

Mn/Ce/La/Al₂O₃ 催化剂中锰物种的精细结构研究

李 想¹ 孟 明^{*,1} 姚金松¹ 谢亚宁² 胡天斗² 刘 涛²

(¹天津大学化工学院催化科学与工程系,天津 300072)

(²中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘要: 采用浸渍法制备了 La、Ce 助剂改性的 γ -Al₂O₃ 负载锰氧化物催化剂,运用 XANES、EXAFS、XRD、XPS 和 H₂TPR 等方法对催化剂的结构进行了表征,探讨了助剂对于催化剂中高分散 Mn 物种的精细结构、分散状态和存在形式的影响,并与样品的 CO 氧化活性相关联。XANES 和 EXAFS 结果表明,500 °C 焙烧的样品中 Mn 物种主要以超细 Mn₂O₃ 微晶形式存在,该物种由于高度分散使其配位对称性显著降低,无长程有序结构。TPR 结果表明,样品中存在 3 种不同分散状态的表面 Mn 物种,即较难还原的 Mn³⁺-O-Al³⁺ 相互作用物种,尺寸相对较大的三维分散的 Mn₂O₃ 微晶,以及二维高度分散的 Mn 物种,后者是 CO 氧化反应的主要活性相。虽然 Ce 的加入使 Mn 物种的分散度有所降低,但 Ce 与 Mn 物种间的相互作用弱化了 Mn-O 键,加速了反应过程中活性氧物种的传递,提高了氧化还原循环的效率。同时,La 的加入进一步促进了 Ce 物种在载体表面的分散,加强了 Ce 物种与 Mn 物种间的相互作用及催化协同性。

关键词: Mn/Ce/La/Al₂O₃ 催化剂; XANES; EXAFS; CO 氧化

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0211-06

Fine Structures of Manganese Species in Highly Dispersed Mn/Ce/La/Al₂O₃ Catalysts

LI Xiang¹ MENG Ming^{*,1} YAO Jin-Song¹ XIE Ya-Ning² HU Tian-Dou² LIU Tao²

(¹Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

(²Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The manganese oxides catalysts supported on γ -Al₂O₃ and promoted by La and/or Ce were prepared by impregnation method. The structures of the catalysts were characterized by XANES, EXAFS, XRD, XPS and H₂-TPR. The effect of the promoters on the fine structures, the dispersion and the state of the manganese species was investigated and correlated to the CO oxidation performance of the samples. The results of XANES and EXAFS demonstrate that the manganese species in the samples calcined at 500 °C mainly exist as superfine crystallites of Mn₂O₃, which have no long-range crystal structures, and show very high dispersion and very low coordination symmetry. TPR results show that there are three kinds of surface dispersed manganese species in samples, namely the strongly interacted species Mn³⁺-O-Al³⁺, the three-dimensional Mn₂O₃ crystallites with larger size and the two-dimensional dispersed Mn oxides, which is regarded as the main active phases for CO oxidation. Although the addition of Ce decreases the dispersion of Mn species, the interaction between Ce and Mn species weakens the Mn-O bond, which in turn facilitates the mobility of active oxygen species and increases the efficiency of redox cycle during the reaction. Meanwhile, the presence of La further improves the dispersion of Ce species on the surface of the support, and therefore strengthens the interaction and the catalytic synergism between Ce and Mn species.

Key words: Mn/Ce/La/Al₂O₃ catalysts; XANES; EXAFS; CO oxidation

收稿日期: 2006-06-08。收修改稿日期: 2006-11-17。

高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(No.20040056028);天津市自然科学基金资助项目(No.05YFJMC09700)。

*通讯联系人。E-mail: mengm@tju.edu.cn

第一作者: 李 想,女,23岁,硕博连读生;研究方向:环境催化。

由于过渡金属 Mn 元素具有多种可变的 d 电子结构,使其氧化物对甲醇、乙醇、氯苯、CO 和丙烷等的完全氧化表现出良好的催化性能^[12]。为减少活性组分的用量和增加表面活性中心的数目,通常将 Mn 氧化物负载于大比表面积的载体上,如 γ - Al_2O_3 等。研究表明,Mn 氧化物与 γ - Al_2O_3 之间存在较强的相互作用,这种作用一方面使得 Mn 物种的晶粒度一般在 2~3 nm,接近或超出 XRD 的检测极限^[3],即使 Mn 担载量达到 10wt%^[4] 和 13.4wt%^[5],XRD 也检测不到相应的锰物种;另一方面,Mn 氧化物的存在加速了 γ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 的相变,使催化剂的整体热稳定性下降^[6],不过,添加微量 La(0.3wt%)即可明显改善 γ - Al_2O_3 载体的热稳定性^[7]。目前,对于 γ - Al_2O_3 负载的 Mn 基催化剂中高分散 Mn 物种的归属至今仍存在较大分歧,对活性中心的微观精细结构及其与催化性能的关系也不十分清楚。因此,本工作利用 X-射线吸收精细结构技术(XAFS),包括 X-射线吸收近边结构(XANES)和扩展 X-射线吸收精细结构(EXAFS),并结合 X-射线光电子能谱(XPS)和程序升温还原技术(TPR)对 Mn/Ce/La/ Al_2O_3 催化剂中高分散的 Mn 物种进行了系统研究,详细探讨了少量 La、Ce 助剂的加入对催化剂热稳定性、活性中心的结构及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用浸渍法制备 Ce、La 改性的 Al_2O_3 载体。先称取 0.139 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.140 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 30 mL 蒸馏水中,分别称取 3 g 载体 γ - Al_2O_3 (比表面积 $204 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)浸渍于两溶液中。Ce 与 La 共同改性时,将 3 g 上述载体等量浸渍于 Ce 和 La 的混合硝酸盐溶液(浓度均为 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中。浸渍后的样品在 110°C 干燥 12 h, 500°C 空气气氛中焙烧 4 h,制得改性的载体。

称取 2.01 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 蒸馏水中,将 3 g 上述改性的 Al_2O_3 载体等量浸渍其中,得到的前驱体在 110°C 干燥 12 h,然后分别于 500°C 、 800°C 焙烧 4 h,得最终样品,记为 Mn/X/ Al_2O_3 -y,其中 X 表示添加的助剂种类,y 表示焙烧温度(摄氏度)。样品中 Mn 的含量为 15wt%,助剂的含量为 1.5wt%。

1.2 X-射线粉末衍射(XRD)

XRD 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert

Pro 型多晶粉末衍射仪,Co $K\alpha$ ($\lambda=0.17902 \text{ nm}$)为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$,步长为 0.02° 。

1.3 X-射线光电子能谱测试(XPS)

XPS 测试在 PHI-1600 ESCA SYSTEM 型 X-射线光电子能谱仪上进行,Mg $K\alpha$ ($E_b=1653.6 \text{ eV}$)为辐射源,真空度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$,以污染碳($\text{C}1s$, $E_b=284.6 \text{ eV}$)作为能量校正标准,结合能误差为 $\pm 0.2 \text{ eV}$,样品中各元素的表面原子百分数是根据元素结合能峰的面积,采用相应的灵敏度因子校正后,再归一化求得。

1.4 TPR 测试

TPR 测试在 Thermo-Finnigan 公司生产的 TPDRO 1100 SERIES 仪器上进行。以含 5vol% H_2 的氢氮混合气为还原气,样品用量 30 mg,气体流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,样品温度从室温升到 900°C ,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5 Mn-K 边 X-射线吸收精细结构测定(XAFS)

XAFS 测试在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置的 1W1B 光束线上的 XAFS 实验站进行,储存环电子能量约 2.2 GeV,平均环电流 80 mA。用透射法在常温常压下测定粉体样品及标样 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的 Mn-K 边 X-射线吸收谱。

1.6 CO 氧化活性评价

CO 氧化活性评价在内径为 8 mm 的石英管式固定床反应器中进行,催化剂用量为 0.8 mL(粒径为 $0.18\sim 0.28 \text{ mm}$)。反应原料气体积组成为 1.3% CO,4% O_2 , N_2 为平衡气,空速为 11250 h^{-1} 。在每一反应温度停留 30 min 以便获得稳态活性,用 SP-3430 型气相色谱仪的热导检测 CO 浓度,色谱柱为 5A 分子筛,色谱进样口温度为 25°C ,柱温为 50°C 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 XPS 结果

在各样品的 XRD 图中(未示出),除载体 Al_2O_3 的衍射峰外,没有检测到任何锰氧化物的衍射峰,表明锰氧化物在载体 γ - Al_2O_3 表面晶粒度极小,超出了 XRD 的检测极限。仅从样品的 XRD 图中得不到 Mn 物种的相关信息,因此对所制得样品进行了 XPS 测试,以获得样品表面 Mn 物种的价态,并考察助剂对 Mn 在载体表面分散度的影响。

图 1 为样品的 $\text{Mn}2p$ 结合能谱图。与纯 Mn_3O_4 ($641.3\sim 641.4 \text{ eV}$)^[8]、 Mn_2O_3 ($641.3\sim 641.7 \text{ eV}$) 和 MnO_2

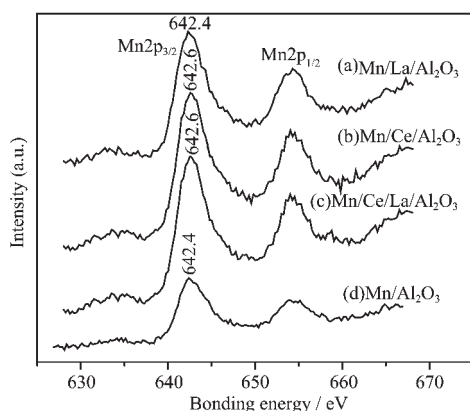


图 1 样品的 Mn2p 结合能谱图

Fig.1 XPS spectra of Mn2p of the samples

(641.7~642.2 eV)^[9]相比,样品的 Mn2p_{3/2} 结合能有偏高的趋势,可能是由于锰氧化物高分散后与载体的相互作用增强,改变表面锰物种的电子状态所致。据报导^[10],在高分散的 Mn 氧化物中,锰元素的结合能,通常都会增加 0.3~1.0 eV,这给 Mn 物种的归属

表 1 样品的 XPS 测试结果

Table 1 XPS results of the samples

Sample	Atomic percentage of Mn / (%)	Surface atomic ratio		
		Mn / Al	La / Al	Ce / Al
Mn / Al ₂ O ₃ -500	5.28	0.18	—	—
Mn / Ce / Al ₂ O ₃ -500	4.88	0.17	—	0.008
Mn / La / Al ₂ O ₃ -500	4.51	0.15	0.028	—
Mn / La / Ce / Al ₂ O ₃ -500	4.38	0.13	0.030	0.015

2.2 Mn-K 边 XANES 结果

高分散的金属氧化物仅具有短程有序结构,常规的表征方法不能得到结构方面有价值的信息,而 XAFS 技术不依赖于晶体结构,是表征高分散或非晶物质精细结构的有力工具。图 2 为样品的 Mn-K

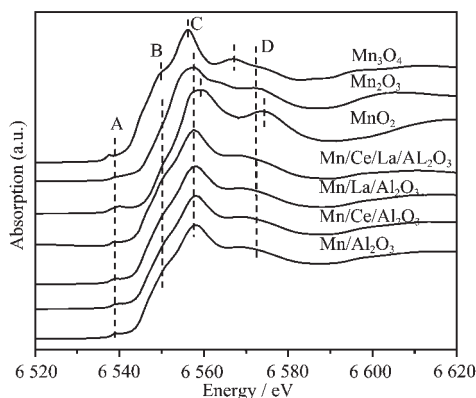


图 2 样品的 Mn-K 边 XANES 谱图

Fig.2 XANES spectra of Mn K-edge of the samples

增加了困难。另外,从实测得到的结合能数据来看,不同样品的 Mn2p_{3/2} 结合能之间的差值在仪器误差允许范围内,因此仅根据结合能值难以准确判断 Mn 物种的存在状态。

样品表面 Mn 原子的百分数和 Mn/Al 原子比列于表 1。由表 1 可知,不含助剂的样品表面 Mn 原子百分数和 Mn/Al 原子比最高,说明 Mn 物种在该样品表面具有最高的分散度。添加 Ce 或 La 助剂后,表面 Mn 原子百分数和 Mn/Al 比均有所降低,这可能是由于 CeO₂ 和 La₂O₃ 对 γ -Al₂O₃ 的表面有一定程度的覆盖^[10],使得 Mn 物种的分散度降低。对同时添加 La 与 Ce 的样品,其表面 Mn 含量和 Mn/Al 原子比最低,将该样品与只加 Ce 或 La 的样品相比可知:Ce 的加入对 La 的表面含量没有明显影响,而 La 的加入显著提高了 Ce 的表面含量,这可能是由于 Ce 的助分散作用很弱,而 La 的助分散作用非常突出,它的加入进一步促进了 Ce 物种在 Al₂O₃ 表面的分散,提高了其分散度。

边的 XANES 谱图。

由图 2 可知,在吸收边顶部 C 处,样品和标样均形成了明显的 1s → 4p 吸收峰 (通常称之为白线),并且随 Mn 化合价的增加,吸收边向高能侧偏移,这主要是高氧化态的 Mn 与配体之间的轨道重叠更多,形成了更强的化学键,使成键轨道更稳定,同时反键轨道由于更强的排斥作用升到了更高的能量处,而电子的跃迁正是要达到空的反键轨道上,因此,吸收峰向高能方向移动^[12]。标样 Mn₃O₄、Mn₂O₃ 和 MnO₂ 对应的峰顶位置分别为 6 556、6 557 和 6 559 eV,且所有样品对应的峰顶接近 6 557 eV,即 Mn₂O₃ 峰位置。此外,当内层射出的光电子动能较小时,该光电子会被多个近邻配位原子多次散射,即发生多重散射,产生形状共振峰。图 2 中,各样品和标样在 D 处的多重散射区均出现了平滑宽峰,并随 Mn 化合价的增加,该形状共振峰向高能侧偏移。Mn₃O₄、Mn₂O₃ 和 MnO₂ 对应的宽峰中心位置分别为

6567、6572、6574 eV, 所有样品对应的峰中心接近 6572 eV, 即 Mn_2O_3 峰位置。因此, 从 XANES 结果可初步判断各样品中的锰物种以 Mn_2O_3 形式存在。

此外, 所有样品和标样(除 Mn_2O_3 外)不仅在边前低能侧 A 处出现对应 $1s \rightarrow 3d$ 轨道电子跃迁的弱吸收峰, 还在吸收边高能侧 B 处出现对应 $1s \rightarrow 4s$ 轨道电子跃迁的肩峰。根据偶极选择定则, 虽然 $1s$ 、 $2s$ 电子在八面体配位场(属 O_h 点群)中向 d 轨道的跃迁是偶极禁阻的, 但当配位体的对称性降低时, d 轨道与 p 轨道会形成杂化轨道, 使 $1s$ 电子向 $3d$ 轨道的跃迁成为可能, 从而在吸收边低能侧 A 处出现这一弱吸收峰。同理, 配位体对称性减弱也会导致 $4s$ 轨道与 $4p$ 轨道发生部分杂化, 使 $4s$ 轨道带有 p 特性, 从而产生 $1s \rightarrow 4s$ 跃迁并在吸收边高能侧 B 处出现肩峰。标样 Mn_3O_4 属四方晶系(ICSD, PDF24-734), 其第一配位壳层 Mn-O 为四面体配位, 对称性低, 因而 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰和 $1s \rightarrow 4p$ 肩峰相对最明显; MnO_2 属正交晶系(ICSD, PDF 44-0142), 最近邻的 Mn-O 虽为 6 配位, 但由于 Mn-O 键长的差异(晶胞参数 $a \neq b \neq c$ 引起的), 使其呈畸变的八面体配位, 因而也有一定强度的 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰和 $1s \rightarrow 4p$ 肩峰的形成。但 Mn_2O_3 为体心立方结构(ICSD, PDF 41-1442), Mn 原子为八面体配位, 配位对称性高, 因而其边前 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰及 $1s \rightarrow 4s$ 肩峰很弱。虽然根据白线及形状共振峰的位置可将样品中锰物种归属为 Mn_2O_3 , 但由于在载体 Al_2O_3 表面 Mn_2O_3 具有高度分散性并与载体发生相互作用, 导致其配位对称性降低, 使得各样品的 XANES 谱图中也出现了 $1s \rightarrow 3d$ 弱吸收峰及 $1s \rightarrow 4s$ 肩峰。

2.3 Mn-K 边 EXAFS 结果

图 3 为标样和样品的 Mn-K 边 EXAFS 谱经 Fourier 变换后得到的径向结构函数(RSF)。从图中可以看出, 所有样品和标样均在 0.15 nm 处(未作相散射位移校正, 下同)出现第一壳层 Mn-O 配位峰; 标样 Mn_3O_4 和 MnO_2 均在 0.25 nm 附近出现第二壳层 Mn-Mn 配位峰, 且在 0.32 nm 处出现较宽化的高壳层 Mn-Mn 及 Mn-O 配位峰; 而标样 Mn_2O_3 在 0.28 nm 处出现高壳层 Mn-Mn 及 Mn-O 配位峰。从样品高壳层 Mn-Mn 及 Mn-O 配位距离(~ 0.28 nm)来看, 样品的 RSF 更接近于 Mn_2O_3 , 表明 Mn 物种主要以 Mn_2O_3 形式存在, 这与上述 XANES 结果一致。事实上, 当 Mn 负载量增加至 30wt% 时(500 °C 焙烧), 通过 XRD 已能观察到清晰的 Mn_2O_3 的衍射峰(未示出)。

从图 3 中各配位峰强度, 尤其是高壳层配位峰(~ 0.28 nm)的强度来看, 样品的配位峰强度较 Mn_2O_3 标样低很多, 表明样品中表面 Mn 物种具有非常高的分散度, 不具备长程有序结构。此外, 比较各样品 RSF 谱图可以看出, 添加助剂后, 高壳层 0.28 nm 处配位峰的强度明显增加, 表明助剂的加入使 Mn 物种的分散度有所降低, 这与上述 XPS 中关于 Mn 原子表面含量的分析结果一致。

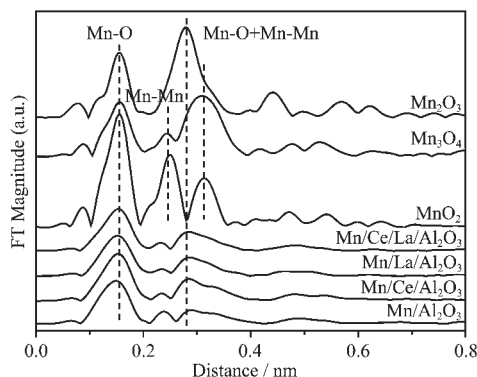


图 3 各样品的径向结构函数

Fig.3 RSFs of the samples

2.4 H_2 -TPR 结果

样品的 H_2 -TPR 图如图 4 所示。各样品在 200~600 °C 范围内出现 3 个宽化的还原峰, 可分别归属为 3 种不同分散程度的表面 Mn 氧化物的还原。由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 优先暴露的(110)晶面上存在四面体和八面体空位, 而 Mn^{3+} 倾向于进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面八面体空位^[9], 形成 $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Al}^{3+}$ 物种, 造成 Mn-O 键长缩短, 使得该 Mn 物种较难还原, 因此, 可将样品 TPR 图中 580 °C 左右的还原峰归属为与 Al_2O_3 表面有强相互

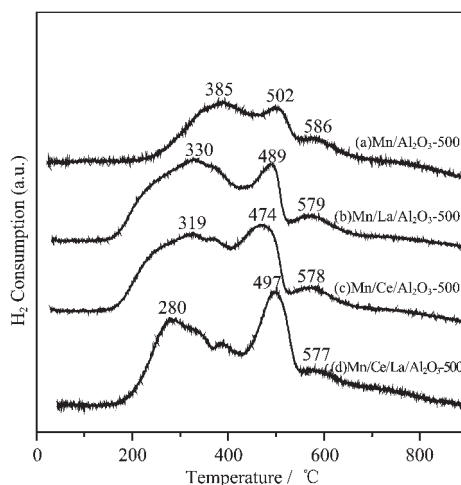


图 4 样品的 H_2 -TPR 图

Fig.4 H_2 -TPR profiles of the samples

作用的 $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Al}^{3+}$ 物种的还原,各样品中该还原峰位置及峰形无明显变化,说明金属氧化物与载体间的强相互作用使得 La、Ce 的加入很难改善该物种还原性质,该物种的高度稳定性使其难以参与氧化还原循环,因而催化氧化性能很差。

在 470~500 °C 温区的还原峰相对尖锐,且 XANES 和 EXAFS 结果也表明样品中锰物种主要为 Mn_2O_3 , 因此将其归属为在 Al_2O_3 表面分散的三维 Mn_2O_3 微晶的还原,但该物种尺寸小, XRD 无法检测到。此外,这种三维微晶与 La、Ce 相互作用相对较弱,使得助剂的加入并未显著降低其还原峰温,但加入助剂后,对应的峰面积在增大,这主要是由于助剂的加入降低了 Mn 物种的分散度,使得该三维 Mn 氧化物数量增加,La 与 Ce 共同加入的样品还原峰峰形最为尖锐,表明该样品中表面 Mn 氧化物微晶分散度最低,这与 EXAFS 中关于 Mn 物种分散度的分析及 XPS 中关于 Mn 表面含量的分析结果完全吻合。

样品在 200~400 °C 范围内出现十分宽化的还原峰,可能对应与 Al_2O_3 作用较弱的二维高分散 Mn 氧化物的还原,且加入助剂后,还原峰峰顶温度均有所降低。一方面,覆盖在载体表面的 CeO_2 和 La_2O_3 ,起到了很好的隔离作用,一定程度上抑制了 Mn 物种与载体 Al_2O_3 的相互作用;另一方面,助剂 Ce 与 Mn 物种间具有较强的相互作用,可能使得 Mn 物种更易还原,与 La 相比,Ce 的加入使还原峰温降低程度更大。众所周知, CeO_2 优先的暴露面(111)上存在许多阳离子空位,少量 Mn^{3+} 以高分散嵌入其立方缺陷中心^[13],生成类似 $\text{-Mn}^{3+}\text{-O-Ce}^{4+}$ -链接^[14]使 Mn-O 配位数改变,配位距离增加,氧的移动性增大,还原温度降低。同时添加 La 与 Ce 助剂的样品,在该温区的还原峰温最低,这主要是由于 La 的加入进一步促进了 Ce 在 Al_2O_3 表面的分散(XPS 结果),加强了 Mn 物种与 CeO_2 之间的相互作用,从而使 Mn-O 键更易活化与还原。

2.5 样品的 CO 氧化活性

样品对 CO 的氧化活性示于图 5。由此图可知,500 °C 焙烧后,同时添加 La 与 Ce 助剂的催化剂表现出最好的 CO 氧化活性,其 T_{50} (194 °C, T_{50} 指转化率为 50% 的反应温度)比 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-500}$ (217 °C) 低 23 °C。其次是添加 Ce 的样品,而添加 La 的样品和不添加任何助剂的样品活性基本相同。虽然 XPS 和 XAFS 表征结果表明,助剂的添加降低了 Mn 物种的

分散度,但添加助剂,尤其是添加 Ce 却在一定程度上提高了催化剂的 CO 氧化活性,这表明 Mn 物种和助剂间的协同作用对 CO 氧化活性的影响程度明显大于 Mn 物种分散度对活性的影响。结合 TPR 结果还可以看出,样品的氧化活性与低温还原峰 (200~400 °C) 呈顺变关系,该还原峰的面积越大,温度越低,样品的氧化性能越高。由此可以认为,表面二维高分散且与 Ce 相互作用的 Mn 物种是主要的活性物种。由于少量 Mn 离子嵌入表面 CeO_2 缺陷中心,使得 Mn 离子周围产生了更多的氧空位,促进氧的吸附和活化,从而加速 CO 的氧化。

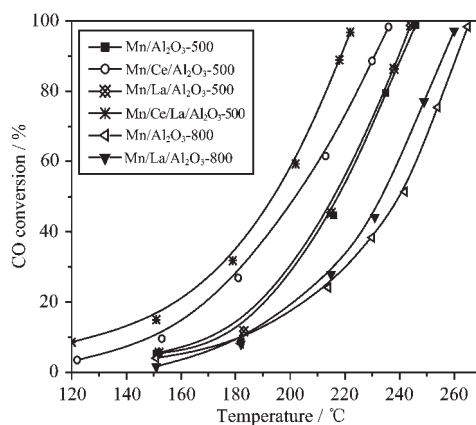


图5 样品的 CO 转化率曲线

Fig.5 CO conversion curves of the samples

据报导,在 Al_2O_3 负载 Mn 氧化物中存在多种可相互转换的 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 离子对^[15], Ce 的加入可以有效加速活性物种的传递^[16],促进这些离子对之间的相互转化,从而提高氧化还原循环的效率,这可能是 Ce、Mn 协同催化作用的本质所在。 La_2O_3 作为一种结构助剂,主要起稳定载体的作用。500 °C 焙烧时,La 对样品的氧化活性没有直接促进作用,但 La 促进 Ce 物种的分散,从而加强了 Ce 与 Mn 物种的相互作用,间接提高了催化剂的氧化性能。比较 800 °C 焙烧的样品,可以发现,加 La 的样品,活性要好一些,表明 La 的作用在高温下更明显,它的存在提高了载体的热稳定性,也在一定程度上抑制了 Mn 氧化物与载体 Al_2O_3 相互作用生成不活泼的尖晶石相^[17],从而保持了催化活性。

3 结 论

(1) XANES 中白线及形状共振峰的位置,以及 EXAFS 中高壳层配位峰的位置一致表明:样品中 Mn 物种主要以表面高分散的 Mn_2O_3 形式存在,该物

种晶粒度极小, 配位对称性低, 不具有长程有序结构, 常规的 XRD 手段无法检测。样品中表面 Mn 物种主要有 3 种不同的作用模式和分散状态, 即与 Al_2O_3 有较强相互作用、且较难还原的 $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Al}^{3+}$ 物种、三维 Mn_2O_3 微晶以及二维高分散的 Mn 氧化物, 后者是最主要的活性物种。助剂 La、Ce 的加入虽然降低了 Mn 物种的分散度, 但少量 Mn 离子嵌入 CeO_2 表面空位, 弱化了二维高分散 Mn 物种中的 Mn-O 键, 使其氧物种的活动度增大, 同时改变了暴露晶面结构, 促进了表面氧的吸附与活化, 提高了 CO 氧化活性。

(2) 样品的氧化性能并非完全取决于 Mn 物种的分散度, Mn 物种与助剂间的相互作用似乎影响更大。Ce 的加入加速了反应过程中活性氧物种的传递, 促进了催化剂中 Mn 离子对的相互转化, 提高了氧化还原循环效率, 这也是 Mn、Ce 物种间产生协同催化作用的一个重要方面。而 La 的加入提高了 Ce 物种在载体表面的分散性, 进一步加强了 Ce 与 Mn 物种间的相互作用及催化协同性。此外, 在高温焙烧 ($800\text{ }^\circ\text{C}$) 样品中, La 显示出了较好的热稳定性助剂的作用。

参考文献:

- [1] Liu Y, Luo M F, Wei Z B, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **29**(1): 61~67
- [2] Baldi M, Finohhio E, Pistarino C, et al. *Appl. Catal. A*, **1998**, **173**(1):61~74
- [3] Radu C, Brian N, Konstantin H, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **243**:67~79
- [4] Nohman A K H. *Monatshefte für Chemie*, **2004**, **135**(3):269~278
- [5] Trawczyński J, Bielak B, Mista W. *Appl. Catal. B*, **2005**, **55**(4): 277~285
- [6] Vereschagin V I, Zelinskii V Y, Khabas, et al. *J. Appl. Chem. USSR*, **1982**, **55**(9):1946~1953
- [7] Wang S W, Borisevich A Y, Rashkeev S N, et al. *Nat. Matr.*, **2004**, **3**:143~146
- [8] Kapteijn F, Langeveld van A D, Moulijn J A, et al. *J. Catal.*, **1994**, **150**(1):94~104
- [9] Álvarez-Galván M C, Pawelec B, De La Peña O'Shea V A, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**, **51**(2):83~91
- [10] Álvarez-Galván M C, De La Peña O'Shea V A, Fierro J L G, et al. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**(5):223~228
- [11] YANG Cheng (杨 成), REN Jie (任 杰), SUN Yu-Han (孙予罕). *Cuihua Xuebao (J. Catal. China)*, **2001**, **22**(3):283~286
- [12] MENG Ming (孟 明), ZHANG Zhong-He (张忠和), LUO Jin-Yong (罗金勇), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(2):298~302
- [13] DONG Lin (董 林), JIN Yong-Shu (金永淑), CHEN Yi (陈 懿). *Zhongguo Kexue (Science in China, Series B)*, **1996**, **26**(6):561~566
- [14] Terribile D, Trovarelli A, Leitenburg de C, et al. *Catal. Today*, **1999**, **47**:133~140
- [15] Trawczyn'skia J, Bielaka B, Mis'tab W. *Appl. Catal. B*, **2005**, **55**:277~285
- [16] Imamura S, Shono M, Okamoto N, et al. *Appl. Catal. A*, **1996**, **142**:279~288
- [17] Ferrandon M, Bjöhrnbom E, *J. Catal.*, **2001**, **200**:148~159