



移动扫码阅读

陈晓, 胡中恒, 周昌程, 等. 臭氧常温分解锰基氧化物催化剂抗水性研究进展 [J]. 能源环境保护, 2022, 36(4): 11-21.

CHEN Xiao, HU Zhongheng, ZHOU Changcheng, et al. Progress in research of water resistance of manganese-based oxide catalysts for ozone decomposition at normal ambient temperature [J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(4): 11-21.

臭氧常温分解锰基氧化物催化剂抗水性研究进展

陈晓^{1,2}, 胡中恒¹, 周昌程¹, 周瑛¹, 胡丹³, 柯权力¹, 卢晗锋^{1,*}

(1. 浙江工业大学 化学工程学院 浙江 杭州 310014; 2. 金华职业技术学院 浙江 金华 321000; 3. 杭州市生态环境局临安分局 浙江 杭州 311300)

摘要: 过渡金属氧化物 MnO_x 因优异的活性和低廉的价格被广泛应用于臭氧的催化分解。为了开发能在高湿度环境下长期稳定工作的锰基氧化物催化剂,总结了臭氧在锰基氧化物催化剂上湿气流中分解机理与催化剂失活机理,概括了可提升锰基氧化物催化剂抗水性的技术手段。针对未来应用需求,建议开发耐湿性能优异且环境友好的臭氧分解锰基氧化物催化剂。

关键词: 臭氧催化分解; 锰基氧化物; 抗水性; 常温催化; 催化剂

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)06-0011-11

Progress in research of water resistance of manganese-based oxide catalysts for ozone decomposition at normal ambient temperature

CHEN Xiao^{1,2}, HU Zhongheng¹, ZHOU Changcheng¹, ZHOU Ying¹, HU Dan³, KE Quanli¹, LU Hanfeng^{1,*}

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Jinhua Polytechnic, Jinhua 321000, China; 3. Lin'an Branch of Hangzhou Ecological Environment Bureau, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Transition metal oxide MnO_x is widely used in catalytic decomposition of ozone because of its excellent activity and low price. In order to develop manganese-based oxide catalysts with stable catalysis capability in high humid condition for long time, the mechanism of ozone decomposition in humid air on manganese-based oxide catalysts was summarized, as well as the mechanism of deactivation of catalysts, the techniques to improve the water resistance of manganese-based oxide catalysts were concluded. In order to meet the future requirements of application, it was suggested to develop environmental-friendly manganese-based oxide catalysts for ozone decomposition with excellent water-resistance.

Key Words: Ozone catalytic decomposition; Manganese-based oxide; Water resistance; Catalysis at normal ambient temperature; Catalyst

0 引言

臭氧能保护地球上的生物免受紫外线辐

射^[1]。由于其出色的氧化能力,常被广泛用于水和空气的净化中^[2-4]。然而,处理水和空气的净化后的尾气中所残留的臭氧通常超过排放标准。不

收稿日期: 2022-01-23; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 国家自然科学基金(22078294, 22208300); 浙江省自然科学基金(LZ21E080001, LGF20E080018)

第一作者简介: 陈晓(1992—),男,浙江金华人,博士,主要研究方向为环境催化材料。E-mail: morningchenxiao@163.com

通讯作者简介: 卢晗锋(1977—),男,浙江东阳人,博士,教授,研究方向为大气污染物催化控制及其资源化利用。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

仅如此,某些设备,例如激光打印机、影印机或电子设备,也会产生一定浓度的臭氧^[5-7]。因此导致对流层中的臭氧成为了对人体健康有害的常见污染物^[8]。多项研究表明,室内臭氧可引发次级反应,这些反应的一些已知副产物包括甲醛、有机酸和超细颗粒^[5,9-11]。此外,当飞机在高海拔地区飞行时,机舱中的空气和平流层中含有高浓度臭氧的空气交换时会导致机舱内的乘客暴露在高臭氧浓度的环境中^[12-13]。而长期暴露在高浓度的臭氧环境下会对人体造成呼吸刺激(如咳嗽、呼吸急促)、胸痛、呼吸道炎症、气道组织损伤、肺功能下降、嗅觉减弱、眼睛刺激、头痛以及呼吸系统疾病和心血管问题的恶化等影响^[14-19]。另一方面,臭氧与光化学烟雾的形成有关^[20-23],对陆地植被和作物产量有一定危害。因此,从环境保护和人类健康的角度出发,研究消除臭氧的方法和材料具有重要意义。

迄今为止,学者们为消除气态臭氧已进行了大量的研究工作,包括热分解^[24]、电磁波辐射、光催化氧化^[17,25]、化学吸附^[26]和催化分解法^[27-30]。在各种技术中,催化分解由于低廉的能源成本、温和的操作条件及优异的处理效率,已被公认为常温去除气态臭氧的有效方法^[31]。臭氧分解催化剂的活性成分主要是贵金属(例如 Ag^[32-33]、Pd^[34-35]和 Au^[36])和过渡金属氧化物(例如 Mn^[37-38]、Fe^[39]、Cu^[40]、Co^[41]和 Ni^[42])。在各种过渡金属氧化物中,锰氧化物,尤其是 MnO₂表现出较好的催化活性^[43-45],但是,需要重点关注的是,现有的锰基氧化物催化剂稳定性较差,尤其是在相对湿度较高的情况下。分析原因是,一方面吸附在锰基氧化物催化剂上的水蒸气抑制了臭氧气体与催化剂表面上活性位点的接触^[46],另一方面,水蒸气还可能通过参与化学反应而使活性位点失活^[43,47-48]。锰基氧化物催化剂在潮湿条件下的严重失活限制了其广泛应用。因此,水中毒问题是目前锰基氧化物在臭氧分解催化剂工业应用上的技术瓶颈。虽然国内外有不少关于气态臭氧分解催化剂的综述^[49-52],但是关于锰基氧化物臭氧分解催化剂抗水性能的综合未见报道。本文主要介绍最近国内外对于锰基氧化物臭氧分解催化剂抗水性的研究进展,分析催化剂在水气环境中的失活机理,讨论合理有效提高锰基氧化物臭氧分解催化剂抗水性的技术手段,为相关领域研究工作者提供一定的参考。

1 锰基氧化物水中毒机理

臭氧分解催化剂在使用过程中面临的最大问题就是失活,除催化剂本身的性质外,许多外部条件也会对催化剂造成影响。在这些外部条件中,湿度的影响最大。因此,臭氧分解催化剂的抗水性问题是目前研究人员关注的重点。不同体系的催化剂水中毒机理也有所差异,关于目前相关学者对锰基臭氧分解催化剂水中毒机理的研究总结如下。

Einaga 团队发现^[53],负载在氧化铝上的锰氧化物在水蒸气环境中发生臭氧分解反应时会发生结构变化,Mn 被氧化成更高的氧化态,同时水会与 Mn 配位。实验还发现,将失活的催化剂在氧气流中进行热处理可以使其完全再生。Zhu 等^[46]提出了一种涉及水分子的臭氧分解反应的途径。如图 1 所示,由于竞争性吸附,表面氧空位将被水分子占据并形成表面羟基。在静电力和氢键的作用下,将形成一个六元环(状态 2),该环不稳定并随着 HO₃· 的释放转变为表面羟基(状态 3)。同时,表面羟基将与臭氧分子继续反应并形成五元环(状态 4)。五元环将随着 O₂ 的释放而转变为表面 HO₂⁻(状态 5)。表面 HO₂⁻与湿气流中的臭氧分子进一步反应形成·O₂(状态 6)。最后,·O₂将作为氧分子从表面释放出来,以实现表面氧空位的再生。反应路径为水分子在臭氧分解反应过

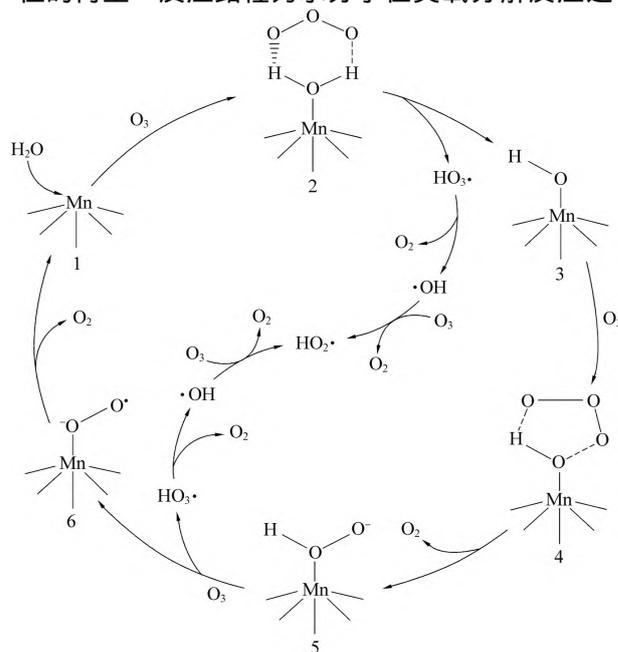


图 1 涉及水分子的臭氧分解反应路径^[54]

Fig.1 Ozonolysis reaction paths involving water molecule^[54]

程中的作用提供了新的视角。

Jia 等^[55]采用了原位拉曼光谱法观察了样品在湿气中的反应过程。当 MnO_2 样品暴露于潮湿的臭氧气流中时,与干燥气体相比,在 11 °C 原位拉曼谱图中 874 cm^{-1} 和 579 cm^{-1} 带之间的强度比 I_{874}/I_{579} 变得更弱。结果表明,水蒸气明显抑制了过氧化物的形成,并竞争性地占据了氧空位,从而阻碍了臭氧与氧空位之间的结合。一旦水与氧空位接触,就会分解成表面羟基。当氧空位被水分子或离解的表面羟基占据时,臭氧在氧空位上的吸附和分解受到抑制。同样,Bliek 等^[56]在 110~320 °C 的温度范围内,研究了水对氧化铝为载体的氧化锰催化剂的氨选择性氧化还原氨的影响。实验结果表明由于水气存在导致的活性降低可分为可逆的抑制和不可逆的失活。抑制作用是由水的分子吸附引起的。失活可能是由于水的解离吸附,导致形成了额外的表面羟基,这些羟基可在 250~500 °C 脱附,所以在 500 °C 热处理可以实现催化剂的再生。Li 课题组^[57]则通过交替使用干气和湿气的转换实验证明了在潮湿气氛下 MnO_x

的失活主要是由于水分子和臭氧分子的竞争吸附引起的(图 2)。湿度引起的失活作用通常是暂时的,可以通过除湿恢复。

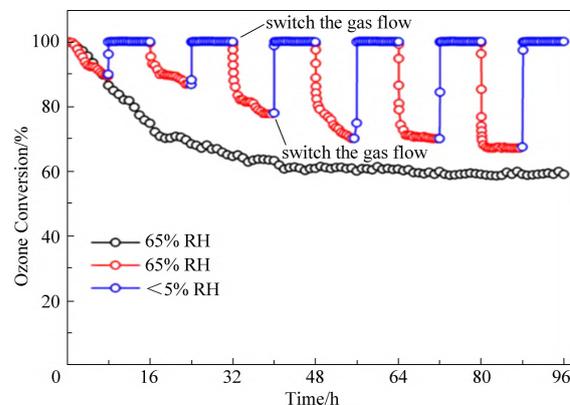


图 2 干湿气转换实验^[57]

Fig.2 Dry and wet gas conversion experiment^[57]

Zhang 团队^[58]同样发现了一种涉及催化剂表面羟基的催化剂水气失活机理,如图 3 所示。In-situ DRIFT 研究表明,气态氧与表面羟基反应形成表面吸附水,占据催化活性位点(即氧空位),导致催化剂失活。

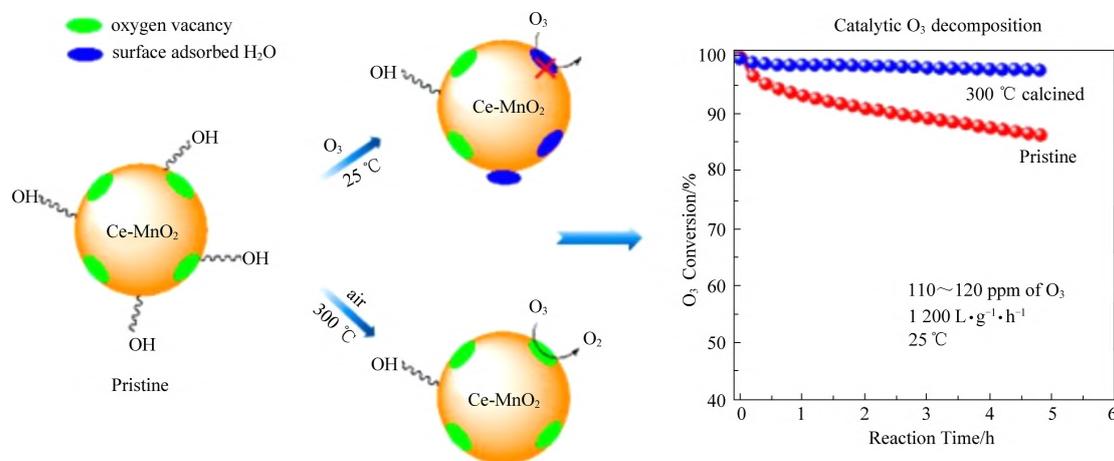


图 3 基于催化剂表面羟基的失活机理^[57]

Fig.3 The deactivation mechanism based on hydroxyl group on catalyst surface^[57]

为了进一步证实这一结论,将使用过的 $\text{Ce-MnO}_2(200)$ 样品在 200 °C 下再生,从测试结果图 4 可以看出,再生后的样品比新鲜样品具有更好的催化性能,由于 200 °C 处理可以去除催化剂表面吸附的水分子,由此可以证实这一假设。

2 锰基氧化物臭氧分解催化剂抗水性优化

2.1 添加助剂

复合金属氧化物催化剂可结合其他金属氧化

物和锰氧化物的优势,通过掺杂一种或几种不同的金属助剂来改性锰氧化物活性组分,不同的金属氧化物相互掺杂会影响锰基氧化物催化剂的催化性质,从而进一步改善催化性能和抗水性能。

Zhang 等^[59]通过添加钒酸盐的 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 之间的一步水热氧化还原反应,制备了一系列钒掺杂的 $\text{MnO}_2(\text{V-MnO}_2)$ 催化剂。研究发现,钒掺杂的 MnO_2 表现出较弱的结晶度,具有更大的比表面积,表面酸度增强以及 Mn 的氧化态更低等特点,并且暴露出高折射率的晶面。随着比表面积

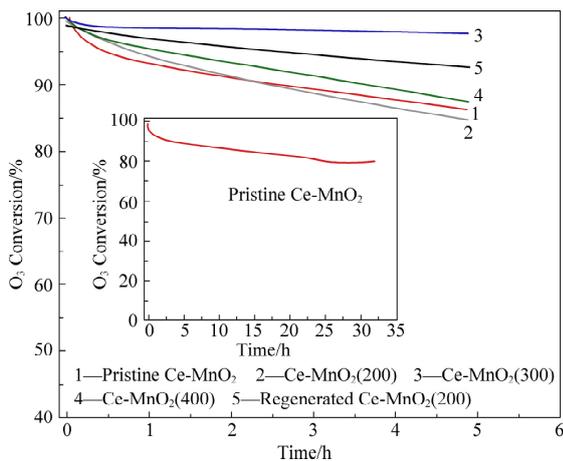


图4 Ce-MnO₂再生前后的性能对比^[58]

Fig.4 Performance comparison of Ce-MnO₂ before and after regeneration^[58]

的增大,氧空位的含量也随之增加,从而在潮湿条件下比未改性的 α -MnO₂具有更好的活性和稳定性。Chen等^[60]在氮气氛下通过热解乙酸锰和三聚氰胺的混合物,合成一系列碳层涂覆和非金属氮掺杂的锰氧化物催化剂。在高热解温度下观察到氮掺杂到氧化锰中,这导致催化剂表面上的氧空位密度增加。研究表明,MnO_x催化剂中含氧空位含量与臭氧分解活性成正相关。此外,管状MnO-Mn₂N_{0.86}@C-850催化剂的锰物种被碳层覆盖,这可以显著提高高湿条件下催化剂的耐水性。He团队^[56]通过在水热合成 γ -MnO₂的过程中添加Ce³⁺会引起一些 γ -MnO₂转化为 α -MnO₂,形成混合晶体,从而引入了更多的表面缺陷。XRD和HRTEM数据表明,与未掺杂的 γ -MnO₂相比,由Ce- γ -MnO₂形成的 α -MnO₂和 γ -MnO₂组成的混

合晶体的比表面积从74 m²/g增加到120 m²/g。有文献表明Ag物种与MnO_x的相互作用可以促进晶格缺陷和氧空位的形成,并提高MnO_x的还原能力和氧迁移率,有利于CO和VOC的催化氧化以及甲烷的催化燃烧和氧还原反应^[61-66]。据臭氧的分解机理,Ag-Mn催化剂的上述优点也有利于臭氧的分解反应。因此,Ma等^[33]采用不同的制备方法成功地将Ag引入到MnO_x中,发现了Ag-Mn催化剂上Ag的化学状态决定了催化剂的O₃分解活性并且探究了Ag的化学状态对催化剂臭氧分解性能的影响。Lu等^[67]通过浸渍法制备了Pd掺杂的Co-MnO_x/Al₂O₃催化剂,可显著改善原始Co-MnO_x/Al₂O₃催化剂的活性和稳定性。这是由于稳定的低价Mn相关氧空位(即活性位点)结合XRD、H₂-TPR、O₂-TPD、H₂O-TPD和XPS等技术手段验证了H₂O在催化剂表面的弱吸附。Zhang课题组^[55]通过一步水热法合成了铁改性的锰氧化物(Fe-MnO_x),发现将Fe³⁺引入MnO₂能提高Mn元素的分散性和氧空位含量,这不仅有利于形成更多的过氧化物,而且还可以抵抗水蒸气引起的失活。因此,与纯MnO₂相比,Fe-MnO_x在干燥和潮湿条件下的臭氧分解催化活性大大增强。此外,该文通过密度函数理论(DFT)计算证明,由于Fe-MnO_x的氧空位形成能更低,因此其表面更容易产生氧空位。

除此之外,学者们广泛研究了锰氧化物催化剂掺杂其它过渡金属助剂后的抗水性能,包括Cu^[68]、W^[69]、Ni^[70]、Co^[71]等不同助剂提高锰氧化物催化剂的抗水性能。表1总结了不同助剂对锰基臭氧分解催化剂抗水性能的提升。

表1 近期文献中用于改进锰基臭氧分解催化剂抗水性的助剂汇总

Table 1 Summary of auxiliaries used in recent literature to improve water resistance of manganese-based ozonolysis catalysts

催化剂(助剂)	制备方法	反应条件	臭氧转化率/%		参考文献	发表年份
			原始	改性后		
MnFe _{0.5} O ₄ (Fe)	水热法	O ₃ 浓度: 10 000 ppm 空速: 12 L/(g · h) 反应时间: 8 h 相对湿度: 90%	<30	90	[72]	2015
Ce _{0.04} (FeMn) _{0.96} (Fe, Ce)	溶胶凝胶法	O ₃ 浓度: 21 ppm 空速: 480 L/(g · h) 反应时间: 6.5 h 相对湿度: 65%	55	65	[73]	2020
W-MnO ₂ (W)	水热法	O ₃ 浓度: 120 ppm 空速: 660 L/(g · h) 反应时间: 4 h 相对湿度: 65%	10	50	[25]	2018
V-MnO ₂ (V)	水热法	O ₃ 浓度: 110 ppm 空速: 600 L/(g · h) 反应时间: 2.5 h 相对湿度: 55%	23	50	[59]	2019

续表

催化剂(助剂)	制备方法	反应条件		臭氧转化率/%		参考文献	发表年份
				原始	改性后		
Ce-OMS-2(Ce)	水热法	O ₃ 浓度: 40 ppm 空速: 600 000 h ⁻¹	反应时间: 6 h 相对湿度: 90%	10	90	[37]	2017
Ce-γ-MnO ₂ (Ce)	水热法	O ₃ 浓度: 40 ppm 空速: 840 L/(g·h)	反应时间: 6 h 相对湿度: 65%	38	96	[57]	2018
Ag-MnO _x (Ag)	共沉淀法	O ₃ 浓度: 40 ppm 空速: 840 000 h ⁻¹	反应时间: 6 h 相对湿度: 65%	6	81	[31]	2019
Co-β-MnO ₂ (Co)	共沉淀法	O ₃ 浓度: 15 ppm 空速: 600 L/(g·h)	反应时间: 12 h 相对湿度: 35%	60	75	[74]	2021
Pd-Co-MnO _x /Al ₂ O ₃ (Pd)	共沉淀法	O ₃ 浓度: 1 500 ppm 空速: 48 L/(g·h)	反应时间: 6 h 相对湿度: 50%	60	100	[62]	2019
Ce-MnO/ZSM-5(Ce)	浸渍焙烧法	O ₃ 浓度: 50 ppm 空速: 120 L/(g·h)	反应时间: 12 h 相对湿度: 50%	53	92	[101]	2021

2.2 控制晶体结构

纳米锰氧化物的晶貌结构和尺寸是影响其催化性能的重要因素之一^[74-75]。近些年来,锰氧化物催化剂的形貌对于其催化分解臭氧性能的影响一直是研究者们关注的焦点^[76-77]。MnO₂主要有晶相和非晶相两类^[78-80],晶相 MnO₂材料由八面体单元组成^[81],由角或边缘共享,从而导致形成各种隧道和层状结构^[81-83]。目前常用于催化研究的 6 种主要类型的晶体 MnO₂(α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂、 ϵ -MnO₂、 δ -MnO₂和 λ -MnO₂)可分为三类,分别是一维隧道结构,二维层状结构和三维网格结构。图 5 显示了各种类型的 MnO₂的晶体结构模型的示意图。 α -MnO₂、 β -MnO₂和 γ -MnO₂分别具有一维(1×1)(2×2)、(1×1)和(1×1)(1×2)隧道结构。 ϵ -MnO₂的结构与 γ -MnO₂相似,但锰晶格点高度无序,隧道形状不规则。 δ -MnO₂具有由八面体的公共面形成的二维层状结构。 λ -MnO₂是典型的尖晶石结构,具有三维(1×1)隧道结构。

Huang 课题组^[84]通过在氮气中煅烧乙酸锰,通过湿法浸渍法,制备了活性炭(AC)为载体的不同尺寸的 MnO 纳米颗粒,发现具有最大粒径的 MnO/AC900 也比具有较小粒径的 MnO/AC-300 和 MnO/AC-500 表现出更高的活性。这意味着粒径不是影响活性的唯一因素。粒度或活性位点以及表面氧种类均会影响催化性能^[85]。2016 年 Jia 等^[86]探究了 3 种不同隧道结构的 MnO₂催化分解臭氧性能的差异。测试结果表明 3 种晶体结构的 MnO₂对臭氧的分解活性排序为: α -MnO₂>

γ -MnO₂> β -MnO₂。通过表征得出,虽然在 β -MnO₂催化剂上的总反应速率最低,但相应的比表面反应速率却是 α -MnO₂和 γ -MnO₂催化剂的 3 倍左右,表明比表面积不是决定臭氧分解的唯一因素。Zhang 等^[77]通过水热法制备了 3 种不同形态(纳米纤维、纳米棒和纳米管)的 α -MnO₂纳米结构,并在 25 °C 下评估了 3 种 α -MnO₂催化剂对臭氧分解的催化活性。在空速为 880 L·g⁻¹·h⁻¹和相对湿度为 45%的条件下,3 种 α -MnO₂催化剂的臭氧转化率均随反应时间而降低。 α -MnO₂纳米纤维表现出相对稳定的性能,反应 90 min 时臭氧转化率超过 80%,对于 α -MnO₂纳米纤维和 α -MnO₂纳米管,臭氧转化率分别降至 60%和 50%以下。通过表征发现, α -MnO₂纳米纤维比表面积最大、平均 Mn 氧化态最低、表面吸附氧种类最多,在 45%的相对湿度下显示出最佳的臭氧分解活性和稳定性,发现催化活性与氧空位的量一致。

通常,无定形金属氧化物具有表面积大和表面吸附性能优异的优点^[87]。由于无定形金属氧化物催化剂表面原子的不饱和配位,导致表面存在大量缺陷,这些缺陷为催化反应提供了丰富的活性位点和氧空位^[88]。因为无定形氧化物具有丰富的活性位点和氧空位,现已有效地用于非均相催化,如加氢、CO 氧化、剧毒化合物的光催化氧化以及用于氧释放反应和光敏电极的电催化^[80,89]。Ji 等^[90]通过氧化还原反应制备了一种无定形氧化锰作为前驱体,分别在 300、500、700 °C 温度下煅烧,以调节结晶度和表面化学性

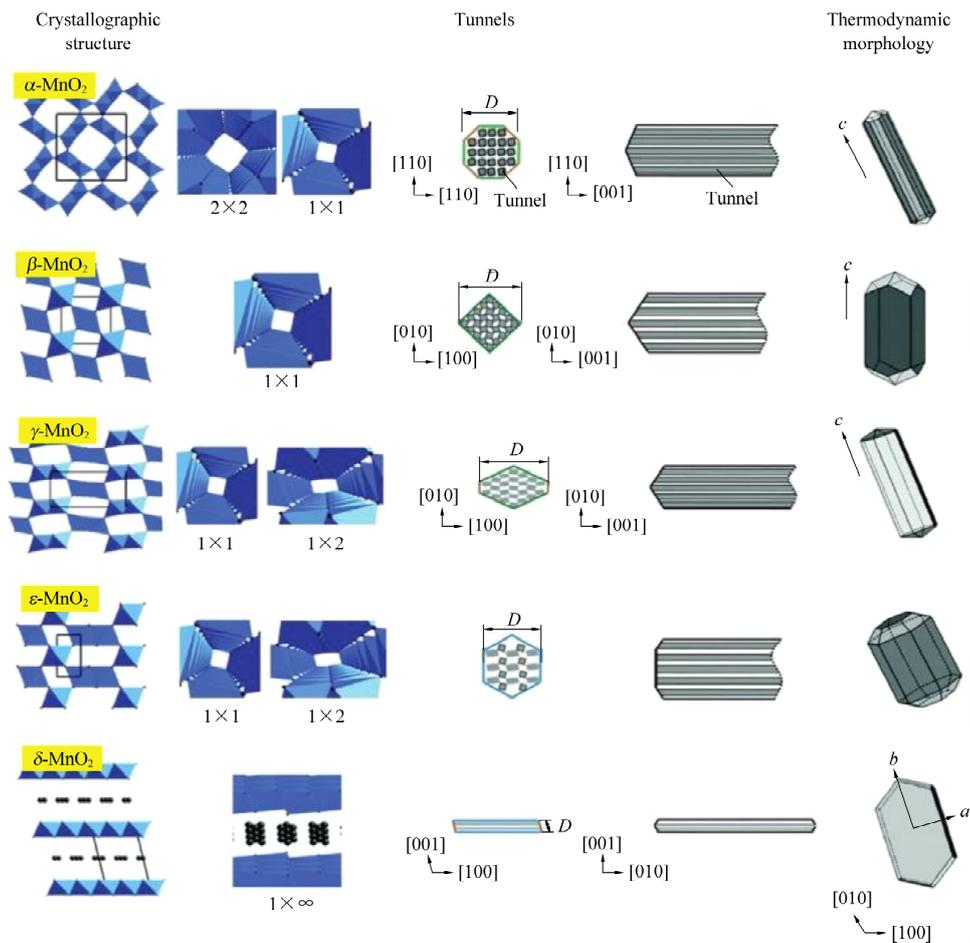


图 5 α -、 β -、 γ -、 ϵ -、 δ - MnO_2 的热力学形态和晶体学特征^[74]

Fig.5 Thermodynamic morphology and crystallographic characteristics of α - , β - , γ - , ϵ - and δ - MnO_2 ^[74]

质。实验结果表明 随着煅烧温度的升高 , 生成的 MnO_2 催化剂的结晶度越高。经过 BET 表征发现 , MnO_2 催化剂结晶度越高 , 其比表面积越小。图 6 显示了使用过的 MnO_2 和 MnO_2-300 样品的 $\text{O}1s$ XPS 图谱。

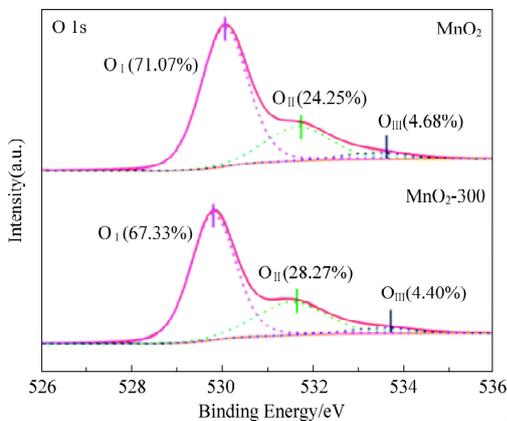


图 6 使用过的 MnO_2 和 MnO_2-300 $\text{O}1s$ XPS 图谱^[90]

Fig.6 $\text{O}1s$ XPS spectrum of used MnO_2 and MnO_2-300 ^[90]

图 6 中有 3 个峰 , 对应于 3 种类型的表面氧

物种: 晶格氧 (O_I)、表面吸附物种 (O_{II}) 和吸附分子水 (O_{III})。在使用过的 MnO_2 中检测到的 O_{III} (4.68%) 比在同样使用过的 MnO_2-300 (4.40%) 中检测到的要多。这表明更多的水分子吸附在未经煅烧的 MnO_2 表面。也证实了 MnO_2-300 催化剂具有更强的疏水性能。为了进一步探究在潮湿条件下未经煅烧的 MnO_2 催化剂是否会吸附更多的水分子这一结论 , Ji 等人通过 FTIR 对 MnO_2 和 MnO_2-300 催化剂进行了表征。结果表明 随着煅烧温度的升高 , 归属表面羟基振动带的强度降低 , 表明表面羟基的数量减少。

Zhu^[91] 通过将原始的 α - MnO_2 在 KOH 溶液中水热制备了具有可调 K^+ 浓度的 α - MnO_2 纳米纤维状催化剂。隧道中的高浓度 K^+ 会造成晶胞扩张并破坏电荷平衡 , 从而导致 Mn 的平均氧化态 (AOS) 降低 , 由此形成大量的氧空位。DFT 计算还证明 , 具有较高 K^+ 浓度的样品显示出较低的空位形成能。实验结果显示 在高空速 $540 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和相对湿度为 22% 的测试条件下 , 原始 α - MnO_2 和

KOH 水热处理后的 MnO_2 催化剂的臭氧转化率均会随反应时间的增加而降低。然而 经过 KOH 溶液水热处理后的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂表现出更优异的稳定性, 反应 10 h 时臭氧转化率依然超过 90%, 而原始的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂的转化率则下降至 30% 左右。

催化剂的物理化学性质、催化性能与其制备方法和制备条件有着重要的关联^[92-95]。Ma 等人^[96] 通过调节水热合成过程中的填充百分比以提高氧空位密度, 可以改善 Ce-OMS-2 催化剂的

性能。XPS 和 XAFS 表明, 增加填充百分比可以降低 Mn 的 AOS 并增加氧空位的数量。Ma 团队^[97] 通过水热法合成了一系列 Ce-OMS-2 材料 (图 7), 并在高相对湿度 (RH) 下进行了臭氧分解实验。结果表明, 通过调节水热条件得到合适的晶粒尺寸和形貌, 可以增加催化剂中表面氧的含量以增强样品的还原性能。同时, 可以增加低价锰的含量 (Mn^{2+} 和 Mn^{3+}), 提高氧空位浓度, 最终提高催化剂的催化氧化性能。

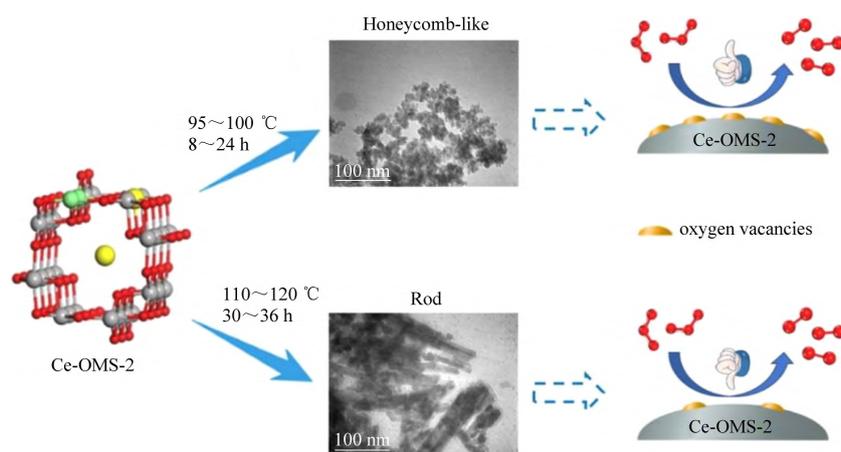


图 7 Ma 等人合成的 Ce-OMS-2 催化剂^[97]

Fig.7 Ce-OMS-2 catalyst synthesized by Ma et al^[97]

2.3 催化剂后处理

Zhang 等^[98] 研究了酸处理水钠锰矿型 MnO_2 对湿流中臭氧分解的影响。根据表征结果, 与原始 MnO_2 相比, H-MnO_2 具有更多的酸性位点和氧空位。DFT 计算还表明, 氧空位的形成能和 H-MnO_2 表面上臭氧分子的吸附能明显降低, 而水分子的吸附能明显增加, 表明在 H-MnO_2 上更容易形成氧空位以及其表面疏水性更强, 对气态臭氧的吸附性强。因此, H-MnO_2 在湿气流中表现出稳定的臭氧分解活性。Cao 等^[99] 通过简单的离子交换制备了铵改性的 $\delta\text{-MnO}_2$ (N-MnO_2) 催化剂。表征结果发现 NH_4^+ 不仅取代了 MnO_2 中间层中的 K^+ , 还存在于 MnO_2 的表面上, 从而将原始聚集的 MnO_2 纳米颗粒分离为较小的颗粒, 并且 N-MnO_2 的比表面积远高于原始的 MnO_2 ($221 \text{ m}^2/\text{g}$ 对 $59 \text{ m}^2/\text{g}$), 从而导致 N-MnO_2 拥有更多的氧空位和更强的表面酸度, 较大的比表面积有助于表面活性位点的暴露。Hong 等^[100] 通过简便的固态反应成功地制备了 Na-OMS-2 催化剂。首次通过实验和 DFT 计算, 系统地研究了 OMS-2 隧道构架中的 Na^+ 调节对 OMS-2 催化剂理化特性和催化

性能的影响。研究发现将 Na^+ 引入 OMS-2 的催化剂通道构架中会降低结晶度, 增大比表面积, 提高氧化还原性以及储氧量, 有利于氧空位的形成和臭氧的吸附。实验结果表明, 在高空速 $660\,000 \text{ h}^{-1}$ 和相对湿度为 30% 的条件下, Na-OMS-2 催化剂在反应 6 h 后仍能保持 90% 的臭氧转化率, 而原始 OMS-2 的臭氧转化率则从初始的 100% 下降到 60%。

Chen 团队^[101] 使用化学结合的方法对 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面进行了改性, 使其具有疏水性。该处理是将质量百分比 5% 的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂浸渍到不同的三氯(烷基)硅烷 (TCAS) 溶液中, 研究了不同接头长度和 TCAS 量对表面改性催化剂在潮湿条件下疏水性和分解性能的影响。实验结果表明, 表面改性处理使质量百分比 5% 的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂发生了很大变化。TCAS 的脂肪烃取代基具有疏水性, 因此在表面改性过程中取代基被接枝到催化剂表面, 使催化剂表面具有疏水性。此外, 在表面改性的催化剂中, 随着改性剂量的增加, 吸附水的量明显减少, 特别是在相对湿度较高条件下。

Liu 等^[45] 研究了 MnCO_3 的热处理对其在湿气流降解臭氧性能的影响, 并通过表征进一步阐明

作用机理。实验结果表明,原始 MnCO_3 催化剂的活性在反应开始时相对稳定,随着反应时间快速下降,直到整个试验结束。热处理后催化剂的性能随着煅烧温度的升高表现出先升高后降低的趋势。根据 O_2 -TPD、 NH_3 -TPD 和 In-situ DRIFTS 表征结果发现,对 MnCO_3 催化剂进行热处理不仅能产生大量的活性氧空位和强路易斯酸位点,而且还会促进催化剂表面与水分子的弱相互作用。 MnCO_3 催化剂进行热处理后不仅有利于气态臭氧分子在潮湿气流中在催化剂表面的吸附和解吸,还能够提升催化剂的抗水性能。

3 结 论

臭氧的催化分解由于具有反应条件温和,处理效率高,环境友好、安全、经济和稳定等优点而成为研究的重点。锰氧化物(MnO_x)具有最佳的臭氧分解性能。氧空位被确定为 MnO_x 上臭氧催化分解的活性中心,但 MnO_x 催化剂在潮湿和干燥的气氛下都会失活。本文概括总结了锰基臭氧分解催化剂中毒机理以及提高其抗水性能的研究现状,将提高锰基催化剂的抗硫抗水性能归纳为3个主要途径:(1)掺杂助剂提升催化剂的抗水性;(2)调控锰氧化物的晶貌结构,以提高催化剂的表面酸度;(3)对锰氧化物催化剂进行后处理,增强催化剂表面的疏水性。综上所述,锰基臭氧分解催化剂的改进仍是今后的研究重点,还需要相关研究人员的共同努力,同时也是研究者们面临的一个巨大挑战。

参考文献

- [1] YUTAKA Matsumi, MASAHIRO Kawasaki. Photolysis of atmospheric ozone in the ultraviolet region [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103: 4767-4782.
- [2] HOLLENDER Juliane, ZIMMERMANN Saskia G, KOEPKE Stephan, et al. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 7862-7869.
- [3] LIU Yang, LI Xiaosong, LIU Jinglin, et al. Ozone catalytic oxidation for ammonia removal from simulated air at room temperature [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5 (4): 2227-2237.
- [4] EINAGA Hisahiro, MAEDA Nanako, NAGAI Yusuke, et al. Comparison of catalytic properties of supported metal oxides for benzene oxidation using ozone [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5 (6): 3147-3158.
- [5] BUCHANAN I S H, MENDELL M J, MIRER A G, et al. Air filter materials, outdoor ozone and building-related symptoms in the BASE study [J]. *Indoor Air*, 2008, 8 (2): 156-226.
- [6] BRITIGAN N, ALSHAWA A, NIZKORODOV S A. Quantification of ozone levels in indoor environments generated by ionization and ozonolysis air purifiers [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2006, 56 (5): 601-611.
- [7] NIUJ L, TUNG TCW, BURNETT J. Quantification of dust removal and ozone emission of ionizer air-cleaners by chamber testing [J]. *Journal of Electrostatics*, 2001, 51: 20-24.
- [8] MARC Mariusz, MIEOWSKA Monika, NAMIESNIK Jacek, et al. Indoor air quality of everyday use spaces dedicated to specific purposes: A review [J]. *Environmental Science And Pollution Research*, 2018, 25 (3): 2065-2082.
- [9] WESCHLER C J. Ozone in indoor environments: Concentration and chemistry [J]. *Indoor Air*, 2008, 10: 269-288.
- [10] FUNG C C, SHU S, ZHU Y. Ultrafine particles generated from coloring with scented markers in the presence of ozone [J]. *Indoor Air*, 2000, 10 (5): 503-513.
- [11] RAI Aakash C, LIN Chaohsin, CHEN Qingyan. Numerical modeling of particle generation from ozone reactions with human-worn clothing in indoor environments [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 102: 145-155.
- [12] Bhangar Seema, Nazaroff William W. Atmospheric ozone levels encountered by commercial aircraft on transatlantic routes [J]. *Environmental Research Letters*, 2013, 8: 1-7.
- [13] ALMEIDA-SILVA M, WOLTERBEEK H T, ALMEIDA S M. Elderly exposure to indoor air pollutants [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 85: 54-63.
- [14] ZHONG L, LEE C S, HAGHIGHAT F. Indoor ozone and climate change [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2017, 28: 466-472.
- [15] GILLILAND Frank D, BERHANE Kiros, RAPPAPORT Edward B, et al. The effects of ambient air pollution on school absenteeism due to respiratory illnesses [J]. *Epidemiology*, 2001, 12 (1): 43-54.
- [16] LIN Shao, LIU Xiu, LE Linh H, et al. Chronic exposure to ambient ozone and asthma hospital admissions among children [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116 (12): 1725-1755.
- [17] LU Yuanwei, ZHAO Xiaohua, WANG Mingyuan, et al. Feasibility analysis on photocatalytic removal of gaseous ozone in aircraft cabins [J]. *Building and Environment*, 2014, 81: 42-50.
- [18] DAY Draw B, XIANG Jianbang, MO Jinhan, et al. Association of ozone exposure with cardiorespiratory pathophysiological mechanisms in healthy adults [J]. *JAMA Internal Medicine*, 2017, 177 (9): 1344-1353.
- [19] ZHOU Ying, GILBOA Suzanne M, HERDT Michele L, et al. Maternal exposure to ozone and $\text{PM}_{2.5}$ and the prevalence of orofacial clefts in four U. S. states [J]. *Environmental Research*, 2017, 153: 35-40.
- [20] BERNSTEIN Jonathan A, ALEXIS Neil, BACCHUS Hyacinth, et al. The health effects of nonindustrial indoor air pollu-

- tion [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008, 121 (3): 585–591.
- [21] BERNSTEIN Jonathan A, ALEXIS Neil, BARNES Charles, et al. Health effects of air pollution [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2004, 114 (5): 1116–1123.
- [22] ATKINSON Roger. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34 (12–14): 2063–2101.
- [23] OSWALD Evan M, DUPIGNY-GIROUX Leslay Ann, LEIBENSPERGER Eric M, et al. Climate controls on air quality in the Northeastern U. S.: An examination of summertime ozone statistics during 1993 – 2012 [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 112: 278–288.
- [24] Hellén H, KURONEN P, HAKOLA H. Heated stainless steel tube for ozone removal in the ambient air measurements of mono- and sesquiterpenes [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 35–40.
- [25] MILLS A, LEE S K, LEPRE A. Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 2003, 155 (7): 199–205.
- [26] EDWIN L, WILLIAMS II, DANIEL Grosjean. Removal of atmospheric oxidants with annular denuders [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24 (6): 811–814.
- [27] YANG Shen, NIE Jingqi, WEI Fei, et al. Removal of ozone by carbon nanotubes / quartz fiber film [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (17): 9592–9560.
- [28] WANG Mingxiao, ZHANG Pengyi, LI Jing, et al. The effects of Mn loading on the structure and ozone decomposition activity of MnO_x supported on activated carbon [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35 (3): 335–341.
- [29] HONG Wei, SHAO Mingpan, ZHU Tianle, et al. Topromote ozone catalytic decomposition by fabricating manganese vacancies in ε-MnO₂ Catalyst via selective dissolution of Mn-Li precursors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 274: 5.
- [30] 巩书燕. p 型金属氧化物臭氧催化分解性能及抗湿性研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2019: 151.
- [31] DHANDAPANI B, OYAMA S T. Gas phase ozone decomposition catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11: 129–166.
- [32] IKEBATA Seiichiro, IKEBATA Masaaki, OGITA Takashi. Decomposition of ozone on a silver catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 30: 217–221.
- [33] LI Xiaotong, MA Jinzhu, HE Hong. Tuning the chemical state of silver on Ag – Mn catalysts to enhance the ozone decomposition performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (18): 11566–11575.
- [34] KAMEYA Takashi, UTANO Kohei. Catalytic decomposition of ozone gas by a Pd impregnated MnO₂ catalyst [J]. *J Environ Eng*, 2002, 128: 286–292.
- [35] ZHANG Huiyu, SUI Shanong, ZHANG Pengyi, et al. One-pot synthesis of atomically dispersed Pt on MnO₂ for efficient catalytic decomposition of toluene at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117878.
- [36] HAO Zhengping, CHEN Daiyun, GUO Yun, et al. Supported gold catalysts used for ozone decomposition and simultaneous elimination of ozone and carbon monoxide at ambient temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33: 217–222.
- [37] MA Jinzhu, WANG Caixia, HE Hong. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 503–510.
- [38] CAO Ranran, LI Lianxin, ZHANG Pengyi. Macroporous MnO₂-based aerogel crosslinked with cellulose nanofibers for efficient ozone removal under humid condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124793.
- [39] Mathew T, Suzuki K, Ikuta Y, et al. Mesoporous ferrihydrite-based iron oxide nanoparticles as highly promising materials for ozone removal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 7381.
- [40] GONG Shuyan, LI Wenhui, XIE Zheng, et al. Low temperature decomposition of ozone by facilely synthesized cuprous oxide catalyst [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41 (12): 4828–4834.
- [41] TANG Wenxiang, LIU Haidi, WU Xiaofeng, et al. Higher oxidation state responsible for ozone decomposition at room temperature over manganese and cobalt oxides: Effect of calcination temperature [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2014, 36 (5): 502–512.
- [42] GONG Shuyan, WANG Anqi, WANG Ying, et al. Heterostructured Ni/NiO nanocatalysts for ozone decomposition [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 3 (1): 597–607.
- [43] LIU Shuilian, JI Jian, YU Yi, et al. Facile synthesis of amorphous mesoporous manganese oxides for efficient catalytic decomposition of ozone [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8 (16): 4264–4273.
- [44] Tatibouët J M, Valange S, Touati H. Near-ambient temperature ozone decomposition kinetics on manganese oxide-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2019, 569: 126–133.
- [45] Liu Y, Zhang P, Zhan J, et al. Heat treatment of MnCO₃: An easy way to obtain efficient and stable MnO₂ for humid O₃ decomposition [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 374–385.
- [46] Zhu G, Zhu J, Jiang W, et al. Surface oxygen vacancy induced alpha - MnO₂ nanofiber for highly efficient ozone elimination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 729–737.
- [47] Li L, Zhang P, Cao R. Porous manganese oxides synthesized with natural products at room temperature: A superior humidity-tolerant catalyst for ozone decomposition [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10 (7): 2254–2267.
- [48] Rong S, Zhang P, Yang Y, et al. MnO₂ framework for instantaneous mineralization of carcinogenic airborne formaldehyde at

- room temperature [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7 (2): 1057–1067.
- [49] Li X, Ma J, He H. Recent advances in catalytic decomposition of ozone [J]. *Journal of Environmental Sciences - China*, 2020, 94: 14–31.
- [50] Batakliov T, Georgiev V, Anachkov M, et al. Ozone decomposition [J]. *Interdisciplinary Toxicology*, 2014, 7 (2): 47–59.
- [51] Namdari M, Lee C-S, Haghghat F. Active ozone removal technologies for a safe indoor environment: A comprehensive review [J]. *Building and Environment*, 2021, 187: 107370.
- [52] 徐贤伦, 顾玉林, 刘淑文. 臭氧分解催化剂的制备及性能研究 [J]. *工业催化*, 2002, 10 (6): 39–42.
- XU Xianlun, GU Yulin, LIU Shuwen. Preparation and properties of binary metal oxide ozone decomposition catalyst [J]. *Industry Catalysts*, 2002, 10 (6): 39–42.
- [53] Einaga H, Harada M, Futamura S. Structural changes in alumina-supported manganese oxides during ozone decomposition [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 408 (4–6): 377–380.
- [54] Gao T, Marianne G, Frank K, et al. Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (34): 13134–13140.
- [55] Jia J, Yang W, Zhang P, et al. Facile synthesis of Fe-modified manganese oxide with high content of oxygen vacancies for efficient airborne ozone destruction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 546: 79–86.
- [56] W Sjoerd Kijlstra, Joop C M L Daamen, Jolinde M van de Graaf, et al. Inhibiting and deactivating effects of water on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 7: 337.
- [57] Li X, Ma J, Yang L, et al. Oxygen vacancies induced by transition metal doping in $\gamma\text{-MnO}_2$ for highly efficient ozone decomposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (21): 12685–12696.
- [58] Liu Y, Zhang P. Removing surface hydroxyl groups of Ce-modified MnO_2 to significantly improve its stability for gaseous ozone decomposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (42): 23488–23497.
- [59] Yang Y, Zhang P, Jia J. Vanadium-doped MnO_2 for efficient room-temperature catalytic decomposition of ozone in air [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 45–53.
- [60] Fang C, Hu C, Li D, et al. Unravelling the efficient catalytic performance of ozone decomposition over nitrogen-doped manganese oxide catalysts under high humidity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44 (41): 17993–17999.
- [61] Hu P, Huang Z, Amghouz Z, et al. Electronic metal-support interactions in single-atom catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (13): 3418–3421.
- [62] Huang Z, Gu X, Cao Q, et al. Catalytically active single-atom sites fabricated from silver particles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (17): 4198–4203.
- [63] Bai B, Qiao Q, Arandiyani H, et al. Three-dimensional ordered mesoporous MnO_2 -supported Ag nanoparticles for catalytic removal of formaldehyde [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (5): 2635–2640.
- [64] Qu Z, Bu Y, Qin Y, et al. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132–133: 353–362.
- [65] Huang H, Meng Y, Labonte A, et al. Large-scale synthesis of silver manganese oxide nanofibers and their oxygen reduction properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (48): 25352–25359.
- [66] Özacar M, Poyraz A S, Genuino H C, et al. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 462–463: 64–74.
- [67] Tao L, Zhang Z, Chen P, et al. Thin-felt Al-fiber-structured Pd-Co- $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with high moisture resistance for high-throughput O_3 decomposition [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 802–810.
- [68] Gong S, Wang A, Zhang J, et al. Gram-scale synthesis of ultra-fine Cu_2O for highly efficient ozone decomposition [J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (9): 5212–5219.
- [69] Yang Y, Jia J, Liu Y, et al. The effect of tungsten doping on the catalytic activity of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanomaterial for ozone decomposition under humid condition [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 562: 132–141.
- [70] Rao Y, Zeng D, Cao X, et al. Synthesis of doped MnO_x /diatomite composites for catalyzing ozone decomposition [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (6): 6966–6971.
- [71] Tao L, Zhao G, Chen P, et al. High-performance Co- MnO_x composite oxide catalyst structured onto Al-fiber felt for high-throughput O_3 decomposition [J]. *ChemCatChem*, 2019, 11 (3): 1131–1142.
- [72] Lian Z, Ma J, He H. Decomposition of high-level ozone under high humidity over Mn-Fe catalyst: The influence of iron precursors [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 156–160.
- [73] CHEN Xiao, ZHAO Zhenglong, ZHOU Ying, et al. Ce-Fe-Mn ternary mixed-oxide catalysts for catalytic decomposition of ozone at ambient temperatures [J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38 (2): 175–181.
- [74] Zhang L, Wang S, Ni C, et al. Ozone elimination over oxygen-deficient MnO_x based catalysts: Effect of different transition metal dopants [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 229: 116011.
- [75] 申欢欢. 几种形貌 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的合成、表征以及传感器构建 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019: 83.
- [76] 蔡冬鸣, 任南鸣. 不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26 (12): 1971–1976.
- CAI Dongmin, REN Nanmin. Removal of methylene blue from aqueous solution onto manganese oxide with various crystal structures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26 (12): 1971–1976.
- [77] Jia J, Zhang P, Chen L. The effect of morphology of alpha-

- MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6 (15): 5841–5847.
- [78] Yang R, Fan Y, Ye R, et al. MnO₂-based materials for environmental applications [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33 (9): 2004682.
- [79] Ji J, Fang Y, He L, et al. Efficient catalytic removal of airborne ozone under ambient conditions over manganese oxides immobilized on carbon nanotubes [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9 (15): 4036–4046.
- [80] Cai W, Hu Y, Chen J, et al. Synthesis of nanorod-like mesoporous gamma-Al₂O₃ with enhanced affinity towards Congo red removal: Effects of anions and structure-directing agents [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14 (3): 972–977.
- [81] Robinson DM, Go YB, Mui M, et al. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (9): 3494–3501.
- [82] HAYASHI Eri, YAMAGUCHI Yui, KAMATA Keigo, et al. Effect of MnO₂ crystal structure on aerobic oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2, 5-Furandicarboxylic acid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (2): 890–900.
- [83] Y Chabre, J Pannetier. Structural and electrochemical properties of the proton gamma-MnO₂ system [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1995, 23: 1–130.
- [84] YU Yi, JI Jian, LI Kai, et al. Activated carbon supported MnO nanoparticles for efficient ozone decomposition at room temperature [J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 573–579.
- [85] LI Li, FENG Xianghong, NIE Yao, et al. Insight into the effect of oxygen vacancy concentration on the catalytic performance of MnO₂ [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (8): 4825–4832.
- [86] JIA Jinbo, ZHANG Pengyi, CHEN Long. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 189: 210–218.
- [87] HU Jing, SUN Keqiang, HE Daiping, et al. Amorphous manganese oxide for catalytic aerobic oxidation of benzyl alcohol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28 (12): 1025–1027.
- [88] IYER Aparna, DEL-PIAL Joselyn, KING-ONDUC Cecil K, et al. Water oxidation catalysis using amorphous manganese oxides, octahedral molecular sieves (OMS-2), and octahedral layered (OL-1) manganese oxide structures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (10): 6474–6483.
- [89] CHEN Ruixue, YU Jiaguo, XIAO Wei. Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (38): 11682–11690.
- [90] YU Yi, LIU Shuilian, JI Ji, et al. Amorphous MnO₂ surviving calcination: An efficient catalyst for ozone decomposition [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9 (18): 5090–5099.
- [91] ZHU Guoxiang, ZHU Jinguo, LI Wenlu, et al. Tuning the K⁺ concentration in the tunnels of alpha-MnO₂ to increase the content of oxygen vacancy for ozone elimination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (15): 8684–8692.
- [92] PAHALAGEDARA L R, DHARMARATHNA S, KING-ONDUC C K, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of alpha-MnO₂: Lattice expansion via rapid temperature ramping and framework substitution [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (35): 20363–20373.
- [93] ALMQUIST Catherine, KREKELER Mark, JIANG Lulu. An investigation on the structure and catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxide materials prepared by different synthesis routes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 249–262.
- [94] 贺丽芳, 刘建东, 黄伟, 等. 制备方法对 Mn-Ce/ZSM-5 催化剂低温选择性催化还原 NO 性能的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33 (11): 2532–2536.
HE LiFang, LIU JianDong, HUANG Wei, et al. Effect of preparation methods on Performance of Mn-Ce/ZSM-5 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33 (11): 2532–2536.
- [95] LIU Haibo, CHEN Tianhu, CHANG Dongyin, et al. Effect of preparation method of palygorskite-supported Fe and Ni catalysts on catalytic cracking of biomass tar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 188: 108–112.
- [96] YANG Li, MA Jinzhu, LI Xiaotong, et al. Tuning the fill percentage in the hydrothermal synthesis process to increase catalyst performance for ozone decomposition [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2020, 87: 60–70.
- [97] YANG Li, MA Jinzhu, LI Xiaotong, et al. Enhancing oxygen vacancies of Ce-OMS-2 via optimized hydrothermal conditions to improve catalytic ozone decomposition [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 59 (1): 118–128.
- [98] LIU Yang, YANG Wenjuan, ZHANG Pengyi, et al. Nitric acid-treated birnessite-type MnO₂: An efficient and hydrophobic material for humid ozone decomposition [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 640–649.
- [99] CAO Ranran, ZHANG Pengyi, LIU Yang, et al. Ammonium-treated birnessite-type MnO₂ to increase oxygen vacancies and surface acidity for stably decomposing ozone in humid condition [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143607.
- [100] HONG Wei, ZHU Tianle, SUN Ye, et al. Enhancing oxygen vacancies by introducing Na⁺ into OMS-2 tunnels to promote catalytic ozone decomposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (22): 13332–13343.
- [101] CHEN Longwen, ONDARTS Michel, OUTIN Jonathan, et al. Catalytic decomposition performance for O₃ and NO₂ in humid indoor air on a MnO_x/Al₂O₃ catalyst modified by a cost-effective chemical grafting method [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2018, 74: 58–70.