文章编号:1671-4229(2024)06-0047-11

【功能材料设计与应用专题】　　专题主持人:乔智威

不同 Mn 负载量对铈基催化剂催化氧化 CO 性能的影响

李秀峰, 梁　红*, 王邦芬
(广州大学 化学化工学院, 广东 广州　510006)

摘　要: 为了提高催化剂催化氧化 CO 的催化活性,文章采用水热法和湿浸渍法制备了一批不同锰(Mn)负载量的 xMn/CeO_2-L (纳米线)催化剂,考察了不同 Mn 负载量对铈基催化剂催化 CO 性能的影响。根据 CO 活性评价可知,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂表现出最佳催化性能(T_{50} = 129 ℃,T_{90} = 179 ℃),相比 CeO_2-L 催化剂降低了约 221 ℃和 171 ℃,显著提高了铈基催化剂的 CO 催化活性。进行了 X 射线粉末衍射(XRD)、N_2吸脱附测定(BET)、X 射线光电子能谱(XPS)、拉曼(Raman)以及 H_2 升温还原程序(H_2-TPR)表征工作,结果显示 0.75Mn/CeO_2-L 催化剂具有更高的氧空位含量,表明适量 Mn 负载量对 CeO_2-L 催化剂的氧空位具有提升作用。此外,通过四探针法测试催化剂的电导率发现,催化剂的电导率与催化活性(R^2(T_{50}) = 0.998 和 R^2(T_{90}) = 0.998)以及氧空位(R^2(I_D/I_{F2g}) = 0.999)之间均存在线性相关性,结果表明,对于纯 CeO_2-L 催化剂,负载 Mn 可以有效地提高 xMn/CeO_2-L 催化剂的电导率,从而促进催化剂表面离子迁移速率,增强了 xMn/CeO_2-L 催化剂的催化活性。该实验有利于机动车尾气处理系统实现低温高效催化,减少 CO 污染。

关键词: 铈基催化剂; 催化氧化; 负载量; 氧空位; 电导率
中图分类号: X511　　**文献标志码:** A

Effect of different Mn loading on catalytic performance of Ce-based catalyst for CO oxidation

LI Xiu-feng, LIANG Hong, WANG Bang-fen*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to improve the catalytic activity of catalysts for the catalytic oxidation of CO, a batch of xMn/CeO_2-L (nanowire) catalysts with different manganese (Mn) loading amounts were prepared by hydrothermal method and wet impregnation method. The effect of different Mn loading amounts on the catalytic performance of cerium-based catalysts was investigated. According to the evaluation of CO activity, 0.75Mn/CeO_2-L catalyst showed the best catalytic performance (T_{50} = 129 ℃, T_{90} = 179 ℃), which was about 221 ℃ and 171 ℃ lower than that of CeO_2-L catalyst, significantly improving the CO catalytic activity of cerium-based catalysts. X-ray powder diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption determination (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman and H_2 temperature reduction procedure (H_2-TPR) characterization were carried out. The re-

收稿日期: 2024 - 08 - 27; **修回日期:** 2024 - 10 - 10
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978058,21676094)
作者简介: 李秀峰(1998—),女,硕士研究生. E-mail:2112105087@e.gzhu.edu.cn
* 通信作者. E-mail: lhong@gzhu.edu.cn
引文格式: 李秀峰, 梁红, 王邦芬. 不同 Mn 负载量对铈基催化剂催化氧化 CO 性能的影响[J]. 广州大学学报(自然科学版),2024,23(6):47-57.

sults showed that 0.75Mn/CeO_2-L catalyst had higher oxygen vacancy content, indicating that an appropriate amount of Mn loading could enhance the oxygen vacancy of CeO_2-L catalyst. In addition, the electrical conductivity of the catalyst was tested by the four-probe method, and it was found that there was a linear correlation between the electrical conductivity of the catalyst and the catalytic activity ($R^2(T_{50})=0.998$ and $R^2(T_{90})=0.998$) and the oxygen vacancy ($R^2(I_D/I_{F2g})=0.999$). The results show that for pure CeO_2-L catalysts, loading Mn can effectively increase the electrical conductivity of xMn/CeO_2-L catalysts, thereby promoting the ion migration rate on the catalyst surface and enhancing the catalytic activity of xMn/CeO_2-L. This experiment is conducive to the realization of low-temperature and high-efficiency catalysis in the vehicle exhaust gas treatment system and reducing CO pollution.

Key words: Cerium-based catalysts; catalytic oxidation; loading amount; oxygen vacancies; conductivity

随着全球经济的持续增长,我国机动车数量不断增加,由机动车尾气排放引发的污染问题愈发严峻。机动车排放的尾气中含有因燃油燃烧不充分而产生的大量一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x)。其中,CO 在机动车尾气中占据相对较大的比例。个体若暴露于高浓度的 CO 环境中,将对生态环境和人类健康带来严重威胁,因此,深度治理机动车尾气中的 CO 势在必行[1]。催化氧化技术因其能耗低、无二次污染且应用范围广等优点被认为是去除 CO 的有效方法,开发低温高效催化剂是实现 CO 全氧化的关键[2]。

氧化铈(CeO_2)催化剂具有优异的储/释氧能力、Ce^{3+}与Ce^{4+}相互转化能力、高介电常数以及具有立方萤石结构的稳定性备受关注[3-4]。然而,单金属氧化物的氧化还原能力和稳定性并非理想状态。氧化锰(MnO_x)催化剂由于储量丰富、易获得,以及具有多变化合价而被广泛应用于 CO 的催化氧化中[5]。在 CO 催化氧化过程中,提升氧空位浓度是实现高效催化的关键步骤,这是由于氧空位可以促进 O_2的吸附和活化,促进反应速率从而提高催化活性[6]。迄今为止,常用的引入氧空位的方法包括晶体工程[7]、形貌修饰[8]、氢还原[9]、负载/掺杂、界面效应[10]和电化学还原[11]等。其中,负载/掺杂是获得丰富氧空位的最简单有效的策略[12-13]。Deng 等[14]利用 DRIFTS 结合 DFT 计算,结果表明,相较于 CeO_2 催化剂,Pr/CeO_2催化剂对 CO 的吸附被抑制,CO 活化势垒从 2.99 eV 降低到 0.84 eV,同时,CO_2的解吸能也相应降低,Pr 的掺杂明显降低了氧空位的形成能,从而促进了 CO 的氧化。此外,Mn、Co、Cu 以及 Fe 的掺杂显著增强了 CeO_2催化剂的催化活性,这是由于 $Ce^{4+}+M^{n+}\rightarrow Ce^{3+}+M^{n+1}$ 的氧化还原循环。Su 等[15]提出了当单独 CeO_2的氧空位活性不足时,Co 的掺杂可以促进催化活性并加速氧物种的补充,进一步影响催化氧化甲苯的性能。

然而,氧空位的生成不仅受到材料的形貌结构[16]、比表面积[17]、负载/掺杂量[18]以及活性组分的表面分散度[19]等物理特性的影响,还与材料的电子密度及电导率紧密相关。已有研究显示,材料的电子参数与催化活性之间存在关联[20]。因此,进一步研究这一领域,尤其是铈基催化材料的电学特性对催化剂氧空位的影响,对于提高催化剂的催化活性具有重要意义。

本研究通过水热法和湿浸渍法制备了 xMn/CeO_2-L(x 代表 Mn/Ce 摩尔比,x=0~1)催化剂,考察了不同 Mn/Ce 摩尔比对催化剂催化氧化 CO 活性的影响。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、N_2吸脱附测定(BET)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、H_2程序升温还原测试(H_2-TPR)、拉曼(Raman)以及四探针法(四探针法高精密度电阻率测试仪)表征手段,考察了不同 Mn 负载量对铈基催化剂催化氧化 CO 性能的影响,从而建立电导率、氧空位以及催化活性之间的构效关系。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

醋酸铈($Ce(CH_3COO)_3\cdot nH_2O$,纯度 99.9%)购自上海阿拉丁试剂厂,氢氧化钠(NaOH,纯度

96%)购自天津市致远化学试剂有限公司,50% 硝酸锰溶液(50% $Mn(NO_3)_2$,分析纯 AR)购自天津市大茂化学试剂厂。

1.2　材料的制备

水热法制备 CeO_2-L (纳米线)[21]:将 2.5 mmol 醋酸铈($Ce(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$)溶于 10 mL 去离子水中,磁力搅拌至完全溶解,加入 27.5 mL 浓度为 7 mol/L 的 NaOH 溶液,形成半透明紫色悬浮液。继续搅拌 30 min 之后,将此混合悬浮液转移至内胆为聚四氟乙烯的 50 mL 水热反应釜中,在 130 ℃下水热反应 5 h,反应结束后,待反应釜自然冷却至室温,将悬浮液转移至烧杯中,室温下水浴超声 2 h,最后,用去离子水将产物离心洗涤至 pH = 7,用无水乙醇再洗涤 1 次。得到的产物置于 100 ℃烘箱中干燥 12 h,得到亮黄色粉末的 CeO_2-L 催化剂。

湿浸渍法制备 xMn/CeO_2-L 催化剂:分别称取 CeO_2-L 催化剂和硝酸锰($Mn(NO_3)_2$)溶液(Mn 摩尔比 x = 0、0.01、0.03、0.06、0.125、0.25、0.5、0.75、1),在二者中分别加入适量去离子水,搅拌一定时间后,将 50% $Mn(NO_3)_2$ 溶液缓慢加入到 CeO_2-L 悬浮液中,磁力搅拌 2 h,静置处理至样品水分完全挥发后,对样品进行干燥(100 ℃/12 h)处理,即可得到 xMn/CeO_2-L 催化剂。

1.3　结构表征

在 77 K 下采用 ASAP 2020 全自动物理吸附仪(Micromeritics,美国)测试氮气(N_2)吸脱附等温线,计算得到材料的比表面积大小(Brunauer-Emmett-Teller 方法)。测试过程包括脱气和测试分析两个部分,测试前在 180 ℃下对样品进行真空 3 h 脱气;采用 Cu-Kα 辐射在 PW3040/60 X 射线粉末衍射仪(PANalytical,荷兰)上采集 X 射线粉末衍射谱图(XRD);采用 Agilent720ES 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定催化剂中负载 Mn 金属的实际含量;采用 XLESCALABAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific,美国)(XPS)测试分析催化剂表面元素组成和化学状态,以 284.8 eV 为 C1s 校准元素的结合能;采用 TP-5080 对催化剂样品进行 H_2 程序升温还原测试(H_2-TPR)测试催化剂的氧化还原性能;采用紫外拉曼光谱仪(Lab RAM HR Evolution Laser,配备 CCD 检测器)(Raman)测试催化剂的氧空位浓度;采用四探针法高精密度电阻率测试仪(σ, FM100GH, China)对催化剂样品的电导率 σ 进行测试。

1.4　催化性能测试

CO 催化氧化性能评价通过华南理工大学环境与能源学院自制的固定床反应装置进行。评价装置由配气系统(1% CO + 20% O_2、干空、N_2)、反应系统(电阻式加热炉、温度控制仪和石英反应管)以及检测系统的气相色谱仪(GC-2014C)组成。

所有样品评价之前均进行预处理(活化条件为 300 ℃/h)。反应进气中,CO 浓度为 10 000 ppm,CO 流速为 100 mL/min,重时空气体空速(WHSV)为 60 000 mL/g h,催化剂用量为 100 mg,反应器进出口气体中的 CO 和 CO_2 采用带有热导检测器(TCD 检测器)的气相色谱仪分析,记录 CO 在进出口处的浓度。催化氧化曲线中,每个温度点都是先稳定 30 min 之后再进行数据采集,采集结果取平均值以确保其准确性。

CO 转化率(η)按式(1)进行计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% , \qquad (1)$$

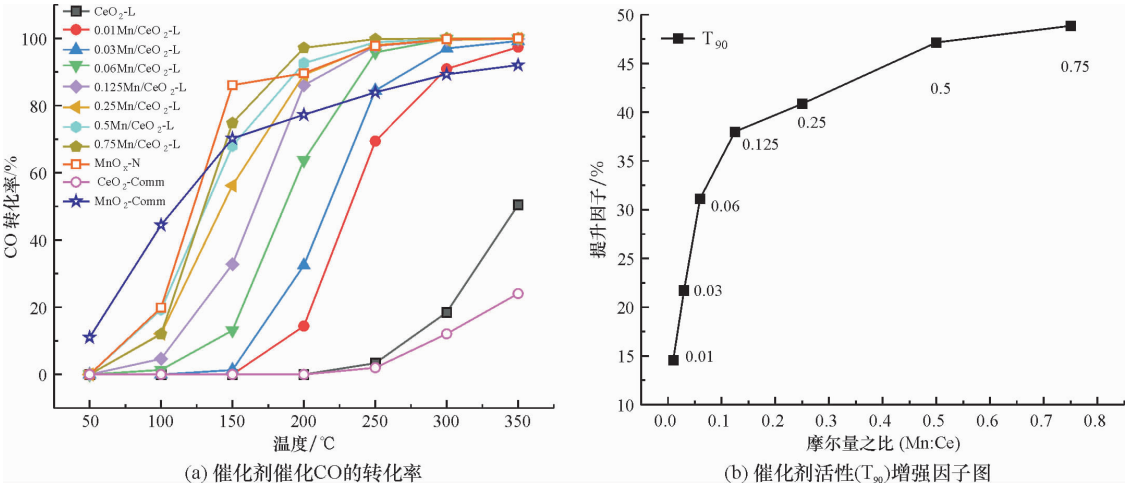
式中:C_0 表示初始 CO 的浓度;C_1 表示反应后 CO 的浓度。使用 CO 转化率分别为 50% 和 90% 时的温度(T_{50}、T_{90})作为评价催化剂催化活性的指标。

2　实验结果与讨论

2.1　CO 催化氧化活性评价

通过 CO 催化氧化法评价 xMn/CeO_2-L 催化剂的催化性能,见图 1。图 1(a)显示了 xMn/CeO_2-L 催化剂在 350 ℃下基本均能使 CO 完全氧化(除了 CeO_2-L 催化剂以外),CeO_2-L 催化剂的起燃温度约为 200 ℃,添加不同 Mn 含量后 Mn/CeO_2-L 催化剂的催化活性呈现先增强后降低的“火山状”现象,前者可能是由于促进形成了锰铈氧化物的更好混合(合金)(由下文 XRD 和 BET 数据分析可知),而后者可能是由于 MnO_x 含量增多且其性能较优而占据催化氧化的主导地位导致(从图 1(a)可以看到,MnOx-N 催化剂活性在低温段较其他催化剂高,150 ℃后活性提升缓慢,明显较其他催化剂活性差,可能是由于 MnO_x 催化剂表面产生积碳,活性位点减少而导致催化氧化 CO 活性下降。)。将两种商业催化剂(CeO_2-Comm 和 MnO_2-Comm)与自制催化剂(CeO_2-L 和 MnO_x-N)相比较,发现:①CeO_2-L 催化剂的活性(T_{50} = 350 ℃)优于 CeO_2-Comm 催化剂的活性(T_{20} = 350 ℃),但

两者的变化曲线相似且与其他样品性能有着较大差距;②MnO_2-Comm 催化剂在 CO 转化率为 60% 前具有明显的优势,而在 CO 转化率为 60% 后,相比 MnO_2-Comm 催化剂(T_{90} = 308 ℃),MnO_x-N 催化剂具有更优的催化活性(T_{90} = 206 ℃),这可能是因为 MnO_2-Comm 催化剂的孔径分布在 0 ~ 5 nm 较多,从而导致了大量不完全转化的 CO 生成碳酸盐类物质占据了催化剂的活性位点,使得高温段的催化活性降低。类似的 CeO_2-Comm 催化剂样品也有可能是因为目前实验的温度确实没有达到完全转化的要求。图 1(b)为催化剂的增强因子图,从图中可以看出,对于纯 CeO_2-L 催化剂,通过添加不同 Mn 含量可显著增强 CeO_2-L 催化剂的催化活性。



(a) 催化剂催化CO的转化率 (b) 催化剂活性(T_{90})增强因子图

图 1 CO 活性评价

Fig. 1 CO activity evaluations

表 1 展示了催化剂的催化活性和结构表征。从表 1 中可以看到,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂的催化活性最佳(T_{50} = 129 ℃,T_{90} = 179 ℃),相较于 CeO_2-L 催化剂,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂的 T_{50}降低了 221 ℃,T_{90}降低温度大于 171 ℃。综上所述,负载 Mn 可有效提高 CeO_2-L 催化剂的 CO 催化活性,且锰铈摩尔为 0.75 时,Mn/CeO_2-L 催化剂的 CO 转化效果达到最佳。

表 1 催化剂的催化活性和结构表征

Table 1 Catalytic activity and structural characterization of catalysts

催化剂名称	催化剂活性		表面积	孔径	Mn 负载量
	T_{50}/℃	T_{90}/℃	/($m^2 \cdot g^{-1}$)	/nm	/(wt.%)
CeO_2-Comm	>350	>350	12.4	7.99	–
CeO_2-L	349	>350	98.7	12.86	–
0.01Mn/CeO_2-L	234	299	107.2	16.44	0.28
0.03Mn/CeO_2-L	218	274	117.8	13.21	–
0.06Mn/CeO_2-L	188	241	121.2	16.75	1.71
0.125Mn/CeO_2-L	166	217	124.1	14.06	–
0.25Mn/CeO_2-L	143	207	96.7	12.73	9.48
0.5Mn/CeO_2-L	132	185	71.9	11.27	23.54
0.75Mn/CeO_2-L	129	179	56.7	10.69	41.47
MnO_x-N	124	206	9.0	17.70	100.00
MnO_2-Comm	113	308	44.3	5.63	–

2.2 XRD 表征

为了探究 Mn 负载量对铈基催化剂晶体结构的影响,进行了 XRD 表征。由图 2 可见,与 CeO_2 的标准卡片(PDF#34-0394,空间族,Fm-3m)对比,所有催化剂样品(除 MnO_x-N 和 MnO_2-Comm 催化剂外)均表现出具有立方萤石结构 CeO_2 的(111)、

(200)、(220)、(311)特征晶面[22]。此外,观察到当 $x<0.5$ 时,CeO_2 载体主峰(28.5°)向右偏移,同时峰尖变宽,这是因为该位置处包含了 MnO_2 的主峰(28.6°),此时,CeO_2 载体表面存在的 Mn 组分主要是以 MnO_2 的形式存在,同时发现催化剂上并没有其他衍射峰出现,这可能是由于 Mn 的低负载量或高分散性所导致[23]。

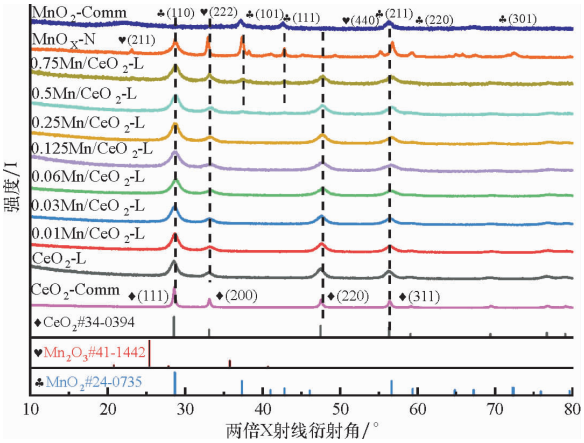


图 2　不同 Mn 负载量的铈基催化剂 XRD 图

Fig. 2　XRD diagram of cerium-based catalysts with different Mn loadings

当 $0.5\leqslant x\leqslant 0.75$ 时,除了主峰位置偏移外,各催化剂在 37.3°、42.7°位置处有明显的出峰,此时,载体表面 Mn 主要以 MnO_2 的形式存在,这一点可以根据 MnO_2(PDF#24-0735)标准卡片对应的衍射峰得出结论;当 $x=1$ 时,MnOx-N 催化剂的衍射峰符合标准卡片 Mn_2O_3(PDF#41-1442)以及 MnO_2(PDF#24-0735)的叠加,其中,主峰位置对应 MnO_2 的衍射峰,说明其主要以 MnO_2 形式存在,同时存在少量 Mn_2O_3。另外,MnO_2-Comm 催化剂的衍射峰符合标准卡片 MnO_2(PDF#24-0735),证明了样品中只有 MnO_2。ICP-OES 测试结果如表 1 所示,测试的催化剂样品的理论负载量与实际负载量相近,因此,结合 XRD 和 ICP-OES 的测试结果可知,Mn 活性组分被成功地负载在 CeO_2 载体上,且对于一定 Mn 负载量的 CeO_2 晶体结构并不会被显著改变。

2.3　BET 表征

为了探究 Mn 负载量对铈基催化剂形貌结构的影响,进行了 BET 表征。xMn/CeO_2-L 催化剂的 N_2 吸脱附等温线如图 3(a)所示。根据 IUPAC 分类提出的 6 种物理等温吸附类型,可以判断所表征的催化剂均表现为经典的Ⅳ型吸附 - 脱附等温线,并且在 0.6 ~ 1.0 P/P0 范围内呈现出 H_2 型回滞环,说明催化剂表面存在一定数量的介孔或单体之间堆积而成的堆积孔[24]。从图 3(b)中可以看到,随着 Mn 负载量的增加,H_2 型回滞环的大小发生了一定的变化,说明孔径大小分布发生了变化。

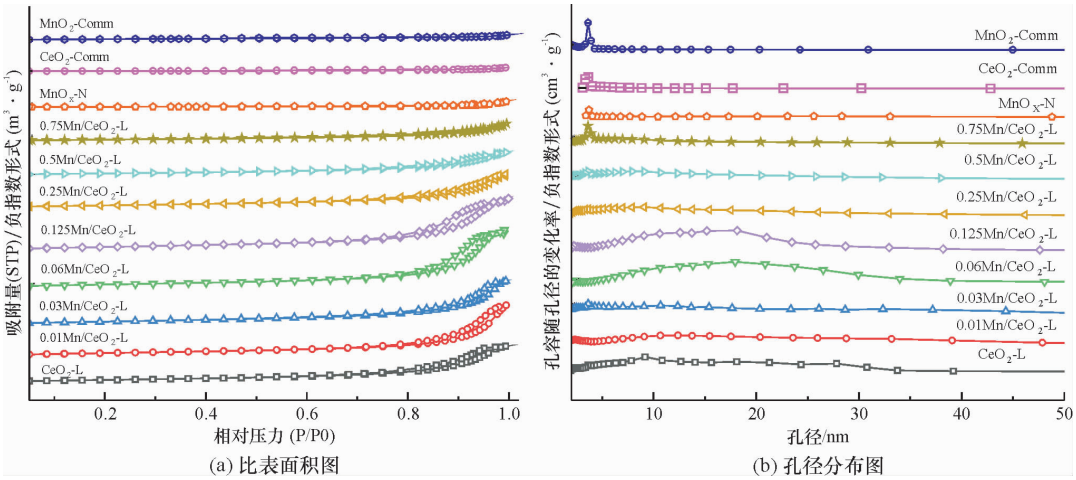


图 3　xMn/CeO_2-L 催化剂的 BET 图

Fig. 3　BET plot of the xMn/CeO_2-L catalyst

表 1 中,催化剂的孔径大小范围在 5 ~ 20 nm,进一步证明了催化剂中存在介孔结构[25],且随着 Mn 负载量的增加,xMn/CeO_2-L 催化剂的比表面积大小呈现一个火山曲线变化,当 $x=0.125$ 时,催化剂的比表面积大小达到最大值($S=124.1\ m^2/g$),但在较高的 Mn 负载量($x\geqslant 0.25$)时,xMn/CeO_2-L 催化剂的比表面积逐渐减小,这是由于在较低负载量下,负载的 Mn 使催化剂表面更粗糙,

从而形成了更大的表面孔或堆积孔;在较高 Mn 负载量下,可能是由于 Mn 的负载方法导致,所使用的湿浸渍法负载 Mn 在载体上形成了许多大块无形貌掺杂,覆盖在催化剂表面的孔道或进入孔隙内,加之随着 Mn 负载量的增加,CeO_2 载体所占摩尔比降低,从而造成了其比表面积的减少[18]。因此,结合 XRD 与 BET 的数据分析可知,添加 Mn 含量会促进形成锰铈氧化物。

2.4 XPS 表征

为了研究 Mn 含量对铈基催化剂表面元素组成及化学价态的影响,对比活性差异显著不同的锰含量催化剂(xMn/CeO_2-L,x = 0、0.25、0.5、0.75、1)和 CeO_2-Comm、MnO_2-Comm 催化剂,并进行了 XPS 表征。不同 Mn 负载量的铈基催化剂的 XPS 图见图 4。

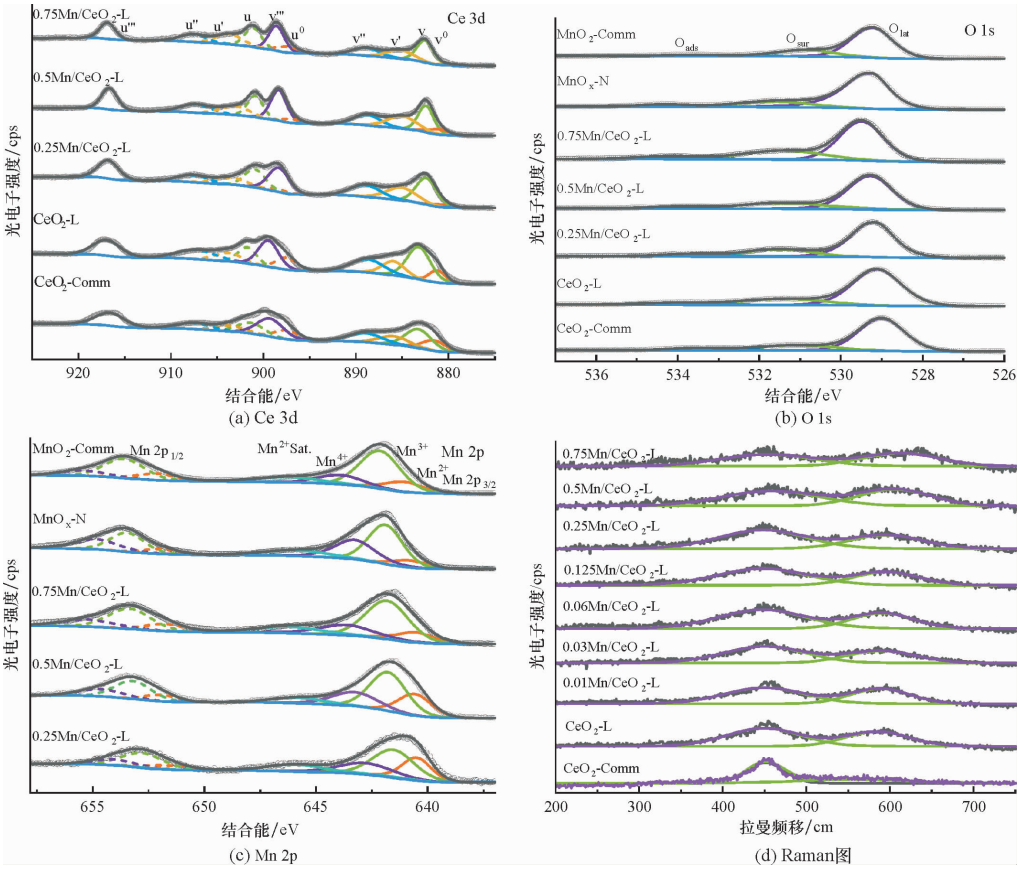


图 4 不同 Mn 负载量的铈基催化剂的 XPS 图

Fig. 4 XPS diagram of cerium-based catalysts with different Mn loadings

图 4(a)为 Ce 3d 的 XPS 谱图,其中,u^0、v^0、u′、v′归属于 Ce^{3+} 氧化态,u、v、u″、v″、u‴、v‴归属于 Ce^{4+} 氧化态[26]。Ce^{3+} 的高相对浓度通常意味着更多的氧空位,Ce^{3+} 的相对含量分别为 CeO_2-Comm(27.92%)、CeO_2-L(22.80%)、0.25Mn/CeO_2-L(25.68%)、0.5Mn/CeO_2-L(28.26%)、0.75Mn/CeO_2-L(31.07%)。显然,CeO_2-Comm 催化剂的 Ce^{3+} 相对含量大于 CeO_2-L 催化剂的 Ce^{3+} 相对含量,结合之前的 BET、XRD 等表征结果可知,催化活性不仅与氧空位浓度有关,还与氧空位的有效利用性、催化剂的比表面积、结构、形貌以及晶格特性有关。其次,随着锰含量的增加,xMn/CeO_2-L 催化剂的 Ce^{3+} 相对含量逐渐增加,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂显示出最高的 Ce^{3+} 相对浓度,这可能是由于 MnO_x 物质逐渐占据主导地位,与 CeO_2 产生的相互作用力更强所致;也可能是由于 Mn 的加入可以显著提高 CeO_2 电荷转移的速率($Mn^{3+} + Ce^4 + \rightarrow Mn^{4+} + Ce^3 +$),促进氧化还原循环,提高了 Mn^{4+} 和 Ce^{3+} 的相对含量,从而促进氧空位的形成。结果表明,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂的氧空位含量最高。

图 4(b)为 O 1s 的 XPS 谱图,O 1s 的结果可以进一步确定大量的氧空位,在 529 ~ 530 eV 结合

能处归属于晶格氧(O^{2-},记为 O_{lat})的特征峰,在 530 ~ 532 eV 结合能处归属为表面氧物种(O_2^{2-} 或 O^-,记为 O_{sur})的特征峰,结合能高于 533 eV 归属为催化剂表面的吸附氧或吸附水分子和 CO_3^{2-} 物种中的氧物种(记为 O_{ads})[27]。根据分峰面积得到的表面活性氧相对含量如表 2 所示,O_{sur} 的相对含量,分别为 CeO_2-Comm(18.04%)、CeO_2-L(21.92%)、0.25Mn/CeO_2-L(24.05%)、0.5Mn/CeO_2-L(27.36%)、0.75Mn/CeO_2-L(29.07%)、MnO_x-N(23.39%)、MnO_2-Comm(23.19%)。结果显示,CeO_2-Comm 催化剂的表面氧含量低于 CeO_2-L 催化剂的表面氧含量,且随着 Mn 含量的增加,相比于 CeO_2-L 催化剂,各催化剂的表面氧含量有不同程度的增加,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂具有更高的表面氧含量。根据 Mars-Van-Krevelen 机理,Mn 与 Ce 之间的相互作用有利于形成丰富的氧物种,更多的表面氧物种有利于 CO 的催化氧化降解[28]。

图 4(c)显示了 Mn 2p 的 XPS 谱图,催化剂在 640.0 ~ 650.0 eV 和 650.0 ~ 660 eV 均显示了两个主要的特征峰,分别归结为 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$[29]。在 640 eV 和 651 eV 左右的特征峰属于 Mn^{2+} 特征峰,在 641 eV 和 651 eV 左右的特征峰对应 Mn^{3+} 特征峰,在 643 eV 和 654 eV 左右的特征峰对应 Mn^{4+} 特征峰,在 646 eV 左右的卫星峰证实了 Mn^{2+} 的存在,表明 Mn^{2+}、Mn^{3+}、Mn^{4+} 同时存在[30]。表 2 中列出了根据峰强度计算 Mn^{3+} 离子的相对含量,分别为:0.25Mn/CeO_2-L(66.50%)、0.5Mn/CeO_2-L(69.10%)、0.75Mn/CeO_2-L(73.70%)、MnO_x-N(62.37%)、MnO_2-Comm(78.54%)。$Mn^{3+}/(Mn^{4+}+Mn^{3+})$ 的比值越高,意味着氧空位含量越高,越有利于催化剂的催化氧化作用。MnO_2-Comm 催化剂具有最高的 Mn^{3+} 含量,这表明 MnO_2-Comm 催化剂具有更多的氧空位,这也可能是导致 MnO_2-Comm 催化剂在 T_{50} 前具有最佳 CO 催化活性的原因;而对于 xMn/CeO_2-L 催化剂,Mn^{3+} 的相对含量随着 Mn 负载量的增加先增加后减少,且 0.75Mn/CeO_2-L 催化剂具有最高的 Mn^{3+} 相对含量,有利于促进锰铈之间的氧化还原反应,因此,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂具有更优异的催化性能。

表 2　催化剂的化学性质表征

Table 2　Chemical property characterization of the catalysts

催化剂名称	$Ce^{3+}/(Ce^{4+}+Ce^{3+})$/%	$O_{Sur}/(O_{lat}+O_{Sur})$/%	$Mn^{3+}/(Mn^{4+}+Mn^{3+})$/%	I_D/I_{F2g}	H_2 峰位置/℃	H_2 消耗量/(μmol·g^{-1})	电导率/(μS·cm^{-1})
CeO_2-Comm	27.92	18.04	–	0.471	457	24	–
CeO_2-L	22.80	21.92	–	0.780	385 524	14	7.13×10^{-2}
0.01Mn/CeO_2-L	–	–	–	0.692	–	–	8.74×10^{-4}
0.03Mn/CeO_2-L	–	–	–	0.617	–	–	1.09×10^{-3}
0.06Mn/CeO_2-L	–	–	–	0.575	–	–	7.05×10^{-4}
0.125Mn/CeO_2-L	–	–	–	0.557	–	–	1.07×10^{-4}
0.25Mn/CeO_2-L	25.68	24.05	66.50	0.598	257 346	67	9.22×10^{-3}
0.5Mn/CeO_2-L	28.26	27.36	69.10	0.681	279 363	146	2.00×10^{-1}
0.75Mn/CeO_2-L	31.07	29.07	73.70	1.034	314 408	208	9.35×10^{-1}
MnO_x-N	–	23.39	62.37	–	384 490	347	3.84×10^{3}
MnO_2-Comm	–	23.19	78.54	–	321 515	161	–

经过以上对 Mn/CeO_2 催化剂的 Ce、O、Mn 元素价态变化的分析,发现不同 Mn 负载量催化剂的 Ce^{3+}、O_{sur} 以及 Mn^{3+} 均有不同的变化。由此可以得出结论,不同 Mn 含量制备的 Mn/CeO_2 催化剂的元素价态不同,导致其氧空位浓度不同,进而对催化活性产生不同的影响。

2.5　Raman 表征

通过对催化剂进行 UV-Raman 光谱测试,可以进一步确定催化剂的氧空位含量,如图 4(d)所示,在 ~ 450 cm^{-1} 处归属于具有立方萤石结构 CeO_2 的特征峰(F_{2g}),~ 600 cm^{-1} 处归属于 CeO_2 中 Ce^{3+} 存在而产生的氧空位的特征峰(D),I_D/I_{F2g} 比值则可以表示 CeO_2 氧空位的相对浓度[31]。各催化剂的 I_D/I_{F2g} 比值分别为:CeO_2-Comm(0.471)、CeO_2-L(0.780)、0.25Mn/CeO_2-L(0.617)、0.5Mn/CeO_2-L(0.681)、0.75Mn/CeO_2-L(1.097)。根据

数据结果所示,CeO_2-Comm 催化剂具有最低的氧空位含量,这与催化剂的 XPS 结果一致;其次,相较于 CeO_2-L 催化剂,其余 Mn/CeO_2-L 催化剂的 I_D/I_{F2g} 比值呈现先减小再增加的现象,意味着随着 Mn 含量的增加催化剂表面的氧空位浓度也在增加,而更多的氧空位会暴露更多的未配位铈原子来吸附氧气,并为表面吸附的氧分子提供离域电子,这有助于维持表面静电平衡,从而在氧化过程中形成更多的表面化学吸附氧[32]。这一结果与 XPS 测试中化学吸附氧的相对含量相符,再次证明了 0.75Mn/CeO_2-L 催化剂表面具有更多的氧空位,从而有利于催化剂的 CO 催化氧化。

2.6 H_2-TPR 表征

催化剂的氧化还原性能是反映催化剂性能的指标之一,因此,对催化剂进行了 H_2-TPR 测试。一般而言,催化剂的还原峰温度越低,催化剂越有可能具有优异的低温催化活性。根据图 5 相对于 CeO_2-Comm 催化剂(还原温度为 457 ℃)较为平缓的还原峰,水热法制备的 CeO_2-L 催化剂具有更低的还原温度(385 ℃),根据二者的比表面积大小,水热法制备的 CeO_2-L 催化剂具有更大的比表面积,能够暴露更多的催化位点进行 H_2 还原。xMn/CeO_2-L 催化剂均表现出了两个还原峰:第一个还原峰归因于($Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$)和表面氧($Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$);第二个峰归因于($Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$)和晶格氧($Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$)[33]。根据图 4 和表 2 可知,随着 Mn 负载量的逐渐增加,还原峰的位置首先向低温方向偏移,当 Mn 负载量≥0.5 时,还原峰的位置随着 Mn 负载量的增加而向高温方向偏移,这是由于氧空位的增加以及缺陷位的生成(Ce^{3+} 和 Mn^{3+})[34]。

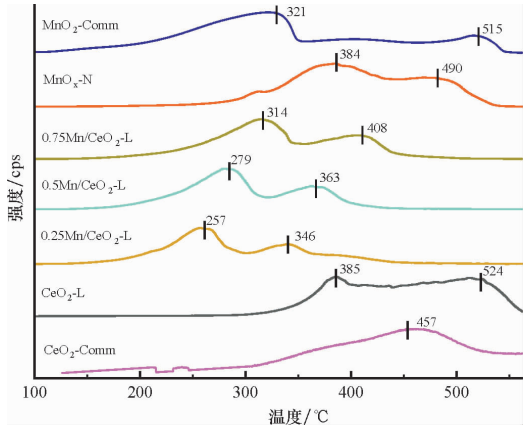


图 5 不同 Mn 负载量铈基催化剂的 H_2-TPR 图

Fig. 5 H_2-TPR diagram of cerium-based catalysts with different Mn loadings

相较于 CeO_2-L 催化剂的还原温度(385 ℃和 524 ℃),0.25Mn/CeO_2-L 催化剂的还原温度最低(257 ℃和 341 ℃),然而催化活性评价结果显示 0.75Mn/CeO_2-L 催化剂具有最佳活性,因此,对催化剂的耗氢量进行计算,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂的还原温度(314 ℃和 408 ℃)高于 0.25Mn/CeO_2-L 催化剂,但其耗氢量(208 μmol/g)大约是 0.25Mn/CeO_2-L 催化剂(67 μmol/g)的 3 倍,表明其可还原的氧物种较多,因此,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂催化活性高于 0.25Mn/CeO_2-L 催化剂。此外,相较于 CeO_2 和 MnO_x 催化剂,随着 Mn 负载量的增加,尽管催化剂的还原峰逐渐向高温区域移动,但第一个还原峰的耗氢量逐渐增加,这表明金属与载体之间的相互作用力比纯金属氧化物的作用力更强[35]。

因此,较低的低温还原温度和较高的耗氢量通常表现出良好的催化活性。结果表明,不同 Mn 负载量对铈基催化剂的氧化还原性能有不同的影响。

2.7 电学特性分析

采用四探针法对 xMn/CeO_2-L 催化剂的电导率进行测试,测试结果见表 2。表 2 数据显示纯 CeO_2-L 催化剂的电导率大小只有 7.13×10^{-2} μs/cm,而纯 MnO_x-N 催化剂的电导率高达 3.84×10^{3} μs/cm,催化剂的电导率显著增加了 5 个数量级。相对于低 Mn 负载量($x=0.01\sim0.125$)Mn/CeO_2-L 催化剂,催化剂的电导率大小差异并不显著;而对于高 Mn 负载量($x=0.25\sim0.75$)Mn/CeO_2-L 催化剂,催化剂的电导率相应增加了不同的数量级,结果表明,负载 Mn 可以增加铈基催化剂的电导率[20]。对催化剂的电导率与 Mn 负载量进行线性拟合,如图 6(a)所示,电导率与 Mn 负载量呈现正线性相关关系($R^2=0.834>0.8$),催化剂的电导率随着 Mn 负载量的增加而增加,说明催化剂的 Mn 负载有助于提高催化剂的电导率。

进一步分析催化剂的电导率与催化活性的线性关系发现(图 6(b)),负载型催化剂的电导率与催化活性之间不存在线性关系($R^2(T_{50})=0.404$,$R^2(T_{90})=0.336$)。由于低 Mn 负载量 Mn/CeO_2-L 催化剂(Mn = 0.01 ~ 0.125)的电导率大小差异不显著,因此,选择 Mn = 0.25、0.5、0.75 的负载型催化剂进行研究,如图 6(c)所示,对于负载型 Mn/CeO_2-L 催化剂(Mn = 0.25、0.5、0.75),其电导率与催化活性呈线性关系($R^2(T_{50})=0.998$,R^2

(T_{90}) = 0.998),原因可能是由于 CeO_2-L 和 MnO_x-N 催化剂是一种典型的间接过渡 n 型半导体,当 CeO_2 负载了其他过渡金属氧化物后,由于金属与载体间存在离子迁移,因此,负载型铈基催化剂具有优异的电子-离子混合导电体(p-n 混合型半导体),p-n 混合型半导体材料的电导率由电子迁移和离子迁移共同决定,且受温度影响[36]。因此,对于负载型 xMn/CeO_2-L (x = 0.25、0.5、0.75)催化剂,电导率与催化活性存在良好的线性关系,而对于 CeO_2-L 和 MnO_x-N 催化剂,电导率与催化活性不存在线性关系。

氧空位的形成本身与材料自身电子密度有关,氧空位的存在及其数量将影响催化剂内部电子的分布,不同氧空位浓度和种类的材料所表现出的电导率不同,从而导致其催化性能有所差异。对催化剂的电导率和氧空位含量进行拟合分析,图 6(d)是催化剂的电导率与氧空位含量(I_D/I_{F2g})的线性拟合曲线,从图中可以看到,当 Mn 负载量为 0.25、0.5、0.75 时,催化剂电导率与 I_D/I_{F2g} 线性拟合的 R^2 值为 0.999,显然,催化剂的电导率与其氧空位呈正相关关系。综合 CO 活性评价结果、XPS 以及 Raman 中氧空位浓度可知,负载 Mn 可以有效提高催化剂的电导率,促进催化剂表面离子迁移速率而提高催化剂的氧空位,进而有效提高催化剂的催化活性。

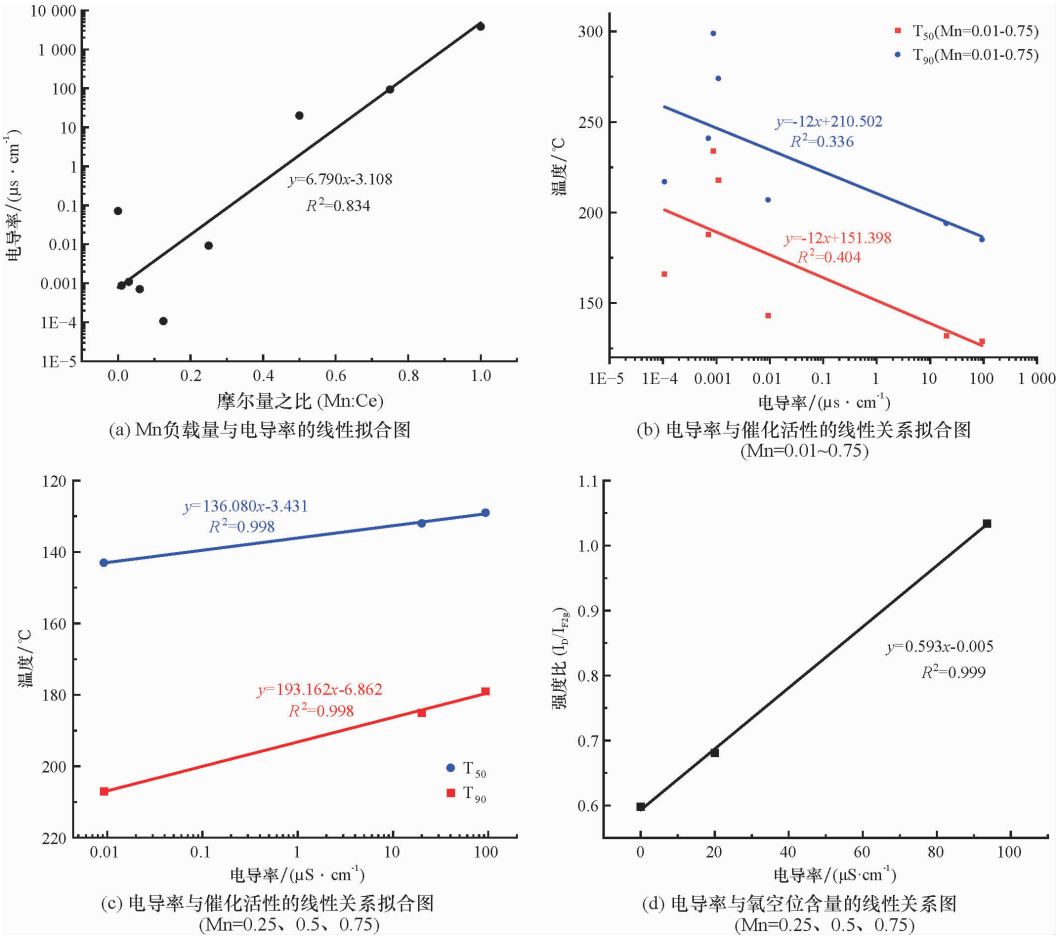


图 6　催化剂的电导率与催化活性和氧空位的线性关系

Fig. 6　Linear relationship between conductivity and catalytic activity and oxygen vacancy of the catalysts

3　结　论

本文采用水热法和湿浸渍法制备了不同 Mn 负载量的铈基催化剂 xMn/CeO_2-L (x = 0 ~ 1),CO 活性评价结果表明,0.75Mn/CeO_2-L 催化剂表现出了较好的低温性能(T_{50} = 129 ℃,T_{90} = 179 ℃),这是由于 0.75Mn/CeO_2-L 催化剂中 Mn 分散性

好,相互作用力强,能够产生更多的氧空位。此外,自制催化剂明显优于纯商业 CeO_2 和 MnO_2 催化剂的 CO 催化活性。相较于 CeO_2-L 催化剂,负载 Mn 有助于增加催化剂的电导率,催化剂的电导率与催化活性($R^2(T_{50})=0.998$ 和 $R^2(T_{90})=0.998$)以及氧空位($R^2(I_D/I_{F2g})=0.999$)之间均存在线性相关性(Mn = 0.25、0.5、0.75),表明通过负载不同 Mn 含量在铈基催化剂上可以提高催化剂的电导率,促进催化活性的进一步提升,有利于实现机动车尾气治理的高效应用。

参考文献:

[1] Dey S, Dhal G C, Mohan D, et al. Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide over CuMnAgOx catalyst[J]. Materials Discovery, 2017, 8: 18-25.

[2] Nan B, Fu Q, Yu J, et al. Unique structure of active platinum-bismuth site for oxidation of carbon monoxide[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3342.

[3] Zhang Q F, Liu J Y, Wang C, et al. Vinyl chloride catalytic combustion on Pt/CeO_2: Tuning Pt chemical state to promote Cl removing[J]. Chemosphere, 2022, 307: 135861.

[4] Zhao S Z, Kang D J, Liu Y P, et al. Spontaneous formation of asymmetric oxygen vacancies in transition-metal-doped CeO_2 nanorods with improved activity for carbonyl sulfide hydrolysis[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(20): 11739-11750.

[5] Ismail A, Zahid M, Ali S, et al. Engineering of oxygen vacancy defect in CeO_2 through Mn doping for toluene catalytic oxidation at low temperature[J]. Environmental Research, 2023, 226: 115680.

[6] Qiao Y R, Yang S, Sun X X, et al. Tailoring local environment of oxygen vacancies by molybdenum doping on MnO_2 for enhanced catalytic oxidation of VOCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148703.

[7] Hong W, Jiang X X, An C G, et al. Engineering the crystal facet of monoclinic NiO for efficient catalytic ozonation of toluene[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(48): 20053-20063.

[8] Jiang F, Wang S S, Liu B, et al. Insights into the influence of CeO_2 crystal facet on CO_2 hydrogenation to methanol over Pd/CeO_2 catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 11493-11509.

[9] Tian H, Cui X Z, Zeng L M, et al. Oxygen vacancy-assisted hydrogen evolution reaction of the Pt/WO_3 electrocatalyst[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 6285-6293.

[10] Lyu L, Hao Y R, Guo N K, et al. The synergistic effect of oxygen vacancy and carbon interface engineering in hollow cerium oxide to achieve enhanced oxygen reduction performance[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(5): 5339-5347.

[11] Geng Z G, Kong X D, Chen W W, et al. Oxygen vacancies in ZnO nanosheets enhance CO_2 electrochemical reduction to CO[J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(21): 6162-6167.

[12] Xu G D, Ye Z H, Zou K Q, et al. Defect configuration of ceria for Pt anchoring toward efficient methanol oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(25): 9344-9352.

[13] Liu Y L, Zhang R L. Study of doped mesoporous ceria with tailored oxygen vacancies for enhances activity for ethylbenzene oxidation application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603: 125163.

[14] Deng Y B, Tian P F, Liu S J, et al. Enhanced catalytic performance of atomically dispersed Pd on Pr-doped CeO_2 nanorod in CO oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 426: 127793.

[15] Su Z, Li X S, Si W Z, et al. Probing the actual role and activity of oxygen vacancies in toluene catalytic oxidation: Evidence from in situ XPS/NEXAFS and DFT + U calculation[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(6): 3444-3455.

[16] Zhang Z X, Wang Y H, Lu J M, et al. Conversion of isobutene and formaldehyde to diol using praseodymium-doped CeO_2 catalyst[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(12): 8248-8254.

[17] Dey S, Dhal Ganesh C, Mohan D, et al. Study of hopcalite ($CuMnO_x$) catalysts prepared through a novel route for the oxidation of carbon monoxide at low temperature[J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2017, 12(3): 393-407.

[18] Song W, Chen L, Wan L, et al. The influence of doping amount on the catalytic oxidation of formaldehyde by Mn-CeO_2 mixed oxide catalyst: A combination of DFT and microkinetic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127985.

[19] Liao X M, Liu Y M, Chu W, et al. Promoting effect of AuCu alloying on Au-Cu/CeO_2-catalyzed CO oxidation: A combined

kinetic and in situ DRIFTS study[J]. Journal of Catalysis, 2020, 382: 329-338.

[20] Simböck J, Ghiasi M, Schönebaum S, et al. Electronic parameters in cobalt-based perovskite-type oxides as descriptors for chemocatalytic reactions[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 652.

[21] Wang B F, Wang N, Sun Y H, et al. Dielectric barrier discharge plasma modified Pt/CeO_2 catalysts for toluene oxidation: Effect of discharge time[J]. Applied Surface Science, 2023, 614: 156162.

[22] Zhu X B, Liu S Y, Cai Y X, et al. Post-plasma catalytic removal of methanol over Mn-Ce catalysts in an atmospheric dielectric barrier discharge[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 124-132.

[23] Mobini S, Meshkani F, Rezaei M. Supported Mn catalysts and the role of different supports in the catalytic oxidation of carbon monoxide[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 197: 37-51.

[24] Wang N, Qian W Z, Chu W, et al. Crystal-plane effect of nanoscale CeO_2 on the catalytic performance of Ni/CeO_2 catalysts for methane dry reforming[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(10): 3594-3605.

[25] Yu L, Peng R S, Chen L M, et al. Ag supported on CeO_2 with different morphologies for the catalytic oxidation of HCHO [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2480-2487.

[26] Wang T, Liu J, Yang Y, et al. Catalytic conversion of mercury over Ce doped Mn/SAPO-34 catalyst: Sulphur tolerance and SO_2/SO_3 conversion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120986.

[27] Mazumder T, Dandapat S, Baidya T, et al. Dual-site cooperation for high benzyl alcohol oxidation activity of MnO_2 in biphasic MnO_x-CeO_2 catalyst using aerial O_2 in the vapor phase[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(38): 20831-20844.

[28] Zhang Y, Lu J C, Zhang L M, et al. Investigation into the catalytic roles of oxygen vacancies during gaseous styrene degradation process via CeO_2 catalysts with four different morphologies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 309: 121249.

[29] Liao J Y, Higgins D, Lui G, et al. Multifunctional TiO_2-C/MnO_2 core-double-shell nanowire arrays as high-performance 3D electrodes for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2013, 13(11): 5467-5473.

[30] Ji Y, Cheng W, Li C, et al. Oxygen vacancies of CeO_2 nanospheres by Mn-doping: An efficient electrocatalyst for N_2 reduction under ambient conditions[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(1): 28-31.

[31] Wang F G, Wang Y, Zhang L J, et al. Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/$Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$-nanorods catalysts[J]. Catalysis Today, 2020, 355: 502-511.

[32] Xu Y X, Wang F, Liu X C, et al. Resolving a decade-long question of oxygen defects in raman spectra of ceria-based catalysts at atomic level[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(31): 18889-18894.

[33] Wang B W, Chi C M, Xu M, et al. Plasma-catalytic removal of toluene over CeO_2-MnO_x catalysts in an atmosphere dielectric barrier discharge[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 679-692.

[34] Mo S P, Li J, Liao R Q, et al. Unraveling the decisive role of surface CeO_2 nanoparticles in the Pt-CeO_2/MnO_2 hetero-catalysts for boosting toluene oxidation: Synergistic effect of surface decorated and intrinsic O-vacancies[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129399.

[35] Yu X L, Wu X M, Chen Z Y, et al. Oxygen vacancy defect engineering in Mn-doped CeO_2 nanostructures for nitrogen oxides emission abatement[J]. Molecular Catalysis, 2019, 476: 110512.

[36] Fauzi A A, Jalil A A, Hassan N S, et al. A critical review on relationship of CeO_2-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant[J]. Chemosphere, 2022, 286: 131651.

【责任编辑:孙向荣】