn 离子引入到 Co_3O_4 晶格中, 有效提高了催化剂的氧化还原性能, 并且增强了晶格氧的迁移率, 从而导致氧空位浓度增加. 氧空位可以提高催化剂的氧化还原性, 促进 Co^{3+}/Co^{2+}和 Mn^{4+}/Mn^{3+}的氧化还原, 提高活性氧的流动性. Co^{3+}/Co^{2+}和 Mn^{4+}/Mn^{3+} 以及 O/V_O 氧化还原的协同作用能加速甲醛氧化过程中的氧转移. 准一阶动力学曲线如图 5(b) 所示, Co_2MnO_4 的反应速率常数 (*k*) 为 0.025 7 min^{-1}, Co_3O_4 的反应速率常数为 0.008 29 min^{-1}, Co_2MnO_4 的反应速率常数是 Co_3O_4 的 3.1 倍. 催化剂的循环稳定性测试结果如图 5(c) 所示, 经过三次重复实验, Co_2MnO_4 催化剂对甲醛的降解率仅降低了约 2%, 表明 Co_2MnO_4 具有良好的催化氧化稳定性.

空气中的水分子对甲醛催化氧化反应有显著影响. 因此, 进一步探究了相对湿度 (RH) 对甲醛催化氧化的影响. 如图 5(d) 所示, 随着相对湿度的增加, 甲醛的降解速率随之提高. 当相对湿度为 80% 时, 氧化率达到最大, 当湿度进一步增加到 98% 时, 氧化率反而降低. 这个结果表明, 水分子对 Co_2MnO_4 的甲醛催化氧化性能有双重影响. 在低相对湿度下, 水分子被催化剂表面的氧空位活化并且进一步发生解离, 产生活性氧基团 (羟基), 这有助于氧气的吸附和转移. 当相对湿度过高时, 多余的水分子会与甲醛分子竞争催化剂表面的吸附位点, 造成甲醛分子在催化剂表面吸附量减少, 从而降低活性. 周转频率 TOF (Turnover Frequency) 计算给出了催化剂表面活性位点数量和催化剂固有活性的概念. 周转频率 (TOF, s^{-1}) 根据以下方程式 (2) 计算得出:

$$TOF = n_{HCHO}/(t \times n_{cat}) \qquad (2)$$

式中 n_{HCHO} 是转化的 HCHO 的量 (mol), n_{cat} 是从 XPS 数据中得出的表面活性原子 (Co^{2+}和 Mn^{3+}) 数量 (与氧空位浓度有关), *t* 是时间. 表 2 是计算出的 TOF 值, Co_2MnO_4 催化剂的 TOF 为 2.9×10^{-2} s^{-1},

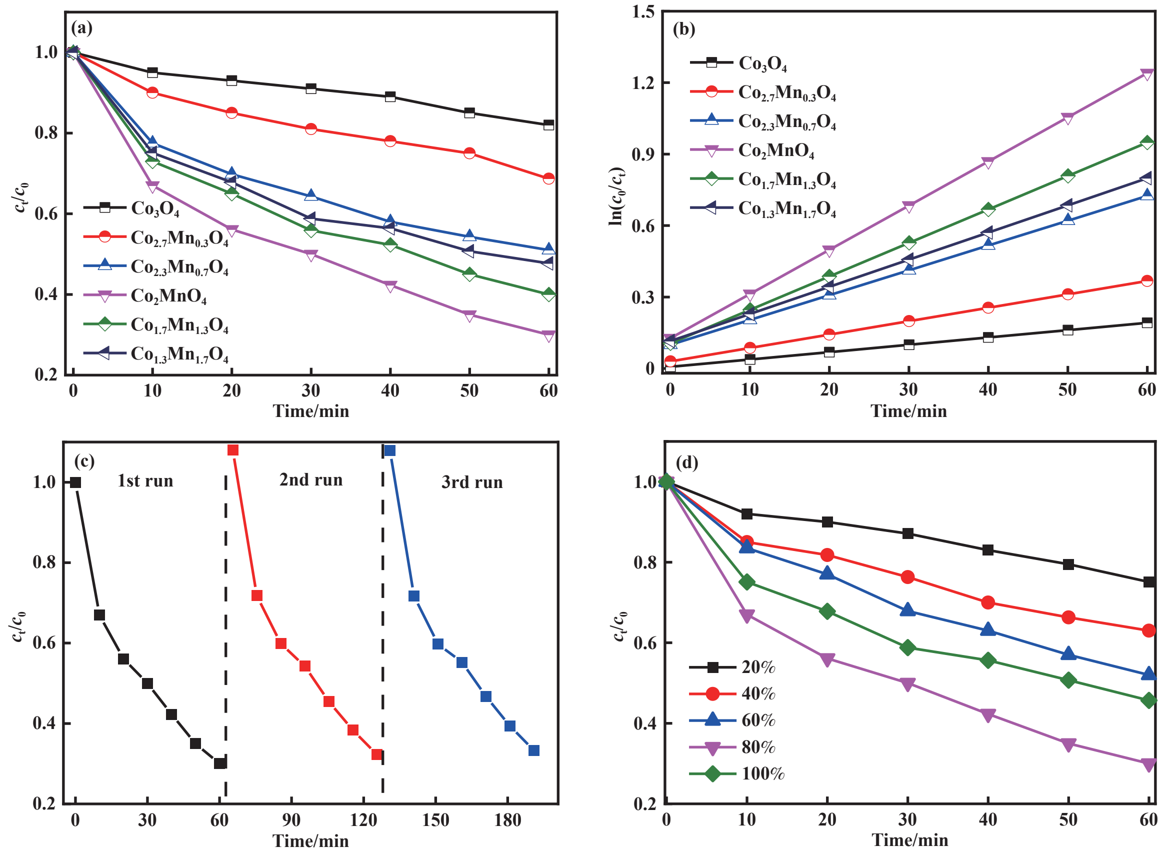

图 5 Co_3O_4 和 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 的 (a) 甲醛催化氧化性能; (b) 准一阶动力学曲线; (c) Co_2MnO_4 的甲醛催化氧化循环稳定性; (d) 相对湿度对于 Co_2MnO_4 催化甲醛氧化性能的影响

Fig.5 (a) Formaldehyde catalytic oxidation performance of Co_3O_4 and $Co_{3-x}Mn_xO_4$; (b) Quasi first-order dynamic curve; (c) The cyclic stability of formaldehyde catalytic oxidation of Co_2MnO_4; (d) The effect of relative humidity on the catalytic performance of Co_2MnO_4 for formaldehyde oxidation

表 2 各种文献报道的 HCHO 催化氧化效率对比

Table 2 Comparison of HCHO catalytic oxidation efficiency reported in various literature

Catalyst	c(HCHO)/(mg·m^{-3})	T/℃	η(HCHO)/%	TOF/s^{-1}	Ref.
Co_2MnO_4	25	50	71	2.9×10^{-2}	This work
Pd/TiO_2-300R	175	125	85	1.8×10^{-3}	[25]
1%Pt/TiO_2	45	25	47	2.7×10^{-3}	[26]
3.4%K-1%Pd/TiO_2	687.5	25	60	4.1×10^{-2}	[27]
K-Ag/Co_3O_4	125	60	55	2.2×10^{-1}	[28]

Co_2MnO_4 催化剂显示出与报道的贵金属相当的 TOF 值, 表明其具有较高的固有活性.

催化剂的还原性利用氢气程序升温还原 (H_2-TPR) 测定, 如图 6(a) 所示. Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 都包含 2 个还原峰, 低温区 (~260 ℃) 附近的还原峰归属于 Co^{3+}-Co^{2+}和 Mn^{4+}-Mn^{3+}, 高温区 (~450 ℃) 附近的还原峰归属于 Co^{2+}-Co^0. 与 Co_3O_4 相比, Co_2MnO_4 的两个还原峰都明显向低温方向移动, 这表明催化剂表面存在丰富的氧空位, V_O 可以提高催化剂的还原性, 促进 Co^{3+}/Co^{2+}和 Mn^{4+}/Mn^{3+}的还原, 提高氧气的流动性. Co^{3+}/Co^{2+}、Mn^{4+}/Mn^{3+}和 O/V_O 氧化还原的协同作用加速了甲醛氧化过程中的氧转移[29].

ROS 活性物种类型及其迁移能力利用氧气程序升温脱附 (O_2-TPD) 测定, 如图 6(b) 所示, 在大约 200 ℃ 的脱附峰归属于分子吸附态氧分子 O_2, 在大约 320℃ 的脱附峰归属于表面化学吸附态 O 物种.

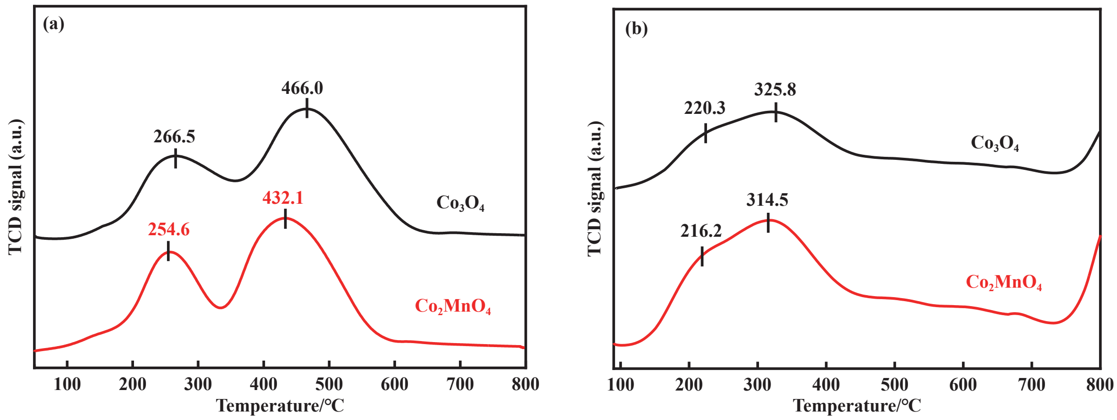

图 6 Co_3O_4 和 Co_2MnO_4 的 (a) H_2-TPR 和 (b) O_2-TPD

Fig.6 (a) H_2-TPR and (b) O_2-TPD of Co_3O_4 and Co_2MnO_4

这些表面活性氧 (ROS) 物种都能够有效促进甲醛的催化氧化反应. 700 ℃ 以上的脱附峰归属于催化剂晶格氧分解释放. 与 Co_3O_4 相比, Co_2MnO_4 的 O_2 脱附峰和表面化学吸附氧脱附峰明显向低温度方向移动, 并且其峰强度更高, 这说明 Co_2MnO_4 中的 ROS 物种的反应活性更高, 而且在 Co_2MnO_4 中存在更多的表面氧空位. 表面丰富的氧空位能够促进催化剂产生更多的活性 ROS 物种, O_2 能够在催化剂表面被快速活化, 从而提供更多的 ROS 物种, 极大地提高了甲醛的催化氧化性能[30].

甲醛催化氧化机理如图 7 所示, Co^{3+}/Co^{2+}, Mn^{4+}/Mn^{3+}和 O_{ads}/V_O 的快速转换有效加速了 ROS 的迁移. Mn 原子的引入以及过渡金属可变的多价态 (Co^{3+}/Co^{2+} 和 Mn^{4+}/Mn^{3+}), 造成催化剂中产生丰富的氧空位, 氧空位有效活化 O_2 分子形成 ROS 活性物种 (O^-, O_2^-, −OH), O_2 分子被氧空位分解为 O^-和O_2^-活性物种 ($O_2 + V_O \rightarrow O^- + O_2^-$). H_2O 分子与O_2^-反应产生羟基自由基−OH ($O_2^- + H_2O \rightarrow 2$−OH), −OH 自由基可以将高价态的 Co^{3+}/Mn^{4+}转换为低价态, 从而实现催化剂的再生. 此外, 表面氧空位能降低 O_2 分子的化学吸附能, 同时表面氧空位的离域电子转移给 O_2 分子, 促进 O_2 分子转化为 ROS 物种.

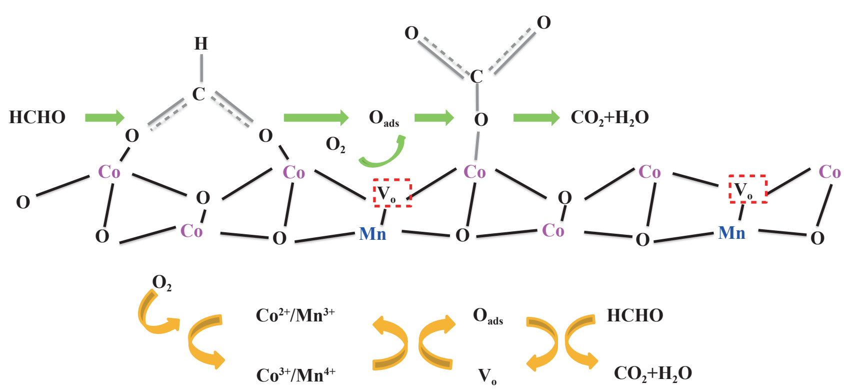

图 7 Co_2MnO_4 的甲醛催化氧化机理

Fig.7 Mechanism of formaldehyde catalytic oxidation of Co_2MnO_4

3 结论

我们制备了一系列双金属超薄 $Co_{3-x}Mn_xO_4$ 固溶体氧化物纳米花催化剂, 采用多种表征手段对催化剂表面的氧空位进行表征, 催化剂表面丰富的氧空位可以充分吸附 ROS 活性物种, 极大地提高甲醛催化氧化性能. Co_2MnO_4 具有最高的甲醛氧化性能, 在 60 min 内氧化分解率达到 71%. 本研究为设计和制备高效稳定的非贵金属甲醛氧化催化剂提供了灵感, 有利于过渡金属氧化物催化剂在高效去除甲醛方面的应用和发展.

参考文献:

[1] Ai Z H, Lee S C, Huang Y, *et al*. Photocatalytic removal of NO and HCHO over nanocrystalline

Zn_2SnO_4 microcubes for indoor air purification[J]. *J Hazard Mater*, 2010, **179**(1-3): 141−150.

[2] 钱震, 童熙, 安国芳, 等. $BiVO_4$-TiO_2 光催化剂的超声辅助合成及其可见光性能 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, **38**(6): 567−577. [Qian Z, Tong X, An G F, *et al*. $BiVO_4$-TiO_2 synthesized by ultrasound assisted mixing for photocatalytic oxidation under visible light[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 567−577.]

[3] 彭江伟, 江卓婷, 姜奎兵, 等. Z-机制 g-C_3N_4/Bi/BiOBr 异质结光催化剂制备及其可见光降解甲醛气体研究 [J]. 分子催化, 2023, **37**(1): 53−62. [Peng J W, Jiang Z T, Jiang K B, *et al*. Preparation of Z-scheme g-C_3N_4/Bi/BiOBr heterojunction photocatalyst and its visible light degradation of formaldehyde gas[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(1): 53−62.]

[4] Lin F, Zhu G Q, Shen Y N, *et al*. Study on the modified montmorillonite for adsorbing formaldehyde[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **356**: 150−156.

[5] Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O_3/MgO/H_2O_2 process integrated with the biological treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **171**(1-3): 907−913.

[6] Zhang C B, Liu F D, Zhai Y P, *et al*. Alkali - metal - promoted Pt/TiO_2 opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, **51**(38): 9628−9632.

[7] Kong L R, Li X X, Song P, *et al*. Porous graphitic carbon nitride nanosheets for photocatalytic degradation of formaldehyde gas[J]. *Chem Phys Lett*, 2021, **762**: 138132.

[8] 袁利静, 赵坤峰, 宋金, 等. A 位钡掺杂钙钛矿型 $LaCoO_3$ 光催化剂制备及其光催化降解苯酚性能 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, **38**(6): 510−520. [Yuan L J, Zhao K F, Song J, *et al*. Synthesis of A-position Ba-doped perovskite $LaCoO_3$ and performance of photocatalytic phenol degradation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 510−520.]

[9] 张霞, 要丹妮, 张灏昱, 等. TiO_2@C/g-C_3N_4 的制备及其光催化降解四环素 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, **38**(4): 342−351. [Zhang X, Yao D N, Zhang H Y, *et al*. Construction of TiO_2@C/g-C_3N_4 and its photocatalytic degradation performance of tetracycline[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 342−351.]

[10] 李静, 李全胜. 二维复合光催化剂的合成及其性能研究 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, **38**(2): 99−103. [Li J, Li Q S. Synthesis and properties of two-dimensional composite photocatalyst[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(2): 99−103.]

[11] 王潇潇, 郭世龙, 牛紫嫣, 等. $LaCoO_3$ 钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解酸性品红和碱性品红的研究 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, **38**(1): 71−80. [Wang X X, Guo S L, Niu Z Y, *et al*. Preparation of $LaCoO_3$ perovskite catalyst and its photocatalytic degradation of acid fuchsin and basic fuchsin[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(1): 71−80.]

[12] Zhu X F, Cheng B, Yu J G, *et al*. Halogen poisoning effect of Pt-TiO_2 for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **364**: 808−814.

[13] Li X, Qian X R, An X H, *et al*. Preparation of a novel composite comprising biochar skeleton and “chrysanthemum” g-C_3N_4 for enhanced visible light photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **487**: 1262−1270.

[14] Miao L, Wang J L, Zhang P Y. Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **466**: 441−453.

[15] Ye J W, Yu Y, Fan J J, *et al*. Room-temperature formaldehyde catalytic decomposition[J]. *Environ Sci-Nano*, 2020, **7**(12): 3655−3709.

[16] Wang Z, Wang W Z, Zhang L, *et al*. Surface oxygen vacancies on Co_3O_4 mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(11): 3845−3853.

[17] Yan G, Du X J, Guo X W, *et al*. $NaBH_4$ reduced Mn-doped cobalt tetroxide R-$Mn_xCo_{3-x}O_4$ catalysts with plentiful oxygen vacancies for HCHO oxidation at low temperature[J]. *New J Chem*, 2024, **48**(18): 8314−8323.

[18] Deng J L, Song W Y, Chen L L, *et al*. The effect of oxygen vacancies and water on HCHO catalytic oxidation over Co_3O_4 catalyst: A combination of density functional theory and microkinetic study[J]. *Chem Eng J*, 2019, **355**: 540−550.

[19] de Rivas B, López-Fonseca R, Jiménez-González C, *et al*. Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co_3O_4 for gas-phase chlorinated VOC abatement[J]. *J Catal*, 2011, **281**(1): 88−97.

[20] Yan G, Zhou L J, Yang B L, *et al*. Ternary Ag/BiOBr/rGO nanoflower composite as a high-efficiency photocatalyst for formaldehyde and rhodamine B degradation[J]. *New J Chem*, 2023, **47**(26): 12248−12258.

[21] Yan G, He R H, Cao X Z, *et al*. Study on photocatalytic degradation of formaldehyde and rhodamine b by

BiOI@Carbon sphere core–shell nanostructures composite photocatalyst[J]. *Inorg Chem Commun*, 2024, **164**: 112410.

[22] Lu W H, Chen J, Kong L S, *et al*. Oxygen vacancies modulation Mn_3O_4 nanozyme with enhanced oxidase-mimicking performance for L-cysteine detection[J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2021, **333**: 129560.

[23] Zha K W, Sun W J, Huang Z, *et al*. Insights into high-performance monolith catalysts of Co_3O_4 nanowires grown on nickel foam with abundant oxygen vacancies for formaldehyde oxidation[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(20): 12127−12138.

[24] Zhu L, Wang J L, Rong S P, *et al*. Cerium modified birnessite-type MnO_2 for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **211**: 212−221.

[25] Li Y B, Zhang C B, Ma J Z, *et al*. High temperature reduction dramatically promotes Pd/TiO_2 catalyst for ambient formaldehyde oxidation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **217**: 560−569.

[26] Kim S S, Park, K H, Hong S C. A study on HCHO oxidation characteristics at room temperature using a Pt/TiO_2 catalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2011, **398**(1/2): 96−103.

[27] Li Y B, Zhang C B, He H, *et al*. Influence of alkali metals on Pd/TiO_2 catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(7): 2289−2295.

[28] Bai B Y, Li J H. Positive effects of K^+ ions on three-dimensional mesoporous Ag/Co_3O_4 catalyst for HCHO oxidation[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(8): 2753−2762.

[29] Lou Y, Ma J, Cao X M, *et al*. Promoting effects of In_2O_3 on Co_3O_4 for CO oxidation: Tuning O_2 activation and CO adsorption strength simultaneously[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(11): 4143−4152.

[30] Liotta L F, Wu H, Pantaleo G, *et al*. Co_3O_4 nanocrystals and Co_3O_4–MO_x binary oxides for CO, CH_4 and VOC oxidation at low temperatures: A review[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(12): 3085−3102.

Ultra Thin $Co_{3-x}Mn_xO_4$ Solid Solution Nanoflowers Rich in Oxygen Vacancies for Oxidative Degradation of Formaldehyde Gas

YANG Baolin[1], HAN Miaomiao[2*], ZHAO Zhenxun[1], GAO Jiaqi[1], LI Fan[1], ZHENG Xinyi[1], CAO Rong[1], YAN Gang[1*]

(1. School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun, 130118, China; 2. School of Energy and Environmental Engineering, Jilin University of Architecture and Technology, Changchun 130114, China)

Abstract: This article uses co-precipitation and calcination methods to prepare $Co_{3-x}Mn_xO_4$ solid solution nanoflower catalysts. The introduction of Mn element effectively increases the surface oxygen vacancy concentration of the catalyst and improves its formaldehyde catalytic oxidation performance. The structure, morphology, elemental valence states, and oxygen vacancies of the catalyst are characterized and studied. Compared with Co_3O_4, Co_2MnO_4 exhibits significantly higher catalytic oxidation performance for formaldehyde, with a decomposition rate of 71% within 60 min.

Key words: catalytic oxidation; $Co_{3-x}Mn_xO_4$ solid solution; formaldehyde degradation; oxygen vacancies