



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908016

中图分类号 X511

文献标识码 A

喻成龙, 杨文亭, 夏良海, 等. Mn-Ce 复合氧化物微球的制备及其催化氧化甲苯性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1554-1562.

YU Chenglong, YANG Wenting, XIA Lianghai, et al. Preparation of Mn-Ce composite oxide microspheres and their performance on toluene catalytic oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1554-1562.

## Mn-Ce 复合氧化物微球的制备及其催化氧化甲苯性能

喻成龙<sup>1</sup>, 杨文亭<sup>2</sup>, 夏良海<sup>1</sup>, 吴军良<sup>3</sup>, 毛素华<sup>1</sup>, 胡玲玉<sup>1</sup>, 符冲<sup>1</sup>, 鲁美娟<sup>1,\*</sup>

1. 江西农业大学国土资源与环境学院, 南昌 330045

2. 江西农业大学农学院, 南昌 330045

3. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006

第一作者: 喻成龙 (1988—), 男, 博士, 讲师。研究方向: 大气污染控制等。E-mail: [chenglongyu888@163.com](mailto:chenglongyu888@163.com)

\*通信作者: 鲁美娟 (1983—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 大气污染控制等。E-mail: [lumj2007@126.com](mailto:lumj2007@126.com)

**摘要** 为了开发高效稳定、具有低温活性的降解 VOCs 催化材料, 采用传统水热法制备了一系列不同锰铈比的催化剂 ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$  及  $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ ), 利用 SEM、BET、XRD、 $\text{H}_2$ -TPR、 $\text{O}_2$ -TPD、拉曼光谱等技术对催化剂的物理化学性质进行了表征分析, 同时考察了其对于甲苯的催化氧化活性。结果表明: 通过简单的水热合成法合成出的 Mn-Ce 复合氧化物均为微球, 但 Ce 的加入使得微球催化剂表面的纳米针消失, 变为光滑的微球体; 而不同的催化剂在氧化甲苯时呈现不同的催化氧化性能, 其中  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$  具有最佳的甲苯氧化性能, 这是由于其具有较强的氧化还原性能、较高的化学吸附氧含量及存在 Mn-Ce 固溶体。因此, 通过控制催化剂中 Ce 含量, 可调控催化剂的形貌和物理化学特性, 从而使 Mn-Ce 复合氧化物在甲苯催化氧化中展现出优异的催化性能。研究结果为新型高效降解 VOCs 催化材料的设计和开发提供了新思路。

**关键词** 催化氧化; Mn-Ce 复合氧化物; 甲苯; 固溶体

挥发性有机物 (VOCs) 是导致城市雾霾与光化学污染等大气复合污染的重要前体物, 对人类健康和生态环境产生重大影响, 已经引起了政府和公众的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。因此, 打好蓝天保卫战, VOCs 治理是关键。在众多 VOCs 末端控制技术中, 催化氧化技术因其具有高效性和彻底性等优势引起了学界的极大关注<sup>[4-5]</sup>。催化氧化技术的核心问题是开发出高效稳定且具有低温活性的新型催化剂<sup>[4-6]</sup>。一般而言, 能够催化降解 VOCs 的催化剂有贵金属和过渡金属 2 大类, 其中, 贵金属催化剂具有催化活性高、稳定性差等特点, 此外, 贵金属催化剂因其价格昂贵和易中毒失活使其在工业应用中受到了极大的限制<sup>[5]</sup>。因此, 研究开发低温高效的过渡金属氧化物催化剂成为了目前研究的热点<sup>[4-5, 7]</sup>。

近年来, Mn-Ce 复合氧化物催化剂因具有良好的催化氧化性能受到了研究人员极大的关注<sup>[7-11]</sup>。Mn-Ce 复合氧化物一方面具备  $\text{CeO}_2$  优异的储氧/释氧能力<sup>[12-13]</sup>, 另一方面  $\text{MnO}_x$  具有环保、

收稿日期: 2019-08-03; 录用日期: 2019-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51508245, 31360108, 51808269); 江西省自然科学基金资助项目 (20192BAB213020)

廉价易得且存在多种价态等优点<sup>[14-17]</sup>。然而传统制备工艺合成的 Mn-Ce 催化剂存在颗粒易团聚和形貌不可控等问题,这在一定程度上限制了该类催化剂的改进和应用。本研究通过简单的水热合成法制备了一系列 Mn-Ce 复合氧化物催化剂,有望解决上述提及的问题。

目前研究结果表明,纳米材料在催化过程中具有形貌效应<sup>[15-17]</sup>,将其应用于催化氧化 VOCs 方面也取得了大量的研究成果<sup>[6-7,12]</sup>。纳米材料的催化性能与其形貌特性密切相关。LIAO 等<sup>[7]</sup>通过水热法制备的具有纳米棒形貌的 Mn-Ce 复合氧化物催化剂在反应温度 225 °C 下即可实现甲苯的完全降解。YU 等<sup>[11]</sup>采用溶胶凝胶法制备了一系列  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  和  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂,考察了 Ce 添加量对催化降解性能的影响,结果表明  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2(\text{Ce}/\text{Ti}=0.05)$  催化剂活性最高 ( $T_{90}=180$  °C),高度分散的无定型 Mn 及催化剂表面存在大量活性氧物种是其具有优异低温催化氧化甲苯性能的关键。郑宽等<sup>[18]</sup>通过共沉淀法制备不同 Mn/Ce 比的复合氧化物,发现 Mn-Ce 复合氧化物催化剂的甲苯催化降解性能高于单一  $\text{MnO}_x$  和  $\text{CeO}_2$ 。大多数报道的催化剂均未通过对催化剂形貌进行控制从而调控催化剂的反应活性<sup>[5,18]</sup>。因此,本研究以具有表面纳米针的氧化锰微球为基础,通过在水热前驱液中加入不同含量的 Ce,原位合成出具有一定形貌的 Mn-Ce 复合氧化物,通过 SEM、XRD、 $\text{H}_2$ -TPR、 $\text{O}_2$ -TPD、BET 及拉曼光谱等手段对所合成的复合材料进行表征,并深入研究分析催化剂催化氧化甲苯的构效关系。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 催化剂的制备

将 2.700 g  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  和 13.185 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶解于 60 mL 去离子水中,待完全溶解后,定容至 80 mL,转移到 100 mL 的聚四氟乙烯的反应釜中,80 °C 反应 4 h 后,自然冷却至室温。将所得沉淀物用去离子水洗涤至中性,最后在 80 °C 条件下干燥后保存备用,所制备的样品记为  $\text{MnO}_2$ 。

其他过程与氧化锰微球的制备过程相同,不同之处是,在加入  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  的过程中同时加入不同含量的  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Ce 的摩尔分数为 5%、10%、20% 和 40%)。所制备样品分别记为  $\text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$  和  $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ 。

### 1.2 催化剂活性评价

催化剂的甲苯催化氧化性能的测定在连续流动的固定床反应器中进行<sup>[15-16]</sup>。催化反应器为自制的内径为 8 mm 的 U 型石英管,固体催化剂床层由 0.13 g (40~60 目) 催化剂和 0.52 g 的石英砂组成。采用质量流量器控制气体流量,以甲苯为目标反应物,体积分数为  $550\times 10^{-6}$ ,空气总流量为  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,重时空速 (GHSV) 约为  $92\ 300\text{ mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。由气质联用仪 (7890B-GC, 5977B-MSD, Agilent Technologies) 对甲苯降解前后的尾气进行在线检测。甲苯利用 MS (分析柱为 TG-BOND Q:  $30\text{ mm}\times 0.32\text{ mm}\times 20\ \mu\text{m}$ ) 进行检测。配备的 FID 与镍转化炉连接,用于 CO 和  $\text{CO}_2$  的检测,其分析柱为 5A 分子筛 ( $2\text{ m}\times 2\text{ mm}$ )、Porapak Q ( $1.83\text{ m}\times 1.2\text{ mm}$ ) 和 Porapak Q ( $0.91\text{ m}\times 2\text{ mm}$ )。

### 1.3 材料表征

SEM 结果采用 S-3400N 电子显微镜 (日立, 日本) 对催化材料的形貌进行观察。

XRD 采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (Bruker, 德国) 进行测定 (Cu  $\text{K}\alpha$  射线, 扫描角度为  $5^\circ\sim 90^\circ$ )。

$\text{N}_2$  吸附-脱附采用日本 BEL 公司的 BELSORP-mini II analyzer 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪测定催化剂的比表面积和孔结构参数。测试时,取 110 mg 样品,在 120 °C 下脱气 4 h,脱气完毕后,以  $\text{N}_2$  为吸附质,于 -196 °C 下进行测定。采用 BET 方法计算样品的比表面积<sup>[15-16]</sup>,而样品的孔容和孔径采用 BJH 法。

$\text{H}_2$ -TPR 在 FINESORB-3010 (浙江泛泰仪器有限公司) 全自动物理化学分析仪上进行。将 100 mg

催化剂置于U型管中,以高纯Ar为载气( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,维持 $30\text{ min}$ 。然后降到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,将气路切换为 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ 。等基线稳定后,从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程序升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温的速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在升温过程中,利用TCD检测器对耗氢量<sup>[15-16]</sup>进行检测。 $\text{O}_2$ -TPD的测定也是在FINESORB-3010全自动物理化学分析仪上进行的。将 $100\text{ mg}$ 催化剂置于U型管中,以高纯Ar( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )为载气, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加热 $30\text{ min}$ 。降温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,将气路切换为 $10\%\text{ O}_2/\text{Ar}$ ( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),吸附 $60\text{ min}$ 。然后再把气路切换为高纯Ar,基线稳定后,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温过程中氧的脱附量利用TCD检测器<sup>[15-16]</sup>进行检测。

拉曼光谱分析(Raman)在法国HJY公司LabRAM Aramis拉曼光谱仪上进行,主要技术参数如下: $532\text{ nm}$ 激光波长,扫描范围为 $100\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ ,样品每次扫描采集时间为 $60\text{ s}$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Mn-Ce复合氧化物的可控制备

通过水热反应制备了一系列不同锰铈比例的氧化物催化剂,SEM结果如图1所示。在 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂条件下,合成的 $\text{MnO}_2$ 呈现出表面为纳米针的海胆状微球结构,其直径为 $4.0\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 。而在海胆状 $\text{MnO}_2$ 微球制备的基础上,掺入一定比例的铈制备Mn-Ce复合氧化物,SEM结果如图1(b)~图1(e)所示。当Ce掺杂量为5%时,形成的复合材料的形貌仍为海胆状微球结构,其微球颗粒粒径较纯的 $\text{MnO}_2$ 有所增加( $7.0\sim 8.5\text{ }\mu\text{m}$ )。但随着Ce掺杂量的增加,产物微球表面的针状结构逐渐消失,变为表面光滑的微球,其颗粒粒径呈现下降趋势。在含量为10%时,微球直径为 $4.0\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ ,且在微球的周围出现了较多无固定形态的物质(图1(c))。当含量增加到20%时,粒径进一步降低,约为 $3.59\text{ }\mu\text{m}$ (图1(d))。在含量为40%时,微球的粒径进一步降低至 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右(图1(e))。但随着Ce含量的增加,微球的周围也生成了越来越多的表面碎片。在水热反应过程中,通过对生成物产率的观察,发现随着Ce含量的增加,生成产物的量逐步减少,当不添加Mn时,利用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行水热反应,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 $4\text{ h}$ 后,只

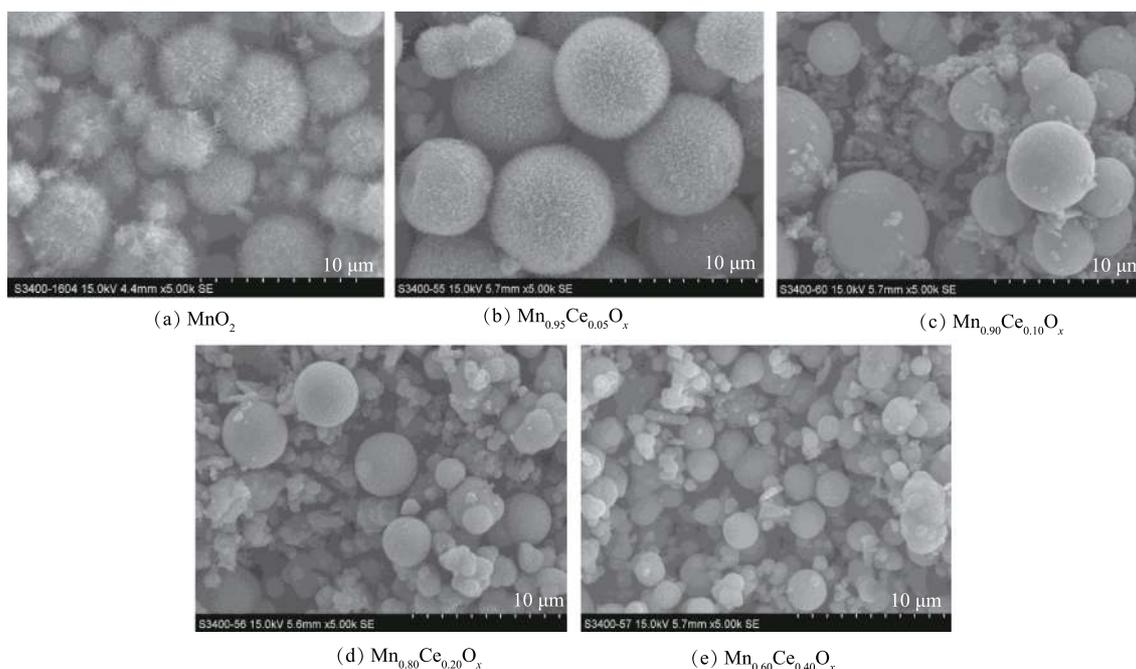


图1 不同Mn-Ce复合氧化物微球的SEM图

Fig. 1 SEM images of different Mn-Ce composite oxide microspheres

有很少量淡黄色的物质生成, 推测为  $\text{CeO}_2$ , 但产量极低, 所以该方法不适合进行  $\text{CeO}_2$  纳米材料的合成。

不同 Mn-Ce 复合氧化物的 XRD 谱图如图 2 所示。 $\text{MnO}_2$  微球催化剂 XRD 谱图中在  $2\theta=37.0^\circ$ 、 $42.0^\circ$ 、 $56.7^\circ$  处出现的特征衍射峰归属于  $\gamma\text{-MnO}_2$  (PDF#14-0644)<sup>[19]</sup>。但在所合成的含 Ce 微球催化剂 XRD 谱图中, 除  $37.0^\circ$  处的峰没有变化外, 其他对应的  $\gamma\text{-MnO}_2$  特征峰均存在消失的现象, 且没有观察到明显的  $\text{CeO}_2$  的峰。这是因为在 Ce 的含量很低时 (小于 50%), 在复合氧化物中仍以  $\text{MnO}_x$  为主, 因而无法探测到  $\text{CeO}_2$  的衍射峰, 这之前研究报道的  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂所得出的结论<sup>[7]</sup> 相似。

结合 SEM 结果可知, 在加入 Ce 以后, 在微球的周围出现了大量的颗粒物, 说明 Ce 的加入会对催化剂的形貌产生较大的影响。但从 XRD 的结果可看出, 这些小的颗粒物可能是一些无定型的 Mn-Ce 复合氧化物。随着 Ce 含量的增加,  $2\theta=42.0^\circ$ 、 $56.7^\circ$  处的衍射峰的强度降低, 说明  $\text{MnO}_2$  的结晶度随着 Ce 含量的增加而下降。

## 2.2 Mn-Ce 复合氧化物催化剂催化氧化甲苯性能

不同 Mn-Ce 比例的复合氧化物催化降解甲苯的性能如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 所制备的纯  $\text{MnO}_2$  微球对甲苯的降解率随着反应温度上升呈现先降低后升高的趋势。在  $150^\circ\text{C}$  时, 降解率达到 76.4%; 但当温度升高至  $175^\circ\text{C}$  时, 却降低为 65.3%。随着温度的进一步升高, 降解率又开始增加, 在  $200^\circ\text{C}$  时, 达到了 89.8%, 在  $225^\circ\text{C}$  达到完全转化。这可能是由于  $\text{MnO}_2$  催化剂在低温区对甲苯主要为吸附作用, 当吸附未达到饱和时, 表现为甲苯的出口浓度在下降, 因而甲苯的转化率偏高; 当这个吸附作用达到饱和时, 甲苯的出口浓度达到最低, 随着反应温度的升高, 吸附在催化剂表面的反应物逐渐脱附, 甲苯的出口浓度增大, 其降解率下降; 当达到一定温度时, 催化剂对甲苯的催化反应作用占主导地位, 这种作用反应迅速, 对甲苯的降解程度大, 表现为甲苯的出口浓度迅速下降, 因而甲苯的转化率急剧升高<sup>[7, 20]</sup>。LIAO 等<sup>[7]</sup> 和廖银念等<sup>[20]</sup> 的研究也出现了类似的实验现象。

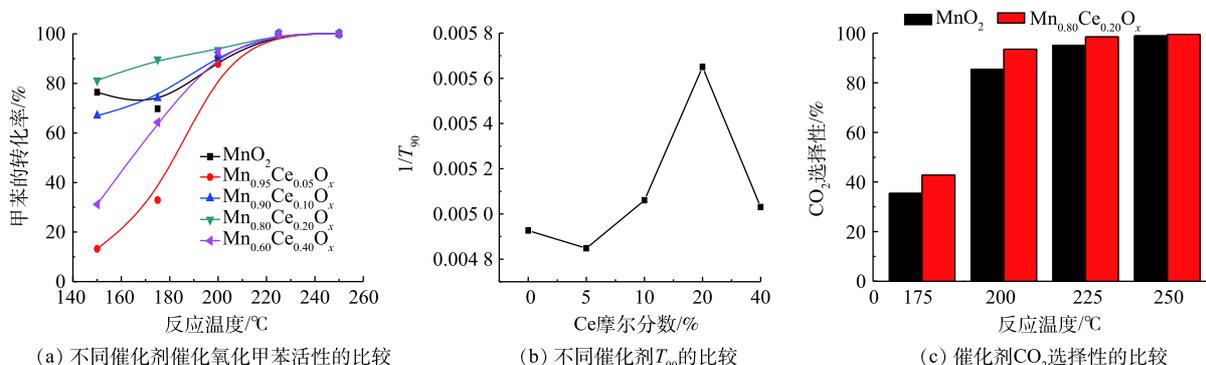


图 3 不同 Mn-Ce 复合氧化物微球对甲苯催化降解性能

Fig. 3 Catalytic performance of the different Mn-Ce composite oxide microspheres catalysts on toluene oxidation

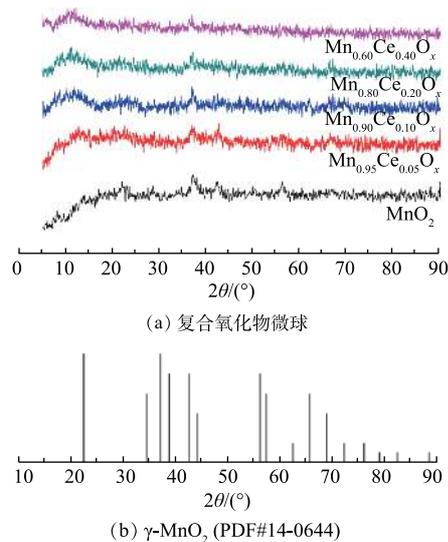


图 2 不同 Mn-Ce 复合氧化物微球的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of different Mn-Ce composite oxide microspheres

当加入不同含量的Ce后,所形成的Mn-Ce复合氧化物对甲苯的降解率都随着温度的升高而升高,达到完全转化时的温度均为225℃,但含Ce的催化剂在催化降解甲苯时未出现甲苯脱附现象。在较低的反应温度区域(<200℃),不同的Ce含量的催化剂对甲苯的降解性能具有明显差异,随催化剂中Ce含量的增加呈现先降低后升高再降低的趋势,活性顺序为 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ 。已有研究<sup>[15-16,20]</sup>用 $T_{90}$ (甲苯转化90%所需的温度)来表示催化剂的活性, $T_{90}$ 越低,表明催化剂的活性越高。为了更直观反映不同Mn-Ce比例的复合氧化物和催化活性的关系,本研究采用插值法估算了各催化剂降解甲苯转化率达90%时所需温度( $T_{90}$ ),利用 $1/T_{90}$ 来表示催化剂的活性,结果如图3(b)所示。结果发现, $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂 $T_{90}$ 值最低,表明该催化剂具有最佳的低温催化氧化甲苯活性。此外,纯 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂在催化氧化甲苯过程中对 $\text{CO}_2$ 的选择性存在一定的差异(图3(c)), $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂的 $\text{CO}_2$ 选择性略优于纯 $\text{MnO}_2$ 催化剂,且在反应温度200℃后, $\text{CO}_2$ 生成率高于93.5%,由此说明, $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂实现完全甲苯催化氧化时,甲苯几乎都转化为 $\text{CO}_2$ 。

### 2.3 催化剂的表征

不同Mn-Ce复合氧化物催化剂的比表面积、孔容、孔径的结果见表1。由表1可知:单一 $\text{MnO}_2$ 和Mn-Ce复合氧化催化剂的比表面积随着Ce的含量的增加,出现先减少后增加最后再减少的趋势;比表面积最大和最小的分别为 $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x$ ( $162.29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )和 $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ ( $68.07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ );催化剂的孔容最大和最小的分别为 $\text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ ( $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )和 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ ( $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );而催化剂的最大和最小的平均孔径分别为 $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ ( $17.57 \text{ nm}$ )和 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ ( $5.48 \text{ nm}$ )。由于甲苯催化氧化性能最优的为 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂,在所有合成的催化剂中,其具有最小的孔容和平均孔径,且具有适中的比表面积,这说明比表面积等物理性质并不是催化剂在低温催化氧化甲苯反应中起主导作用的影响因素。此外,由图3可知, $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂的低温催化氧化活性略优于 $\text{MnO}_2$ 催化剂,但具有少量Ce的 $\text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ 催化剂的活性却明显低于比表面积接近的 $\text{MnO}_2$ 催化剂,这可能是由于比表面积等物理性质并不是催化剂在低温催化氧化甲苯反应中起主导作用的因素,催化剂的低温催化氧化甲苯关键因素是催化剂的氧化还原性能和反应过程中的活性氧物种<sup>[15]</sup>。

$\text{H}_2$ -TPR可以反映催化剂的氧化还原性能,其中氧物种伴随变价金属氧化还原循环与催化氧化反应密切相关<sup>[9,15,20]</sup>。不同比例的Mn-Ce复合氧化物催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR结果如图4所示。可以看出,纯的 $\text{MnO}_2$ 在246.4℃和290.4℃出现了2个还原峰,分别归属为 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 的还原,大约在400℃的还原峰归属为 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原峰<sup>[21-22]</sup>。据报道<sup>[7,18]</sup>, $\text{CeO}_2$ 向 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 的还原出现在380~450℃,

表1 不同Mn-Ce复合氧化物微球催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 BET surface areas, pore volumes and pore diameters of different Mn-Ce composite oxide microspheres catalysts

催化剂	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
$\text{MnO}_2$	77.97	0.29	14.91
$\text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$	74.62	0.33	8.19
$\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x$	162.29	0.26	6.48
$\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$	109.54	0.15	5.48
$\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$	68.07	0.30	17.57

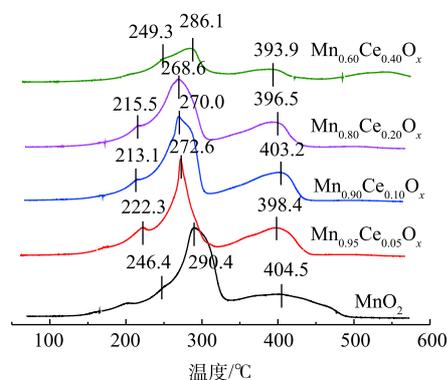


图4 不同Mn-Ce复合氧化物微球催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR谱图

Fig. 4  $\text{H}_2$ -TPR profiles of different Mn-Ce composite oxide microspheres catalysts

而高于 650 °C 才可能出现体相氧化铈的还原。深入分析 Mn-Ce 氧化物催化剂的 TPR 谱图可知, 由于催化剂中 Ce 含量少, 没有出现新的还原峰, 说明在催化剂中 Ce 的还原峰面积比较小, 极有可能被  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  的还原峰所掩盖, 但随着 Ce 含量的增加,  $\text{MnO}_x$  的还原温度向低温偏移。一般而言, 催化剂还原峰中心所对应的温度越低, 说明催化剂的氧化性越强<sup>[23-25]</sup>, 因此, 催化剂的氧化性能依次为  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x > \text{MnO}_2 > \text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ 。结合各催化剂催化氧化甲苯活性的结果, 可以看出, 催化剂的氧化还原性能与其在低温区催化氧化甲苯的性能存在一定的相关性, 也间接说明催化氧化还原能力是影响催化剂催化氧化甲苯性能的重要指标。

$\text{O}_2$ -TPD 可对催化剂表面的氧空位以及物种存在状况<sup>[6, 7, 15, 26]</sup>进行测定。不同 Mn-Ce 复合氧化物的  $\text{O}_2$ -TPD 的结果如图 5 所示。其中在 80 °C、300~400 °C 和大于 500 °C 出现的氧脱附峰可分别归属于弱的分子吸附氧 ( $\text{O}_2$ )、化学吸附氧 ( $\text{O}^-$ ) 和晶格氧  $\text{O}^{2-}$  的脱附峰<sup>[6, 7, 15]</sup>。如图 5 所示, 不同比例的 Mn-Ce 复合氧化物催化剂在 300~400 °C 的氧脱附峰峰面积大小依次为  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x \gg \text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ 。这与催化氧化甲苯的活性评价结果一致, 表明化学吸附氧的含量是低温催化氧化甲苯性能的重要因子。此外, 含 Ce 微球催化剂的低温催化氧化甲苯的活性存在差异主要包括 2 个原因: 1) 催化剂还原峰中心所对应的温度越低, 说明催化剂的氧化性越强, 因此, 催化剂的氧化性能依次为  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x > \text{MnO}_2 > \text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ , 结合活性评价的结果, 可以看出, 催化剂的氧化还原性能与其在低温区间催化氧化甲苯的性能存在一定的相关性; 2) 催化剂的氧化还原性能接近 ( $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x$  和  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ ), 而低温区催化氧化甲苯的性能存在差异, 这是由于不同比例的 Mn-Ce 复合氧化物催化剂在 300~400 °C 的氧脱附峰峰面积大小依次为  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x \gg \text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x > \text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$ 。这与催化氧化甲苯的活性评价结果一致, 表明化学吸附氧的含量是低温催化氧化甲苯性能的重要因子, 这些化学吸附氧物种对于完成催化氧化循环起着关键作用。

图 6 是不同 Mn-Ce 复合氧化物微球催化剂的拉曼光谱图。其中纯  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn-CeO}_x$  催化剂中都出现了 500~700  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰, 该峰被认为是  $\text{MnO}_2$  中  $[\text{MnO}_6]$  八面体的伸缩振动, 且纯  $\text{MnO}_2$  所对应的特征峰正好与  $\gamma\text{-MnO}_2$  的特征峰完全吻合<sup>[27]</sup>, 这一表征结果也更好地验证了前面的 XRD 结论。值得注意的是, 与纯  $\text{MnO}_2$  所对应的特征峰相比,  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$  催化剂所对应的 2 个特征峰 (509  $\text{cm}^{-1}$  和 563  $\text{cm}^{-1}$ ) 及  $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$  催化剂所对应的 1 个特征峰 (554  $\text{cm}^{-1}$ ) 都明显向低波数偏移, 表明  $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$  和  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$  催化剂中都可能存在 Mn-Ce 固溶体, 这与文献报道的结论<sup>[28]</sup>相符。而具有较低 Ce 含量的  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_x$  和  $\text{Mn}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x$  所对

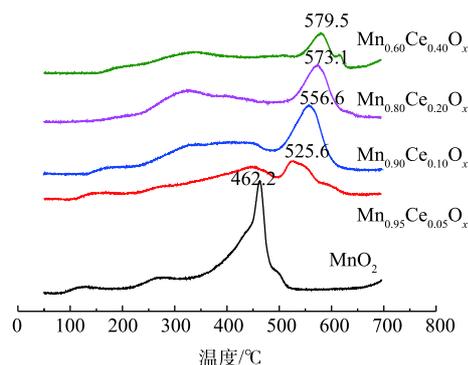


图 5 不同 Mn-Ce 复合氧化物微球催化剂的  $\text{O}_2$ -TPD 谱图

Fig. 5  $\text{O}_2$ -TPD profiles of different Mn-Ce composite oxide microspheres catalysts

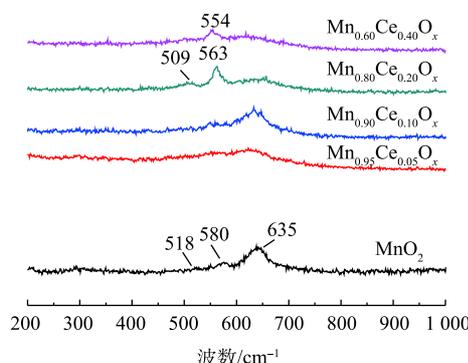


图 6 不同 Mn-Ce 复合氧化物微球催化剂的拉曼光谱图  
Fig. 6 Raman spectra of different Mn-Ce composite oxide microspheres catalysts

应的特征峰并没有出现明显偏移现象,这说明当Ce掺杂量较低时,Mn-Ce催化剂中未形成固体。正由于 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂中形成了固溶体,使催化剂具有更优异的储氧能力,这与 $\text{O}_2$ -TPD分析得出的该催化剂具有最高含量的化学吸附氧的结果(图5)相符。因此,Mn-Ce催化剂中存在固溶体也是其具有优异催化氧化甲苯性能的关键原因之一。值得一提的是, $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ 催化剂中虽然也存在固溶体,但 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂具有比 $\text{Mn}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}_x$ 催化剂更强的氧化还原性能和更高的化学吸附氧的含量,故 $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂呈现更优异的低温催化氧化甲苯性能。

### 3 结论

1) 采用简单的水热法成功合成出了Mn-Ce氧化物微球,且铈摩尔含量占5%、10%和20%的产物结晶都比较完整,而铈摩尔含量为20%时,其形貌为较光滑的微球,结晶较完整,颗粒尺寸较小。 $\text{MnO}_2$ 微球催化剂中存在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的特征峰,而随着Ce的加入,催化剂的结晶度有所下降。

2)  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂呈现最佳的催化氧化甲苯性能,较强的氧化还原性能和较高的化学吸附氧的含量是其具有优异的低温催化氧化甲苯性能的重要原因。

3)  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}_x$ 催化剂中存在Mn-Ce固溶体,这也是其具有最佳催化氧化甲苯性能的关键原因之一。

### 参考文献

- [1] 王倩,陈长虹,王红丽,等.上海市秋季大气VOCs对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J].环境科学,2013,34(2): 424-433.
- [2] 陆克定,张远航,苏杭,等.珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J].中国科学(化学),2010,40(4): 407-420.
- [3] 马永亮,谭吉华,贺克斌,等.佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征[J].环境科学,2011,32(12): 3549-3554.
- [4] LI W B, CHU W B, ZHUANG M, et al. Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions[J]. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 205-209.
- [5] HUANG H B, XU Y, FENG Q Y, et al. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. *Catalysis Science Technology*, 2015, 5: 2649-2669.
- [6] 鲁美娟,杨文亭,喻成龙,等.等离子体协同催化降解VOCs过程中 $\text{O}_3$ 的作用机理[J].化工进展,2018,37(7): 2649-2654.
- [7] LIAO Y N, FU M L, CHEN L M, et al. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides[J]. *Catalysis Today*, 2013, 93-95: 205-209.
- [8] SAQER S M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E, et al. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(3/4): 275-286.
- [9] TANG X F, LI Y G, HUANG X M, et al.  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(3/4): 265-273.
- [10] DAI Y, WANG X Y, DAI Q G, et al. Effect of Ce and La on the structure and activity of  $\text{MnO}_x$  catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112: 141-149.
- [11] YU D Q, LIU Y, WU Z B, et al. Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  prepared

- by sol-gel method[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(8): 788-791.
- [12] WU X D, LIU S, WENG D W, et al. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/2/3): 283-290.
- [13] TIKHOMIROV K, KRÖCHER O, ELSENER M, et al. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64(1/2/3): 72-78.
- [14] SANTOS V P, PEREIRA M F R. The role of lattice oxygen on the activity manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 353-363.
- [15] PENG R S, SUN X B, LI S J, et al. Shape effect of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts on the catalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 306: 1234-1246.
- [16] LIAO Y N, XUAN Z, PENG R S, et al. Catalytic properties of manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 20-28.
- [17] LI Y, LI Y P, WANG P F, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over MnFeO<sub>x</sub> nanorods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 213-222.
- [18] 郑宽, 付名利, 吴军良, 等. 氧化甲苯的MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>催化剂表面活性物种研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(2): 2885-2891.
- [19] YUAN A B, WANG X L, WANG Y Q, et al. Textural and capacitive characteristics of MnO<sub>2</sub> nanocrystals derived from a novel solid-reaction route[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(3): 1021-1026.
- [20] 廖银念, 张璇, 牛文浩, 等. 不同形貌氧化锰催化降解甲苯的性能研究[J]. *环境工程*, 2018, 36(1): 62-66.
- [21] YU C L, DONG L F, CHEN F, et al. Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/SAPO-34 prepared by two different methods: A comparative study[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(8): 1030-1042.
- [22] WANG L S, HUANG B C, SU Y X, et al. Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic activity and characterization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 232-241.
- [23] HE C, YU Y K, YUE L, et al. Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO<sub>x</sub> catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 155-166.
- [24] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 4034-4041.
- [25] CHEN Y X, HUANG Z W, ZHOU M J, et al. Single silver adatoms on nanostructured manganese oxide surfaces: Boosting oxygen activation for benzene abatement[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 2304-2311.
- [26] HE C, CHENG J, ZHANG X, 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.

- [27] JULIEN C, MASSOT M, RANGAN S, et al. Study of structural defects in g-MnO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, 33: 223-228.
- [28] HE H, LIN X T, LI S J, et al. The key surface species and oxygen vacancies in MnO<sub>x</sub>(0.4)-CeO<sub>2</sub> toward repeated soot oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233: 134-142.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Preparation of Mn-Ce composite oxide microspheres and their performance on toluene catalytic oxidation

YU Chenglong<sup>1</sup>, YANG Wenting<sup>2</sup>, XIA Lianghai<sup>1</sup>, WU Junliang<sup>3</sup>, MAO Suhua<sup>1</sup>, HU Lingyu<sup>1</sup>, FU Chong<sup>1</sup>, LU Meijuan<sup>1,\*</sup>

1. School of Land Resource and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China

2. School of Agricultural Sciences, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China

3. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

\*Corresponding author, E-mail: lumj2007@126.com

**Abstract** In order to develop high-efficient, stable and low temperature active catalytic materials for VOCs degradation, a series of Mn-Ce catalysts with various Mn/Ce mole ratios (MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>O<sub>x</sub>, Mn<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>x</sub>, Mn<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.20</sub>O<sub>x</sub> & Mn<sub>0.60</sub>Ce<sub>0.40</sub>O<sub>x</sub>) were prepared by a traditional hydrothermal synthesis method. The physicochemical properties of these catalysts were characterized and analyzed by SEM, BET, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD and Raman spectroscopy, and their catalytic oxidation of toluene was investigated. The results indicated that Mn-Ce composite oxides prepared by simple hydrothermal synthesis method were microspheres, while Ce addition caused the disappearance of the nano-needle borne on the catalyst surfaces and the formation of smooth microspheres. The catalysts with various Mn/Ce mole ratios exhibited different catalytic activity for toluene oxidation, of which Mn<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.20</sub>O<sub>x</sub> had the best performance, this was ascribed to its strong redox properties, high chemisorbed-oxygen content and the existence of Mn-Ce solid solution. Thus, the morphology and physicochemical properties of the catalysts could be regulated by controlling the Ce content, which enabled these Mn-Ce composite oxides to exhibit excellent catalytic performance in toluene oxidation. This study provided a new idea for the design and development of novel VOCs catalytic materials with high efficiency.

**Keywords** catalytic oxidation; Mn-Ce composite oxides; toluene; solid solution