

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0637

郑宽, 付名利, 吴军良, 等. 2014. 氧化甲苯的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂表面活性物种研究[J]. 环境科学学报, 34(11): 2885-2891

Zheng K, Fu M L, Wu J L, et al. 2014. Surface reactive species on $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts towards toluene oxidation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(11): 2885-2891

氧化甲苯的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂表面活性物种研究

郑宽¹, 付名利^{1,2}, 吴军良^{1,2}, 陈扬达¹, 叶代启^{1,2,3,*}

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006
2. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006
3. 大气污染控制广东高校工程技术研究中心, 广州 510006

收稿日期: 2014-01-16 修回日期: 2014-02-28 录用日期: 2014-02-28

摘要: 采用氧化还原共沉淀法制备了一系列不同 Mn/Ce 摩尔比的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物, 并考察其对甲苯的催化活性. 结果表明, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的催化活性优于单一 CeO_2 , $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 的催化活性最高, $T_{90} = 190\text{ }^\circ\text{C}$. 同时, 借助 BET、XRD、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、Raman 和 XPS 等技术对催化剂的结构及表面活性物种等进行了表征. 结果显示, Mn 进入 CeO_2 的立方萤石结构后形成固溶体结构, 使得 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的比表面积增大, 氧空位和晶格氧含量增多, 表面氧流动性增强. 最后, 对 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 进行 XPS 和不同激发波长的 Raman 测试. 结果显示, Mn 主要分布在催化剂表面, 且主要以 Mn^{4+} 形式存在, Ce 主要分布在催化剂体相. 研究表明, 高度分散在催化剂表面的 Mn^{4+} 在甲苯氧化中起主要作用, Ce^{4+} 并未直接参与反应, 而是起到了电子传递的作用.

关键词: 催化剂; 甲苯; 活性; 结构; 表面活性物种

文章编号: 0253-2468(2014)11-2885-07 中图分类号: X131.1 文献标识码: A

Surface reactive species on $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts towards toluene oxidation

ZHENG Kuan¹, FU Mingli^{1,2}, WU Junliang^{1,2}, CHEN Yangda¹, YE Daiqi^{1,2,3,*}

1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006
3. Guangdong High Education Engineering Technology Research Center for Air Pollution Control, Guangzhou 510006

Received 16 January 2014; received in revised form 28 February 2014; accepted 28 February 2014

Abstract: A series of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts with various Mn/(Mn+Ce) mole ratios were prepared by redox-precipitation method and were tested for the catalytic oxidation of toluene. The results indicated that $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide presented superior catalytic performance to pure CeO_2 , and $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ exhibited the highest catalytic activity with $T_{90} = 190\text{ }^\circ\text{C}$. The structure properties and surface reactive species of the catalysts were characterized by BET, XRD, $\text{H}_2\text{-TPR}$, XPS and Raman techniques. The characterization demonstrated that the $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts have larger surface area, more oxygen vacancies and lattice oxygen species, as well as stronger surface oxygen mobilities after the introduction of manganese, which may be due to manganese entering CeO_2 lattice to form a solid solution with fluorite structure. In addition, the results of XPS and Raman with different excitation wavelength measurement of $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ indicated that manganese was mainly in the form of Mn^{4+} and distributed on the surface of the catalyst, and Ce was enriched in the bulk of the catalyst. The highly dispersion of surface Mn^{4+} was believed to play a crucial role in toluene oxidation. Ce^{4+} was not involved in the reaction directly, but functioned as the electron transfer reagent.

Keywords: catalyst; toluene; activity; structure; surface active species

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (No.2013AA065005); 国家自然科学基金 (No.50978103, 51108187); 中央高校基金科研业务费专项资金 (No.2012ZM0041)

Supported by the National High-tech Research and Development Program (No.2013AA065005), the National Natural Science Foundation of China (No. 50978103, 51108187) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.2012ZM0041)

作者简介: 郑宽 (1989—), 男, E-mail: 466979863@qq.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cedqye@scut.edu.cn

Biography: ZHENG Kuan (1989—), male, E-mail: 466979863@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

1 引言 (Introduction)

苯、甲苯、二甲苯 (BTX) 是常见的挥发性有机物 (VOCs), 而如何去除这些污染物是环保领域一个重要的研究课题 (Jones, 1999). 催化燃烧法 (Li *et al.*, 2004) 是目前最有效的气体污染物处理方法之一, 其关键在于催化剂的开发. 常用的催化剂有贵金属和过渡金属两类, 其中, 贵金属催化剂催化活性高 (Kim *et al.*, 2005; Takeguchi *et al.*, 2003), 但也存在不稳定 (Kim *et al.*, 2005)、易中毒、价格昂贵等不足, 使其应用受到了限制. 过渡金属氧化物的热稳定性好, 价格低廉, 有的催化活性甚至高于贵金属 (Li *et al.*, 2004), 因此, 过渡金属氧化物催化剂得到了越来越广泛的关注.

相比于单一组分, 两组分或多组分的过渡金属复合氧化物具有更高的催化活性和稳定性, 如 Mn-Zn、Cu-Ce、Mn-Ce 等 (Li *et al.*, 2004; Delimaris *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009; Fu *et al.*, 2010). CeO_2 拥有优良的储氧性能, 可储存和释放大量的活性氧物种, 催化活性较好 (Beatriz *et al.*, 2009). MnO_x 含有多个价态的 Mn^{n+} (Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等), 氧流动性好, 氧化还原能力强 (Santos *et al.*, 2009). 相比于单一的 MnO_x 或 CeO_2 , MnO_x - CeO_2 催化剂具有更高的催化活性, 这主要归因于二者相互作用形成的固溶体 (Azalim *et al.*, 2011). MnO_x - CeO_2 的催化活性与其结构、组成和氧化还原性质等有关. 例如, Liao 等 (2013) 研究发现, 催化剂的纳米棒状结构、表面大量的 Mn^{4+} 和氧空位是催化剂降解甲苯活性高的主要原因. Dai 等 (2012a) 的研究显示, MnO_x 进入到 CeO_2 中形成大量的固溶体及大量的活性氧物种决定了催化剂的高活性. Azalim 等 (2011) 指出, 催化剂的高活性与大比表面积、小晶粒尺寸、表面大量的 Mn^{4+} 及较强的氧流动性密切相关. 虽然高价态的 Mn、活性氧物种和氧流动性等对催化剂的活性有促进作用, 然而对于催化剂表面和体相物种的差异, 以及诸多因素中哪些是影响催化活性的决定性因素等问题, 均有待进一步研究.

基于此, 本文采用氧化还原共沉淀法制备一系列 MnO_x - CeO_2 催化剂, 考察 Mn 的掺杂对催化剂氧化甲苯活性的影响. 同时, 借助 BET、XRD、 H_2 -TPR、Raman 和 XPS 等一系列的表征手段分析催化剂的表面活性物种, 探究催化剂表面和体相物种的差异. 最后对催化剂活性的决定性因素进行分析概括.

2 实验部分 (Experiment part)

2.1 催化剂制备

采用氧化还原共沉淀法制备一系列 $\text{MnO}_x(m)$ - CeO_2 催化剂. 以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 KMnO_4 和 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为前驱物, 配制一定浓度的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液, 将其混合, 放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中. 再取适量 KMnO_4 溶液, 保持 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的摩尔比为 2:3 (Liu *et al.*, 2009), 并以一定速率滴加到混合溶液中, 同时用转子搅拌器加以搅拌, 并滴加 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液, 使混合液的 pH 值稳定在 8.0 左右; 悬浮液在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中陈化 2 h, 陈化完成后抽滤, 并用蒸馏水反复清洗, 将絮状沉淀物置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中过夜, 在马弗炉中于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h. 粉末催化剂标记为 $\text{MnO}_x(m)$ - CeO_2 ($m=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$, 表示 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ 摩尔比). 采用同样的方法制备了单一的 MnO_x 和 CeO_2 催化剂.

2.2 催化剂表征

X-射线衍射分析 (XRD): 采用德国 Bruker 公司的 D8ADVANCE X 射线衍射仪进行 X-射线衍射分析, 主要参数为: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$, 操作电压 40 kV, 操作电流 40 mA, 扫描步长 0.02° , 扫描范围 (2θ) 为 $10\sim 80^\circ$.

比表面积测试 (BET): 采用全自动比表面分析仪 (Micromeritics, ASAP 2000, USA) 进行测量, 以氮气为分析气体, 样品用量为 $100\sim 300\text{ mg}$, 测试前样品于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气 4 h 以去除表面杂质, 利用 BET 方程计算催化剂的比表面积.

程序升温还原 (H_2 -TPR): 采用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪进行程序升温还原, 载气组成为 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$, 催化剂用量为 150 mg . 先用 Ar 气 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下吹扫 30 min 后降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 切换气路为 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$, 待基线稳定后从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 进行还原, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应后气流经 TCD 检测器并记录数据.

拉曼光谱分析 (Raman): 采用激光共焦拉曼光谱仪 LabRAM HR800 进行拉曼光谱分析, 光谱采集时间为 30 s.

X-射线光电电子能谱 (XPS): 采用 VG Multilab2000 进行测定, 主要指标: $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6\text{ eV}$) 射线, 全谱 ($0\sim 1000\text{ eV}$), C1s 校准结合

能 284.6 eV, 能量分辨率 0.48 eV, 同时采用 XPS Peak 4 软件对结果进行分峰拟合。

2.3 催化剂活性评价

催化剂评价装置有配气系统、反应器及检测器 3 部分, 采用质量流量器控制气体流量, 以甲苯为目标反应物, 浓度为 250×10^{-6} , 气体总流速为 $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空速为 10000 h^{-1} , 催化剂用量为 0.5 g. 催化剂的活性评价在常压的石英玻璃固定床反应器中进行, 反应温度由程序升温控温仪来控制. 产物气体通入 GC-7890 II 型气相色谱仪, 用氢火焰离子化检测器 (FID) 测量甲苯浓度, 热导检测器 (TCD) 检测 CO、 CO_2 生成量。

3 结果 (Results)

3.1 催化剂活性评价

$\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的活性评价结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 单一氧化物的催化活性较低, CeO_2 的 T_{50} 为 $225 \text{ }^\circ\text{C}$, T_{90} 为 $296 \text{ }^\circ\text{C}$; MnO_x 的 T_{50} 为 $175 \text{ }^\circ\text{C}$, T_{90} 为 $268 \text{ }^\circ\text{C}$. 添加 Mn 后, $\text{MnO}_x(m)\text{-CeO}_2$ 的催化活性得到明显提升, T_{50} 降低至 $132 \sim 169 \text{ }^\circ\text{C}$, T_{90} 则降至 $190 \sim 248 \text{ }^\circ\text{C}$, 其中, $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 的催化活性最高, 对应的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 $132 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $190 \text{ }^\circ\text{C}$, 与单一 CeO_2 相比, 降幅分别达 $93 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $106 \text{ }^\circ\text{C}$. 当 Mn 掺杂量大于 0.5 时, 催化剂的活性开始降低, $\text{MnO}_x(m)\text{-CeO}_2$ 催化活性的排序为: $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.6)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.3)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.8)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x > \text{CeO}_2$.

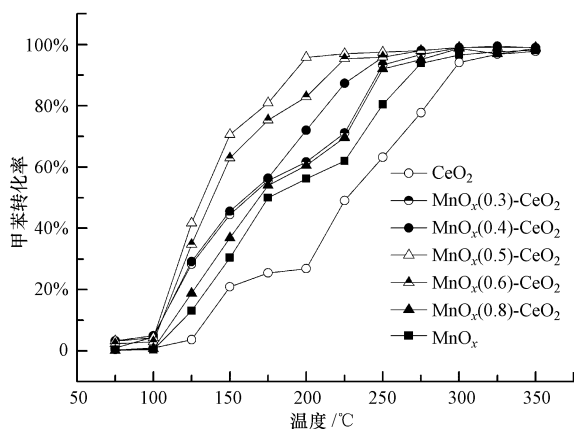


图 1 不同 Mn/(Mn+Ce) 摩尔比催化剂的活性比较

Fig.1 Comparison of catalyst activity with various mole ratios of Mn/(Mn+Ce)

3.2 XRD 和 BET

图 2 是 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的 XRD 谱图, 催

化剂的比表面积、平均晶粒尺寸和晶格参数列于表 1. 从图 2 中可以看出, CeO_2 在 $2\theta = 28.7^\circ$ 、 33.3° 、 47.5° 、 56.5° 、 59.2° 处出现立方相萤石结构的特征衍射峰 (Dai, 2012a), MnO_x 谱图中在 $2\theta = 12.7^\circ$ 处出现的特征衍射峰归属于 MnO_2 [JCPDS42-1169], 在 $2\theta = 25.6^\circ$ 、 37.5° 、 66.1° 处出现的特征衍射峰归属于 Mn_3O_4 [JCPDS 18-0803] (Liao *et al.*, 2013). 引入 Mn 后, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的主衍射峰与 CeO_2 类似, 表明 Mn 的掺杂并未改变 CeO_2 的主体结构. 但复合氧化物的衍射峰较单一 CeO_2 出现宽化、钝化, 且 $28.6^\circ \sim 29.0^\circ$ 范围的衍射峰略向高角度偏移. 此外, 由表 1 可知, 复合氧化物的晶格参数 ($0.5350 \sim 0.5398 \text{ nm}$) 都较单一 CeO_2 (0.5399 nm) 小. 这可能归因于离子半径较小的 Mn^{n+} ($\text{Mn}^{4+} 0.053 \text{ nm}$, $\text{Mn}^{3+} 0.065 \text{ nm}$, $\text{Mn}^{2+} 0.083 \text{ nm}$) 部分取代离子半径较大的 Ce^{m+} ($\text{Ce}^{4+} 0.097 \text{ nm}$, $\text{Ce}^{3+} 0.114 \text{ nm}$), 形成晶格缺陷, 导致晶格收缩. 以上这些现象均表明, MnO_x 进入到 CeO_2 晶格中形成 Mn-Ce 固溶体结构 (Machida *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2011; Spassova *et al.*, 2012).

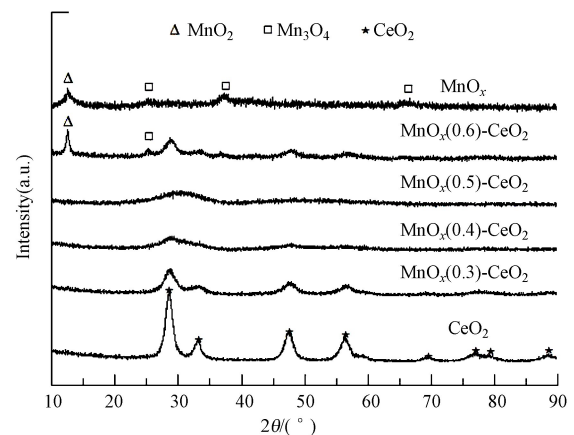


图 2 不同 Mn/(Mn+Ce) 摩尔比催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the catalysts with various mole ratios of Mn/(Mn+Ce)

表 1 比表面积、平均晶粒尺寸及晶格参数

Table 1 Specific surface area, average crystallite size and lattice parameter

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	晶粒尺寸/ nm	晶格参数/ nm
CeO_2	29.4	14.52	0.5399
$\text{MnO}_x(0.3)\text{-CeO}_2$	76.6	13.33	0.5398
$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$	106.5	12.83	0.5391
$\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$	116.0	11.02	0.5361
$\text{MnO}_x(0.6)\text{-CeO}_2$	108.9	12.67	0.5350
MnO_x	10.4	22.00	—

从图 2 中还可以得出,当 $m \leq 0.5$ 时,仅仅出现 CeO_2 的特征衍射峰,并未检测到 MnO_x 的特征峰.这表明 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的相组成与 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ 的比例密切相关,当 Mn 的掺杂量较少时, Mn^{n+} 可以进入到 CeO_2 的晶格中形成 Mn-Ce 固溶体,或者是 Mn^{n+} 高度分散在催化剂表面 (Wu *et al.*, 2010a; Li *et al.*, 2011a). 当 $m > 0.5$ 时检测到 MnO_x 的特征峰,这是因为随着 Mn 含量的增加, MnO_x 在 CeO_2 表面堆积或者是部分 Mn^{n+} 从 Mn-Ce 固溶体中析出 (Picasso *et al.*, 2007). 因此,适量 Mn 的添加有利于 Mn-Ce 固溶体的形成,也有利于 Mn 物种在催化剂表面的高度分散.

由表 1 可知,单一 CeO_2 和 MnO_x 的比表面积较低,分别为 $29.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 与之相比, $\text{MnO}_x(m)\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的比表面积急剧增加,达到 $76.6 \sim 116.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 相应地, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的平均晶粒尺寸均小于 CeO_2 和 MnO_x . 这是因为 MnO_x 与 CeO_2 的相互作用使得部分 Mn^{n+} 取代 Ce^{4+} 形成晶格缺陷,催化剂结晶度变低,平均晶粒尺寸变小,进而导致比表面积增大 (Azalim *et al.*, 2011; Picasso *et al.*, 2007). 其中, $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 具有最小的平均晶粒尺寸和最大的比表面积.

3.3 H_2 -TPR

图 3 是 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 图. 由图可知,单一 MnO_x 在 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 位置处出现了 2 个很强的还原峰,假定 MnO 是 MnO_x 中不同价态 Mn 的最终还原态 (Wang *et al.*, 2009), 那么 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现的还原峰应属于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 到 Mn_3O_4 的还原,在 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 位置的还原峰则是 Mn_3O_4 到 MnO 的还

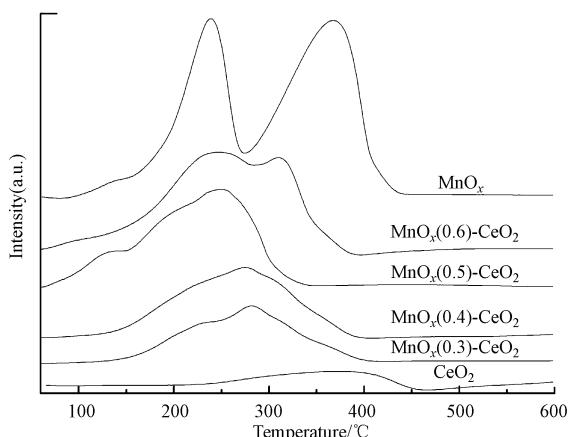


图 3 不同 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ 摩尔比催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.3 H_2 -TPR curves of catalysts with various mole ratios of $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$

原 (Arena *et al.*, 2001; Trawczyński *et al.*, 2004).

CeO_2 在 $406 \text{ }^\circ\text{C}$ 位置出现了还原峰, 归属为催化剂表面 Ce^{4+} 的还原 (Natile *et al.*, 2005), 还原峰面积远远小于单一的 MnO_x . $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物出现的 2 个还原峰归属为高价态 Mn 典型的两步还原, 与单一 MnO_x 相比, 还原峰温度向低温方向偏移, 且耗氢量略有增加, 说明 Mn 的引入能够提高催化剂的氧化还原性能. 在所有的复合氧化物中, 随着 Mn 添加量的增加, 还原峰温度先向低温方向偏移, 再向高温偏移, $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 达到最低的还原温度, 氧化还原能力最强. 结合 XRD 结果可知, 在 CeO_2 中引入适量的 Mn, 有更多的 Mn 取代了 Ce, 进而产生更多的晶格缺陷和氧空位, 氧的迁移、转化和释放能力得到提升, 表现为催化剂的氧化还原能力得到加强. 但当 Mn 添加量过多时, 部分 Mn^{n+} 并未进入到固溶体结构中, 而是在催化剂表面堆积, 弱化了氧的流动性能 (Li *et al.*, 2011a).

3.4 Raman 谱图

图 4 是 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的 Raman 谱图. 由图可知, 单一 CeO_2 在 460 cm^{-1} 左右出现的峰为 CeO_2 的对称伸缩振动 (Dai *et al.*, 2012b). 与单一氧化物相比, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物在 460 cm^{-1} 左右的峰出现钝化的现象, 且向低波数段偏移, 推测是因为 Mn 进入 CeO_2 晶格中, 部分取代了 Ce, 进而形成了固溶体, 这与 XRD 结果一致. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂在 640 cm^{-1} 左右出现了另一个特征峰, 归属为 CeO_2 产生晶格缺陷而形成的氧空位 (Zhao *et al.*, 2010). 据相关文献报道, 640 cm^{-1} 与 460 cm^{-1} 处的特征峰面积之比 (I_{640}/I_{460}) 决定了催化剂晶格中的氧空位浓度 (Zhang *et al.*, 2012), 从图 4 可看出, $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 催化剂的 I_{640}/I_{460} 值为 0.178, 大于其它摩尔比的催化剂, 因此, 其具有更多的氧空位. 这证明了 H_2 -TPR 中复合氧化物的氧流动性增强, 催化剂氧化还原性能提高 (Wu *et al.*, 2010b) 的说法.

不同激发波长的拉曼光谱可以反映催化剂不同表层的性质, 短波长的拉曼光谱更多反映的是催化剂表面的性质, 随着激发波长的增加, 拉曼光谱越来越多地反映催化剂体相的性质 (Li *et al.*, 2002). 图 5 为不同激发波长 ($325, 532, 633 \text{ nm}$) 下 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 的拉曼谱图. 可以看出, 随着激发波长的增加, I_{640}/I_{460} 的比值逐渐减小, 表明从催化剂表面到体相, 氧空位浓度逐渐减少, 即氧空位更多地分布在催化剂的表面. 如果 Mn 和 Ce 在复合氧化

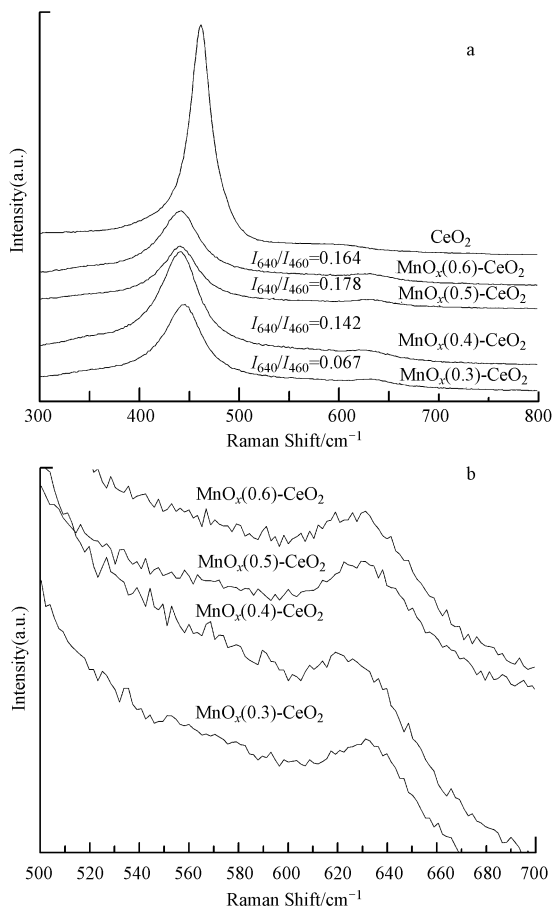


图 4 不同 Mn/(Mn+Ce) 摩尔比催化剂的 Raman 谱图 (a. 全图, b. 局部图)

Fig.4 Raman curves of catalysts with various mole ratios of Mn/(Mn+Ce) (a.total graph, b.part graph)

物中是均匀分散的, I_{640}/I_{460} 的比值不应该随着激发波长的变化而变化, 因此, $MnO_x(0.5)-CeO_2$ 氧化物表面和体相的组成是不一样的 (Luo *et al.*, 2006). 为

了进一步了解催化剂表面和体相的不同, 对催化剂进行 XPS 分析, 计算结果列于表 2. 从表中可以看出, $MnO_x(0.5)-CeO_2$ 催化剂表面 Mn 元素的相对含量为 0.62, 高于其理论计算值为 0.50, 说明 Mn 元素更多地分布在催化剂的表面, 而催化剂表面高度分散的 Mn 可能是催化剂高活性的主要原因.

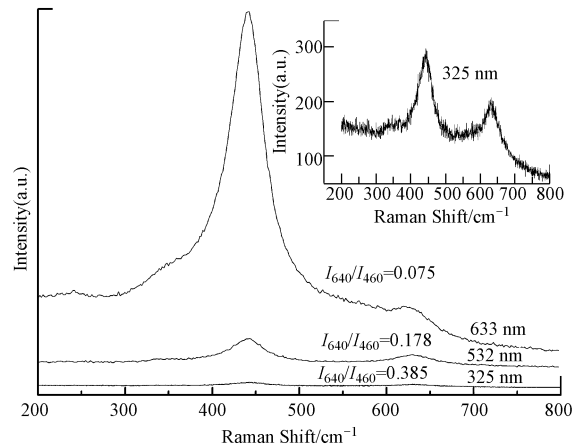


图 5 $MnO_x(0.5)-CeO_2$ 催化剂不同激发波长下的拉曼谱图

Fig.5 Raman spectra with different excitation for $MnO_x(0.5)-CeO_2$ catalyst

3.5 XPS

为了探讨金属氧化物的价态及氧物种在催化反应中的作用, 选取了反应前后的 $MnO_x(0.5)-CeO_2$ 催化剂进行 XPS 分析, 结果见图 6, 计算结果见表 2. Mn2p 谱图中, 在结合能为 641.6 eV 和 643.4 eV 处出现了两个特征峰, 可以分别归属为催化剂表面的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} (Azalim *et al* 2011). O1s 谱图中, 529 ~ 530 eV 处出现的峰归属为晶格氧 (O_{latt}), 531 ~ 532 eV 处的峰为原子吸附氧 (O_{surf}), 533 ~ 534 eV 处

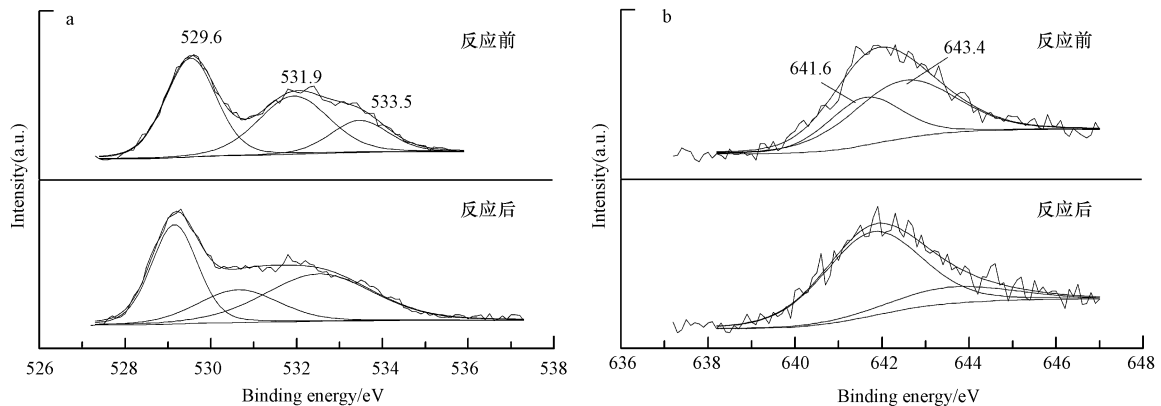


图 6 反应前后 $MnO_x(0.5)-CeO_2$ 的 XPS 谱图 (a.O1s, b.Mn2p)

Fig.6 XPS spectra of fresh and reacted $MnO_x(0.5)-CeO_2$ (a.O1s, b.Mn2p)

表 2 反应前后 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 催化剂的 XPS 分析结果Table 2 XPS analysis of fresh and reacted $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ catalyst

阶段	Mn/(Mn+Ce)	$\text{Ce}^{4+}/$ ($\text{Ce}^{4+}+\text{Ce}^{3+}$)	$\text{Mn}^{4+}/$ ($\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+}$)	含量		
				分子吸附氧	原子吸附氧	晶格氧
反应前	0.62	0.86	0.63	17.00%	37.40%	45.60%
反应后	0.40	0.88	0.20	41.40%	21.60%	37.00%

的峰则为分子吸附氧(Oads) (Li *et al.*, 2011b). 从表 2 可以看出, $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 拥有更多的晶格氧, 这是因为 MnO_x 与 CeO_2 之间的相互作用形成了更多的氧空位, 从而使晶格氧的流动性和可利用性增强 (Dai *et al.*, 2012b), 这与 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 和 Raman 结果一致.

与新鲜催化剂相比, 活性评价后催化剂表面的 Mn^{4+} 、晶格氧和原子吸附氧含量急剧减少, 分子吸附氧含量增多, 而 Ce^{4+} 含量几乎不变. 反应后的催化剂表面 Mn^{4+} 、晶格氧和原子吸附氧含量减少, 证明催化剂在降解甲苯的过程中这几种物种参与了反应; 而分子吸附氧相对含量的增多主要是因为晶格氧和原子吸附氧在反应过程中被消耗, 或者是气氛中的氧吸附到催化剂的表面上形成了丰富的分子吸附氧. 结合 Raman 分析结果可以推测, 催化剂表面的 Mn^{4+} 、晶格氧和原子吸附氧在催化反应中起重要作用, Ce^{4+} 更多的存在催化剂体相中, 未直接参与反应, 而是起到了电子传递的作用. 综合考虑 XRD、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、Raman、XPS 表征和活性评价结果, 本文提出了通入甲苯后催化剂表面活性物种可能的变化规律. 首先, 甲苯吸附到催化剂表面的氧空位上, 与 Mn^{4+} 向 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 转化过程中释放的活性物种反应, 甲苯得到净化; 而 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 向 Mn^{4+} 的恢复过程优先利用体相中 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 转化过程所释放的活性氧而进行. 消耗的活性氧 (主要是晶格氧和原子吸附氧) 通过反应气氛中的氧分子得到补充, 吸附的氧分子经过活化后, 将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} , 从而使整个反应过程持续进行, 保持了催化剂的高活性 (Tang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2001; Liao *et al.*, 2013).

4 结论 (Conclusions)

1) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的催化活性均好于单一的 MnO_x 和 CeO_2 , 其中, $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 催化剂的活性最好, $T_{90} = 190\text{ }^\circ\text{C}$. MnO_x 与 CeO_2 之间的相互作用形成了固溶体, 产生了大量的晶格缺陷和更多的氧空位, 晶格氧含量增多, 氧流动能力增强.

2) $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 催化剂中, Mn 主要分散在

催化剂表面, 主要以高价态的 Mn^{4+} 形式存在, 而 Ce 主要分散在体相中. 高度分散在催化剂表面的 Mn^{4+} 在甲苯氧化中起主要作用, Ce^{4+} 并未直接参与反应, 而是起到了电子传递的作用.

责任作者简介: 叶代启, 男, 博士, 教授, 博士生导师. 主要研究方向为大气环境科学与污染控制、环境空气净化处理技术. 目前已在国内外刊物上发表论文 100 余篇, 近 3 年来主持项目 20 余项.

参考文献 (References):

- Arena F, Torre T, Raimondo C, *et al.* 2001. Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(10): 1911-1917
- Azalim S, Franco M, Brahmi R, *et al.* 2011. Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1/3): 422-427
- Beatriz de Rivas, Rubén López-Fonseca, Carmen Sampedro, *et al.* 2009. Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-Containing gas streams [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 90(3/4): 545-555
- Chen H Y, Sayari Y, Alain A, *et al.* 2001. Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 32(3) 195-204
- Dai Y, Wang X Y, Dai Q G, *et al.* 2012a. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 111-112: 141-149
- Dai Q G, Huang H, Zhu Y, *et al.* 2012b. Catalysis oxidation of 1, 2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 117-118: 360-368
- Delimaris D, Ioannides T. 2009. VOCs oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 89(1/2): 295-302
- Fu M L, Yue X H, Ye D Q, *et al.* 2010. Soot oxidation via CuO doped CeO₂ catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-Combustion synthesis [J]. *Catalysis Today*, 153(3/4): 125-132
- Jones A P. 1999. Indoor air quality and health [J]. *Atmospheric Environment*, 33(28): 4535-4564
- Kim H S, Kim T W, Koh H L, *et al.* 2005. Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina; influence of Pt-

- Pd ratio on the catalytic activity [J]. Applied Catalysis (A: General), 280(2) : 125-131
- Li C, Li M J. 2002. UV Raman spectroscopic study on the phase transformation of ZrO_2 , Y_2O_3 - ZrO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 33(5) : 301-308
- Li T Y, Chiang S J, Liaw B J, *et al.* 2011a. Catalytic oxidation of benzene over $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ catalysts [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 103(1/2) : 143-148
- Li H F, Lu G Z, Dai Q G, *et al.* 2011b. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO_2 microspheres [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 102(3/4) : 475-483
- Li W B, Chu W B, Zhuang M, *et al.* 2004. Catalytic oxidation of toluene on Mn-Containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions [J]. Catalysis Today, 93-95 : 205-209
- Liao Y N, Fu M L, Chen L M, *et al.* 2013. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides [J]. Catalysis Today, 216 : 220-228
- Liu X S, Lu J Q, Qian K, *et al.* 2009. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO_x - CeO_2 catalysts [J]. Journal of Rare Earths, 27(3) : 418-424
- Luo M F, Yan Z L, Jin L Y, *et al.* 2006. Raman spectroscopic study on the structure in the surface and the bulk shell of $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ Mixed oxides [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 110 (26) : 13068-13071
- Machida M, Uto M, Kurogi D, *et al.* 2000. MnO_x - CeO_2 binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperatures. Sorptive removal of NO_x [J]. Chemistry of Materials, 12(10) : 3158-3164
- Natile M M, Boccaletti G, Glisenti A. 2005. Properties and reactivity of nanostructured CeO_2 powders: comparison among two synthesis procedures [J]. Chemistry of Materials, 17(25) : 6272-6286
- Picasso G, Gutierrez M, Pina M P, *et al.* 2007. Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors [J]. Chemical Engineering Journal, 126(2/3) : 119-130
- Santos V P, Pereira M F R, Órfão J J M, *et al.* 2009. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 99(1/2) : 353-363
- Spassova I, Tsontcheva T, Velichkova N, *et al.* 2012. Catalytic reduction of NO with decomposed methanol on alumina-supported Mn-Ce catalysts [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 374(1) : 267-277
- Takeguchi T, Aoyama S, Ueda J, *et al.* 2003. Catalytic combustion of volatile organic compounds on supported precious metal catalysts [J]. Topics in Catalysis, 23(1/4) : 159-162
- Tang X F, Li Y G, Huang X M, *et al.* 2006. MnO_x - CeO_2 mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 62(3/4) : 265-273
- Trawczyński J, Bielak B, Miśta W. 2004. Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts-effect of the carrier [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 55(4) : 277-285
- Wang X Y, Kang Q, Li D. 2009. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x - CeO_2 mixed oxide catalysts [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 86(3/4) : 166-175
- Wu M, Wang X Y, Dai Q G, *et al.* 2010a. Low temperature catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce-O/ γ - Al_2O_3 mixed oxides catalyst [J]. Catalysis Today, 158(3/4) : 336-342
- Wu Y S, Zhang Y X, Liu M, *et al.* 2010b. Complete catalytic oxidation of o-xylene over Mn-Ce oxides prepared using a redox-precipitation method [J]. Catalysis Today, 153(3/4) : 170-175
- Wu X D, Liu S, Weng D, *et al.* 2011. MnO_x - CeO_2 - Al_2O_3 mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 187(1/3) : 283-290
- Zhang M H, Jiang D Y, Jiang H X. 2012. Enhanced oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_y$ compared to CeO_2 : An experimental and theoretical investigation [J]. Materials Research Bulletin, 47(12) : 4006-4012
- Zhao B, Li G F, Ge C H, *et al.* 2010. Preparation of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 96(3/4) : 338-349