

## OMS-2 的制备及其负载 PdO 对 CO 氧化的催化活性

刘雪松, 鲁继青, 王晓霞, 罗孟飞

浙江师范大学物理化学研究所先进催化材料省部共建教育部重点实验室, 浙江金华 321004

**摘要:** 以  $\text{MnSO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  为前驱体, 采用回流法在酸性介质中合成了氧化锰八面体分子筛 (OMS-2). 以 OMS-2 为载体采用浸渍法制备了 PdO/OMS-2 催化剂, 并对催化剂进行了表征和 CO 氧化活性测试. 结果表明, OMS-2 为纳米棒结构, 是典型的隐钾锰矿 (cryptomelane) 结构. 当 PdO 负载量  $\leq 1.0\%$  时, PdO 以高分散的形式存在, 而更高负载量时形成 PdO 晶相. 当 PdO 负载量为 2.5% 时, PdO/OMS-2 催化剂上 CO 氧化反应活性最高, CO 完全转化温度为  $80^\circ\text{C}$ . 催化剂中高分散的 PdO 和高价态的 Pd 物种是反应的活性中心.

**关键词:** 氧化锰八面体分子筛; 氧化钯; 负载型催化剂; 一氧化碳; 催化氧化; 二氧化碳

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Preparation of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Catalytic Activity of Its Supported PdO for CO Oxidation

LIU Xuesong, LU Jiqing, WANG Xiaoxia, LUO Mengfei\*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China

**Abstract:** A manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) was synthesized using  $\text{MnSO}_4$  and  $\text{KMnO}_4$  as precursors by a reflux method under acidic conditions. PdO supported on OMS-2 (PdO/OMS-2) was prepared and tested for CO oxidation. The results showed that the OMS-2 molecular sieve was in the form of nano-rods and had typical structure with cryptomelane. PdO was highly dispersed when the PdO loading was lower than 1.0%, while crystalline PdO formed at higher PdO loading. The 2.5%PdO/OMS-2 catalyst was most active for CO oxidation with 100% conversion of CO at  $80^\circ\text{C}$ . The highly dispersed PdO species and Pd species with high oxidation state were the active sites for the reaction.

**Key words:** manganese oxide octahedral molecular sieve; palladium oxide; supported catalyst; carbon monoxide; catalytic oxidation; carbon dioxide

低温 CO 催化氧化在环境保护、燃料电池、封闭内循环式  $\text{CO}_2$  激光器、CO 气体传感器、CO 气体防毒面具以及密闭系统内微量 CO 消除等方面具有很高的应用价值, 因而备受关注<sup>[1]</sup>. 由于 Pd 催化剂具有较高的催化 CO 氧化活性, 因此目前工业上使用的 CO 助燃剂大部分以 Pd 为活性组分. 基于此原因, 人们对各种载体负载的 PdO 催化剂和催化剂活性位等进行了大量的研究. Luo 等<sup>[2]</sup>与 Faticanti 等<sup>[3]</sup>对 PdO/ $\text{CeO}_2$  催化剂上 CO 氧化反应性能的研究表明, 高分散 PdO 是 CO 氧化反应的活性中心.

氧化锰八面体分子筛 (OMS-2) 是一种类似于沸石型分子筛孔道结构的新型材料, 其晶体结构由  $2 \times 2$  共边的八面体  $\text{MnO}_6$  链构成, 链与链之间通过八面体  $\text{MnO}_6$  顶点的氧原子相连构成大约  $0.46 \text{ nm} \times 0.46 \text{ nm}$  的一维孔道. 由于 OMS-2 具有混合价态的锰离子 ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$ ), 又有大量敞开的层间和孔道结构, 因而作为一种新型的材料可应用于催化和电极材料等领域<sup>[4]</sup>. OMS-2 对苯、乙醇和乙酸乙酯都具有较高的完全氧化活性<sup>[5,6]</sup>. 然而, OMS-2 作为载体用于负载型催化剂的研究却很少. Chen 等<sup>[7]</sup>与胡蓉

收稿日期: 2009-07-13.

联系人: 罗孟飞. Tel: (0579)82283910; Fax: (0579)82282595; E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20473075).

蓉等<sup>[8]</sup>以 OMS-2 为载体制备了 Ag/OMS-2 催化剂,发现该催化剂表现出较高的催化 CO 氧化活性。

本文采用回流法制备了 OMS-2,采用浸渍法制备了 PdO/OMS-2 催化剂,利用 X 射线衍射 (XRD) 和 H<sub>2</sub>-程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 等手段表征了催化剂的结构和物化性能,并考察了催化剂对 CO 氧化的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

通过高锰酸钾在硝酸溶液中氧化硫酸锰合成 OMS-2,高锰酸钾与硫酸锰的摩尔比为 5:7.生成的黑色沉淀物在 100 °C 剧烈搅拌回流 24 h 后,过滤洗涤,于 120 °C 干燥 12 h,最后在 400 °C 焙烧 4 h.

采用浸渍法制备 PdO/OMS-2 催化剂.将 OMS-2 在给定浓度的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中浸渍,于 80 °C 蒸干,再在 120 °C 干燥 12 h,400 °C 焙烧 4 h.催化剂中 PdO 负载量分别为 0.5%,1.0%,2.5% 和 5.0%,分别记为 0.5%PdO/OMS-2,1%PdO/OMS-2,2.5%PdO/OMS-2 和 5%PdO/OMS-2.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂形貌在日立 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 上观察,工作电压为 5 kV.

N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验在英国 Quantachrome Autosorb-1 型 N<sub>2</sub> 物理吸附仪上进行,测试温度为 -196 °C.样品的比表面积由 BET 公式计算得到.

XRD 实验在 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K<sub>α</sub> 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 10°~90°,扫描步长 0.03°.

催化剂的氧化还原性能用 H<sub>2</sub>-TPR 表征.催化剂装量为 15 mg,还原气为 5%H<sub>2</sub>-95%N<sub>2</sub> 混合气,流量为 30 ml/min.混合气经脱氧脱水后使用,以 10 °C/min 的

速率从 50 °C 升至 700 °C,采用 TCD 检测 H<sub>2</sub> 消耗量.

催化剂的吸附性能用 CO 程序升温脱附 (CO-TPD) 表征.将 150 mg 样品置于石英管 (内径 6 mm),在 He 气氛中于 400 °C 预处理 0.5 h 后降至室温.通入 5%CO-95%He 混合气吸附 0.5 h,然后用 He 气吹扫 1 h.最后在 He 气氛下 (流量 30 ml/min) 以 10 °C/min 的速率进行程序升温.用 Balzers Omnistar 200 型质谱仪在线检测升温过程中 CO<sub>2</sub> (*m/e* = 44) 和 CO (*m/e* = 28) 信号的变化.

X 射线光电电子能谱 (XPS) 实验在 PHI 5000C ESCA 系统 (经美国 RBD 公司升级) 上进行. Al/Mg 靶,电压 14.0 kV,功率 250 W,通能 93.9 eV,真空度优于 1.3 × 10<sup>-6</sup> Pa.采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1 200 eV 全扫描谱,而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱,并采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析.以 C 1s (*E*<sub>b</sub> = 284.6 eV) 为基准进行结合能校正.

### 1.3 催化剂的活性评价

CO 氧化反应在直径 6 mm 的石英反应管中常压下进行.将 200 mg 催化剂 (40~60 目) 装入反应管并夹在石英棉中间.原料为 1%CO-1%O<sub>2</sub>-98%N<sub>2</sub> 混合气.反应器出口气体组成用 Shimadzu GC2014 型气相色谱仪在线分析.采用 5A 分子筛和 TDX-502 填充柱分离 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub>,在 FID 检测器前装配一个镍转化器,将 CO<sub>x</sub> 在 H<sub>2</sub> 中定量地转化为甲烷.

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的形貌和物相

图 1 为 OMS-2 焙烧前后的 SEM 照片.由图可见,所合成的样品为形貌规则的一维棒状分子筛,长度为 300~400 nm,与文献 [4] 报道的结果一致.焙烧前后分子筛形貌并未发生明显变化,说明 OMS-2 的热

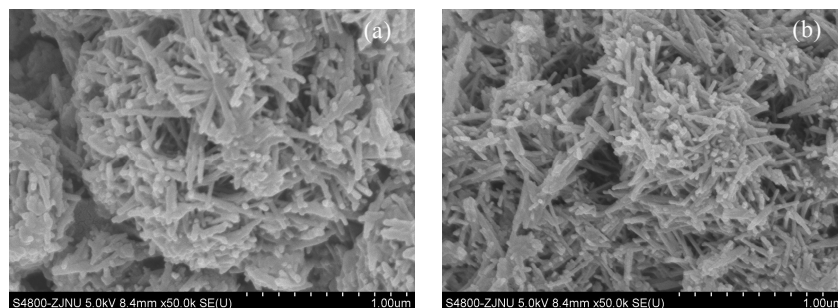


图 1 OMS-2 焙烧前后的 SEM 照片

Fig. 1. SEM images of OMS-2 before (a) and after (b) calcination.

稳定性较高. 焙烧前后 OMS-2 的比表面积分别为 94 和 93 m<sup>2</sup>/g, 进一步表明经过 400 °C 焙烧, OMS-2 的结构比较稳定, 并没有发生比表面积减小的现象.

图 2 为 OMS-2 和 PdO/OMS-2 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, OMS-2 在  $2\theta = 12.6^\circ, 17.9^\circ, 28.7^\circ, 37.5^\circ, 41.9^\circ, 49.9^\circ$  和  $60.1^\circ$  处出现衍射峰, 可归属为隐钾锰矿 ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ , JCPDS 2921020) 型结构的晶相衍射<sup>[9]</sup>. 不同的 PdO/OMS-2 催化剂样品都出现了 OMS-2 的特征衍射峰. 在低 PdO 负载量的催化剂中没有观察到晶相 PdO 的特征峰, 其特征峰只有当 PdO 负载量达到 2.5% 时才出现. 当 PdO 负载量达到 5.0% 时, PdO 的衍射峰明显增强. 这是由于负载量较低时 PdO 以小颗粒分散在载体表面, 而 PdO 负载量较高时 PdO 发生聚集, 颗粒增大<sup>[2]</sup>.

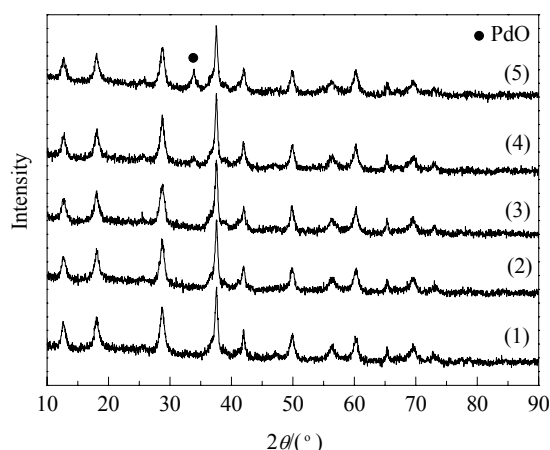


图 2 OMS-2 和 PdO/OMS-2 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of OMS-2 and PdO/OMS-2 catalysts. (1) OMS-2; (2) 0.5%PdO/OMS-2; (3) 1%PdO/OMS-2; (4) 2.5%PdO/OMS-2; (5) 5%PdO/OMS-2.

## 2.2 催化剂的还原性能

图 3 为 OMS-2 和 PdO/OMS-2 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱. 可以看出, OMS-2 在 330~450 °C 出现重叠的还原峰, 可归属于 MnO<sub>2</sub> 的两步还原过程:  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ <sup>[10,11]</sup>. PdO/OMS-2 催化剂中 MnO<sub>x</sub> 的还原温度随着 PdO 负载量的增加而降低, 还原峰明显与 PdO 的重叠. 这主要是由于 PdO 被还原成金属 Pd 后, 由于 Pd 具有很强的吸附和解离氢的能力, 通过氢溢流促进了 MnO<sub>x</sub> 的还原<sup>[12]</sup>.

## 2.3 催化剂的吸附性能

图 4 为 OMS-2 和 PdO/OMS-2 催化剂吸附 CO 后的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱. 实验过程中仅检测到 CO<sub>2</sub> 的脱附信

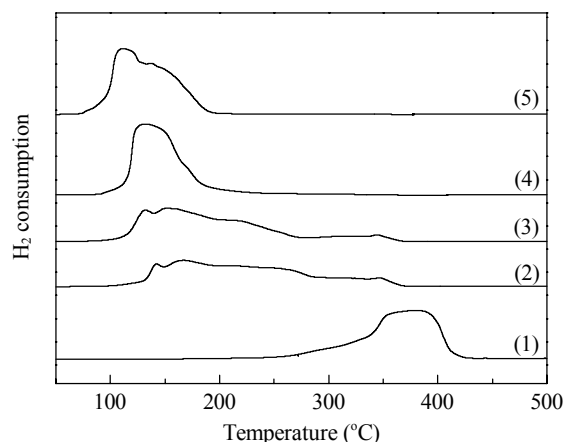


图 3 OMS-2 和 PdO/OMS-2 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig. 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of OMS-2 and PdO/OMS-2 catalysts. (1) OMS-2; (2) 0.5%PdO/OMS-2; (3) 1%PdO/OMS-2; (4) 2.5%PdO/OMS-2; (5) 5%PdO/OMS-2.

号. 这说明吸附的 CO 与表面晶格氧发生了氧化反应, 最后形成 CO<sub>2</sub> 物种脱附出来<sup>[7,13]</sup>. 由图可见, 在 OMS-2 上只出现了一个 250 °C 左右的 CO<sub>2</sub> 脱附峰 ( $\beta$ ), 说明吸附的 CO 与分子筛中晶格氧的反应较为困难, 需要在高温下才可进行. 然而, Pd 的加入使得催化剂在 90 °C 附近就出现重叠的 CO<sub>2</sub> 脱附峰 ( $\alpha$ ), 其脱附温度明显低于 OMS-2 ( $\beta$ ). 这表明吸附在 PdO/OMS-2 催化剂上的 CO 活性很高, 很容易转化为 CO<sub>2</sub> 而脱附. 当 PdO 负载量增加时,  $\beta$  峰明显减小, 并且向低温方向移动. 这可能是由于 PdO 覆盖在 OMS-2 的表面而减少了 OMS-2 对 CO 的吸附. 随着 PdO 负载量的增加, CO 吸附量也增加. 这说明 PdO

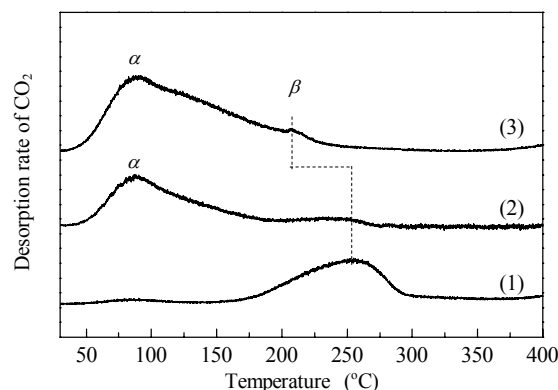


图 4 OMS-2 和 PdO/OMS-2 催化剂吸附 CO 后的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱

Fig. 4. CO<sub>2</sub>-TPD profiles of OMS-2 and PdO/OMS-2 catalysts after CO adsorption. (1) OMS-2; (2) 0.5%PdO/OMS-2; (3) 2.5%PdO/OMS-2.

负载量的增加提供了更多的CO吸附中心.

#### 2.4 XPS 结果

图5是OMS-2和PdO/OMS-2的XPS谱. 由图可见, 0.5%PdO/OMS-2和2.5%PdO/OMS-2催化剂Pd  $3d_{5/2}$ 和Pd  $3d_{3/2}$ 的结合能分别为337.6和343.0 eV, 可归属为Pd<sup>2+</sup><sup>[14]</sup>. 2.5%PdO/OMS-2较0.5%PdO/OMS-2中Pd  $3d_{5/2}$ 结合能降低, 说明随PdO负载量的增加, Pd物种的价态降低. 另外, 样品中Mn  $2p_{3/2}$ 和Mn  $2p_{1/2}$ 的结合能分别为642.3和654.2 eV, 可归属为Mn<sup>4+</sup>和Mn<sup>3+</sup>混合价态<sup>[7]</sup>. 负载PdO后催化剂中Mn  $2p$ 结合能没有发生明显变化, 表明PdO与载体之间的相互作用较弱.

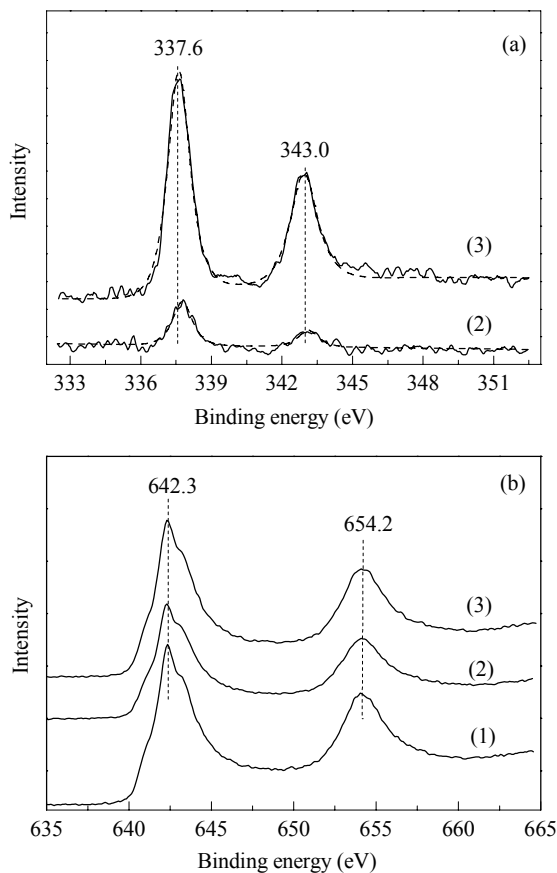


图5 OMS-2和PdO/OMS-2催化剂的XPS谱

Fig. 5. XPS spectra of OMS-2 and PdO/OMS-2 catalysts. (a) Pd  $3d$ ; (b) Mn  $2p$ . (1) OMS-2; (2) 0.5%PdO/OMS-2; (3) 2.5%PdO/OMS-2.

#### 2.4 催化剂的催化活性

图6为OMS-2和PdO/OMS-2催化剂上CO氧化的催化活性. 可以看出, 随着催化剂中PdO负载量的增加, 催化剂的催化活性先上升后下降, 当PdO负载量为2.5%时, 催化剂的活性最高, CO完全转化温

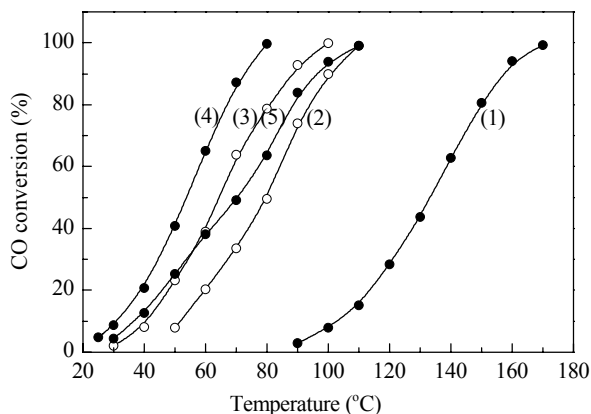


图6 OMS-2和PdO/OMS-2催化剂的CO氧化催化活性

Fig. 6. Activity of OMS-2 and PdO/OMS-2 catalysts for CO oxidation. (1) OMS-2; (2) 0.5%PdO/OMS-2; (3) 1%PdO/OMS-2; (4) 2.5%PdO/OMS-2; (5) 5%PdO/OMS-2.

度为80°C.

CO氧化反应主要受两方面因素的影响: 一是CO在催化剂表面的吸附与活化, 二是氧物种的活泼性. 由图4的CO<sub>2</sub>-TPD结果可知, 相对于OMS-2, PdO/OMS-2催化剂上CO<sub>2</sub>的脱附峰面积有所增大, 脱附温度大大降低, 说明PdO不仅提供了CO的吸附位, 而且与载体中晶格氧发生作用, 使催化剂的活性大大提高; H<sub>2</sub>-TPR结果也进一步表明, PdO的引入使OMS-2中晶格氧的活化程度明显增加, 导致CO氧化反应活性提高. 这与Ag/OMS-2催化剂催化CO氧化反应相一致<sup>[15,16]</sup>, 他们将其归因于Ag-O-Mn中的O物种具有较高的活性.

根据图6中的转化率曲线可计算得到单位质量Pd上的比反应速率, 结果见图7. 可以看出, 比反应速率随着催化剂中PdO负载量的增加先保持不变而

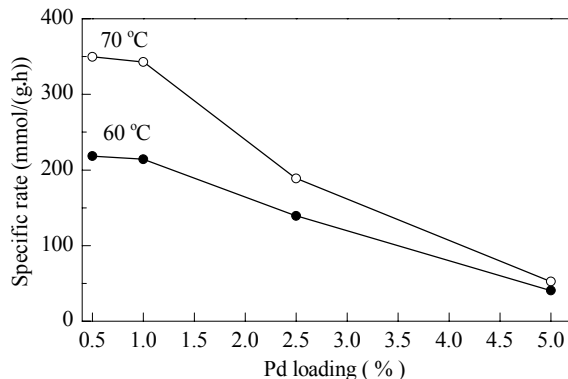


图7 PdO/OMS-2催化剂上CO氧化的比反应速率

Fig. 7. Specific reaction rates of PdO/OMS-2 catalysts for CO oxidation at 60 and 70 °C.

后逐渐下降. 上文表征结果表明, CO 主要吸附在小颗粒的 PdO 上, 而随着 PdO 含量增加, PdO 颗粒发生团聚形成较大颗粒, 故 CO 吸附活性位增加并不明显. 尤其是大颗粒的 PdO 与 OMS-2 之间的相互作用较弱, 影响了 OMS-2 晶格氧的活化<sup>[17]</sup>. 另外, 随着 PdO 含量的增加, 使得 PdO 中 Pd 的价态降低, 也可导致比反应速率下降<sup>[18]</sup>.

### 3 结论

采用浸渍法制备的 PdO/OMS-2 催化剂具有较高 CO 氧化活性, 在 80 °C 能使 CO 完全氧化. 催化剂的 CO 氧化比反应速率随着 PdO 负载量的增加而下降. 当 PdO 负载量  $\leq 1.0\%$  时, PdO 以高分散的形式存在于催化剂表面; 当 PdO 负载量  $> 1.0\%$  时, PdO 则形成较大的颗粒. 小颗粒 PdO 和高价态的 Pd 物种是 CO 氧化的活性中心.

#### 参 考 文 献

- 1 Yuan Y Z, Kozlova A P, Asakura K, Wan H L, Tsai K, Iwasawa Y. *J Catal*, 1997, **170**: 191
- 2 Luo M F, Pu Z Y, He M, Jin J, Jin L Y. *J Mol Catal A*, 2006, **260**: 152
- 3 Faticanti M, Cioffi N, De Rossi S, Ditaranto N, Porta P, Sabbatini L, Bleve-Zacheo T. *Appl Catal B*, 2005, **60**: 73
- 4 DeGuzman R N, Shen Y F, Neth E J, Suib S L, O'Young C L, Levine S, Newsam J M. *Chem Mater*, 1994, **6**: 815
- 5 Luo J, Zhang Q H, Huang A M, Suib S L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **35-36**: 209
- 6 Gandhe A R, Rebello J S, Figueiredo J L, Fernandes J B. *Appl Catal B*, 2007, **72**: 129
- 7 Chen J L, Li J, Li H J, Huang X M, Shen W J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **116**: 586
- 8 胡蓉蓉, 程易, 谢兰英, 王德峥. 催化学报 (Hu R R, Cheng Y, Xie L Y, Wang D Zh. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 463
- 9 Chen X, Shen Y F, Suib S L, O'Young C L. *Chem Mater*, 2002, **14**: 940
- 10 de la Peña O'Shea V A, Álvarez-Galvana M C, Fierro J L G, Arias P L. *Appl Catal B*, 2005, **57**: 191
- 11 Tang X F, Li Y G, Huang X M, Xu Y D, Zhu H Q, Wang J G, Shen W J. *Appl Catal B*, 2006, **62**: 265
- 12 Luo J Y, Meng M, Yao J S, Li X G, Zha Y Q, Wang X T, Zhang T Y. *Appl Catal B*, 2009, **87**: 92
- 13 周仁贤, 徐晓玲, 郑小明. 高等化学学报 (Zhou R X, Xu X L, Zheng X M. *Chem J Chin Univ*), 1996, **17**: 443
- 14 Cimino S, Casaletto M P, Lisi L, Russo G. *Appl Catal A*, 2007, **327**: 238
- 15 Gac W. *Appl Catal B*, 2007, **75**: 107
- 16 Xia G G, Yin Y G, Willis W S, Wang J Y, Suib S L. *J Catal*, 1999, **185**: 91
- 17 Xu R, Wang X, Wang D S, Zhou K B, Li Y D. *J Catal*, 2006, **237**: 426
- 18 Faticanti M, Cioffi N, Rossi S D, Ditaranto N, Porta P, Sabbatini L, Bleve-Zacheo T. *Appl Catal B*, 2005, **60**: 73