

α -Ni(OH)₂ 表面羟基协同 Ni³⁺ 位点催化氧化甲醛机理研究

张瑞阳^{1,2}, 王 壹^{1,2}, 欧博文², 周 莹^{1,2}

(西南石油大学 1. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室; 2. 新能源与材料学院, 成都 610500)

摘要: 室内甲醛污染已成为影响人类生命健康的重要问题之一。以氧气为氧化剂的催化氧化甲醛技术以其条件温和、无毒副产物等优势而受到广泛关注, 但是开发经济高效的催化材料仍然面临巨大的挑战。本工作通过一步水热法制备了 α -Ni(OH)₂, 并研究了其催化氧化甲醛机理。测试结果表明, 以水为溶剂、硝酸镍为镍源制备的 α -Ni(OH)₂ 在室温下催化氧化甲醛效率最高, 达到 71.2%。原位红外和理论计算分析发现, 由于 α -Ni(OH)₂ 表面丰富的羟基官能团, 吸附的甲醛与 α -Ni(OH)₂ 表面羟基之间存在强烈的相互作用, 增强了对甲醛的活化, 在无氧气条件下实现了甲醛氧化。另一方面, 不同条件处理的 α -Ni(OH)₂ 的 XPS 分析证实了催化氧化甲醛的活性位点为 Ni³⁺, 且氧气可加速 Ni³⁺ 活性位点的回复。 α -Ni(OH)₂ 表面羟基协同活性位点 Ni³⁺ 促进了甲醛的催化氧化, 这与传统氧气解离为速控步的甲醛氧化反应路径明显不同。本研究提出了表面羟基协同活性位点促进甲醛氧化的反应机理, 为催化氧化甲醛技术的实际应用提供了理论基础。

关键词: 催化氧化甲醛; 表面羟基; 反应机理; 反应路径

中图分类号: TB34 文献标志码: A

α -Ni(OH)₂ Surface Hydroxyls Synergize Ni³⁺ Sites for Catalytic Formaldehyde Oxidation

ZHANG Ruiyang^{1,2}, WANG Yi^{1,2}, OU Bowen², ZHOU Ying^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Indoor formaldehyde (HCHO) pollution has become one of the major issues affecting human health. Catalytic formaldehyde oxidation technology employing oxygen as oxidant has received extensive attention owing to its mild conditions and nontoxic byproducts, but developing affordable and effective catalysts remains a significant hurdle. In this work, α -Ni(OH)₂ was prepared through one-step hydrothermal method and its catalytic formaldehyde oxidation mechanism was investigated. The greatest catalytic formaldehyde elimination rate of 71.2% was demonstrated by α -Ni(OH)₂ at room temperature, which was made with water as the solvent and nickel nitrate as the nickel source. *In situ* DRIFTS and theoretical calculations revealed that, due to abundant hydroxyl functional groups on the surface of α -Ni(OH)₂, there was strong interaction between adsorbed formaldehyde and hydroxyl group on the surface of α -Ni(OH)₂, which promoted formaldehyde activation and achieved oxidation of formaldehyde without

收稿日期: 2023-04-03; 收到修改稿日期: 2023-05-11; 网络出版日期: 2023-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(22206159); 四川省重大科技专项(2020ZDZX0008)

National Natural Science Foundation of China (22206159); Sichuan Science and Technology Program (2020ZDZX0008)

作者简介: 张瑞阳(1990-), 男, 博士. E-mail: ryzhang@swpu.edu.cn

ZHANG Ruiyang (1990-), male, PhD. E-mail: ryzhang@swpu.edu.cn

通信作者: 周 莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

oxygen. On the other hand, the XPS spectra of α -Ni(OH)₂ treated under different conditions confirmed that the active sites of catalytic formaldehyde oxidation were Ni³⁺, and oxygen accelerated the recovery of Ni³⁺ active sites. The surface hydroxyl group of α -Ni(OH)₂ cooperated with the Ni³⁺ active sites achieved excellent catalytic efficiency of formaldehyde oxidation, which was obviously different from the traditional formaldehyde oxidation path with oxygen dissociation as the speed control step. Our work presents a new formaldehyde oxidation pathway controlled by synergy of surface hydroxyl and active sites, and offers a theoretical foundation for the actual use of catalytic formaldehyde oxidation.

Key words: catalytic formaldehyde oxidation; surface hydroxyl; reaction mechanism; reaction path

由于家装制品、涂料、涂层中挥发性有机物的持续释放, 室内空气污染愈加严重, 已成为影响人类生命健康的首要因素之一^[1-2]。甲醛作为重要的化工原料^[3], 广泛存在于各种家装材料中, 其释放周期超过 20 年, 是室内空气的主要污染物之一。长期接触甲醛会对人体健康造成严重的危害^[4], 特别是在潜艇、空间站等密闭环境中, 甲醛持续积累会毒害人体中枢系统和呼吸系统。因此, 净化甲醛对提高人们的生活质量和保障社会的可持续发展必不可少。传统甲醛是通过活性炭吸附来去除^[5], 然而活性炭吸附饱和后又重新释放甲醛, 进而造成二次污染。以氧气为氧化剂的催化氧化技术可在室温常压下深度净化甲醛^[6-10]。在催化材料表面, 甲醛经历吸附-分解-解吸的过程, 最终形成水和二氧化碳, 无需外加能量。因此, 催化氧化技术成为解决室内甲醛污染的理想技术之一。目前催化氧化甲醛材料主要包括贵金属催化材料和过渡金属催化材料^[11-13]。其中, 贵金属净化效果好但价格昂贵, 而过渡金属价格低但净化效果差。因此, 开发高效的过渡金属催化材料, 是实现催化氧化甲醛技术实际应用的途径之一。

甲醛的氧化过程主要围绕 C-H 键的逐步断裂。一般认为, 氧气在催化材料表面得到电子, 其 O=O 键断裂形成活性氧原子, 攻击 C-H 键, 从而氧化甲醛形成二氧亚甲基(Dioxymethyl, DOM)、甲酸盐等中间体, 最终转变为二氧化碳和水^[14-15]。近年来, 研究发现表面羟基降低了 DOM 和甲酸盐氧化能垒^[16-17], 对甲醛深度氧化起着重要作用。因此, 金属氢氧化物表面丰富的羟基在氧化甲醛方面具有优势。其中, 氢氧化镍(Ni(OH)₂)具有比表面积大、制备简单、成本低廉等特点, 受到了广泛关注。Ni(OH)₂ 的结构主要有 α 相和 β 相, 其中, α -Ni(OH)₂ 的层间距较大, 水分子和一些小半径的离子可以嵌入层间, 因而 α -Ni(OH)₂ 具有比 β -Ni(OH)₂ 更优异的层间化学性质和理论活性^[18-19]。除此之外, α -Ni(OH)₂ 表面 H 原子

有利于形成强氧化性羟基自由基, 从而提高催化氧化效率^[20-21]。因此, α -Ni(OH)₂ 有望提升催化氧化甲醛性能, 助推催化氧化甲醛技术的实际应用。

本研究采用水热法制备了 α -Ni(OH)₂, 并通过模拟的室内低浓度甲醛氧化测试装置评价 α -Ni(OH)₂ 催化氧化活性, 并结合原位红外光谱和理论计算分析, 提出了 α -Ni(OH)₂ 催化氧化甲醛机理。

1 实验方法

1.1 α -Ni(OH)₂ 的制备

首先, 将 7.492 mmol 的尿素和 1.870 mmol 的六水合硝酸镍混合, 并溶解到 30 mL 的溶液中。搅拌 1 h 后, 将得到的均匀溶液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬高压釜中, 并在 120 °C 下加热 4 h。然后将冷却的样品洗涤数次(水和乙醇交替洗), 离心并在 50 °C 真空下干燥得到 α -Ni(OH)₂。实验通过改变镍源和溶剂来优化 α -Ni(OH)₂ 的性能。其中, 以水、乙醇、乙二醇、丙二醇和丁二醇为溶剂合成的 α -Ni(OH)₂ 样品分别标记为: α -Ni(OH)₂-water, α -Ni(OH)₂-E, α -Ni(OH)₂-EG, α -Ni(OH)₂-PG 和 α -Ni(OH)₂-BG。材料表征详见补充材料。

1.2 催化材料活性评价

通过实验室自主搭建的催化氧化甲醛装置评估样品催化氧化性能: 首先调节流量计大小, 控制气体(空气和甲醛)总流速维持在 1.5 L/min, 并通过气流带动水汽, 保持反应器内湿度为 60%, 再利用电加热套将反应器温度维持在 25 °C 左右; 然后将 0.1 g 样品均匀分散在 ϕ 3 cm \times 3 cm 的三聚氰胺海绵中, 放入 ϕ 3 cm 的不锈钢反应器中。通入甲醛气体(浓度为 2 μ L/L), 并用甲醛检测仪(BN-T1000, 山东)检测反应器出口处的甲醛浓度; 最后通过公式(1)计算样品的甲醛催化氧化能力。

$$\text{甲醛去除率}(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中, C 和 C_0 分别代表着反应器出口处和初始的甲醛浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化材料活性测试

通过自制的催化氧化甲醛活性评价系统对不同样品进行了测试。如图 1 所示, 采用不同镍盐制备的 α -Ni(OH)₂ 具有不同的活性, 其中以氯化镍、乙酸镍和硫酸镍为镍源制备的 α -Ni(OH)₂ 在 2 h 内对甲醛的去除率分别为 42.4%、29.3%和 43.6%, 均低于以硝酸镍为镍源制备的 α -Ni(OH)₂(71.2%)。而以乙醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇为溶剂制备的 α -Ni(OH)₂ 对甲醛的去除率分别为 19.3%、59.9%、57.7%和 26.5%, 均低于以水为溶剂制备的 α -Ni(OH)₂(71.2%)。值得一提的是, 空白对照实验中仅存在载体三聚氰胺对甲醛的吸附, 且在吸附饱和后甲醛浓度迅速上升至 100%, 证实甲醛在催化材料表面发生了催化氧化反应(图 S1)。除此之外, 在相同条件下, α -Ni(OH)₂ 的活性高于 β -Ni(OH)₂(25.8%)和常用的 MnO₂ 催化材料(18.8%)(图 S2)。上述结果表明, 以硝酸镍为镍源、水为溶剂得到的 α -Ni(OH)₂ 催化氧化甲醛的性能最优。图 1(c)为 α -Ni(OH)₂-water 在不同湿度下的催化氧化甲醛活性。当相对湿度为

20%~60%时, 催化活性没有明显变化, 均在 70%左右; 而当湿度提高到 80%时, 催化活性显著下降至 14%, 这可能是由于水分子与反应物竞争吸附导致催化材料活性位点失活。图 1(d)为 α -Ni(OH)₂-water 长时间催化氧化甲醛活性。在催化 4 h 以内, 催化氧化甲醛活性并没有太大的变化, 但是催化 5 h 以后, 催化氧化活性显著下降。这可能是由水分子或者中间产物在活性位点上积累导致。以上分析表明 α -Ni(OH)₂-water 具有优异的催化氧化甲醛性能。

2.2 催化材料结构和形貌表征

图 2 为不同溶剂制备的 α -Ni(OH)₂ 的 XRD 图谱。如图所示, 以水为溶剂制备的样品在 $2\theta=12.0^\circ$ 、 24.3° 、 32.9° 和 58.5° 处的四个特征衍射峰分别归属于 α -Ni(OH)₂ (JCPDS 38-0715)的(003)、(006)、(101)和(110)晶面, 证明实验成功制备了 α -Ni(OH)₂^[22-23]。当溶剂为乙醇、乙二醇、丙二醇和丁二醇时, α -Ni(OH)₂ 的结晶度发生了明显的变化, 且(003)和(006)晶面的衍射峰发生偏移, 表明不同溶剂修饰改变了 α -Ni(OH)₂ 的微观结构, 特别是不同的插层离子使催化材料的层间距发生了明显变化^[23], 进而影响催化活性。

采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察 α -Ni(OH)₂-water 的微观形貌和结构。图 3(a) α -Ni(OH)₂-water 的 SEM 照片中, 形状貌由松针状短

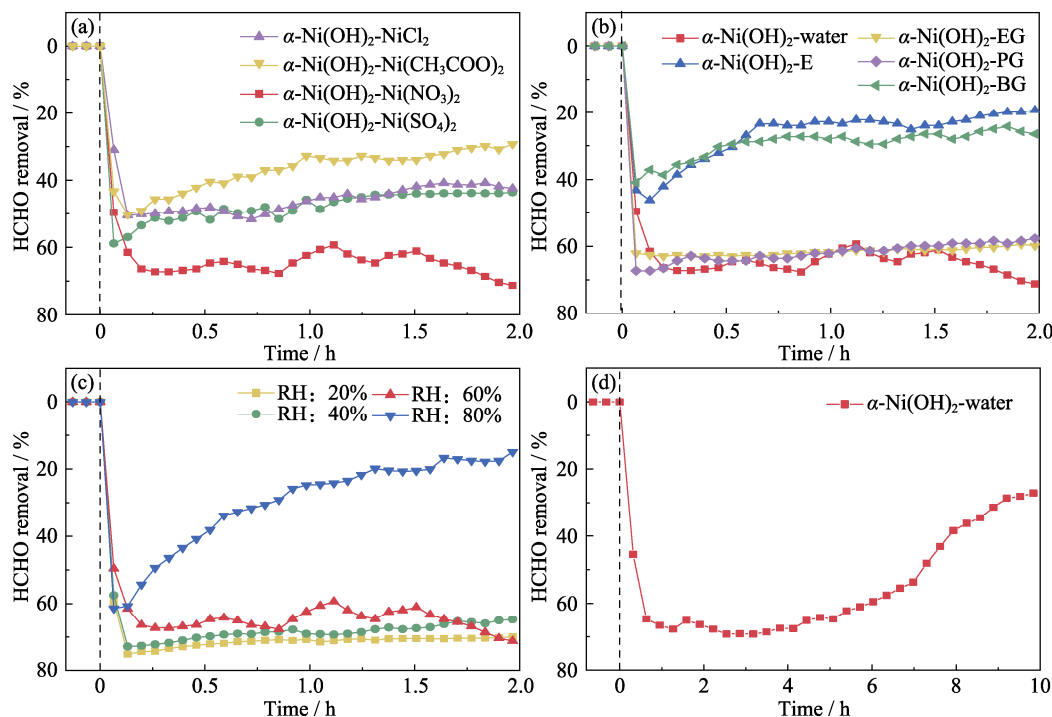


图 1 α -Ni(OH)₂ 催化氧化甲醛活性测试

Fig. 1 Catalytic HCHO oxidation over α -Ni(OH)₂

(a) Different nickel sources; (b) Different solvents; (c) Different relative humidity; (d) Long time test

Mass: 0.1 g; Temperature: 25 °C; GHSV: 900 h⁻¹; Relative humidity: 60%; Initial concentration of formaldehyde: 2 μ L/L

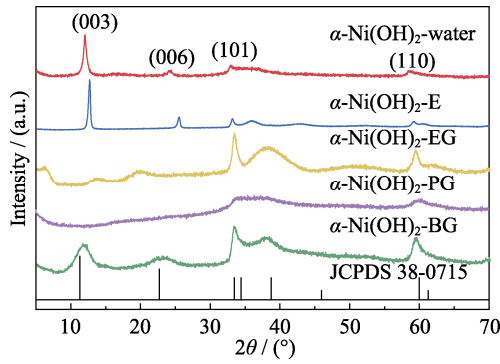


图 2 不同溶剂制备 α -Ni(OH)₂ 的 XRD 图谱
 Fig. 2 XRD patterns of α -Ni(OH)₂ prepared by different solvents

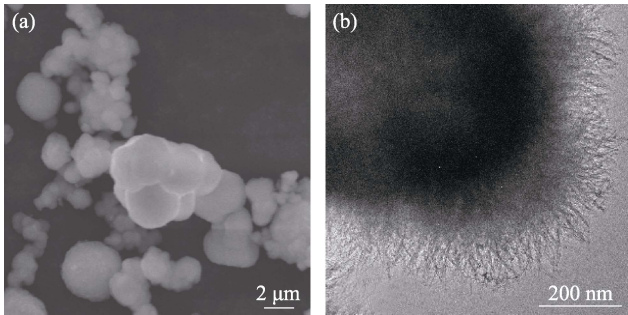


图 3 α -Ni(OH)₂-water 的 SEM(a)和 TEM(b)照片
 Fig. 3 SEM (a) and TEM (b) images of α -Ni(OH)₂-water

α -Ni(OH)₂-water 呈现不规则的球形形貌, 直径介于 1~6 μm 之间。样品的 TEM 照片(图 3(b))显示, 其球

片堆叠形成。这种形貌会影响样品的比表面积, 进而影响其气体吸附和活性位点的暴露。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 α -Ni(OH)₂-water 的表面化学组成和元素价态。如图 4 所示, α -Ni(OH)₂-water 的 C1s 存在三个吸收峰, 在 284.8、287.5 和 289.2 eV 处的峰分别归属于 C-C、C-O 和 O=C=O 键^[24-25]。上述官能团主要来源于尿素前驱体的水解。此外, α -Ni(OH)₂-water 的 O1s 位于 530.9 和 532.2 eV 处的峰分别归属于 Ni-OH 和水分子^[26-27], Ni2p 在 855.4 eV 处的峰分别代表 α -Ni(OH)₂ 及其卫星峰, 而位于 856.9 eV 的峰对应 Ni³⁺^[28-29], 它通常被认为是催化氧化的活性位点^[30-31]。实验还测试了不同条件处理后 α -Ni(OH)₂-water 的 XPS 图谱。从图 4(d)中可以看出, 甲醛气氛(甲醛浓度为 2 $\mu\text{L/L}$, 平衡气体为氮气)下, 样品的 Ni³⁺比例从 0.41(反应前样品的 Ni³⁺比例)降低到 0.31; 在氧气气氛(氧气浓度为 20%, 平衡气体为氮气)下, 样品的 Ni³⁺比例增加至 0.61; 而在甲醛和氧气气氛(甲醛浓度为 2 $\mu\text{L/L}$, 氧气浓度为 20%, 平衡气体为氮气)下, 样品的 Ni³⁺比例介于前两者之间(0.59)。结合吡啶红外中丰富的 Lewis 酸位点(Ni²⁺或者 Ni³⁺位点, 图 S3), 推测在甲醛氧化过程中, 强氧化性的 Ni³⁺作为催化氧化活性中心参与反应。对比不同溶剂制备的样品 XPS 图谱可以发现(图 S4~S6), 不同溶剂影响了表面碳物种

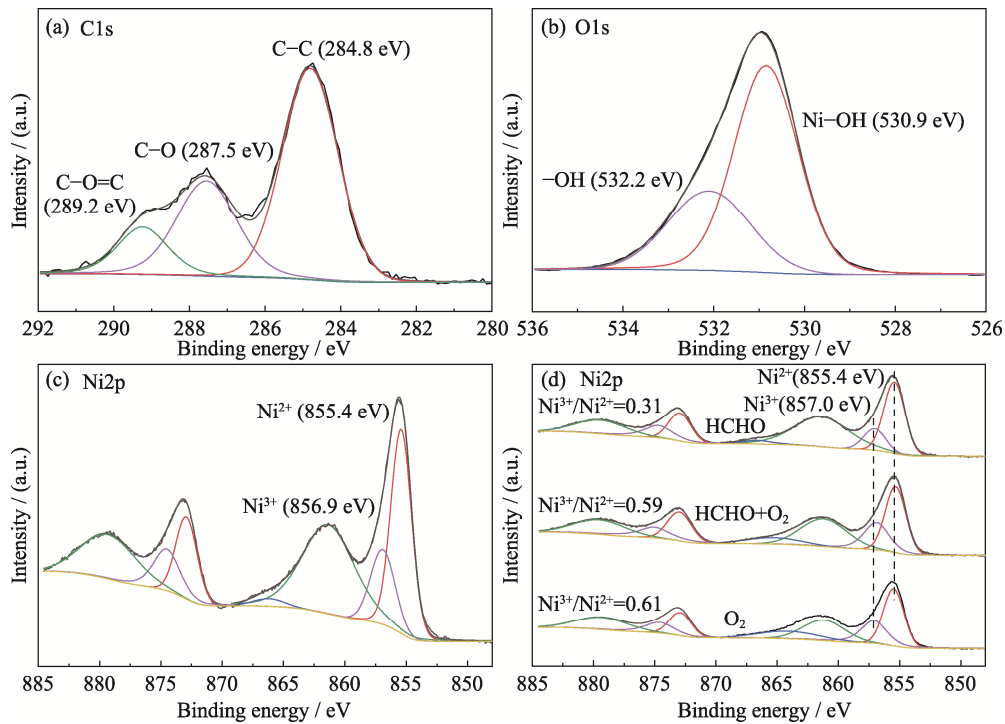


图 4 α -Ni(OH)₂-water 的 XPS 图谱
 Fig. 4 XPS spectra of α -Ni(OH)₂-water
 (a) C1s; (b) O1s; (c) Ni2p; (d) Ni2p XPS spectra of samples with different treatments

的类型以及官能团和元素价态的结合能,特别是 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比值变为 0.50($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-E}$)、0.62($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-EG}$)、0.52($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-PG}$)和 0.52($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-BG}$)。尽管 Ni^{3+} 是催化氧化的活性中心,但是其比例与活性不一致,这可能是由于催化活性同时受多个因素影响所致。图 S7 为不同样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR),分析发现在 3500 cm^{-1} 以及 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 的峰主要来自于水分子和 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 O-H 键^[32],而在 2180 cm^{-1} 的峰归属于前驱体尿素水解产生的 C=O 键^[33]。而不同溶剂制备样品的峰强和峰位置都发生了改变,且 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 属于 O-H 键的峰减弱。图 S8 为不同样品的热重分析,从图中可以看出,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下和 $100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围的质量损失来自于表面吸附水和结晶水脱附,且 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 、 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-EG}$ 和 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-PG}$ 的失重幅度最大; $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上显著的质量损失归因于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 分解形成氧化镍。结合红外光谱和热重分析,表面羟基与催化活性存在一定的关联。基于以上分析可以推测,表面羟基与样品中的 Ni^{3+} 有助于甲醛的氧化。

2.3 催化氧化甲醛机理分析

催化氧化甲醛过程包括吸附和氧化两个主要过程^[34],其中,甲醛吸附受到催化材料比表面积的影响^[35]。图 S9 为以水和丙二醇为溶剂制备的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 N_2 吸脱附等温线,两种样品均表现出典型的 IV 型等温线, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 呈现 H3 滞回线,而 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-PG}$ 呈现 H2 滞回线^[36]。 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 的比表面积($125.4\text{ m}^2/\text{g}$)小于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-PG}$ ($257.7\text{ m}^2/\text{g}$),这与活性结果不一致,表明比表面积不是造成催化活性差异的关键因素。

图 5 为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 催化氧化甲醛的原位红外光谱图。从图 5(a)中可以看出,在 1725 和 1663 cm^{-1} 的峰来自于吸附的甲醛和 H_2O ^[37-38], $1200\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的峰来自于 COO^- ^[39],而在 2357 cm^{-1} 左右的两个峰

来自于生成的 CO_2 ^[40],这表明在吸附过程中已有甲醛被完全氧化为 CO_2 。图 S10 为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 的 EPR 图谱,从图中可以看出, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 表面没有生成超氧自由基和羟基自由基物种。结合上述分析,进一步证明样品中的 Ni^{3+} 作为活性位点氧化了甲醛。同时, 3650 cm^{-1} 处归属于 -OH 的峰出现倒峰^[41],表明 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的羟基被消耗,进一步证实表面羟基参与了甲醛氧化过程。而通入氧气后,所有的峰仍然存在并且没有形成新峰(图 5(b)),说明引入氧气没有改变氧化甲醛路径,仅提高了氧化甲醛反应的速度。

为了进一步研究甲醛在 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的氧化过程,计算了甲醛在 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的吸附模型。如图 6 所示,甲醛吸附在 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的吸附能为 -2.23 eV ,其 C=O 键转变成 C-O 单键,并夺走 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的氢原子,形成了 C-OH 键,而未满配对的 C 原子与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的 -OH 结合,最终形成了类甲二醇的结构。上述结果表明甲醛与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面存在强烈的相互作用,使甲醛分子结构发生了一定变形,促进了甲醛活化。 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面氢原子丢失以及甲醛与 -OH 的成键过程,印证了原位红外中的 -OH 倒峰。一般情况下,甲醛与活性氧结合形成二氧亚甲基,之后在活性氧的作用下不断脱去 H 原子,最终形成 CO_2 ^[42-43]。因此,活性氧在甲醛氧化过程中发挥着非常重要的作用。但是在 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 体系中,没有氧气的情况下甲醛依然被氧化为 CO_2 ,且未形成活性氧物种,表明甲醛被催化材料表面活性位点(Ni^{3+})氧化,并与表面羟基提供的 O 原子形成 CO_2 ,无需形成活性氧物种,这与传统反应路径明显不同。结合上述表征分析和理论计算,可以推测甲醛与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面的羟基之间存在强烈的相互作用,协同 Ni^{3+} 活性位点促进了甲醛的氧化,而氧气主要用于填补 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表面

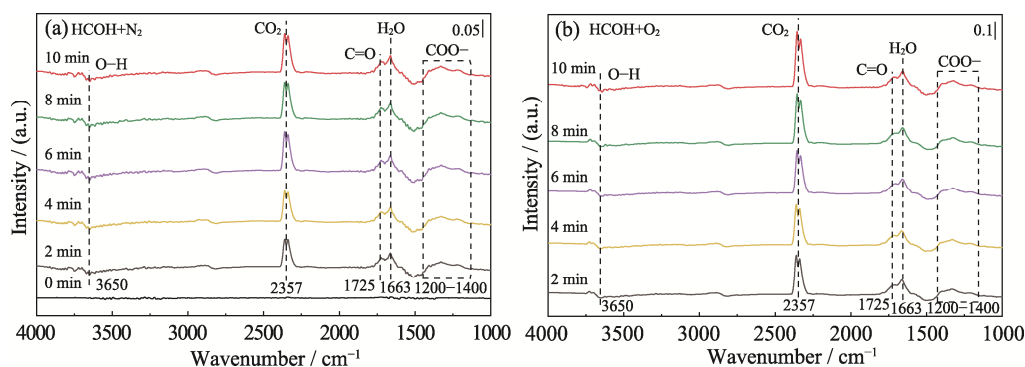
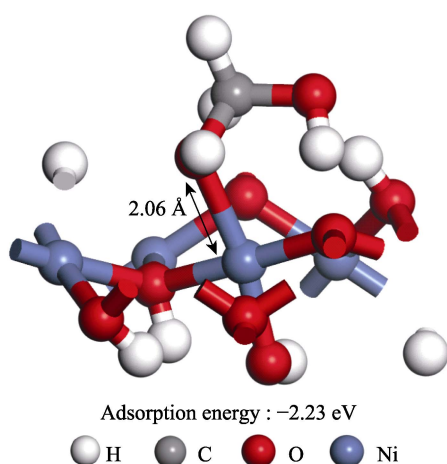


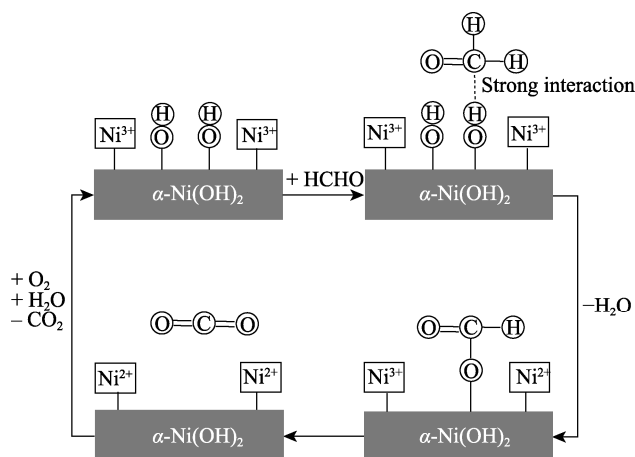
图 5 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ 催化氧化甲醛的原位红外光谱图

Fig. 5 *In situ* DRIFTS of catalytic HCHO oxidation over $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-water}$ under different conditions (a) HCHO and N_2 ; (b) HCHO and O_2

图 6 甲醛在 α -Ni(OH)₂ 表面的吸附示意图Fig. 6 Schematic diagram of HCHO adsorption over α -Ni(OH)₂

因形成 CO₂ 所丢失的 O 原子以及完成 Ni³⁺ 的回复。

基于上述表征分析, 可以认为 α -Ni(OH)₂ 催化氧化甲醛的过程如图 7 所示: 首先, 当甲醛吸附在 α -Ni(OH)₂ 表面之后, 与表面羟基产生了强烈的相互作用, 表明吸附的甲醛分子被活化; 接着, 甲醛分子被 α -Ni(OH)₂ 中的高价态 Ni³⁺ 逐步氧化为甲酸盐, 并进一步氧化为 CO₂, 而 α -Ni(OH)₂ 表面羟基提供氧原子参与了 CO₂ 的形成, 留下氧空位; 最后, 氧气和水填补了氧空位以及表面氢, 并保证了催化材料活性位点 Ni³⁺ 和表面羟基的回复。而 α -Ni(OH)₂-water 催化氧化甲醛活性最高可能归因于其表面丰富的羟基官能团以及与 Ni³⁺ 活性位点的协同作用。

图 7 α -Ni(OH)₂ 催化氧化甲醛示意图Fig. 7 Schematic diagram of catalytic HCHO oxidation over α -Ni(OH)₂

3 结论

本研究采用水热法成功制备了 α -Ni(OH)₂, 并通过自制的催化氧化甲醛反应装置评价了 α -Ni(OH)₂ 在室温下催化氧化甲醛的活性。结果表明, 以水为

溶剂、硝酸镍为镍源制备得到的 α -Ni(OH)₂ 在室温下催化氧化甲醛效率最高, 达到 71.2%。通过原位红外测试和理论计算分析发现, α -Ni(OH)₂ 表面羟基破坏了吸附甲醛中的 C=O 双键, 提供 H 和 O 原子, 使甲醛分子发生了变形, 增强了甲醛活化能力, 并协同 Ni³⁺ 活性位点, 促进了甲醛完全氧化为 CO₂。该过程与 α -Ni(OH)₂ 表面丰富的羟基结构和 Ni³⁺ 活性位点有关, 这与传统认为的氧气解离过程控制的甲醛反应路径有所不同。本研究提出的一种新的催化氧化甲醛路径, 可以为催化氧化甲醛技术的实用化提供一定理论参考。

补充材料:

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230161> 查阅。

参考文献:

- [1] BOURDIN D, MOCHO P, DESAUZIERS V, *et al.* Formaldehyde emission behavior of building materials: on-site measurements and modeling approach to predict indoor air pollution. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **280**: 164.
- [2] QIN D, GUO B, ZHOU J, *et al.* Indoor air formaldehyde (HCHO) pollution of urban coach cabins. *Scientific Reports*, 2020, **10**(1): 332.
- [3] 刘洪霞, 吕功焯. 甲醛催化制氢的研究进展. *分子催化*, 2020, **34**(3): 210.
- [4] ZHANG Y, YANG Y, HE X, *et al.* The cellular function and molecular mechanism of formaldehyde in cardiovascular disease and heart development. *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, 2021, **25**(12): 5358.
- [5] KIM W, YOUNIS S A, KIM K. The control on adsorption kinetics and selectivity of formaldehyde in relation to different surface-modification approaches for microporous carbon bed systems. *Separation and Purification Technology*, 2022, **283**: 120178.
- [6] LI R, HUANG Y, ZHU D, *et al.* Improved oxygen activation over a carbon/Co₃O₄ nanocomposite for efficient catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(6): 4054.
- [7] VIKRANT K, KIM K, DONG F, *et al.* Deep oxidation of gaseous formaldehyde at room-temperature by a durable catalyst formed through the controlled addition of potassium to platinum supported on waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131177.
- [8] WU F, ZHAO Z, LI B, *et al.* Interfacial oxygen vacancy of Bi₂O₂CO₃/PPy and its visible-light photocatalytic NO oxidation mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(5): 541.
- [9] SUN P, YU H, LIU T, *et al.* Efficiently photothermal conversion in a MnO_x-based monolithic photothermocatalyst for gaseous formaldehyde elimination. *Chinese Chemical Letters*, 2022, **33**(5): 2564.
- [10] 张珍珍, 李鑫恒. 基于催化氧化技术去除甲醛的研究进展. *分子催化*, 2019, **33**(4): 382.
- [11] YE J, ZHU B, CHENG B, *et al.* Synergy between platinum and gold nanoparticles in oxygen activation for enhanced room-temperature formaldehyde oxidation. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(15): 2110423.
- [12] JI J, LU X, CHEN C, *et al.* Potassium-modulated δ -MnO₂ as

- robust catalysts for formaldehyde oxidation at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **260**: 118210.
- [13] ZENG X, SHAN C, SUN M, *et al.* Graphene enhanced α -MnO₂ for photothermal catalytic decomposition of carcinogen formaldehyde. *Chinese Chemical Letters*, 2022, **33(11)**: 4771.
- [14] ZHA K, SUN W, HUANG Z, *et al.* Insights into high-performance monolith catalysts of Co₃O₄ nanowires grown on nickel foam with abundant oxygen vacancies for formaldehyde oxidation. *ACS Catalysis*, 2020, **10(20)**: 12127.
- [15] ZHU S, ZHENG J, XIN S, *et al.* Preparation of flexible Pt/TiO₂/ γ -Al₂O₃ nanofiber paper for room-temperature HCHO oxidation and particulate filtration. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**: 130951.
- [16] ZHANG Z, HE G, LI Y, *et al.* Effect of hydroxyl groups on metal anchoring and formaldehyde oxidation performance of Pt/Al₂O₃. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56(15)**: 10916.
- [17] ZHANG L, BAO Q, ZHANG B, *et al.* Distinct role of surface hydroxyls in single-atom Pt₁/CeO₂ catalyst for room-temperature formaldehyde oxidation: acid-base versus redox. *JACS Au*, 2022, **2(7)**: 1651.
- [18] YANG M, ZHANG J, ZHANG W, *et al.* Pt nanoparticles/Fe-doped α -Ni(OH)₂ nanosheets array with low Pt loading as a high-performance electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **823**: 153790.
- [19] WU D, SHEN X, LIU X, *et al.* Insight into Fe activating one-dimensional α -Ni(OH)₂ nanobelts for efficient oxygen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125(37)**: 20301.
- [20] ZHANG R, RAN T, CAO Y, *et al.* Surface hydrogen atoms promote oxygen activation for solar light-driven NO oxidation over monolithic α -Ni(OH)₂/Ni foam. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54(24)**: 16221.
- [21] ZHANG A, ZHANG R, FEI L, *et al.* Tunable microstructure of α -Ni(OH)₂ for highly-efficient surface adsorbates activation to promote catalytic NO oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **425**: 130663.
- [22] ZHANG R, RAN T, CAO Y, *et al.* Oxygen activation of noble-metal-free g-C₃N₄/ α -Ni(OH)₂ to control the toxic byproduct of photocatalytic nitric oxide removal. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**: 123029.
- [23] JIA D, GAO H, DONG W, *et al.* Hierarchical α -Ni(OH)₂ composed of ultrathin nanosheets with controlled interlayer distances and their enhanced catalytic performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(24)**: 20476.
- [24] LI H, RAMESHAN C, BUKHTIYAROV A V, *et al.* CO₂ activation on ultrathin ZrO₂ film by H₂O co-adsorption: *in situ* NAP-XPS and IRAS studies. *Surface Science*, 2019, **679**: 139.
- [25] ZHU J, YANG J, ZHOU J, *et al.* A stable organic-inorganic hybrid layer protected lithium metal anode for long-cycle lithium-oxygen batteries. *Journal of Power Sources*, 2017, **366**: 265.
- [26] LEE S, KIM S, LEE W J, *et al.* Boosting activity and durability of an electrodeposited Ni(OH)₂ catalyst using carbon nanotube-grafted substrates for the alkaline oxygen evolution reaction. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4(10)**: 10267.
- [27] HOU J, YANG Y, ZHOU J, *et al.* Flexible CdS and PbS nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays lead to significantly enhanced photocatalytic performance. *Ceramics International*, 2020, **46(18)**: 28785.
- [28] CAI J, ZHANG D, DING W, *et al.* Promising rice-husk-derived carbon/Ni(OH)₂ composite materials as a high-performing supercapacitor electrode. *ACS Omega*, 2020, **5(46)**: 29896.
- [29] HUANG J, SUN Y, DU X, *et al.* Cytomembrane-structure-inspired active Ni-N-O interface for enhanced oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2018, **30(39)**: 1803367.
- [30] TILL N A, TIAN L, DONG Z, *et al.* Mechanistic analysis of metallaphotoredox C-N coupling: photocatalysis initiates and perpetuates Ni(I)/Ni(III) coupling activity. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(37)**: 15830.
- [31] YANG X, ZHANG H, XU W, *et al.* A doping element improving the properties of catalysis: *in situ* Raman spectroscopy insights into Mn-doped NiMn layered double hydroxide for the urea oxidation reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2022, **12(14)**: 4471.
- [32] 韩高伟, 徐飞燕, 程蓓, 等. 反蛋白石结构 ZnO@PDA 用于增强光催化产 H₂O₂ 性能. *物理化学学报*, 2022, **38(7)**: 2112037.
- [33] LAN G, LI J, ZHANG G, *et al.* Thermal decomposition mechanism study of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO): combined TG-FTIR-MS techniques and ReaxFF reactive molecular dynamics simulations. *Fuel*, 2021, **295**: 120655.
- [34] XUE H, WANG C, MAHMOOD A, *et al.* Two-dimensional g-C₃N₄ compositing with Ag-TiO₂ as deactivation resistant photocatalyst for degradation of gaseous acetaldehyde. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(8)**: 865.
- [35] CHEN X, CHEN Y, YUAN X. Decomposition of cyclohexyl hydroperoxide catalyzed by core-shell material Co₃O₄@SiO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(1)**: 65.
- [36] 雷卓楠, 马心怡, 胡晓云, 等. Ni₂P-NiS 双助剂促进 g-C₃N₄ 光催化产氢动力学. *物理化学学报*, 2022, **38(7)**: 2110049.
- [37] 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. *Journal of Porous Materials*, 2020, **27(3)**: 801.
- [38] WANG H, GUO W, JIANG Z, *et al.* New insight into the enhanced activity of ordered mesoporous nickel oxide in formaldehyde catalytic oxidation reactions. *Journal of Catalysis*, 2018, **361**: 370.
- [39] WANG C, ZOU X, LIU H, *et al.* A highly efficient catalyst of palygorskite-supported manganese oxide for formaldehyde oxidation at ambient and low temperature: performance, mechanism and reaction kinetics. *Applied Surface Science*, 2019, **486**: 420.
- [40] WANG C, LI Y, ZHANG C, *et al.* A simple strategy to improve Pd dispersion and enhance Pd/TiO₂ catalytic activity for formaldehyde oxidation: the roles of surface defects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **282**: 119540.
- [41] SONG I, LEE H, JEON S W, *et al.* Understanding the dynamic behavior of acid sites on TiO₂-supported vanadia catalysts *via* operando DRIFTS under SCR-relevant conditions. *Journal of Catalysis*, 2020, **382**: 269.
- [42] BU Y, CHEN Y, JIANG G, *et al.* Understanding of Au-CeO₂ interface and its role in catalytic oxidation of formaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **260**: 118138.
- [43] CHEN J, TANG H, HUANG M, *et al.* Surface lattice oxygen activation by nitrogen-doped manganese dioxide as an effective and longevous catalyst for indoor HCHO decomposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(23)**: 26960.

补充材料:

α -Ni(OH)₂ 表面羟基协同 Ni³⁺ 位点催化氧化甲醛机理研究

张瑞阳^{1,2}, 王 壹^{1,2}, 欧博文², 周 莹^{1,2}

(西南石油大学 1. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室; 2. 新能源与材料学院, 成都 610500)

S1 表征方法

采用荷兰帕纳科 χ 'pert 型粉末衍射仪(X-ray diffraction, XRD)来研究不同样品的晶体结构, 以 Cu 靶为靶材, 以 K α 射线为辐射源, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围和步长分别为 5°~70°和 0.05(°)/s。采用蔡司 EVO MA15 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和 FEI Tecnai G22 型透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)来研究不同样品的表面形貌和微观结构。利用 Thermo Scientific K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)研究了样品的元素组成和表面官能团以及不同气氛处理后样品的元素价态(在催化活性测试装置中分别在甲醛气氛(甲醛浓度为 2×10^{-6} , 平衡气体为氮气)、氧气气氛(氧气浓度为 20%, 平衡气体为氮气)以及甲醛和氧气气氛(甲醛浓度为 2×10^{-6} , 氧气浓度为 20%, 平衡气体为氮气)条件下处理 2 h), X 射线源为 Al K α , 能量 1486.6 eV, 电压 12 kV, 束流 6 mA, 并将 C1s 在 284.8 eV 处进行了标定。采用 Micromeritics ASAP 2020 Plus 型自动气体吸附仪研究了样品的 N₂ 吸脱附等温线。采用 NETZSCH TG 209F1 Libra 真空密闭高精度热重分析仪进行样品的热重分析(TG), 保护气体为氮气, 流速 250 mL/min, 升温速率 10 °C/min。采用 JESJES-FA200 FA200 型电子自旋共振波谱仪(EPR)研究自由基产生情况, 以 5, 5-二甲基-1-吡哆啉-*N*-氧化物(DMPO)为捕获剂, 并以水溶液和甲醇作为羟基自由基(\cdot OH)和超氧自由基(\cdot O₂⁻)的捕获环境。

S2 原位红外测试

采用自主搭建的原位反应系统进行原位漫反射傅里叶变换红外光谱(Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS)测试。原位

红外光谱设备由红外光谱仪(Bruker Tensor II FTIR spectrometer)和原位漫反射反应池(Harrick)构成。首先, 采用氩气吹扫 α -Ni(OH)₂ 表面 1 h 以去除吸附物后记录背景。之后, 通入甲醛气体(50 mL/min), 并记录样品表面吸附甲醛后的信号变化。接着再通入氩中氧(含氧气 5%, 氩气 95%), 在甲醛和氧气的气氛下记录样品表面物种的变化。每隔两分钟记录一次数据, 扫描范围为 4000~600 cm⁻¹, 扫描速度 100 次/s。

S3 理论计算

采用 MEDE-A 中的 VASP(Vienna AB-Initio Simulation Package)软件对各模型结构进行模拟优化。计算使用广义梯度逼近(Generalized Gradient Approximation, GGA)和 Perdewy-Burke-Ernzerhof 泛函(PBE)。采用以下参数进行模型优化: 截断能为 400 eV, k 点设置为 $2 \times 2 \times 1$, 真空层厚度设置为 15 Å, 收敛精度为 0.02 V/Å, 能量收敛为 2.0×10^{-5} eV/原子。

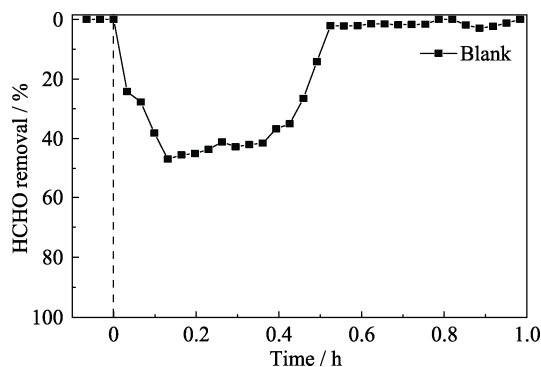


图 S1 甲醛净化性能图

Fig. S1 HCHO removal ratio

Temperature: 25 °C; GHSV: 900 h⁻¹; Relative humidity: 60%; Initial concentration of formaldehyde: 2 μ L/L

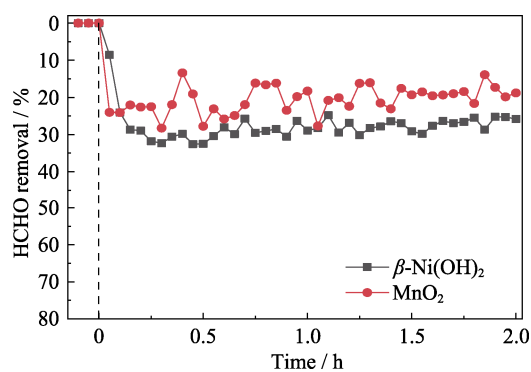


图 S2 甲醛净化性能对比图

Fig. S2 Comparison of HCHO removal ratio
Temperature: 25 °C; GHSV: 900 h⁻¹; Relative humidity: 60%;
Initial concentration of formaldehyde: 2×10⁻⁶

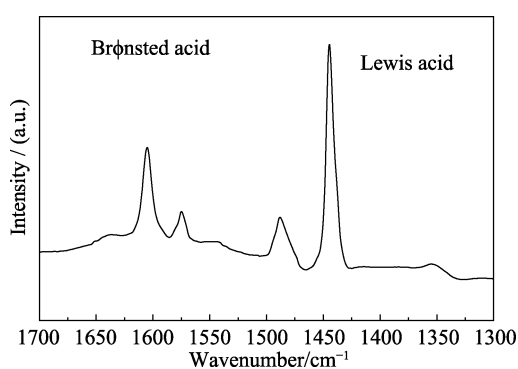
图 S3 α -Ni(OH)₂-water 的吡啶红外光谱

Fig. S3 Pyridine-infrared spectrum of α -Ni(OH)₂-water

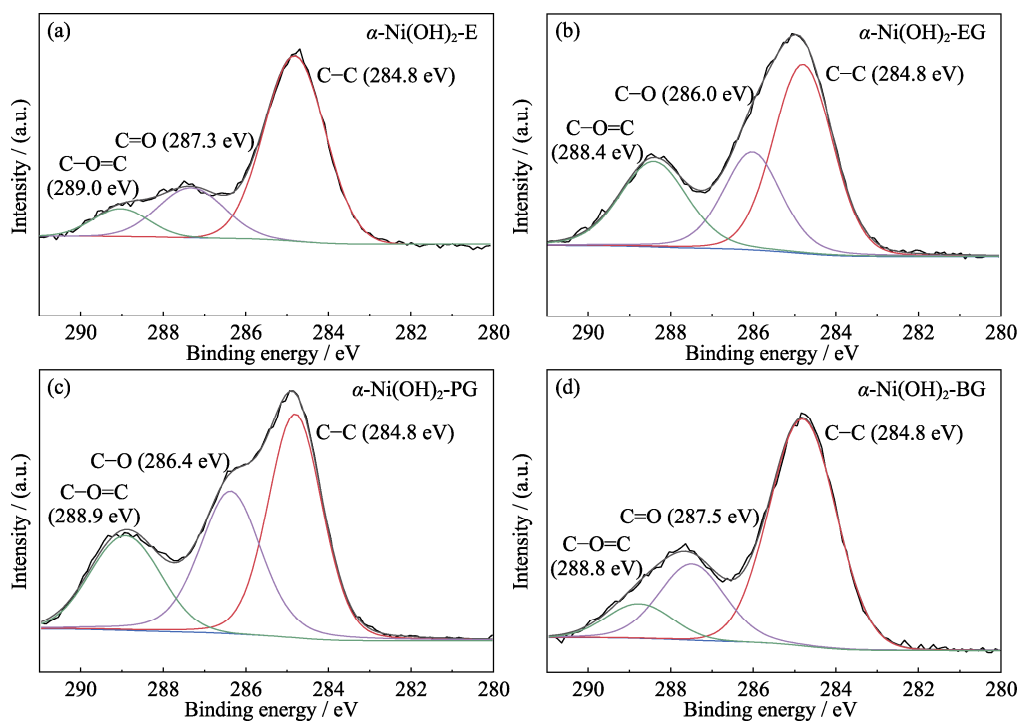
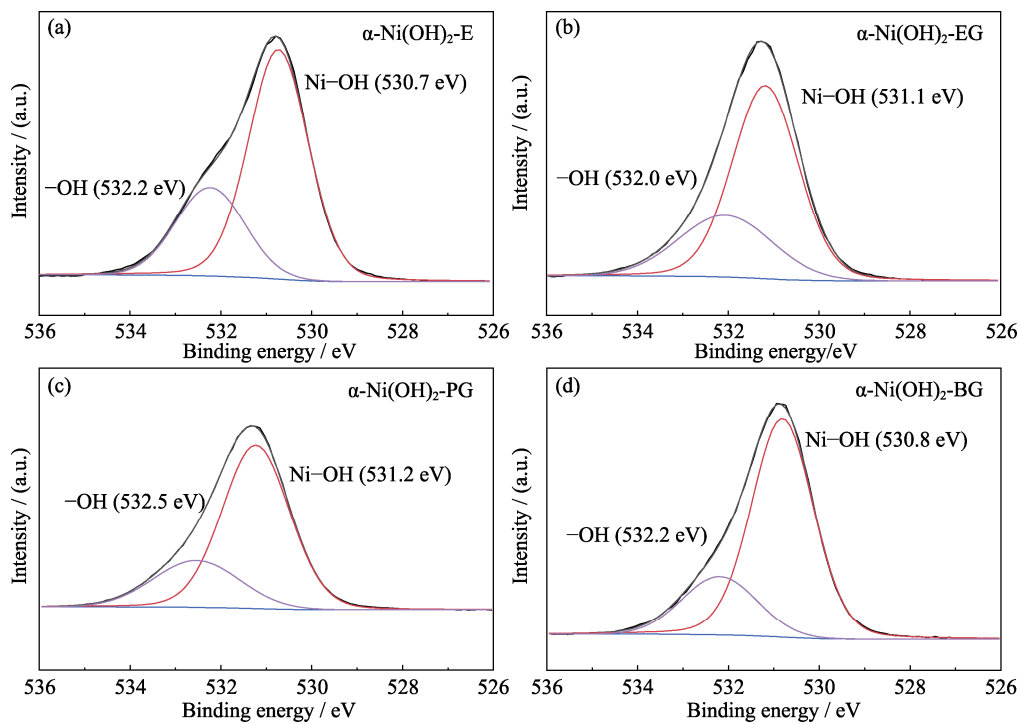
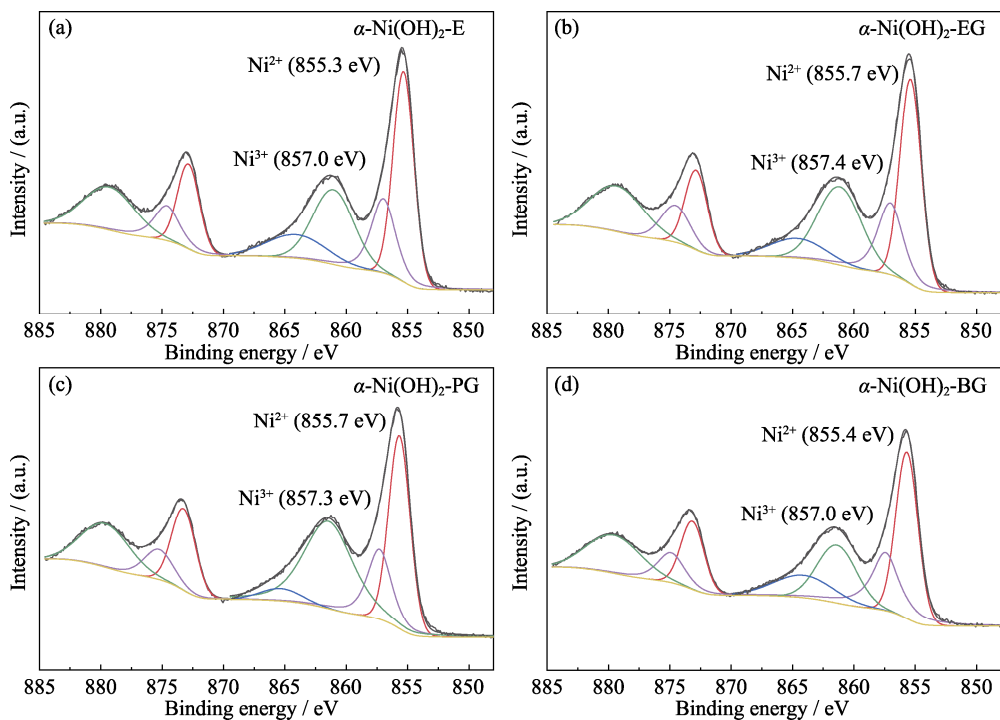
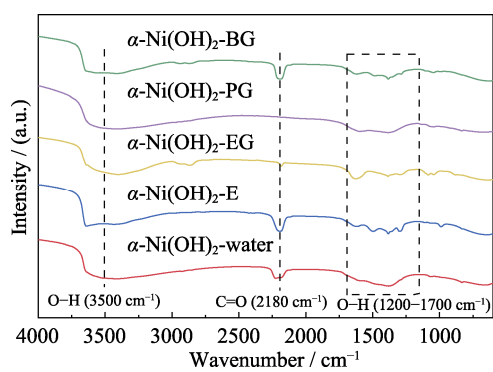
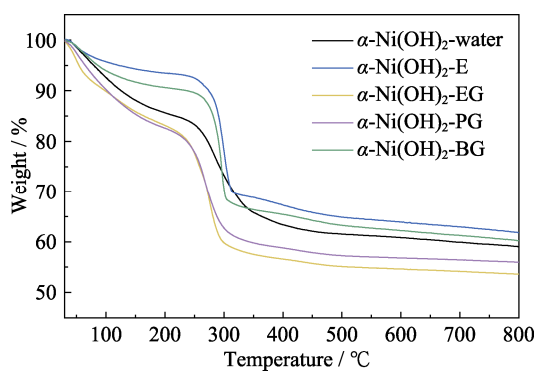
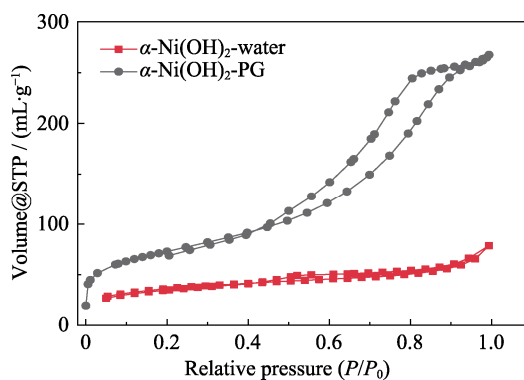
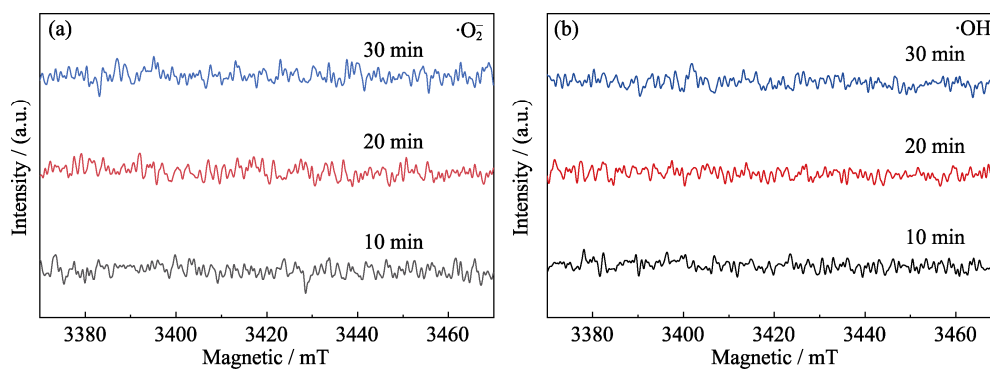
图 S4 不同溶剂制备 α -Ni(OH)₂ 的 C1s XPS 谱图

Fig. S4 C1s XPS spectra of α -Ni(OH)₂ prepared by different solvents

图 S5 不同溶剂制备 α -Ni(OH)₂ 的 O1s XPS 谱图Fig. S5 O1s XPS spectra of α -Ni(OH)₂ prepared by different solvents图 S6 不同溶剂制备 α -Ni(OH)₂ 的 Ni2p XPS 谱图Fig. S6 Ni2p XPS spectra of α -Ni(OH)₂ prepared by different solvents

图 S7 不同溶剂制备 α -Ni(OH)₂ 的 FT-IR 图谱Fig. S7 FT-IR spectra of α -Ni(OH)₂ prepared by different solvents图 S8 不同溶剂制备 α -Ni(OH)₂ 的热重分析Fig. S8 TG curves of α -Ni(OH)₂ prepared by different solvents图 S9 α -Ni(OH)₂-water 和 α -Ni(OH)₂-PG 的 N₂ 吸脱附等温线Fig. S9 N₂ adsorption and desorption isotherms of α -Ni(OH)₂-water and α -Ni(OH)₂-PG图 S10 α -Ni(OH)₂-water 的 EPR 测试Fig. S10 EPR tests of α -Ni(OH)₂-water(a) $\cdot\text{O}_2^-$; (b) $\cdot\text{OH}$