

模板沉淀法制备高比表面积 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂及其 CO 低温氧化活性

马静萌, 鲁继青, 王月娟, 包明敏, 罗孟飞

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

摘要 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体, 通过沉淀法制备了一系列晶粒小于 5 nm 的高比表面积 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂, 并考察了催化剂的 CO 氧化反应性能. 采用 XRD、Raman 光谱、TPR 和 N_2 气吸附脱附等手段对催化剂的比表面积、晶粒大小和物相组成进行了表征. 当 Mn 摩尔分数 $\leq 34\%$ 时, 催化剂的比表面积在 160 ~ 170 m^2/g 之间; 当锰含量进一步提高后, 催化剂的比表面积呈下降趋势. 当 Mn 摩尔分数 $\leq 34\%$ 时, XRD 只检测到 CeO_2 物相, 而 Raman 光谱则检测到 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的存在. 催化剂上表现出较好的 CO 氧化活性, 这主要归因于高比表面积. 随着锰含量的增加, 催化剂的轻化频率(TOF)下降, 表明高分散、小晶粒的氧化锰物种是催化剂的活性物种. H_2 -TPR 结果表明, 催化剂的 CO 氧化活性还与催化剂中高价锰物种有关. 焙烧温度升高使催化剂的晶粒增大、比表面积减小, 同时催化剂中锰的平均价态降低, 导致 CO 氧化活性下降.

关键词 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 高比表面积; CO 氧化

中图分类号 O643 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)11-2112-06

CeO_2 具有独特的氧化还原性能和晶格氧的可移动性, 是优良的载体材料, 有助于促进完全氧化反应. 因此, 对 CeO_2 负载的催化剂应用于完全反应中的研究多有报道, 如机动车尾气净化三效催化剂^[1]等. 在 CeO_2 中掺入掺杂剂或在晶格中引入其它元素后, CeO_2 与金属或金属氧化物形成强相互作用, 加强金属的分散性, 促进载体的抗烧结性, 从而改善催化剂的催化性能. 氧化锰是常见的氧化型催化剂的活性组分, 锰催化剂对 CO 氧化、 NH_3 低温选择性还原 NO ^[2]、苯酚催化湿式氧化^[3]等都具有较好的催化性能. Imamura 等^[4]曾详细地研究过含锰复合氧化物体系, 但对有关氧化锰/氧化铈催化剂体系, 特别是高比表面积铈锰催化剂的研究尚少见报道.

CO 是可燃气态中普遍存在并且是任何不完全燃烧中都伴随着的有毒气体, 催化转化是 CO 净化的有效手段之一. 传统的燃烧催化剂活性组分大多是 Pt, Pd, Rh 和 Au 等贵金属^[5,6], 虽然具有较高的活性, 但价格昂贵. 因而过渡金属氧化物催化剂如铜、锰、钴、铁和铬等具有潜在的优越性. 近年来, 越来越多的研究者把注意力转向非贵金属催化剂^[7,8]. 我们也报道过高比表面积的 CuO-CeO_2 催化剂, 其中比表面积最大可达到 215 m^2/g . 该系列催化剂的 CO 氧化活性高于其它低比表面积催化剂, 其中摩尔分数为 12.0% 的 CuO 催化剂的催化氧化 CO 的 T_{90} 为 80 $^\circ\text{C}$ ^[9].

本文采用加入表面活性剂的方法制备了一系列不同 Mn 含量的高比表面积的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂, 考察了焙烧温度对催化剂结构以及 CO 氧化性能的影响, 并用 XRD, BET, Raman 光谱和 TPR 等手段对催化剂进行了详细的表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 甘肃稀土新材料股份有限公司; 质量分数为 50% 的硝

收稿日期: 2007-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20473075)资助.

联系人简介: 罗孟飞, 男, 博士, 研究员, 主要从事环境催化研究. E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn

酸锰溶液(下同), 上海化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 NaOH, 中国医药(集团)上海化学试剂公司.

荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪; Renishaw 公司 RM 1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪; 美国 Quantachrome Autosorb-1 型氮气物理吸附仪; Agilent-6850 型气相色谱仪(TCD).

1.2 实验过程

将 6 mmol CTAB 溶解在 200 mL 蒸馏水中, 加入 9 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和含 1 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的 50% 硝酸锰溶液, 搅拌 0.5 h 后, 加入 300 mL 含 50 mmol/L NaOH 的水溶液, 继续搅拌 12 h 后, 于 90 °C 晶化 3 h, 然后过滤, 用热水反复冲洗, 并在 110 °C 下干燥 6 h. 最后, 在 400 °C 下焙烧 4 h, 即得到 Mn 的实际摩尔分数为 6.2% 的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂, 简称 CeMn6.

用同样的方法, 改变 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比例制得其它 Mn 的实际摩尔分数分别为 12.1%, 19.4%, 34.3% 和 44.5% 的催化剂, 分别记为 CeMn6-400, CeMn12-400, CeMn19-400, CeMn34-400 和 CeMn44-400(其中 400 为焙烧温度).

催化剂中 Mn 的实际含量是通过原子吸收光谱(AAS)测得的, 结果表明, 催化剂中 Mn 的实际含量低于计算值, 这是由于制备过程中流失了部分 Mn. 为了考察焙烧温度的影响, 将样品 CeMn34 分别在 500, 600, 700 和 900 °C 下焙烧, 得到的样品分别记为 CeMn34-500, CeMn34-600, CeMn34-700 和 CeMn34-900.

作为比较, 用溶胶-凝胶法制备了 Mn 摩尔分数为 34% 的催化剂. 具体方法如下: 取适量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于少量蒸馏水中, 与适量的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的 50% 硝酸锰溶液混合后, 加入 2 倍于金属阳离子摩尔量的柠檬酸, 得到柠檬酸盐溶液, 在搅拌条件下用 90 °C 水浴加热至形成粘稠的凝胶, 于 110 °C 烘干过夜, 得到蓬松的海绵状粉末(即复合氧化物前驱体), 之后将前驱体直接在空气气氛下于 400 °C 焙烧 4 h, 得到样品记作 CeMn34-400-S. 柠檬酸在制备过程中起到了络合金属阳离子的作用.

X 射线粉末衍射(XRD)实验在荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪上进行, Cu $K\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 1.2°/min. 催化剂的物相组成通过 JADE 软件拟合得到.

拉曼光谱实验在 Renishaw 公司的 RM 1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪上进行, 激光波长是 514.5 nm, 扫描范围 200 ~ 1000 cm^{-1} .

N_2 气吸附脱附曲线采用美国 Quantachrome Autosorb-1 型 N_2 气物理吸附仪测定, 采用 BET 公式计算比表面积.

氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)实验在常压固定床反应器中进行, 取 10 mg 样品置于石英管中, 通入含有 H_2 (体积分数 5%) - N_2 (体积分数 95%) 混合气, 气体流速 30 mL/min, 升温速率 20 °C/min, 热导池(TCD)检测升温过程中 H_2 浓度的变化.

催化剂的活性评价以 CO 氧化反应为模型反应, 在固定床(i. d. = 8 mm)流动反应装置上进行. 催化剂的装填量为 500 mg, 反应原料气组成为: $V(\text{CO}):V(\text{O}_2):V(\text{N}_2) = 1:1:98$, 气体流量为 80 mL/min [空速为 9600 mL/(g · h)], 控制反应温度的热电偶位于石英管内催化剂的中心位置.

反应物和产物采用 Agilent-6850 型气相色谱仪进行分析, 热导(TCD)检测器, 色谱柱为 HP PLOT 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 12 μm).

2 结果与讨论

2.1 BET 和 N_2 吸附表征结果

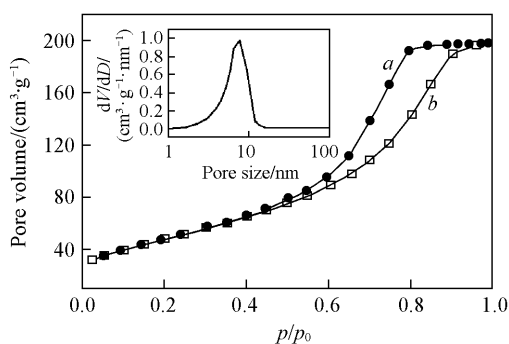
表 1 列出了不同 Mn 含量和不同温度焙烧催化剂的比表面积, 从表 1 可以看出, 在 CeO_2 中加入 Mn 后催化剂的比表面积减小, 而 Mn 的摩尔分数从 6.2% 增加到 34.3% 时, 催化剂的比表面积变化不大, 均在 160 m^2/g 左右, 最大的比表面积可以达到 174 m^2/g , 比表面积明显高于文献中的同类催化剂^[10,11]. 然而当 Mn 摩尔分数达到 44.5% 时, 比表面积明显下降. 此外, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积也明显下降, 这是由于高温使催化剂颗粒团聚引起的.

图 1 是样品 CeMn34-400 的 N_2 气吸附脱附等温线, 从图 1 可以看出, CeMn34-400 的吸附脱附等温线

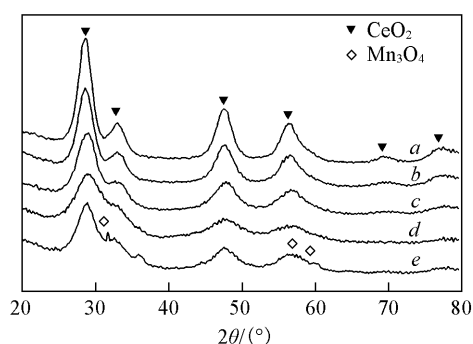
Table 1 BET surface area of MnO_x-CeO₂ catalyst

Catalyst	BET specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Catalyst	BET specific surface area/(m ² · g ⁻¹)
CeO ₂	205	CeMn44-400	132
CeMn6-400	161	CeMn34-500	124
CeMn12-400	157	CeMn34-700	15
CeMn19-400	161	CeMn34-900	3
CeMn34-400	174	CeMn34-400-S	100

属于第IV类等温线, 滞后环出现在高压, 表明其孔径为中孔, 从孔径分布图(图1中插图)可看出, CeMn34-400的平均孔径为6.5 nm, 在中孔范围内. 但由于缺乏如透射电镜图等的进一步证据, 我们认为该催化剂的孔径很可能是由纳米颗粒之间空隙形成的堆积孔. 这与我们以前的工作中得到的结果一致^[9].

**Fig. 1 N₂ adsorption isotherm and pore size distribution (inset) of CeMn34-400 catalyst**

a. Adsorption branch; b. desorption branch.

**Fig. 2 XRD patterns of the catalysts calcined at 400 °C**

a. CeMn6-400; b. CeMn12-400; c. CeMn19-400; d. CeMn34-400; e. CeMn44-400.

2.2 XRD 和 Raman 表征结果

图2为于400 °C焙烧的不同Mn含量的催化剂的XRD图谱. 对图谱用JADE软件进行拟合, 得到样品的物相组成、晶胞参数和晶粒大小, 结果见表2. 从图2和表2可以看出, 催化剂的晶粒都小于5 nm, 当锰含量较低时, 催化剂中仅出现CeO₂萤石型物相; 随着锰含量的增加, 衍射峰强度逐渐减弱, 而且逐渐宽化; 而催化剂的晶胞参数随着锰的加入有减小的趋势, 这些是由于锰离子进入CeO₂体相后, 无序地取代了部分铈离子, 形成复合氧化物, 晶格发生畸变所引起的. 只有锰含量达到44.5%时, 体系中除了CeO₂萤石型物相外, 还出现了Mn₃O₄的物相, 这表明能够掺入CeO₂体相的锰含量有一定的限制, 超过一定范围后, 生成晶相的Mn₃O₄.

Table 2 Phase, cell parameter and crystallite size of MnO_x-CeO₂ catalysts with different Mn contents

Catalyst	Phase and mass fraction(%)	Cell parameter of CeO ₂ /nm	Crystallite size of CeO ₂ /nm
CeMn0-400	CeO ₂	0.5418(1)	4.5
CeMn6-400	CeO ₂	0.5414(2)	3.4
CeMn12-400	CeO ₂	0.5409(2)	3.9
CeMn19-400	CeO ₂	0.5417(1)	2.1
CeMn34-400	CeO ₂	0.5391(3)	3.1
CeMn44-400	CeO ₂ (82.7)/Mn ₃ O ₄ (18.3)	0.5413(1)	2.2
MnO _x	Mn ₃ O ₄ (57.7)/Mn ₃ O ₈ (39.4)/Mn ₂ O ₃ (2.9)	—	—

图3是400 °C焙烧的不同锰含量催化剂的Raman谱图. 从图3可以看出, 随着锰含量的增加, 除在460 cm⁻¹处出现萤石结构CeO₂的特征峰外, 还在650 cm⁻¹处出现特征峰, 其强度随着锰含量的增加而增强, 这个峰与α-Mn₂O₃的特征峰相似^[12]. 这说明样品中存在立方相CeO₂和α-Mn₂O₃相, 而在锰含量较低时, α-Mn₂O₃的量以高分散小晶粒形式存在, 因而Raman峰比较弥散, 而在XRD中检测不到. 由于其它氧化锰不具有Raman活性, 在Raman图谱中观察不到, 因此, 样品中也可能存在其它氧

化锰的物相.

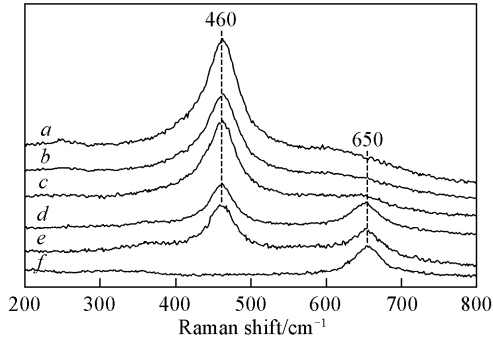


Fig. 3 Raman spectra of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts calcined at 400 °C

a. CeMn6-400; b. CeMn12-400; c. CeMn19-400;
d. CeMn34-400; e. CeMn44-400; f. MnO_x -400.

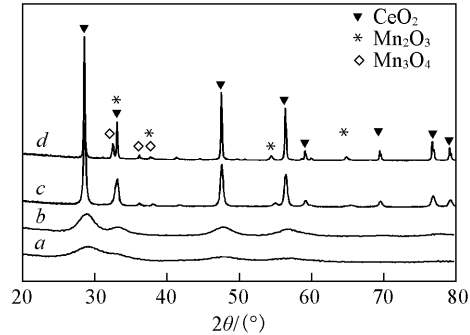


Fig. 4 XRD patterns of catalysts calcined at different temperatures

a. CeMn34-400; b. CeMn34-500;
c. CeMn34-700; d. CeMn34-900.

图 4 是不同温度焙烧的 CeMn34 样品的 XRD 图谱. 表 3 列出了不同温度焙烧的 CeMn34 样品的物相组成、晶胞参数和晶粒大小. 从图 4 和表 3 可见, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的衍射峰强度增加, 并且越来越尖锐, 这是由于高温焙烧使催化剂晶粒变大; 而高温焙烧后, 体系中除了 CeO_2 萤石型物相外, 还出现了 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 物相, 这与 Raman 表征结果一致. 随着焙烧温度的升高, Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的相对含量增加.

Table 3 Phase, cell parameter and crystallite size of catalyst CeMn34 calcined at different temperatures

Calcination temperature/°C	Phase and mass fraction(%)	Cell parameter of CeO_2 /nm	Crystallite size of CeO_2 /nm
400	CeO_2	0.5391(3)	3.1
500	CeO_2	0.5415(1)	3.8
700	CeO_2 (66.1)/ Mn_2O_3 (25.5)/ Mn_3O_4 (8.4)	0.5409(2)	22.8
900	CeO_2 (61.9)/ Mn_2O_3 (26.9)/ Mn_3O_4 (11.2)	0.5412(2)	82.1

2.3 催化剂的 CO 氧化活性

图 5 给出了 CeMn34-400 和 CeMn34-400-S 催化剂的 CO 氧化活性评价. 这两个催化剂的 Mn 含量相同, 但前者的比表面积 ($174 \text{ m}^2/\text{g}$) 明显大于后者 ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) (见表 1); 而从图 5 可以看出, 前者的 CO 氧化活性也明显优于后者. 这说明较大的比表面积有利于提高催化剂的催化活性.

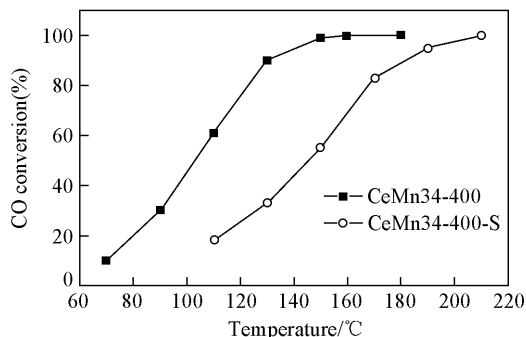


Fig. 5 CO oxidation over CeMn34-400 catalysts with different surface areas

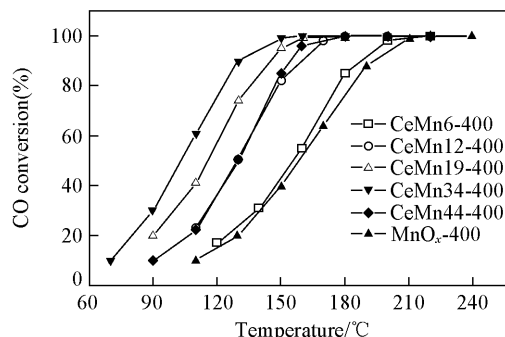


Fig. 6 CO oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts with different Mn contents

其它不同 Mn 含量催化剂的 CO 氧化活性评价见图 6. 从图 6 可以看出, 与单组分的 CeO_2 和 MnO_x 相比较, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂具有较高的 CO 氧化活性. 随着锰含量的增加, 催化剂的 CO 氧化活性增高, 当锰的摩尔分数为 34.3% 时, 活性最高. 当锰的摩尔分数大于 44.5% 时, 催化剂的活性逐渐下降. 而经高温焙烧后, 催化剂的 CO 氧化活性迅速下降 (见图 7).

根据图 6 的转化率曲线, 计算得到 130 °C 时 CO 氧化 TOF 值 (见图 8). 从图 8 可以看出, TOF 随催化剂中锰含量的增加而减小, 说明随着锰含量的增加氧化锰分散度下降, 导致 TOF 降低.

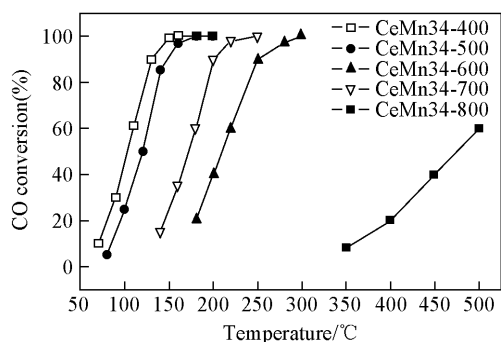


Fig. 7 CO oxidation over CeMn34 catalysts calcined at different temperatures

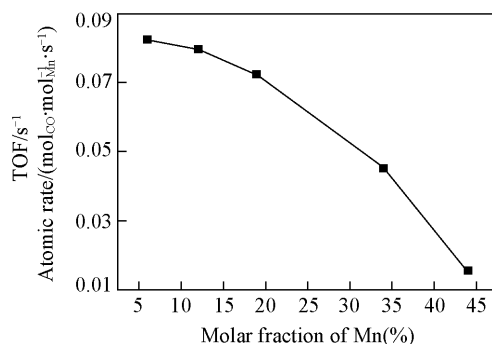


Fig. 8 Turnover frequency (TOF) of CO oxidation at 130 °C

2.4 H₂-TPR 表征

为了进一步了解催化剂中 CO 氧化的活性物种, 我们对催化剂进行了 H₂-TPR 表征. 图 9 是 400 °C 焙烧的不同锰含量催化剂的 H₂-TPR 谱图. 由文献[9]可知, 纯 CeO₂ 中表面氧的还原从 450 °C 开始. 从图 9 可以看出, 由于铈锰之间的相互作用, MnO_x-CeO₂ 的还原温度比纯的 CeO₂ 和 MnO_x 都有所降低. MnO_x 有两个独立的还原峰(α 和 β), 根据文献报道, α 峰代表高价氧化锰还原为 Mn₃O₄, β 峰则代表 Mn₃O₄ 再还原为 MnO 的过程^[13,14]. MnO_x-CeO₂ 在 200 ~ 500 °C 之间出现了一个宽峰, 我们认为这是锰物种两个还原过程的叠加, 整个还原过程中, 高价的锰离子不断被还原成为低价锰离子, 最终形成 MnO. 当锰含量低于 34.3% 时, 随着锰含量的增加, 催化剂的 α 峰面积逐渐增大, 说明催化剂中高价锰物种含量不断增加. 有文献[14]报道高价态 Mn 物种如 Mn⁴⁺ 具有高的催化氧化活性, 而样品 CeMn34-400 中的高价态 Mn 物种含量最高, 此外 XRD 结果表明 CeMn34-400 中氧化锰是以高分散或复合氧化物的形式存在的, 因而其 CO 氧化活性最高. 而当锰含量达到 44.5% 时, β 峰面积明显增大, 还原峰有向高温移动的趋势, 说明此时催化剂中锰的平均价态降低, 且氧化锰的晶粒有所增大, 因而其 CO 氧化活性下降. 而比较 CeMn34-400-S 与 CeMn34-400, 前者的 α 峰面积减小, 而 β 峰面积增大, 且还原峰温有所提高, 说明前者中锰的平均价态比后者低, 氧化锰的分散度比后者差, 因而活性降低.

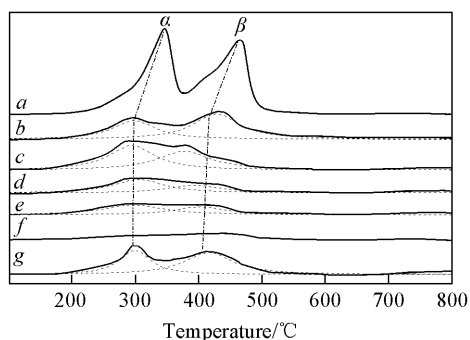


Fig. 9 H₂-TPR profiles of MnO_x-CeO₂ catalysts calcined at 400 °C

a. MnO_x-400; b. CeMn44-400; c. CeMn34-400; d. CeMn19-400;
e. CeMn12-400; f. CeMn6-400; g. CeMn34-400-S.

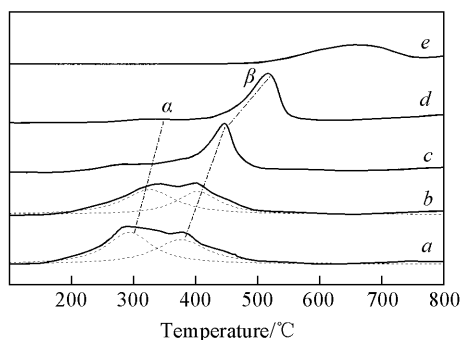


Fig. 10 H₂-TPR profiles of CeMn34 catalysts calcined at different temperatures

a. CeMn34-400; b. CeMn34-500; c. CeMn34-600;
d. CeMn34-700; e. CeMn34-900.

图 10 是于不同温度焙烧的 CeMn34 样品的 H₂-TPR 图. 随着焙烧温度的提高, 样品的还原峰逐渐向高温方向移动, 结合 XRD 结果可知, 这是由于高温焙烧使催化剂晶粒增大所致. 另外, 随着焙烧温度的升高, 样品的 α 峰面积逐渐减小, β 峰面积逐渐增强. 这说明随着焙烧温度的升高, 催化剂中高价氧化锰的含量逐渐减少, 锰的平均价态呈下降趋势, 因此催化剂活性降低.

参 考 文 献

- [1] Jen H. W., Graham G. W., Chun W., *et al.*. Catal. Today[J], 1999, **50**: 309—328
- [2] Qi G. S., Yang R. T., Chang R.. Appl. Catal. B[J], 2004, **51**(2): 93—106

- [3] Chen H. Y. , Sayari A. , Adnot A. , *et al.* . Appl. Catal. B[J] , 2001 , **32**(3) : 195—204
- [4] Imamura S. , Shono M. , Okamoto N. , *et al.* . Appl. Catal. A[J] , 1996 , **142**(2) : 279—288
- [5] Centeno M. A. , Paulis M. , Montes M. , *et al.* . Appl. Catal. A[J] , 2002 , **234**(1/2) : 65—78
- [6] Salvatore S. , Simona M. , Carmelo C. , *et al.* . Appl. Catal. B[J] , 2003 , **40**(1) : 43—49
- [7] Skårman B. , Grandjean D. , Benfield R. E. , *et al.* . J. Catal. [J] , 2002 , **211** : 119—133
- [8] Thammachart M. , Meeyoo V. , Risksomboon T. , *et al.* . Catal. Today[J] , 2001 , **68** : 53—61
- [9] Luo M. F. , Ma J. M. , Lu J. Q. , *et al.* . J. Catal. [J] , 2007 , **246** : 52—59
- [10] Qi G. S. , Yang R. T. . J. Catal. [J] , 2003 , **217** : 434—441
- [11] Picasso G. , Gutiérrez M. , Pina M. P. , *et al.* . Chem. Eng. J. [J] , 2007 , **126** : 119—130
- [12] Kapteijin F. , Langeveld A. D. V. , Moulijin J. A. , *et al.* . J. Catal. [J] , 1994 , **150** : 94—104
- [13] Camô J. , Ferrandon M. , Björnbohm E. , *et al.* . Appl. Catal. A[J] , 1997 , **155**(2) : 265—281
- [14] Tang X. F. , Li Y. G. , Huang X. M. , *et al.* . Appl. Catal. B[J] , 2006 , **62**(3/4) : 265—273

Preparation of Highly-specific Surface Area $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Catalysts by a Template Precipitation Method and Its Performance for Low Temperature CO Oxidation

MA Jing-Meng, LU Ji-Qing, WANG Yue-Juan, BAO Ming-Min, LUO Meng-Fei*

(Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces of Zhejiang Province, Institute of Physical Chemistry,
Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract Nanosized $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts with a high-surface area were prepared by a template precipitation method, with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ as the precursors and surfactant CTAB as the templating agent. Their catalytic activities for CO oxidation were examined. The catalysts were characterized by XRD, Raman spectroscopy, $\text{H}_2\text{-TPR}$ and N_2 adsorption techniques. BET specific surface areas of the catalysts were between 160 and $170 \text{ m}^2/\text{g}$ when the Mn mass fraction was lower than 34.3%. However, surface area decreased with further increasing Mn mass fraction. XRD results show that there was only CeO_2 phase when the Mn mass fraction was lower than 34.3%, while Raman spectra indicate the existence of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. The high specific surface area was beneficial to CO oxidation activity. TOF of the catalysts decreased with increasing Mn content, indicating that the highly dispersed Mn species with a small crystallite size were the active species. $\text{H}_2\text{-TPR}$ results suggest that the activity was related to the high-valence Mn species. High calcination temperature caused growth of the catalyst crystallite size and decrease of surface areas, as well as decline of average valence of Mn species, which led to decline in the catalytic activity.

Keywords $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; CTAB; Highly-specific surface area; CO oxidation

(Ed. : V, I)