

MnO_δ催化剂的制备及对柴油机尾气 炭烟颗粒燃烧的催化性能

周生冉¹, 彭超¹, 高思宇¹, 于迪², 张春雷², 王澜懿¹,
范晓强¹, 于学华¹, 赵震^{1,2}

(1. 沈阳师范大学化学化工学院能源与环境催化研究所, 沈阳 110034;

2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要 基于氧化锰(MnO_x)催化剂优异的氧化还原性能, 采用水热法制备了一系列具有层状结构的MnO_δ催化剂, 并对其物化性能进行了表征. 研究了水热反应温度、煅烧温度以及原料组成对催化剂晶体结构、形貌和氧化还原性能的影响, 并将MnO_δ催化剂应用于柴油机尾气炭烟颗粒的催化燃烧. 结果表明, 当水热反应时间为12 h, 煅烧温度为550 °C, 反应原料中KOH和K₂CO₃同时存在时, 所制备的MnO_{δ-t₁₂}催化剂具有最佳的催化燃烧炭烟颗粒的活性, T₁₀, T₅₀和T₉₀值分别为274, 321和354 °C.

关键词 氧化锰; 催化剂; 水热法; 炭烟颗粒

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230447

Preparation of MnO_δ Catalysts and Their Catalytic Performance for Combustion of Diesel Exhaust Soot Particles

ZHOU Shengran¹, PENG Chao¹, GAO Siyu¹, YU Di², ZHANG Chunlei²,
WANG Lanyi¹, FAN Xiaoqiang¹, YU Xuehua^{1*}, ZHAO Zhen^{1,2*}

(1. Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract Based on the excellent redox performance of manganese oxide (MnO_x) catalysts, a series of layered MnO_δ catalysts were prepared by hydrothermal method in this paper. The physicochemical properties of as-prepared catalysts were characterized by XRD, Raman, SEM, TEM, N₂ adsorption-desorption, H₂-TPR, O₂-TPD and so on. The effects of hydrothermal reaction temperature, calcination temperature, and raw material composition on the crystal structure, morphology, and redox performance of the catalyst were studied. In addition, the as-prepared catalysts were applied in catalytic combustion of diesel exhaust soot particles. The results showed that the MnO_{δ-t₁₂} catalyst exhibits the best catalytic activity when the hydrothermal reaction time was 12 h, the calcination temperature

收稿日期: 2023-10-21. 网络首发日期: 2023-12-15.

联系人简介: 于学华, 男, 博士, 教授, 主要从事机动车尾气催化净化方面的研究. E-mail: yuxuehua1986@163.com

赵震, 男, 博士, 教授, 主要从事能源与环境催化方面的研究. E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22072095, 22372107, U1908204)、国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFB3506200, 2022YFB3504100)、辽宁省优秀青年基金(批准号: 2022-YQ-020)、辽宁省兴辽英才青年拔尖人才计划项目(批准号: XLYC2203007)和沈阳市科技计划项目(批准号: 22-322-3-28)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22072095, 22372107, U1908204), the National Key Research and Development Program of China(Nos. 2022YFB3506200, 2022YFB3504100), the Excellent Youth Science Foundation of Liaoning Province, China (No. 2022-YQ-20), the Liaoning Xingliao Talented Youth Top Talent Program, China(No. XLYC2203007) and the Shenyang Science and Technology Planning Project, China(No. 22-322-3-28).

was 550 °C, and the presence of KOH and K₂CO₃ in the raw materials. The corresponding temperature values of T_{10} , T_{50} and T_{90} for soot combustion are 274, 321 and 354 °C, respectively.

Keywords Manganese oxide; Catalyst; Hydrothermal method; Soot particles

现代社会中柴油发动机被认为是高效耐用的内燃机, 目前已经在中、重型机动车以及大型机械(如船舶、起重机等)领域得到了广泛应用^[1,2]. 但柴油机的大规模应用也带来了与之相关的环境污染问题. 柴油机尾气炭烟颗粒的排放, 是造成城市大气中PM_{2.5}的主要来源. 除了对环境产生严重的污染, 炭烟颗粒还能够吸附一些有毒物质, 通过呼吸系统进入体内, 引起或加重哮喘、支气管炎和肺癌等疾病, 对人类生命健康造成严重危害^[3,4].

目前, 去除炭烟颗粒的技术按照从源头上改善燃油质量、从尾气污染物的生成机理出发降低产生的可能性以及将产生后的污染物进行去除, 可以大致分为3种: 改进柴油机燃油品质技术^[5-7]、优化柴油发动机技术^[8,9]和柴油机尾气排放后处理技术^[10,11]. 其中, 改善燃油品质和优化柴油发动机燃烧技术属于机内净化, 柴油机尾气排放后处理技术属于机外净化. 由于机内净化技术无法满足日益严格的排放要求, 因此, 尾气排放后处理技术成为消除柴油机尾气炭烟颗粒不可或缺的技术, 而该技术的核心是高效催化剂的研发^[12].

目前, 研究人员开发了多种催化剂应用于柴油机尾气炭烟颗粒的催化净化, 主要包括贵金属催化剂、碱金属催化剂、稀土金属氧化物催化剂和过渡金属氧化物催化剂等. 贵金属催化剂虽然具有耐高温、抗氧化和催化活性高等优点, 但因价格昂贵、资源有限、抗中毒能力差, 在实际应用中存在一定的不足^[13,14]. 碱金属催化剂具有导热性能好、表面流动性强等优点, 但碱金属熔沸点低、高温容易流失^[15]. 稀土催化剂经济性高、使用寿命长, 作为催化剂的活性组分有着良好的抗中毒能力, 但该催化剂的稳定性和低温活性还有待提高^[16]. 过渡金属氧化物催化剂具有价格低廉、熔沸点高、稳定性好、机械强度高优点, 使其成为具有应用前景的催化剂体系^[17]. 在众多过渡金属氧化物中, 锰基氧化物催化剂因其优异的氧化还原性能被广泛应用于催化燃烧炭烟反应的研究中^[18].

根据八面体MnO₆单元的连接方式, MnO_x可以形成不同的晶型(α , β , γ , ε , λ 和 δ -MnO₂^[19,20]). 其中, δ -MnO₂是由[MnO₆]八面体在二维空间中共边连接而形成的层状结构, 层间间距为0.7 nm. 值得注意的是, 具有层状结构的锰氧化物的形成通常是通过模板反应进行, 层间空间中存在水分子和钾离子. 而MnO₂中的钾是一个优异的电子供体, 有利于O₂和H₂O的吸附, 并通过创建混合 d - sp 轨道来促进氧的活化, 从而导致在其表面含有比其它晶型MnO₂更丰富的活性氧物种, 这些活性氧物种在多相催化反应过程中起着重要的作用^[21,22]. 因此, 将 δ -MnO₂作为催化剂应用到大气污染物治理领域具有很大的潜力. Zhang等^[23]用水热法制备了 α -、 β -、 γ -和 δ -MnO₂催化剂, 并在低温下对甲醛(HCHO)进行了催化氧化. 研究发现, 不同晶体结构的MnO₂催化剂活性之间存在显著的差异. δ -MnO₂催化剂在4种催化剂中表现出最好的活性, 在80 °C时几乎完全转化了甲醛, 而 α -、 β -和 γ -型MnO₂分别在125, 200和150 °C时获得了100%的甲醛转化率. 他们认为 δ -MnO₂由于其丰富的表面晶格氧物种和层状结构增强了HCHO的吸附和解吸从而最具活性. Liang等^[24]采用水热法合成不同晶型的MnO₂纳米棒, 并评价了它们对CO氧化的催化性能, 同时考察了相结构对MnO₂纳米棒活性的影响. 结果发现, δ -MnO₂催化剂持续氧化CO的能力显著优于 γ -MnO₂和 β -MnO₂催化剂. Cheng等^[25]利用水热法合成了3种不同形貌的 α -Mn₂O₃催化剂, 并将其用于柴油机尾气炭烟颗粒消除反应过程中. 结果显示, 3种不同形貌的 α -Mn₂O₃催化剂的炭烟催化活性顺序为 α -Mn₂O₃(立方体)> α -Mn₂O₃(截尾八面体)> α -Mn₂O₃(八面体). 他们认为, 在 α -Mn₂O₃催化剂中, (001)晶面具有良好的低温还原性、丰富的表面活性氧物质、对O₂和NO分子具有良好的催化活性, 从而促进了炭烟颗粒的催化氧化. 而3种不同形貌的 α -Mn₂O₃催化剂, 是由于对(001)晶面的暴露程度不同, 从而导致3种催化剂表现出不同的炭烟催化活性. 本课题组^[26]以KMnO₄和葡萄糖为原料, 合成出了水钠锰矿型K₂Mn₄O₈(K-OL-1)和隐钾锰矿型K_{2-x}Mn₈O₁₆(K-OMS-2)两种掺钾的锰氧化物催化剂. 研究结果表明, 制备的两种催化剂均表现出优异的炭烟燃烧催化性能. 该研究内容揭示了层间廊道物种(K⁺, H₂O)在炭烟燃烧中催化活性中的重要作用, 同时, 水钠锰矿型K₂Mn₄O₈催化

剂成本低、催化性能好、合成方法简单的特点均使其具有很大的工业应用潜力。

本文采用水热法制备了一系列具有层状结构的 MnO_δ 催化剂,研究了水热反应温度、煅烧温度以及原料组成对催化剂晶体结构、形貌和氧化还原性能的影响.将 MnO_δ 催化剂应用于炭烟颗粒的催化燃烧,研究了催化剂结构与催化活性的关系.研究结果对于设计和开发新型层状锰基氧化物催化剂及其催化净化柴油机尾气炭烟颗粒的研究具有重要指导意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高锰酸钾 (KMnO_4)、50%(质量分数)硝酸锰溶液、碳酸钾和氢氧化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

HPWF-61型催化燃烧炭烟颗粒评价装置,南京皓而普分析设备有限公司;SPB-3型全自动空气源,北京中惠普分析技术研究所;Nicolet IS10型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),南京皓而普分析设备有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 首先,将 2.37 g KMnO_4 溶解于 50 mL 去离子水,室温搅拌 10 min 形成均匀 A 溶液.随后将一定量 50% 的硝酸锰溶液稀释至 50 mL 形成均匀 B 溶液.将 B 溶液缓慢加入 A 溶液中均匀混合,之后缓慢地依次加入 K_2CO_3 和 KOH 水溶液.随后,转移至水浴中,在 30 °C 下加热,搅拌 30 min 形成均匀混合溶液.随后,将所得溶液转移至容积为 150 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,密封后放入鼓风干燥箱中进行水热反应.反应结束后冷却至室温,用去离子水洗涤,于 80 °C 干燥过夜.最后将样品进行煅烧,煅烧时间为 4 h,升温速率为 5 °C/min,即得到催化剂.通过改变水热反应时间、原料的组成以及煅烧温度制备一系列催化剂,催化剂的原料用量及反应条件列于表 1.

Table 1 Expression ways and recipes of raw materials for the preparation of MnO_δ catalysts

Catalyst	$m_{\text{KMnO}_4}/\text{g}$	$m_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}^*/\text{g}$	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}/\text{g}$	m_{KOH}/g	Hydrothermal time/h	Calcination temperature/°C
$\text{MnO}_\delta\text{-t}_6$	2.37	3.58	0.75	2.50	6	550
$\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$	2.37	3.58	0.75	2.50	12	550
$\text{MnO}_\delta\text{-t}_{18}$	2.37	3.58	0.75	2.50	18	550
$\text{MnO}_\delta\text{-t}_{24}$	2.37	3.58	0.75	2.50	24	550
$\text{MnO}_\delta\text{-t}_{48}$	2.37	3.58	0.75	2.50	48	550
$\text{MnO}_\delta\text{-no all}$	2.37	3.58	0	0	12	550
$\text{MnO}_\delta\text{-only K}_2\text{CO}_3$	2.37	3.58	0.75	0	12	550
$\text{MnO}_\delta\text{-only KOH}$	2.37	3.58	0	2.50	12	550
$\text{MnO}_\delta\text{-T}_{450}$	2.37	3.58	0.75	2.50	12	450
$\text{MnO}_\delta\text{-T}_{650}$	2.37	3.58	0.75	2.50	12	650
$\text{MnO}_\delta\text{-T}_{750}$	2.37	3.58	0.75	2.50	12	750
$\text{MnO}_\delta\text{-T}_{850}$	2.37	3.58	0.75	2.50	12	850

* 50%(mass fraction) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution.

1.2.2 表征 采用日本理学公司 X 射线衍射仪(XRD)鉴定样品的晶相,入射光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管电压和管电流值分别保持在 40 kV 和 40 mA,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$,步长 0.02° .采用美国麦克仪器公司 Micromeritics TriStar II: 3020 型吸附仪测量 -196°C 时的氮气吸附-解吸等温线,并对催化剂比表面积及孔容进行分析.测试前,将样品在 300°C 下脱气预处理 4 h.最后利用 BET 法计算样品的比表面积,通过 BJH 法分析样品孔道结构.采用日立公司 SU8010N 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)获得 SEM 图像.为了更清楚地观察其形态,在测量之前,将用于 SEM 的样品涂覆 10 nm Au.采用日本堀场公司 HORIBA LabRAM HR 型拉曼光谱仪(Raman)对样品的分子结构进行分析.使用 532 nm 激光器和 100 倍长焦距透镜,在 $100\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内记录得到所制备催化剂的拉曼光谱,采谱时间

200 s, 采集次数3次, 采集功率1 mW. 采用天津先权仪器有限公司5076型化学吸附仪进行氢气程序升温还原(H₂-TPR)表征. 将30 mg催化剂填充到石英反应器中, 并在300 °C的Ar气中预处理1 h. 当温度冷却至室温时, 将流动气体切换为10%(体积分数)的H₂/Ar, 然后以10 °C/min的加热速率将催化剂加热至800 °C, 通过热导检测器(TCD)收集氢消耗信号. 采用与H₂-TPR表征相同的装置进行了氧气程序升温还原(O₂-TPD)表征. 将50 mg的样品置于固定床管状石英反应器中, 并在300 °C的O₂气中预处理1 h. 冷却至室温后, 将气体流量切换到He气, 将温度以10 °C/min的速率上升到900 °C. 采用TCD测定释放的氧物种. 一氧化氮程序升温还原(NO-TPO)表征在美国赛默飞世尔科技公司Nicolet IS10型FTIR光谱仪上进行. 将催化剂(0.1 g)先在200 °C的N₂气下预处理30 min(流速为100 mL/min)并冷却至50 °C, 然后将催化剂分别置于含有500, 1000和2000 ppm(1 ppm=1 μL/L) NO气及5% O₂气中, 平衡气为Ar气的气氛中(流量为100 mL/min); 由100 °C升高温度到600 °C, 并记录温度和NO_x的变化曲线.

1.2.3 催化剂活性测试 在固定床管式石英反应器(Φ=8 mm)上, 通过程序升温氧化反应(TPO)对催化剂的催化性能进行评估, 升温速率为2 °C/min, 选取Degussa公司Printex U型炭烟作为模拟炭烟. 该商业炭烟的主要成分为碳, 同时含有氢、硫、氮、氧和其它杂质等组分, 其组成比分别为92%(碳)、0.7%(氢)、0.2%(硫)、0.1%(氮)、3.5%(氧)和3.5%(其它)^[27]. 炭烟颗粒催化反应的具体过程如下: 将100 mg催化剂和10 mg炭烟放置于称量纸上, 用药勺轻轻地将催化剂与炭烟混合物均匀混合, 以达到松散的接触模式, 随后放置于反应器中. 将气体充分混合至所需的气体浓度[2000 ppm(1 ppm=1 μL/L) NO, 10% O₂气和Ar气平衡], 然后送入反应器系统; 反应气体混合物的总流速保持在50 mL/min, 通过色谱法检测尾气中的CO和CO₂浓度, 即利用美国安捷伦公司7890B型在线气相色谱仪(GC, Agilent公司)使用火焰离子化检测器(FID)分析出口气体的组成. 在进入FID之前, CO和CO₂在380 °C由Ni催化剂的转化器完全转化为CH₄, 以T₁₀, T₅₀和T₉₀分别定义为炭烟转化率为10%, 50%和90%的温度来评价催化剂活性. 炭烟转化率按下式计算, 在所有的TPO实验中, 直到炭烟完全燃烧, 反应结束.

$$X_{\text{soot}} = \frac{\int (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}}) dT_i}{\int (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}}) dT} \quad (1)$$

式中: X_{soot} 为炭烟转化率; T_i 为任意温度; $\int (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}}) dT_i$ 为在任意温度区间内生成的CO和CO₂排放的总和; $\int (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}}) dT$ 为炭烟完全燃烧后生成的CO和CO₂总和.

此外, 对于炭烟颗粒燃烧反应而言, CO₂选择性同样也是评价催化剂活性的一个重要指标. CO₂选择性越高, 催化剂的催化能力越强. 生成CO₂的选择性按下式计算:

$$S_{\text{CO}_2}^m = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}^{\text{max}}}{[\text{CO}_2]_{\text{out}}^{\text{max}} + [\text{CO}]_{\text{out}}^{\text{max}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $[\text{CO}_2]_{\text{out}}^{\text{max}}$ 和 $[\text{CO}]_{\text{out}}^{\text{max}}$ 分别为反应温度为峰值温度时, 反应生成气中CO₂和CO的浓度; $S_{\text{CO}_2}^m$ 为炭烟颗粒燃烧速率最高时的CO₂选择性.

2 结果与讨论

2.1 MnO₂催化剂的XRD表征

图1为不同实验条件下所制备锰氧化物催化剂的XRD谱图. 如图1(A)所示, 不同水热反应时间所制备的催化剂具有4个明显的特征衍射峰, 位于 $2\theta=12.5^\circ$, 25.2° , 37.3° 和 65.6° , 可分别对应水钠锰矿相 $\delta\text{-MnO}_2$ (PDF # 16-0205)^[28]的(001), (002), ($\bar{1}11$)和(020)晶面. 进一步观察可以发现, 较短水热时间所制备催化剂的衍射峰较宽, 这表明催化剂的结晶度较差, 可能是由于结晶时间较短和成核速率较低, 阻碍了[MnO₆]八面体的长程有序^[29]. 随着水热反应时间的增加, 衍射峰位置保持不变且逐渐变窄而尖锐, 这表明水热反应温度对其产物晶相无明显影响, 更高的水热反应温度有利于高结晶度催化剂的形成.

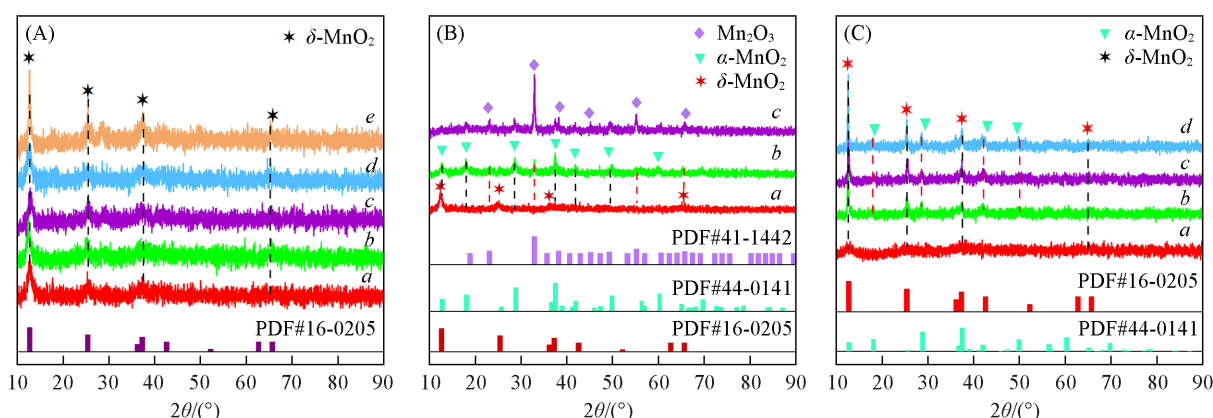


Fig. 1 XRD patterns of synthetic catalysts at different hydrothermal reaction time(A), raw material (B) and calcination temperature(C)

(A) a. MnO_2 - t_6 ; b. MnO_2 - t_{12} ; c. MnO_2 - t_{18} ; d. MnO_2 - t_{24} ; e. MnO_2 - t_{48} ; (B) a. MnO_2 -only KOH; b. MnO_2 -only K_2CO_3 ; c. MnO_2 -no all; (C) a. MnO_2 - T_{450} ; b. MnO_2 - T_{650} ; c. MnO_2 - T_{750} ; d. MnO_2 - T_{850} .

相比于水热反应时间,原料的组成对产物的晶相具有显著影响,不同的原料组成能够得到不同的晶相.如图1(B)所示,对于原料中仅含有KOH的 MnO_2 -only KOH催化剂,其特征衍射峰的数量和位置与其原料中同时含有KOH和 K_2CO_3 时所制备的 MnO_2 - t_{12} 催化剂一致,这表明KOH的存在是导致 δ - MnO_2 晶体生成的关键.研究表明, δ - MnO_2 具有二维(2D)层状结构,其夹层中存在一定数量的 H_2O 分子(或OH⁻物质)和钾离子支撑物,该支撑物少量存在时不能支撑该结构^[30],而在本反应体系中,钾离子的数量是充足的.因此氢氧化钾的加入可能提供了更高含量的OH⁻物质,从而促使 δ - MnO_2 晶相的生成.而对于原料中仅含有 K_2CO_3 的 MnO_2 -only K_2CO_3 催化剂,在 $2\theta=12.8^\circ, 18.1^\circ, 28.8^\circ, 37.5^\circ, 42.0^\circ, 49.9^\circ$ 和 60.3° 处出现了清晰的衍射峰,分别对应 α - MnO_2 (PDF # 44-0141)^[31]的(001), (200), (310), (211), (301), (411)和(521)晶面. α - MnO_2 由一系列具有 2×2 和 1×1 隧道的一维通道组成,这些隧道的大小为 $0.46\text{ nm}\times 0.46\text{ nm}$ 和 $0.23\text{ nm}\times 0.23\text{ nm}$,较大的 2×2 隧道允许各种阳离子进入^[32,33].因此,当 K^+ 浓度增加时(即引入 K_2CO_3), K^+ 可作为无机模板和稳定剂进入较大的隧道中从而形成 α - MnO_2 .除了主要的衍射峰外, MnO_2 -only K_2CO_3 催化剂还在 $2\theta=23.1^\circ(211), 33.0^\circ(222), 55.2^\circ(440)$ 和 $65.8^\circ(622)$ 处观察到其它的弱衍射峰,这些衍射峰归属于 Mn_2O_3 (PDF # 41-1442). Mn_2O_3 的形成原因可能是由于某些 α - MnO_2 隧道结构中 K^+ 物种数量不足,导致隧道结构在煅烧过程中无法稳定存在而塌陷.当原料中KOH和 K_2CO_3 均不存在时,可以清楚看出 MnO_2 -no all催化剂出现了两种结晶形式,分别为主相 Mn_2O_3 和次主相 α - MnO_2 .生成的 Mn_2O_3 的相应X射线衍射峰较窄,表明结晶性较高.进一步比较 MnO_2 -only K_2CO_3 和 MnO_2 -no all催化剂可以发现,在物相组成上两者呈现截然相反的结果,造成这种结果的主要原因是由于 K^+ 浓度(K_2CO_3 的添加与否).

除了水热反应时间和原料组成,产物的煅烧温度也是影响催化剂结构性能的重要因素.如图1(C)所示,催化剂的主要衍射峰随煅烧温度的提高而逐渐变得尖锐且强度更高,这表明高温有利于催化剂结晶度增加和粒径增大.当煅烧温度小于 650°C 时,催化剂的物相组成为单一的 δ - MnO_2 晶体;随着煅烧温度的进一步提高,可以发现,催化剂均由 δ - MnO_2 和 α - MnO_2 物相组成. α - MnO_2 物相的形成,可能是由于高温导致 δ - MnO_2 催化剂层间内部分阳离子丢失,剩余的层间内阳离子数量不足以稳定其层状结构,在层间内 K^+ 的作用下转化为隧道结构.此外,根据XRD谱图中最强衍射峰的半峰宽,通过Scherer公式计算催化剂的晶粒尺寸,结果如表2所示.水热反应时间制备催化剂的晶粒尺寸变化幅度较小(在 $9.3\sim 13.5\text{ nm}$ 范围内),但总体趋势随水热反应时间的增加而增大.相反,不同原料组成制备催化剂的晶粒尺寸差异显著,晶粒大小顺序依次为 $\text{Mn}_2\text{O}_3(25.7\text{ nm})>\alpha$ - $\text{MnO}_2(17.9\text{ nm})>\delta$ - $\text{MnO}_2(12.2\text{ nm})$.相比之下,煅烧温度对催化剂晶粒尺寸的影响最为显著, MnO_2 - T_{850} 催化剂晶粒尺寸约为 MnO_2 - T_{450} 催化剂的5倍.

Table 2 Texture properties of MnO_δ catalysts prepared under different experimental conditions

Catalyst	Crystalline phase primary(secondary)	$S_{\text{BET}}^a/$ (m ² ·g ⁻¹)	$S_{\text{meso}}^b/$ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume ^{c/} (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore volume ^{d/} (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size ^{e/} /nm	Crystalline sizes ^f /nm
MnO _δ -t ₆	δ-MnO ₂	10.9	7.615	0.030	0.028	15.7	9.3
MnO _δ -t ₁₂	δ-MnO ₂	12.4	9.228	0.041	0.040	16.4	9.8
MnO _δ -t ₁₈	δ-MnO ₂	16.7	13.766	0.052	0.050	14.6	10.3
MnO _δ -t ₂₄	δ-MnO ₂	18.6	15.135	0.065	0.064	17.0	11.2
MnO _δ -t ₄₈	δ-MnO ₂	22.7	20.394	0.068	0.067	14.9	13.5
MnO _δ -no all	Mn ₂ O ₃ (α-MnO ₂)	32.6	31.416	0.073	0.073	9.3	25.7
MnO _δ -only K ₂ CO ₃	α-MnO ₂ (Mn ₂ O ₃)	29.9	28.197	0.077	0.078	11.1	17.9
MnO _δ -only KOH	δ-MnO ₂	13.2	10.210	0.047	0.046	18.0	12.2
MnO _δ -T ₄₅₀	δ-MnO ₂	14.1	11.309	0.050	0.049	17.3	6.9
MnO _δ -T ₆₅₀	δ-MnO ₂ (α-MnO ₂)	6.9	4.009	0.020	0.019	18.9	23.4
MnO _δ -T ₇₅₀	δ-MnO ₂ (α-MnO ₂)	5.9	3.681	0.019	0.018	19.0	24.8
MnO _δ -T ₈₅₀	δ-MnO ₂ (α-MnO ₂)	5.1	3.059	0.015	0.014	18.9	33.9

a. Calculated by BET method; b. calculated by BJH method; c. total pore volume; d. mesoporous pore volume; e. mesoporous pore size; f. the crystallite sizes were estimated using XRD peak halfwidths by Scherrer equation.

2.2 MnO_δ催化剂的 Raman 表征

为了进一步了解所制备催化剂之间的结构差异,使用拉曼光谱对催化剂进行了表征.如图2(A)和(C)所示,对于不同水热反应时间和煅烧温度制备的催化剂在100~800 cm⁻¹范围内具有相似的特征光谱.位于在550~580 cm⁻¹之间的最强拉曼特征峰对应于锰氧八面体层面的面内 Mn—O 压缩和拉伸振动,而在约500和610~650 cm⁻¹处的另外两个波段则与垂直于层的面外 Mn—O 振动有关^[34].除此之外,在180.2 cm⁻¹和383.6 cm⁻¹附近还发现一些弱峰,这可归因于锰氧化物晶格中 Mn—O—Mn 的弯曲振动.图2(B)为不同原料组成下合成催化剂的拉曼谱图.相比于不同水热反应时间和煅烧温度制备的催化剂,不同原料组成制备催化剂的拉曼谱图的形状差异更为显著.对于 MnO_δ-only KOH 催化剂,可以清楚看出,在180.2, 505.5, 577.5 和 629.4 cm⁻¹附近出现拉曼峰,与不同水热反应时间制备的催化剂基本一致. MnO_δ-only K₂CO₃ 催化剂在180.2, 383.2, 577.5 和 633.8 cm⁻¹处有4个强的拉曼峰,在516.2 cm⁻¹处有一个小弱峰,高频区的两个尖锐拉曼峰的出现,表明其具有(2×2)隧道结构的四方 Hollandite-type 骨架特征^[35],这进一步提升了该催化剂为 α-MnO₂ 的可能性.而 MnO_δ-no all 催化剂在180.2, 312.6, 383.2, 577.5, 629.4 和 698.3 cm⁻¹附近出现6个明显的拉曼峰,其中312.6, 637.9 和 698.3 cm⁻¹处的拉曼峰与文献报道的 Mn₂O₃ 的峰值基本一致,而180.2, 577.5 和 383.2 cm⁻¹处的拉曼峰的产生可归因于催化剂中 α-MnO₂ 晶相的存在.

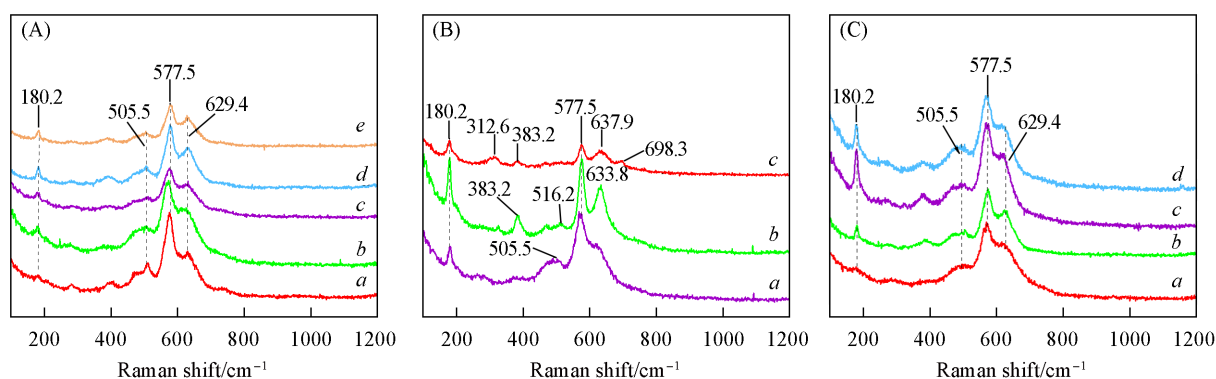


Fig. 2 Raman spectra of synthetic catalysts at different hydrothermal reaction time(A), raw material (B) and calcination temperature(C)

(A) a. MnO_δ-t₆; b. MnO_δ-t₁₂; c. MnO_δ-t₁₈; d. MnO_δ-t₂₄; e. MnO_δ-t₄₈; (B) a. MnO_δ-only KOH; b. MnO_δ-only K₂CO₃; c. MnO_δ-no all; (C) a. MnO_δ-T₄₅₀; b. MnO_δ-T₆₅₀; c. MnO_δ-T₇₅₀; d. MnO_δ-T₈₅₀.

2.3 MnO_δ 催化剂的SEM表征

对于复杂的气(O_2)-固(炭烟)-固(催化剂)多相催化反应体系,催化剂的形貌是影响炭烟催化燃烧的重要因素.为了研究所制备催化剂的形貌结构的差异,对样品进行了SEM表征,如图3~图5所示.图3为不同水热反应时间制备催化剂的SEM照片.可以看出,不同水热反应时间所制备的催化剂之间的形貌差异显著. $\text{MnO}_\delta\text{-t}_6$ 催化剂由形态和尺寸不一的颗粒、短棒和长棒结构相互堆积组成,且出现轻微的团聚现象[图3(A)].随着水热反应时间的增加, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂的形态由大量的颗粒和及其少量的棒状结构组成,颗粒尺寸基本保持不变,各颗粒之间分散较为均匀[图3(B)].水热反应时间的进一步增加, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{18}$ 和 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{24}$ 催化剂中出现更长的棒状结构,同时棒状结构的数量也在随之增加[图3(C)和(D)].当水热反应时间增加至48 h时, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{48}$ 催化剂的颗粒结构全部转化棒状结构,其长度为0.1~1.2 μm ,宽度为50~100 nm[图3(E)].各催化剂形貌的差异性可归因于锰氧化物晶体各向异性生长的不同.

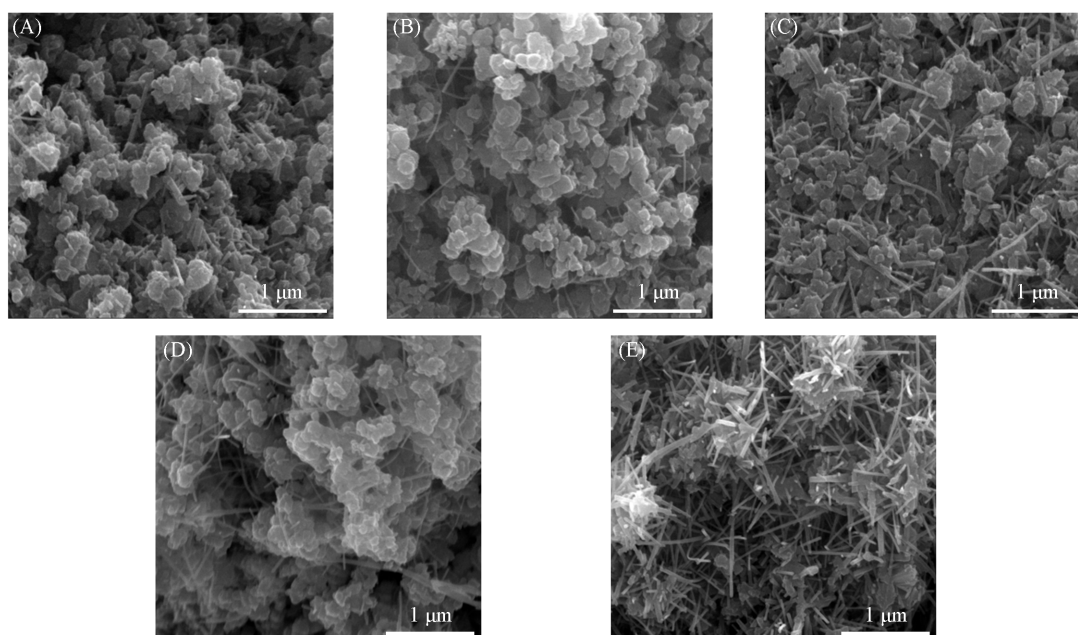


Fig. 3 SEM images of catalysts prepared under different hydrothermal reaction time

(A) $\text{MnO}_\delta\text{-t}_6$; (B) $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$; (C) $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{18}$; (D) $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{24}$; (E) $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{48}$.

图4为不同原料组成制备催化剂的SEM照片.当反应体系中不存在KOH和 K_2CO_3 时, $\text{MnO}_\delta\text{-no all}$ 催化剂由单一、均匀且相互交错的棒状结构组成.每个单独的纳米棒长度为0.85~1.5 μm ,宽度为20~150 nm,各纳米棒均匀分散且未发生明显团聚现象[图4(C)].当反应体系中引入 K_2CO_3 时,棒状结构依然存在,但是其均匀性和分散大大降低,同时催化剂中还出现少量的颗粒结构[图4(B)].而在反应

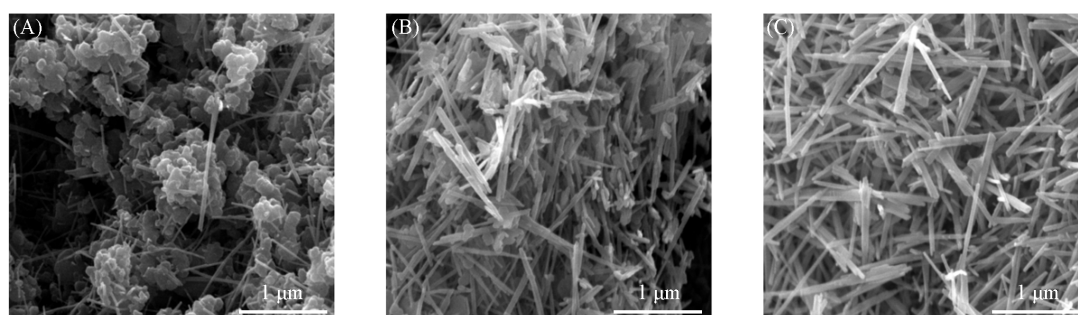


Fig. 4 SEM images of catalysts prepared under different raw materials

(A) $\text{MnO}_\delta\text{-only KOH}$; (B) $\text{MnO}_\delta\text{-only K}_2\text{CO}_3$; (C) $\text{MnO}_\delta\text{-no all}$.

体系中引入KOH时,催化剂的形态较为复杂,由不规则的颗粒和棒状结构组成[图4(A)]. 这些结果表明,钾源的种类和用量对该系列催化剂的形貌具有显著影响. 根据XRD结果可推测,催化剂形貌的差异可能与其晶型的转变密切相关. 相比水热反应时间和原料组成,煅烧温度对制备催化剂的形貌影响较小. 如图5(A)所示,催化剂在经过450 °C煅烧后其形貌为均匀的纳米颗粒. 随着煅烧温度的升高,小的纳米颗粒相互聚结形成微尺度块状,同时块体的表面趋于光滑[图5(B)~(D)]. 这一现象与比表面积的变化是一致的.

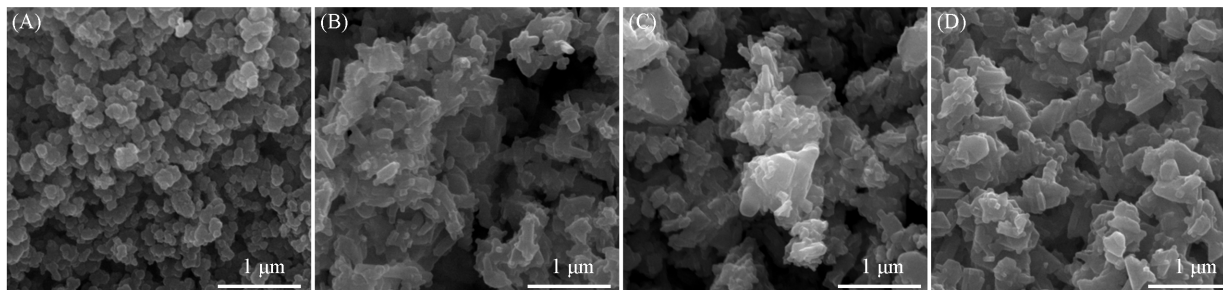


Fig. 5 SEM images of catalysts prepared under different calcination temperatures

(A) $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{450}$; (B) $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{650}$; (C) $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{750}$; (D) $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{850}$.

2.4 MnO_δ 催化剂的氮气吸附-脱附表征

图6为不同实验条件所制备催化剂的氮气吸附-脱附等温线. 根据IUPAC对迟滞回线和等温线的分类,所制备催化剂均为典型的II型吸附等温线和H3型滞后环. 由图6(A)~(C)可以看出,在相对压力较高(0.8~1.0)时,吸附量大并且存在滞后环,这表明吸附是在毛细孔内的固体大孔隙内被冷凝(即催化剂存在由纳米颗粒或纳米棒堆积产生的堆积孔结构). 同时,随着水热反应时间的减短、催化剂煅烧温度的增加以及原料中KOH或/和 K_2CO_3 的引入,滞后环的大小在逐渐减小. 滞后环大小差别可能是由于不同条件制备催化剂中堆积孔的数量差异所致. 此外,进一步观察还可以发现,所制备的催化剂在相对压力较低(<0.4)时,氮气吸附-脱附曲线相对平稳,这可归因于催化剂可逆的单层吸附.

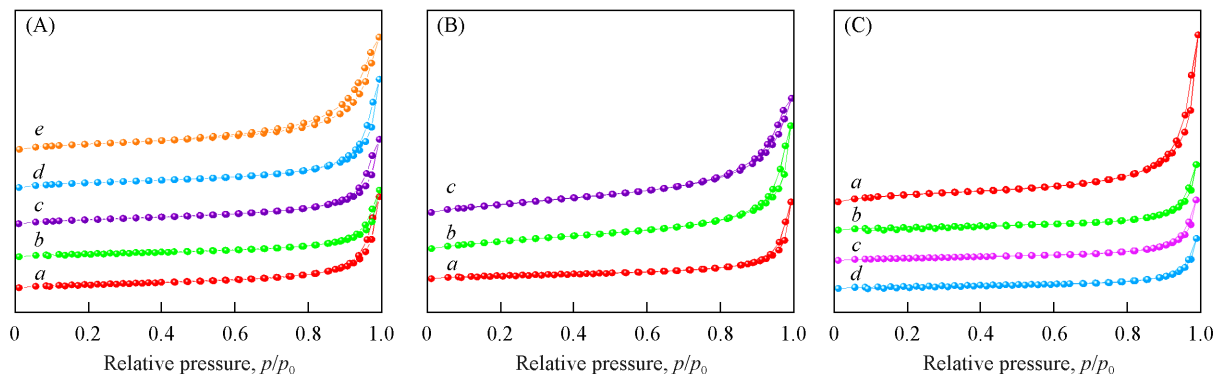


Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms of synthetic catalysts under different hydrothermal reaction time(A), raw materials(B) and calcination temperature(C)

(A) a. $\text{MnO}_\delta\text{-t}_6$; b. $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$; c. $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{18}$; d. $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{24}$; e. $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{48}$; (B) a. MnO_δ -only KOH; b. MnO_δ -only K_2CO_3 ; c. MnO_δ -no all; (C) a. $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{450}$; b. $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{650}$; c. $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{750}$; d. $\text{MnO}_\delta\text{-T}_{850}$.

表2总结了制备催化剂的比表面积、孔容以及孔径参数. 由表2可以看出,不同水热反应制备催化剂的比表面积大小顺序为 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_6(10.9 \text{ m}^2/\text{g}) < \text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}(12.4 \text{ m}^2/\text{g}) < \text{MnO}_\delta\text{-t}_{18}(16.7 \text{ m}^2/\text{g}) < \text{MnO}_\delta\text{-t}_{24}(18.6 \text{ m}^2/\text{g}) < \text{MnO}_\delta\text{-t}_{48}(22.7 \text{ m}^2/\text{g})$. 随着水热反应时间的延长,催化剂的比表面积逐渐增加, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{48}$ 催化剂的比表面积为 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_6$ 催化剂的2倍多. 此外,各催化剂的孔容变化规律也与水热反应时间呈正相关. 对于这些变化规律,结合SEM结果,推测其原因可能是较长的水热反应时间有利于更小尺寸棒状结构以及更多堆积孔的产生. 因此,形貌的变化往往会直接影响其结构特征. 而对于不同原料组成制备的催

剂,具有均匀棒状结构的 MnO_8 -no all催化剂比表面积最大($32.6\text{ m}^2/\text{g}$),而形貌组成复杂且不均匀的 MnO_8 -only KOH催化剂比表面积最小($13.2\text{ m}^2/\text{g}$).此外,催化剂的煅烧温度对其结构性质有显著影响.催化剂的比表面积和孔容随煅烧温度的增加而逐渐降低.当煅烧温度超过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,部分锰氧化物颗粒发生烧结,颗粒较大,孔体积较小.这也导致了结构的局部塌陷,继而覆盖了催化剂表面的活性位点,从而导致催化活性降低.从催化剂的孔径参数可知,所制备催化剂平均孔径在 $9.3\sim 33.9\text{ nm}$ 范围内,这进一步说明催化剂存在堆积形成的介孔结构.催化剂生成的介孔可以有效运输气体小分子,并且堆积孔可以增加反应物与催化剂的接触面积,提高催化剂催化炭烟的燃烧活性.

2.5 MnO_8 催化剂的 H_2 -TPR表征

催化剂催化燃烧炭烟颗粒的性能与催化剂本身的可还原性有着密切的联系.因此对催化剂进行了 H_2 -TPR表征,以测试催化剂的可还原性能.由图7(A)可以看出,不同水热反应时间制备催化剂的 H_2 -TPR曲线在 $240\sim 253\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $313\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内出现两个明显的还原峰.第一个还原峰的产生可归因于催化剂表面吸附物种的还原.第二个还原峰是由两种锰物种的还原峰重叠而成的,分别对应锰氧化物在氢气氛围下的两个连续还原过程: $\delta\text{-MnO}_2\rightarrow\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\rightarrow\text{MnO}$.随着水热反应时间的变化,所有催化剂的还原峰都具有相似的还原模式和相近的峰位置.然而,值得注意的是, MnO_8 - t_{12} 催化剂的还原峰峰面积明显大于该系列其它催化剂,即表明该催化剂具有较强的可还原性.

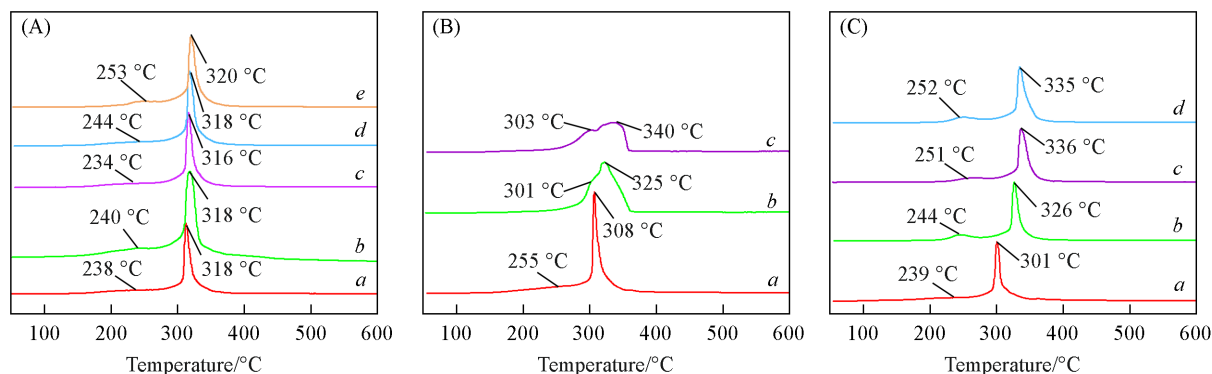


Fig. 7 H_2 -TPR curves of synthetic catalysts at different hydrothermal reaction time(A), raw material(B) and calcination temperature(C)

(A) a. MnO_8 - t_6 ; b. MnO_8 - t_{12} ; c. MnO_8 - t_{18} ; d. MnO_8 - t_{24} ; e. MnO_8 - t_{48} ; (B) a. MnO_8 -only KOH; b. MnO_8 -only K_2CO_3 ; c. MnO_8 -no all; (C) a. MnO_8 - T_{450} ; b. MnO_8 - T_{650} ; c. MnO_8 - T_{750} ; d. MnO_8 - T_{850} .

图7(B)为不同原料组成制备催化剂的 H_2 -TPR曲线.可以看出,该系列催化剂 H_2 -TPR曲线具有明显的差异.对于 MnO_8 -only KOH催化剂,在 255 和 $308\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的还原峰分别属于表面吸附物种和锰物种的还原,还原峰的位置和峰形状与不同水热时间制备催化剂的相似.不同的是, MnO_8 -only K_2CO_3 和 MnO_8 -no all催化剂,在 $200\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内未出现还原峰,说明表面不存在明显的表面吸附物种.而且对于 MnO_8 -only K_2CO_3 催化剂, $Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$ 和 $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$ 的还原峰温度分别出现在 301 和 $325\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,而 MnO_8 -no all催化剂的还原峰温度分别出现在 303 和 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.还原峰温度的差异可能与各催化剂物相的可还原性能有关,其可还原性高低顺序依次为 $Mn_2O_3<\alpha\text{-MnO}_2<\delta\text{-MnO}_2$.对于不同煅烧温度制备的催化剂,随着焙烧温度的升高, $Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$ 和 $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$ 的还原峰温度逐渐向高温区移动[图7(C)],表明可还原能力下降.这种下降是因为较高的煅烧温度导致表面活性物种的减少,从而导致氧化还原能力的削弱.

2.6 MnO_8 催化剂的 O_2 -TPD表征

除了可还原性外,催化剂的氧种类和氧解吸行为对其催化燃烧炭烟活性也有很大影响.图8为制备催化剂的 O_2 -TPD曲线.可以看出,不同晶相组成的催化剂其 O_2 -TPD曲线形状各不相同. MnO_8 -only K_2CO_3 和 MnO_8 -no all催化剂,在 $450\sim 700$ 和 $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 两个温度范围内出现脱附峰,第一个脱附峰为化学吸附物种、表面或亚表面晶格氧(标记为 β),第二个脱附峰为催化剂中的晶格氧或金属氧键中的

氧的脱附(标记为 γ). 同时, 这两个催化剂在50~300 °C温度范围内没有出现脱附峰, 这与 H_2 -TPR结果一致. 除了这两个催化剂外, 其它催化剂在整个测试温度范围内出现3种脱附峰, 在<300 °C温度范围内出现的脱附峰归属于表面吸附氧(标记为 α), 在300~620 °C内出现的脱附峰归属于化学吸附氧物种(<500 °C)、表面或亚表面晶格氧(500~620 °C), 而在620~850 °C内出现的脱附峰归属于催化剂中的晶格氧^[36,37]. 相关研究表明, α 和 β 脱附氧物种(α 氧物种含量远少于 β 脱附氧物种, 可忽略)有利于提高催化剂的活性. 因此, 通过各催化剂 β 脱附氧物种的积分面积计算了氧物种脱附含量, 其含量顺序为 MnO_8-t_{12}

(15.16 $\mu\text{mol/g}$)> MnO_8 -only KOH (13.76 $\mu\text{mol/g}$)> MnO_8-t_{48} (13.01 $\mu\text{mol/g}$)> MnO_8-T_{850} (11.47 $\mu\text{mol/g}$)> MnO_8 -only K_2CO_3 (11.41 $\mu\text{mol/g}$)> MnO_8 -no all (6.66 $\mu\text{mol/g}$), 这与催化剂的活性数据一致.

2.7 MnO_8-t_{12} 催化剂的NO-TPO表征

氮氧化物是柴油机尾气中不可避免的一种尾气, 同时, NO_x 是也炭烟燃烧的重要因素. 因此, 分别在500, 1000, 2000 ppm NO (1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$)和5% (体积分数) O_2 条件下对 MnO_8-t_{12} 催化剂进行了NO-TPO测试, 结果如图9所示. 在100~600 °C温度范围内, MnO_8-t_{12} 催化剂的 NO_2 浓度先显著升高, 后显著降低. 并且随着 NO 浓度的增大, 在相同温度下生成的 NO_2 浓度越高. 当 NO 浓度为500, 1000和2000 ppm (1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$)时, 对应最大 NO_2 浓度的温度分别为280, 290和300 °C, 此时 NO_2 浓度分别为366, 724和1398 ppm (1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$) [图9(A)]. 从上面数据可以看出, MnO_8-t_{12} 催化剂可以在低温下快速将 NO 转化为 NO_2 , 说明 MnO_8-t_{12} 催化剂对 NO 氧化具有优异的催化能力. 另外, 从图中还可以看出, MnO_8-t_{12} 催化剂的 NO 浓度变化趋势与 NO_2 浓度变化趋势完全相反 [图9(B)], 进一步验证了 MnO_8-t_{12} 催化剂在 NO 氧化反应中的催化作用. 此外, 当温度在300 °C附近, MnO_8-t_{12} 催化剂上的 NO 几乎完全被催化氧化为 NO_2 , 有利于炭烟的催化氧化. 由此得出结论, 由于 MnO_8-t_{12} 催化剂具有优异的 NO 氧化能力, 因此, MnO_8-t_{12} 催化剂获得了较高的炭烟燃烧活性.

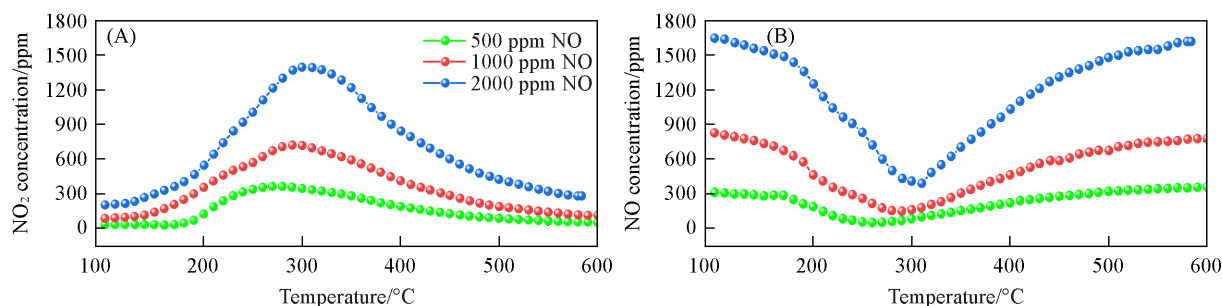


Fig. 9 NO to NO_2 conversion over MnO_8-t_{12} catalysts

(A) NO_2 concentration profiles; (B) NO concentration profiles (1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$).

2.8 MnO_8 催化剂催化燃烧炭烟的活性

表3列出了不同水热条件下所制备 MnO_8 催化剂对炭烟催化燃烧活性的结果. 为了便于比较, 同时测试了纯炭烟在相同的反应气氛下的燃烧温度. 如表3所示, 在无催化剂参与条件下, 纯炭烟燃烧的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 分别为461, 552和594 °C, CO_2 选择性为38.5%. 当所制备的 MnO_8 催化剂参与到炭烟颗粒的催化燃烧时, 可以明显看出, 炭烟颗粒的催化燃烧温度大幅度地降低 ($\Delta T_{10}>160$ °C, $\Delta T_{50}>200$ °C, $\Delta T_{90}>200$ °C), 这表明其具有良好的催化燃烧炭烟活性.

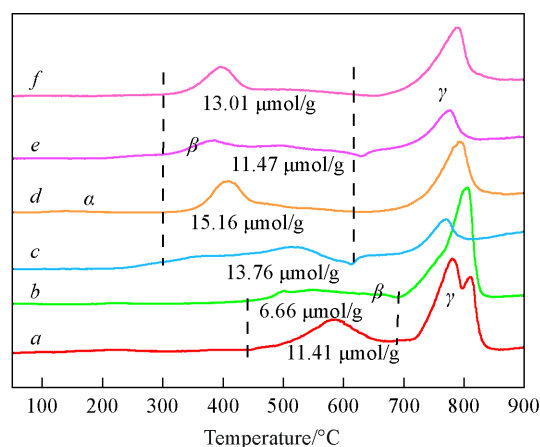


Fig. 8 O_2 -TPD curves of synthetic catalysts

a. MnO_8 -only K_2CO_3 ; b. MnO_8 -no all; c. MnO_8 -only KOH; d. MnO_8-t_{12} ; e. MnO_8-T_{850} ; f. MnO_8-t_{48} .

Table 3 Catalytic activities for soot combustion of MnO_δ catalysts prepared under different experimental conditions

Catalyst	Contact mode	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C	ΔT ₁₀ ^a /°C	ΔT ₅₀ ^b /°C	ΔT ₉₀ ^c /°C	S _{CO₂} ^m (%)
Pure soot	Loose	461	552	594				38.5
MnO _δ -t ₆	Loose	287	325	359	174	227	235	97.6
MnO _δ -t ₁₂	Loose	274	321	354	187	231	240	97.5
MnO _δ -t ₁₈	Loose	289	332	366	172	220	228	98.3
MnO _δ -t ₂₄	Loose	290	334	370	171	218	224	98.2
MnO _δ -t ₄₈	Loose	289	334	366	172	218	228	98.1
MnO _δ -no all	Loose	293	352	389	168	200	205	99.4
MnO _δ -only K ₂ CO ₃	Loose	285	342	379	176	210	215	99.4
MnO _δ -only KOH	Loose	288	331	366	173	221	228	97.1
MnO _δ -T ₄₅₀	Loose	272	323	357	189	229	237	96.5
MnO _δ -T ₆₅₀	Loose	286	337	372	175	215	221	97.2
MnO _δ -T ₇₅₀	Loose	288	337	373	173	215	222	97.7
MnO _δ -T ₈₅₀	Loose	291	341	374	170	211	220	97.7

a. ΔT₁₀: The difference of T₁₀ value in the presence and absence of catalysts; b. ΔT₅₀: the difference of T₅₀ value in the presence and absence of catalysts; c. ΔT₉₀: the difference of T₉₀ value in the presence and absence of catalysts.

从表3中各催化剂的活性数据可看出, 水热反应时间、原料组成及煅烧温度均是影响催化剂活性的关键因素. 随着水热反应时间的延长, MnO_δ催化剂的活性(T₁₀, T₅₀和T₉₀值)呈现先升高后降低最后趋于稳定的趋势. 当水热反应时间为12 h时, MnO_δ-t₁₂催化剂催化燃烧炭烟温度最低, T₁₀, T₅₀和T₉₀的值分别为274, 321和354 °C. 与纯炭烟燃烧温度差最大, 其ΔT₁₀, ΔT₅₀, ΔT₉₀分别为183, 231和240 °C, 该催化剂在所制备催化剂中具有最好的催化活性. 从H₂-TPR和O₂-TPD表征结果可知, MnO_δ-t₁₂催化剂具有较强的氧化还原能力, 这是MnO_δ-t₁₂催化剂具有最好催化活性的原因之一. 另外, 由SEM结果可观察到, MnO_δ-t₁₂催化剂各颗粒之间分散较为均匀, 增加了催化剂与炭烟颗粒的有效接触面积, 进一步增强了催化剂的炭烟燃烧的催化活性. 相比于反应时间, 原料组成因素对催化剂活性的影响更为显著, 其中原料中不含K₂CO₃和KOH的MnO_δ-no all催化剂的活性最差, T₁₀, T₅₀和T₉₀的值分别为293, 352和389 °C. 而原料中仅加入K₂CO₃或KOH时, 所制备催化剂的活性均能够得到改善, 但始终低于K₂CO₃和KOH同时存在制备的MnO_δ-t₁₂催化剂. 另外, 对于不同煅烧温度制备的MnO_δ催化剂, 可发现, 随着煅烧温度的提高, 催化剂活性逐渐降低, 但温度>650 °C时催化剂的活性降低的趋势逐渐稳定. 当煅烧温度为850 °C时, MnO_δ-T₈₅₀催化剂的活性最差, T₁₀, T₅₀和T₉₀的值分别为291, 341和374 °C. 除了反应活性, 对于催化剂参与的炭烟燃烧反应, 其CO₂选择性均得到大幅度的提高(由38.5%到96.5%以上), 上述结果表明, 所制备的催化剂具有良好的催化燃烧炭烟性能. 为了进一步比较, 表4^[38-46]对制备的MnO_δ-t₁₂催化剂与已经报道的其它催化炭烟燃烧催化剂的催化性能进行了对比, 与三维有序大孔

Table 4 Catalytic activities of as-prepared catalysts and reported catalysts for soot combustion under loose contact conditions*

Catalyst	Reaction condition	m _{Soot} /m _{Catalyst}	T ₁₀ /T _i /(°C)	T ₅₀ /T _m /(°C)	T ₉₀ /T _f /(°C)	Ref.
CsMnO ₂ /3DOM-m TSO-0.7	0.2%NO+10%O ₂ , Ar balance	1:10	284	341	376	[38]
PtPd/3DOM TiO ₂	0.2%NO+5%O ₂ , Ar balance	1:10	262	338	386	[39]
K-OMS-2/3DOMm Ti _{0.7} Si _{0.3} O	0.2%NO+5%O ₂ , Ar balance	1:10	273	330	385	[40]
3DOM Mn _{0.5} Ce _{0.5} O _δ	0.2%NO+10%O ₂ , Ar balance	1:10	297	358	396	[41]
CeO ₂ @MnO ₂	500 ppm NO+5%O ₂ , N ₂ balance	1:9	312	373	423	[42]
MnO _x -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1000 ppm NO+10%O ₂ , N ₂ balance	1:10		455		[43]
La _{0.9} Ce _{0.05} K _{0.05} CoO ₃	0.2%NO+10%O ₂ , Ar balance	1:10	269	309	342	[44]
Mn _{0.09} Ce _{0.91} O ₂	0.05%NO+5%O ₂ , N ₂ balance	1:10		481		[45]
MnCe-1:4	2000 ppm NO+10%O ₂ , Ar balance	1:10	289	340	373	[46]
MnO _δ -t ₁₂	2000 ppm NO+10%O ₂ , Ar balance	1:10	274	321	354	This work

a. T_i: the ignition temperature of soot; b. T_m: the temperature for maximum CO₂ concentration during the soot combustion; c. T_f: the final temperature of soot combustion.

(3DOM) 结构催化剂相比, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂的催化性能优于 $\text{CsMnO}_x/3\text{DOM-m TSO-0.7}$, 3DOM $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_8$ 催化剂, 与 $\text{PtPd}/3\text{DOM TiO}_2$ 的贵金属催化剂相比, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 依然具有明显的优势. 与其它复合型金属氧化物催化剂相比, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 均具有优异的表现, 甚至接近具有钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ 催化剂. 因此, 所制备的 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂具有优异的催化炭烟燃烧性能, 其原因在于 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂表面存在大量的活性氧物种, 以及特殊的隧道结构促进了活性氧物种的迁移. 此外, $\text{H}_2\text{-TPR}$ 和 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 表征结果也证明了 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂具有较强的氧化还原能力, 从而表现出优异的炭烟燃烧活性.

2.9 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是评价催化剂性能的重要指标. 为了测试催化剂催化燃烧炭烟的稳定性, 将 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂与炭烟混合在相同的反应条件下 5 次循环使用, 进而测试其催化炭烟颗粒燃烧性能. 图 10 给出了 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂循环 5 次所得的催化燃烧炭烟的温度与 CO_2 选择性的测试结果. 可以看出, 经过多次循环后催化剂的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 值分别为 (280 ± 6) , (327 ± 6) 和 (358 ± 4) °C, CO_2 的选择性高于 97% (表 5). 该结果表明了 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂在催化燃烧炭烟颗粒的反应中具有较高的稳定性.

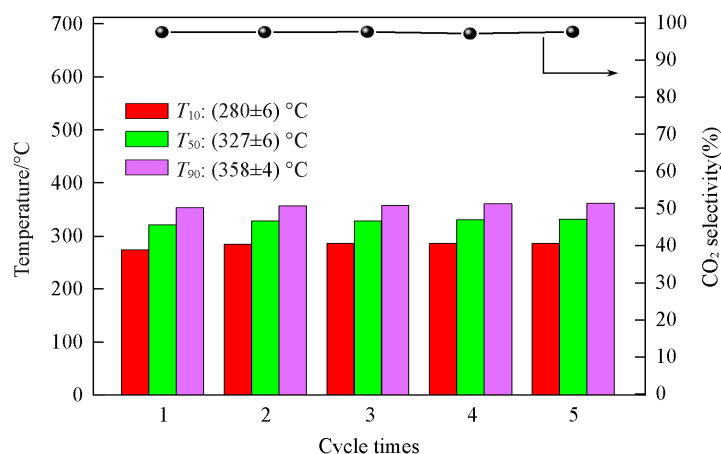


Fig. 10 Stability of $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ catalyst for soot combustion

Table 5 Stability of $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ catalyst for soot combustion

Cycle times	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$	$S_{\text{CO}_2}^m(\%)$
Cycle-1	274	321	354	97.5
Cycle-2	284	328	357	97.5
Cycle-3	286	328	358	97.6
Cycle-4	286	331	361	97.1
Cycle-5	286	332	362	97.6

2.10 不同 NO 浓度下 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂催化燃烧炭烟的活性

在柴油机尾气中, 炭烟颗粒和 NO_x 的生成存在平衡关系, NO 是尾气中不可避免的污染物. 因此, 为了研究 NO 的浓度对催化燃烧炭烟颗粒的影响, 对 $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂在 NO 浓度为 0~2000 ppm ($1 \mu\text{L/L}$) 范围内的催化活性进行评价, 其结果如图 11 所示. 由图 11(A) 可以看到, 当反应气氛中不存在 NO 时, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂表现出较低的催化活性, T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 值分别为 362, 426 和 470 °C, CO_2 选择性高于 99%. 在反应体系中加入 NO 后, $\text{MnO}_\delta\text{-t}_{12}$ 催化剂的催化性能明显提高. NO 浓度为 500 ppm ($1 \mu\text{L/L}$) 时, T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 值分别下降到 296, 347 和 381 °C. 随着 NO 浓度的进一步增加, 催化剂的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 的值分别为 (285 ± 11) , (334 ± 13) 和 (367 ± 14) °C. 然而, NO 浓度对 CO_2 选择性没有明显的影响, 在不同的 NO 浓度水平下 CO_2 选择性都保持在 97% 以上. 通过 NO-TPO 表征结果也可以证明, NO 在炭烟燃烧过程中能够与氧气结合生成 NO_2 . 与 O_2 相比, NO_2 的氧化能力更强, 所以它可以作为氧的载体, 将活性氧输送到那些不能与催化剂表面直接相互接触的炭烟颗粒, 从而促进炭烟颗粒的催化燃烧. 另

外,不同NO浓度下催化剂催化燃烧炭烟的CO₂浓度分布也验证了这种影响.由图11(B)所示,当反应体系中不加入催化剂且NO的浓度为2000 ppm(1 μL/L)时,最高CO₂浓度对应的温度(T_{max})为573 °C;当反应体系中加入催化剂时, T_{max} 值向低温方向移动,出现在327 °C.另外,对于存在催化剂的反应体系,反应气氛中不存在NO时,最高CO₂浓度对应的温度 T_{max} 为435 °C.在反应体系中加入500~2000 ppm(1 μL/L)NO后,CO₂浓度曲线明显向低温处偏移.

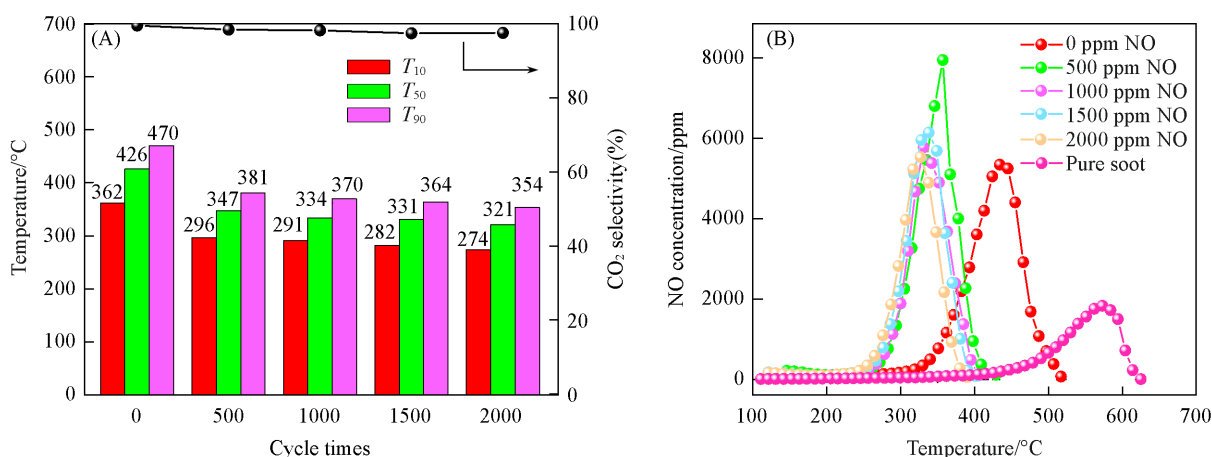


Fig. 11 Catalytic activities(A) and CO₂ concentration profiles(B) of the MnO_δ-t₁₂ catalyst under different NO concentrations

1 ppm=1 μL/L.

2.11 MnO_δ-t₁₂催化剂表面催化燃烧炭烟的反应机理

基于以上表征结果和催化剂的活性测试结果,提出在MnO_δ-t₁₂催化剂上可能的反应机理(图12).在MnO_δ-t₁₂催化剂上炭烟燃烧过程中可能存在两种反应途径:(I)炭烟被活性氧物种(O*)直接氧化为CO₂.首先,根据O₂-TPD表征结果,在MnO_δ-t₁₂催化剂上存在大量的吸附氧物种,可以推测大量的吸附氧是由于MnO_δ-t₁₂催化剂上存在丰富的氧空位(O_v),并且在O₂的作用下,大量的吸附氧转化为O*.形成的O*物种可以直接与催化剂表面的炭烟颗粒接触,将其氧化为CO₂.(II)炭烟颗粒通过间接途径被NO_x氧化,在该路径中,NO被催化剂吸附并活化形成NO*,NO*与催化剂表面的O*继续反应生成NO₂,通过间接途径NO₂将炭烟颗粒氧化为CO₂,NO₂则被还原为NO进入下一循环过程中^[47].NO氧化产生的NO₂为炭烟燃烧提供了更强的氧化作用.MnO_δ-t₁₂催化剂良好的NO氧化能力是其具有优异的炭烟氧化活性的原因.这一点通过NO-TPO测试结果得到证明.此外,NO₂可能停留在氧空位中,提高了催化剂的NO_x存储能力.因此,丰富的氧空位和优异的NO氧化催化能力赋予了MnO_δ-t₁₂催化剂优异的炭烟氧化活性.

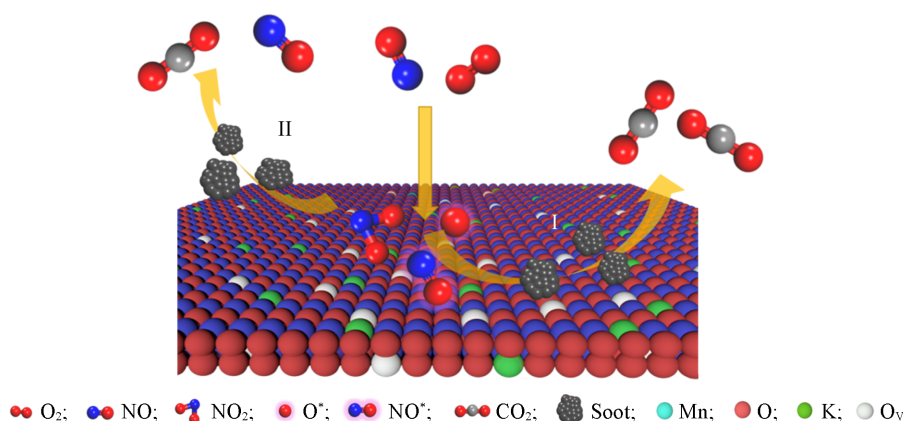


Fig. 12 Possible soot oxidation mechanism on MnO_δ-t₁₂ in the presence of NO

3 结 论

采用简单的水热法制备了具有层状结构的 MnO_6 催化剂,并在不同条件下对其催化性能进行了评价. XRD 和 Raman 结果表明,水热反应时间对所制备催化剂的晶型无明显影响,不同水热反应时间制备的催化剂均为 $\delta\text{-MnO}_2$. 原料组成对催化剂的晶型影响较为显著,且随着煅烧温度的提高,催化剂由 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 混合晶相组成. SEM 和氮气吸附-脱附结果表明, $\delta\text{-MnO}_2$ 晶型的催化剂呈现颗粒状形貌和丰富的介孔结构; H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 结果表明, $\text{MnO}_6\text{-t}_{12}$ 催化剂具有最强的可还原能力和最多的活性氧物种. 制备的 MnO_6 催化剂催化燃烧炭烟活性结果表明,不同水热条件所制备的催化剂催化燃烧炭烟性能具有显著差异,这种差异源于催化剂的物化性质、氧物种的迁移率、表面吸附氧和隧道结构的不同. 在水热反应时间为 12 h,煅烧温度为 550 °C,原料中 KOH 和 K_2CO_3 同时存在的条件下,所制备的 $\text{MnO}_6\text{-t}_{12}$ 催化剂具有最佳的催化燃烧炭烟颗粒的活性, T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 值分别为 274, 321 和 354 °C. 同时, $\text{MnO}_6\text{-t}_{12}$ 催化剂具有良好的稳定性,多次循环后催化剂的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 值分别为 (280 ± 6) , (327 ± 6) 和 (358 ± 4) °C.

参 考 文 献

- [1] Mei X. Y., Zhu X. B., Zhang Y. X., Zhang Z. L., Zhong Z. H., Xin Y., Zhang J., *Nat. Catal.*, **2021**, 4(12), 1002—1011
- [2] Luo T. Y., Liu S. R., Li M., Liu W., Wu X. D., Liu S., *J. Catal.*, **2022**, 408, 56—63
- [3] Gao S. Y., Yu D., Zhou S. R., Zhang C. L., Wang L. Y., Fan X. Q., Yu X. H., Zhao Z., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11, 19210
- [4] Yu X. H., Yu D., Wang L. Y., Ren Y., Chen M. Z., Fan X. Q., Zhao Z., Sojka Z., Kotarba A., Wei Y. C., Liu J., *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, 13, 1208
- [5] Dhinesh B., Bharathi R. N., Lalvani J. I. J., Parthasarathy M., Annamalai K., *J. Energy Inst.*, **2017**, 90(4), 634—645
- [6] Dhinesh B., Lalvani J. I. J., Parthasarathy M., Annamalai K., *Energy Convers. Manag.*, **2016**, 117, 466—474
- [7] Zhang Z. H., Balasubramanian R., *Appl. Energy*, **2014**, 119, 530—536
- [8] Foo K. K., Sun Z. W., Medwell P. R., Alwahabi Z. T., Nathan G. J., Dally B. B., *Combust Flame*, **2018**, 194, 376—386
- [9] Agarwal A. K., Dhar A., Gupta J. G., Kim W. I., Lee C. S., Park S., *Appl. Energy*, **2014**, 130, 212—221
- [10] Cao C. M., Xing L. L., Yang Y. X., Tian Y., Ding T., Zhang J., Hu T. D., Zheng L. R., Li X. G., *Appl. Catal. B*, **2017**, 218, 32—45
- [11] Zhao M. J., Deng J. L., Liu J., Li Y. H., Liu J. X., Duan Z. C., Xiong J., Zhao Z., Wei Y. C., Song W. Y., Sun Y. Q., *ACS Catal.*, **2019**, 9(8), 7548—7567
- [12] Kim M. J., Lee E. J., Lee E., Kim D. H., Lee D. W., Kim C. H., Lee K. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 569, 151041
- [13] Wei Y. C., Zhao Z., Liu J., Xu C. M., Jiang G. Y., Duan A. J., *Small*, **2013**, 9(23), 3957—3963
- [14] Mukherjee D., Reddy B. M., *Catalysis Today*, **2018**, 309, 227—235
- [15] Liu T. Z., Li Q., Xin Y., Zhang Z. L., Tang X. F., Zheng L. R., Gao P. X., *Appl. Catal. B*, **2018**, 232, 108—116
- [16] Hernández-Giménez A. M., Xavier L. P. D., Bueno-López X., *Appl. Catal. Gen.*, **2013**, 462, 100—106
- [17] Liao Y. X., Liu P., Zhang J., Wang C., Chen L. W., Yan D. F., Ren Q. M., Liang X. L., Fu M. G., Suib Steven L., Ye D. Q., *Chemosphere*, **2023**, 334, 138995
- [18] Singer C., Kureti S., *Appl. Catal. B*, **2020**, 272, 118961
- [19] Chen H., Wang Y., Lv Y. K., *RSC Adv.*, **2016**, 6(59), 54032—54040
- [20] Chen B. B., Wu B., Yu L. M., Crocker M., Shi C., *ACS Catal.*, **2020**, 10(11), 6176—6187
- [21] Wang J. L., Li J., Zhang P. Y., Zhang G. K., *Appl. Catal. B*, **2018**, 224, 863—870
- [22] Xu F., Huang Z. W., Hu P. P., Chen Y. X., Zheng L., Gao J. Y., Tang X. F., *ChemComm*, **2015**, 51(48), 9888—9891
- [23] Zhang J. H., Li Y. B., Wang L., Zhang C. B., He H., *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5(4), 2305—2313
- [24] Liang S. H., Bulgan F. T. G., Zong R. L., Zhu Y. F., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(14), 5307—5315
- [25] Cheng L., Men Y., Wang J. G., Wang H., An W., Wang Y. Q., Duan Z. C., Liu J., *Appl. Catal. B*, **2017**, 204, 374—384
- [26] Yu D., Ren Y., Yu X. H., Fan X. Q., Wang L. Y., Wang R. D., Zhao Z., Cheng K., Chen Y. S., Sojka Z., Kotarba A., Wei Y. C., Liu J., *Appl. Catal. B*, **2021**, 285, 119779
- [27] Yu X. H., Li J. M., Wei Y. C., Zhao Z., Liu, J., Jin B. F., Duan A. J., Jiang G. Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(23), 9653—9664
- [28] Liu Y., Yang W. J., Zhang P. Y., Zhang J. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 442, 640—649
- [29] Senthilkumar N., Kumar G. G., Manthiram A., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(6), 1702207
- [30] Li Q. Q., Huang X. C., Su G. J., Zheng M. H., Huang C. H., Wang M. J., Ma C. Y., Wei D., *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(22), 13351—13360
- [31] Cui D. Y., Gao K., Lu P., Yang H., Liu Y. N., Xue D. F., *Funct. Mater. Lett.*, **2011**, 4(1), 57—60

- [32] Thackeray M. M. *Prog. Solid. State Ch.*, **1997**, 25(1/2), 1—71
- [33] Liu J. T., Ge X., Ye X. X., Wang G. Z., Zhang H. M., Zhou H. J., Zhang Y. X., Zhao H. J., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(5), 1970—1979
- [34] Chan Z. M., Kitchaev D. A., Weker J. N., Schnedermann C., Lim K., Ceder G., Tumas W., Toney M. F., Nocera D. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2018**, 115(23), e5261—e5268
- [35] Cabello G., Davoglio R. A., *Appl. Catal. B*, **2017**, 218, 192—198
- [36] Santos V. P., Pereira M. F. R., Orfao J. J. M., Figueiredo J. L., *Appl. Catal. B*, **2010**, 99(1/2), 353—363
- [37] Zheng Y. L., Wang W. Z., Jiang D., Zhang L., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 284, 21—27
- [38] Peng C., Yu D., Zhang C. L., Chen M. Z., Wang L. Y., Yu X. H., Fan X. Q., Zhao Z., Cheng K., Chen Y. S., Wei Y. C., Liu J., *J. Environ. Sci. (China)*, **2023**, 125, 82—94
- [39] Wu Q. Q., Xiong J., Li J. M., Liu J., Zhao Z., Hao S. J., *Catal. Today*, **2019**, 327, 143—153
- [40] Xiong J., Wei Y. C., Zhang Y. L., Zhang P., Yu Q., Mei X. L., Liu X., Zhao Z., Jian L., *ACS Catal.*, **2020**, 10(13), 7123—7135
- [41] Yu X. H., Li J. M., Wei Y. C., Zhao Z., Liu J., Jin B. F., Duan A. J., Jiang G. Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(23), 9653—9664
- [42] Feng N. J., Zhu Z. J., Zhao P., Wang L., Wan H., Guan G. F., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 515(15), 146013
- [43] Wu X. D., Liu S., Weng D., Lin F., Ran R., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 187, 283—290
- [44] Yu D., Wang L. Y., Zhang C. L., Peng C., Yu X. H., Fan X. Q., Liu B., Li K. X., Li Z. G., Wei Y. C., Jian L., Zhao Z., *ACS Catal.*, **2022**, 12, 15056—15075
- [45] Wang J. G., Yang S. F., Sun H. H., Qiu J. Q., Men Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 577, 355—367
- [46] Gao S. Y., Yu D., Zhou S. R., Zhang C. L., Wang L. Y., Fan X. Q., Yu X. H., Zhao Z., *Processes*, **2023**, 11, 2902

(Ed.: V, K, S)