

Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a} 复合氧化物催化剂甲烷催化燃烧性能的研究

刘长春^{1,2} 於俊杰¹ 蒋 政¹ 陶炎鑫¹ 郝郑平^{*,1} 何绪文²

(¹ 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

(² 中国矿业大学, 北京 100083)

摘要: 采用水热法合成了系列 Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a}-T (X=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0; T 表示焙烧温度), T=500, 650, 800 °C) 复合氧化物催化剂用于甲烷的催化燃烧。通过 XRD、N₂ 吸/脱附、TG-DSC、UV-Vis-DRS 和 TPR 表征手段研究了不同组成催化剂的物理化学性质及其对甲烷催化燃烧活性。结果表明, 在 500 °C 焙烧的情况下 Mn 进入 CeO₂ 晶格形成均相固溶体催化剂的最大取代值为 0.7, 而当 Mn 继续增加时则出现 Mn₂O₃ 晶相偏析, 同时各催化剂具有较高的比表面积; 随着焙烧温度的升高, 进入 CeO₂ 晶格的 Mn 最大取代值逐渐减少, 650 和 800 °C 时分别为 0.5 和 0.3, 且比表面积相应降低。Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a}-800 催化剂的还原行为大致呈现三阶段, 即为 Mn₂O₃ → Mn₃O₄ 的还原(340~420 °C), Mn₃O₄ → MnO 的还原(420~480 °C) 和体相氧化铈的还原(700~900 °C), 且 Mn 的引入整体上提高了催化剂的可还原能力。甲烷催化燃烧活性评价结果表明, 比表面积并非影响催化剂活性的主要因素, 影响催化剂甲烷催化活性的主要因素为催化剂的组成、可还原能力和焙烧温度; 而其中以 Ce_{0.3}Mn_{0.7}O_{2-a}-800 催化剂表现出较高的甲烷催化燃烧活性, 在甲烷转化率为 10% 和 90% 时的温度分别为 430 和 613 °C。进一步考察 Ce_{0.3}Mn_{0.7}O_{2-a} 在不同温度(500、650、800 和 1000 °C) 焙烧后的催化活性表明, 随着焙烧温度的提高催化剂催化活性降低。

关键词: 复合氧化物; 催化剂; 甲烷催化燃烧; 水热法

中图分类号: O623.11; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0217-08

Methane Catalytic Combustion on Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a} Mixed Oxide Catalysts

LIU Chang-Chun^{1,2} YU Jun-Jie¹ JIANG Zheng¹ TAO Yan-Xin¹ HAO Zheng-Ping^{*,1} HE Xu-Wen²

(¹Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

(²China University of Mining & Technology, Beijing 100083)

Abstract: A series of Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a}-T (X=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0; T stands for calcination temperature, T=500, 650, 800 °C) mixed oxide catalysts were prepared by hydrothermal method, and the obtained materials were used for methane catalytic combustion. XRD, N₂ adsorption/desorption, TG-DSC, UV-Vis-DRS and TPR techniques were applied to study physical-chemical properties of the materials. The results show that, for Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a}-500 calcined at 500 °C, all catalysts are with relatively high surface area and the maximal substitution value of Mn introduced into CeO₂ crystal lattice forming homogeneous solid solution is 0.7, while Mn₂O₃ phase emerged if X>0.7. The maximal substitution value of Mn decreased with the enhancement of calcination temperature, which is 0.5 and 0.3 at the temperatures of 650 and 800 °C, respectively. At the same time, the surface area of catalysts also decreased with the increase of calcination temperature. Three stages of reduction were observed on Ce_{1-x}Mn_xO_{2-a}-800 from TPR profiles. Firstly Mn₂O₃ was reduced into Mn₃O₄ at 340~420 °C, then Mn₃O₄ was reduced into MnO at 420~480 °C and finally bulky CeO₂ was reduced at 700~900 °C. Catalytic activity was determined by catalyst composition, reduction ability and calcination temperature. The surface area of catalysts was not the main factor to influence catalytic activity of methane combustion. Ce_{0.3}Mn_{0.7}O_{2-a}-800 obtained relatively high activity. The temperature for 10% and 90% methane conversion was 403 and 613 °C, respectively. Further study showed that,

收稿日期: 2006-07-11. 收修改稿日期: 2006-12-05.

国家高技术研究发展计划(863)项目(No.2005AA001020, No.2001AA324050)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(No.2004CB719500)。

*通讯联系人。E-mail: zpinghao@rcees.ac.cn; Tel/Fax: 010-62923564

第一作者: 刘长春, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境催化及催化材料研究。

catalytic activity of $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-x}$ catalyst decreased with the increase of calcination temperatures (500, 650, 800 and 1000 °C).

Key words: mixed oxide; catalyst; methane catalytic combustion; hydrothermal method

天然气作为一种清洁能源,以储量丰富、价廉、使用方便、热效率高等特点倍受人们的关注,但作为其主要成分的甲烷由于燃烧火焰温度较高,且火焰燃烧易生成 NO_x 、CO 等造成环境污染^[1-3],因此催化燃烧被认为是解决此类问题的最为有效途径。催化燃烧是一种无焰燃烧,甲烷和空气混合后通过催化床层,在活性组份的催化作用下实现燃烧,具有很高的燃烧效率和能源利用率,同时实现了环境污染物 NO_x 、CO 等的超低排放^[1,2]。在天然气催化燃烧领域中人们研究较多的主要有 Pt、Pd 等贵金属催化剂^[4-8]、六铝酸盐及其取代型六铝酸盐催化剂等^[9-11]。贵金属催化剂活性较高,但价格昂贵、易中毒,且在高温下稳定性差,易挥发和分解从而导致催化剂失活,因此限制其在高温催化燃烧中的应用。六铝酸盐及其取代型六铝酸盐高温稳定性、抗烧结和抗冲击性能很高,但存在低温活性差的缺点,且制备困难。相比之下,金属氧化物催化剂^[12-18]燃烧活性介于贵金属催化剂和六铝酸盐催化剂之间,且原料价廉易得,因而引起了人们的广泛关注,希望能取代贵金属催化剂。

CeO_2 通过 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的高效氧化还原循环具有储氧和释放氧的能力^[13-18],已经被应用于燃烧催化剂的添加剂、CO 氧化以及 NO_x 消除等催化反应中^[13-18]。但单纯的 CeO_2 结构稳定性较差,表面积低,氧化活性较差,因而不能满足催化燃烧的要求。研究表明当 CeO_2 晶格中部分铈原子被其他阳离子取代后形成的固溶体,由于其他阳离子半径的差异导致 CeO_2 晶格畸变和表面缺陷,使得氧化活性提高^[14-20]。通过掺杂其他的金属离子来提高 CeO_2 的储氧能力已经得到广泛的认可,如掺杂贵金属 Pt、Rh、Pd 等^[19,20]或过渡金属氧化物 CuO 、 ZrO_2 等^[14-17]可以增加氧空位浓度,从而使催化剂的活性得到很大的提高。Mn 基过渡金属氧化物催化剂也是目前研究较广泛的过渡金属氧化物催化剂^[15,16],被应用于 CO 氧化、 H_2O_2 分解以及甲醇氧化和挥发性有机物(VOCs)的催化燃烧。尽管 Ce 和 Mn 都被广泛的应用于催化反应中,但对 Ce-Mn 体系催化剂的研究相对较少。因此,Ce-Mn 复合氧化物催化剂存在进一步深入研

究的意义。

我们的前期工作发现共沉淀法制备的 Ce-Mn 复合氧化物催化剂具有良好的甲烷催化燃烧性能^[3],但通过共沉淀法制备所得的材料颗粒较大,这可能与催化材料的制备方法有关。因此,本工作采用水热法制备了系列 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-x}$ 复合氧化物催化剂,研究了材料组成和焙烧温度对催化剂物理化学性质及其甲烷催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按 $n_{\text{Mn}}/n_{\text{Ce}}$ 比例(0.0,0.1,0.2,0.3,0.5,0.7,0.9)分别称取适量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 100 mL 去离子水中,搅拌 1 h。同时按物质的量的比($n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Mn}^{2+}}/n_{\text{尿素}}=2$)称取相应量的尿素,溶于 50 mL 去离子水中,搅拌 1 h。将上述两种溶液混合,剧烈搅拌 2 h 后转入到高压反应釜中,于 120 °C 下静置反应 12 h,得到沉淀,用去离子水洗涤沉淀 6~7 次,滤饼于 70 °C 烘干过夜。所得试样分别经 500、650 和 800 °C 焙烧 3 h,制得催化剂以 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-x}-T$ ($x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.5,0.7,0.9,1.0$; $T=500,650,800$) 表示。

1.2 催化剂的表征

样品的物相测试在日本理学 D/MAX-rB 型 X-RAY 粉末衍射仪上(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, Ni 滤光片,光源波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 40 kV, 120 mA)进行,操作条件为扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02° ;比表面积(SSA)由美国 Quantachrome 公司的 NOVA-1200 测试,测量前样品在 300 °C 下真空脱气 3 h;TG-DSC 表征在法国 SETRAM 公司的 LabsysTM TG-DSC 分析仪上进行, $30\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 空气作载气,测试温度范围由室温至 1000 °C,升温速度为 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)采用日本 HITACHI 公司的 UV3000,扫描范围 190~800 nm,扫描速度 $6\ \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$;样品的程序升温还原采用内径为 8 mm 的石英反应器,催化剂用量 0.4 g,在 Ar 气保护下升温至 473 K 恒温 2 h 后,降至室温。混合气组成为($V_{\text{Ar}}/V_{\text{H}_2}=2$),气

体流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试温度范围 $20 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 用在线 AMETEK 四极质谱仪进行多通道采样分析耗氢量。

1.3 催化剂的活性评价

活性评价在内径为 6 mm 的固定床石英微型反应器中进行, 催化剂用量为 400 mg , $420 \sim 841 \text{ } \mu\text{m}$, 同时称取 400 mg 的石英沙与催化剂均匀混合。催化剂两端装填石英棉, 反应气组成为 $V_{\text{CH}_4}: V_{\text{空气}} = 1:99$, 空速为 $50\,000 \text{ h}^{-1}$ 。用气相色谱分析反应气及产物的组成, 检测器为 FID。混合气通过碳分子筛 ($177 \sim 149 \text{ } \mu\text{m}$) 柱分离 (1 m , 不锈钢), 柱温为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$; CO 和 CO_2 经催化转化炉转化为甲烷后再进入 FID 分析, 通过积分峰面积计算转化率和选择性。催化剂的活性由 10% , 50% 和 90% 甲烷转化率时的温度用 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 表示。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XRD表征

2.1.1 催化剂的组成对催化剂晶相的影响

图1为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500 复合氧化物催化剂的 XRD 图。当 $X=0.0$ 时, 即 CeO_2 -500 催化剂在 28.5° , 33.1° , 47.4° 和 56.3° 等处出现特征衍射峰, 结合物相解析可知, Ce 主要以 CeO_2 立方晶相存在于催化剂中。随着 Mn 的加入, 当 $X \leq 0.7$ 时, 催化剂呈现单一 CeO_2 晶相, 且未检测到其它晶相, 表明 Mn 离子完全进入 CeO_2 晶格形成均相的固溶体结构。而当 $X=0.9$ 时, 在 23.1° , 38.2° , 45.1° , 49.3° , 55.1° 和 65.8° 等处出现新的 Mn_2O_3 晶相特征衍射峰, 说明该催化剂是由 CeO_2 和 Mn_2O_3 混合物相组成。这结果

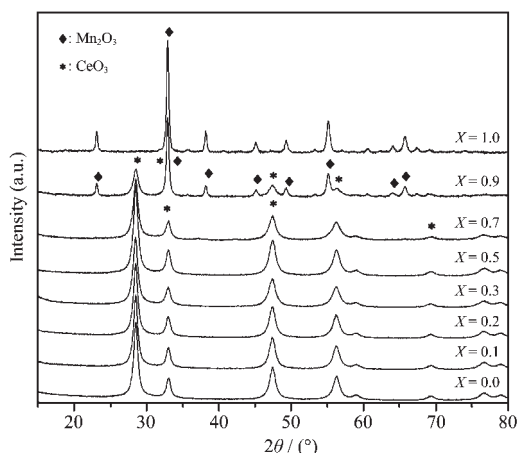


图1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500 复合氧化物催化剂 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500 mixed oxide catalysts

与 Machide 等^[15]报道的结果相类似, 他们发现当 $X > 0.75$ 时出现 Mn_2O_3 晶相, 而当 $X < 0.5$ 时只出现 CeO_2 衍射峰。Machide 等^[15]认为此时在 CeO_2 和 Mn_2O_3 之间形成固溶体。由此可见, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下要形成均匀分散的固溶体结构, Mn 含量存在一个阈值 ($X \leq 0.7$), 当 Mn 的量大于该值时, 多余的 Mn 以 Mn_2O_3 晶相在 CeO_2 的表面聚集, 导致了相偏析。当 $0.0 < X \leq 0.9$ 时, 随着 Mn 含量的增加, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500 催化剂中 CeO_2 的特征衍射峰逐渐宽化, 峰强度减弱, 我们认为一方面是因为 Ce 含量的逐渐减少所致, 另一方面可能是由于 CeO_2 平均晶粒变小引起的。同时, 当 $X=0.9$ 时, 催化剂中偏析的 Mn_2O_3 晶相的峰强度低于 $X=1.0$ 时的峰强度, 这说明了低含量 Ce 的存在有助于 Mn_2O_3 分散度的提高, 在一定程度上阻碍了 Mn_2O_3 在升温晶化过程中的晶粒的长大。

2.1.2 焙烧温度对催化剂晶相的影响

图2、图3分别为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -650 和 800 复合氧化物催化剂的 XRD 图, 与 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500 的图相比可见, 各衍射峰峰型变得更加尖锐。由图2可见, $X \leq 0.5$ 时, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -650 呈现单一 CeO_2 晶相, 当 $X > 0.5$ 时, 出现了 Mn_2O_3 的特征衍射峰。随着 Mn 量的增大, Mn_2O_3 特征衍射峰强度增加, 峰型更尖锐, 对称性更好。在图3中 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂的 XRD 图也呈现类似的特点, 但仅在 $X \leq 0.3$ 的情况下呈现均相。

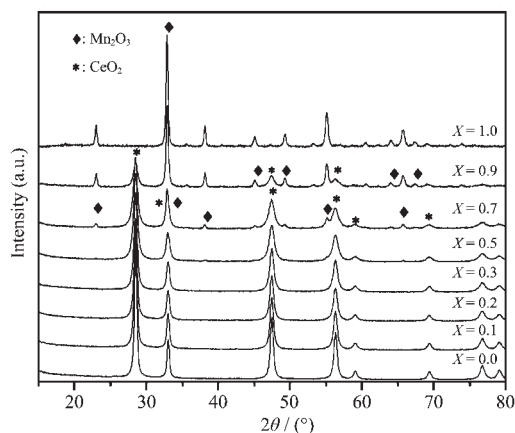


图2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -650 复合氧化物催化剂 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -650 mixed oxide catalysts

表1列出了 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ - T ($T=500, 800$) 复合氧化物催化剂的晶胞参数、物相组成、比表面积 (SSA) 和平均晶粒大小, 从表1可见, 随着 Mn 含量的增加催化剂的晶胞参数变化较小, 从 0.541 ($X=0.0$) 减少

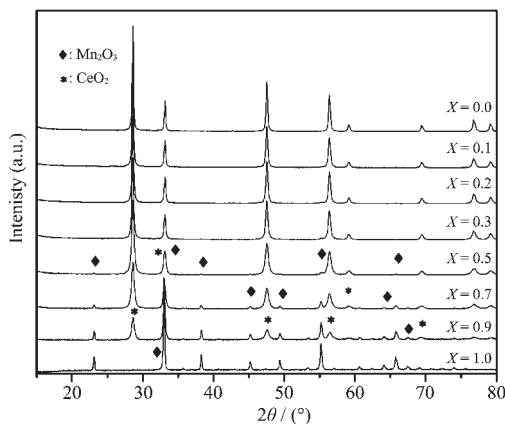


图 3 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 mixed oxide catalysts

到 0.534($X=0.5$), 这表明 Mn 粒子进入 CeO_2 晶格中后, Mn^{3+} 取代部分 Ce^{4+} 从而在 CeO_2 和 Mn_2O_3 之间形

成固溶体, 这与文献报道相一致^[15,34]。而 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}-T$ ($T=500, 800$) 催化剂的平均晶粒随着 Mn 含量的增加大致呈现递减规律, 这与图 1, 3 中呈现的随着 Mn 含量增加, CeO_2 的特征衍射峰逐渐宽化, 强度减弱, CeO_2 平均晶粒变小的信息相吻合。同时对比 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500 和 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 相同组成的催化剂, 后者的平均晶粒均较前者大, 说明高温焙烧促使了晶粒生长。

由以上分析可见, Mn 的含量和焙烧温度是影响 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ 复合氧化物催化剂形成的主要因素。Mn 的掺入量存在一个阈值, 当 Mn 的量小于该值时, Mn 进入 CeO_2 的晶格后能够形成均相的固溶体, 而当 Mn 量大于该值时, 多余的 Mn 则以 Mn_2O_3 晶相在 CeO_2 的表面聚集。同时随着焙烧温度的提高, 进入 CeO_2 晶格的 Mn 阈值逐渐减少, 500, 650 和 800 °C 分别为 0.7、0.5 和 0.3。

表 1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}-T$ ($T=500, 800$) 复合氧化物催化剂 111 晶面的晶胞参数、物相组成、比表面积和晶粒大小
Table 1 Lattice parameter, Phase, BET SSA and the mean crystallite size of cubic phase for 111 crystal plane in $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}-T$ ($T=500, 800$) mixed oxide catalysts

Sample	Lattice parameter / nm	Crystallite size / nm		Phase		BET SSA / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	α^*	500 °C	800 °C	500 °C	800 °C	500 °C	800 °C
$X=0.0$	0.541	12.3	35.3	CeO_2	CeO_2	40.17	7.56
$X=0.1$	0.540	12.3	33.8	CeO_2	CeO_2	58.61	8.61
$X=0.2$	0.538	10.9	29	CeO_2	CeO_2	97.25	7.00
$X=0.3$	0.536	10.1	27	CeO_2	CeO_2	105.39	6.36
$X=0.5$	0.534	10.5	19.8	CeO_2	$\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	85.78	14.97
$X=0.7$	0.535	10.5	16.6	CeO_2	$\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	81.51	11.75
$X=0.9$	0.534	8.7	12.3	$\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	45.58	12.68
$X=1.0^{**}$	0.942	21.9	32.4	Mn_2O_3	Mn_2O_3	33.52	5.98

Note: * α is calculated from (111) crystal plane of samples calcined at 800 °C, ** Mn_2O_3 (222) crystal plane ($2\theta=32.9^\circ$) was applied in the sample $X=1.0$.

2.2 催化剂的 UV-Vis-DRS 表征

图 4 为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂的 UV-Vis-DRS 谱图, 由图可以看出, 当 $X=0.0$ 时, 分别在 260 和 310 nm 左右出现吸收峰, 260 nm 左右的吸收可以归属为 CeO_2 的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 之间电子转移所引起的特征吸收^[27-29]; 而在 310 nm 左右的吸收则归属于 CeO_2 的特征吸收^[29-31]。当 $X=1.0$ 时, 吸收峰位置主要集中在 240 和 320 nm 左右以及可见光区域。可以推断在 240 和 320 nm 左右吸收分别归属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 之间电子转移^[32]所引起的特征吸收, 而可见光区域的吸收则为 Mn^{3+} 中 $d-d$ 电子跃迁所引起的特征吸收。在复合氧化物 $0.1 \leq$

$X \leq 0.3$ 的吸收谱中, 主要在 260 和 310 nm 左右出现吸收峰, 且吸收峰位置没有发生明显的变化, 只是强度随着 Mn 量的增加而减弱。而当 $X=0.5$ 时, 除上述两处吸收峰以外, 在 320 nm 左右出现了新的吸收峰, 该吸收峰存在较宽的吸收边界, 说明在 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 ($X \geq 0.5$) 时出现一定程度的 Mn_2O_3 相偏析, 该结果能较好的与 XRD 结果相吻合。此外, 通过对比 $X=0.5 \sim 1.0$ 中各催化剂的谱图可见, 随着 Mn 量的增加, 在 260 和 310 nm 左右出现的吸收峰强度进一步减弱, 当 $X=1.0$ 时完全消失, 而在 320 nm 左右的吸收峰的强度则逐渐增强, 同时该吸收峰的起始位置明显向低能量方向位移。

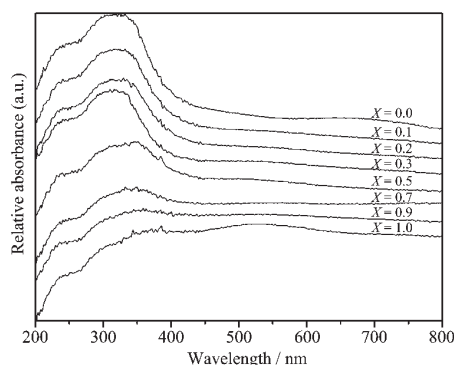


图4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂的 UV-Vis-DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis-DRS spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 mixed oxide catalysts

2.3 催化剂的 TG-DSC 表征

图5为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ 前驱物的 TG-DSC 曲线,由图可见,TG 与 DSC 曲线整体对应性良好。对于单组分前驱物而言,当 $X=0.0$ 时 TG 曲线呈现单一失重,

对应的失重温度区间处于 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,可以推断该段失重是由 CeO_2 的前驱物(OH^- 或 CO_3^{2-})失去羟基水和碳酸盐分解所致。当 $X=1.0$ 时 TG 曲线呈两段失重,对应温度分别为 $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后。同样结合 XRD 结果可知, $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的失重同样可以认定为 Mn_2O_3 的前驱物(OH^- 或 CO_3^{2-})失去羟基水和碳酸盐分解所致,而 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后对应的失重认为是 Mn_2O_3 受热分解成 Mn_3O_4 所致^[23,24]。其余样品($X=0.1\sim 0.9$)的 TG-DSC 曲线,则明显呈三阶段失重,且随着 Mn 含量的增加,第一阶段失重百分比逐渐减少,而第二、三阶段的失重百分比相应增加,同时通过 DSC 曲线可知,样品的第一、二阶段失重分别对应于不同组分前驱物的羟基水失去和碳酸盐分解,而第三阶段的失重是由 Mn_2O_3 受热分解转变成 Mn_3O_4 所致。值得注意的是,当 $X=0.9$ 和 1.0 时,在 $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间呈现 3 个吸热峰,而在 TG 曲线上没有检测到明显的变化,我们认为这 3 个吸热峰对

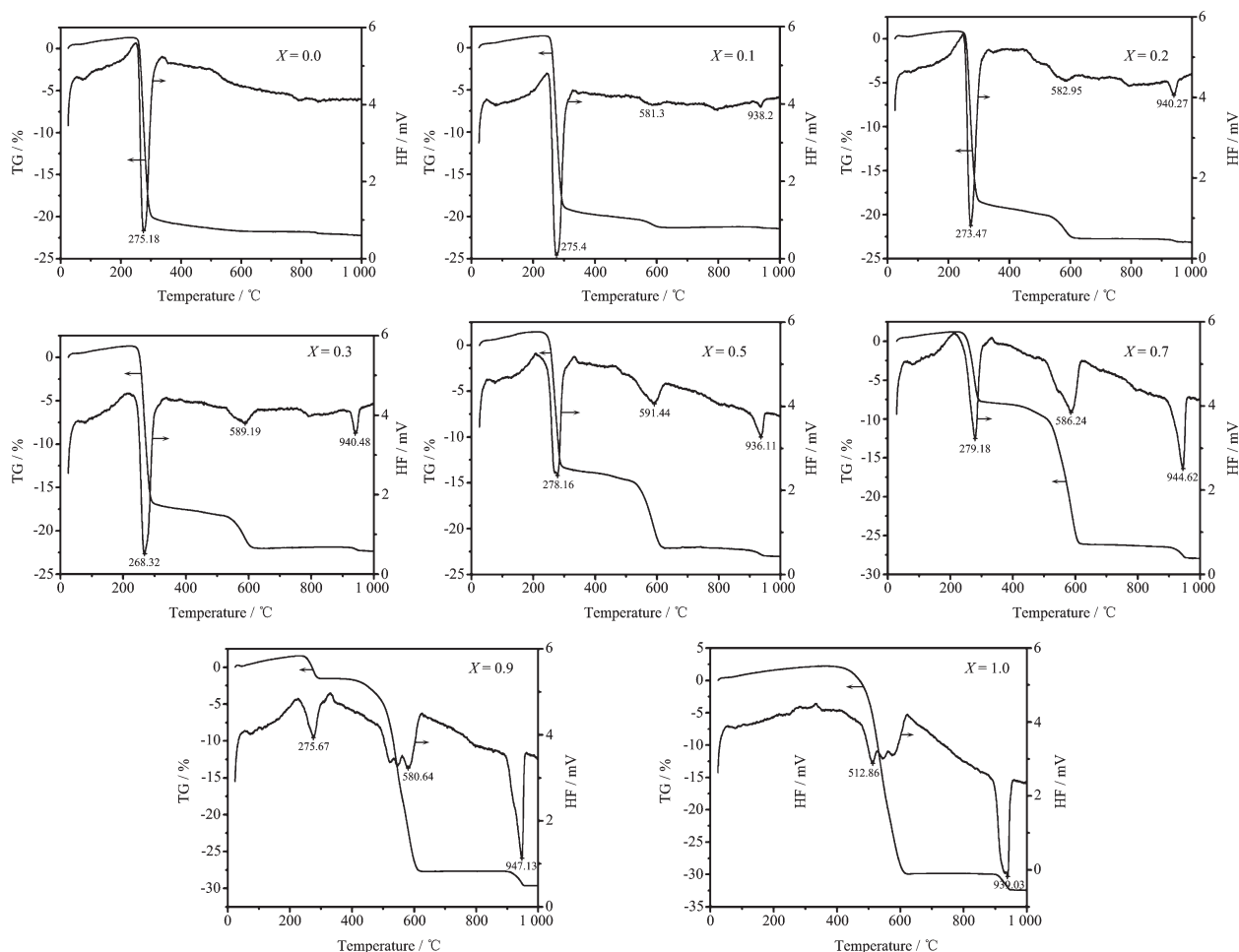


图5 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -T 前驱物的 TG-DSC 曲线

Fig.5 TG-DSC profiles of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -T precursors

应 TG 曲线上为连续失重。

2.4 催化剂的 TPR 表征

图 6 是 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物 TPR 图, 当 $X=0.0$ 时, 即 CeO_2 的 TPR 中看到在 460~570 °C 左右存在 1 个连续的包峰, 但强度较弱, 而在 700~900 °C 存在 1 个明显的高温还原峰, 对此还原峰我们以 γ 还原峰表示; 结合文献报道^[14,23]上述两峰分别归属为表面和体相中 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的还原。当 $X=1.0$ 时, 催化剂在 380~500 °C 间出现 2 个还原峰, 其峰值对应温度分别为 390 和 470 °C。我们认为前者对应 Mn_2O_3 向 Mn_3O_4 的还原, 而后者对应 Mn_3O_4 向 MnO 的还原^[25,26]。当 $0.0 < X \leq 0.3$ 时, 可以清晰的看出 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 氧化物的还原过程大致呈现两个阶段, 温度范围分别为 340~480 °C 和 700~900 °C, 前者我们认为是进入 CeO_2 晶格中的 Mn_2O_3 直接向 MnO 的还原, 而没有经过 Mn_3O_4 这一中间过程, 这可能是因为 Mn 含量较低的催化剂中, Mn 在 CeO_2 晶格中高度分散, 使得 Mn_2O_3 能更好的与 H_2 接触从而直接还原成 MnO ; 后者为体相中 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的还原。当 $X \geq 0.5$ 时, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 氧化物的还原过程则呈现三阶段特征, 除在 700~900 °C 出现还原峰以外, 在 340~480 °C 间出现 2 个独立的还原峰, 表明在此温度范围内存在不同的还原物种, 分别以 α 和 β 还原峰表示(图 6), 对应温度范围为 340~420 °C 和 420~480 °C; 结合 $X=1.0$ 时的 TPR 曲线, 我们认为 α 和 β 还原峰分别为 Mn_2O_3 向 Mn_3O_4 的还原和 Mn_3O_4 向 MnO 的还原。通过图 6 还可以看出, 随着 Mn 的引入及含量的增加, 催化剂在 370~480 °C 的还原峰逐渐向高温方向移动, 如从

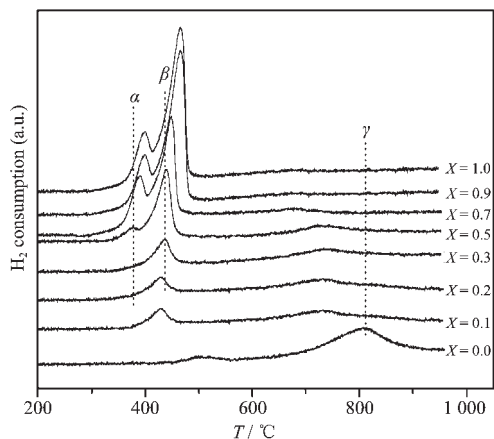


图 6 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂的 TPR 图
Fig.6 TPR profiles of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 mixed oxide catalysts

420 °C($X=0.1$)升高到 470 °C($X=1.0$), 且峰面积逐渐增大, 这表明 Ce 对 Mn 的分散有一定的促进作用。而对于 γ 还原峰而言, 随着 Mn 量的增加, 还原峰向低温方向移动, 且峰面积逐渐减弱, 这可能是由于 Ce 含量的减少及 Mn 一定程度上阻碍了 CeO_2 的聚集所致。值得一提的是, 与其它催化剂($0.1 \leq X \leq 0.9$)相比, $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ -800($X=0.7$)催化剂的 α 还原峰面积较大, 且还原峰对应温度较低, 这说明 $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂拥有较多的可还原物种, 同时具有较高的氧移动性^[33,34], 而催化剂可还原物种的种类及数量多少将对其甲烷催化活性产生重要影响。

2.5 催化剂的甲烷燃烧性能

2.5.1 甲烷燃烧活性与催化剂组成间的关系

图 7 为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂随反应温度变化的甲烷转化率曲线, 所得甲烷的特征转化温度列于表 2。由图 7 可以看出, Mn 的引入极大地提高了 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂的甲烷催化燃烧活性, 在 $X \leq 0.7$ 范围内, 甲烷催化燃烧活性随着 Mn 含量增加而提高, $X=0.7$ 时, 表现出最高的反应活性, 其 T_{10} 和 T_{90} 分别为 430 和 613 °C, 且反应温度窗口 ΔT 最小, 结合 TPR 结果可知, $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂的高可还原性及氧移动性是决定催化剂高活性的主要因素; 但随着 Mn 含量的继续增加, 催化剂的活性反而降低, 这表明对 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ 催化剂而言, Ce/Mn 的比例是影响催化活性的主要因素。结合表 1 可以看出, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -500($X=0.1 \sim 0.9$)催化剂中的比表面积均远大于单元催化剂($X=0.0, 1.0$), 其中 $X=0.3$ 时比表面积最大为 $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;

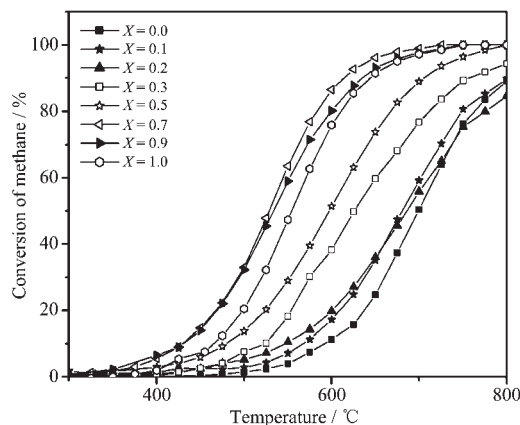


图 7 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂的甲烷催化燃烧活性
Fig.7 Activities of methane combustion on $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 mixed oxide catalysts

表 2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 复合氧化物催化剂的甲烷催化燃烧活性

Table 2 Activities of methane combustion on $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 mixed oxide catalysts

Sample	$T_{10} / ^\circ\text{C}$	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_{90} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T=(T_{90}-T_{10}) / ^\circ\text{C}$
$X=0.0$	592	700	800	208
$X=0.1$	566	680	797	231
$X=0.2$	544	685	798	254
$X=0.3$	521	624	756	235
$X=0.5$	480	597	706	226
$X=0.7$	430	527	613	183
$X=0.9$	429	533	635	206
$X=1.0$	453	554	647	194

对于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 而言, $X=0.5$ 时比表面积最大为 $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。值得注意的是, 通过结合 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 的甲烷催化活性, 比表面积较低的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂反而具有较高活性, 由此推断对于该体

表 3 $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ - T ($T=500, 650, 800, 1\,000$) 复合氧化物催化剂的甲烷催化燃烧活性及比表面积

Table 3 Catalytic activity of methane combustion and BET SSA of $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ - T ($T=500, 650, 800, 1\,000$) mixed oxide catalysts

Calcination temperature / $^\circ\text{C}$	$T_{10} / ^\circ\text{C}$	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_{90} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T=(T_{90}-T_{10}) / ^\circ\text{C}$	BET SSA / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
500	347	415	522	175	81.51
650	404	487	563	159	52.28
800	430	527	613	183	11.75
1 000	475	579	679	204	8.37

3 结 论

(1) 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧后催化剂具有较高的比表面积, Mn 进入 CeO_2 晶格形成均相固溶体的最大取代值为 0.7, Mn 量大于 0.7 后出现 Mn_2O_3 晶相偏析; 焙烧温度升高促进催化剂晶粒生长, 同时最大 Mn 取代阈值(650 和 800 $^\circ\text{C}$ 时分别为 0.5 和 0.3)及催化剂比表面积均降低;

(2) $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ - T 复合氧化物催化剂($X=0.1\sim 0.9$) 的前驱物均表现为三阶段失重, 分别为 CeO_2 , Mn_2O_3 前驱物的羟基水失去和碳酸盐分解, 以及 Mn_2O_3 受热分解成 Mn_3O_4 ;

(3) $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂表现出良好的低温可还原性能, 当 $0.0<X\leq 0.3$ 时, 其 TPR 曲线大致呈两阶段还原特征, 分别对应 Mn_2O_3 直接还原成 MnO (340~480 $^\circ\text{C}$) 和体相氧化铈的还原(700~900 $^\circ\text{C}$); 当 $0.5\leq X\leq 0.9$ 时, TPR 曲线则呈三阶段还原, 即 Mn_2O_3 向 Mn_3O_4 还原(340~420 $^\circ\text{C}$), Mn_3O_4 向 MnO 还

系催化剂而言, 催化剂的比表面积和活性之间没有必然的关系, 催化剂本身的固有属性和反应条件等因素有可能是影响催化剂活性的关键因素。

2.5.2 甲烷燃烧活性与催化剂焙烧温度间的关系

为了进一步考察焙烧温度对催化剂活性的影响, 我们选择 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ -800 体系中活性最好的催化剂组成($X=0.7$), 将其前驱物作为代表样本, 研究其在不同温度焙烧(500, 650, 800 和 1 000 $^\circ\text{C}$) 后的甲烷催化燃烧活性。表 2 为 $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ - T ($T=500, 650, 800$ 和 1 000) 复合氧化物催化剂相应的活性评价及比表面积数据。由表 3 可见, $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ - T 催化剂的 T_{90} 和 T_{10} 均随着焙烧温度提高而增大, 且 $\Delta T(T_{90}-T_{10})$ 也大致呈增大趋势, 比表面积从 $82\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (500 $^\circ\text{C}$) 降低到 $8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (1 000 $^\circ\text{C}$)。这表明 $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ 催化剂的催化活性和比表面积随着焙烧温度的升高而下降。

原(420~480 $^\circ\text{C}$) 和体相氧化铈的还原(700~900 $^\circ\text{C}$), 其中 $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂起始还原温度较低, 且在低温区可还原物质的量也较大, 同时表现出较好氧移动性。

(4) 甲烷催化燃烧活性评价结果表明, $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ -800 催化剂表现出较好的甲烷催化活性, $T_{10}=430\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{90}=613\text{ }^\circ\text{C}$, 结合表征结果发现, 比表面积并非影响催化剂活性的关键因素, 催化活性由催化剂的组成(Ce/Mn 比例)、氧化还原能力以及焙烧温度等因素共同决定, 其中催化剂可还原物种的种类及数量对活性有重要影响。进一步考察 $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2-a}$ - T ($T=500, 650, 800, 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$) 的活性后发现, 焙烧温度升高, 催化活性明显降低。

参考文献:

[1] YAN He-Qing(严河清), ZHANG Tian(张甜), WANG E-Feng(王额枫), et al. Wuhan Daxue Xuebao Lixueban(J.

- Wuhan Univ. Nat. Sci. Ed.), **2005**, **51**(4):161~166
- [2] CUI Mei-Sheng(崔梅生), ZHANG Shun-Li(张顺利), PENG Xin-Lin(彭新林), et al. *Xiyou Jinshu(Chinese Journal of Rare Metals)*, **2003**, **27**(6):764~768
- [3] HOU Hong-Xia(侯红霞), JIANG Zhang(蒋政), SU Ji-Xin(苏继新), et al. *Jingxi Shiyong Huagong(Adv. Fine Petrochem)*, **2004**, **5**(4):1~6
- [4] Müller C A, Maciejewski M, Koepl R A, et al. *Catal. Today*, **1999**, **47**(1~4):245~252
- [5] Burch R, Loader P K. *Appl. Catal. B*, **1994**, **5**(1~2):149~164
- [6] Wu H C, Liu L C, Yang S M. *Appl. Catal. A*, **2001**, **211**(2):159~165
- [7] Marceau E, Lauron P H, Che M. *J. Catal.*, **2001**, **197**(2):394~405
- [8] Grisel R J H, Kooyman P J, Nieuwenhuys B E. *J. Catal.*, **2000**, **191**(2):430~437
- [9] Artizzu-Duart P, Millet J M, Guilhaume N, et al. *Catal. Today*, **2000**, **59**(1~2):163~177
- [10] Yeh T F, Lee H G, Che K S, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2004**, **384**(1~2):324~330
- [11] Sidwell R W, Zhu H Y, Kibler B A, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **255**(2):279~288
- [12] ZHOU Chang-Jun(周长军), ZHU Yue-Xiang(朱月香), XIE You-Chang(谢有畅). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. Chim. Sin.)*, **2001**, **17**(9):850~854
- [13] Lamonier C, Ponchel A, D-Huysser L, et al. *Catal. Today*, **1999**, **50**(2):247~259
- [14] LI Yong-Xin(李永昕), GUO Yu-Hua(郭玉华), JI Yong-Qiang(冀永强). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**, **21**(5):468~437
- [15] Machide M, Uto M, Kurogi D, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(10):3158~3164
- [16] Hamoudi S, Larachi F, Adnot A, et al. *J. Catal.*, **1999**, **185**(2):333~344
- [17] Jung C R, Han J, Nam S W, et al. *Catal. Today*, **2004**, **93**~**95**:183~190
- [18] Otsuka K Y, Wang Y, Sunada E, et al. *J. Catal.*, **1998**, **175**(2):152~160
- [19] Primet M, Azhar M EI, Frety R, et al. *Appl. Catal.*, **1990**, **59**(1):153~163
- [20] Cunningham J, Culinane D, Sanz J, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, **88**(21):3233~3257
- [21] SUN Hai-Long(孙海龙), LIU Yuan(刘源), LIU Shao-Wen(刘少文). *Rangliao Huaxue Xuebao(J. Fuel Chemistry and Technology)*, **2004**, **32**(1):93~97
- [22] YE Shu-Fang(叶素芳). *Zhejiang Shifan Daxue Xuebao(J. Zhejiang Normal University Nat. Sci.)*, **2000**, **23**(3):283~284
- [23] Shaheen W M, Hong K S. *Therochimica Acta*, **2002**, **381**(2):153~164
- [24] Zhang T S, Hing P, Huang H T, et al. *Materials Science and Engineering B*, **2001**, **83**(1~3):235~241
- [25] Lin R, Liu W P, Zhong Y J, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **220**(1~2):165~171
- [26] Lou M F, Yuan X X, Zheng X M. *Appl. Catal. A*, **1998**, **175**(1~2):121~129
- [27] Li R, Yabe M, Yamashita S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **75**(1~3):39~44
- [28] Córdoba L F, Flytzani-Stephanopoulos M, Correa C M. *Appl. Catal. B*, **2001**, **33**(1):25~33
- [29] Escribano V S, López E F, Panizza M, et al. *Solid State Sciences*, **2003**, **5**(10):1369~1376
- [30] Bensalem A, Bozon-Verduraz F, Delamer M, et al. *Appl. Catal. A*, **1995**, **121**(1):81~93
- [31] Cordischi D, Valigli M, Gazzoli D, et al. *J. Solid State Chem.*, **1975**, **15**(1):82~88
- [32] Escribano V S, López E F, Huidobro P S, et al. *Solid State Sciences*, **2003**, **5**(11~12):1481~1489
- [33] Ding Z Y, Li L, Wade D, Gloyna E F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, **37**:1707~1716
- [34] Qi G, Yang R T, Chang R. *Appl. Catal. B*, **2004**, **51**:93~106