

二氧化锰晶相对低温微波催化矿化甲苯的影响研究

袁 博, 左小萌, 王誉佳, 郝润龙*

(华北电力大学 环境科学与工程系 燃煤电站烟气多污染协同控制

河北省重点实验室, 河北 保定 071003)

摘要: 发展低温区催化矿化技术是挥发性有机污染物(VOCs)治理的重要研究方向。选取甲苯作为研究对象, 将兼具催化氧化活性和微波利用能力的 MnO_2 与微波耦合, 成功在 100~200 °C 低温下将甲苯有效矿化为 CO_2 和 H_2O 。通过水热法成功制备了 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 δ - MnO_2 和 γ - MnO_2 4 种不同晶相的 MnO_2 , 并从物化特性和微波特性角度量化评估其氧化活性和微波利用潜力。XRD 结果表明成功合成了四种不同晶相的 MnO_2 ; SEM 和 BET 结果显示由于 δ - MnO_2 的多孔结构, 其具有更大的比表面积 ($115.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和孔容 ($0.458\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$); 通过升温实验发现, δ - MnO_2 表现出优异的微波转化能力, 在微波功率为 400 W 下, δ - MnO_2 从室温升至 300 °C 需要 600 s, 低于另三种 MnO_2 。结合矢量网络测试结果, δ - MnO_2 具有最强的反射损耗、阻抗匹配和最大的衰减常数, 表明 δ - MnO_2 具有最好的微波吸收和利用能力; 在反应空速为 $18\ 000\text{ h}^{-1}$ 下, 对比微波辐照下甲苯的矿化效果, 发现晶相对 MnO_2 的催化活性有显著影响, δ - MnO_2 表现出更为优异的低温矿化性能, 达到超过 90% 矿化效率所需的温度为 195 °C; 甲苯矿化的活性次序被确定为 δ - $MnO_2 > \alpha$ - $MnO_2 > \gamma$ - $MnO_2 > \beta$ - MnO_2 。此外, δ - MnO_2 具有良好的稳定性, 随着反应时间的增加, 甲苯矿化率保持稳定。之后通过 GC-MS 分析在不同反应温度下甲苯降解产物, 结果表明, 甲苯降解的副产物主要为酯、酮等有机物, 且随着反应温度的升高, 副产物数量逐渐减少; 当温度为 200 °C 时, 甲苯被完全氧化为 CO_2 和 H_2O 。综合表征分析、电磁特性和实验结果, 发现 δ - MnO_2 优异的低温氧化特性与其独特的微观结构(如结晶度、比表面积、孔容、孔径等)密切相关; 同时, 其丰富的孔隙结构增强了对微波的吸收和衰减能力, 使其最终呈现出最佳的微波吸收和利用特性。

关键词: MnO_2 ; 低温催化矿化; 微波催化; 甲苯; 挥发性有机污染物

中图分类号: X701

文献标识码: A

Study on the Influence of MnO_2 Crystal Phases on Low-temperature Microwave Catalytic Mineralization of Toluene

YUAN Bo, ZUO Xiaomeng, WANG Yujia, HAO Runlong*

(Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Developing low-temperature catalytic mineralization technology has become an important research direction for the treatment of volatile organic pollutants (VOCs). Using toluene as the target pollutant model, we combine MnO_2 , which has both catalytic oxidation activity and microwave absorption ability, with microwave irradiation to mineralize toluene into CO_2 and H_2O at low temperatures ranging from 100 °C to 200 °C. Four different crystalline phases of MnO_2 catalysts (α -

收稿日期: 2024-11-20

修回日期: 2024-12-11

接受日期: 2024-12-20

DOI: 10.20078/j.eep.20241205

基金项目: 河北省自然科学基金面上资助项目(E2024502082); 国家自然科学基金面上资助项目(52170108)

第一作者: 袁 博(1992—), 男, 河南项城人, 副教授, 主要研究方向为催化氧化烟气多污染物治理体系构建与开发。E-mail: hnyuanbo0407@163.com

通讯作者: 郝润龙(1988—), 男, 河北邯郸人, 教授, 主要研究方向为烟气多污染物协同控制与资源化。E-mail: hrl_ncepu@hotmail.com

MnO₂, β-MnO₂, δ-MnO₂ and γ-MnO₂) are successfully synthesized by the hydrothermal method. The catalytic oxidation activity and microwave utilization potential of the different catalysts are evaluated quantitatively, considering both physicochemical and microwave properties. XRD results reveal that four different crystalline phases of MnO₂ are successfully synthesized. SEM and BET results show that δ-MnO₂ has a higher specific surface area (115.3 m²·g⁻¹), larger pore volume (0.458 cm³·g⁻¹) due to its porous structure. Through the heating experiment, it is found that δ-MnO₂ shows better microwave conversion ability. When the microwave output power is 400 W, 600 s is required for δ-MnO₂ to rise from room temperature to 300 °C, which is lower than that of α-MnO₂, β-MnO₂, and γ-MnO₂. Combined with the vector network test results, we find that δ-MnO₂ exhibits the strongest reflection loss, impedance matching, and maximum attenuation constant, indicating better microwave absorption and utilization ability. By comparing the mineralization performance under microwave irradiation, we conclude that the crystalline structure significantly affects the catalytic activity of MnO₂. δ-MnO₂ exhibits a superior low-temperature mineralization performance, with a complete mineralization temperature at 195 °C with a gas hourly space velocity (GHSV) of 18 000 h⁻¹. The order of toluene mineralization activity is determined to be: δ-MnO₂ > α-MnO₂ > γ-MnO₂ > β-MnO₂. Besides, δ-MnO₂ shows an outstanding stability, whose toluene mineralization efficiency remains stable with increasing of reaction time. Moreover, we adopt GC-MS to analyze the degradation products of toluene at different catalytic temperatures. GC-MS results reveal that the main by-products of toluene degradation are esters, ketones, and other organic compounds. The type of toluene degradation by-products decrease as the reaction temperature increasing. At a temperature of 200 °C, toluene is completely oxidized to CO₂ and H₂O without the generation of organic products. Through comprehensive characterization analysis, electromagnetic properties, and experimental results, we find that the excellent low-temperature oxidation characteristics of δ-MnO₂ are related to its unique microstructure, including crystallinity, specific surface area, pore volume, and pore size. The rich void structure of δ-MnO₂ enhances the absorption and attenuation of microwaves, exhibiting optimal microwave absorption and utilization properties.

Keywords: MnO₂; Low-temperature catalytic mineralization; Microwave catalysis; Toluene; Volatile organic compounds

0 引 言

挥发性有机物(VOCs)是指常温下沸点在 50~260 °C 的有机物,包括醇、酯、醛、芳香族类等,是一类重要的大气污染物^[1]。VOCs 来源广泛,工业源主要包括制药业、家具制造、石油化工、汽车制造等,是 VOCs 主要来源^[2-3]。随着我国城市化、工业化的进展加快,VOCs 的排放量日益增加。据预测,到 2030 年全国 VOCs 排放量达到 1.8×10⁷ t^[4]。大量 VOCs 排放会引起光化学烟雾、臭氧污染、二次气溶胶等环境问题,对自然环境和人类健康造成严重危害^[5]。其中,甲苯是一种最典型的代表污染物,普遍存在于石油、化工、纺织、涂料等行业,其过量排放会损伤人类的神经、肝脏、免疫系统,诱发癌症^[3]。另外,甲苯的苯环结构使其降解

难度高于脂肪族烷烃、烯烃和炔烃等。因此,开发经济高效、节能环保的甲苯净化技术将对 VOCs 的治理产生重要参考价值。

目前常见的甲苯净化技术包括吸附法^[6]、吸收法^[7]、膜分离法^[8]、低温等离子体法^[9]、生物降解法^[10]、燃烧法^[11]、催化氧化法^[12]等。催化氧化法具有活性温度低、能耗低、二次污染少、易于操作等优点,是目前研究最广泛、最具应用前景的治理技术^[13]。与燃气补热和电加热方式不同,微波加热迅速且均匀,被广泛应用于材料合成^[14]、热解^[15]、土壤修复^[16]、催化^[17]等领域。微波作为一种高频低能电磁波,能加速极性分子自旋、减弱化学键能、加快反应速率、降低反应活化能^[18]。因此,越来越多的研究人员利用微波催化开展环境污染物的治理研究,如 Hg⁰ 氧化^[19]、NO 热分解^[20]、NO 深度

氧化^[21]、CO 氧化^[22]等。

对微波催化氧化技术而言,技术核心在于催化材料的选择。催化剂既要有出色的催化氧化性能,还需具备优异的微波吸收和利用特性。一方面,从氧化活性来看,以锰为代表的过渡金属氧化物由于廉价易得、价态丰富、氧化还原能力强等优点,成为最常见的甲苯催化氧化材料。GU 等^[23]开发了一种分级结构的花状 MnO₂ 空心微球,并用酸刻蚀产生氧空位。所制备的 MnO₂ 材料表现出优异的甲苯低温氧化性能,燃尽温度(T_{90})为 237 °C; YANG 等^[24]发现 H⁺/KMnO₄ 处理 Mn₂O₃ 纳米棒后会产生高密度 MnO₂-Mn₂O₃ 异质结,提高甲苯氧化能力,将 T_{90} 从 282 °C 降低至 252 °C。另一方面,从微波利用角度来看,大量研究已经证实了锰基催化剂的出色吸波能力。DING 等^[25]发现铜锰尖晶石在催化转化甲苯过程中,苯的转化率随微波功率的升高而增大;与热催化相比,微波催化下的 T_{90} 降低了 75 °C,活化能从 57.9 kJ/mol 降低至 26.7 kJ/mol。这充分说明锰基尖晶石已成功将吸收的微波用于强化对苯的催化氧化。事实上,锰基催化剂的种类、晶相、形貌等都是影响催化氧化效果的关键因素。以 MnO₂ 为例,其催化活性与晶体结构、表面形态和暴露晶面密切相关^[26]。文献^[27-28]比较了不同晶相和形貌的 MnO₂ 在热催化下的甲苯治理效果,发现棒状结构和 δ -MnO₂ 明显具有更低的催化转化温度。然而,这类研究都是在常规热催化下进行,微波催化下 MnO₂ 的相结构和形貌对催化氧化甲苯效果的影响还有待进一步研究。

为此,本研究采用水热法制备 4 种不同晶相的 MnO₂, 在对比微波辐照下甲苯矿化效果的同时,还将从晶相、形貌和孔结构等物化特性以及介电常数、磁导率、衰减常数等电磁特性的角度量化评估其催化氧化活性和微波利用潜力;通过综合表征分析、电磁特性和实验结果,探究影响低温区 MnO₂ 微波催化矿化甲苯效果的关键因素。该研究对发展和优化低温区微波催化矿化甲苯技术具有重要的理论意义和指导价值。

1 实验方法

1.1 原料和试剂

实验所用的 MnSO₄·H₂O、KMnO₄、H₂C₂O₄、(NH₄)₂S₂O₈·H₂O、(NH₄)₂S₂O₈ 和甲苯均为分析纯。

1.2 催化剂制备

参考已有文献^[27-28],本文采用水热法制备 α -MnO₂、 β -MnO₂、 δ -MnO₂、 γ -MnO₂ 4 种催化剂。以 MnSO₄·H₂O 及 KMnO₄ 作为锰源,以 H₂C₂O₄、(NH₄)₂S₂O₈ 和 (NH₄)₂C₂O₄·H₂O 作为还原剂提供还原环境,通过改变各药品的摩尔比例、水热温度及时间,制备不同晶相的 MnO₂ 催化剂。

α -MnO₂ 制备:在烧杯中加入 40 mL 0.08 mol/L MnSO₄·H₂O、40 mL 0.2 mol/L KMnO₄ 和 10 mmol H₂C₂O₄,在 60 °C 下磁力搅拌 30 min 后将混合溶液转移至 100 mL 水热釜中,155 °C 下水热 12 h。待反应釜冷却至室温后,离心分离沉淀并用去离子水洗涤数次,然后在 95 °C 下真空干燥过夜,将所得粉末置于马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升温至 300 °C 煅烧 2 h,得到 α -MnO₂。

β -MnO₂ 制备:将 1.826 g (NH₄)₂S₂O₈ 和 1.352 g MnSO₄·H₂O 溶于 70 mL 去离子水中。磁力搅拌 30 min 后,将溶液转移至 100 mL 水热釜中,在 140 °C 下水热 14 h。待反应釜冷却至室温后,离心分离沉淀并用去离子水洗涤数次,然后在 95 °C 下真空干燥一夜,将所得粉末置于马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升温至 300 °C 煅烧 2 h,得到 β -MnO₂。

δ -MnO₂ 制备:将 40 mL 0.16 mol/L KMnO₄ 和 90 mL 0.036 mol/L (NH₄)₂C₂O₄·H₂O 溶液混合,在 50 °C 下磁力搅拌 30 min 后将混合均匀的溶液转移至 200 mL 水热釜中,在 205 °C 下水热 24 h。通过离心分离水热后得到的沉淀并用去离子水洗涤数次,之后在 95 °C 下真空干燥一夜。干燥后,将所得粉末置于马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升温至 300 °C 煅烧 2 h,得到 δ -MnO₂ 样品。

γ -MnO₂ 制备:将 3.38 g MnSO₄ 和 4.58 g (NH₄)₂S₂O₈ 溶于 80 mL 去离子水,磁力搅拌 30 min。之后将溶液转移至 100 mL 水热釜中,在 90 °C 下水热 24 h,冷却后离心分离沉淀并用去离子水洗涤数次,之后在 95 °C 下真空干燥一夜。干燥后,将所得粉末置于马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升温至 300 °C 煅烧 2 h,得到 γ -MnO₂ 样品。

1.3 催化剂表征

扫描电子显微镜(SEM)用于观察催化剂表面微观结构与形貌。本研究所用扫描电子显微镜为日本日立公司的 Hitachi S-4800 型,能连续调整显示窗口的位置及大小。X 射线衍射(XRD)对催化剂的晶体结构及物相组成进行分析,使用德国

Bruker公司的D8-Advance型,采用Cu靶Ka射线,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速度 $1(^{\circ})/\text{min}$,工作电流40 mA,电压40 kV。采用比表面积分析(BET)进行 N_2 吸附与脱附曲线的测定,使用美国Micromeritics公司生产的ASAP 2460型全自动比表面积分析仪,催化剂的比表面积、孔径和孔体积通过BET和BJH模型进行计算。矢量网络分析仪(VNA)用于测定催化剂的微波吸收特性,采用中电科思仪科技股份有限公司生产的3656BA型矢量网络分析仪,材料厚度3 mm,测定范围2~3 GHz。

1.4 吸波性能测试

首先通过升温曲线定性评估催化剂的吸波性能。在400 W的恒定功率下,记录4种催化剂从室温升至 300°C 所需要的时间,并绘制升温曲线。随后使用矢量网络分析仪分别测试催化剂的电磁参数,定量分析4种二氧化锰的吸波能力差异。分别将4种 MnO_2 催化剂和石蜡以6:4的质量比混合研磨,将混合均匀的样品放入同轴模具,制备成内径3 mm,外径7 mm,厚度为3 mm的测试圆环,放至矢量网络分析仪通过同轴法测量电磁参数,测试范围为2~3 GHz。获得介电常数实部(ϵ')、介电常数虚部(ϵ'')、磁导率实部(μ')、磁导率虚部(μ'')、介电损耗正切($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗正切($\tan\delta_m = \mu''/\mu'$)的数值,再通过计算得到反射损耗(RL)、衰减常数(α)、阻抗匹配系数(Z),其计算公式如下^[29-30]。

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(2\pi \frac{fd}{c} \right) \right] \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (3)$$

$$Z = \frac{Z_{in}}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(2\pi \frac{fd}{c} \right) \right] \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (4)$$

$$RL = 20 \log \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \quad (5)$$

式中: ϵ_r ——复介电常数;

μ_r ——复磁导率常数;

Z_{in} ——入射波阻抗, Ω ;

Z_0 ——自由空间阻抗, 377.7 Ω ;

f ——电磁波频率, GHz;

c ——光速, m/s;

d ——样品环厚度, mm;

RL ——反射损耗, dB;

j ——虚部计算过程。

1.5 矿化性能测试

如图1所示,甲苯矿化性能测试平台主要由模拟烟气发生单元、微波催化单元和产物分析单元组成。模拟烟气由甲苯、 O_2 、 N_2 按照比例混合,通过质量流量计调控流量使混合气体中甲苯浓度为 $400 \text{ mg}/\text{m}^3$, O_2 浓度为10%,总气速为 $500 \text{ mL}/\text{min}$,空速($GHSV$)为 $18\ 000 \text{ h}^{-1}$;将微波催化反应台(湖南长仪微波科技有限公司)的功率设定为400 W用于测试不同晶相 MnO_2 矿化甲苯性能;将0.6 g催化剂平均分3层装入石英反应管中,中间用石英棉隔开,顶端和底部催化剂用石英棉固定,确保催化剂不会被高速气流吹起,反应温度为 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。本文中矿化率是指甲苯被完全氧化为 CO_2 等含碳无机物的效率。通过测定反应前后总

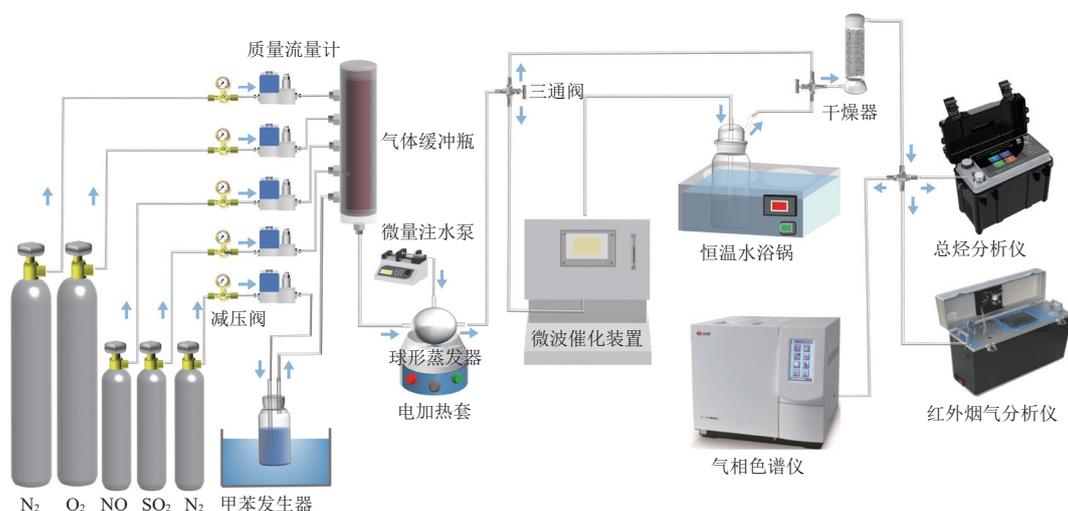


图1 甲苯矿化性能测试平台图

Fig. 1 Schematic diagram of the toluene mineralization performance testing platform

有机碳浓度计算甲苯矿化率,使用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分析吸收液中中间产物,采用红外烟气分析仪(Photon)和便携式总烃分析仪(Smart FID)测量反应前后烟气中 O₂ 和甲苯浓度,计算甲苯矿化率,计算公式如下。

$$\eta = \left(\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

式中: η ——甲苯的矿化率, %;

C_{in} ——模拟烟气中甲苯进口浓度, mg/m³;

C_{out} ——模拟烟气中甲苯出口浓度, mg/m³。

1.6 矿化尾气测试

使用 7890B-5977A 型号的气相色谱质谱联用仪(GC-MS),采用 HJ644—2013 方法对高-中-低 3 个温度条件下的甲苯矿化实验尾气进行测试。HJ644—2013 方法的参考条件:进样口温度 200 °C;载气为氦气;分流比 5 : 1;柱流量(恒流模式) 1.2 mL/min;升温程序设置初始温度 30 °C,保持 3.2 min,以 11 °C/min 升温到 200 °C 并保持 3 min。质谱参考条件扫描方式为全扫描;扫描范围 35~270 amu;离子化能量为 70 eV;接口温度为 280 °C。

2 结果与讨论

2.1 物化特性分析

2.1.1 XRD

图 2 为 4 种不同晶相 MnO₂ 的 XRD 谱图。 α -MnO₂ 在 12.78°、18.11°、28.84°、37.52°、49.86°、56.37°、65.11°、72.71° 等处出现的衍射峰对应四方晶系 α -MnO₂(PDF#44-0141),表明成功合成了体心立方的 α -MnO₂。在 2θ 为 28.68°、37.32°、40.01°、42.82°、46.08°、56.65°、59.37°、67.24°、72.38° 等处的衍射峰分别对应四方晶系 β -MnO₂(PDF#24-0735)的(110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(310)、(112)晶面。在 12.55°、25.25°、36.21° 等处出现的强衍射峰分别对应 δ -MnO₂(PDF#80-1 098)的(001)、(002)、(110)晶面,说明成功合成水钠锰矿 δ -MnO₂。在 22.43°、3 712°、42.61°、56.14° 等处出现的强衍射峰分别对应斜方晶系 γ -MnO₂(PDF#14-0644)的(120)、(131)、(300)、(160)晶面,说明成功合成 γ -MnO₂。

综上所述,采用水热法成功合成了 4 种不同晶相的 MnO₂, α -MnO₂、 γ -MnO₂、 δ -MnO₂ 3 种 MnO₂ 的特征峰相对略宽和圆,晶粒尺寸小;而 β -MnO₂ 的衍射峰相对较为尖锐,结晶度更高,晶粒尺寸大。 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 谱图中有些杂峰,推测是

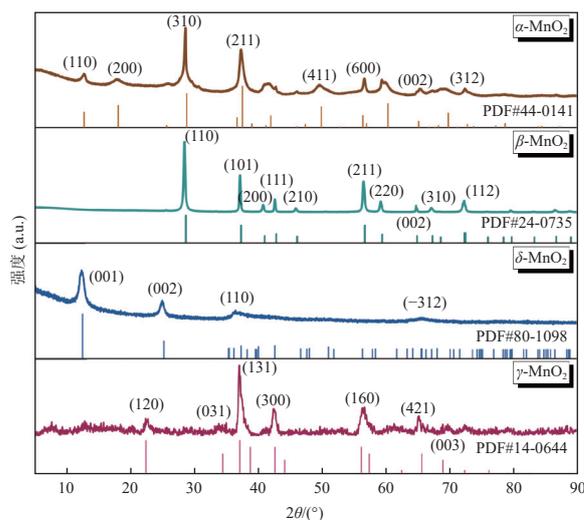


图 2 α -、 β -、 δ -、 γ -MnO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of α -、 β -、 δ -、and γ -MnO₂

以引入 K⁺所致。 β -MnO₂、 γ -MnO₂ 谱图中除了 MnO₂ 特征峰外,没有别的杂峰,表明在制备过程中没有杂质产生。

2.1.2 SEM

图 3 所示为 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂、 δ -MnO₂ 4 种催化剂的 SEM 图。从图中可以看出,不同晶型的 MnO₂ 在微观形貌上有较大差异。 α -MnO₂ 呈现长度不规则的针状(图 3(a)),直径在 50 nm 左右,表面附带有少量孔隙。 β -MnO₂ 为结构简单表面光滑的纳米棒状(图 3(b)),长度与 α -MnO₂ 相当,均为 1 μ m 左右,但直径较 α -MnO₂ 略大,直径范围在 100~150 nm 之间。 γ -MnO₂ 的形貌为海胆状,表面分布着针状纳米片,球体直径在 5~6 μ m(如图 3(d)所示)。 δ -MnO₂ 的形貌为直

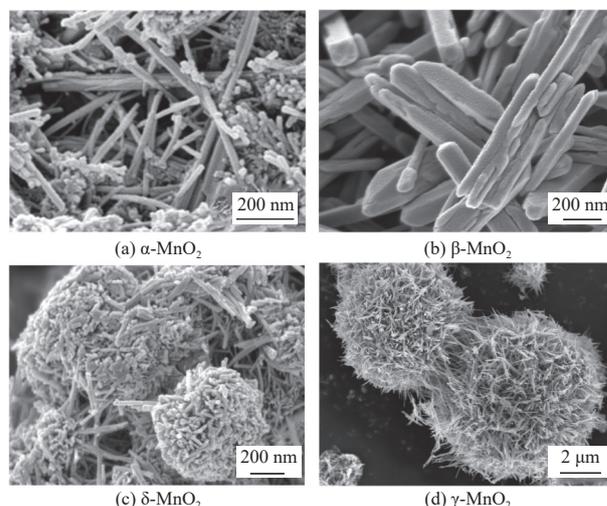


图 3 4 种 MnO₂ 催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of four MnO₂ catalysts

径在 300~500 nm 之间的球状(图 3(c)), 其表面分布着大量的孔隙, 可以增加其比表面积, 提供更多的活性位点。

从以上分析可以看出, 4 种 MnO₂ 的形貌结构可以分成棒状和球状两类。纳米结构尺寸的 MnO₂ 大于平面结构, 增加尺寸也可提高活性。相比于 α -MnO₂ 和 β -MnO₂ 的结构简单、表面光滑的纳米棒状形貌, γ -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 独特的球状结构极大的增加了其比表面积, 尤其是 δ -MnO₂, 其表面复杂多样的孔隙结构可以为其提供更多的活性位点, 从而更加有利于催化反应的进行, 使其在催化氧化甲苯过程中有更好的表现。然而水热时间和温度会影响晶相的形成及结晶度^[31], δ -MnO₂ 的水热时间和温度均为最高, 这可能就是其具有最丰富孔隙结构和比表面积的原因。

2.1.3 BET

4 种 MnO₂ 催化剂的 N₂ 吸附等温曲线如图 4(a) 所示。所有 N₂ 吸附-脱附曲线均呈现典型的 IV 型等温吸附曲线和 H3 型回滞环, 表明 4 种 MnO₂ 均具有介孔结构和不规则孔结构。采用

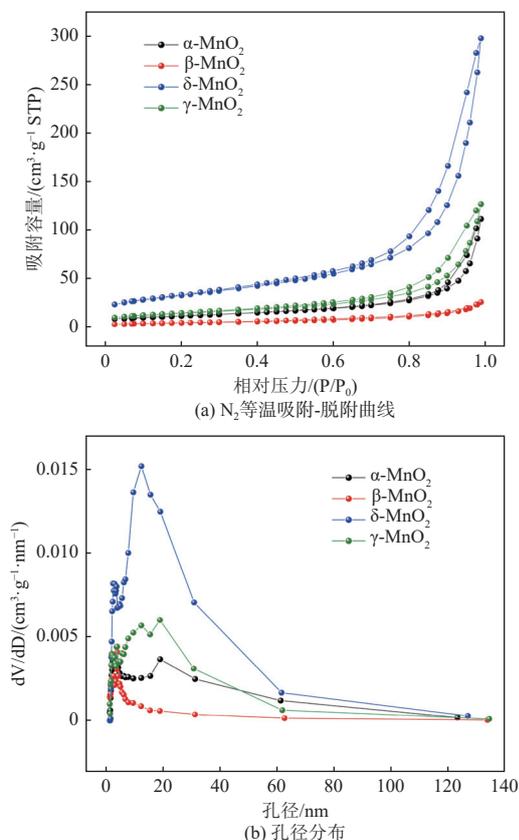


图 4 4 种 MnO₂ 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线和孔径分布
Fig. 4 N₂ isothermal adsorption-desorption curve and pore size distribution of the four MnO₂ catalysts

BJH 法计算得到了孔径分布情况, 结果如图 4(b) 所示。4 种 MnO₂ 的孔径分布主要介于 3~130 nm, 且峰值均位于 20 nm 附近, 但 δ -MnO₂ 的峰高最大。这表明该尺寸下 δ -MnO₂ 的孔较为集中。采用 BET 法计算材料比表面积, BJH 法计算材料孔容和平均孔径, 结果见表 1。比表面积从大到小顺序依次为 δ -MnO₂ (115.30 m²/g) > γ -MnO₂ (50.61 m²/g) > α -MnO₂ (40.69 m²/g) > β -MnO₂ (15.70 m²/g), δ -MnO₂ 较大的比表面积有利于暴露更多的活性位点, 从而提高催化效率。此外, 与 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂ 相比, δ -MnO₂ 具有更大的孔容 (0.458 cm³/g) 和平均孔径 (12.42 nm), 有利于甲苯和 O₂ 在材料表面的吸附。

表 1 4 种 MnO₂ 的结构参数和 T₅₀

Table 1 Textural properties and T₅₀ of four MnO₂ catalysts

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	T ₅₀ /°C
α -MnO ₂	40.69	0.171	3.05	165
β -MnO ₂	15.70	0.041	3.93	205
δ -MnO ₂	115.30	0.458	12.42	105
γ -MnO ₂	50.61	0.196	18.89	155

注: T₅₀为起燃温度, 甲苯矿化率为50%时的温度。

2.2 微波特性分析

2.2.1 升温性能

设定微波反应器频率为 2.45 GHz, 功率为 400 W, 温度为 300 °C, 测试 4 种晶相 MnO₂ 催化剂从室温升至 300 °C 的所需升温时间, 结果如图 5(a) 所示。从图中可以看出 4 种晶型 MnO₂ 的升温时长为 δ -MnO₂ (600 s) > α -MnO₂ (720 s) > γ -MnO₂ (840 s) > β -MnO₂ (930 s)。 α 、 γ 、 β 3 种 MnO₂ 的升温趋势类似, 大致可分为前中后 3 段, 在 25~100、100~200、200~300 °C 3 个温度区间内升温速率都呈现出慢→快→慢 3 个阶段, α -MnO₂ 首先到达每一个温度节点, β -MnO₂ 最后到达, 二者在每一个区间分别相差 214、262、318 s。3 种催化剂分别在 720、840 及 930 s 达到设定温度 300 °C, 而后在设定温度上下小幅波动。

δ -MnO₂ 表现出区别于其他 3 种 MnO₂ 的升温趋势, 在 25~100 °C、100~300 °C 2 个温度区间内分别呈现快-慢的升温趋势, 升温速率明显高于其他 3 种 MnO₂。第一个区间升温较为迅速, 二三区间速率略有下降, 但在整个加热过程中都保持较稳定的升温速率, δ -MnO₂ 在 600 s 左右达到 300 °C。

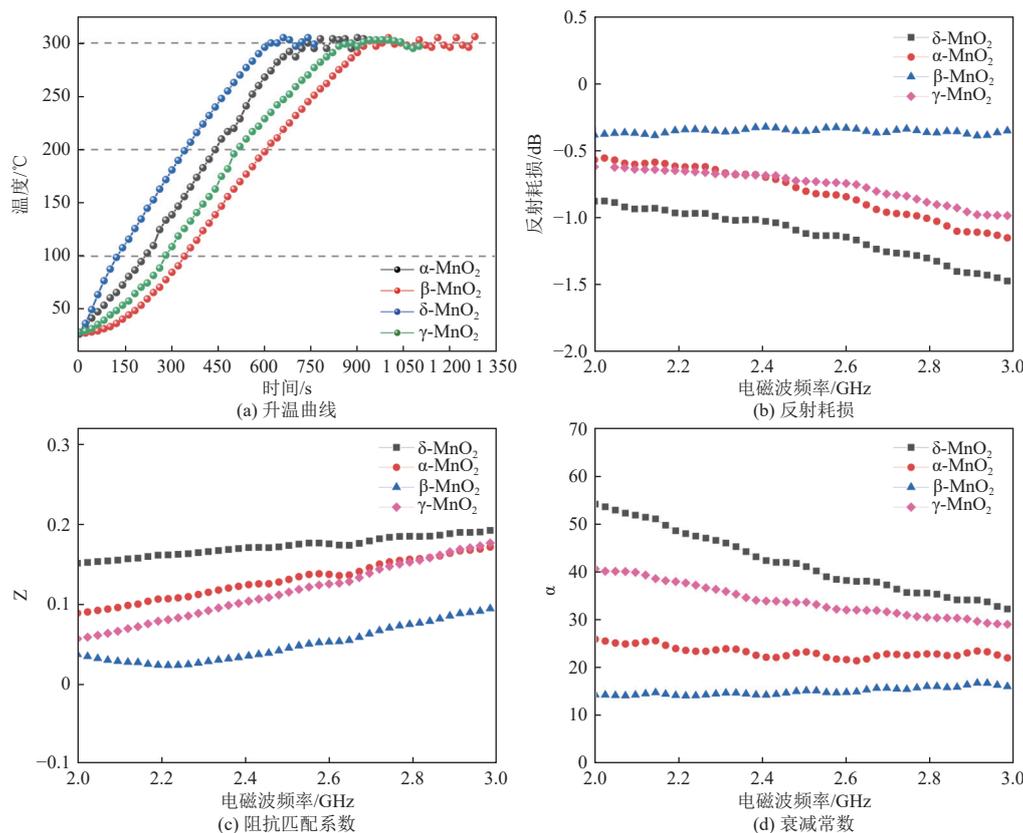


图 5 4 种催化剂的升温曲线、反射损耗、阻抗匹配系数和衰减常数
Fig. 5 Heating curves, reflection loss, impedance matching coefficient, and attenuation constant of the four catalysts

该结果也与 SEM、BET 结果相吻合, $\delta\text{-MnO}_2$ 因为具有特殊的纳米球状结构和数量丰富的孔隙, 使得微波在其内部来回反射与穿透, 微波的能量损耗大大增加, 从而极大地提高了其吸收微波的能力, 表现出最优的吸波升温能力。

2.2.2 电磁特性

为进一步定性分析 4 种 MnO_2 的吸波性能, 用矢量网络分析仪测试了材料的电磁参数。投射到材料表面的微波部分会入射进入材料内部, 通过介电和磁损耗及多重反射等物理损耗形式转化为热能。因此材料的吸波性能对材料升温至关重要, 而材料的吸波性能由电磁参数决定。电磁参数包括复介电常数和复磁导率常数, 其中实部参数代表材料对电磁能的存储能力, 虚部参数表示材料对电磁能的损耗能力。因此, 4 种晶相的二氧化锰对微波的吸收能力会直接影响微波对其加热的性能。设置矢量网络分析仪的测试范围为 2~3 GHz, 对 4 种 3 mm 的压片进行测试。4 种 MnO_2 催化剂的矢量网络分析结果如图 5(b)~(d) 所示, 分别展示了催化剂对微波的 RL 、 Z 及 α 。

反射损耗用来评价材料的吸波强度, 反射损耗越小, 材料对微波的吸收能力越强。由图 5(b) 可以得出 4 种催化剂对微波的反射损耗从小到大依次为 $\delta\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 < \beta\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$ 在 3 GHz 时反射损耗达到最小值 -1.5 dB, 均小于其他 3 种催化剂, 而最差的 $\beta\text{-MnO}_2$ 仅有 -0.4 GHz, 这表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 有最强的微波吸收能力。为满足材料对微波的最大限度吸收, 需要同时考虑阻抗匹配和电磁衰减特性。良好的阻抗匹配特性可以使投射到材料表面的微波最大限度地进入材料内部。图 5(c) 所示为 4 种材料的归一化阻抗, 从图中可以看出, 4 种材料的归一化阻抗从大到小依次为 $\delta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 \approx \alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$, 表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有最好的阻抗匹配特性。衰减系数可以反映材料对电场能和磁场能的储存能力, 以及将电磁能转化利用的能力, 衰减系数越大, 代表材料对微波的转化和利用率越强。图 5(d) 所示为 4 种材料的衰减系数, 从图中可以看出, 在 2.0~3.0 GHz 的频率范围内, 4 种催化剂的衰减常数为 $\delta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$, 表明

δ -MnO₂对微波的利用转化最高。这可能是 δ -MnO₂丰富的空隙结构,使得进入材料内部的微波发生多次反射,促进材料的电磁衰减能力,这与前人研究相符合^[32]。

综合以上结果可以看出,4种材料对微波的吸收和转化能力从强到弱依次为 δ -MnO₂> γ -MnO₂> α -MnO₂> β -MnO₂,这与升温实验所得结果相符合。 δ -MnO₂优异的微波吸收和转化能力可能源自于其独特的形貌结构和丰富的空隙结构。

2.3 甲苯矿化效果

在微波功率为400 W, $GHSV=18\ 000\ h^{-1}$ 的条件下,测试了4种晶相MnO₂在100~200℃区间内对甲苯的催化矿化效果,结果如图6所示。

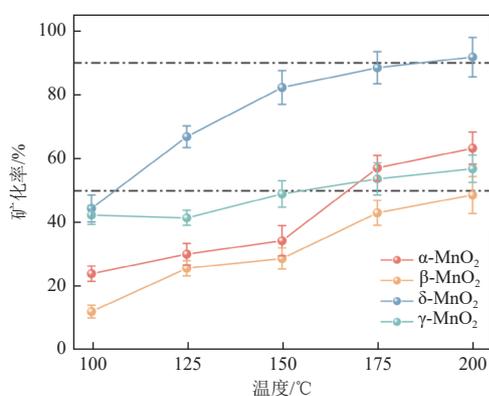


图6 4种催化剂对甲苯的氧化活性

Fig. 6 Oxidative activity of four catalysts on toluene

由图6可以看出甲苯矿化率随温度的升高而增大,4种催化剂的催化活性由强到弱依次为 δ -MnO₂> α -MnO₂> γ -MnO₂> β -MnO₂。在相同反应温度下, δ -MnO₂的矿化率明显高于其他3种,表现出优异的催化活性,这可能与其较大的表面积和优异的吸波性能有关。在100~150℃的低温区间内, δ -MnO₂对甲苯的矿化率随温度升高迅速提高,从40.95%增至82.78%,推测 δ -MnO₂在这个区间完成大部分对微波的吸收,在150℃以后的中高温区间,矿化率涨势趋于稳定,在175℃和200℃分别达到了88.18%和92.37%。

为进一步分析晶相对MnO₂催化氧化甲苯的影响,选用甲苯矿化率为50%时对应的反应温度进行比较,结果见表1,4种二氧化锰催化剂在微波催化下的矿化能力从小到大依次为 δ -MnO₂(105℃)< γ -MnO₂(155℃)< α -MnO₂(165℃)< β -MnO₂(205℃)。 δ -MnO₂的50%矿化温度最小,说明其低温催化性能最佳; γ -MnO₂的50%矿

化温度低于 α -MnO₂,这说明 γ -MnO₂的低温催化活性优于 α -MnO₂。

文献调研发现,常规热催化下,MnO₂在高于200℃的较高温区内才会表现出良好的甲苯催化矿化效果,而在低于200℃的低温区矿化效果较差。例如,杨金鹏等^[33]使用过渡金属掺杂来提高MnO₂的催化活性,实验发现在低温(<200℃)下甲苯的去除率不超过10%;YANG等^[28]发现在热催化下,当温度高于200℃, δ -MnO₂才表现出甲苯降解活性, T_{50} 和 T_{90} 分别为225℃和245℃,显著高于本研究的105℃和195℃。这进一步证明微波可降低反应能垒,提高低温催化活性,推测可能与微波热效应降低活化能、加快反应速率有关。

除活性温度和矿化效率的对比外,还比较了4种MnO₂在100~200℃低温区间内甲苯矿化率的稳定性,结果如图7所示。不难发现 α -MnO₂和 β -MnO₂对甲苯的矿化率在短时间内快速达到最大值,随后轻微下降并保持稳定;在整个反应中, β -MnO₂对甲苯的矿化率均低于50%,这可能是由于 β -MnO₂比表面积太小,暴露的活性位点太少。 γ -MnO₂对甲苯的矿化率随着反应进行先上升后下降,这可能是微波破坏了 γ -MnO₂的结构,使得其理化性质发生改变。对 δ -MnO₂而言,其对甲苯的矿化率随着反应进行迅速升高并维持稳定,与另外3种MnO₂相比,其出色的稳定性可能得益于独特的微观结构。

2.4 产物分析结果

为进一步验证低温区间内微波催化矿化甲苯的效果并探索、分析甲苯降解产物,分别在100、150、200℃3个温度下使用GC-MS HJ 644—2013测试方法,分别检测有氧和无氧条件下 δ -MnO₂矿化甲苯的末端尾气。结果如图8所示,只通入N₂时,3个不同温度的曲线中都只产生I号和VI号峰,说明这2个峰为该测试方法下的仪器误差。除此之外,可以明显看出,随着催化温度的升高,中间产物急剧减少:100℃下,除了残留的甲苯外,还有III号峰的乙酸乙酯、IV号峰的甲酸乙烯酯、邻苯二甲酸等,及出峰时间在10~20min之间的大量酯类、烃类、酮类物质等中间产物;150℃下,中间产物包括1,4-丁醇、乙酸乙酯和未降解的甲苯;而在200℃下,则只剩甲苯。证明此时气态甲苯产物已经被完全矿化。这与文献中报道的甲苯的深度氧化是分子量逐步减小的过程(初始物质→中间产物→CO₂和H₂O)一致。

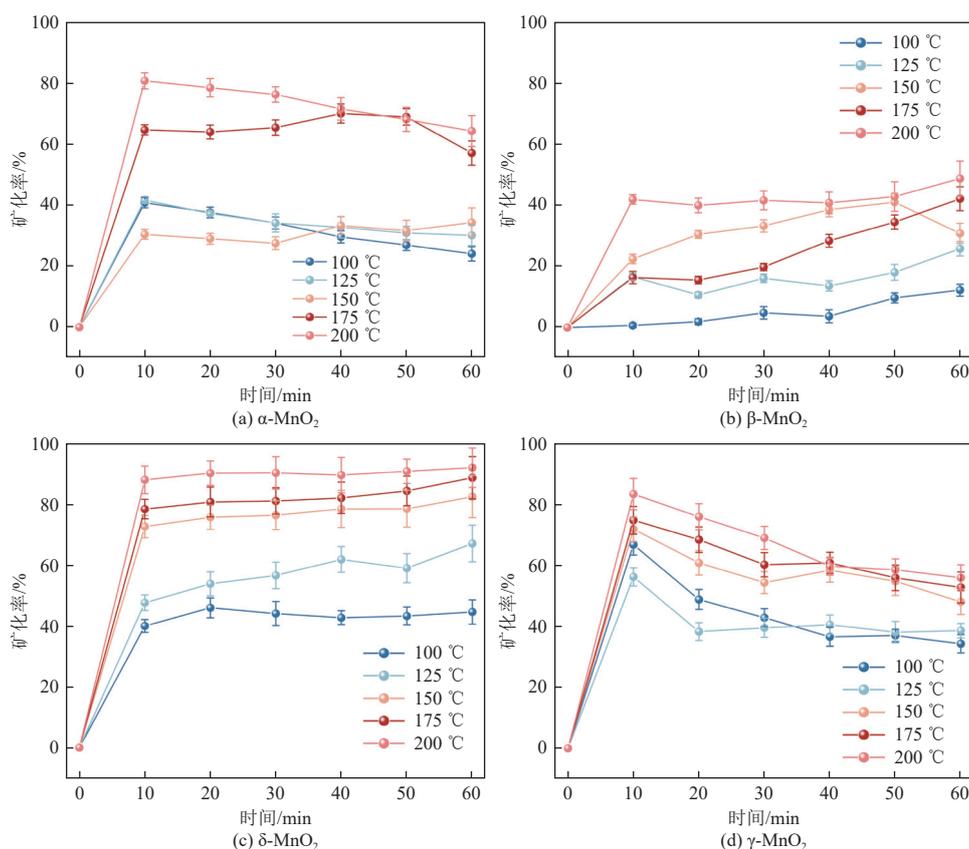


图 7 4 种催化剂对甲苯的矿化率随时间变化

Fig. 7 Time-dependent mineralization efficiency of four catalysts on toluene

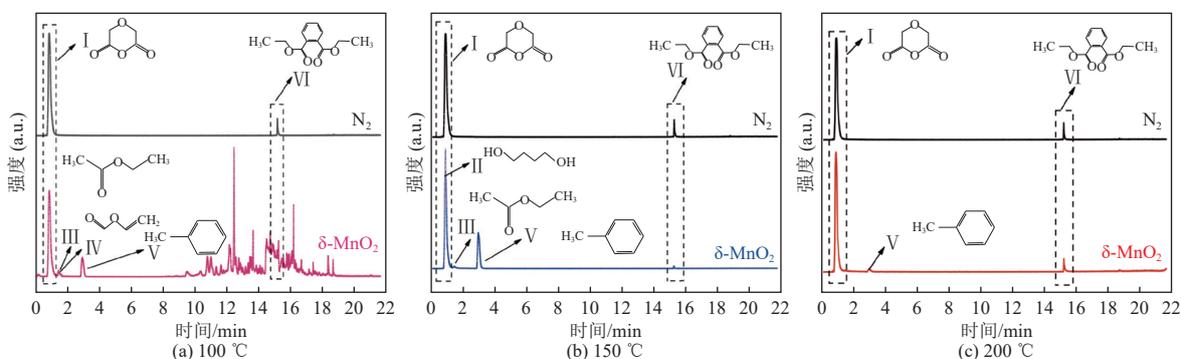


图 8 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂在不同温度下矿化甲苯的后端吸收液的 GC-MS 结果

Fig. 8 GC-MS results of the back-end absorbent of toluene mineralization by $\delta\text{-MnO}_2$ catalyst at different temperatures

3 结 论

本文通过水热法成功合成了 4 种不同晶相的 MnO_2 , 即 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。在 $GHSV=18\ 000\ \text{h}^{-1}$ 条件下, 考察了 4 种催化剂在微波辐照下对甲苯的矿化性能, 实验发现 4 种晶相 MnO_2 对甲苯的氧化活性顺序依次为 $\delta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$ 。使用 $\delta\text{-MnO}_2$ 时, 获得 50% 和 90% 甲苯矿化效率所需温度依次是 105 °C 和 195 °C, 远低于另外 3 种晶相。物化特

性和微波特性分析表明, $\delta\text{-MnO}_2$ 优异的低温氧化特性与其独特的微观结构相关(结晶度、比表面积、孔容、孔径等)。较低的结晶度、较大的比表面积、孔容和孔径有利于暴露更多的反应活性位点, 加速甲苯和氧气在材料表面的吸附和活化, 同时丰富的空隙结构提高了微波的吸收和衰减能力, 表现出最优的微波吸收和利用特性。该研究成果为完善低温区内微波催化锰基氧化物深度矿化甲苯技术提供参考和借鉴。

参考文献 (References) :

- [1] HE Chi, CHENG Jie, ZHANG Xin, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(7): 4471-4568.
- [2] WANG Jian, GAO Xingxing, WANG Yajun, et al. Multifunctional core-double-shell C@MnO@TiO₂ catalysts with enhanced full-light conversion for the highly efficient photothermal oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121789.
- [3] FENG Ying, DAI Lingyun, WANG Zhiwei, et al. Photothermal synergistic effect of Pt/CuO-CeO₂ single-atom catalysts significantly improving toluene removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8722-8732.
- [4] ZHENG Yan, CHEN Qi, CHENG Xi, et al. Precursors and pathways leading to enhanced secondary organic aerosol formation during severe haze episodes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(23): 15680-15693.
- [5] XIE Xiaowen, XIANG Yongjie, CAO Jiachun, et al. High-efficiency destruction of aromatic VOC mixtures in a MoS₂ cocatalytic Fe³⁺/PMS reaction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122444.
- [6] KANG Sungbong, KALAMARAS C, BALAKOTAIAH V, et al. Hydrocarbon trapping over Ag-beta zeolite for cold-start emission control[J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(6): 1355-1362.
- [7] QI Liqiang, CHEN Qihao, ZHAO Weiyuan, et al. Removal of toluene using an integrative DBD/Absorption reactor: Feasibility and mechanism[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2023, 11(5): 110387.
- [8] RANJBARAN F, KAMIO E, MATSUYAMA H. Toluene vapor removal using an inorganic/organic double-network ion gel membrane[J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 53(17): 2840-2851.
- [9] HUANG Haibao, YE Daiqi, LEUNG D Y C, et al. Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 336(1-2): 87-93.
- [10] KHAN A M, WICK L Y, HARMS H, et al. Biodegradation of vapor-phase toluene in unsaturated porous media: Column experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 325-331.
- [11] WANG Chinghui, LIN Shiowshyung, CHEN Chunliang, et al. Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(3): 503-509.
- [12] YU Xiaohui, DENG Jiguang, LIU Yuxi, et al. Enhanced water resistance and catalytic performance of Ru/TiO₂ by regulating Brønsted acid and oxygen vacancy for the oxidative removal of 1, 2-dichloroethane and toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11739-11749.
- [13] BI Fukun, ZHAO Zhenyuan, YANG Yang, et al. Chlorine-coordinated Pd single atom enhanced the chlorine resistance for volatile organic compound degradation: Mechanism study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(23): 17321-17330.
- [14] WEI Rui, WANG Peng, ZHANG Guangshan, et al. Microwave-responsive catalysts for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122781.
- [15] ZHANG Xinyu, LIU Zhen. Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(3): 707-714.
- [16] ZHOU Cuihong, ZENG Wanlin, WANG Shihan, et al. Thermal effects of microwaves in contaminated soil remediation[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2022, 233(1): 23.
- [17] PALMA V, BARBA D, CORTESE M, et al. Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes[J]. *Catalysts*, 2020, 10(2): 246.
- [18] CHEN Jianan, XU Wentao, ZHU Jun, et al. Highly effective direct decomposition of H₂S by microwave catalysis on core-shell Mo₂N-MoC@SiO₂ microwave catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118454.
- [19] HAO Runlong, QIAN Zhen, YANG Xiaojie, et al. Enhanced removal of elemental mercury using MnO₂-modified molecular sieve under microwave irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137997.
- [20] XU Wentao, SHI Ni, YOU Zhimin, et al. Low-temperature NO decomposition through microwave catalysis on BaMnO₃-based catalysts under excess oxygen: Effect of A-site substitution by Ca, K and La[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 205-214.
- [21] YUAN Bo, QIAN Zhen, YANG Xiaojie, et al. Microwave-induced deep catalytic oxidation of NO using molecular-sieve-supported oxygen-vacancy-enriched Fe-Mn bimetal oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 10423-10432.
- [22] EINAGA H, NASU Y, ODA M, et al. Catalytic performances of perovskite oxides for CO oxidation under microwave irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 97-104.
- [23] GU Wenxiu, LI Chenqi, QIU Jianhao, et al. Facile fabrication of flower-like MnO₂ hollow microspheres as high-performance catalysts for toluene oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124458.
- [24] YANG Wenhao, PENG Yue, WANG Ya, et al. Controllable redox-induced *in situ* growth of MnO₂ over Mn₂O₃ for toluene oxidation: Active heterostructure interfaces[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119279.
- [25] DING Siyu, ZHU Chen, HOJO H, et al. Enhanced catalytic performance of spinel-type Cu-Mn oxides for benzene oxidation under microwave irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127523.

- [26] 宋杰, 丁红蕾, 潘卫国, 等. 二氧化锰基催化剂催化氧化甲苯的进展 [J]. 材料导报, 2024, 38(13): 54-64.
SONG Jie, DING Honglei, PAN Weiguo, et al. Advances in the catalytic oxidation of toluene by MnO₂-based catalysts[J]. Materials Reports, 2024, 38(13): 54-64.
- [27] YANG Wenhao, SU Zi'ang, XU Zhenghao, et al. Comparative study of α -, β -, γ - and δ -MnO₂ on toluene oxidation: Oxygen vacancies and reaction intermediates[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118150.
- [28] WANG Fang, DAI Hongxing, DENG Jiguang, et al. Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: Highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [29] LI Cui ping, GE Ya qing, JIANG Xiaohui, et al. Porous Fe₃O₄/C microspheres for efficient broadband electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19171-19183.
- [30] WU Meng, RAO Lei, LIU Lu, et al. Urchin-like Fe₃O₄@C hollow spheres with core-shell structure: Controllable synthesis and microwave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 649: 313-324.
- [31] ZHANG Yiping, YANG Yulong, ZHANG Yan, et al. Heterogeneous oxidation of naproxen in the presence of α -MnO₂ nanostructures with different morphologies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 127: 182-189.
- [32] WANG Yan, HAN Bingqian, CHEN Nan, et al. Enhanced microwave absorption properties of MnO₂ hollow microspheres consisted of MnO₂ nanoribbons synthesized by a facile hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 224-230.
- [33] 杨金彭, 刘岩岩, 李黎明, 等. 过渡金属改性 MnO₂ 制备甲苯催化氧化催化剂 [J]. 化工环保, 2024, 44(3): 411-416.
YANG Jinpeng, LIU Yanyan, LI Liming, et al. Catalytic oxidation catalyst for toluene prepared by transition metal-modified MnO₂[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(3): 118150.