

焙烧温度对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂结构及氧化 NO 性能的影响

牟一蒙 梁 红* 李树华 吴少涛 陈 姚 于欣伟
(广州大学化学化工学院, 广州 510006)

摘要: 采用溶胶凝胶法和浸渍法制备 10% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂, 借助 TPO、XRD、 O_2 -TPD、Raman、XPS 等手段, 考察焙烧温度 (450~650 $^{\circ}\text{C}$) 对催化剂结构以及氧化 NO 性能的影响。TPO 结果表明催化剂活性随焙烧温度的升高先增后减, 其中焙烧温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 时催化剂活性最好。XPS 结果显示随着焙烧温度的升高 (450~550 $^{\circ}\text{C}$), 催化剂表面 Mn^{3+} 的含量逐渐升高, 与催化剂活性的强弱成对应关系, 并且催化剂晶格氧含量下降, 而表面化学吸附氧从 40.9% 增加到 64.8%。Raman 分析显示 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧时, 催化剂表面存在丰富的 Mn_2O_3 活性物种, 并且 O_2 -TPD 分析也表明随着焙烧温度的升高, 晶格氧向表面化学吸附氧流动, 提高了化学吸附态氧物种的含量。这些结果表明 Mn_2O_3 可能是 NO 氧化起主要作用的活性 Mn 物种, 释放更多的表面化学吸附氧物种, 将有助于促进 NO 的催化氧化。

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; Mn; 焙烧温度; 催化氧化; NO

中图分类号: TQ137.1; O614.7; X511

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)04-0602-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.074

Effect of Calcination Temperature on the Structure and Performance of $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Catalyst in the Catalytic Oxidation of NO

MOU Yi-Meng LIANG Hong* LI Shu-Hua WU Shao-Tao CHEN Yao YU Xin-Wei
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The catalysts were prepared to study the effect of calcination temperature on the structure and performance of 10% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalyst in the catalytic oxidation of NO using the sol-gel method and impregnation method. The catalysts were characterized by using TPO, XRD, O_2 -TPD, Raman and XPS. The TPO results show that the performance of catalyst shows a trend of incline and then decline as calcination temperature increases and the performance of 10% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (550 $^{\circ}\text{C}$) is the best. The results of XPS indicate that the content of Mn^{3+} gradually increases with the exaltation of calcination temperature (450~550 $^{\circ}\text{C}$) and the performance of corresponding catalyst gradually enhances. At the same time, the content of lattice oxygen decreases, while chemisorption oxygen on the surface of catalyst increases from 40.9% to 64.8%. Raman analysis show that there are in rich of Mn_2O_3 on the surface of catalyst when the calcination temperature is 550 $^{\circ}\text{C}$. And O_2 -TPD analysis also show that the lattice oxygen flows to chemisorption oxygen to improve the content of chemisorption oxygen species with the exaltation of calcination temperature. These results suggest that Mn_2O_3 may be the main Mn species and releasing more surface chemisorption oxygen will help to promote the catalytic oxidation of NO.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; Mn; calcination temperature; catalytic oxidation; NO

收稿日期: 2015-11-12。收修改稿日期: 2016-01-10。

国家自然科学基金(No.21576058)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lianghong1119@gmail.com, Tel: 13342882234

为了提高汽车发动机的燃料利用率,同时减少尾气污染物的排放^[1],稀薄燃烧(稀燃)技术正越来越广泛地应用于汽车发动机。氮氧化物(NO_x)是汽车尾气的主要排放物,而稀燃汽车尾气中 NO 约占 NO_x 总量的 95%。NO_x 除了对人体健康产生直接损害外,排放到大气中也会发生一系列复杂的变化而引起二次污染,产生的危害将远远超过 NO_x 本身,影响着人类的生存环境以及身体健康^[2]。NO 催化氧化催化剂有助于提高稀燃汽车尾气中的 NO₂ 比例,从而可加强 NO_x 存储还原催化剂(NSR)的吸附性能;提高 NO_x 选择性还原催化剂(SCR)的低温活性;促进颗粒过滤捕集器(DPF)和颗粒氧化催化剂(POC)的连续再生^[3-4]。因此,高性能 NO 氧化催化剂的开发及其应用基础理论研究具有十分重要的意义。

近年来,高性能的负载型非贵金属催化剂成为研究热点。目前主要以 γ -Al₂O₃-TiO₂ 等为载体的负载型催化剂为研究对象^[5]。 γ -Al₂O₃ 由于大的比表面积、良好的热稳定性以及表面存在有利于含氮物种吸附的酸性位,并能与不少活性组分发生相互作用,进而改善催化剂的化学性能,是 NO 催化氧化理想的载体。但抗硫性能是 γ -Al₂O₃ 催化剂研究的一个瓶颈,且失活为不可逆失活。而锐钛矿型 TiO₂ 是优秀的抗硫材料,主要表现在 300 °C 以上,硫酸盐在 TiO₂ 表面稳定性较弱,容易分解,可以保护活性组分,另外其本身也具有一定的催化氧化能力,反应中起到助催化剂的作用。Al₂O₃-TiO₂ 复合载体既保留了 γ -Al₂O₃ 比表面积大、热稳定性强等特点,又由于加入锐钛矿型 TiO₂ 弥补了抗硫性能差的缺点。负载金属方面,贵金属 Pt 催化 NO 活性极高。此外众多研究表明,非贵金属 Mn 元素具有多种氧化物形态,MnO_x 因容易形成 Mnⁿ⁺/Mn⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ 电子对而在氧化还原反应中显示出良好的催化活性^[6],并且 MnO_x 具有大量的游离 O,使得 Mn 在反应中能够完成良好的催化循环,具有较高的低温催化能力^[7]。Wu 等^[8]通过沉积沉淀法制备一系列 MnO_x/TiO₂。当 n_{Mn}/n_{Ti}=0.3 时,MnO_x(0.3)/TiO₂ 活性最佳,250 °C 时,NO 的转化率达到 89%。因此随着贵金属价格的攀升,研究开发高性能的非贵金属催化剂逐渐成为趋势。

催化剂的焙烧温度会造成催化剂结晶度、活性物种及其氧化态、表面氧浓度和氧化还原能力等的不同,进而影响催化性能。针对 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂,焙烧温度如何影响不同 MnO_x 物种的形成尚不完全清楚。为研究焙烧温度对 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂

晶相结构以及活性 Mn 物种与表面 O 物种的种类、含量等影响及其与催化性能的关系,选取 450~650 °C 焙烧温度条件下制备的 10% Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂进行 TPO 活性测试及 XRD、H₂-TPR、O₂-TPD、Raman 和 XPS 等表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 Al₂O₃-TiO₂ 复合载体制备

采用溶胶凝胶法制备 Al₂O₃-TiO₂ 复合载体:将适量的聚乙二醇 4000(PEG-4000)分散于一定量的无水乙醇(用浓硝酸调节 pH),磁力搅拌 20 min 后,滴加一定量的钛酸丁酯,继续搅拌均匀,加入活性 Al₂O₃(60~80 目),继续滴加乙醇-水溶液,在 85 °C 水浴中冷凝回流 90 min,紧接着将产物超声分散 10 min,蒸发剩余的乙醇,放于 85 °C 烘箱中 4 h,最后在 500 °C 马弗炉焙烧 3 h,得到所需要的样品。

1.1.2 10% Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂的制备

采用浸渍法负载活性组分:取上述制备的 Al₂O₃-TiO₂ 复合载体(60~80 目)加入一定量金属硝酸盐,适量的去离子水,充分搅拌均匀后,浸泡过夜,然后蒸干水分,于 85 °C 烘箱干燥 6 h,最后置于马弗炉焙烧 3 h,制得 10% MnO_x/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂。

1.2 催化剂活性评价

催化剂催化氧化 NO 活性的评价是在连续气固相催化反应评价装置中进行。将 0.5 克(约 0.6 mL)催化剂(60~80 目)装填于内径为 12 mm 石英反应管中。为避免气体在催化剂样品中的吸附的影响,在每个温度节点恒温保持 30 min。反应最典型的条件为:500 μ L·L⁻¹ NO,4% O₂,N₂ 为载气,气体总流量为 100 mL·min⁻¹,空速(GHSV)为 10 000 h⁻¹,实验温度操作范围为 150~400 °C。通过瑞士 Eco Physics 公司 CLD60 NO/NO_x 分析仪检测 NO_x 的进出口浓度,由于尾气的主要 NO_x 为 NO、NO₂,因此本实验 NO 催化氧化转化率采用式(1)进行计算:

$$\text{Conv. NO} = \varphi_{\text{NO}_2, \text{outlet}} / (\varphi_{\text{NO, outlet}} + \varphi_{\text{NO}_2, \text{outlet}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\varphi_{\text{NO, outlet}}$ 为出口 NO 体积分数, $\varphi_{\text{NO}_2, \text{outlet}}$ 为出口 NO₂ 体积分数

1.3 催化剂表征

1.3.1 X 射线粉末衍射(XRD)

采用荷兰 PANalytical B.V. 公司生产的 X 射线衍射仪对样品进行载体晶相结构分析。其中管电流为 40 mA,管压为 40 kV,Cu K α 辐射(波长 $\lambda =$

0.154 18 nm), 扫描步长 0.02° , 速率 17.7 s/step , 2θ 测试范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。

1.3.2 比表面积、孔容孔径分析(BET)

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020M 全自动比表面积分析仪进行样品的 BET 和孔容孔径分析, 样品用量约为 100 mg, 于 300°C 真空预处理 2 h, N_2 为吸附质, -196°C 下进行测定。

1.3.3 氢气程序升温还原(H_2 -TPR)

采用美国 Micromeritics 公司 Auto Chem II 2920 型程序升温化学吸附仪对催化剂的氧化还原能力进行氢气程序升温还原(H_2 -TPR)测试。其中样品为约 50 mg, 先于 Ar 氛围中吹扫 30 min, 切换气路改为 10% H_2/Ar , 从 60°C 升温至 750°C (升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 进行还原, 采用热导池检测器(TCD)对尾气脱附的 O_2 进行在线跟踪检测。

1.3.4 氧气程序升温脱附(O_2 -TPD)

采用美国 Micromeritics 公司 Auto Chem II 2920 型程序升温化学吸附仪对催化剂的吸附脱附氧的能力进行氧气程序升温脱附(O_2 -TPD)测试。取约 50 mg 催化剂, 以 He 为载气(流速为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 先于 300°C 下用 He 吹扫 30 min, 降温到 80°C , 切换到 5% O_2/He 吸附 60 min, 从 80°C 升温至 750°C (升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 进行脱附, 采用热导池检测器(TCD)进行在线跟踪检测。

1.3.5 拉曼光谱(Raman)

Raman 分析在法国 HORIBA Scientific 公司生产的 LabRAM HR Evolution 激光拉曼光谱仪上进行, 激光器波长为 514.5 nm , 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描范围为 $200 \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$, 显微共焦面积不大于 $1 \mu\text{m}$ 。

1.3.6 光电子能谱(XPS)

X 射线光电子能谱分析(XPS)采用日本 UIVAC-PHI 公司的 PHI-5000 VersaProbe 电子能谱仪测定, 其检测条件以 $\text{C}1\text{s}$ (结合能为 284.6 eV) 为校正标准, $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu=1\,486.6 \text{ eV}$) 单色射线作激发光源, 透过的能为 50 eV 。

2 结果与讨论

2.1 活性评价

由于焙烧温度会对催化剂活性组分 MnO_x 产生影响, 进而影响催化剂的活性, 因此在以 10% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂基础上, $\text{GHSV}=10\,000 \text{ h}^{-1}$, $500 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ NO , 4% O_2 条件下, 考察不同焙烧温度($450 \sim 650^\circ\text{C}$) 催化剂氧化 NO 的效率, 实验评价结果见图 1。

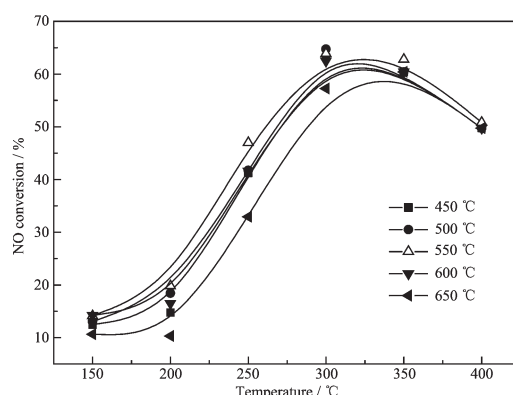


图 1 焙烧温度对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂活性影响

Fig.1 Effect of calcination temperature on the catalytic activity of $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts

由图 1 可知, 10% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂活性呈现随焙烧温度的升高而先增后减的趋势: 在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 焙烧下, 随焙烧温度的升高, 催化剂低温段反应阶段(反应温度 $150 \sim 250^\circ\text{C}$) 活性逐步升高, 其中 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($450 \sim 500^\circ\text{C}$) 催化剂活性较差, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (550°C) 催化剂活性最好, 尾气 NO 的氧化率达到 64%。当焙烧温度从 550°C 升高到 650°C , 催化剂的活性逐渐下降, 其中 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (650°C) 的低温阶段活性最差, 反应温度 250°C 时, NO 的氧化率才达到 32%, 说明焙烧温度对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂催化氧化 NO 的活性的有着非常重要的影响。

2.2 比表面积分析

为探究焙烧温度对催化剂比表面积以及孔道结构的影响, 对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂进行 BET 分析, 测试结果如表 1 所示。

众多研究表明具有较大比表面积的催化剂能够在催化剂表面吸附更多的气相 O_2 , 而在高温反应中这些吸附氧会被释放出来作为氧化剂。如果催化剂的比表面积较小, 这将限制反应所需的界面面积进而限制了催化剂的活性。由表 1 可以看出, 随着焙烧温度的升高, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的比表面积和孔容均出现先减小后增加再减小的趋势, 而平均孔径则呈逐渐变大的趋势。焙烧温度为 450°C 的催化剂比表面积最大为 $198 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 500°C 时开始下降, 到 550°C 又略微增加到 $190 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能是由于催化剂在 550°C 下焙烧, 颗粒由松散逐渐变得紧密, 导致颗粒之间的间隙减小, 堆积形成新的孔, 使得比表面积和孔容增大。而之后随着焙烧温度的升高, 比表面积逐渐下降, 650°C 时比表面积最小为 $151 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 分析原因可能是由于温度太高, 催化剂

表 1 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂物理性质的变化
Table 1 Physical property of Mn/Al₂O₃-TiO₂ catalyst

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size / nm
450 °C	198	0.368	7.42
500 °C	189	0.353	7.47
550 °C	190	0.396	8.00
600 °C	184	0.369	8.19
650 °C	151	0.338	8.98

烧结并逐渐出现了团聚现象,导致催化剂粒径增大,从而引起催化剂孔径变大,孔容与比表面积减小。而结合 TPO 活性评价结果来看,Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂活性呈现随焙烧温度的升高而先增后减的趋势,催化剂在 550 °C 焙烧时活性最好,这也与表面积分析结果相一致。

2.3 XRD 结果分析

为深入探究不同焙烧温度对 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂晶相结构及其对催化活性的影响,对 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂进行 XRD 分析,测试结果如图 2 所示。

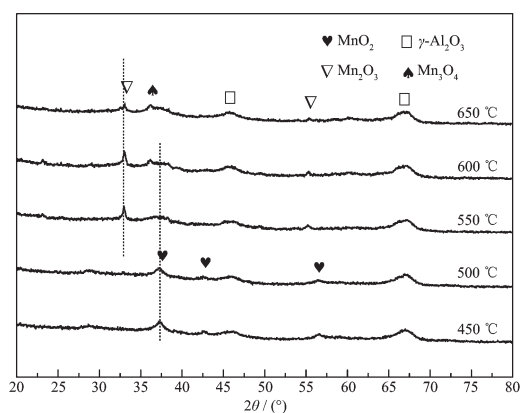


图 2 不同焙烧温度下 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of Mn/Al₂O₃-TiO₂ catalysts under different calcination temperature

由图 2 可知,不同焙烧温度下(450~650 °C),Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂在 2θ 为 46.2° 、 67.0° 处均出现特征衍射峰,归属于 γ -Al₂O₃(JCPDS No.04-0875)的特征衍射峰,而未检测出锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰(JCPDS No.21-1272),可能是由于复合载体中 TiO₂ 量太少或者分散均匀^[9]。随着焙烧温度的升高,逐渐出现了 MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄ 晶型的转变,结合活性评价(见图 1),与催化剂活性强弱存在对应关系:在 450~500 °C 下,Mn 以 MnO₂ 晶型(JCPDS No.24-0735)形式存在,催化剂的活性较低,而 500 °C 时,开始出现 Mn₂O₃ 晶型(JCPDS No.41-1442),催化剂活性也逐渐增强,到 550 °C 时,基本以 Mn₂O₃ 晶型存在,

催化剂活性最高;而 600~650 °C,Mn₃O₄(JCPDS No.24-0734)晶相出现,催化剂活性也逐渐下降,其中 Mn/Al₂O₃-TiO₂(650 °C)的低温阶段活性最差。Li 等^[10]研究也表明,与 MnO₂ 相比,Mn₂O₃ 具有更好的 NO 吸附能力。因此根据实验结果可以推断 Mn₂O₃ 可能是 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂催化氧化 NO 起主要作用的活性 Mn 物种。

2.4 H₂-TPR 结果分析

深入研究焙烧温度对催化剂各 MnO_x 活性物种氧化还原能力、活性组分与载体之间作用的影响,对 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂(450~650 °C)进行 H₂-TPR 分析,表征结果如图 3 所示。

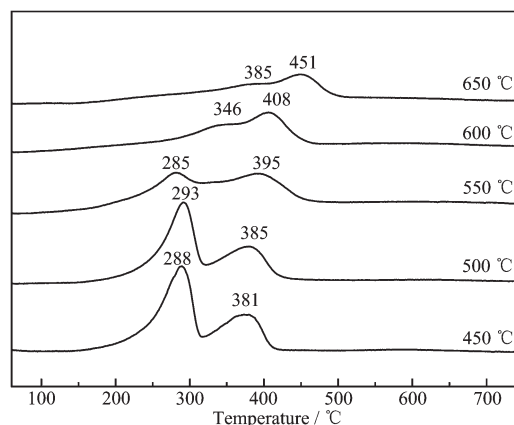


图 3 不同焙烧温度下 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图
Fig.3 H₂-TPR patterns of Mn/Al₂O₃-TiO₂ catalysts under different calcination temperature

由图 3 可知,Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂均出现 2 个还原峰。MnO_x 的还原过程一般按如下顺序进行: MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄→MnO^[7,11-12],由于受热力学影响,MnO 的进一步还原在实验条件下不会出现^[7]。低温还原峰归属于 MnO₂ 还原为 Mn₂O₃^[11,13],随着催化剂焙烧温度的升高,低温还原峰面积逐渐减少,表明催化剂表面 MnO₂ 含量逐渐减少,与 XRD 分析结果相一致,其中 550 °C 焙烧下,低温还原峰最低

(285 °C);高温还原峰归属于 Mn_2O_3 还原为 Mn_3O_4 ^[11,13],随着催化剂焙烧温度的升高,逐渐往高温方向移动。当焙烧温度为 600~650 °C,还原峰峰型呈现不规则,出现多个还原峰的叠加,表明 MnO_x 与载体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 发生强烈的作用^[13],导致还原性能的下降,其中 650 °C 焙烧下, H_2 还原峰温度最高,此时活性也最差。

2.5 O_2 -TPD 结果分析

为研究焙烧温度对催化剂表面吸附的氧物种及其对催化活性的影响,对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (450~650 °C) 催化剂进行 O_2 -TPD 分析。测试结果如图 4 所示。

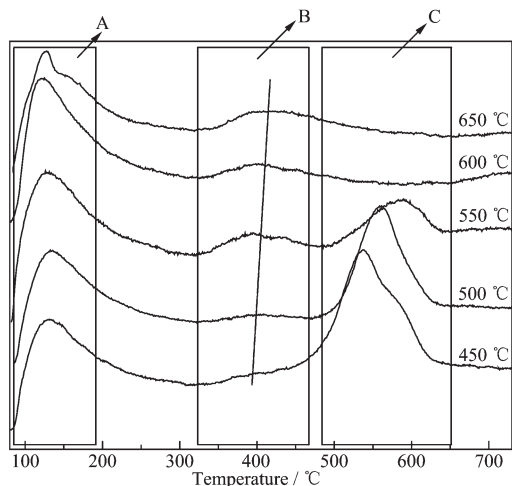


图 4 不同焙烧温度下 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的 O_2 -TPD 图

Fig.4 O_2 -TPD patterns of $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts under different calcination temperature

由图 4 可知,将 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的 O_2 脱附峰划分为 3 个区域,其中 A 区域脱附峰对应的温度较低,对应于表面物理吸附氧(O_2)的脱附,不同焙烧温度下,几种催化剂 A 脱附峰变化不大;B 区域对应催化剂表面化学吸附氧(O^- 、 O_2^{2-})的脱附,催化剂焙烧温度从 450 °C 到 550 °C,表面化学吸附氧的脱附面积逐渐变大,550 °C 焙烧下,使得催化剂表面产生更多易脱附的化学吸附氧,从而提高催化剂氧化 NO 的低温效率^[10]。而从 500~650 °C,化学吸附氧脱附峰逐渐往高温方向移动,催化剂的活性也逐渐下降。C 区域归属于催化剂表面表面晶格氧的脱附峰,从焙烧温度 450~550 °C,晶格氧的脱附峰明显往高温方向移动,且面积逐渐减小,而 B 区域面积逐渐增大,表明随焙烧温度升高,催化剂的晶格氧向表面化学吸附氧流动,促进催化剂活性的提高。到焙烧温度为 600~650 °C 时,晶格氧的脱附峰基本

消失,结合催化剂活性评价(见图 1),表明相比晶格氧,表面化学吸附氧是催化剂氧化 NO 的主要活性氧物种。

2.6 Raman 分析

由于 XRD 分析手段受限于检测限与灵敏度影响,因此无法检测催化剂表面低浓度或者高度分散的 MnO_x ,因此对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂表面活性 MnO_x 物种进行 Raman 分析,研究催化剂表面物种与催化活性之间的关系。 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (450~550 °C) 催化剂的 Raman 表征结果如图 5 所示。

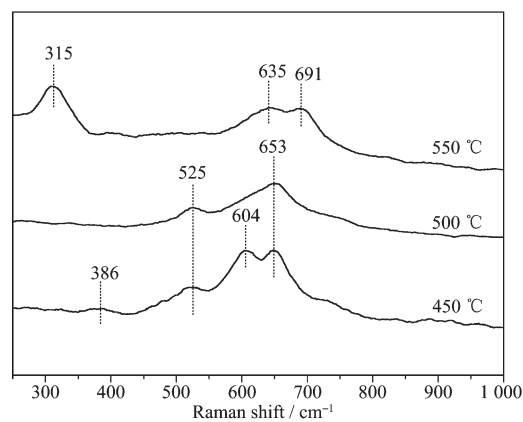


图 5 不同焙烧温度下 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的 Raman 谱图

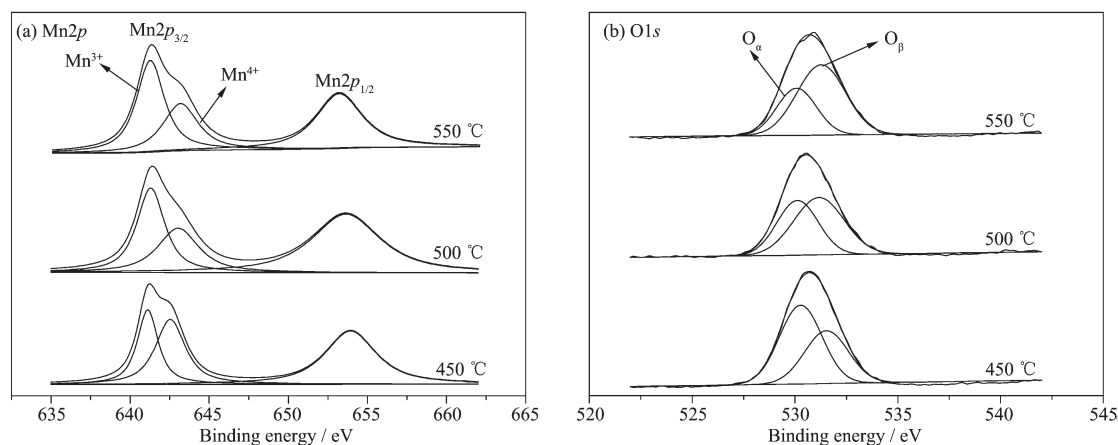
Fig.5 Raman spectra of $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalyst with different calcination temperature

由图 5 可知, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂 450 °C 焙烧下,在 386、525、604 和 655 cm^{-1} 处的拉曼谱峰归属于 MnO_2 ^[10,12,14-15];500 °C 焙烧时,与 450 °C 焙烧一样,均在 525 cm^{-1} 、653 cm^{-1} 处出现了归属于 MnO_2 的拉曼谱峰,表明 450~500 °C 温度下,活性物种 MnO_x 基本以 MnO_2 形式存在;550 °C 焙烧时,在 315、635 和 691 cm^{-1} 处出现 Mn_2O_3 的拉曼谱峰^[16],表明催化剂表面存在丰富的 Mn_2O_3 活性物种,Raman 分析结果基本与 XRD 相一致。

2.7 XPS 结果分析

为深入探讨焙烧温度对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂表面活性 Mn 物种价态以及表面活性氧物种与催化剂催化性能之间的关系,对 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的 $\text{Mn}2p$ 、 $\text{O}1s$ 轨道进行 XPS 表征。测试结果如图 6 所示。

图 6a 表示 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂在不同焙烧温度(450~550 °C)下的 $\text{Mn}2p$ XPS 谱图。由 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 能谱图不对称性可推断,Mn 以 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 两种价态

图6 不同焙烧温度下 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 Mn2p、O1s XPS 谱图Fig.6 Mn2p and O1s XPS spectra of Mn/Al₂O₃-TiO₂ catalyst with different calcination temperature表2 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 Mn、O 物种的百分比Table 2 Surface Mn and O species percentage of Mn/Al₂O₃-TiO₂ catalyst

Mn/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ catalysts	Mn2p _{3/2}				O1s
	$n_{\text{Mn}^{3+}}/n_{\text{Mn}} / \%$	$n_{\text{Mn}^{4+}}/n_{\text{Mn}} / \%$	$n_{\text{Mn}^{3+}}/(n_{\text{Mn}^{3+}}+n_{\text{Mn}^{4+}}) / \%$	$n_{\text{O}_\alpha}/n_{\text{O}} / \%$	$n_{\text{O}_\beta}/n_{\text{O}} / \%$
450 °C	25.1	31.2	44.6	59.1	40.9
500 °C	26.7	25.3	51.4	43.8	56.1
550 °C	37.9	24.5	60.7	35.1	64.8

形式存在。对 Mn2p_{3/2} 谱图进行拟合,其中结合能为 641.3~641.7 eV 归属于 Mn³⁺ [8,17],而结合能为 642.2~643 eV 归属于 Mn⁴⁺ [11,13]。由 Mn2p 峰面积可算出 Mn³⁺和 Mn⁴⁺两种价态占总 Mn 的比值。如表 2 所示随着焙烧温度的升高, $n_{\text{Mn}^{3+}}/n_{\text{Mn}}$ 逐渐增加,从 25.1% 增加到 37.9%,而 $n_{\text{Mn}^{4+}}/n_{\text{Mn}}$ 逐渐减少,从 31.2% 减少到 24.5%,与前面 XRD 图(见图 2)推测分析的结论相一致(随着焙烧温度的升高,出现 MnO₂→Mn₂O₃ 晶型的转变)。通过计算 $n_{\text{Mn}^{3+}}/(n_{\text{Mn}^{3+}}+n_{\text{Mn}^{4+}})$,可知 $n_{\text{Mn}^{3+}}/(n_{\text{Mn}^{3+}}+n_{\text{Mn}^{4+}})$ 从 44.6% 升高到 60.7%,结合 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂不同焙烧温度下活性顺序(见图 1),表明催化剂表面 Mn³⁺占(Mn⁴⁺+Mn³⁺)总量的大小与催化剂活性的强弱成对应关系。已有研究表明,Mn 的价态以及晶相对其催化活性影响很大,对于 NO 的氧化反应中,相比 MnO₂,Mn₂O₃ 具有更好的催化活性 [18]。Cimino 等 [11] 发现 Mn³⁺良好催化活性归因于相对较弱的 Mn³⁺-O 键更容易断裂 [19]。由此可推测,Mn₂O₃ 更有助于促进 NO₂ 的生成与解吸附,从而提高催化剂的活性。

氧物种对催化剂的活性有着重要的影响,由于氧元素电子的得失过程,各种氧物种一般存在如下

动态转化平衡 [20-21]: O₂⇌O₂⁻/O₂²⁻⇌O⁻⇌O²⁻,因此,为了深入研究 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂表面氧物种的类型及含量,对不同焙烧温度下的样品的 O1s 轨道谱图进行拟合(见图 6b)。由拟合结果可知,催化剂表面存在两类不同的氧物种,其中结合能在 529.3~530.0 eV 归属于晶格氧(O²⁻) [22],记为 O_α;结合能在 531.3~531.9 eV 归属于表面化学吸附氧(O⁻、O₂⁻) [23],记为 O_β。由表 4-2 可知,随着焙烧温度升高,Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂晶格氧(O_α)从 59.1% 降到 35.1%,而表面化学吸附氧(O_β)从 40.9% 增加到 64.8%,表明焙烧温度升高,晶格氧向表面化学吸附氧流动,提高了化学吸附态氧物种的含量,与 O₂-TPD 分析结果(见图 4)相一致。由于表面化学吸附氧比晶格氧更有流动性 [24],释放更多活性氧物种(表面化学吸附氧物种),有助于促进 NO 向 NO₂ 转化 [25]。

3 结 论

本文系统地研究了焙烧温度对 Mn/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂结构以及活性的影响,得出如下结论:

(1) 随着焙烧温度的升高,活性 Mn 物种逐渐出现了 MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄ 晶型的转变,与催化剂活性大小的先增后减趋势存在对应关系。在 450~

550 °C 范围内,随着焙烧温度的升高, Mn^{3+} 的含量逐渐升高,相应的催化剂活性也逐渐增强,其中焙烧温度为 550 °C 时, $n_{\text{Mn}^{3+}}/n_{\text{Mn}}$ 由 450 °C 时的 25.1% 增加到 37.9%,其催化活性也最好。Raman 分析也进一步证明 550 °C 焙烧时,催化剂表面存在丰富的 Mn_2O_3 活性物种。这说明 Mn_2O_3 可能是 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂催化氧化 NO 起主要作用的活性 Mn 物种。

(2) 在 450~550 °C 范围内,随着焙烧温度的升高,表面化学吸附氧的脱附面积逐渐变大,使得催化剂表面产生更多易脱附的化学吸附氧,从而提高催化剂氧化 NO 的低温效率。O 的 XPS 图谱也显示随着焙烧温度的升高(450~550 °C),晶格氧向表面化学吸附氧流动,提高了化学吸附态氧物种的含量,也进一步说明释放更多的活性氧物种(表面化学吸附氧物种),有助于促进 NO 的催化氧化。

参考文献:

- [1] Ge C Y, Li L Y, Xian H, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2014**, **120**:1-7
- [2] ZHU Jie(朱捷), GE Feng-Juan(葛奉娟). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(1):191-197
- [3] You R, Zhang Y X, Liu D S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **260**: 357-367
- [4] Megarajan S K, Rayalua S, Teraokab Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, **385**:112-118
- [5] Wan H Q, Li D, Dai Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, **332**(1/2):32-44
- [6] DAI Yue(戴越), GAO Fei(高飞), DONG Lin(董林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(8):1555-1526
- [7] Fang D, Xie J L, Hu H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **271**:23-30
- [8] Wu Z B, Tang N, Xiao L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, **352**:143-148
- [9] SHI Yan(施岩), CUI Guo-Jian(崔国建), WANG Hai-Yan(王海彦), et al. *Acta Petrol. Sin.: Pet. Process Section*(石油学报:石油加工), **2005**, **21**(6):12-18
- [10] Guo L, Xian H, Li Q F, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, **260**: 543-551
- [11] AN Zhong-Yi(安忠义), ZHUO Yu-Qun(褚玉群), CHEN Chang-He(陈昌和). *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2014**, **42**(3):370-376
- [12] Sultana A, Sasaki M, Hamada H. *Catal. Today*, **2011**, **185**(1): 284-289
- [13] An Z Y, Zhou Y Q, Chao X, et al. *Chinese J. Catal.*, **2014**, **35**(1):120-126
- [14] Gao T, Fjellvg H, Norby P. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, **648**(2): 235-239
- [15] Reddy E P, Neeraja E, Sergey M, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2007**, **76**(1/2):123-134
- [16] Ramesh K, Chen L W, Chen F X, et al. *Catal. Today*, **2008**, **131**:477-482
- [17] Li X H, Zhang S I, Jia Y, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2012**, **21**(1):17-24
- [18] Atribak I, Bueno-López A, García-García A, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2010**, **93**(3/4):267-273
- [19] Qu L, Li C T, Zeng G M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **242**:76-85
- [20] Liang H, Wu S T, Hong Y X, et al. *Catal. Lett.*, **2014**, **144**: 685-690
- [21] Wang H, Liu J, Zhao Z, et al. *Catal. Today*, **2012**, **184**(1): 288-300
- [22] Tang X L, Gao F Y, Xiang Y, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **64**:12-17
- [23] Zhang L J, Cui S P, Guo H X, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, **390**:14-21
- [24] Ning P, Song Z X, Li H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **332**: 130-137
- [25] Zhang J X, Zhang S L, Cai W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **268**:535-540