

Ce-Mn-O 纳米粉体的性能及 VOCs 净化催化剂涂层效应研究

陈 敏* 施春苗 郑小明
(浙江大学化学系, 杭州 310028)

摘要: 合成了 Ce-Mn-O 系列纳米粉体, 并采用 XRD、TEM 和 TPR 等方法对合成的 Ce-Mn-O 纳米粉体的微观结构和还原性能进行了研究。考察了该纳米粉体用于蜂窝陶瓷催化剂涂层后对催化消除挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)反应性能的影响。结果显示, Mn 的引入对提高 CeO₂ 的还原性能有利。在 0.1% PdO/Al₂O₃/堇青石蜂窝催化剂上采用该 Ce-Mn-O 纳米粉体涂层后, 对甲苯, 丙酮, 乙酸乙酯的 T_{98} 温度(VOCs 催化燃烧反应的转化率达到 98%时的温度)分别为 200 °C, 220 °C 和 220 °C, 显著地提高了原有催化剂的活性。同时, 采用纳米粉体改性后的催化剂可大大降低贵金属含量, 在 Pd 含量 0.01%~0.05% 范围内也可保持较高的催化氧化 VOCs 的能力。

关键词: Ce-Mn-O; 纳米材料; VOCs 净化; 涂层效应

中图分类号: O643.36; TQ050.4+21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1828-05

Properties and Coating Effect of Nano-powder of Ce-Mn-O for VOCs Catalysts

CHEN Min* SHI Chun-Miao ZHENG Xiao-Ming
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract: A new nano-material of Ce-Mn-O mixed oxide was synthesized by a macromolecular surfactant modification method. The microstructure and redox behaviour of these nano-materials were characterized by means of XRD, TEM and H₂-TPR. The catalytic activity of a series of PdO / Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_{1.5} / Al₂O₃ / cordierite catalysts in the total oxidation of toluene, acetone, and acetic acid were investigated. The results indicate that a high catalytic activity can be obtained when Ce-Mn-O is used as coating material and the T_{98} (temperatures at which VOCs conversion reaches 98%) of toluene, acetone and ethyl acetate were at 200 °C, 220 °C and 220 °C. In addition, lower PdO loading of 0.01%~0.05% was another advantage for PdO / Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_{1.5} / Al₂O₃ / cordierite catalysts, which is attributed to the presence of Ce-Mn-O mixed oxide as a coating material.

Key words: Ce-Mn-O; nanosized material; VOCs eliminate; coating effect

挥发性有机废气(VOCs)造成的环境污染问题, 已引起世界各国的高度重视。通过催化燃烧获得无害排放, 是一种行之有效的治理方法^[1,2]。一般处理 VOCs 的整体式环境保护催化剂由蜂窝陶瓷载体、载体涂层以及催化剂活性组分组成^[3]。由于蜂窝陶瓷载体的比表面较小, 往往通过在载体上涂覆高比表面、高稳定性的涂层材料来增加载体的比表面以

及与活性组分的接触效果, 因此高性能涂层材料的研究工作是净化 VOCs 催化剂研制工作中的核心技术。CeO₂ 和含 CeO₂ 的复合氧化物具有快速氧化还原的循环性能, CeO₂ 晶格中的部分铈原子被其他阳离子取代制备成复合氧化物材料后, 导致 CeO₂ 的晶格畸变和缺陷, 从而增强它的氧化还原(Redox)性能和催化性能, 因此近几年来人们对 CeO₂ 及其复

收稿日期: 2006-06-06。收修改稿日期: 2006-08-10。

浙江省自然科学基金(No.Y505285)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenmin@zju.edu.cn

第一作者: 陈 敏, 女, 47 岁, 副教授; 研究方向: 多相催化及环境保护新材料的制备。

合氧化物的研究兴趣日益增加^[4,5]。已有大量文献报导了负载贵金属的 CeO_2 基复合氧化物催化剂对汽车尾气 and VOCs 氧化具有较好的效果^[6,7],一些过渡金属氧化物催化剂也有相当的应用^[8,9],但采用过渡金属掺入 CeO_2 制成 VOCs 净化催化剂的涂层材料的工作鲜有报导。纳米材料为表面涂层提供了良好的机遇,使得材料的功能化具有极大的可能^[10,11]。将纳米材料与表面涂层技术相结合获得纳米复合体系涂层,可使得传统涂层材料的功能改性。本工作以稀土氧化物 CeO_2 为基体,通过掺杂锰制备了高稳定性的涂层材料,并用于菁青石蜂窝催化剂的制备,研究了 Ce-Mn-O 纳米粉体的涂层效应,考察了 Ce-Mn-O 纳米粉体对涂层后催化剂消除 VOCs 的反应性能影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

分别按 Ce/Mn 的物质的量的比为 1:3,1:1 和 3:1 称取硝酸铈,硝酸锰(分析纯,上海化学试剂公司),采用高分子表面修饰法制备得到前驱体^[12]。在 600 °C 温度条件下空气氛中焙烧 2 h,制成 Ce-Mn-O 系列粉体。将 Ce-Mn-O 粉体与 5wt% 的铝胶混合,用超声波振荡 15 min,将堇青石蜂窝陶瓷载体浸入上述涂层液中,分别浸渍 2~3 次,陈化 2 h 后 120 °C 烘干,然后在 500 °C 温度下焙烧 2 h 得到 Ce-Mn-O/ Al_2O_3 菁青石蜂窝催化剂载体。用等体积法浸渍于一定化学计量比的氯钯酸溶液中(按 PdO 质量分数为 0.01%,0.05%,0.1% 分别计算制备),经水合肼(上海化学试剂公司)还原,120 °C 烘干后,在马弗炉内 600 °C 焙烧 2 h。最后得到不同钯含量的 PdO/Ce-Mn-O/ Al_2O_3 菁青石蜂窝催化剂。

1.2 催化剂活性评价

在自制常压固定床反应装置中进行催化剂反应性能实验,反应器为内径 22 mm 的不锈钢管。VOCs 采用空气携带至反应器,选用的 VOCs 为甲苯,丙酮,乙酸乙酯。反应器进出口中 VOCs 的浓度采用 GC-8A 型岛津气相色谱(FID)检测(控制柱箱和汽化室温度为 160 °C 和 180 °C)。催化剂的活性以 VOCs 转化率达到 98% 时的温度(T_{98})来评价。

1.3 结构和形貌表征

样品的晶相结构测定在日本 Rigaku D/max-III BX 型衍射仪上进行,用 Cu 靶的 $K\alpha$ 线为工作射线,管流 20 mA,管压 40 kV,扫描角度(2θ)为 10°~

80°。采用日本 JEM-2000X 型透射电镜观察纳米颗粒的微观结构,仪器工作电压为 160 kV。

1.4 还原性能测试

TPR 实验在自制的微型反应器上进行。取 100 mg 样品于石英管 ($\phi=5$ mm) 中,500 °C 下用高纯 N_2 吹扫 40 min,脱除样品吸附的水汽和其他杂质,继续用 N_2 吹扫至室温,然后将 N_2 切换成还原气(5% H_2 和 95% N_2),在升温速率 10 °C·min⁻¹ 条件下程序升温至实验所需温度。用热导检测升温过程中 H_2 浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 粉体的结构分析

图 1 是不同比例的 Ce-Mn-O 样品的 XRD 图。由图可见,各样品在 2θ 为 28.57°、33.85°、47.53° 和 56.39° 处均出现了萤石结构 CeO_2 的特征峰,在 $n_{\text{Mn}}/n_{\text{Ce}} < 1$ 时,图上没有检测到其他与 Mn 有关的衍射峰信号,但随着 Mn 加入量的增加,在 $\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.25}$ 样品上, Mn_3O_4 的特征峰开始出现,表明有少量 Mn_3O_4 存在。

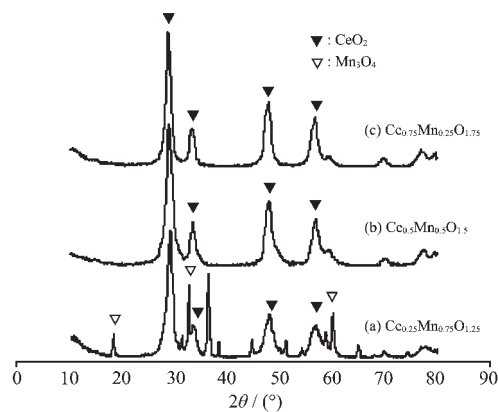


图 1 不同 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$ 比例的 Ce-Mn-O 粉体的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of Ce-Mn-O powder with various Ce/Mn ratio

表 1 列出了各样品指标化计算后得到的晶胞参数数据。可见引入锰的样品的晶胞参数发生了变化,由于离子半径较小的 Mn^{2+} 的掺入(Mn 离子半径为 0.067 nm,Ce 的离子半径为 0.087 nm),使 CeO_2

表 1 不同 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$ 比例的 Ce-Mn-O 粉体晶胞参数比较
Table 1 Structure parameters of $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ powder with various Ce/Mn ratio

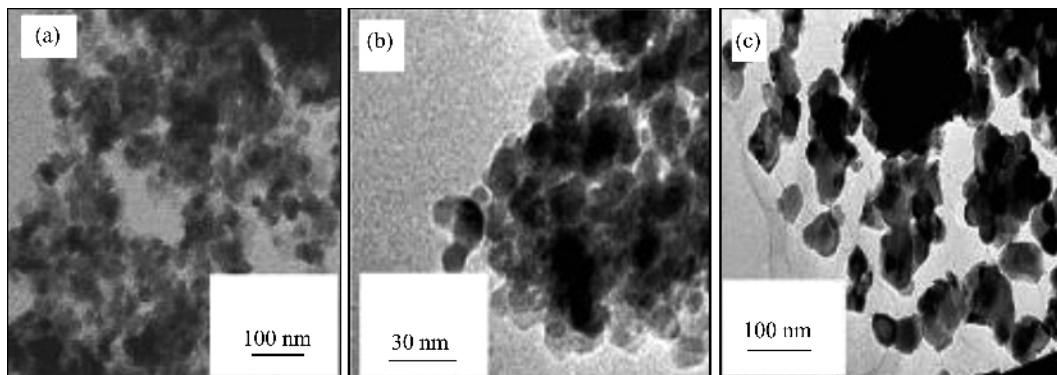
Sample	$\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.25}$	$\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$	$\text{Ce}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$
d / nm	5.430 6	5.411 1	5.388 8
Cell type	Cubic F	Cubic F	Cubic F

的结构产生了改变。因此 Mn 的引入和含量对 Ce-Mn-O 复合粉体的结构有较大的影响。

2.2 粉体的 TEM 表征

为了研究高温处理对 Ce-Mn-O 样品粒径的影响,我们将合成的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 样品在不同温度焙烧后进行了显微结构的分析。从图 2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 样品的 TEM 照片可以看出,600 °C 焙烧的样品上,

$\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 颗粒分布均匀无团聚现象,平均粒径在 30 nm 左右。经 800 °C 和 1 000 °C 高温处理后的样品粒径虽有所增大,但仍在 80~100 nm 左右,属超细粒子,基本未出现团聚现象。可见,过渡金属 Mn 离子的引入对抑制焙烧过程中粉体材料的粒子长大有利,样品显示出较好的抗烧结能力。



Calcined at 600 °C (a), 800 °C (b), 1 000 °C (c)

图 2 不同焙烧温度下 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 粉体的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ powder at various temperatures

2.3 粉体的还原性能

不同 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$ 比例样品的 H_2 -TPR 结果见图 3。在实验温度范围内, $\text{Ce}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ 样品上,分别在 217 °C、381 °C 以及 719 °C 峰位出现了 3 个还原峰。其中 217 °C 的还原峰系样品中较小颗粒的 Ce-Mn-O 还原所致,而在 380 °C 和 719 °C 的还原峰与 CeO_2 的还原有关^[13]。随着 Mn 含量的增加, $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 样品上的 CeO_2 还原峰明显向低温方向移动,表明氧化锰的存在促进了复合氧化物中 CeO_2 的还原,但同时出现了一个很小的位于 501 °C 的还原峰,这可归属为晶相 Mn_3O_4 的还原结果。进一步增大锰含量使低温还原峰的强度明显降低,同时发现 $\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.25}$ 样品上 500 °C 峰位的还原峰面积明显增大,这与 XRD 图提示的 Mn_3O_4 的特征峰出现在相同样品上的结果相关联。经在不同 Ce/Mn 比例样品上考察对甲苯的催化性能后发现, $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 样品的活性最高, T_{98} 的温度为 280 °C, $\text{Ce}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ 样品次之, T_{98} 为 310 °C,而 $\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.25}$ 样品的活性最低, T_{98} 高达 380 °C。图 3 的结果表明了不同 Ce/Mn 比例样品的还原性能与其对甲苯的氧化活性影响具有相对应的变化规律。由此可见, VOCs 的氧化活性与低温还原峰(<240 °C)的变化有一定的对应关系,该物种是 VOCs 氧化的活性中心。

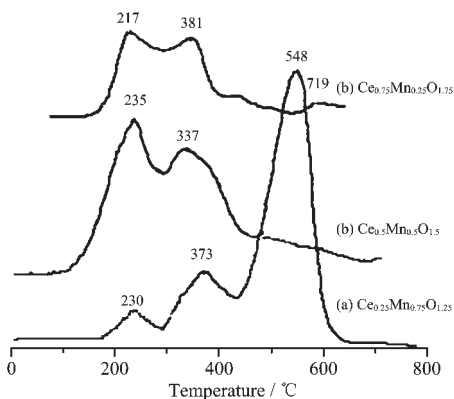
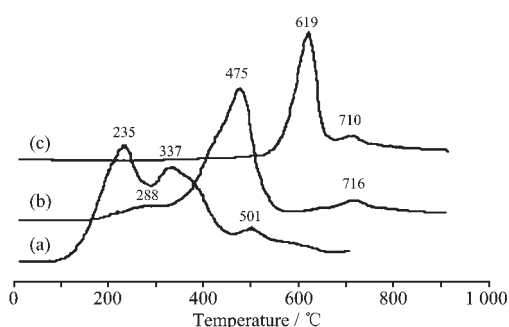


图 3 不同 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$ 比例粉体的 H_2 -TPR 谱图

Fig.3 H_2 -TPR profiles of $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ powder with various Ce/Mn ratio

图 4 是不同焙烧温度对 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 纳米粉体还原性能的影响。由图 4 可见,经 800 °C、1 000 °C 焙烧后样品的还原峰向高温方向移动。这可能与温度的逐渐升高,发生了粉体粒子的部分聚集会导致粒度稍稍变大有关。但这 2 个样品的还原峰面积和峰形变化不大,只是峰温有所提高,说明合成的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 粉体有较好的热稳定性。从以上结果并结合 TEM 表征可见,采用 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 粉体用于 VOCs 催化剂的涂层,将改善载体的抗高温烧结性能,对提高 VOCs 催化剂性能有利。



Calcined at 600 °C (a), 800 °C (b), 1000 °C (c)

图 4 不同焙烧温度下 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 粉体的 H_2 -TPR 曲线

Fig.4 H_2 -TPR profiles of $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ powder at various temperatures

2.4 Ce-Mg-O 纳米粉体的涂层效应

为了考察涂层效应,我们在涂层前后的催化剂上进行了甲苯,丙酮,乙酸乙酯反应性能的考察和比较(采用还原性能最好的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 纳米粉体进行涂层)。表 2 是空速为 $10\,000\text{ h}^{-1}$,反应物浓度控制在 $2.5\sim 7.0\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的条件下, $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石和 $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂上催化活性的比较情况。由表 2 可见,经 Ce-Mn-O 纳米粉体的涂层后,催化剂对 3 种有机废气的催化活性有了显著提高,在相同的贵金属含量条件下,0.1%PdO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂对甲苯,丙酮,乙

酸乙酯的 T_{98} 温度分别为 200 °C,220 °C 和 220 °C,与未经 Ce-Mn-O 粉体涂层的催化剂相比,反应温度分别降低了 40 °C,50 °C 和 100 °C。虽然催化活性随着 PdO 负载量的增大而提高,但在低含量 0.01%PdO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂上即可获得较好的 VOCs 净化效果。

我们认为,采用 Ce-Mn-O 粉体在 Al_2O_3 /堇青石蜂窝载体表面进行涂层,由于 Ce-Mn-O 粉体材料的高稳定性,可以提高催化剂的热稳定性;加上涂层粉体的纳米效应,可使其在 Al_2O_3 浆液中分布均匀,促进了涂层液在堇青石蜂窝载体上的吸附和均匀附着,可使纳米粉体锚定在 Al_2O_3 /堇青石蜂窝载体上,大大改善了第二载体的性能,对活性组分 Pd 的分散有利,从而可有效地提高催化剂的活性。再者,采用纳米粉体涂层带来的另一大优势是大降低了 VOCs 催化剂的贵金属用量,在 PdO 含量 0.01%~0.05%含量范围内(仅为常规催化剂的 1/10)即可获得较高的催化转化 VOCs 的能力。比较表 2 中 3 种 VOCs 的 T_{98} 温度可发现其催化氧化难易程度为:甲苯>丙酮>乙酸乙酯,这可能与有机化合物结构与活性组分 Pd 的活性中心适应情况不同有关,即甲苯在少量的 Pd 上即能吸附活化,在丙酮、乙酸乙酯上吸附活化相对弱一些,因而表现出了活性差异。

表 2 Ce-Mg-O 纳米粉体涂层前后的催化剂对 VOCs 反应活性的影响

Table 2 Catalytic activity over catalysts before and after Ce-Mg-O coating

Catalyst	$T_{98} / ^\circ\text{C}$		
	Toluene	Acetone	Ethyl acetate
0.01%PdO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /cordierite	240	230	260
0.05%PdO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /cordierite	220	230	240
0.1%PdO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /cordierite	200	220	220
0.1%PdO/ Al_2O_3 /cordierite	240	270	320

3 结 论

合成的高性能 VOCs 净化催化剂涂层用 Ce-Mn-O 系列纳米粉体材料,能有效地增加催化剂的抗烧结能力,使其在高温处理后保持结构稳定性。与未经 Ce-Mn-O 粉体涂层的催化剂相比,在相同 Pd 含量的催化剂上,0.1%Pd/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂对甲苯,丙酮和乙酸乙酯的完全氧化温度降低了 40 °C,50 °C 和 100 °C。

参考文献:

[1] Rotter H, Landau M V, Herskowitz M. *Environ. Sci. Technol.*,

2005,**39**:6845~6850

[2] Baek S W, Kim J R, Ihm S K. *Catal. Today*, **2004**,**93~95**:575~581

[3] Heck R M, Farrauto R J. *Commercial Technology*, New York: VNR, **1995**.206

[4] Liotta L F, Macaluso A, Longo A, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **240**:295~307

[5] Rossignol S, Descorme C, Kappenstein C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:2587~2592

[6] Jen H W, Graham G W, Chun W, et al. *Catalysis Today*, **1999**, **50**:309~328

[7] Jose' I. Gutie' rrez-Ortiz, Beatriz de Rivas, et al. *Applied Catalysis B: Envir.*, **2006**,**65**:191~200

-
- [8] Lamaita L, Peluso M A, Sambeth J E, et al. *Appl. Catal. B: Envir.*, **2005**,**61**:114~119
- [9] Tang X L, Zhang B C, Li Y, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93~95**: 191~198
- [10] Kear B H, Skandan G. *Nanostruct. Mater.*, **1997**,**8**(6):765~769
- [11] Cell M. *Mater. Sci. Eng. A*, **1995**,**204**:246~251
- [12] Chen M, Zhang P Z, Zheng X M. *Catal. Today*, **2004**,**93~95**: 671~674