

氧化锰八面体分子筛: 阴阳复合模板剂合成及二甲醚催化燃烧性能

孙 明* 余 林^{*.1} 方奕文² 余 倩¹ 余 坚¹

(¹ 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

(² 汕头大学理学院, 汕头 515063)

摘要: 以阴阳复合表面活性剂调控的溶胶凝胶法合成了氧化锰八面体分子筛(OMS-2)。采用 TG-DSC、XRD、低温氮气吸附-脱附、TEM、FTIR、UV-Vis、O₂-TPD 以及 H₂-TPR 等技术对制备的材料的结构和氧化还原性能进行了表征, 考察了该锰氧化物材料对二甲醚催化燃烧反应的催化性能。结果表明, 合成的 OMS-2 材料属于 cryptomelane 结构, 单独的阴离子或者阳离子表面活性剂作模板剂时, 制备的材料其外形均不规整, 而采用二者按照一定物质的量的比混合时, 可以得到均一的纳米棒状结构。O₂-TPD 和 H₂-TPR 结果说明, 制备的 OMS-2 材料具有丰富的氧物种, 低温下易还原, 因而在二甲醚催化燃烧中表现出了良好的催化性能。其中采用阴阳复合模板剂制备的样品, 具有最低的氧脱附温度和氢气还原温度, 因而在二甲醚催化燃烧中表现出最优的催化性能, 二甲醚燃烧的完全燃烧温度 T_{90} 为 170 °C, 反应产物仅有 CO₂ 和 H₂O。

关键词: 氧化锰; 模板剂; 阴阳复合表面活性剂; 二甲醚; 催化燃烧

中图分类号: O614.7¹¹; O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1852-07

Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation by Mixed Cationic/Anionic Surfactants and Application in Catalytic Combustion of Dimethyl Ether

SUN Ming¹ YU Lin^{*.1} FANG Yi-Wen² YU Qian¹ YU Jian¹

(¹ Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(² Department of Chemistry, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063)

Abstract: Manganese oxide octahedral molecular sieves(OMS-2) were synthesized by sol-gel method with KMnO₄ and maleic acid as raw materials and a surfactant such as sodium dodecyl sulfate(SDS), cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB) as the template. The structure of the catalysts was characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, TEM, FTIR, UV-Vis, O₂-TPD and H₂-TPR techniques. The catalytic activity of the OMS-2 in dimethyl ether(DME) combustion was also evaluated. The results show that the catalyst prepared under the co-existence of CTAB and SDS has the typical cryptomelane structure with one dimensional channel and a relatively uniform short rodlike shape with a length of 75 nm. The mixed cationic/anionic surfactant works as a structure-directing agent, which leads to the transformation of the OMS-2 structure from the conventional nano-particle to nanorod. O₂-TPD and H₂-TPR characterization show that the OMS-2 samples have abundant facile lattice oxygen and can be easily reduced, which leads to excellent performance in the DME catalytic combustion. The catalyst synthesized with mixed surfactants showed the best catalytic activity for DME catalytic combustion with a complete combustion temperature(T_{90}) of 170 °C, with only CO₂ and H₂O as the reaction products.

Key words: manganese oxide; template; cationic/anionic surfactants; dimethyl ether; catalytic combustion

收稿日期: 2008-06-02。收修改稿日期: 2008-08-09。

国家自然科学基金(No.20203012), 广东省高等学校自然科学研究重点项目(No.06Z011), 广东省科技计划项目(No.2005B10201053), 广东省自然科学基金团队项目(No.4205301), 广州市科技计划项目(No.2006J1-C0501), 广东工业大学新进科研基金(No.XJ200604)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gych@gdut.edu.cn

第一作者: 孙 明, 男, 30 岁, 博士; 研究方向: 纳米材料和多相催化。

氧化锰是一种廉价的过渡金属氧化物。因其具有多变的价态、优良的氧化还原性,因而广泛应用于各类催化反应、分子吸附和分离、电化学等领域^[1]。氧化锰的性能受其结构、形态和制备方法影响较大。氧化锰的基本骨架结构是 $[\text{MnO}_6]$ 八面体^[2,3],二级结构单元由共棱连接的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体或带状链组成。根据二级结构单元的连接方式的不同, MnO_2 的晶体结构可分为一维孔道结构、二维层状结构和三维孔道结构三种形式。氧化锰的晶体结构非常复杂,晶型种类繁多。其中,氧化锰八面体分子筛(OMS-2)具有 $[\text{MnO}_6]$ 八面体共边组成双链的 2×2 孔道结构,孔径为 0.46 nm,含有 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等 3 种变价状态,具有表面酸碱性,优良的氧化还原性和优异的离子交换性能。作为一种廉价的催化剂在环保相关领域如苯酚液相氧化^[4],甲醛低温氧化^[5],CO 的低温氧化^[6,7]等方面具有比较广泛的应用。

目前,OMS-2 的制备方法主要有:回流法,如在酸性溶液中,用 K^+ 或 NH_4^+ 作模板,用 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KClO_4 或者 O_2 氧化 Mn^{2+} ^[3];水热法,如水热处理 MnO_2 (birnessites)^[8];凝胶-溶胶法,如 KMnO_4 与马来酸,多元醇,葡萄糖或者 H_2O_2 反应等^[9,10]。溶胶-凝胶法具有条件温和,化学计量准确等优点。Suib 的研究小组^[9,11,12]在氧化锰材料的溶胶-凝胶合成及其性能方面开展大量的研究工作,系统研究了多元醇(糖类)、多元羧酸(富马酸,马来酸)与高锰酸钾的氧化还原反应,用于制备层状结构的 birnessite 型或者 cryptomelane 型微孔氧化锰材料。

表面活性剂由于其特殊的分子结构,分子中既含有亲水基团又含有亲油基团,这种双亲结构通过自组装所形成的聚集体系及通过表面吸附而具有的单分散性为化学反应提供了特殊环境,特别是有序的表面活性剂聚集体,例如胶束、六方相、立方相、单分子层、液晶、囊泡等,可以作为独特的反应介质,它们能够增溶、浓缩反应物,限制反应在一定空间内进行,甚至组织排列反应物,因此可作为“微反应器”或模板应用于纳米材料以及分子筛的控制合成中^[13]。鉴于表面活性剂在纳米材料调控中的重要作用,本工作以高锰酸钾和马来酸为原料,分别引入阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)以及二者按照一定物质的量的比构成的阴阳复合离子表面活性剂作为模板剂,制备 OMS-2 材料,并采用 TG-DSC, XRD, 低温氮气吸附-脱附, TEM, FTIR, UV-Vis, O_2 -TPD, H_2 -

TPR 等对其结构形貌以及氧化还原性能进行了表征,同时考察了该催化剂在绿色新型能源二甲醚催化燃烧中的性能。

1 实验部分

1.1 实验过程

36 $^\circ\text{C}$ 水浴下, KMnO_4 和马来酸按照物质的量的比 3:1 配置溶液反应,加入一定量的表面活性剂做模板剂,搅拌 1 h,恒温下陈化 12 h,而后洗涤到中性,100 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h。研磨后在马弗炉中焙烧,焙烧条件:1.5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升到 300 $^\circ\text{C}$ 保温 1 h,而后继续升温到 500 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h 即可。

(样品说明:采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide,缩写为 CTAB)为模板剂制备的样品,文中简称 OMS-CTAB;采用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate,缩写为 SDS)为模板剂制备的样品,简称 OMS-SDS;采用一定物质的量的比的 CTAB 和 SDS 为模板剂制备的样品,简称 OMS-CTAB/SDS,经过一系列不同配比的选择性实验,作者选定的 CTAB 和 SDS 的最佳物质的量的比为 9:1)

1.2 催化剂表征

热重曲线在 NETZSCH STA409PC 型综合热分析仪得到,空气气氛,气体流量 30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

样品的晶体结构由 MSAL-XD2 粉末 X 射线衍射仪分析, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,管压 36 kV,管流 20 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 4 $^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

样品的比表面积由 GEMINI V 2380 型吸附仪测定,样品预先在 200 $^\circ\text{C}$ 、氮气气氛下处理 3 h 以上,吸附在约 196 $^\circ\text{C}$ 下进行。

采用荷兰 FEI 公司的 TECANI G² 12 型电子显微镜观察颗粒的形貌以及大小(以无水乙醇为分散剂,超声波震荡 20~30 min 后分析)。

FTIR 谱图由 Nicolet 380 型傅立叶红外光谱仪测定,样品掺以 KBr 压片,扫描次数 16 次,分辨率 4 cm^{-1} 。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)由 Shimadzu UV-2450 型紫外-漫反射光谱仪测定,以 BaSO_4 做参比。

O_2 -TPD 采用 TP5000 化学吸附仪,催化剂用量 50 mg。催化剂在 He 气氛中升温到 350 $^\circ\text{C}$ 处理 1 h 后,冷却至 50 $^\circ\text{C}$,采用六通阀切换进行 O_2 脉冲吸附

至饱和,用 He 吹扫至基线走平后,在 He 气氛中(载气流量 $13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行程序升温脱附反应,同时记录 O_2 的脱附谱。

H_2 -TPR 采用与 TPD 相同的仪器。催化剂用量 50 mg 。催化剂在 N_2 气氛中升温到 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h 后,冷却至 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$,采用六通阀切换氮氢混合气(N_2 : H_2 =95:5)吹扫至基线走平后,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行程序升温还原反应(载气流量 $13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),记录谱图。

1.3 催化性能评价

二甲醚(dimethyl ether, 缩写 DME)的催化燃烧性能测试在连续流动石英固定床反应装置中进行,催化剂用量 0.3 g 。先在 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 O_2/He 的比例为 1:5 的混合气中预处理 1 h ,然后降温至 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 并通入 DME 开始反应。 $n(\text{二甲醚}):n(\text{氧气}):n(\text{氮气})=1:10:40$,反应空速约为 $10 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,在线色谱检测反应

产物。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 结果

图 1 所示为制备过程使用阳离子表面活性剂 CTAB, 阴离子表面活性剂 SDS 和二者复合的样品的 TG-DSC 图。由图可见,3 个样品的热失重趋势和吸放热趋势基本一致。 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前, TG 曲线都有 1 个大的失重台阶,分别各自对应 DSC 曲线的 1 个放热峰,这是前躯体中剩余有机物的分解造成的。第二阶段 $500 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间都有一个微小的增重过程,这是 cryptomelane 相的锰氧化物生成的标志^[14],其中样品 OMS-CTAB 的不明显。第三阶段 $800 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,除了样品 OMS-SDS 外,其他 2 个样品的前躯体都有 2 个微小的失重过程,分别对应于 MnO_2 向 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的转变^[15],这表明采用 SDS 作为模板剂的样品,其热分解趋势与其他两者略有区别。

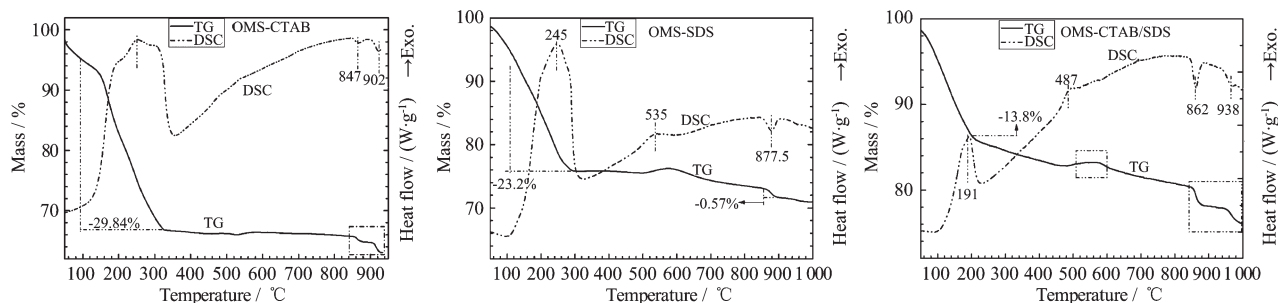


图 1 前躯体的 TG-DSC 图

Fig.1 TG-DSC curves of the precursor

2.2 结构和形貌表征

图 2 是制备样品的 XRD 图,除了样品 OMS-CTAB 外,其他 2 个样品的 XRD 图都符合 cryptomelane 形态,主要特征峰出现在 $2\theta=18.0^{\circ}$ 、

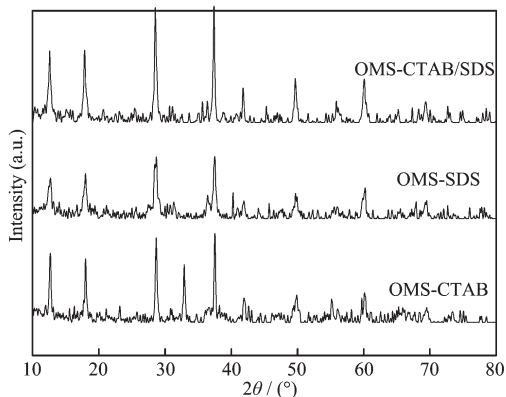


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the samples

28.7° 、 37.4° 、 41.8° 、 50.0° 和 60.1° 处 ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, PDF 29-1020)。其中,使用复合阴阳模板剂的样品的 XRD 特征峰高而尖锐,表明样品具有良好的结晶度。样品 OMS-CTAB 除了具有 cryptomelane 的特征峰外,还在约 32.8° 出现 1 个杂相峰,表明样品纯度不够,经检索该峰与 bixbyite 型的 Mn_2O_3 (PDF 10-0069) 的特征峰接近。

图 3 是制备样品的 N_2 等温吸附-脱附曲线。从图可见,制备的材料具有第 IV 类吸附等温曲线,具有介孔特征,并且具有一个 H3 型的滞后环^[16],这种形状的滞后环表明孔形状为斜缝状,一般是由层状形态的粒子聚集引起的。但是这 3 个样品的滞后环的形状不同,样品 OMS-SDS 的滞后环是细长的,而其他 2 个是短宽的。根据比表面积测定结果,表面积大小顺序依次为 $S(\text{OMS-SDS}, 42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) > S(\text{OMS-CTAB/SDS}, 37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) > S(\text{OMS-CTAB}, 22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 。

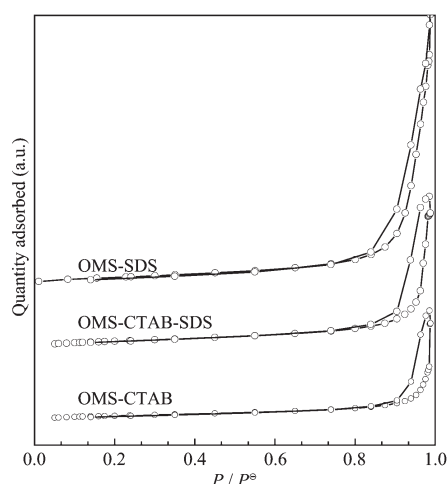
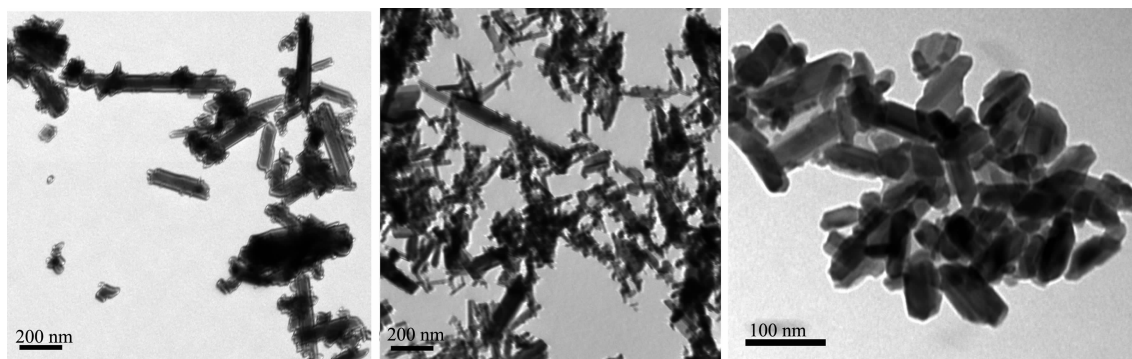
图3 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the samples

图 4 是制备的材料的 TEM 图。样品 OMS-CTAB 的形状不够规整,既有 200 nm 长的棒状形态,又有一些粒子存在。样品 OMS-SDS 与样品 OMS-CTAB 的外形差不多,也是棒状和粒子共存。而同时使用阴阳表面活性剂的样品,则具有规整的外形,基本上都是 75 nm 长、35 nm 宽的短棒。由于溶胶凝胶法制备的 OMS-2 材料其外形基本以纳米粒子为主^[3],使用阳离子表面活性剂 CTAB 和阴离子表面活性剂 SDS

做模板剂后,对其外形的影响并不大。而采用二者按照一定比例复合的模板,则产生了短棒状的 OMS-2 材料。

表面活性剂在纳米材料和介孔分子筛的制备过程中起了非常重要的作用。阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂都可以应用于材料的制备中,二者具有相反的电荷,所起的作用不尽相同。阴-阳离子表面活性剂复配体系的协同效应使其呈现出不同于单一表面活性剂的特殊性质^[17],其表面活性比单一组分的表面活性高得多,可以比较容易的改变界面的电荷分布和表面活性剂聚集体的堆积参数,从而为合成具有同孔径和结构的介孔分子筛提供很好的路径。阴/阳离子表面活性剂水溶液的特殊性能使胶束容易形成^[18]。但在使用时,阴阳离子表面活性剂需要按照一定的配比才能发挥作用。杨效益等^[19]在制备 4A 沸石的过程中采用 SDS 和 CTAB 构成的复合模板剂,结果表明混合表面活性剂体系对于缩短 4A 沸石晶化过程诱导期,加快晶化速率有显著作用。齐利民等^[20]也采用二者混合构成的模板剂,在低温下合成了 PbS 纳米晶体,研究发现,当 CTAB 与 SDS 的物质的量的比在 4:1~6:1 时,合成的纳米晶体呈星形;而当 CTAB 与 SDS 为等物质的量配比时往往会形成不规则的盘状晶体。



L: OMS-CTAB; M: OMS-SDS; R: OMS-CTAB/SDS

图 4 OMS-2 样品的 TEM 图

Fig.4 TEM images of the samples

就本工作而言,单独使用 CTAB 和 SDS 合成的 OMS-2 样品的外形还是以粒子和短棒共存的状态,而使用二者按照物质的量的比 9:1 混合的复合模板剂就可以得到均一完整的纳米短棒,因而 CTAB/SDS 混合胶束可能直接参与 MnO₂ 纳米晶体的形貌控制。因为当 CTAB/SDS 混合物质的量的比远大于 1:1 时,容易形成有特定的结构澄清透明的均一胶束溶液,此混合胶束对 MnO₂ 纳米晶体的生长起了调

控作用。这种调控作用与两种模板剂的配比有很大关系,事实上,作者还考察了 CTAB/SDS 配比从 1:1 一直到 9:1 的对锰氧化物材料外形的影响,只有 9:1 的配比条件下才能得到均一的外形,而其他配比都是棒状和粒子共存状态,形状不很规整均一。

2.3 光谱表征

图 5 是制备的 OMS-2 材料的 FTIR 图。高波数的 3 425 和 1 630 cm⁻¹ 的吸收峰应属于样品吸附水

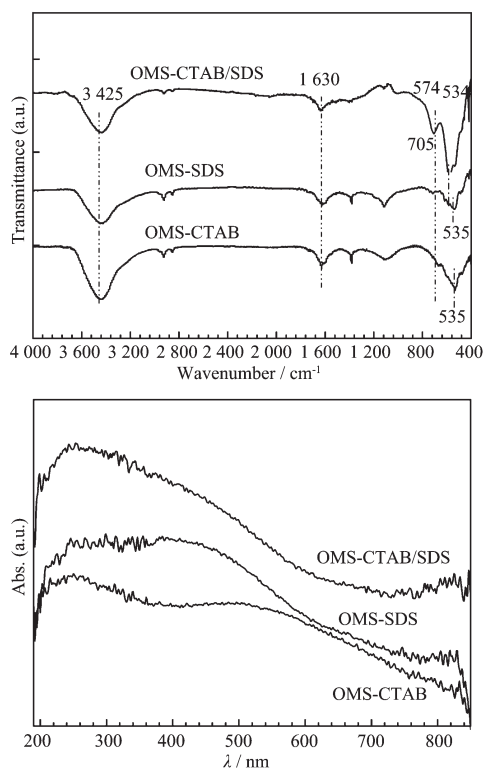


图 5 OMS-2 的红外和紫外漫反射图谱
Fig.5 FTIR and UV DRS spectra of the samples

的羟基的伸缩和弯曲振动峰,3 个样品的吸附水峰基本一致。而低波数则出现差异,其中复合模板剂的样品出现完整的 OMS-2 的特征吸收振动峰,位于 705, 574, 534 cm^{-1} ,是由 MnO_6 八面体的振动引起的,这表明制备的锰氧化物以 OMS-2 晶体形式存在^[6,21]。而只采用阴离子或者阳离子模板剂制备的样品的低波数吸收峰不明显,只有 1 个 525 cm^{-1} 左右的振动峰。这表明它们的晶型不够完整。从 UV-Vis DRS 图,可见光和紫外区存在 1 个宽的吸收峰,这其实应是 3 种价态的 $\text{Mn}(+2, +3 \text{ 和 } +4)$ 的紫外吸收峰的叠加。250 nm 的吸收峰是 Mn^{2+} 与 O 之间的电荷传递造成的。300 nm 的吸收峰与 Mn^{4+} 有关,而后的吸收带则是由于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$ 电荷转移和八面体场中的 d^4 电子构型的 $d-d$ 跃迁造成的^[22]。

2.4 氧化还原性能

图 6 所示为 OMS-2 的 O_2 -TPD 和 H_2 -TPR 图。从 TPD 图(图 6a)看,有 3 类氧物种的脱附峰。低温阶段 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现的峰属于 OMS-2 材料表面的物理吸附氧的脱附峰;400~500 $^{\circ}\text{C}$ 左右的峰则归属于表面晶格氧的脱附峰。就该峰而言,三者的峰温基本一致,但样品 OMS-SDS 的峰强度较弱,而其他 2 个样品的氧脱附峰面积较大,表明氧物种数量多;就

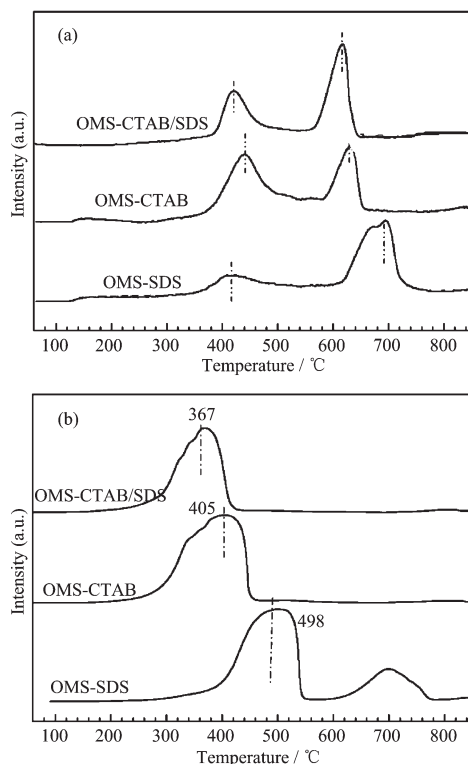


图 6 OMS-2 材料的 O_2 -TPD(a)和 H_2 -TPR 图(b)
Fig.6 O_2 -TPD (a) and H_2 -TPR (b) profiles of the samples

高温峰而言,样品 OMS-SDS 的高温峰面积较大,但是其峰温明显拖后,在 680 $^{\circ}\text{C}$ 左右,而其它两者则位于 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右。峰的归属与 Yin 等^[20-23]报道基本相符,以上脱附氧分别对应于 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 晶形转变释放出的氧。由图可见,不同模板剂调控得到的 OMS-2 材料,具有不同的氧气 TPD 脱附现象。 H_2 -TPR 如图 6(b)所示。根据文献,锰氧化物的还原一般经历如下过程^[6]: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$,图中出现的大包峰即与上述还原过程对应。 H_2 -TPR 结束后,所有样品的颜色转变为淡绿色,这表明还原的最终产物是 MnO 。 MnO_2 的还原受制备方法、还原的实验条件影响较大。从图可见,样品 OMS-CTAB/SDS 的还原峰最低为 367 $^{\circ}\text{C}$,而样品 OMS-CTAB 为 406 $^{\circ}\text{C}$,样品 OMS-SDS 的还原峰除了在还原区间为 400~540 $^{\circ}\text{C}$ 之间的 1 个大包峰外,还在 700 $^{\circ}\text{C}$ 出现 1 个还原峰,该还原峰的出现比较难解释。从 TPR 结果看,采用复合阴阳离子模板剂的样品,相对更加容易还原,具有更强的氧脱附的能力。

2.5 催化燃烧性能

催化剂的燃烧性能如图 7。在空管实验中,DME 的均相氧化反应在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以后才开始,525 $^{\circ}\text{C}$ 时,仍

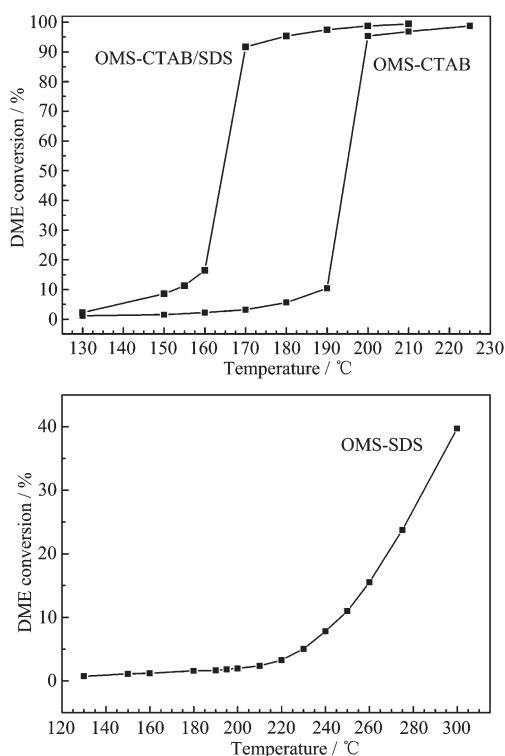


图 7 不同模板剂制备的 OMS-2 催化剂上 DME 催化燃烧性能

Fig.7 Catalytic combustion of DME activity over the OMS-2 catalysts

未实现完全转化。在本工作制备的 OMS-2 催化剂上, DME 的催化燃烧活性相互之间差异较大。其中样品 OMS-SDS 的活性最差, 300 °C 时, 转化率仍然只有 40% 左右。样品 OMS-CTAB/SDS 的催化燃烧活性最佳, T_{90} 约在 170 °C, 样品 OMS-CTAB 的活性介于二者之间, T_{90} 约在 190 °C 左右。

样品 OMS-SDS 的催化活性最差, 与其它两者相比差距较大, 这与其结构或者本身性质有关, 从前述的表征结果看, 样品 OMS-SDS 表现出与其它两个样品不同的性质。从 TG-DSC 结果看, 样品 OMS-SDS 的标志晶型转变的峰温明显高于其它两者。从 O_2 -TPD 的结果看, 样品 OMS-SDS 的中温表面晶格氧的峰较弱, 高温晶格氧的峰脱附温度又很高, 这显然不利于其催化燃烧反应。从 H_2 -TPR 结果看, 样品 OMS-SDS 的还原温度是最高的, 这说明它的氧化还原性能是最差的。因而具有最差的 DME 催化燃烧性能就在情理之中。相反, 采用复合模板剂制备的样品具有最佳的催化活性, 这是因为它的氢气还原起始温度较低, 氧脱附能力较强, 能够加速氧物种的循环。另外, 在焙烧过程中复合模板剂的脱除可能加剧

OMS-2 材料表面缺陷, 这也会促进反应物 DME 分子的吸附。这表明晶格氧在 DME 的催化燃烧中发挥着重要作用, 气相分子氧不断的通过 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的循环转变为反应所需的晶格氧, 同时阻止了 OMS-2 晶体结构的塌陷。晶格氧的数量和脱附温度决定了 DME 催化燃烧性能, DME 催化燃烧过程符合 Mars-van Krevelen 机理^[24]。

3 结 论

在本文中, 采用阴阳离子表面活性剂做模板导向剂, 以高锰酸钾和马来酸为原料制备 OMS-2 材料, 仅有阳离子表面活性剂 CTAB 或者阴离子表面活性剂 SDS 作模板剂时, 制备的材料形貌是棒状和纳米粒子共存的不规则形状, CTAB 作模板剂的样品还存在杂相。而把 CTAB 和 SDS 按照物质的量比 9:1 同时加入时, 制备的材料为单一八面体结构的 cryptomelane 形态, 可以得到均一外形的 OMS-2 材料, 使得材料的外形由传统的粒子状向纳米短棒状态转化。阴阳复合模板剂的加入还影响了制备材料的氧化还原性能, 使得还原温度有所降低, 氧脱附能力增强, 因而促进了 DME 催化燃烧性能, 标志 DME 完全催化燃烧的 T_{90} 约在 170 °C, DME 的催化燃烧符合 Mars-van Krevelen 机理。

致谢: 由衷感谢郝志峰教授, 成晓玲老师以及李朝圣同学在表征测试中的帮助。

参考文献:

- [1] Xu M W, Gao G Y, Zhou W J, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **175**:217~220
- [2] Fang Q, Kanohb H, Ooib K J. *Mater. Chem.*, **1999**, (9):319~333
- [3] Brock S L, Duan N, Tian Z R, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10** (10):2619~2628
- [4] Abecassis-Wolfovich M, Jothiramalingam R, Landau M V, et al. *Appl. Catal. B*, **2005**, **59**:91~98
- [5] TANG Xing-Fu(唐幸福), HUNAG Xiu-Min(黄秀敏), SHAO Jian-Jun(邵建军), et al. *Chinese J. Catal.*(Cuihua Xuebao), **2006**, **27**(2):97~99
- [6] Gac W. *Appl. Catal. B*, **2007**, **75**:107~117
- [7] Hu Rong-rong(胡蓉蓉), Cheng Yi(程 易), Xie Lanying(谢兰英), et al. *Chinese J. Catal.*(Cuihua Xuebao), **2007**, **28**(5):463~468
- [8] Liu J, Makwana V, Cai J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:9185~9194

- [9]Duan N, Suib S L, O'Young C L. *Chem. Commun.*, **1995**,**13**: 1367~1368
- [10]Villegas J C, Garces L J, Gomez S, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:1910~1918
- [11]Ching S, Roark J L, Duan N, et al. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**: 750~754
- [12]Ching S, Petrovay D J, Jorgensen M J, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:883~890
- [13]YAO Yong-Gan(姚勇敢), LIANG Meng-Lan(梁梦兰), XIN Xiu-Lan(辛秀兰). *Fine Chemicals (Jingxi Huagong)*, **2002**, **19**(9):497~500
- [14]Prieto O, Del Arco M, Rives V. *Thermochimica Acta*, **2003**, **401**:95~109
- [15]Stanton C, Jayme L R. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:750~754
- [16]Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**:603~619.
- [17]ZOU Li-Hong(邹利宏), FANG Yun(方云), LÜ Shuan-Suo (吕栓锁). *China Surfactant Detergent & Cosmetics (Riyong Huaxue Gongye)*, **2001**,**31**(5): 37~40
- [18]DU Zhi-Ping(杜志平), WNANF Wan-Xu(王万绪). *China Surfactant Detergent & Cosmetics (Riyong Huaxue Gongye)*, **2006**,**36**(6):388~391
- [19]YANG Xiao-Yi(杨效益), ZHANG Gao-Yong(张高勇), ZHANG Wei(张威), et al. *Applied Chemical Industry (Yingyong Huagong)*, **2006**,**35**(4):246~249
- [20]Zhao N N, Qi L M. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:359~362
- [21]Hong X L, Zhang G Y, Zhua Y Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**,**38**:1695~1703
- [22]Enrique F V, López S, Huidobro P S, et al. *Solid State Sciences*, **2003**,**5**:1481~1489
- [23]Yin Y G, Xu W Q, Shen Y F, et al. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**: 1803~1808
- [24]Yin Y G, Xu W Q, Suib S L, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**: 4187~4193