

温和条件下 MnO_2 催化剂的制备及其降解甲醛的研究

周 辉, 步宇婷, 唐 兢, 夏广达, 刘 玉*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:为解决室内环境中甲醛污染问题,采用温和条件下的氧化还原法制备二氧化锰催化剂,以实现室温条件下对甲醛的催化降解。结果表明, KMnO_4 与 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为4:4时反应得到的二氧化锰(MnO_2 -4)催化降解甲醛效果最好。通过对二氧化锰催化剂的降解能力和循环降解性能进行测试发现,其对甲醛的降解能力在300 min以内保持在80%以上,且经过4次循环后对甲醛的降解能力仍达到67.27%。利用SEM、XRD、XPS、BET等对 MnO_2 -4表征分析发现, MnO_2 -4较高的比表面积及丰富的表面羟基、活性氧等物质使其在催化氧化甲醛过程中,促进了其与甲酸盐等中间产物反应而降解为 CO_2 和 H_2O ,进而获得室温降解甲醛的能力。

关键词:二氧化锰;催化降解;甲醛;钾离子

中图分类号:O643.36;X51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0233-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.046

Preparation of MnO_2 catalyst under mild conditions and study on its performance in catalytic degradation of formaldehyde

ZHOU Hui, BU Yu-ting, TANG Jing, XIA Guang-da, LIU Yu*

(Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract:In order to solve the problem of formaldehyde pollution in indoor environment, manganese dioxide catalysts are prepared through a redox method under mild conditions, and applied to achieve catalytic degradation of formaldehyde under room temperature conditions. It is shown that the best degradation effect of formaldehyde can be achieved over MnO_2 -4 catalyst that is obtained when the molar ratio of KMnO_4 to $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is 4:4. It is found through tests that the MnO_2 -4 catalyst has maintained a degradation ability of above 80% to formaldehyde within 300 min, and it can still deliver a 67.27% of degradation to formaldehyde after it has been used for four cycles. It is also found through SEM, XRD, XPS and BET that MnO_2 -4 catalyst has a high specific surface area, abundant surface hydroxyl groups and reactive oxygen species and other surface active substances, which contributes its ability to promote formates and other intermediate products to degrade to CO_2 and H_2O , and then shows excellent ability to degrade formaldehyde under room temperature.

Key words: manganese dioxide; catalytic degradation; formaldehyde; potassium ion

甲醛(HCHO)是室内环境的主要污染物之一,主要来源于室内装饰材料。2004年,国际癌症组织(IARC)把甲醛定性为一级致癌物^[1]。我国GB/T 18883—2022《室内空气质量标准》明确规定室内甲醛质量浓度不得超过 $0.08 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。目前常用的室内空气甲醛治理方法主要有通风法、生物净化法、吸附法、光催化法和催化氧化法等^[2]。 MnO_2 是一种具有独特性能、高丰富度、成本低廉和对环境友好的功能性过渡金属氧化物,不同的电子构型结构使得其作为催化剂具有优异的条件^[3]。

早期, Sekine^[4]考察了13种金属氧化物(含2

种锰氧化物,即 MnO_2 和 Mn_3O_4)对甲醛的去除效果,锰氧化物即使在室温下也能与甲醛反应并释放出 CO_2 ,表现出一定的催化活性。此后,纳米尺度的 MnO_2 催化氧化甲醛的研究逐渐成为热点,并且发现晶相结构是影响 MnO_2 催化剂活性的主要因素^[5]。Zhang等^[6]对不同晶相结构 MnO_2 (α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2)催化甲醛活性的研究发现, MnO_2 甲醛催化活性顺序遵循 δ - $\text{MnO}_2 > \alpha$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - MnO_2 。为进一步拓展水钠锰矿型二氧化锰(δ - MnO_2)的催化活性,Wang^[7]通过熔盐法制备阳离子嵌入层间结构的 δ - MnO_2 ,使催化剂在较

收稿日期:2023-03-15;修回日期:2023-06-23

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金(2572022BB07);东北林业大学大学生创新项目(202210225469)

作者简介:周辉(1995-),男,硕士生,研究方向为人造板甲醛释放控制技术,1902380305@qq.com;刘玉(1982-),女,博士,副教授,研究方向为人造板VOC释放控制技术,通讯联系人,liuyu820524@126.com。

低温度下能催化氧化甲醛。

该类型催化剂多在高温环境下合成,工艺较为繁琐,且合成中产生有害污染物,不利于催化剂的工业利用。基于此,笔者采用氧化还原法在温和条件下制备 δ - MnO_2 催化剂,通过控制反应物的摩尔比获得不同 K^+ 含量的 δ - MnO_2 ,通过对催化剂表面形貌、化学结构、表面活性物质组成进行分析,探讨获得的 δ - MnO_2 在室温下对低浓度甲醛催化降解的作用机制。

1 材料与方 法

1.1 分析测试仪器

场发射扫描电子显微镜 (JEOL JSM-7500F);透射电子显微镜 (JEOL JEM-2100);X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司 XPert'3 powder);X 光电子能谱仪 (Thermo Scientific K-Alpha+);拉曼光谱仪 (HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution);全自动比表面积和孔隙度分析仪 (麦克 ASAP2460);傅里叶变换红外光谱 (Nicolet iN10);手持式甲醛检测仪 (PPM-400 ST)。

1.2 催化剂的制备

称取摩尔比为 3:4、4:4、5:4 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产) 和 KMnO_4 (分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产) 药品,溶解于盛有 100 mL 去离子水的三口烧瓶中。将三口烧瓶放入 60℃ 恒温水浴锅中,在搅拌转速为 450 r/min 的条件下反应 6 h。反应结束后,经抽滤、水洗将得到的黑色粉末转移至恒温干燥箱中,在 80℃ 下干燥 12 h。制备得到的 MnO_2 分别记为 MnO_2 -3 (摩尔比为 3:4)、 MnO_2 -4 (摩尔比为 4:4)、 MnO_2 -5 (摩尔比为 5:4)。

1.3 催化降解甲醛性能测试

实验用甲醛催化降解测试单元如图 1 所示。测试装置由配气单元、反应单元和分析单元组成。配气单元提供初始质量浓度为 8.7 mg/m^3 的甲醛气体,气体流速为 400 mL/min 。反应单元装填 40~60 目 MnO_2 实验样品 100 mg,温控装置保证催化降解反应温度恒定为 28℃。通过反应单元的样品实现催化剂对甲醛气体的催化降解。分析单元接口连接手持式甲醛检测仪对出口甲醛质量浓度进行测试,反应过程中每间隔 30 min 测定 1 次。

催化剂降解率计算式为:

$$X = \frac{([\text{HCHO}]_{\text{in}} - [\text{HCHO}]_{\text{out}})}{[\text{HCHO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为降解率,%; $[\text{HCHO}]_{\text{in}}$ 为初始甲醛质量浓

度, mg/m^3 ; $[\text{HCHO}]_{\text{out}}$ 为出口甲醛质量浓度, mg/m^3 。

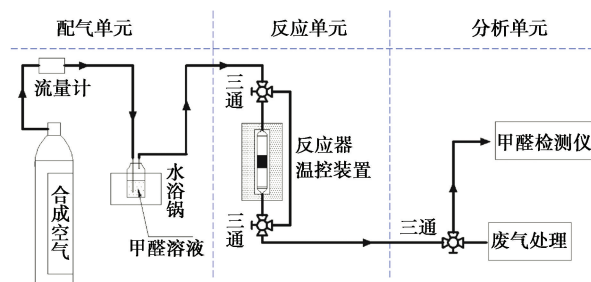


图 1 甲醛降解装置示意图

通过甲醛降解实验装置测试 3 个样品对甲醛的降解率。选择降解效果最优的样品,利用上述装置和反应条件进行再生降解性能测试。催化降解测试结束后,将实验样品放入 110℃ 烘箱中 12 h,每次测试时间为 270 min。测试结束后再进行下一轮降解性能测试,共测试 5 次。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌及孔隙结构分析

不同摩尔比制备的二氧化锰的微观形貌如图 2 所示。 MnO_2 -3 和 MnO_2 -4 是由纳米片组成的不规则形状的微球, MnO_2 -5 是由纳米片状和针状二氧化锰组成的微球。 MnO_2 -4 的透射电镜图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,花球状催化剂由许多薄片堆积而成。样品微观结构的差异是由于原核生长过程中,层间结构通过不断吸附溶液中的 K^+ 来保持层间结构的平衡,纳米薄片在吸附溶液中的 K^+ 的过程中相互靠近堆叠形成微球结构。较高的 K^+ 摩尔分数促进水钠锰矿型二氧化锰薄片的生长^[8], MnO_2 -4

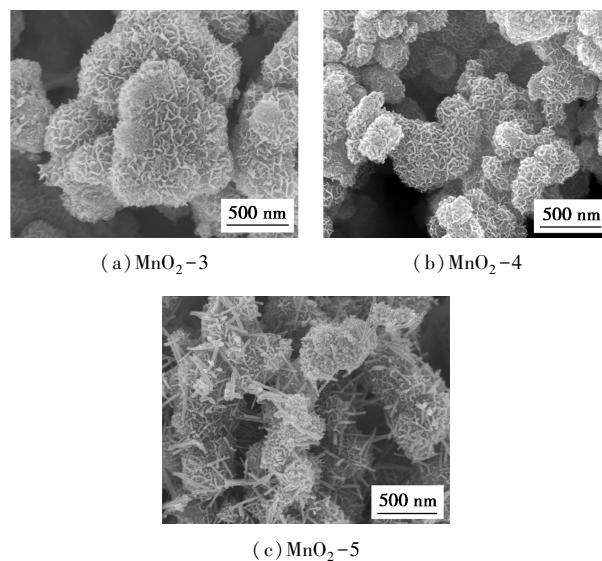
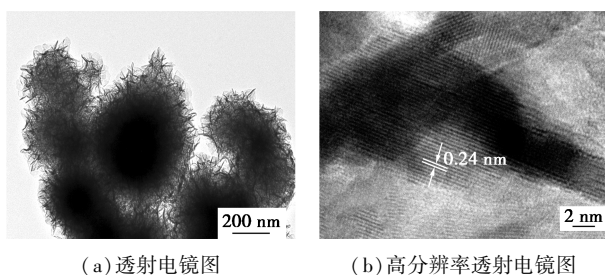


图 2 MnO_2 -3、 MnO_2 -4 和 MnO_2 -5 的 SEM 图

图 3 MnO_2 -4 的 TEM 图

和 MnO_2 -3 中 K^+ 含量高于 MnO_2 -5, 易形成薄片组成的微球。由于 MnO_2 -4 的 K^+ 含量低于 MnO_2 -3, 薄片之间的作用力相对较弱, 利于形成粒径更小的微球。 MnO_2 -5 的 K^+ 含量最低, 不足以维持水钠锰矿型二氧化锰的层间结构的稳定, 开始形成一部分针状二氧化锰^[9]。

MnO_2 -3、 MnO_2 -4 和 MnO_2 -5 的 EDS 能谱图及其测试结果分别如图 4、表 1 所示。从图 4、表 1 中

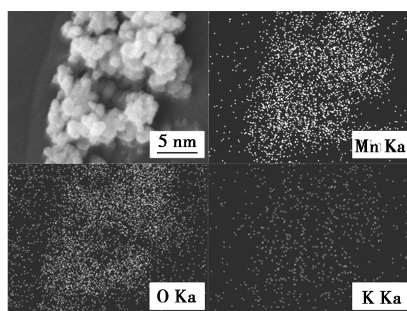
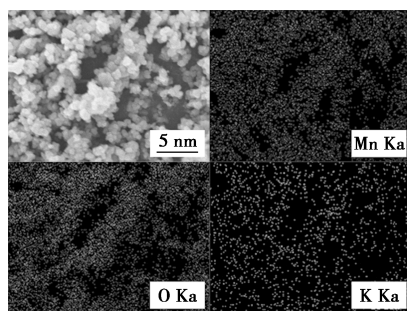
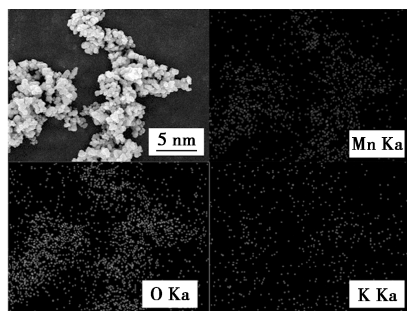
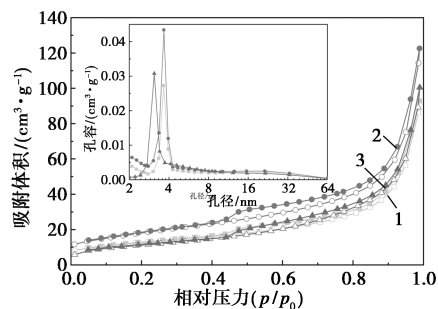
(a) MnO_2 -3(b) MnO_2 -4(c) MnO_2 -5图 4 MnO_2 -3、 MnO_2 -4 和 MnO_2 -5 的 EDS 能谱图

表 1 EDS 元素占比图

| 催化剂样品 | $w(\text{Mn})/\%$ | $w(\text{O})/\%$ | $w(\text{K})/\%$ |
|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| MnO_2 -3 | 24.26 | 72.86 | 2.88 |
| MnO_2 -4 | 25.64 | 72.10 | 2.26 |
| MnO_2 -5 | 24.96 | 73.02 | 2.02 |

可以看出, MnO_2 -3、 MnO_2 -4 和 MnO_2 -5 的 K^+ 质量分数分别为 2.88、2.26、2.02, K^+ 较均匀地掺杂于二氧化锰中。 MnO_2 -3、 MnO_2 -4 和 MnO_2 -5 3 个样品的原子比 $n(\text{O}) : n(\text{Mn})$ 约为 3 左右, 说明制备的二氧化锰不仅含有 Mn^{4+} , 还有较多的 Mn^{3+} 。

样品的氮气吸附脱附试验结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 3 种样品的曲线属于 IV 型的吸附脱附等温线, 具有典型的 H3 型滞留回线, 表明这些样品中存在狭缝形介孔^[10], 孔径主要都分布在 2~4 nm。 MnO_2 -4 催化剂的比表面积为 $65.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 大于 MnO_2 -3 ($45.5 \text{ m}^2/\text{g}$) 和 MnO_2 -5 ($40.5 \text{ m}^2/\text{g}$), 较大的比表面积暴露出更多的活性位点, 有利于反应时样品的催化活性。

1— MnO_2 -3; 2— MnO_2 -4; 3— MnO_2 -5图 5 MnO_2 -3、 MnO_2 -4 和 MnO_2 -5 的孔隙结构分析

2.2 晶型结构分析

3 种催化剂的 XRD 谱图如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 3 种二氧化锰均为水钠锰矿型二氧化锰。 2θ 为 37° 、 66° 分别对应 (010) 晶面、(110) 晶

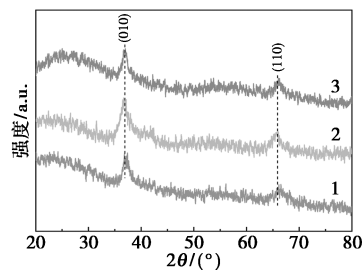
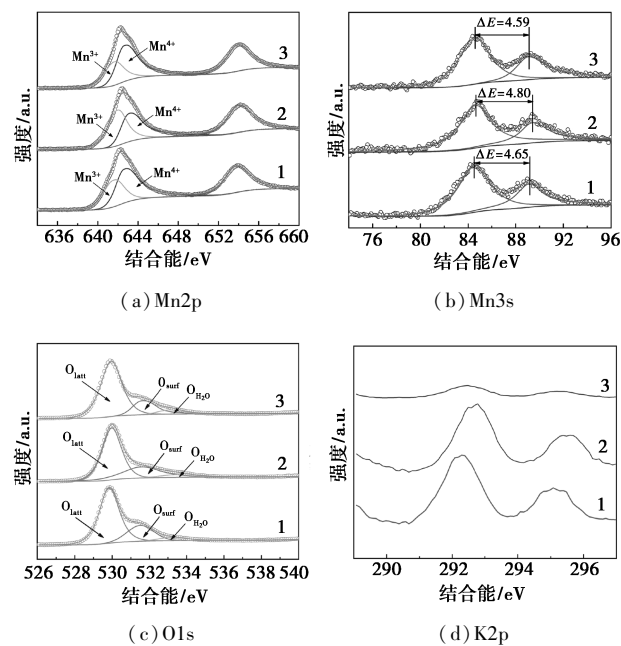
1— MnO_2 -3; 2— MnO_2 -4; 3— MnO_2 -5

图 6 催化剂的 XRD 谱图

面^[11]。但样品的结晶性较差,这是由于反应温度较低导致结晶速度慢,阻碍了[MnO₆]八面体的有序排列^[12]。该结果在 TEM 测试分析中也获得了验证,从图 3(b)中得到 0.24 nm 的晶格间距,属于水钠锰矿型二氧化锰的(111)晶面,也反映出制备的二氧化锰样品的晶型是水钠锰矿型^[13]。

2.3 XPS 分析

通过 XPS 表征分析可以得到样品的表面化学元素组成和各元素的价态信息,进而分析不同摩尔比样品制备的催化剂对催化性能的影响。催化剂的 XPS 谱图如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出, Mn2p 的 XPS 谱图中有 2 处明显的峰,分别对应 Mn2p_{3/2} 特征峰和 Mn2p_{1/2} 特征峰,对 Mn2p_{3/2} 特征峰进行分峰拟合,641.10~641.70 eV 和 642.60~643.10 eV 的峰分别对应催化剂的 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺。Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的定量分析结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着一水合硫酸锰的加入, $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 的值先增大后减小, MnO₂-4 催化剂的 $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 最大。从图 7(b)中可以看出,通过对 Mn3s 谱图进行分峰拟合,计算 MnO₂-3、MnO₂-4、MnO₂-5 的结合能差分别为 4.59、4.80、4.65 eV,根据经验公式(平均氧化态 = 8.956 - 1.126 × CE)计算得 3.79、3.55、3.72^[14],说明催化剂中 Mn⁴⁺ 的含量较 Mn³⁺ 多。MnO₂-4 催化剂的平均氧化态最低,说明 Mn³⁺ 的含量越多,这与 Mn2p_{3/2} 的分峰结果一致。



1—MnO₂-3; 2—MnO₂-4; 3—MnO₂-5

图 7 催化剂的 XPS 谱图

表 2 XPS 分析的表面元素占比

| 催化剂样品 | $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ | AOS | O _{latt} 摩尔分数/% | O _{surf} 摩尔分数/% | O _{H₂O} 摩尔分数/% |
|---------------------|---------------------------------------|------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| MnO ₂ -3 | 0.57 | 3.79 | 70.62 | 19.61 | 9.77 |
| MnO ₂ -4 | 1.02 | 3.55 | 62.63 | 28.36 | 9.00 |
| MnO ₂ -5 | 0.64 | 3.72 | 67.09 | 23.88 | 9.03 |

注:AOS(Average oxidation state)指平均氧化态。

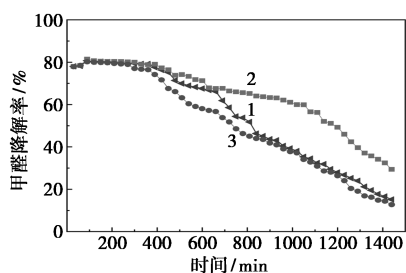
从图 7(c)中可以看出,在 529.80~529.98、531.50~531.60、533.10~533.40 eV 位置进行分峰拟合,分别对应晶格氧(O_{latt} Mn-O)、表面吸附氧(O_{surf} 如: O₂⁻、O⁻、-OH 等)和表面吸附水(O_{H₂O} H₂O)^[15]。从表 2 中可以看出, MnO₂-4 的表面吸附氧的质量分数为 28.36%,大于 MnO₂-3(19.61%)和 MnO₂-5(23.88%)。催化剂的表面吸附氧利于催化反应的进行,所以 MnO₂-4 的催化效率高于其他 2 个样品。根据分析 Mn2p 和 Mn3s 的谱图可知, MnO₂-4 的 $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 值比 MnO₂-3 和 MnO₂-5 大,表明其氧空位的质量分数越高,而氧空位的质量分数越高越容易使氧气活化成催化剂的表面活性氧,表面活性氧含量越高催化反应越容易进行^[16]。

从图 7(d)中可以看出, MnO₂-4 的 K⁺ 质量分数较 MnO₂-3 低, K⁺ 质量分数越低,生成的水钠锰矿型二氧化锰层间结构的缺陷越多, $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 的值越多,这样更易形成表面吸附氧^[15]。MnO₂-5 的 K⁺ 质量分数过少,不足以保持片状二氧化锰层间结构,生成针状的二氧化锰^[8],这是 MnO₂-5 的 $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 的值较 MnO₂-4 小且表面吸附氧质量分数低的原因。

2.4 催化降解甲醛的性能研究

对 MnO₂-3、MnO₂-4、MnO₂-5 样品的甲醛降解能力进行测试,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,300 min 以内, MnO₂-4 的平均降解率为 80.02%,高于 MnO₂-3 的 79.63% 和 MnO₂-5 的 79.05%。300 min 后 3 组样品的降解率均出现不同程度的下降,1 440 min 内 MnO₂-3、MnO₂-4、MnO₂-5 的降解率分别降至 15.17%、29.38%、12.71%,在 300~1 440 min 的时间段内 MnO₂-4 的降解率明显高于 MnO₂-3 和 MnO₂-5。为考察催化剂的催化性能稳定性,以 MnO₂-4 为研究对象进行重复降解性能测试,如图 9 所示。从图 9 中可以看出, MnO₂-4 第 1 次和第 2 次循环降解甲醛的能力均基本保持在

80%以上,第4次降解能力下降至67.27%,第5次的降解测试后降解率为49.94%。



1— MnO_2 -3; 2— MnO_2 -4; 3— MnO_2 -5

图8 催化剂的降解性能对比

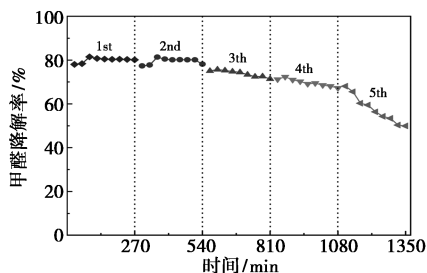
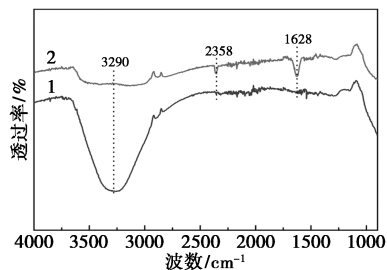


图9 MnO_2 -4 重复降解甲醛效率图

对 MnO_2 -4 催化剂催化反应前后表面官能团的变化进行分析,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,催化反应过程需要消耗 MnO_2 -4 的表面羟基 (3290 cm^{-1}),反应后表面羟基的特征峰基本消失^[17]。同时, 1628 cm^{-1} 位置的吸收峰是反应中间物质甲酸盐,其积累过多会阻碍催化反应的进行^[18]。催化氧化甲醛后,在 2358 cm^{-1} 出现了 CO_2 的吸收峰,表明 MnO_2 -4 催化氧化甲醛生成了产物 CO_2 ^[19-20]。 MnO_2 -4 催化降解甲醛的反应过程如图 11 所示,即 HCHO 分子首先吸附在催化剂表面,然后吸附的 HCHO 分子氧化成甲酸盐等中间产物,最后在表面羟基和活性氧等活性物质作用下氧化成 CO_2 和 H_2O 。结合 MnO_2 -4 的反应过程, MnO_2 -4 的微球粒径更小、具有更大的比表面积,利于催化剂与甲醛的充分接触,利于催化反应的进行。同时,



1—反应前; 2—反应后

图10 MnO_2 -4 反应前后的红外谱图

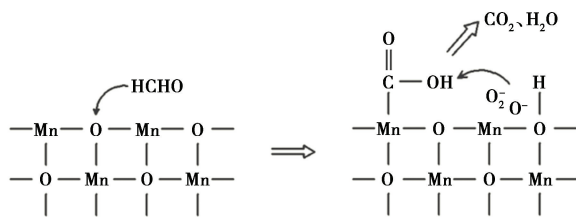


图11 MnO_2 -4 催化氧化的反应过程

MnO_2 -4 样品的 $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 值比 MnO_2 -3 和 MnO_2 -5 高,具有更多的氧空穴,有利于形成反应的活性物质(如 $-\text{OH}$ 、 O_2^- 、 O^-),并促进中间产物氧化成 CO_2 和 H_2O 。

3 结论

制备的二氧化锰催化剂为水钠锰矿型二氧化锰,具有制备工艺简单、原材料价格低廉、反应产物无污染、催化和再生能力强等特点。按 KMnO_4 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 4:4 反应得到催化效果最好的样品 MnO_2 -4,它有较强的比表面积、更多的活性氧和表面羟基等活性物质,催化性能最佳。室温条件下,对质量浓度为 8.7 mg/m^3 、流速为 400 mL/min 的甲醛空气进行处理,300 min 内保持 80% 的降解效率。经过 4 次 270 min 的循环降解测试,降解率仍可以保持 67.27%,具有良好的重复降解能力。

参考文献

- [1] Tunga S, Sibel M, Rainer M. Formaldehyde in the indoor environment [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 110: 2536-2572.
- [2] Yang C T, Miao G, Pi Y H, *et al.* Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128-1153.
- [3] Guan S N, Li W Z, Ma J R, *et al.* A review of the preparation and applications of MnO_2 composites in formaldehyde oxidation [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2018, 66: 126-140.
- [4] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(35): 5543-5547.
- [5] Miao L, Wang J L, Zhang P Y. Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 441-453.
- [6] Zhang J H, Li Y B, Wang L, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 2305-2313.
- [7] Wang Y, Liu K S, Wu J, *et al.* Unveiling the effects of alkali metal ions intercalated in layered MnO_2 for formaldehyde catalytic oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 10021-10031.

(下转第 242 页)

- ence, 2013, 342(6156):344-347.
- [5] Paek S, Schouwink P, Athanasopoulou E N, *et al.* From nano- to micrometer scale: The role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(8):3490-3498.
- [6] Yun Y, Wang F, Huang H, *et al.* A nontoxic bifunctional (anti) solvent as digestive-ripening agent for high-performance perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14):1907123.
- [7] 邢志雪, 蔡宏琨, 杨景涛. 反溶剂法优化制备高效钙钛矿太阳能电池 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2022, 55(2):36-40.
- [8] Zhou Y, Yang M, Wu W, *et al.* Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15):8178-8184.
- [9] Sakai N, Pathak S, Chen H W, *et al.* The mechanism of toluene-assisted crystallization of organic-inorganic perovskites for highly efficient solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(12):4464-4471.
- [10] Shin S S, Yeom E J, Yang W S, *et al.* Colloidally prepared Ia-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells [J]. *Science*, 2017, 356(6334):167.
- [11] Engel H O. *Encyclopaedia of occupational health and safety* [J]. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1984, 77(11):988.
- [12] Chueh C C, Yao K, Yip H L, *et al.* Non-halogenated solvents for environmentally friendly processing of high-performance bulk-heterojunction polymer solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11):3241-3248.
- [13] Zhang W, Li Y, Liu X, *et al.* Ethyl acetate green antisolvent process for high-performance planar low-temperature SnO₂-based perovskite solar cells made in ambient air [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379:122298.
- [14] Mohammed M K A, Singh S, Al-mousoi A K, *et al.* Improving the potential of ethyl acetate green anti-solvent to fabricate efficient and stable perovskite solar cells [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(5):32611-32618.
- [15] Troughton J, Hooper K, Watson T M. Humidity resistant fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells and modules [J]. *Nano Energy*, 2017, 39:60-68.
- [16] 张天. 有机钝化剂及反溶剂工程对钙钛矿太阳能电池的调控 [D]. 大连:大连理工大学, 2022.
- [17] Wang X, Han Z, Gao F, *et al.* Facet orientation and intermediate phase regulation via a green antisolvent for high-performance perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2022, 6(4):2100973.
- [18] Li Z, Liu X, Zuo C, *et al.* Supersaturation-controlled growth of monolithically integrated lead-free halide perovskite single-crystalline thin film for high-sensitivity photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(41):2170324.
- [19] Weimarn V P P. The precipitation laws [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 2(2):217-242.
- [20] Karma A, Plapp M. Spiral surface growth without desorption [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(20):4444-4447.
- [21] Xiang Y, Yu J, Zhuang J, *et al.* TiO₂ photoanode surface modification via combined action of samarium and titanium salt in dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 2017, 165:45-51.
- [22] Lee J W, Seol D J, Cho A N, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃ [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29):4991-4998. ■
-
- (上接第 237 页)
- [8] Duan X C, Yang J Q, Gao H Y, *et al.* Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(12):4196-4204.
- [9] Yin B S, Zhang S W, Jiang H, *et al.* Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3:5722-5729.
- [10] Sun D, Swelm W, Ahmed 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.
- [11] Fang R M, Feng Q Y, Huang H B, *et al.* Effect of K⁺ ions on efficient room-temperature degradation of formaldehyde over MnO₂ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327:154-160.
- [12] Zhou T F, Zheng Y, Gao H. Surface engineering and design strategy for surface-amorphized TiO₂@Graphene hybrids for high power Li-Ion battery electrodes [J]. *Advanced Science*, 2015, 2:1500027.
- [13] He T H, Zeng X S, Rong S P. The controllable synthesis of substitutional and interstitial nitrogen-doped manganese dioxide: The effects of doping sites on enhancing the catalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, (8):8383-8396.
- [14] Rong S P, He T H, Zhang P Y. Self-assembly of MnO₂ nanostructures into high purity three-dimensional framework for high efficiency formaldehyde mineralization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267:118375.
- [15] Fang R M, Huang H B, Jia J, *et al.* Efficient MnO₂ supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature [J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:2050-2057.
- [16] Liu H Y, Wang Y, Chen W, *et al.* Oxygen vacancy-engineered delta-MnO_x/activated carbon for room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278:119294.
- [17] Ye J W, Zhou M H, Le Y, *et al.* Three-dimensional carbon foam supported MnO₂/Pt for rapid capture and catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 7:1057-1067.
- [18] He X Y, Ge X, Song L M, *et al.* Performance and mechanism analysis of MnO_x/HZSM-5 catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(1):144-152.
- [19] Li G H, Ding J D, Shen Y J, *et al.* Preparation of Ag-doped MnO₂ and catalytic degradation of formaldehyde [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2):103-107.
- [20] Zhang C, Wang Y, Song W, *et al.* Synthesis of MnO₂ modified porous carbon spheres by preoxidation-assisted impregnation for catalytic oxidation of indoor formaldehyde [J]. *Journal of Porous Materials*, 2020, 27(3):801-815. ■