文章编号:1001-3555(2019)04-0382-09

基于催化氧化技术去除甲醛的研究进展

张珍珍,李鑫恒*

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室和苏州研究院,甘肃 兰州 730000;2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:甲醛(HCHO)作为挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs),其催化氧化技术具有起燃温度低、设备简单、净化效率高等优点,被广泛采用,催化氧化催化剂主要为贵金属以及过渡金属氧化物.我们综述了近年 来催化氧化甲醛的最新研究进展,尤其是甲醛催化氧化机理和提高催化活性的策略.最后,对催化氧化技术在甲 醛催化氧化反应中的未来发展方向和趋势进行了展望.

关键词:甲醛;催化氧化;催化剂;催化机理

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

甲醛是挥发性有机物(VOCs)的一种,挥发性 有机物是形成臭氧以及 PM2.5 的重要前驱物,它们 与 NO_x、SO₂、颗粒物等相互作用导致光化学烟雾等 严重环境问题的发生^[1-2].而且,VOCs 会通过呼吸 道进入人体,会对人体健康和社会安全造成一定的 影响^[3-5].国家出台了《大气污染防治行动计划》以 及《"十三五"挥发性有机物污染防治工作方案》等 一系列法规,进一步加大对 VOCs 排放的控制和治 理力度^[6].

VOCs 治理在技术上大体分为两类,即回收法和分解法^[8].见图 1.



催化技术具有高的消除效率、氧化温度低、应 用范围广、设备简单、无二次污染物等优点,是 VOCs 消除研究最多也是最有效的技术之一^[7-9].甲 醛广泛存在于室内、车内或车间等密闭空间、工业 园区/隧道等开放与半开放空间,去除甲醛的技术 有吸附法、光催化消除法和热催化氧化法^[9].吸附 法在工业上已被大量采用,缺点是需要定时脱附再 生.Li 等^[61]就曾通过 NH₄F向 TiO₂中掺杂 N 以及 F 制备的 F-N-TiO₂,利用蓝色发光二极管作为光源用 于降解甲醛,其中 F-N-TiO₂(1:6)样品经过 400 ℃ 煅烧后在波长 400~535 nm 下催化活性最高,但目 前光催化技术应用于 VOCs 消除的研究及其应用仍 处于初级阶段,且催化效率有待进一步提高^[60-61]. 我们聚焦于热催化氧化甲醛的机理和催化材料进 展,并对潜在研究热点和方向进行展望^[10].

1 甲醛催化氧化机理

甲醛的催化氧化反应一般符合 Mars-van Krevelen 机理^[11-12],即首先反应物与催化剂产生氧空 位.第二步是催化剂被解离吸附的氧补充氧缺位而 重新氧化,得以再生^[13].但对于不同催化剂,往往 体现出不同的催化机理.

收稿日期: 2019-07-07;修回日期: 2019-07-23.

- 基金项目:国家自然科学基金面上项目(21573263,21872157);国家重点研发计划(2016YFE0105700);苏州市科研计划(SYG201743)(National Nature Science Foundation of China (No. 21573263,21872157); National Key Research and development Project (2016YFE0105700); Suzhou Scientific Research Project (SYG201743)).
- 作者简介:张珍珍(1994-),女,硕士, E-mail:zhenzhen110120@163.com(Zhang Zhen-zhen(1994-), Female, Master, E-mail:zhenzhen110120@163.com).

^{*} 通讯联系人, Tel: 0512-81880906; E-mail: xinhengli@licp.cas.cn.

1.1 产生甲酸盐及甲酸中间产物的过程

催化剂中助剂的掺杂会对催化机理产生一定的 影响,如碱性金属的掺杂会使催化剂表面 OH 基团 增多从而使反应机理发生变化. Pt/TiO₂以及 Na-Pt/ TiO₂催化剂催化甲醛的机理不同, Na 的加入使催化 剂表面产生大量的 OH, OH 参与和甲醛的反应,得 到甲酸中间体而不是甲酸盐,具体反应机理见图 2 和图 3^[14-17].



图 2 贵金属(Pt、Rh、Pd、Au)/TiO₂催化氧化甲醛的反应机理(授权转载于文献[15],今日催化版权 2007) Fig.2 Reaction mechanism of formaldehyde oxidation catalyzed by noble metals (Pt,Rh,Pd,Au)/titanium dioxide (Reprinted with permission from references [15], copyright 2007, Catalysis Today)



图 3 Na-Pt/TiO₂催化剂催化氧化甲醛的反应机理 (授权转载于文献[17],环境科学与技术版权 2013)

Fig.3 Reaction mechanism of catalytic oxidation of formaldehyde over Na-Pt/TiO2 catalyst

(Reprinted with permission from references [17], copyright 2013, Environmental Science & Technology)

1.2 活性氧参与金属-载体相互作用的影响

载体作为催化剂的一部分,会与金属组分相互作用,而催化反应机理不同.如负载在三维有序大 孔材料载体(Three-dimensional ordered macroporous, 3DOM)上的 Au/CeO₂催化氧化甲醛的反应机理,见 图 4. 研究发现 HCHO 在 Au³⁺和 Au⁰状态下催化机 理不同,在 Au³⁺存在的情况下,催化活性较高, Au³⁺将 CeO₂表面还原为 Ce₂O₃,吸附到 Ce₂O₃上的 甲醛得到转移的活性氧生成甲酸,其中 Au³⁺决定反 应的转化效率.在金属态 Au⁰存在情况下,吸附到 CeO₂上的甲醛得到 Au⁰转移的活性氧生成甲酸,然 后直接分解为 CO₂和 H₂O, Au⁰在其中不是关键 步骤^[18].

1.3 金属氧化物吸附氧参与机理

Sekin 等^[19] 讨论了金属氧化物(MnO₂)与 HCHO发生化学反应的反应方程和反应机理(g:气态,a:吸附态),甲醛与吸附氧物种产生吸附态甲酸,然后裂解为甲酸盐,最后分解为CO₂.

HCHO(g)+O(a)→HCHOO(a) HCHOO(a)→HCOO(a)+H(a) HCOO(a)→H(a)+CO₂(g) 2H(a)+O(a)→H₂O





1.4 提高导电率辅助氧化还原循环

研究报道了石墨烯-MnO₂混合催化剂对甲醛氧 化的机理^[20-21],甲醛首先被锰氧化物表面的活性 氧氧化成甲酸盐物种,被活化的氧气分子通过 Mn⁴⁺/Mn³⁺氧化还原循环被转移到 Mn 的活性位点, 石墨烯作为导电体降低了电子转移率,提高了 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺之间的电荷转移速率,从而提高了整个过程 的效率.

Mechanism 1: HCHO catalytic oxidation by Au³⁺

综上,甲醛氧化的机理主要受到催化活性 位、表面 OH 物种、活性氧以及表面吸附等的 影响.

2 催化剂

根据催化剂组成可分为负载型贵金属催化剂^[22-24]和过渡金属氧化物催化剂^[25-27].

2.1 负载型贵金属催化剂

贵金属催化剂性能与金属种类、载体以及催化 剂的结构形貌等都有关系.目前用于 HCHO 氧化的 贵金属催化剂通常以 Pt、Pd、Au、Ag 等为活性组 分,其他贵金属高温易氧化,不太适于催化氧化反 应.常见的载体有 SiO₂、Al₂O₃、分子筛、TiO₂、特殊 形貌的金属氧化物等.

2.1.1 铂催化剂 An 等制备的 Pt/SiO₂和 Pt/SBA-15 催化剂可分别在室温以及 50 ℃下将 HCHO 完全 氧化^[28], SiO₂作为载体会影响 Pt 粒子的粒径和价 态,进而影响催化剂的氧化还原性能. Chang-bin Zhang等^[15]将贵金属(Pt Rh Pd Au)分别负载到 TiO₂载体上用于 HCHO 氧化. 其中 Pt 更利于甲酸盐 的降解,故其活性顺序排列为: Pt/TiO₂> Rh/TiO₂> Pd/TiO₂> Au/TiO₂,其中 1%(重量百分比) Pt/TiO₂



可以在 20 ℃下将 HCHO 完全氧化为 CO₂(GHSV = 50 000 h⁻¹),见图5.研究者认为高分散的Pt也是



Fig.5 Catalytic oxidation of formaldehyde by various noble metals supported on titanium dioxide (Reprinted with permission from references[14], copyright 2006, Applied Catalysis B: Environmental)

催化剂高活性的主要因素之一.另外,该研究小 组^[16]还将2%(重量百分比)Na作为助剂加入到催 化剂中,发现2%(重量百分比)Na-1%(重量百分 比)Pt/TiO₂具有最好的催化活性和稳定性,可在室 温下将 HCHO 完全转化(GHSV = 300 000 h⁻¹).后 续研究发现Na⁺的掺杂会使催化剂表面产生大量的 OH,介孔和大孔的存在既可提高催化剂的吸附能 力,也有利于反应物和产物的扩散和运输,使催化 剂活性得到提高.

2.1.2 钯催化剂 Pd 作为高催化活性的贵金属, 也常用于甲醛催化氧化的研究. Park 等^[29]将 Pd 负 载到一系列的分子筛(Bata、USY、ZSM-5、HM10、 Zeo-13X)上用于甲醛的催化氧化,它们对 HCHO 都 具有较好的催化活性,其中 Pd/Beta 分子筛催化效 果最好(T₅₀<40 ℃). O'Shea 等^[30]制备 Pd-Mn/Al₂O₃ 催化剂用于甲醛的催化氧化,反应过程中 Pd 和 MnO_x的分解,导致较少的活性氧转移,低温催化活 性低.研究过程中发现水分的加入导致催化剂钝 化,会对催化剂氧化 HCHO 的性能产生不利影响. Hai-bao Huang 等^[31]制备了一系列还原性和氧化性 Pd/TiO₂催化剂,其中 Pd 的价态不同,在室温下对 甲醛(HCHO)进行催化氧化,结果发现还原性催化 剂比氧化性催化剂活性要高,前者的 HCHO 转化率 接近 100%,后者 HCHO 的转化率要比前者低 18%,表明金属态活性组分更有利于甲醛氧化.

Bing-bing Chen 等^[32]利用沉积-2.1.3 金催化剂 沉淀法制备 1% Au(w)/y-Al, O, 催化剂, 可在 100 ℃将甲醛完全氧化. Yue-nian Shen 等^[33]报道的 Au/ CeO,催化剂,发现催化剂活性与 Au 粒子的分散度 和大小有关,高分散的 Au 粒子可为 HCHO 氧化提 供更多的活性位点.反应过程中金属粒子容易发生 团聚,孔材料作为载体可提高活性组分的分散度, 进一步提高催化剂的活性. 故通过胶体模板法合成 的 3DOM Au/CeO,催化剂, 解决了 Au/CeO,的聚集 问题^[34]; CeO,载体中掺杂 Co₃O₄制备的 3DOM Au/ CeO₂-Co₃O₄催化剂可以在 39 ℃下将 HCHO 完全氧 化,因为CeO2和Co3O4之间的相互作用促进了表面 氧物种的迁移和 Au 物种的活化^[35],见图 6. 二维有 序大孔载体材料,负载的金催化剂即 Au/Co₃O₄- CeO_2 ,也可在室温下将 50%的甲醛氧化^[36].



support for formaldehyde (Reprinted with permission from reference [35], Copyright 2012, Applied Catalysis B-Environmental)

2.1.4 其他贵金属催化剂 除 Pt、Pd、Au 外,其 他贵金属也有用于甲醛的催化氧化. 基于 3D Co₃O₄ 制备的高分散的 K-Ag/Co₃O₄催化剂, K⁺的掺杂导 致晶格缺陷的产生,加强了 Ag 与 Co₃O₄的相互作 用,产生更多的 Co³⁺和晶格氧物种,导致室温下可 将 55%的甲醛转化^[37]. Xiu-cheng Sun 等^[38]在 2018 年将 Rh 以亚纳米尺度分散到 TiO₂载体上,提高了 活性组分 Rh 的分散度,提高了催化活性.

贵金属与载体之间的相互作用、金属粒子的 分散度、粒径、活性氧的迁移和活化以及金属离 子的高价态和低价态氧化还原循环是 HCHO 氧化 过程中影响催化活性的主要原因.研究者们通过 对催化剂表面进行掺杂或修饰,使催化剂表面产 生氧空位或 OH 基团或改变载体的组成、结构与 构型,使活性组分分散均匀且不易团聚,提高催 化剂活性.

2.2 过渡金属氧化物催化剂

386

过渡金属氧化物比贵金属热稳定性好且价格便 宜,但性能比贵金属低.但是,过渡金属氧化物往 往具有良好的电子结构、价格廉价、易于制备等特 点,作为催化剂载体甚至催化剂具有很大的潜力. 近些年,通过对金属氧化物结构、形貌、尺寸和缺 陷等的研究和开发,其整体性能已接近贵金属.

2.2.1 单一过渡金属氧化物

(1) 氧化锰

自 2002 年研究者发现相比较其他金属氧化物 (CuO, Fe₂O₃, La₂O₃, V₂O₅, TiO₂等), MnO_x结构多 样、性质丰富,对 HCHO 的催化活性高,其研究已 经成为催化氧化中的热点.不同形貌的 MnO_x(α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂)用于甲醛的催化氧化,实验对比发 现 δ -MnO₂催化甲醛的活性最高^[39],见图 7.实验制





备茧状、海胆状以及蜂巢状的 MnO,^[40],发现蜂巢

状的催化剂具有独特的孔结构,在甲醛的催化氧化 过程中表现出较高的催化活性.金属氧化物中掺杂 碱金属也有利于提高催化剂活性,如:空心结构的 K_xMnO₂纳米球催化剂可在 80 ℃下将甲醛完全转 化^[41],该催化剂的活性优于 OMS-2、传统的 MnO_x 粉末、以及 Pd-Mn/Al₂O₃.形态变化可以改善影响 催化活性的因素,如比表面积、低温还原性和活性 相.通过水热法制备了负载型 MnO₂纳米片,发现其 催化活性提高^[42-43].另外,通过对 MnO₂表面进行 修饰或掺杂,使其表面产生不同的孔结构,提高比 表面积,产生不饱和 Mn 和 O 原子,大大促进了甲 醛的吸附和氧化^[44-48].

(2) 氧化钴

采用模板法制备的介孔 Co_3O_4 与采用沉淀法制 备的 Co_3O_4 相比,前者在 25 °C下转化甲醛 20.3%, 而后者仅有 2.5%^[49],催化剂活性的差异是因为采 用硬模板法制备的介孔 Co_3O_4 具有高比表面积和大 量表面活性物质的孔道结构,使反应物能够扩散并 进行表面反应.采用"纳米浇注"法制备二维 Co_3O_4 和三维 Co_3O_4 催化剂,其中 3D Co_3O_4 可在 130 °C下 将甲醛完全转化^[50].与采用沉淀法制备 nano- Co_3O_4 相比,发现催化活性顺序为:三维 Co_3O_4 >二维 Co_3O_4 >nano- Co_3O_4 ,见图 8.研究者发现 3D Co_3O_4 比 表面积最大,暴露的(220)晶面含有较多的 Co^{3+} ,



可以增加阴离子缺陷的数量,促进氧在气相中的吸附和活化,为氧化反应提供了较多的活性位点.

(3)其他过渡金属氧化物

相对于锰和钴氧化物, CeO₂单独作为催化剂研 究的不多,主要集中在形貌和尺寸对催化活性的影 响^[51]. Cr₂O₃催化剂研究的较少,有报道在 130 ℃ 下可将 500 ppm 的甲醛全部氧化^[52].

2.2.2 多元金属氧化物催化剂 一些单一的金属 氧化物不能在低温下转化 HCHO,其他元素如: Ce、 Sn、Zr和 Cu逐渐加入到锰和钴氧化物中,以制备 锰和钴基的复合催化剂.常见的复合氧化物有 MnCeO_x、CuMnO_x、CoCeO_x、CoMnO_x等. 主要的制备方 法有:溶胶凝胶法、共沉淀法以及沉积沉淀法,其 中沉积沉淀法制备的催化剂比溶胶-凝胶以及共沉 淀法制备的催化剂具有更多的 Mn⁴⁺种类和更丰富 的晶格氧,对甲醛的完全氧化具有更高的催化活 性^[53],见图 9. Li Lu 等^[18]发现在 Co₃O₄-CeO₂中引 入 MnO_x可提高 Co₃O₄的分散度,并且增加表面活性 氧的数目,这是该复合催化剂催化活性提高的主要 原因. 在 Mn 基复合型催化剂中, Mn 的价态比单一 MnO_x催化剂中 Mn 的价态要高^[54-56],高价态的 Mn 和表面活性氧物种是催化剂活性提高的主要因素.



(授权转载于文献[53],应用催化 B:环境版权 2006)

Fig.9 Effect of preparation method and calcination temperature on the activity of MnO_x -CeO₂ catalyst for HCHO oxidation (Reprinted with permission from reference [53], Copyright 2006, Applied Catalysis B-Environmental)

近年来,金属有机骨架材料(MOFs)由于其结构可调、比表面积大、孔隙率高等优点,被广泛用于催化方向,包括 VOCs 治理.如 Co-MOF-74 展现出良好的 CO 氧化性能, Mn_xCo_y-MOF 对甲苯具有优异的催化氧化活性^[57-59].但是将 MOFs 用于甲醛为主的 VOCs 的催化氧化研究还很少.近来,光热协同催化技术可通过光照的协助不仅可降低催化的反应温度,而且也可实现催化剂制备成本的降低^[62],将光热协同催化用于甲醛等 VOCs 的氧化降解具有一定的优势.

3催化氧化反应装置

目前甲醛的催化氧化测试装置主要是利用装有 甲烷转化炉的气相色谱进行检测,整个装置分为: 进气—流量控制—反应装置—检测装置—尾气处理 装置.具体反应装置图见 10.







4 总结与展望

甲醛氧化机理对于贵金属催化剂相对已经比较 清楚,但在复合氧化物催化剂上如协同作用机制仍 有待进一步研究.对于甲醛氧化催化剂的商业化, 如何提高贵金属活性组分的分散度、过渡金属氧化 物的催化活性和稳定性,包括利用 MOF 材料的优势以及缺陷的引入以及光热协同作用的利用,将是近期和未来研究的重点.

参考文献:

- [1] Liu Chun-yu(刘春宇). Discussion on hazard analysis and treatment technology of industrial VOC(关于工业 VOC 的危害分析及治理技术探讨)[J]. Chem Enter Manage (China)(化工管理), 2017, 36: 89-91.
- [2] Yang Zhong-qing(杨仲卿), Liu Xian-wei(刘显伟), Du Xue-sen(杜学森), et al. Research progress on thermal oxidation of volatile organic waste gas(挥发性有机废气 热氧化技术研究进展)[J]. Chem Indus Engineer Prog (China)(化工进展), 2017, 36 (10): 3866-3875.
- [3] Peng Yu-qing(彭雨晴). Analysis and prospect of VOCs waste gas treatment in China(关于我国 VOCs 废气治理 的现状分析及展望探讨)[J]. Technolo Wind (China) (科技风), 2018, 16: 133.
- [4] McGwin G, Lienert J, Kennedy J I. Formaldehyde exposure and asthma in children: A systematic review [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118: 313-317.
- [5] Kim S, Park J C. Environment-friendly Hwangtoh composite aterials using water soluble resin for indoor air quality and human health [J]. J Compos Mater, 2010, 44: 905-913.
- [6] The state council on the issuance of air pollution prevention and control action plan notice(国务院关于印发大 气污染防治行动计划的通知)[J]. Res Environ Inhabit (China)(资源与人居环境), 2013, 9: 20-24.
- [7] Fan Z, Zhang Z, Fang W, et al. Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co₃O₄ catalysts prepared using various precipitants [J]. Chin J Catal, 2016, 37(6): 947–954.
- [8] Liu Yuan(刘媛), Wang Yuan-yuan(王鸯鸯), Yang Wei(杨威). Analysis of volatile organic waste gas treatment technology(浅析挥发性有机废气治理技术)
 [J]. Chin Environ Prot Indus (China)(中国环保产业), 2012, 11: 40-43.
- [9] Rezaee A, Rangkooy H, Jonidi-Jafari A, et al. Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air [J]. Appl Sur Sci., 2013, 286: 235–239.
- [10] Li Wei-bin(黎维彬), Gong Hao(龚浩). Recent progress in catalytic combustion to remove VOCs pollutants (催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展) [J]. Acta Phys-Chim Sin (China)(物理化学学报), 2010, 26 (04): 885-894.
- [11] Wang J L, Yunus R, Li J G, et al. In situ synthesis of

manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature [J]. *Appl Sur Sci*, 2015, **357**; 787–794.

- [12] Sidheswaran M A, Destaillats H, Sullivan D P, et al. Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts [J]. Appl Catal B-Environ, 2011, 107(1/2): 34-41.
- [13] Pei J J, Zhang J S S. Critical review of catalytic oxidization and chemisorption methods for indoor formaldehyde removal [J]. *Hvac R Res*, 2011, **17**(4): 476–503.
- [14] Zhang C, He H, Tanaka K-i. Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. Appl Catal B-Environ, 2006, 65(1/2): 37-43.
- [15] Zhang C, He H. A comparative study of TiO₂ supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Catal Today*, 2007, **126**(3/4): 345-350.
- [16] Zhang C, Liu F, Zhai Y, et al. Alkali-metal-promoted Pt/TiO₂ opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures [J]. Angew Chem Int Ed Eng, 2012, 51(38): 9628-9632.
- [17] Nie L, Yu J, Li X, et al. Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO₂ toward room temperature selective oxidation of formaldehyde [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(6): 2777-2783.
- [18] Liu B, Li C, Zhang Y, et al. Investigation of catalytic mechanism of formaldehyde oxidation over three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO₂ catalyst [J]. Appl Catal B-Environ, 2012, 111/112: 467-475.
- Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature [J]. Atmos Environ, 2002, 36(35): 5543-5547.
- [20] Lu L, Tian H, Yang Q, et al. Graphene-MnO₂ Hybrid nanostructure as a new catalyst for formaldehyde oxidation
 [J]. J Phys Chem C, 2016, 120(41): 23660-23668.
- [21] Wang J L, Zhang G K, Zhang P Y, et al. Graphene-assisted photothermal effect on promoting catalytic activity of layered MnO₂ for gaseous formaldehyde oxidation [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 239: 77-85.
- [22] Yang X Y, Shen Y N, Yuan Z F, et al. Ferric ions doped 5A molecular sieves for the oxidation of HCHO with low concentration in the air at moderate temperatures [J]. J Mol Catal A- Chem, 2005, 237: 224-231.
- [23] Zhang Y B, Shen Y N, Zhu H Y, et al. Gold catalysts supported on the mesoporous nanoparticles composited of zirconia and silicate for oxidation of formaldehyde [J]. J

Mol Catal A-Chem, 2010, 316: 100-105.

- [24] Minico S, Scire S, Galvagno S, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts [J]. Appl Catal B-Environ, 2000, 28: 245-251.
- [25] Wang Y, Zhu A, Shi C, et al. Three-dimensional ordered mesoporous Co-Mn oxide: A highly active catalyst for "storage-oxidation" cycling for the removal of formaldehyde [J]. Catal Commun, 2013, 36: 52-57.
- [26] Tian H, He J, Ma C, et al. Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde [J]. Micro Mes Mater, 2012, 151: 397-402.
- [27] Zhu L, Wang J, Zhang P, et al. Cerium modified birnessite-type MnO₂ for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature [J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 211: 212-221.
- [28] An N, Zhang W, Pan B, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts [J]. Chem Eng J, 2013, 215: 1-6.
- [29] Park S J, Bae I, Cho B K, et al. Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst [J]. Chem Eng J, 2012, 195/196: 392-402.
- [30] O'Shea V, Alvarez-Galvan M C, Arias P L, et al. Influence of feed composition on the activity of Mn and PdMn/Al₂O₃ catalysts for combustion of formaldehyde/methanol
 [J]. Appl Catal B-Environ, 2005, 57(3): 191-199.
- [31] Huang H, Leung D Y C. Complete oxidation of formaldehyde at room temperature using TiO₂ supported metallic Pd nanoparticles [J]. ACS Catal, 2011, 1(4): 348-354.
- [32] Chen B, Zhu X, Shi C, et al. Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ-Al₂O₃ supported Au catalyst [J]. Catal Commun, 2013, 42: 93– 97.
- [33] Shen Y N, Yang X Z, Wang Y Z, et al. The states of gold species in CeO₂ supported gold catalyst for formaldehyde oxidation [J]. Appl Catal B-Environ, 2008, 79 (2): 142-148.
- [34] Zhang J, Jin Y, Li C Y, et al. Creation of three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO₂ catalysts with controlled pore sizes and their enhanced catalytic performance for formaldehyde oxidation [J]. Appl Catal B-Environ, 2009, 91(1/2): 11-20.
- [35] Liu B, Liu Y, Jing P, et al. Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO₂-Co₃ O₄ catalysts with nanoporous walls for enhanced catalytic oxidation of formaldehyde [J]. Appl Catal B-Environ, 2012, 127: 47–58.
- [36] Ma C Y, Mu Z, Li J J, et al. Mesoporous Co_3O_4 and

Au/Co₃O₄ catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(8): 2608– 2613.

- [37] Bai B Y, Li J H. Positive effects of K⁺ ions on three-dimensional mesoporous Ag/Co₃O₄ catalyst for HCHO oxidation [J]. ACS Catal, 2014, 4(8): 2753-2762.
- [38] Sun X C, Lin J, Wang X D, et al. Complete oxidation of formaldehyde over TiO₂ supported subnanometer Rh catalyst at ambient temperature [J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 226: 575-584.
- [39] Dai Z J, Yu X W, Ke Q F, et al. Nanocrystalline MnO₂ on an activated carbon fiber for catalytic formaldehyde removal [J]. Rsc Advances, 2016, 6(99): 97022–97029.
- [40] Yu X H, He J H, Wang D H, et al. Facile Controlled Synthesis of Pt/MnO₂ Nanostructured Catalysts and Their Catalytic Performance for Oxidative Decomposition of Formaldehyde [J]. J Phys Chem C, 2011, 116: 851-860.
- [41] Chen H M, He J H, He H, et al. Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 18033-18038.
- [42] Sekine Y, Nishimura A. Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials [J]. Atmos environ, 2001, 35: 2001–2007.
- [43] Zhou L, He J, He H, et al. Facile in-situ synthesis of manganese dioxide nanosheets on cellulose fibers and their application in oxidative decomposition of formaldehyde [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(34): 16873-16878.
- [44] Wang J L, Li J E, Yu J G, et al. The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO₂ on room-temperature oxidation of formaldehyde in air [J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 204: 147-155.
- [45] Rong S P, Li K Z, Zhang P Y, et al. Potassium associated manganese vacancy in birnessite-type manganese dioxide for airborne formaldehyde oxidation [J]. Catal Sci Technol, 2018, 8:1799-1812.
- [46] Xu Y, Greeley J, Mavrikakis M. Effect of subsurface oxygen on the reactivity of the Ag(111) surface [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 12823.
- [47] Wang J, Zhang P, Li J, et al. Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: Effect of water [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49 (20): 12372-12379.
- [48] Tian H, He J H, Ma C Y, *et al.* Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of form-

aldehyde [J]. Micro Mes Mater, 2012, 151: 397-402.

- [49] Ma C Y, Wang D H, Hao Z P, et al. Investigation of formaldehyde oxidation over Co₃O₄-CeO₂ and Au/Co₃O₄-CeO₂ catalysts at room temperature: Effective removal and determination of reaction mechanism [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(8): 3628-3634.
- [50] Bai B Y, Arandiyan H, Li J H. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃ O₄, 2D-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts [J]. Appl Catal B-Environ, 2013, 142: 677-683.
- [51] Ma L, Wang D S, Li J H, et al. Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation [J]. Appl Catal B-Environ, 2014, 148/149: 36-43.
- [52] Xia Y S, Dai H X, Zhang L, et al. Ultrasound-assisted nanocasting fabrication and excellent catalytic performance of three-dimensionally ordered mesoporous chromia for the combustion of formaldehyde, acetone, and methanol [J]. Appl Catal B-Environ, 2010, 100(1/2): 229– 237.
- [53] Tang X, Li Y, Shen W, et al. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature [J]. Appl Catal B-Environ, 2006, 62(3): 265–273.
- [54] Liu X S, Lu J Q, Qian K, et al. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO_x-CeO₂ catalysts [J]. J Rare Earth, 2009, 27: 418.
- [55] Wen Y R, Tang X, Li J H, et al. Impact of synthesis method on catalytic performance of MnO_x-SnO₂ for controlling formaldehyde emission [J]. Catal Commun,

2009, **10**: 1157-1160.

- [56] Pei J J, Han X, Liu Y, et al. Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst [J]. Build Environ, 2015, 84: 134– 141.
- [57] Li X L, Zhang W, Li R, et al. Palladium nanoparticles immobilized on magnetic porous carbon derived from ZIF-67 as efficient catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under extremely mild conditions [J]. Chemcatchem, 2016, 8: 1111–1118.
- [58] Yu G L, Sun J, Zhu G S, et al. Cobalt-based metal organic framework as precursor to achieve superior catalytic activity for aerobic epoxidation of styrene [J]. Rsc Advances, 2014, 4: 38804–38811.
- [59] Chen H R, Shen K, Li Y W, et al. Nanoreactor of MOFderived yolk-shell Co@ C-N: Precisely controllable structure and enhanced catalytic activity [J]. ACS Catal, 2018, 8: 1417-1426.
- [60] Yu L, Wang L, Sun X B, et al. Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO₂ for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation [J]. J Environ Sci, 2018, 73: 138-146.
- [61] Li Y, Jiang Y, Peng S. Nitrogen-doped TiO₂ modified with NH₄ F for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under blue light-emitting diodes[J]. J Hazard Mater, 2010, 182(1/3): 90–96.
- [62] Yu X X, Zeng J, Xuan Y M. A direct solar photo-thermal conversion of methanol into hydrogen [J]. Energy Technol, 2019, 7(7): 1900299.

Recent Advances on Catalytic Oxidation of Formaldehyde

ZHANG Zhen-zhen, LI Xin-heng*

 (1. The State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Suzhou Research Institute of LICP, Lanzhou Institute of Chemical Physics(LICP), Lanzhou 730000;
 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Catalytic oxidation of formaldehyde has been widely applied in environmental industry due to low light-off temperature, ease of use, high conversion efficiency. The catalysts can be categorized into noble metals and transition metal oxides. We summarize recent research developments over catalytic oxidation of formaldehyde, especially catalytic mechanisms and strategies to improving catalytic activity. Last, promising directions and future trends on formaldehyde oxidation is addressed.

Key words: formaldehyde; metal catalyst; catalytic activity; mechanism