

热催化氧化技术法消除室内甲醛的研究进展

崔维怡¹, 惠继星²

(1. 吉林化工学院化工清洁生产技术吉林省高校重点实验室, 吉林 吉林 132022;
2. 中国石油吉林石化分公司研究院, 吉林 吉林 132021)

摘要:热催化氧化技术法消除室内甲醛是一种可行有效的方法,具有能耗低,效率高和环保的特点。介绍了近几年来消除室内甲醛污染方法之一热催化氧化技术的研究现状,对室内甲醛热催化氧化消除的方法进行了分析,并展望了热催化氧化技术法消除室内甲醛的发展方向和应用前景。

关键词:甲醛;催化氧化;室内空气污染

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0017-04

Development of thermal catalytic oxidation for the removal of indoor formaldehyde

CUI Wei-yi¹, HUI Ji-xing²

(1. The Key Laboratory of Chemical Cleaner Production Technology of Jilin Province, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 2. Research Institute of Jilin Petrochemical Company, Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China)

Abstract: Thermal catalytic oxidation method is an available and one of the most effective techniques in the removal of indoor formaldehyde. It is a cost-effective, high efficient and environment-friendly technique. The latest development in the treatment of indoor formaldehyde pollution with oxidation technique in recent years is summarized. Based on the analysis of indoor formaldehyde removal, the research perspectives and application potentials are also discussed.

Key words: formaldehyde; catalytic oxidation; indoor air pollution

据统计,人们生活 80% 的时间都停留在住宅、办公室和汽车里,因此室内空气质量对人体健康极其重要。易挥发性有机化合物(VOCs)是含量最高的室内空气污染物之一,甲醛(HCHO)是其中最主要的一种污染物^[1]。长期接触低浓度的甲醛会出现头痛、失眠、手指震颤、视力减退等症状,高浓度的甲醛对眼睛、呼吸道及皮肤的强烈刺激性可引起白血病、鼻咽癌等疾病^[2],室内甲醛将长期严重影响到人们的身体健康,已经引起人们的广泛关注。

目前,各种消除室内甲醛的技术方法正在被研究开发应用到现实生活中。通风换气法是利用室内外空气中甲醛的浓度差,但需要风速达到一定值后才能有效^[3];绿色植物^[4]对污染物处理效果的时效和稳定性需要进一步观察和研究;吸附技术^[5]受限于吸附剂的吸附容量、吸附剂的失活与再生等问题;化学反应法^[6]对低浓度甲醛有效,但是会由于化学试剂的使用而引起二次污染;等离子体技术^[7]对甲醛气体有一定的净化效率,但是存在二次污染问题

且设备价格昂贵,能耗也较高;催化氧化技术是在一定温度下将甲醛催化氧化成 CO₂ 和 H₂O,它包括光催化技术和热催化氧化技术 2 大类。光催化技术^[8]的应用受到紫外激发光源的限制。热催化氧化技术^[9]可以将甲醛完全分解为对人体无害的 H₂O 和 CO₂,污染物消除率高,造价低,稳定性好,不会造成二次污染,目前成为研究者关注的焦点。本文中综述了热催化氧化技术法消除室内甲醛的不同催化剂体系催化氧化甲醛进展及发展趋势。

1 热催化氧化法

在热催化氧化甲醛的反应当中,不同的催化剂其催化性能存在着较大差异,因此催化氧化技术的关键所在就是寻找到低温高活性且长期高效的催化剂。目前,正在研究的热催化氧化甲醛采用的催化剂有 Pt、Au、Pd、Ag 等贵金属催化剂,Cu、Mn、Co 等非贵金属催化剂和 MnO_x、Co₃O₄ 等金属氧化物等,在一定温度下进行甲醛催化氧化都取得了较好的

效果。

1.1 非贵金属催化剂

Peng^[10]将 Cu、Mn 等负载在 TiO₂ 上,研究表明,120℃时催化剂开始进行甲醛分解。Qu 等^[11]采用离子交换法将 Cu 掺杂到 HAP 上进行甲醛氧化反应,质量分数 1.4% 的 CuHAP 在 180℃时可以将甲醛完全氧化,研究分析认为 HAP 表面上高度分散的铜分子簇具有较高的催化活性。Wang 等^[12]采用模板法制备了三维立体有序多孔材料 CoMn-HT,进行甲醛催化氧化反应,研究发现,CoMn-HT 催化剂具有较好的储备再生性能,在高湿度(RH = 90%)和高空速 GHSV(160 000 h⁻¹)条件下保持较好的活性,这可能与 CoMn-HT 催化剂具有较大的表面积和三维立体有序多孔结构有关。

由于在室温条件下非贵金属体系处理甲醛能力较低,因此,对于甲醛的催化氧化反应,贵金属催化剂的研究和开发仍然是目前研究者的研究热点。

1.2 贵金属催化剂

在催化技术领域,贵金属催化剂应用比较广泛,具有活性高、寿命长等优点。在甲醛催化氧化反应中,多种贵金属都被研究应用。

1.2.1 Au 催化剂

Li 等^[13]将 Au 负载到高比表面积的 CeO₂ 载体上进行甲醛催化氧化反应,研究发现,具有 270 m²/g 比表面积的 3.0Au/CeO₂-270 催化剂在 37℃可以转化 92.3% 的甲醛,50℃时可以将甲醛 100% 转化。分析认为,一方面是由于高比表面积的 CeO₂ 形成高氧化态的金属离子增强了甲醛的吸附能力,另一方面是由于纳米效应,高比表面积的 CeO₂ 可以提供较多的氧空位,并形成 Au_xCe_{1-x}O_{2-δ} 溶固体,氧分子在其上面被转化为活跃的物种参与到反应当中,因而具有较高的活性。Chen 等^[14]采用共沉淀法制备的 Au/FeO_x 催化剂进行甲醛催化氧化反应,研究发现,经过 200℃焙烧处理的 Au/FeO_x 在一定湿度的室温下就可以将甲醛 100% 转化为 H₂O 和 CO₂。焙烧温度对催化性质和催化剂结构有很大的影响。较低的焙烧温度可以促进催化剂还原,有利于出现表面羟基基团,一定的湿度可以将甲酸盐中间体深度氧化为 H₂O 和 CO₂。

Dennis 等^[15]将 Au 负载在 TiO₂ 上,分别进行还原和氧化处理,经过硼氢化钠还原的质量分数 1% Au/TiO₂ 具有较高的催化活性,在室温下可以将 98.5% 甲醛转化,而氧化过的 Au/TiO₂ 几乎没有活性。研究发现,经过硼氢化钠还原处理的 Au/TiO₂

可以促进小尺寸的纳米金粒子(≤3.5 nm)高度分散,同时促进电子转移,增长表面金纳米粒子的含量,激活了更多的氧分子从而提供更多的活性位和物种参与到甲醛氧化反应中去。

Au 催化剂在甲醛催化氧化中表现出较好的催化活性,但在高温预处理及一些特殊性能(抗湿性等)方面,表现出了易于降低的趋势特性。因此,对于 Au 催化剂还需进一步改性来实现室温甲醛催化氧化。

1.2.2 Pt 催化剂

Zhang 等^[16]研究表明,室温下摩尔分数 1% Pt/TiO₂ 催化剂能够使甲醛气体完全催化氧化成 H₂O 和 CO₂,并利用红外技术研究了 Pt、Au、Pd、Rh 等对甲醛的催化氧化反应,认为贵金属催化甲醛分解的历程如图 1 所示。

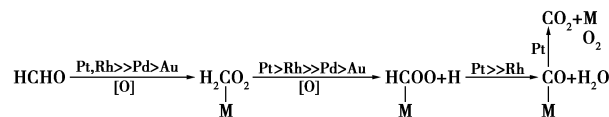


图 1 TiO₂ 负载 Pt、Rh、Pd 和 Au 催化剂进行甲醛催化氧化的反应过程

研究认为,分子氧可以通过 TiO₂ 快速地转化为原子氧吸附在 Pt 的表面,形成 Pt-O 表面,提高了 Pt 的催化活性。该小组在此基础上进一步研究,通过向 Pt/TiO₂ 催化剂中添加碱金属(Li、Na、K 等),实现了活性中心 Pt 在载体 TiO₂ 表面上的原子级分散,在催化氧化甲醛的过程中充分发挥了每个 Pt 原子的作用,显著提高了 Pt/TiO₂ 催化剂常温催化氧化甲醛的活性^[17]。研究还发现,碱金属的添加显著提高了催化剂活化表面羟基的能力,通过激活水分子和催化表面的氢氧根离子和甲酸盐物种的温和反应,最后得到全部的氧化产物,从而改变了常温催化氧化甲醛的反应机理: HCHO → HCOO + OH → H₂O + CO₂。Chen 等^[18]将碱金属盐 Na₂CO₃ 掺杂到 Pt/MnO₂ 催化剂上进行甲醛催化氧化反应,50℃时就可以将甲醛完全转化。

Yu 等^[19]通过水热合成法制备出 3 种不同形貌纳米结构的 MnO₂ 载体,并研究了 Pt/MnO₂ 催化剂对甲醛氧化的催化活性。研究发现,巢式结构二氧化锰具有纳米棒通道结构,铂纳米粒子不仅分布在纳米棒外表面而且还分布在其内孔道里。质量分数 2% Pt/MnO₂ 巢式结构催化剂表现出最高的催化活性,铂纳米粒子和二氧化锰纳米结构之间的协同效应在催化分解甲醛过程中起着重要的作用,70℃时

可将甲醛完全转化。

Nie 等^[20]采用氢氧化钠修饰制备 Pt/TiO₂ 催化剂,在含有甲苯和甲醛的空气中进行氧化反应测试其催化活性。研究发现,在 Pt/TiO₂ 催化剂上,甲醛可以氧化生成 H₂O 和 CO₂,而甲苯没有变化。并且其活性高于没有添加氢氧化钠修饰的 Pt/TiO₂ 催化剂。分析认为,是引入的表面羟基基团提升了对甲醛的吸附能力。

负载型 Pt 催化剂体系是近几年来诸多学者的研究热点,在室温下催化氧化甲醛反应取得了很大的进展,并已得到应用。但催化剂价格昂贵,大范围推广实际应用受到限制,并且室温下 Pt 催化剂长时间使用催化活性的稳定性问题也需要进一步研究。

1.2.3 Pd 催化剂

Huang 等^[21]对采用氧化和还原处理的 Pd/TiO₂ 催化剂进行了甲醛氧化反应的催化性能的比较,分析在甲醛催化氧化过程中,具有较强的活化氧能力的金属态 Pd 物种是该催化剂的活性中心,还原处理的 Pd/TiO₂ 催化剂表现出较高的活性。Álvarez-Galv 等^[22]开发了 Mn/Al₂O₃ 和 Mn-Pd/Al₂O₃ 一系列催化甲醛分解的催化剂,Mn-Pd/Al₂O₃ 可以在 80℃ 把甲醛完全氧化分解。Sang 等^[23]制备的 0.25Pd/Beta 催化剂在进行甲醛催化氧化反应表现出较高的内在活性,是由于 Beta 分子筛载体具有较强的吸附甲醛能力,通过 Pd 快速地在表面进行甲醛氧化反应。掺杂 Mn 后的 0.25Pd/20Mn/Beta 催化剂活性进一步提高,特别是在低温区,在 40℃,空速 50 000 h⁻¹ 条件下可以将甲醛完全转化。MnO_x 和 Pd 之间的协同作用提高了 0.25Pd/20Mn/Beta 催化氧化甲醛的能力。

金属 Pd 催化剂体系在室温下对甲醛就可以进行催化分解,而且通过添加第二金属后催化剂活性提高,相对于 Pt、Au 来说,Pd 价格便宜,有望通过对催化剂做一些改性,来实现室温下甲醛完全转化。但缺点是容易失活,需要进一步研究。

1.2.4 Ag 催化剂

Ma 等^[24]通过一步水热合成法制备出了 Ag/CeO₂ 纳米球催化剂,在 110℃、较高的空速条件下将甲醛完全转化。结果表明,Ag/CeO₂ 纳米球平均尺寸为 80~100 nm,还包含许多晶粒尺寸为 2~5 nm 的小粒子,因此 Ag/CeO₂ 纳米球表面容易吸附氧分子,并且 Ag 和 CeO₂ 纳米球之间的协同作用有利于活化氧分子,促进甲醛在较低的温度下被氧化分解。Qu 等^[25]通过接枝法制备了单分散的

Ag/SBA-15 催化剂,在 100℃ 时可以将甲醛完全转化,CO₂ 和 H₂O。结果表明,该方法制备的催化剂具有较高的金属分散性,较小的银粒子尺寸,因此对甲醛具有较高的催化氧化性能。Chen 等^[26]考察了不同载体(SiO₂、TiO₂、MCM-41、SBA-15)上各种 Ag 物种的形成和在甲醛吸附表面反应中所起的作用。结果发现,甲醛吸附和反应活性与不同载体上 Ag 物种的价位有关。在低温时 Ag/MCM-41 和 Ag/SiO₂ 催化剂上 Ag 物种更易提供甲醛吸附位,因而具有较好的催化活性。

Ag 催化体系价格低廉,在甲醛催化氧化方面应用的性价比较高,但其催化效果的稳定性和长效性有待进一步研究。

1.3 金属氧化物催化剂

Bai 等^[27]采用硬模板法制备的 3D-Co₃O₄ 催化剂,在 130℃、空速 30 000 mL/(g·h) 的条件下将甲醛完全转化。研究发现,3D-Co₃O₄ 催化剂具有三维多孔通道结构,较大的比表面积,并且在裸露的(220)晶面上有大量的表面活性氧物种和活性 Co³⁺ 物种,因而具有较高的催化活性和稳定性。是有望通过对催化剂做一些改性来实现室温催化氧化的非贵金属氧化物催化剂。Shi 等^[28]通过共沉淀法制备的 Mn_xCo_{3-x}O₄ 固溶体催化剂,在 75℃ (GHSV = 60 000 h⁻¹,相对湿度 50%) 的条件下,可以将甲醛完全转化。研究发现,锰加入后进入 Co₃O₄ 的晶格,形成了 Mn_xCo_{3-x}O₄ 固溶体,因而增强了氧物种的吸附能力和较好的低温还原性。Zhou 等^[29]以多孔纤维素纤维作载体,通过调节不同浓度的 KMnO₄ 水溶液来获得 MnO₂ 不同负载量的 MnO₂/纤维素催化剂,在进行甲醛催化氧化反应研究时发现,KMnO₄ 水溶液摩尔浓度在 6.33~12.6 mmol/L 时可以得到纳米结构的 MnO₂ 覆盖在纤维素上面,并且质量分数为 8.86% 纳米结构的 MnO₂/纤维素催化剂具有较高的催化活性,140℃ 时可将甲醛完全转化。MnO₂ 的含量和纤维素纤维对甲醛的吸附能力是影响催化活性的主要因素。Zhao 等^[30]研究了以 MnO_x 为催化剂,空气中含有 O₃ 的条件下进行甲醛氧化反应,结果表明,当 O₃:HCHO 的摩尔比为 2:3 时,可以将甲醛完全转化。

目前金属氧化物类催化剂主要以氧化锰研究开发为主,其他氧化物报道较少。但在氧化锰催化剂的制备、改性和实际应用等方面还需要进一步的研究。

2 室内甲醛催化氧化消除的分析

人们日常生活中由于室内场所的不同,污染物种也不同,空气中的甲醛等污染物的含量也不同。因此,根据各种消除甲醛方法的优势特点,应用在不同的场所。热催化氧化被认为是去除 VOCs 的最有效方法,其在无光源的条件下就可以对空气中甲醛进行氧化分解,利用空气中的 O_2 将甲醛污染物分解转化为无害的物质。相对于非催化氧化过程,其操作温度低,所需的氧浓度低,系统简单容易维护,催化剂更换的周期很长。目前,从热催化氧化甲醛的催化剂研究状态可以看出,非贵金属处理甲醛的能力较低;贵金属 Au、Pt、Pd、Ag 催化剂中催化剂 Pt 能在室温下实现甲醛催化氧化,具有良好的催化活性,但是价格昂贵,从经济上限制了其在实际中的应用;金属氧化物催化剂仅有氧化锰做了一些研究,催化氧化甲醛的机理研究较少,还不够深入。

综上所述可以看出,在热催化氧化甲醛的催化剂当中,负载贵金属 Pt 催化剂在脱除效果上较好。但 Pt 催化剂价格较高,限制了其在实际中的推广和应用,市场化较困难。在研究贵金属催化剂时重点是降低贵金属的负载量,通过减小粒径的尺寸和增加其分散的均匀性,或者通过添加助催化剂,从而控制贵金属的用量,降低成本。再者寻找到非贵金属或其他材料可以作催化剂的活性成分,提高其催化效果,从而达到降低成本可以实际应用。

3 结语

采用热催化氧化法消除室内甲醛是近些年来兴起的研究热点,其在无热源和光源的条件下对空气中甲醛进行氧化分解,能耗较低,方便快捷,较为实用。但无论是非贵金属、贵金属还是金属氧化物催化剂在甲醛催化氧化过程中都存在着一定的问题限制了实际应用,有待去研究。因此,开发一种在室温下催化活性高、经济成本低,并且在恶劣条件下仍能稳定长效的催化剂是目前及今后研究的主要方向。

参考文献

[1] Collins J J, Ness R, Tyl R W, *et al.* A review of adverse pregnancy outcomes and formaldehyde exposure in human and animal studies [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2001, 34: 17 - 34.

[2] Vaizoglu S A, Aycan S, Akin L, *et al.* Determination of formaldehyde levels in 100 furniture workshops in ankara [J]. *Tohoku J Exp Med*, 2005, 207: 157 - 63.

[3] Sherman M H, Hodgson A T. Formaldehyde as a basis for residential ventilation rates [J]. *Indoor Air*, 2004, 14: 2 - 9.

[4] Sawada A, Oyabu T, Yoshida T, *et al.* Effect of soil-kinds and room temperature on purification capability of foliage plant for atmospheric formaldehyde [J]. *Trans IEE Jpn*, 2002, 122: 300 - 305.

[5] Peng J X, Wang S D. Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. *Appl. Catal B: Environ*, 2007, 73: 282 - 291.

[6] Boonnamyavitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde [J]. *Sep Purif Technol*, 2005, 42: 159 - 68.

[7] Zhao Dezhi, Li Xiaosong, Shi Chuan, *et al.* Low-concentration formaldehyde removal from air using a cycled storage-discharge (CSD) plasma catalytic process [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66: 3922 - 3929.

[8] Matthew J, Mac Donald, Wu Zhijie, *et al.* Catalytic consequences of charge-balancing cations in zeolite during photo-Fenton oxidation of formaldehyde in alkaline conditions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 125: 269 - 274.

[9] Zhang C B, He H, Tanaka K I. Perfect catalytic oxidation of formaldehyde over a Pt/TiO₂ catalyst at room temperature [J]. *Catal Commun*, 2005, 6: 211 - 214.

[10] Peng Jiayi. Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. *Appl Catal B: Env*, 2007, 73 (3): 282 - 286.

[11] Qu Zhenping, Sun Yahui, Chen Dan, *et al.* Possible sites of copper located on hydroxyapatite structure and the identification of active sites for formaldehyde oxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 393: 182 - 190.

[12] Wang Yu, Zhu Aimin, Chen Bingbing, *et al.* Three-dimensional ordered mesoporous Co-Mn oxide: A highly active catalyst for "storage-oxidation" cycling for the removal of formaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 36: 52 - 57.

[13] Li Hongfang, Zhang Na. High surface area Au/CeO₂ catalysts for low temperature formaldehyde oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 110: 279 - 285.

[14] Chen Bingbing, Zhu Xiaobing, Mark Crocker, *et al.* FeO_x-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154: 73 - 81.

[15] Dennis Y C Leung, Fu Xianliang, Ye Daiqi, *et al.* Effect of oxygen mobility in the lattice of Au/TiO₂ on formaldehyde oxidation [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2012, 53 (2): 239 - 246.

[16] Zhang C, He H. A comparative study of TiO₂ supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Catalysis Today*, 2007, 126 (3/4): 345 - 50.

[17] Zhang C, He H. Alkali-metal-promoted Pt/TiO₂ opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures [J]. *Angewandte Communications*, 2012, 51: 9628 - 9632.

[18] Chen Ying, He Junhui, Tian Hua, *et al.* Enhanced formaldehyde oxidation on Pt/MnO₂ catalysts modified with alkali metal salts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 1 - 7.

解有机固体废物来产甲烷或是用于上流式厌氧污泥床反应器(UASB)中产氢发酵^[9]。Matsumoto 等^[10]研究表明,碳纤维载体(CF)能够承担高容积负荷,固定活性污泥和消化细菌,并揭露了微生物细胞吸附到 CF 上的物理化学相互作用的机制。

此外,Hellman^[11]提出了磁铁矿是最有前途的生物膜载体,磁铁矿可用来提高反应过程的稳定性和有机酸的降解能力,最终提高甲烷含量和总产气量。近年来,生物膜载体在污水处理方面已经广泛应用,然而研究载体能够提高畜禽粪便等固体有机废弃物产气量的机制还不完善。王真真等^[12]报道了 ACF(活性炭纤维)能够提高微生物固定化的能力,减少微生物损失从而提高沼气产量和甲烷含量。生物膜载体的功能是为微生物的生长提供一个支撑材料,大量微生物富集在材料上,形成生物膜。因此,在工业生产上被选择的生物膜载体需要满足一些条件^[13]:①利于微生物的附着;②机械阻力高;③价格便宜;④应用范围广。此外,载体的材质、比表面积、生物亲和性、布水布气性能、表面粗糙度、表面能、强度及密度等因素对发酵产气效果也具有直接影响。1997 年,Boulangé-Petermann 等^[14]发现表面电荷是影响细菌吸附的重要因素之一。Fang

等^[15]研究表明,正电荷比负电荷更有利于细菌的吸附。Habouzit 等^[16]认为材料的低表面能性质能够促进特定的微生物黏附,被厌氧菌早期黏附。尽管早期(2000 年)Flint 等^[17]认为材料的吸附性能与粗糙度之间不存在联系,然而,Habouzit 等^[18]研究表明,材料的表面能和粗糙度对细菌或古菌吸附有影响,低的表面能材料能够促进菌群的厌氧发酵的生物量。

1.2 厌氧生物膜反应器

厌氧生物膜反应器主要在污水处理、生物修复、动植物细胞培养和发酵方面的应用。一般地,生物膜反应器分为 2 类:固定床反应器和膨化床反应器。常见的生物膜反应器有厌氧生物滤池(AF)、厌氧污泥床(UASB)、厌氧流化床(AFB)、膨胀床(EGSB)等。在高负荷条件下,由于过多的生物量积累又会造成床层堵塞。Rajeshwari 等通过提高液体流度或注入气体来减少堵塞或根据载体的特性(大小、形态、表面纹理、孔隙度)和它们在反应器内的排列来减缓堵塞。Escudie 等提出通过大孔隙载体可能减少堵塞的程度,进而提高反应器的处理性能。生物膜反应器典型的结构特点及处理原料的种类如表 1^[19-21]所示。

(上接第 20 页)

[19] Yu X, He J, Wang D, *et al.* Facile controlled synthesis of Pt/MnO₂ nanostructured catalysts and their catalytic performance for oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 851 - 860.

[20] Nie Longhui, Yu Jianguo, Li Xinyang, *et al.* Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO₂ toward room temperature selective oxidation of formaldehyde [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 277 - 281.

[21] Huang H, Leung D Y C. Complete oxidation of formaldehyde at room temperature using TiO₂ supported metallic Pd nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 348 - 354.

[22] Álvarez-Galv N M C, Pawelec B, Delaepa O' Shea V A, *et al.* Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(2): 83 - 91.

[23] Sang Jun Park, Inkwon Bae, In-Sik Nam, *et al.* Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195/196: 392 - 402.

[24] Ma Lei, Wang Dingsheng, Li Junhua, *et al.* Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 36 - 43.

[25] Qu Zhenping, Shen Shijin, Chen Dan, *et al.* Highly active Ag/SBA-15 catalyst using post-grafting method for formaldehyde oxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 356: 171 - 177.

[26] Chen D, Qu Z, Zhang W, *et al.* TPD and TPSR studies of formaldehyde adsorption and surface reaction activity over Ag/MCM-41 catalysts [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 379: 136 - 142.

[27] Bai Bingyang, Hamidreza, Arandiyani, *et al.* Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃O₄, 2D-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 677 - 683.

[28] Shi Chuan, Wang Yu, Zhu Aimin, *et al.* Mn_xCo_{3-x}O₄ solid solution as high-efficient catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 28: 18 - 22.

[29] Zhou Li, He Junhui, Zhang Jie, *et al.* Facile in-situ synthesis of manganese dioxide nanosheets on cellulose fibers and their application in oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *Phys Chem C*, 2011, 115: 16873 - 16878.

[30] Zhao Dezhi, Ding Tianying, Li Xiaosong. Ozone catalytic oxidation of HCHO in air over MnOx at room temperature [J]. *Chin J Catal*, 2012, 33: 396 - 401. ■