



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202112147 中图分类号 X511 文献标识码 A

邵明攀, 付天奥, 洪威, 等. 铝合金极板表面涂覆 Mn 催化剂及其对臭氧的分解[J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2595-2601. [SHAO Mingpan, FU Tianao, HONG Wei, et al. Ozone decomposition over Mn catalyst coated on aluminum alloy plate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(8): 2595-2601.]

铝合金极板表面涂覆 Mn 催化剂及其对臭氧的分解

邵明攀, 付天奥, 洪威, 朱天乐[✉]

北京航空航天大学空间与环境学院, 北京 100191

摘要 静电式空气净化器工作时会产生臭氧, 因此, 可通过在极板表面涂覆臭氧分解催化剂以实现臭氧的原位分解。研究了 6061 型铝合金极板表面涂覆 Mn 基催化剂时, 活性组分、粘结剂、反应时间和环境条件等因素对催化分解臭氧性能的影响。结果表明: 在实际应用相适应的条件下, 臭氧可实现原位高效分解; 催化剂构成是影响臭氧分解的关键因素, Ag 修饰可使 MnO₂ 催化分解臭氧效率提高约 50%, 但粘结剂的存在会导致催化分解臭氧效率下降; 臭氧分解效率随入口臭氧浓度升高或空气湿度增大略有下降。本研究结果可为静电式空气净化器同时实现除尘提效与臭氧控制提供参考。

关键词 空气净化器; 静电; 极板; 臭氧; 催化分解

采用静电式空气净化器净化室外新风或室内循环空气, 是改善室内空气品质的主要方法之一。一般来说, 随着静电式空气净化器的电场强度增大, 净化效率会提高, 但臭氧产生量亦会增大^[1-2]。臭氧是一种具有特殊气味和强氧化性的气体。人体长期暴露于高浓度臭氧会引起呼吸系统疾病, 故应采取措施, 防止其进入室内环境。臭氧控制措施主要包括两类: 优化电极配置以抑制臭氧释放, 借助热分解、吸附或催化之类后处理技术分解臭氧。在优化电极配置仍无法抑制臭氧产生的情况下, 后者成为研究热点。热分解(含热催化分解)会带来明显的空气温升, 吸附法则存在活性炭烧蚀等不利影响, 故室温催化是最具实际应用前景的技术。

分解臭氧的催化剂主要活性组分包括贵金属(Ag、Au、Pd、Pt等)和过渡金属氧化物(Mn、Cu、Fe、Co、Ni等)^[3]。过渡金属催化剂中, 锰氧化物因其低毒性、高活性及优良的可调结构和物理化学性能, 已被用作臭氧分解的活性组分^[4-5]。锰氧化物存在多种价态和晶型结构。其中, α -MnO₂ 因其具有开放的 2×2 孔道结构、较大的比表面积、较低的 Mn 平均氧化态及丰富的表面吸附氧物种, 其催化分解臭氧的活性优于其他晶型结构 MnO₂^[6-7]。同时, α -MnO₂ 中存在能有效捕获臭氧分子的氧空位及丰富的 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 氧化还原对, 可通过替换孔道结构中部分阳离子或掺杂改性来提高 α -MnO₂ 的室温臭氧分解性能^[8-9]。但在相对较高湿度下, 锰氧化物的催化活性会明显降低。金属 Ag 价格较低, 而且 Ag 和氧化锰间相互作用可产生更多晶格缺陷和氧空位, 从而提高了锰氧化物的还原能力和氧的迁移率^[10-11]。因此, 采用 Ag 掺杂不仅可提高催化剂的抗水性, 还可改善催化剂的催化活性。本课题组前期研究表明, MnO₂ 或 Ag/MnO₂ 催化剂具有优异的室温催化分解臭氧性能^[12-14]。

收稿日期: 2021-12-22; 录用日期: 2022-08-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0211800)

第一作者: 邵明攀(1990—), 女, 博士研究生, mpshao@buaa.edu.cn; ✉通信作者: 朱天乐(1964—), 男, 博士, 教授, zhutl@buaa.edu.cn

净化室外新风或室内循环空气的静电式空气净化器收尘区极板间距通常仅数毫米,且极板面积大。这意味着待净化空气流经电场空间时,会与极板接触充分,因此,极板涂覆臭氧分解催化材料,有望实现臭氧的原位分解。基于此,本研究采用铝合金板(常用作空气净化器的极板)表面涂覆 MnO_2 或 Ag/MnO_2 催化剂的方法,系统考察涂覆浆料构成(粘结剂的类型和含量、催化剂活性组分)、反应时间和环境条件(臭氧浓度和空气湿度)等因素对催化分解臭氧性能的影响,为优化静电式空气净化器性能以同时实现除尘提效、臭氧控制提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

MnO_2 或 Ag/MnO_2 的制备参照文献 [3]。催化剂晶体结构采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 公司) 测定; 比表面积和孔结构采用 ASAP 2020 型全自动比表面积及微孔物理吸附仪 (BET, 美国 Micromeritics 公司) 测定; 表面形貌采用 ZEISS Sigma 500 扫描电子显微镜 (SEM, 德国 Bruker 公司) 检测。

1.2 催化剂涂覆步骤

1) 表面粗化处理。实验采用表面光滑的铝合金板,其尺寸为 $100\text{ mm} \times 55\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。为改善基体与涂层的结合力,需先对铝合金板进行化学粗化处理:先将铝合金板浸泡于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的混合溶液 (NaOH 质量浓度为 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Na_2CO_3 质量浓度为 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 中约 1.5 min ,以去除表面的油脂和氧化膜;然后用去离子水冲洗去除多余的碱液;将铝合金板浸泡于混合酸液(将 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 和 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等体积混合得到)中刻蚀 2 h ,以便形成粗糙表面,然后用去离子水冲洗除去表面酸液;最后将其置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘干备用。

2) 涂层浆料配制。分别采用复配比为 $5/7$ 的羧甲基纤维/丁苯橡胶 (carboxymethyl cellulose/styrene rubber, CMC/SBR) 和海藻酸钠 (sodium alginate, SA) 作粘结剂配制涂层浆料。浆料配制方法:取一定量的粘结剂溶于去离子水中,少量多次添加 MnO_2 或 Ag/MnO_2 催化剂粉末,并用顶置式电子搅拌器以 $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌 20 min ,得到混合均匀的催化剂浆料。

3) 催化剂涂覆。将表面粗化的铝合金板固定在提拉涂膜机夹具上,以 $10\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度浸入催化剂浆料中,浸泡 0.5 min 后以相同速度提出铝合金板试片。将试片置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 1 h 初步去除水分,随后以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下焙烧 20 min ,最终获得涂覆催化剂的试片。

1.3 催化剂涂层结合性能评价

通过震荡法脱落涂层,以涂层脱落率 ϕ 直观反映催化剂涂层与金属载体的结合性能。将涂层试片放入 50 mL 烧杯中,下压固定至涡旋振荡仪上,在 $3200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 频率下震荡碰撞 1 min 。准确称量脱落后的催化剂涂层试片质量,记做 $m_{\text{脱落后}}$ 。催化剂涂层脱落率计算式为式 (1)。

$$\text{脱落率}(\%) = \frac{m_{\text{涂覆后}} - m_{\text{脱落后}}}{m_{\text{涂覆后}} - m_{\text{涂覆前}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_{\text{涂覆前}}$ 和 $m_{\text{涂覆后}}$ 分别代表涂覆前后试片的质量, g 。

1.4 催化分解臭氧性能评价

催化剂分解臭氧性能在自行搭建的测试系统中进行 (图 1)。测试系统由方形石英管、轴流风机、气流均布板、石英试片插槽组成。其中,石英方管的外径尺寸为 $68\text{ mm} \times 68\text{ mm}$ 、壁厚为 3 mm 、长度为 1000 mm ,在距进出口各 150 mm 处设置 1 个直径为 20 mm 的检测口用于检测管道内气体的臭氧浓度、风速和湿度等。风量由微型调频风扇调变。试片插槽是尺寸为 $60\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。试片插槽间距为分别为 3 、 4 和 5 mm ,槽宽 1.1 mm 、槽深 4 mm ,将涂覆好的试片嵌入插槽中可组

成臭氧分解催化剂试片组进行实验。试片与气流方向平行放置，对应插槽间距为 3、4 和 5 mm 的试片数量分别为 18、14 和 11。模拟气体由臭氧和室内空气组成，臭氧由体积分数 5% 的 O_2/N_2 合成气经臭氧发生器产生。气体湿度采用美国 Cole-Parmer 仪器有限公司生产的 7116-CP 湿度计检测。

臭氧分解率计算公式如式 (2) 所示。

$$\text{臭氧分解率}(\%) = \frac{C_{\text{入口}} - C_{\text{出口}}}{C_{\text{入口}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $C_{\text{入口}}$ 和 $C_{\text{出口}}$ 分别为测试系统入口和出口处臭氧质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

1) XRD、BET 表征和脱落率。图 2 为 MnO_2 和涂层的 X 射线衍射仪分析结果。 MnO_2 和涂层样品的 X 射线衍射峰基本相同，皆在 2θ 角分别为 12.7° 、 18.1° 、 28.7° 、 37.6° 和 60.2° 处出现特征峰，与四方晶系锰钾矿 MnO_2 的标准谱图 (JCPDS 29-1020) 相吻合。这表明添加 CMC/SBR 复配粘结剂和 SA 粘结剂均未改变或破坏催化剂的晶体结构。 Ag/MnO_2 除含有锰钾矿 MnO_2 的特征峰 (JCPDS 29-1020) 外，在 2θ 角分别为 38.1° 、 44.3° 、 64.4° 、 77.4° 处存在立方相 Ag 的特征峰 (JCPDS 87-0717)。这表明在催化剂掺杂 Ag 的制备过程中，部分 Ag 未进入到 MnO_2 隧道中，而在 MnO_2 表面形成 Ag 纳米颗粒。

表 1 为 MnO_2 和涂层的 BET，以及脱落率测试结果。添加粘结剂会导致催化剂比表面积减小，且粘结剂含量越高，比表面积越小。平均孔径随粘结剂含量增加而增加，这是由于粘结剂对催化剂微孔产生了堵塞。同时，粘结团聚又在涂层中产生了新孔隙。当粘结剂含量相同时，添加 SA 粘结剂比添加 CMC/SBR 复配粘结剂的比表面积更大，这是由于 SA 热分解温度 ($220\sim 280^\circ\text{C}$) 低于 SBR 分解温度 ($> 400^\circ\text{C}$)，经 300°C 焙烧后 SA 大部分热分解， MnO_2 会更充分地暴露^[15-16]。

催化剂涂层的脱落率随粘结剂含量的增加而减小。这是由于粘结剂含量越高，对 MnO_2 的粘结强度越大。当粘结剂含量 $\geq 1.0\%$ 时， MnO_2 -CMC/SBR 和 MnO_2 -SA 催化剂的脱落率均小于 5%。而当粘结剂含量相同时，催化剂 MnO_2 -CMC/SBR 的脱落率小于 MnO_2 -SA，这也同样说明了经 300°C 焙烧后 MnO_2 -SA 催化剂中 SA 粘结剂相比 CMC/SBR 粘结剂分解得更彻底，故粘结能力下降。

2) SEM 表征。利用扫描电子显微镜分别对催化剂及涂层样品进行观察 (图 3)。图 3(a) 和 (b)

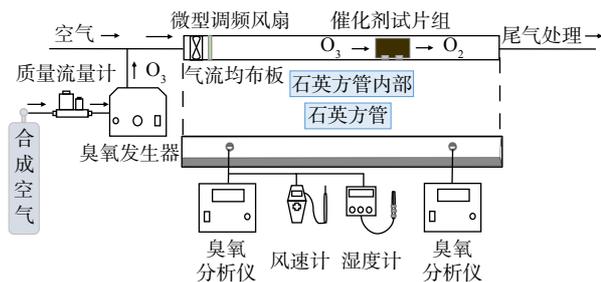


图 1 臭氧催化分解性能测试系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ozone catalytic decomposition performance test system

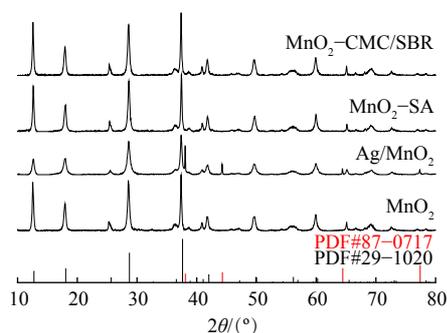


图 2 MnO_2 及涂层催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of MnO_2 and coating

表 1 催化剂的 BET 和脱落率测试结果

Table 1 BET and the rate of bond failure test results of catalyst

催化剂种类	BET $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径 $/\text{nm}$	孔体积 $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	脱落率 $/\%$
MnO_2	21.3	23.0	0.10	-
MnO_2 -CMC/SBR _{0.5%}	17.1	17.8	0.09	7.18
MnO_2 -CMC/SBR _{1.0%}	14.3	21.4	0.09	2.15
MnO_2 -CMC/SBR _{1.5%}	10.1	54.2	0.07	0.84
MnO_2 -SA _{0.5%}	20.3	21.4	0.09	13.16
MnO_2 -SA _{1.0%}	16.1	33.5	0.08	4.15
MnO_2 -SA _{1.5%}	10.7	53.6	0.07	1.25

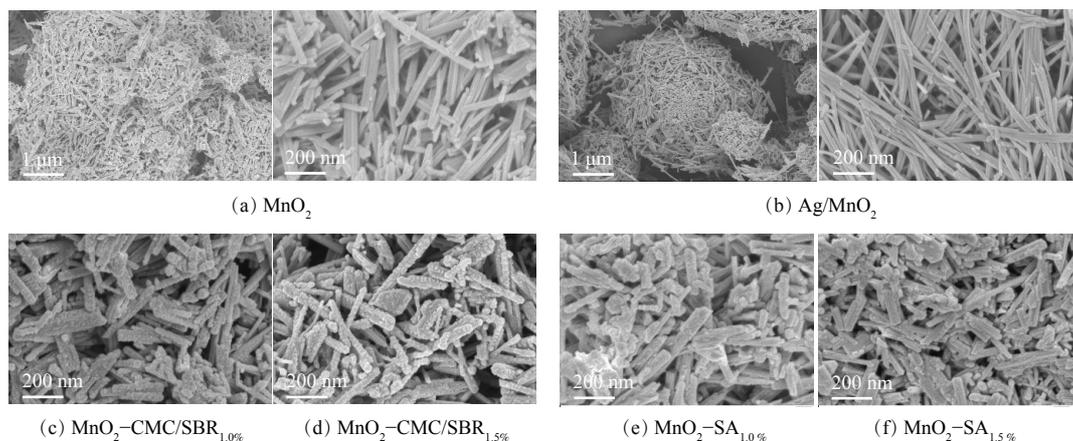


图3 催化剂的SEM图

Fig. 3 SEM of catalysts

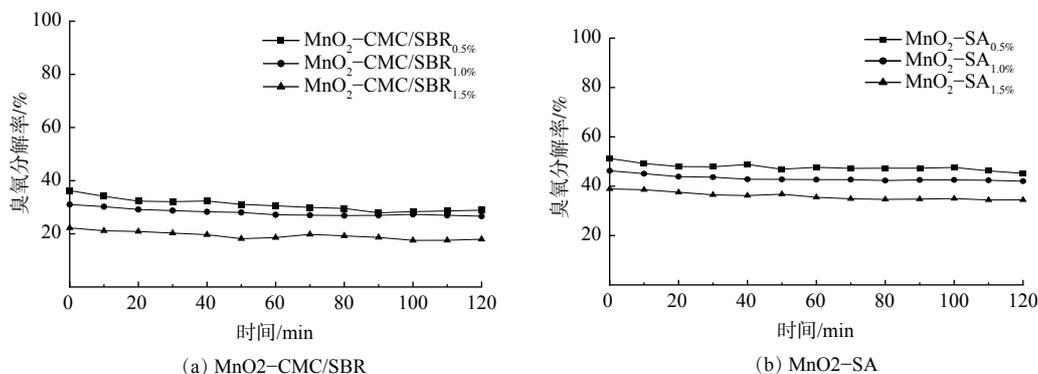
表明, MnO_2 和 Ag/MnO_2 粉末的微观形貌相似, 均呈现海胆球状的团簇结构, 颗粒直径为 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 。所有团簇体颗粒均为具有规则的长直纳米棒紧密交织团聚而成, 纳米棒的长度为 $200\sim 500\ \text{nm}$, 平均直径约 $20\ \text{nm}$ 。

图3(c)和(d)表明, 添加 CMC/SBR 复配粘结剂后 MnO_2 纳米棒变短, 长直边界线消失, 表面出现少量 SBR 球状突起。纳米棒的平均直径增至 $40\sim 60\ \text{nm}$ 后, 催化剂出现一定程度团聚。这说明粘结剂对 MnO_2 产生粘结和包覆, 且随粘结剂含量的增加 SBR 球状突起增多, 包覆作用增强。图3(e)和(f)表明, 添加 SA 时涂层催化剂纳米棒变短, 平均直径增至 $40\sim 60\ \text{nm}$, 无明显突起, 相比添加 CMC/SBR 时纳米棒具有更清晰的边界。这说明催化剂受到 SA 包覆作用相对更弱些, 与 BET 结果相对应。

2.2 催化分解臭氧性能评价

2.2.1 浆料构成对臭氧分解性能的影响

1) 粘结剂类型及含量的影响。图4为粘结剂类型及含量对臭氧分解性能的影响。图4(a)表明, 当 CMC/SBR 粘结剂质量分数由 0.5% 增至 1.5% 时, 臭氧分解率由 37.9% 降至 21.7% 。类似地, 图4(b)表明, 当 SA 粘结剂质量分数由 0.5% 增至 1.5% 时, 臭氧分解率从 53.0% 降至 39.1% 。随着粘结剂含量的增加, 催化剂对臭氧的分解性能降低。这可能归因于添加粘结剂对 MnO_2 产生一定包覆和粘结作用, 使其比表面积减小, 活性组分 MnO_2 不能充分暴露, 从而减弱了催化剂与臭氧的接



注: 测试条件为臭氧质量浓度 $2.1\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{RH}=15\%$, 风速 $1.5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 板长 $100\ \text{mm}$, 板间距 $5\ \text{mm}$, 涂覆量 $70\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

图4 不同粘结剂及含量对臭氧分解性能的影响

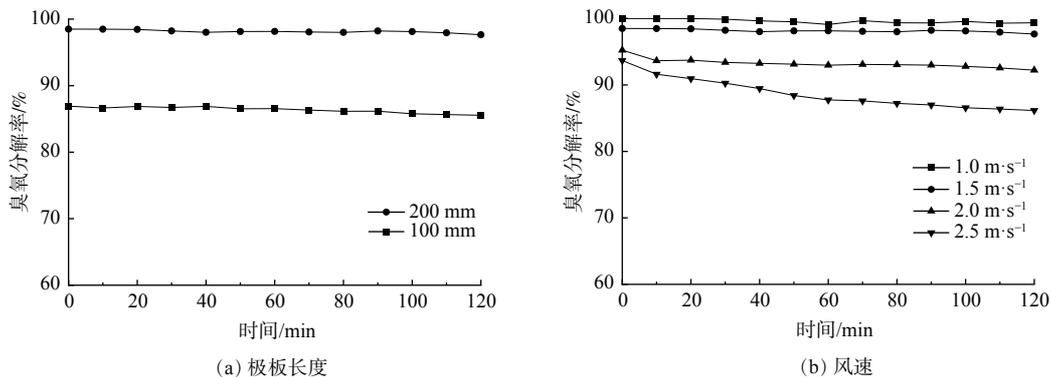
Fig. 4 Effect of different binder and content on ozone decomposition

触。由于 300 °C 焙烧时, 添加的 SA 相对 CMC/SBR 热分解得更充分, 从而导致添加 SA 后催化剂比表面积高于相同含量的 CMC/SBR, 且活性组分 MnO_2 暴露更充分, 因此, $\text{MnO}_2\text{-SA}$ 比 $\text{MnO}_2\text{-CMC/SBR}$ 具有更高的臭氧分解率。 $\text{MnO}_2\text{-SA}_{0.5\%}$ 涂层的臭氧分解率为 50.2%, 而 $\text{MnO}_2\text{-SA}_{1.0\%}$ 涂层的臭氧分解率为 46.8%, 两者相差不大, 而 SA 含量为 0.5% 和 1.0% 时涂层脱落率分别为 13.16% 和 4.15%。因此, 综合考虑催化剂涂层结合性能和臭氧分解性能, 选取质量分数为 1.0% 的 SA 粘结剂进行后续实验。

2) 催化剂活性组分的影响。图 5 为 Ag 修饰前后 MnO_2 催化剂的臭氧分解性能。催化剂 $\text{Ag/MnO}_2\text{-SA}_{1.0\%}$ 反应进行 2 h 后, 臭氧分解率为 64.4%, 而 $\text{MnO}_2\text{-SA}_{1.0\%}$ 的臭氧分解率仅 42.1%。Ag 修饰可使 MnO_2 催化分解臭氧效率提高约 50%。氧化锰表面存在的氧空位是臭氧吸附和分解的主要活性中心。Ag 掺杂 MnO_2 后, 一方面进入到 MnO_2 隧道中的 Ag 不仅可更均匀分布在 MnO_2 晶体中, 还能显著降低 Mn—O 配位数, 在晶体结构保持完整的同时促进催化剂生成更多的氧空位^[9]; 另一方面, MnO_2 表面存在的 Ag 纳米颗粒对臭氧更易形成化学吸附, 同时 Ag 纳米颗粒还与 MnO_2 间形成协同效应, 以提高催化剂表面的氧空位浓度, 进而提高系统的催化活性^[17]。

2.2.2 反应时间对臭氧分解性能的影响

在相同板间距条件下, 可通过改变极板长度及气流通过极板速度来调整臭氧分解的反应时间, 结果如图 6 所示。图 6(a) 表明, 极板长度由 100 mm 增至 200 mm, 对应反应时间由 0.066 s 增至 0.133 s 时, 臭氧分解率由 85.5% 增至 98%。图 6(b) 表明, 气流风速从 $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 增至 $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 对应的反应时间由 0.200 s 减至 0.080 s 时, 臭氧分解率从 100% 逐渐降至 86%, 且反应 0.1 s 以上时, 臭氧分解率均达到 90% 以上。



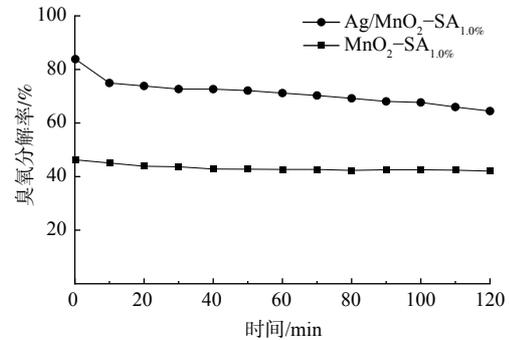
注: 催化剂为 $\text{Ag/MnO}_2\text{-SA}_{1.0\%}$, 测试条件为臭氧质量浓度 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{RH}=15\%$, 板间距 3 mm, 涂覆量 $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

图 6 反应时间对臭氧分解性能的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on ozone decomposition

2.2.3 环境条件对臭氧分解性能的影响

1) 初始臭氧浓度的影响。图 7 为初始臭氧质量浓度分别为 2.1、10.7 和 $21.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时的臭氧



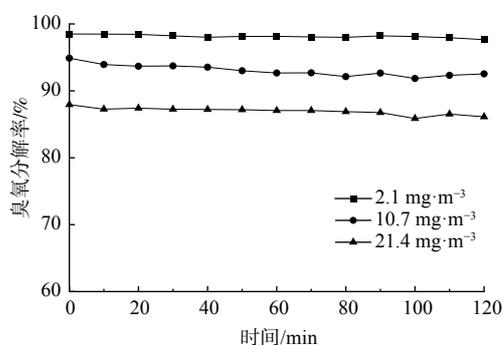
注: 测试条件为臭氧质量浓度 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{RH}=15\%$, 风速 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 板长 100 mm, 板间距 5 mm, 涂覆量 $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

图 5 不同催化剂活性组分对臭氧分解性能的影响

Fig. 5 Effect of different active components on ozone decomposition

分解率, 其对应分解率分别为 97.6%、92.5% 和 86.1%, 即分解率随着臭氧质量浓度提高而降低。这是由于当臭氧质量浓度增大时, 单位体积催化剂所接触的臭氧分子增多, 使部分臭氧分子未能参与反应而使分解率下降。进一步地, 还考察了初始臭氧质量浓度为 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的臭氧分解稳定性。在 24 h 内, $\text{Ag}/\text{MnO}_2\text{-SA}1.0\%$ 催化剂的臭氧分解效率维持在 97% 以上, 以上结果说明该催化剂稳定性良好。

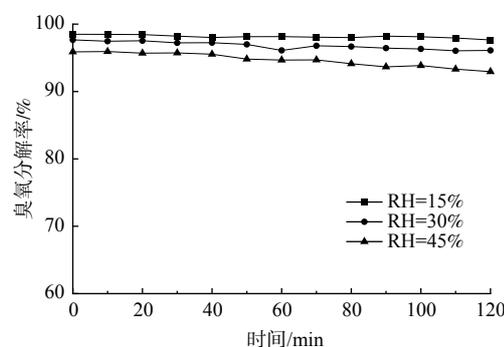
2) 空气湿度对臭氧分解性能的影响。空气湿度是影响催化剂催化分解臭氧性能的重要因素。在空气相对湿度分别为 15%、30% 和 45% 时, 臭氧分解率分别为 97.6%、96.1% 和 92.9%(图 8)。催化剂的臭氧分解性能随相对湿度的增加有所下降, 这是由于水分子和臭氧在催化剂表面形成了竞争吸附^[18]。然而, 即使湿度达到 45%, 仍能保持 90% 以上的分解率。这是由于掺杂的 Ag 可显著降低 Ag/MnO_2 表面活性位与水分子间的亲和作用, 从而提高 Ag/MnO_2 催化剂的抗水性^[9]。



注: 催化剂为 $\text{Ag}/\text{MnO}_2\text{-SA}_{1.0\%}$, 测试条件为 $\text{RH}=15\%$, 风速 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 板长 200 mm, 板间距 3 mm, 涂覆量 $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

图 7 不同臭氧质量浓度对臭氧分解性能的影响

Fig. 7 Effect of different ozone concentration on ozone decomposition



注: 测试条件为 $\text{Ag}/\text{MnO}_2\text{-SA}_{1.0\%}$, 臭氧浓度 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 风速 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 板长 200 mm, 板间距 3 mm, 涂覆量 $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

图 8 相对湿度对臭氧分解性能的影响

Fig. 8 Effect of relative humidity on ozone decomposition

3 结论

1) 极板表面涂覆臭氧分解催化剂可实现臭氧原位分解。入口臭氧质量浓度为 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、相对湿度为 15%、反应时间大于 0.1 s 时, 臭氧分解效率可达 90% 以上。

2) Ag 修饰可使 MnO_2 催化分解臭氧效率提高约 50%, 但催化剂浆液粘结剂的存在会导致催化分解臭氧效率一定程度下降, 需根据催化剂的结合能力和臭氧分解性能合理选择粘结剂及其添加量。

3) 在相同反应条件下, 提高风速和臭氧浓度, 臭氧分解效率下降, 可通过增加极板的板长或降低净化器运行风速以获得较大的停留时间, 从而使得臭氧高效分解。Ag 掺杂可明显改善 MnO_2 的抗水性。当湿度从 15% 增至 45% 时, 臭氧分解效率从 98% 降至约 92%, 分解率仅降低 6%。

参 考 文 献

- [1] 李帮俊, 范泽云, 张溢, 等. 高压静电催化耦合净化空气中的臭氧控制及其室内浓度预测模型[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 4117-4124.
- [2] 易忠芹, 王宇, 田小兵, 等. 室内环境臭氧污染与净化技术研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(33): 75-77.
- [3] LI X, MA J Z, HE H. Recent advances in catalytic decomposition of ozone[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 94: 14-31.
- [4] DHANDAPANI B, OYAMA S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11(2): 129-166.
- [5] JIA J B, ZHANG P Y, CHEN L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 189: 210-218.
- [6] WANG F, DAI H X, DENG J G, et al. Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: Highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. *Environment Science & Technology*, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [7] 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(4): 2305-2313.
- [8] ZHU G, ZHU J, LI W, et al. Tuning the K^+ concentration in the tunnels of α - MnO_2 to increase the content of oxygen vacancy for ozone elimination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8684-8692.
- [9] DENG H, KANG S Y, MA J Z, et al. Role of structural defects in MnO_x promoted by Ag doping in the catalytic combustion of volatile organic compounds and ambient decomposition of O_3 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10871-10879.
- [10] QU Z P, BU Y B, QIN Y, WANG Y, et al. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2013, 132-133: 353-362.
- [11] GAC W. The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, 75: 107-117.
- [12] HONG W, ZHU T L, SUN Y, et al. Enhancing oxygen vacancies by introducing Na^+ into OMS-2 tunnels to promote catalytic ozone decomposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13332-13343.
- [13] HONG W, SHAO M P, ZHU T L, et al. To promote ozone catalytic decomposition by fabricating manganese vacancies in ϵ - MnO_2 catalyst via selective dissolution of Mn-Li Precursors[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 274: 13.
- [14] HONG W, MA J Z, ZHU T L, et al. To enhance water resistance for catalytic ozone decomposition by fabricating H_2O adsorption-site in OMS-2 tunnels [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, 297: 120466.
- [15] 席国喜, 田圣军, 成庆堂, 等. 海藻酸钠的热分解研究[J]. *化学世界*, 2000(5): 254-258.
- [16] 钟浩文, 杨启荣, 姚尔人, 等. 丁苯橡胶热解过程的分子动力学研究[J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2019, 34(2): 95-99.
- [17] LI X T, MA J Z, HE H. Tuning the chemical state of silver on Ag-Mn catalysts to enhance the ozone decomposition performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(18): 11566-11575.
- [18] LIU Y, ZHANG P Y. Removing surface hydroxyl groups of Ce-modified MnO_2 to significantly improve its stability for gaseous ozone decomposition[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(42): 23488-23497.

(责任编辑: 靳炜)

Ozone decomposition over Mn catalyst coated on aluminum alloy plate

SHAO Mingpan, FU Tianao, HONG Wei, ZHU Tianle*

School of Space and Environment, Beihang University, 100191, China

*Corresponding author, Corresponding author, E-mail: zhutl@buaa.edu.cn

Abstract Ozone can be generated during the operation of electrostatic air purifier. The in-situ catalytic decomposition of ozone is possible by coating catalyst on the electrostatic precipitation plate. In this work, the effects of active composition and binding agent, reaction time and environmental conditions on catalytic decomposition efficiency of ozone were investigated by coating Mn catalysts on the 6061 aluminum alloy plate. The results show that ozone can be effectively decomposed under the conditions matching to actual application. The catalyst compositions are the key factor affecting ozone decomposition performance. The decomposition efficiency increases by 50% or so when the Mn catalyst was modified by dopping Ag. The presence of binding agent makes ozone decomposition efficiency decrease. The ozone decomposition efficiency slightly decreases with the increase of inlet ozone concentration and relative humidity.

Keywords air purifier; electrostatic; plate; ozone; catalytic decomposition