

Mn 掺杂 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂同时去除碳烟和氮氧化物的性能

朱昌权¹ 梁 红^{*,1} 李树华¹ 洪燕霞¹ 叶代启²

(¹ 广州大学化学化工学院, 广州 510006)

(² 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 采用柠檬酸络合燃烧法制备了一系列 $x\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 30, 50$) 复合金属氧化物催化剂, 对其同时去除柴油机尾气中碳烟颗粒物(PM)和氮氧化物(NO_x)反应的催化活性进行了评价, 并采用 XRD、低温氮吸附-脱附、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和原位漫反射红外光谱(*in situ* DRIFTS)等技术对催化剂的性能进行了表征。结果表明, 不同含量 Mn 掺杂入铈锆固溶体中均形成了三元固溶体催化剂, 在同时去除 PM 和 NO_x 的催化反应中, 固溶体催化剂的催化活性与其氧化能力直接相关。其中 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂具有较好的同时去除 PM 和 NO_x 的催化活性, 催化去除 PM 的 T_i 和 T_m 分别为 298 和 504 °C, NO 的转化率达到 30.6%。结合 O_2 -TPD 和原位红外结果可知, 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面吸附的超氧物种(O_2^-)及其与 NO 反应生成的硝酸盐物种(NO_3^-)是同时去除 PM 和 NO 反应的主要活性物种, 进而指出 PM 和 NO 在 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面反应过程中形成了异氰酸盐(-NCO)中间物种, 在原位红外实验的基础上提出了 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 复合氧化物催化剂同时去除 PM 和 NO_x 的反应机理。

关键词: 铈锆固溶体; 碳烟颗粒物; 氮氧化物; 原位红外

中图分类号: O614.7⁺11; 614.33⁺2; O614.41⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)06-1093-08

Performance of Mn Doped $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ Catalysts for Simultaneous Removal of PM and NO_x

ZHU Chang-Quan¹ LIANG Hong^{*,1} LI Shu-Hua¹ HONG Yan-Xia¹ YE Dai-Qi²

(¹College of Chemistry and chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

(²College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A series of $x\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 30, 50$) metal oxide catalysts were prepared by complexing combustion method with citric acid. The catalysts have been investigated to remove of carbon particulate matter (PM) and nitrogen oxides (NO_x) emitted from diesel engines. The samples were characterized by XRD, low temperature adsorption-desorption, H_2 -TPR, O_2 -TPD and *in situ* Diffuse Reflectance IR Fourier-Transform spectroscopy (*in situ* DRIFTS). The results indicate that the ceria-zirconia solid solutions with different Mn-doping content form the modified solid solution structures. During the catalytic reaction for simultaneous removal of PM and NO_x , their catalytic performance is directly related to the oxidizing ability of these solid solution catalysts. Among them, 30% Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ catalyst has higher activity for simultaneous removal of PM and NO_x . The ignition temperature and the most combustion temperature of PM are 298 and 504 °C, and the most conversion of NO achieves 30.6%. On the basis of the experimental results of *in situ* DRIFTS, a reaction mechanism is proposed, which can preferably explain the reaction process of simultaneous removal of PM and NO_x over 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$. Based on the results of O_2 -TPD and *in situ* DRIFTS, superoxide species (O_2^-) adsorbed on the surface of 30% Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ and nitrate species (NO_3^-) are active species during the reaction of PM and NO_x , and further, the formation of the isocyanate species (-NCO) is confirmed.

Key words: ceria-zirconia solid solutions; PM; NO_x ; *in situ* DRIFTS

收稿日期: 2010-09-16。收修改稿日期: 2011-01-06。

广东省自然科学基金(No.8151009101000025)、广东省社会发展科技项目(No.2007B030102006)资助。

*通讯联系人。E-mail: lhong@gzhu.edu.cn; Tel: 020-39366906

柴油发动机具有良好的燃油经济性、使用可靠、动力大、寿命长等突出优点,使得柴油机的应用成了当前世界汽车业关注的热点之一。然而随着柴油发动机数量的迅速增长,特别是柴油机在空燃比远大于化学计量比的情况下工作,产生了大量的碳烟颗粒物(PM)和氮氧化物(NO_x),对环境造成了极大的污染,并且严重影响了人体的健康。面对日益严格的排气法规和标准,同时降低 PM 和 NO_x 的排放是柴油车尾气催化净化的主要方向,因此开发新型高效的同时去除 PM 和 NO_x 的柴油机尾气净化催化剂成为竞相研究的课题^[1-5]。

铈锆固溶体具有优良的储放氧性能,被广泛地作为载体应用于机动车尾气净化的三效催化剂中^[6]。为进一步促进固溶体中的晶格缺陷,提高储氧能力和高热稳定性,有研究者在铈锆固溶体中引入 La、Y、Pr 等稀土元素形成三元固溶体进一步提高其催化性能^[7-9]。也有研究表明,Cu、Mn、Ni 等过渡金属离子掺杂到铈锆固溶体中能够促成立方相的形成,提高铈锆固溶体的氧空位浓度,从而提高固溶体的储氧能力^[10-12]。

目前,铈锆固溶体复合氧化物催化剂的研究大多集中于汽油车尾气净化中,利用过渡金属掺杂改性铈锆固溶体并用于柴油车尾气净化的研究很少有报道。因此,本工作采用柠檬酸络合燃烧法制备了掺杂不同含量 Mn 的铈锆固溶体纳米复合氧化物催化剂,采用相关测试技术对其物化性质进行了表征,并考察了它们在同时消除柴油机尾气中 PM 和 NO_x 反应中的催化性能,目的在于探究催化反应过程中起到关键作用的活性物种,进而推导掺杂 Mn 的铈锆固溶体催化剂表面 PM 和 NO_x 在富氧条件下的反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按化学计量比准确称取所需离子的硝酸盐和配位剂柠檬酸,将它们分别溶于一定量的去离子水中,混合均匀,于 80 °C 的水浴锅中恒温加热并不断搅拌,待蒸去水分形成胶状粘稠物后,快速移至 150 °C 的油浴锅中引发自燃,并伴随着大量棕黄色气体的释放直至自燃完成后得到淡黄色固体粉末,取出粉末碾磨,置于恒温鼓风干燥箱中于 120 °C 干燥 2 h,然后移入马弗炉中于 550 °C 焙烧处理 4 h,即得到 $x\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ($x\% = n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Ce}} + n_{\text{Zr}})$, $x = 0 \sim 50$) 复合氧化

物催化剂,记为 $x\%\text{Mn-CZ}$ 。

1.2 催化剂活性评价

采用常压固定床微型石英管反应器(内径 12 mm)评价复合金属氧化物催化剂在同时去除柴油机尾气中 PM 和 NO_x 的氧化还原性能。实验选用 Degussa 公司生产的 Printex U 商业炭黑模拟柴油机尾气中的 PM,选用 NO 模拟柴油机尾气中的 NO_x 。催化剂与炭黑混合质量比为 9:1,称取 500 mg 的催化剂与 55 mg 的炭黑在坩埚中混合均匀,填充于反应管的恒温段,反应气体组成为 0.1%NO 和 5% O_2 (体积比),平衡气为 He,气体流量为 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用上海科创仪器公司生产的 GC900A 型气相色谱仪在线检测反应尾气中的 O_2 、CO 和 CO_2 ,检测器为 TCD,色谱担体为 TDX-01;用 CLD60 氮氧化物分析仪在线检测反应尾气中 NO 和 NO_2 。以碳烟颗粒的起燃温度 T_i 和最大燃烧温度 T_m (即反应尾气中 CO_2 浓度达到最大时所对应的反应温度)评价催化剂的氧化能力,以 NO 转化率评价催化剂的还原性能。

1.3 催化剂表征

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对各样品进行 XRD 分析,以确定其晶体结构,实验条件为:Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),Ni 滤波,管压 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度 $5^\circ \sim 90^\circ$,步长 0.02° ,扫描速率 $17.7 \text{ s} \cdot \text{step}^{-1}$ 。

采用美国麦克仪器公司 ASAP2020M 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪来进行比表面积分析,样品量为 0.1~0.3 g,在 300 °C 抽真空预处理 2 h,以 N_2 为吸附质,于 -196 °C 进行测定,根据 BET 公式求出比表面积。

在天津先权公司生产的 TP5000-II 型多用吸附仪上进行 H_2 -TPR 反应,还原气组成为 10% H_2/N_2 混合气,流量为 40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,催化剂用量为 50 mg。

在美国麦克仪器公司 AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪上进行 O_2 -TPD 测试,载气组成为 5% O_2/He ,流量为 40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,催化剂用量为 200 mg。

原位漫反射红外光谱分析采用 Thermo Nicolet 6700 型红外光谱仪进行,该装置配有高精度的 KBr 分束器和 MCT/A 检测器,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 128。反应气体预先混合后通入原位池,原位池温度由美国 Harrick Scientific 公司 ATC-024-1 自动程序升温控制仪控制,气体流量由质量流量控制器控制,各反应气体浓度与活性评价实验中的原料

气完全一致,总流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 活性评价结果

图 1 和图 2 是同时去除柴油机尾气中 PM 和 NO_x 氧化还原反应尾气中 CO_2 浓度和 NO 转化率的变化曲线。由图中可以看到,氧化还原反应只有达到一定的反应温度才能进行,随着反应温度的升高,PM 的氧化速度和 NO 的还原速度逐渐加快,反应尾气中的 CO_2 的浓度不断增加,直到其在反应尾气中的浓度达到最大,同时 NO 的浓度不断降低,直到其转化率达到最大。由于在反应中模拟炭黑是一次性加入到反应器内的,所以随着反应的进行,PM 不断减少,使得反应尾气中的 CO_2 浓度达到最大后逐渐下降,直到最终反应器内的 PM 完全氧化;由于还原剂炭黑数量的减少,NO 的转化率达到最大后也会随之不断降低。

表 1 中列出了碳烟颗粒的起燃温度 T_i 、最大燃烧温度 T_m 以及 NO 转化率。由表 1 的数据可以看出,在同时消除 PM 和 NO_x 的催化反应中,不同含量的 Mn 掺杂入 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体中均提高了固溶体的催化活性,降低了 PM 的起燃温度和最大燃烧温度,同时也不同程度地提高了 NO 的转化率。其中掺杂了 30%Mn 的固溶体催化剂同时去除 PM 和 NO 的催化活性明显优于没有掺杂的 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体, T_i 和 T_m 为 298 和 504 $^{\circ}\text{C}$, 分别比 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体降低了 70 和 24 $^{\circ}\text{C}$, NO 的转化率达到 30.6%, 而 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体还原 NO 的转化率只有 20.2%。

表 1 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体同时去除 PM 和 NO_x 的催化性能

Table 1 Catalytic performance of $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

Catalyst	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$X_{\text{NO}_x} / \%$
$\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$	368	528	20.2
5%Mn-CZ	382	524	24.2
10%Mn-CZ	365	518	25.9
15%Mn-CZ	357	502	26.7
30%Mn-CZ	298	504	30.6
50%Mn-CZ	346	525	22.4

2.2 XRD 和 N_2 吸附-脱附结果

图 3 为不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体复合氧化物催化剂的 XRD 测试结果。由图 3 可知,没有掺杂 Mn 时, $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 样品在 2θ 为 29.1° 、 33.6° 、 48.5° 、 57.4° 处出现了衍射峰, 归属于 CeO_2 萤石结构的面

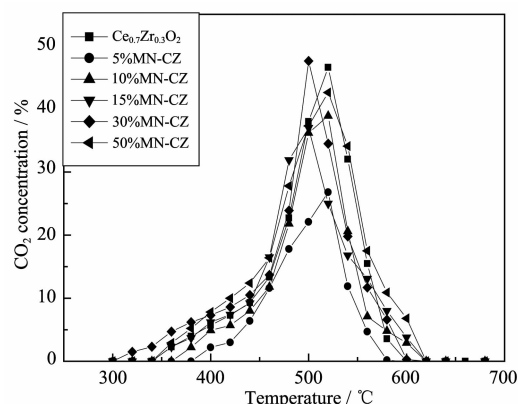


图 1 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体氧化 PM 的催化活性

Fig.1 Profiles for PM oxidation on $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

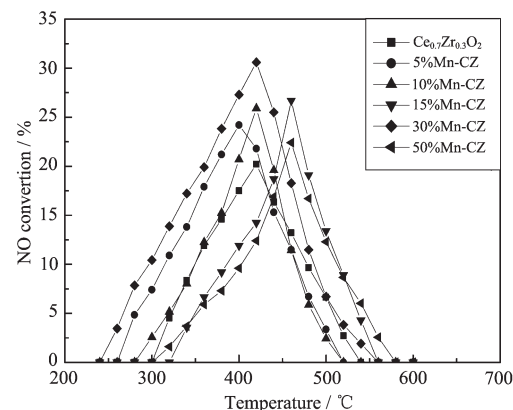


图 2 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体还原 NO 的催化活性

Fig.2 Profiles for NO reduction on $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

心立方晶相,没有出现 ZrO_2 的特征衍射峰,说明 Zr^{4+} 进入 CeO_2 晶格中形成了 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体。将图中氧化锰的衍射峰位置与强度分别与 JCPDF 标准卡对照发现, 经过 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, Mn 的氧化物主要为 MnO_2 和 Mn_2O_3 。掺杂不同含量的 Mn 后,样品均没有

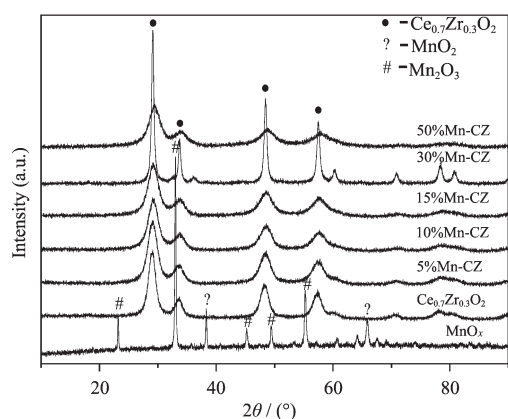


图 3 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

表 2 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体的物理性质

Table 2 Physical properties of $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

Catalyst	d / nm	$D_{(111)} / \text{nm}$	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$	0.306 32	5.3	39
5%Mn-CZ	0.305 69	5.0	65
10%Mn-CZ	0.305 91	4.8	52
15%Mn-CZ	0.306 52	4.8	48
30%Mn-CZ	0.306 55	14.2	44
50%Mn-CZ	0.306 41	4.7	48

从表 2 中可知,随着 Mn 的掺杂,铈锆固溶体的比表面积均有所增大。其中 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 的粒径明显大于其他几个样品,可能是 Mn^{4+} 的半径 (0.054 nm)、 Mn^{3+} 的半径 (0.070 nm) 比 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 的半径 (0.087 和 0.084 nm) 小,适量的 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 进入 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体晶格中导致晶格畸变,使得固溶体的粒径增大。固溶体中晶格缺陷增多,有利于晶格中氧物种的传导,大大促进催化活性,这与活性评价中 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 的活性最佳一致。

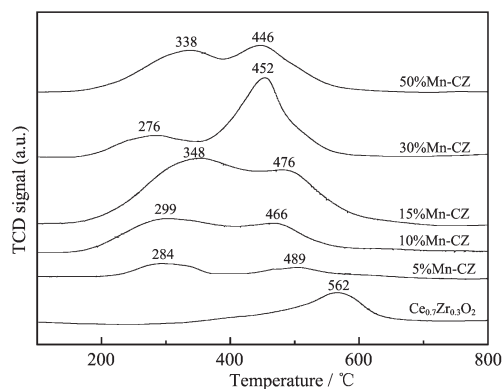
2.3 H_2 -TPR 结果

在 H_2 -TPR 过程中,不仅高价金属离子被还原为低价离子或金属原子,而且氧化物表面或体相的氧必须同时参与还原过程,水的生成就是有力的证明^[13]。因此,样品还原峰既反映金属离子的氧化性,又反映氧与氢反应的性能,即氧的活动性。

图 4 是不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体复合氧化物催化剂的 TPR 表征结果。从图 4 可以看出没有掺杂 Mn 的 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 样品在 562℃ 处只有 1 个较大的还原峰,归属于 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的还原以及表面吸附氧的还原。掺杂了 Mn 的铈锆固溶体催化剂均出现了 1 个低温还原峰和 1 个中温还原峰,其中低温还原峰

出现 Mn 的氧化物衍射峰,说明本实验中加入的 Mn 均进入铈锆固溶体中形成三元固溶体结构,仍以面心立方晶相存在。当 Mn 的掺杂量为 30% 时,固溶体的特征衍射峰最尖锐,表明其结晶度较大,晶粒尺寸比其它几个样品大。而 Mn 的掺杂量为 5%、10%、15% 和 50% 的样品, $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 的衍射峰相对较宽而弥散,表明样品的晶粒较小,虽然峰形和峰强度有所不同,但样品均已形成固溶体结构。

本实验所制备的固溶体催化剂的比表面积和平均粒径如表 2 所示,主衍射峰对应的晶面间距 (d) 和晶粒尺寸 ($D_{(111)}$) 也在表格中列出。表中的晶粒尺寸是根据 Scherrer 公式计算得到 (应用范围为 $1 \text{ nm} < D < 100 \text{ nm}$)。

图 4 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体的 H_2 -TPR 图Fig.4 H_2 -TPR profiles of $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

可能归属于 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 和表面吸附氧 O_2^- 的还原,而中温还原峰则可能是 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 和表面吸附氧 O_2^- 的还原,且还原峰的温度都低于 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 样品。当 Mn 的掺杂量为 30% 时,催化剂还原峰的温度均低于其它几个样品,表明 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的低温氧化性能更好,这与其具有较好的催化燃烧 PM 的活性一致。比较峰面积还可以看出,30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的还原峰面积较大,即在还原过程

中耗氢量较多,说明催化剂表面吸附的活性氧物种的含量较多。

2.4 O_2 -TPD 结果

为了进一步说明本研究所制备的催化剂样品表面吸附的氧物种究竟为何种活性物种及其与催化反应活性的关联,将各样品分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的纯 Ar 中吹扫 0.5 h ,降至室温后通入 $5\%\text{O}_2/95\%\text{Ar}$ 恒温 1 h ,待样品吸附饱和后切换至纯 Ar 中开始程序升温并记录数据。

由图 5 可知,所有样品在 O_2 -TPD 过程均只有 1 个峰,都在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,这可能是催化剂表面较强吸附氧 O_2^- 的脱附峰。掺杂了 Mn 的铈锆固溶体的脱附峰信号明显不同程度的强于 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$,其中, $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂表面的 O_2^- 的脱附峰面积最大,脱附温度也最低,说明该催化剂表面吸附氧物种 O_2^- 的含量最大, O_2^- 的活动性较好。由 O_2 -TPD 结合 H_2 -TPR 和活性评价结果可知, $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂表面吸附的超氧物种 O_2^- 可能是其同时去除 PM 和 NO_x 的活性氧物种。

2.5 原位漫反射红外光谱分析

为了探究掺杂 Mn 的 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体催化剂同时去除 PM 和 NO_x 的反应机理,选取催化活性最

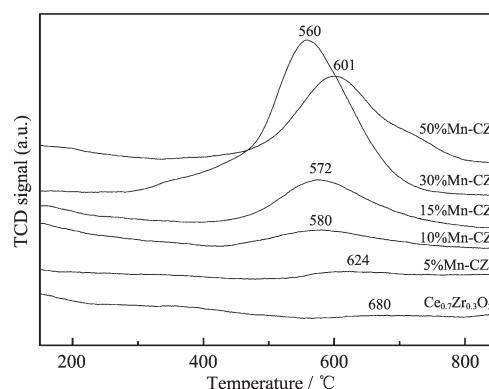


图 5 不同 Mn 掺杂量的铈锆固溶体的 O_2 -TPD 图

Fig.5 O_2 TPD profiles of $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ with various Mn-doping amounts

佳的 $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 进行原位漫反射红外光谱研究。首先考察 NO 在 $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面吸附后在 Ar 中的微观反应;其次考察 NO 和 O_2 在 $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面共吸附后在 Ar 中的微观反应;然后进一步考察 NO、 O_2 与 PM 在 $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面的微观反应行为。本实验运用原位漫反射红外光谱技术表征的 $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面吸附物种的红外吸收峰的归属如表 3 所示。

表 3 $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面吸附物种的红外吸收峰归属
Table 3 Assignment of surface species on $30\%\text{Mn}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$

Species	Peak position / cm^{-1}	Infrared vibration	Structure
Bridging bidentate nitrate	1 610	N=O stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
	1 010	NO_2 asymmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
	1 570	N=O stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
Chelating bidentate nitrate	1 260~1 267	NO_2 asymmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
	1 560	NO_2 asymmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
Unidentate nitrate	1 248	NO_2 symmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
	1 358~1 371	NO_2 stretch	$\text{O}=\text{N}-\text{O}$
Bridging bidentate nitrite	1 331~1 342	NO_2 asymmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}$
	1 220	NO_2 symmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}$
Chelating bidentate nitrite	1 508~1 527	NO_2 asymmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}$
Linear nitrite	1 437~1 460	N=O stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
	1 026	NO_2 asymmetric stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
Adsorbed NO	1 716	N=O stretch	$\text{M}-\text{N}=\text{O}$
Isocyanate species -NCO	2 287~2 294	N=C stretch	$\text{M}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
Superoxide species O_2^-	1 146~1 149	O-O stretch	$\text{M}-\text{O}-\text{O}$
CO_2	2 350	CO_2 asymmetric stretch	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$

* M represents metal atom on the surface the solid solution

2.5.1 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 表面 NO 的吸附变化

图 6 中一系列光谱为 NO 在 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 表面吸附后在反应温度范围内(200~500 °C)的微观变化。反应气体为 NO(0.1%)/Ar, 样品在 300 °C 纯 Ar 中吹扫 2h, 再降至反应温度开始采集背景数据, 扣除背景后通入反应气体进行程序升温反应, 温度每升高 50 °C, 在该温度点停留半小时获取催化剂表面的原位红外光谱数据。

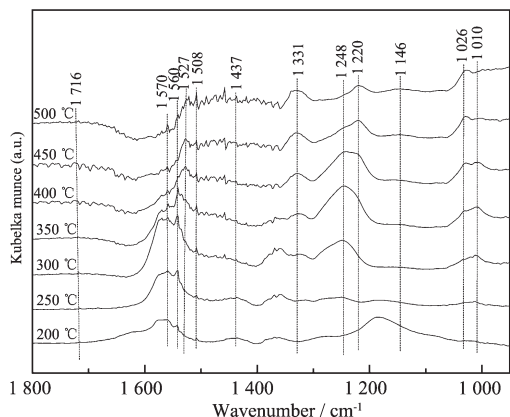


图 6 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 表面 NO_(ad) 在 Ar 中随温度的变化

Fig.6 Changes of NO_(ad) on 30%Mn/ Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ in Ar with different temperatures

由图 6 可知, 200 °C 吸附 NO 0.5 h 后, 除了较弱的 NO(1 716 cm⁻¹) 吸收峰外, 还出现了 1 610~1 010 cm⁻¹ 范围内不同强度的硝酸盐和亚硝酸盐吸收峰^[14-16]。其中 1 570 cm⁻¹ 处较弱的吸收峰归属于螯合双齿硝酸盐^[17-18], 1 248 和 1 560 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于单齿硝酸盐^[19], 1 010 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于桥式双齿硝酸盐^[20]; 而 1 508~1 527 cm⁻¹ 可能归属于螯合双齿亚硝酸盐, 1 331 和 1 220 cm⁻¹ 归属于桥式双齿亚硝酸盐^[4,15,18,21], 1 437~1 460 和 1 026 cm⁻¹ 处的吸收峰可能归属于线性亚硝酸盐^[15,18,22-23], 此外, 1 146 cm⁻¹ 附近较弱的吸收峰可能归属于的超氧化物 O₂⁻ 红外吸收峰^[24]。这些硝酸盐和亚硝酸盐物种可能由 NO 或 NO₂ 与催化剂表面吸附的活性氧物种反应生成。由 1 560、1 248 和 1 010 cm⁻¹ 处硝酸盐的吸收峰随着温度的升高先增大后减小, 而 1 331、1 220 和 1 026 cm⁻¹ 处的亚硝酸盐吸收峰逐渐增大, 可知当温度高于 350 °C 时, 催化剂表面的硝酸盐逐渐分解为亚硝酸盐。

2.5.2 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 表面 NO 和 O₂ 的共吸附

图 7 中一系列光谱为 NO 在 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂

表面与 O₂ 共吸附后在反应温度范围内(200~500 °C)的微观变化。反应气体为 NO(0.1%)/O₂(5%)/Ar, 催化剂预处理和程序升温条件与图 6 相同。在反应气体中加入 O₂ 后, 与图 6 相比, 在 1 358 cm⁻¹ 处出现的新吸收峰可能归属于硝酸根自由离子^[16], 1 342 和 1 026 cm⁻¹ 处的亚硝酸盐吸收峰变化不大, 而 1 248 和 1 010 cm⁻¹ 处硝酸盐吸收峰的强度明显增强, 在 300 °C 时达到最大, 这比 NO 在 Ar 中吸附形成硝酸盐达到最大量时降低了 50 °C, 而且在 400~500 °C 的高温下, 硝酸盐的吸收峰仍很强。这一变化表明, O₂ 的存在明显促进了硝酸盐物种的生成, 且大量生成硝酸盐时的温度明显降低。因此, 可以推测 NO 在催化剂表面吸附形成硝酸盐物种是 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 同时催化去除 PM 和 NO_x 反应活性较高的主要原因。

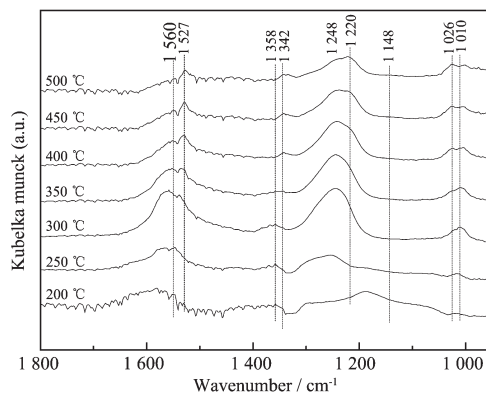


图 7 30%Mn/ Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 表面 NO_(ad) 在 O₂(5%)/Ar 中随温度的变化

Fig.7 Changes of NO_(ad) on 30%Mn/ Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ in O₂(5%)/Ar as a function of temperature

基于上述原位红外光谱分析, 结合 O₂-TPD 结果可以推测 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 催化剂表面的硝酸盐和亚硝酸盐物种的形成过程如下:



2.5.3 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 表面 NO、O₂ 和 PM 的反应活性

为了证明 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 催化剂表面吸附的硝酸盐物种在同时去除 PM 和 NO_x 反应过程中的催化活性, 将模拟炭黑与催化剂充分混合后在 Ar 气中于 300 °C 吹扫 2 h, 然后在 NO(0.1%)/O₂(5%)/Ar 的反

应气氛中程序升温。为了提高原位漫反射红外光谱的信噪比,逐步降低炭黑在混合物中的含量,直至混合物的颜色比催化剂颜色稍深即可。PM 和 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 混合物表面吸附的硝酸盐物种的变化过程如图 8(a)所示。从图 8(a)可知,1 610 cm^{-1} 处的弱吸收峰可能归属于双齿硝酸盐^[18,25],1 267 与 1 010 cm^{-1} 处的硝酸盐吸收峰的强度随着反应温度的升高迅速降低,当反应温度超过 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,硝酸盐的吸收峰基本消失。而 1 527,1 220,1 026 cm^{-1} 处亚硝酸盐的吸收峰在反应过程中变化不大。在 1 149 cm^{-1} 处出现活性氧物种 O_2^- 的红外吸收峰。

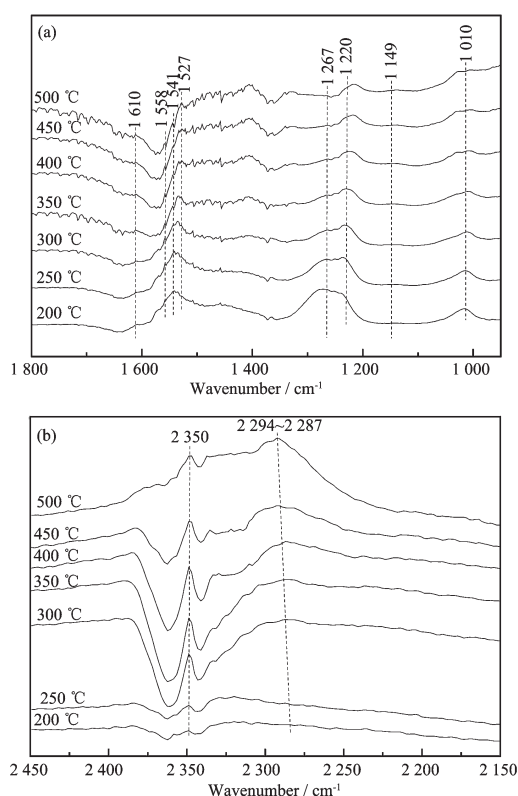


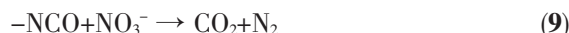
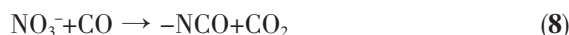
图 8 30%Mn/ CeZrO_2 表面 $\text{NO}_{(\text{ad})}$ 和 PM 在 $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$ 中的反应:(a) 1 800~1 000 cm^{-1} 范围红外光谱;(b) 2 450~2 150 cm^{-1} 范围红外光谱

Fig.8 Reaction of $\text{NO}_{(\text{ad})}$ and PM on the surface of 30% Mn/ CeZrO_2 in $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$: (a) IR spectra within 1 800~1 000 cm^{-1} ; (b) The IR spectra within 2 450~2 150 cm^{-1}

由图 8(b)可以看到,2 350 cm^{-1} 处 CO_2 的不对称伸缩振动峰在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时开始明显增强,说明 PM 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 开始氧化,这与活性评价中碳烟的起燃温度一致。450 $^{\circ}\text{C}$ 后 CO_2 吸收峰强度开始降低,这是由于

混合物中 PM 逐渐反应完所致。此外,在图 8(b)中 2 287~2 294 cm^{-1} 附近检测到可能归属于异氰酸盐($-\text{NCO}$)的伸缩振动吸收峰。有文献曾报导用乙醇选择还原 NO_x 反应过程中在原位漫反射红外光谱上观察到 $-\text{NCO}$ 物种的形成^[26],其吸收峰出现在 2 233 cm^{-1} 附近;用 CO 还原 NO 时发现 $-\text{NCO}$ 吸收峰出现在 2 260~2 270 cm^{-1} 处^[27];用丙烷或丙烯还原 NO 时在 2 268~2 275 cm^{-1} 处发现与 Al^{3+} 相连的 $-\text{NCO}$ 吸收峰,而与 Ni^{3+} 相连的 $-\text{NCO}$ 吸收峰则出现 2 188~2 195 cm^{-1} 范围内^[27]。由图 8 可以发现,随着反应温度的升高, $-\text{NCO}$ 吸收峰均明显增强,而在图 6 和图 7 中均没有观察到 $-\text{NCO}$ 吸收峰,说明 $-\text{NCO}$ 是 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂表面吸附的硝酸盐物种与 PM 反应的中间物种,这也进一步证明催化剂表面吸附的硝酸盐物种是同时去除 PM 和 NO_x 反应的活性物种。

由上述原位红外光谱分析结果得到 PM 与硝酸盐、亚硝酸盐物种在 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面的反应机理如下:



3 结 论

(1) 通过 TPO 活性评价结果可知,掺杂了 30% Mn 的铈锆固溶体催化剂同时去除碳烟颗粒物和氮氧化物的催化活性明显优于没有掺杂的 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体, T_i 和 T_m 为 298 和 504 $^{\circ}\text{C}$,分别比 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体降低了 70 和 24 $^{\circ}\text{C}$,NO 的转化率达到 30.6%。

(2) 随着不同含量 Mn 的掺杂,复合氧化物催化剂的比表面积均比 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体有不同程度的增大。XRD 结果表明,适量 Mn 掺杂的复合氧化物均形成了铈锆锰三元固溶体的晶体结构,主要为面心立方晶相。

(3) 从 H_2 -TPR 曲线可以看出掺杂了 Mn 的铈锆固溶体催化剂各还原峰的温度均比 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体低。其中 30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的还原峰的信号最强,表明该催化剂的氧化性能优越,同时也说明催化剂表面吸附氧 O_2^- 的含量较大,这与 O_2 -TPD 的结果一致。

(4) 结合 O_2 -TPD 和原位漫反射红外光谱分析结果可知,30%Mn/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 表面吸附的 O_2^- 物种和

NO₃-物种是同时去除 PM 和 NO_x 反应的活性物种, 并指出-NCO 的形成在该反应过程起到关键的作用, 在此基础上提出了 30%Mn/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 复合氧化物催化剂同时催化去除 PM 和 NO_x 的反应机理。

参考文献:

- [1] Castoldi L, Matarrese R, Lietti L, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**, **64**(1/2):25-34
- [2] Peng X S, Lin H, Shangguan W F, et al. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**:157-161
- [3] Nejar N, Illán-Gómez M J. *Catal. Today*, **2007**, **119**:262-266
- [4] Liu J, Zhao Z, Xu C M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, **49**:3112-3119
- [5] Li Q, Meng M, Xian H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44**:4747-4752
- [6] Aneggi E, Boaro M, Leitenburg C, et al. *J. Alloy. Comp.*, **2006**, **408**:1096-1102
- [7] Ikryannikova L N, Aksenov A A, Markaryan G L, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **210**:225-235
- [8] Liu J, Zhao Z, Xu C M, et al. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**:220-224
- [9] WU Xiao-Di(吴筱笛), WU Xiao-Dong(吴晓东), ZHANG Ying-Yi(张颖一), et al. *J. Chin. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2008**, **26**:272-275
- [10] GUO Xi-Kun(郭锡坤), JIA Hai-Jian(贾海建), FAN Qian-Yu(范倩玉), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**, **30**:124-130
- [11] FANG Hua(房华), CAI Li(蔡黎), LIU Ping(刘萍), et al. *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2006**, **18**:676-679
- [12] Dantas S C, Escritori J C, Soares R R, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **156**:380-387
- [13] WANG Hong(王虹), ZHAO Zhen(赵震), XU Chun-Ming(徐春明) et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2008**, **29**(7):649-654
- [14] Ji Y Y, Toops T J, Pihl J A, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **91**:329-338
- [15] Liu Y, Meng M, Zou Z Q, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **10**:173-177
- [16] Azambre B, Collura S, Trichard J M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **253**:2296-2303
- [17] Li Q, Meng M, Zou Z Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **161**:366-372
- [18] Li L D, Shen Q, Cheng J, et al. *Catal. Today*, **2010**, **158**:361-369
- [19] Pieta I S, García-Diéguez M, Herrera C, et al. *J. Catal.*, **2010**, **270**:256-267
- [20] Liu J, Zhao Z, Xu C M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(15):5930-5941
- [21] Hadjiivanov K I. *Catal. Rev.*, **2000**, **42**:71-144
- [22] Hadjiivanov K, Bushev V, Kantcheva M, et al. *Langmuir*, **1994**, **10**:464-471
- [23] LI Ying-Jie(李英杰), LIN He(林赫), HUANG Zhen(黄震), et al. *J. Eng. Thermo. (Gongcheng Rewuli Xuebao)*, **2009**, **29**(9):1612-1616
- [24] Wang L H, Yi X D, Weng W Z, et al. *Catal. Today*, **2008**, **131**:135-139
- [25] Zhang R D, Teoh W Y, Amal R, et al. *J. Catal.*, **2010**, **272**:210-219
- [26] Mosqueda-Jiménez B I, Jentys A, Seshan K, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**, **46**:189-202
- [27] Wu Q, He H, Yu Y B. *Appl. Catal. B*, **2005**, **61**:107-113