

共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 在含 NO 气氛中氧化碳烟的研究

付名利^{1,2} 王克亮¹ 于润芃¹ 文贤儿¹ 张 明¹

黄碧纯¹ 吴军良¹ 叶代启^{*,1,3} 梁 红⁴

(¹ 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广州 510006)

(² 华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

(³ 大气污染控制广东高校工程技术研究中心, 广州 510006)

(⁴ 广州大学化学化工学院, 广州 510006)

摘要: 用共沉淀法制备的复合氧化物 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, 其程序升温氧化(TPO)结果显示, $1\ 000\ \text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NO 和 10% O_2 条件下 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 对应的碳烟起燃温度 T_i 为 250~303 °C, 远低于无催化剂时的 T_i (402 °C)及 CeO_2 的 T_i (334 °C); 也低于无 NO 下 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的 T_i (346~360 °C); 与 MnO_x 的 T_i (290 °C)相当, 但 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的 T_m (413~441 °C)仍比 MnO_x 的 T_m (441 °C)稍低。明显地, NO 促进了碳烟的氧化, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 比 CeO_2 和 MnO_x 的活性都要高。NO-TPD、FT-IR 及原位 DRIFTS 表明, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 表面对 NO 吸附能力强, 更易促进 NO 氧化和 NO_x 储存, 从而有利于碳烟的氧化。可能的机理为, 富氧条件下气相 O_2 推动催化剂中氧物种(如超氧 O_2^- , 化学弱吸附氧 O^- 与晶格氧 O^{2-})的形成(含相互转化)与迁移, 推进了 NO 或 NO_2 的氧化; 储存的 NO_x 在低温下生成硝酸根离子, 在高温时则释放出高活性的 NO_2^+ 和 O^- , 促进碳烟氧化, 其中间产物包括 C- NO_2 复合物与 C(O)复合物。

关键词: NO; $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; 碳烟氧化; 催化剂; 共沉淀法

中图分类号: O614.33+2; O643.36+1; X506; X513

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1593-08

Soot Oxidation in NO Atmosphere via $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Prepared with Co-precipitation

FU Ming-Li^{1,2} WANG Ke-Liang¹ YU Run-Peng¹ WEN Xian-Er¹ ZHANG Ming¹

HUANG Bi-Chun¹ WU Jun-Liang¹ YE Dai-Qi^{*,1,3} LIANG Hong⁴

(¹ College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(² Key Lab of The Education Ministry of China for Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(³ Guangdong High Education Engineering Technology Research Center for Air Pollution Control, Guangzhou 510006, China)

(⁴ College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ with various Mn/Ce ratios were prepared by co-precipitation method, and the results of temperature programmed oxidation (TPO) test revealed that, when exposed to $1\ 000\ \text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NO and 10% O_2 , ignition temperature T_i for soot oxidation in presence of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ranged in 250~303 °C, much lower than the T_i (402 °C) without catalyst, the T_i (334 °C) in presence of CeO_2 and the T_i (346~360 °C) in presence of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ without NO, which also corresponded to the case of MnO_x approximately. However, the combustion temperature at maximum rate T_m (413~441 °C) of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ was lower than that of MnO_x (441 °C). Apparently, NO promoted the oxidation of soot, and $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ exhibited higher activity than CeO_2 and MnO_x alone. NO-TPD, FTIR and *in situ* DRIFTS showed that $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ was greatly adsorptive to NO, enhancing NO oxidation

收稿日期: 2012-01-01。收修改稿日期: 2012-03-12。

国家自然科学基金(No.51108187, No.50978103); 广东高校科技成果转化项目 (No.cgzhzd0803); 中央高校基本科研业务费 (No.2012ZM0041, No.2011ZM0048)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cedqye@scut.edu.cn

and NO_x storage capacity, as well as the oxidation of soot. The possible mechanism could be that gaseous O_2 in rich O_2 condition accelerated the formation (including transformation) and mobility of oxygen species in catalyst (such as super oxygen O_2^- , weakly chemisorbed oxygen O^- , and lattice oxygen O^{2-}), facilitating the oxidation of NO and NO_2^- ; The NO_x was stored in the form of NO_3^- at low temperatures, and NO_3^- easily decomposed into high-activity NO_2^* and O^- at higher temperatures, thus soot oxidation was promoted. The intermediate products included composite C-NO_2 and composite C(O) complex.

Key words: NO ; $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; soot oxidation; catalyst; co-precipitation

0 引言

柴油车排气中的 NO 可被氧化为 NO_2 , NO_2 有比 O_2 更强的氧化性,因此在某种程度上说 NO 可以促进碳烟的氧化^[1-3]。 MnO_x 与 CeO_2 可形成复合氧化物 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$,其氧化还原能力更强,同样有利于碳烟的氧化^[4-7]。 NO 在低温时以硝酸盐的形式储存于共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 中,高温时硝酸盐分解释放出的 NO_2 会促进碳烟氧化^[1]。溶胶-凝胶法合成的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$,因 MnO_x 与 CeO_2 的复合抑制了氧化物晶体的生长,提高了催化剂表面积和低温下的氧化还原性能,使催化剂氧化 NO 的能力增强,进而使 NO_x 储存容量增大,对 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}+10\%\text{ O}_2$ 气氛下碳烟的氧化活性更好^[3]。

前期工作中采用共沉淀法(CP)和柠檬酸配位燃烧法(CA)制备出 $\text{Cu}_{0.05}\text{-Ce}_{0.95}\text{-O}$ ^[8],形成的 Cu-Ce-O 固溶体证实了 Cu-Ce 之间的相互作用,这决定了碳烟燃烧中的关键因素如催化剂的储氧容量(OSC, oxygen storage capacity),直接反映了其氧化还原能力,故 $\text{Cu}_{0.05}\text{-Ce}_{0.95}\text{-O}$ 活性比 CuO 和 CeO_2 要高。其中 $\text{Cu}_{0.05}\text{-Ce}_{0.95}\text{-CA}$ 活性要优于 $\text{Cu}_{0.05}\text{-Ce}_{0.95}\text{-CP}$ 。另有研究^[9]表明:OSC 并不是氧化碳烟催化剂的活性的唯一决定因素,活性氧物种如超氧(O_2^-)与晶格氧(O^{2-})作用同样也可能很大。

总之, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 制备方法、前驱体、溶剂及 Mn/Ce 比例、焙烧温度等诸多条件^[4,8,10]不同,催化剂获得的 OSC、表面氧物种^[3]或表面氧配合物^[11]等活性因子数量或强度均有区别,加之反应气氛不同,催化剂活性与反应机理也不同。综合考虑 MnO_x 与 CeO_2 具有协同作用,共沉淀法可获得较好的固溶体结构,以及 NO 气氛有助于碳烟燃烧等几方面,本文采用共沉淀法制备 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$,以其醋酸盐为前驱体;并采用程序升温氧化(TPO)考察其催化氧化碳烟的活性,以及通过 NO-TPD 、 FT-IR 与 DRIFTS 研究

催化剂表面活性物种特别是含氧、含氮物种及其迁移转化过程,探索碳烟氧化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验采用共沉淀法^[8]制备 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物,其基本原理是在含金属盐类的醋酸铈 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (上海晶纯试剂有限公司)、醋酸锰 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (天津福晨化学试剂厂)的水溶液中,以避免制备的催化剂中仍残留硝酸根(NO_3^-)对后续实验结果或表征分析的影响;加入沉淀剂氨水 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (广州化学试剂厂),可以使 NH_3 在洗涤、干燥和煅烧过程中以气态的形式挥发,降低残留在催化剂中的杂质;用 JB50-D 型增力电动搅拌机(上海标本模型厂)强力搅拌生成沉淀物,经静置、离心过滤后再依次用蒸馏水和无水乙醇(成都联合化工试剂研究所)洗涤至中性。最后经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 3 h、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,即得催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 。其中金属离子的物质的量比 $n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Mn}}+n_{\text{Ce}})=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1$ 。

1.2 催化剂活性测试

程序升温氧化(TPO)催化剂活性评价^[8]使用六气路气固相反应装置(天津鹏翔公司)。气氛为 $10\%\text{ O}_2/\text{He}$ 与 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}+10\%\text{ O}_2/\text{He}$ 。实验所用模拟碳黑为德国 Degussa 公司的 Printex® U 碳黑,该碳黑在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时挥发份仅为 5%,灰份含量低于 0.02%,平均原生粒径则为 25 nm,各项物化性质比较稳定,比实际碳烟更难燃烧,被国内外广泛采用模拟柴油车排气颗粒物。碳烟(30 mg)与催化剂(270 mg)简单混合(松接触状态,接近实际情况)。 CO_2 检测采用配备了 TCD 和 TDX-01 的科创 900A 型气相色谱仪(上海科创公司)、N2000 色谱数据工作站(浙江大学智能信息工程研究所)。以碳烟的起燃温度(T_i)作为催化剂活性的评价标准, T_i 为当反应器出口尾

气中 CO_2 浓度达到 $5\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 时的温度^[3]; T_m 为 CO_2 浓度达到最大值时的峰温^[3,12-14]; T_c 为碳烟燃尽时的温度^[3,12-13]。

1.3 催化剂表征

NO 升温脱附 (NO-TPD), 采用美国麦克 AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪。载气组成为 5%NO/He 混合气, 载气流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 催化剂用量为 100 mg。先用 He 气在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下吹扫 30 min, 自然降温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$; 切换至 5%NO/He 吸附 90 min, 再用 He 气吹扫 30 min; 最后待基线稳定后从 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 进行脱附实验, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

FTIR: 采用 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪上对研磨成粉末的催化剂进行透射红外测试。测试时将催化剂与一定量的光谱纯 KBr 粉末混合研磨成微米级的粉体颗粒后压片(样品 KBr=1wt%), 压制成的薄片样品即可在设定条件下测试分析。分析条件: 扫描范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描时间 64 s, 分辨率 4 cm^{-1} , 检测器 DTGS, 液氮制冷, 采用 Omnic 分析软件分析数据。

原位 DRIFTS: 通过 Nicolet 6700 型傅立叶变换

红外光谱仪附带的 Harrick 漫反射原位池和高灵敏度 MCT 检测器进行分析。采样范围为 $4\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 256, 进气流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。催化剂粉末试样直接置于原位池的样品台内并压实, 反应前于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 用 Ar 吹扫 0.5h 除去表面杂质后, 进行 NO/(He)、NO+O₂ 吸附与 NO+O₂ 气氛下反应催化剂的原位红外观测。

2 结果与讨论

2.1 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的活性测试(TPO)

为探讨 CeO_2 和 MnO_x 的相互作用, 与 NO 对碳烟氧化的促进作用, 分别在 10%O₂/He、 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NO+10%O₂/He 气氛中对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 氧化碳烟进行了 TPO 测试, 结果如图 1 所示。两种气氛下碳烟的燃烧温度 T_i 、 T_m 和 T_c 对比结果见图 2。

如图 1 所示, 10%O₂/He 气氛中, 碳烟直接燃烧(无催化剂)的 T_i 为 $447\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 CeO_2 后降至 $381\text{ }^\circ\text{C}$, 下降了 $66\text{ }^\circ\text{C}$; 加入 MnO_x 后降至 $360\text{ }^\circ\text{C}$, 下降幅度达 $87\text{ }^\circ\text{C}$; 当加入不同 Mn/Ce 比的催化剂时, T_i 温度范围为 $340\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$, 下降幅度高达 $87\sim 101\text{ }^\circ\text{C}$ 。很明显, 与 CeO_2 和 MnO_x 相比, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的活性更高

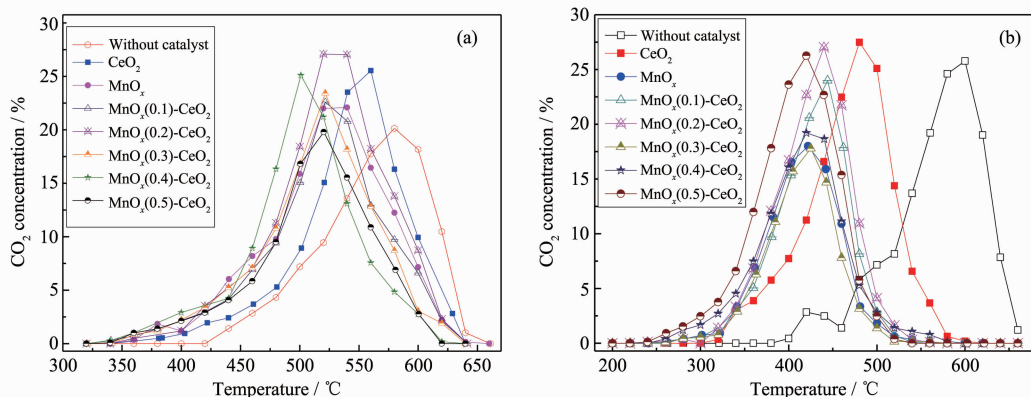


图 1 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂在不同气氛中氧化碳烟的 TPO 图

Fig.1 TPO profiles for soot oxidation via $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts in (a) 10%O₂/He and (b) $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NO+10%O₂/He

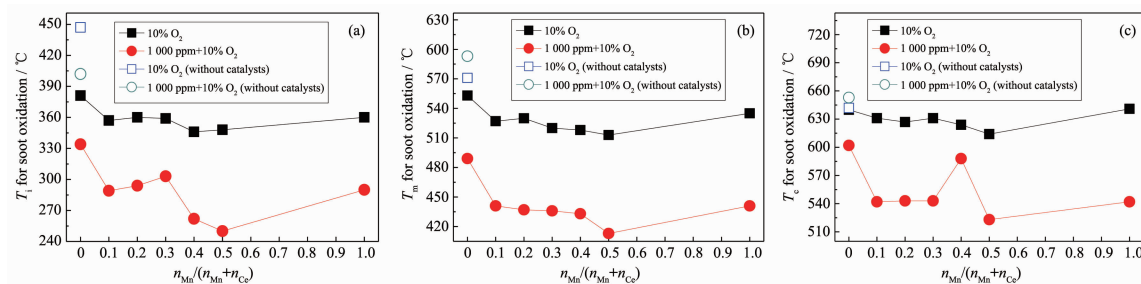


图 2 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 作用下碳烟的燃烧温度 T_i 、 T_m 和 T_c

Fig.2 T_i (a), T_m (b) and T_c (c) for soot oxidation with (solid) or without (empty) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ in 10%O₂/He (square) and $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NO+10%O₂/He (circle)

(起燃温度 T_i 更低);且随着 CeO_2 中 MnO_x 含量的提高,碳烟的燃烧温度 T_i 、 T_m 和 T_c 首先保持较稳定,然后再下降。总的趋势为: MnO_x 含量增加,催化剂的活性提高(起燃温度 T_i 降低)。其中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 和 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 活性相对较高。这反映了 CeO_2 和 MnO_x 之间存在相互作用,且与 Mn/Ce 比例相关^[4]。

1 000 $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{NO}+10\%\text{O}_2/\text{He}$ 气氛中,碳烟直接氧化(无催化剂)的 T_i 为 402 $^\circ\text{C}$ (低于 10% O_2/He 气氛中 T_i , 447 $^\circ\text{C}$),加入 CeO_2 后降至 334 $^\circ\text{C}$,下降幅度为 68 $^\circ\text{C}$;加入 MnO_x 后降至 290 $^\circ\text{C}$,下降了 112 $^\circ\text{C}$;当加入不同 Mn/Ce 比的催化剂时, T_i 温度范围为 250~303 $^\circ\text{C}$,下降幅度高达 99 $^\circ\text{C}$ ~152 $^\circ\text{C}$ 。很明显, NO 的存在促进了碳烟的氧化, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的活性也优于 CeO_2 和 MnO_x 。随着 CeO_2 中 MnO_x 含量的提高,碳烟的燃烧温度 T_i 、 T_m 和 T_c 先略有升高,然后再下降,总的趋势为: MnO_x 含量增加,催化剂的活性也提高。其中 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 活性相对较高。这再次证明了 CeO_2 和 MnO_x 之间存在相互作用,但 MnO_x 含量增加与催化剂的活性提高并无明显线性关系^[4]。

如图 2 所示,相比于 10% O_2/He 气氛,1 000 $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{NO}+10\%\text{O}_2/\text{He}$ 中,同种催化剂氧化碳烟的 T_i 降低了 47 $^\circ\text{C}$ ~98 $^\circ\text{C}$, T_m 和 T_c 则分别降低了 84 $^\circ\text{C}$ ~100 $^\circ\text{C}$ 和 36 $^\circ\text{C}$ ~91 $^\circ\text{C}$ 。其中活性最好的是 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$,起燃温度 T_i 降至 250 $^\circ\text{C}$,且在实际柴油车排放温度范围内^[15]。

综上,反应气氛中引入 NO 的确促进了碳烟的燃烧,但仍需要在 NO 气氛下进一步考察 CeO_2 和 MnO_x 之间的相互作用,拟重点对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的表面物种进行研究。

2.2 NO-TPD

上述活性测试中发现了 CeO_2 和 MnO_x 之间的相互作用,复合氧化物中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 和 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2$ 活性相对较高;同时也发现了 NO 的存在促进了碳烟的燃烧。故需再对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 进行 NO-TPD 测试,考察其对 NO_x 的吸附脱附性能,以进一步探究 NO 促进催化剂对碳烟的氧化,结果如图 3 所示。

由图 3 可见,各催化剂在 90 $^\circ\text{C}$ 左右都出现一个明显的低温脱附峰。明显地,无论是低温脱附峰面积,还是脱附峰总面积,复合氧化物 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 都大于 CeO_2 和 MnO_x ,峰面积由高到低排序为 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.3)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.2)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.1)\text{-CeO}_2 > \text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{MnO}_x$,这与碳烟

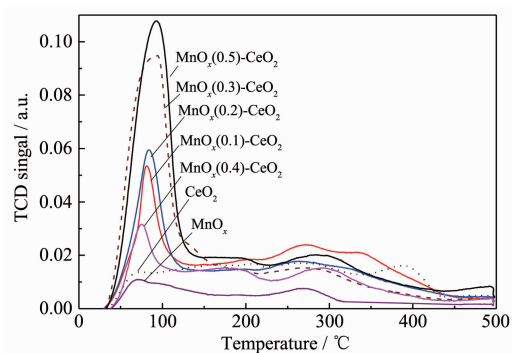


图 3 各催化剂的 NO-TPD 图

Fig.3 NO-TPD profiles of various catalysts

燃烧的燃烧完全温度 T_c 由低到高(对应催化剂活性实际由高到低)的顺序即 $\text{MnO}_x(0.5)\text{-CeO}_2 < \text{MnO}_x(0.3)\text{-CeO}_2 \approx \text{MnO}_x(0.2)\text{-CeO}_2 < \text{MnO}_x(0.1)\text{-CeO}_2 \approx \text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{MnO}_x$ 较为一致(见图 1(b)和图 2(b))。低温下 NO 的脱附峰面积和脱附峰总面积正相关于 1 000 $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{NO}+10\%\text{O}_2$ 气氛中催化剂对碳烟的氧化活性潜力,即脱附峰面积越大,越有利于碳烟的氧化^[1]。

在 270~300 $^\circ\text{C}$ 左右各催化剂则出现高温脱附峰,复合氧化物 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 中随着 Mn 含量的增多,高温峰峰宽逐渐增大,且主峰对应的温度逐渐向低温方向靠近,这与各催化剂活性差异情况基本一致。

2.3 FTIR

据图 3 分析结果,可以初步认为催化剂对 NO 吸附脱附性能越强,其活性便越高。因此,有必要进一步研究催化剂对 NO 的吸附、 NO 储存形式及其转化途径的影响因素,重点检测和分析催化剂表面含氧物种(如 O_2^- 、 O^- 与 O^{2-} 等)^[16]、含氮物种等。

对 NO-TPD 后的催化剂进行了 FTIR 测试,结果如图 4 所示。据图 4,各催化剂在 1 380 cm^{-1} 处有明显的吸附峰,归属于离子 NO_3^- 的伸缩振动^[3,17-19],即无气相 O_2 参与时,由 NO 和催化剂体相中的氧物种,如晶格氧 O^{2-} ^[2,20] 结合而成。其中 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物上的 NO_3^- (硝酸盐)吸附峰强度稍大于单一氧化物 CeO_2 和 MnO_x ,这说明 NO 以硝酸盐的形式储存在催化剂表面。在没有气相 O_2 的情况下,催化剂活性氧物种(O_2^- 、 O^- 与 O^{2-})^[16] 在 NO 物种形态转化过程中起着关键作用,如晶格氧 O^{2-} 可将 NO 氧化为 NO_2 ^[9,19-20];相比于单一氧化物 CeO_2 和 MnO_x , $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物活性氧物种更为丰富,其吸附转化 NO 最后生成并存储的 NO_3^- 物种更多,这与 NO-TPD

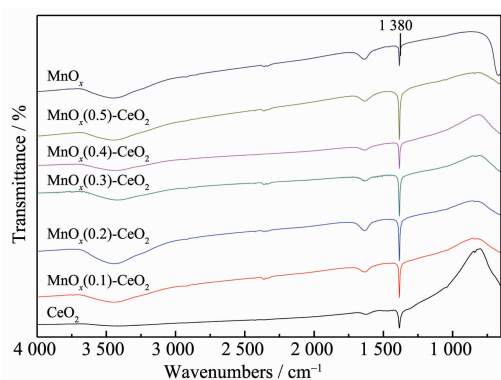


图 4 各催化剂 NO-TPD 后的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of various catalysts after NO-TPD

的结果一致。引入 NO 后,碳烟起燃温度范围为 250~303 °C,这与 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的 NO 高温脱附峰温度范围(270~300 °C)较好地吻合,进一步证实 NO+O₂ 气氛中 NO 的吸附和 NO_x 的脱附增强了 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 对碳烟燃烧的催化作用。因此, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物具有更高的 NO 氧化活性和 NO_x 储存能力,更有利于 NO_x 促进碳烟氧化。

2.4 原位 DRIFTS

TPO 活性测试中发现 MnO_x (0.4)- CeO_2 和 MnO_x (0.5)- CeO_2 活性相对较高,故利用原位 DRIFTS 进一步考察 MnO_x (0.4)- CeO_2 表面吸附物种,结果如图 5 所示。

(a) MnO_x (0.4)- CeO_2 在 1 000 mL·m⁻³ NO/He 气氛中的 DRIFTS

图 5(a)为不同温度下 MnO_x (0.4)- CeO_2 在 1 000 mL·m⁻³ NO/He 中的 DRIFTS 图。首先将 MnO_x (0.4)- CeO_2 在 400 °C、Ar 气氛下,进行 0.5h 的吹扫,然后降至 100 °C,采集背景数据,再将预处理过后的催化剂样品置于 1 000 mL·m⁻³ NO/He 气氛下进行吸附,程序升温速率为 10 °C·min⁻¹,观察在 100~500

°C 范围内催化剂表面物种的变化。由图 5(a)可见,1 380 cm⁻¹ 处出现明显的吸附峰,归属于相对稳定的离子 NO₃⁻[3,17-19,21];吸附峰随着温度的升高而逐渐增大,在 500 °C 达到最大值。1 020 cm⁻¹ 处的吸附峰于 200 °C 后开始出现,为双齿 NO₃⁻[2,17-18,20],其峰强也随温度升高而逐渐增强。其它峰都是在低温下出现至高温下减弱和消失,或是高温下产生新峰。1 195 cm⁻¹ 处峰归属于金属螯合亚硝酸盐 NO₂⁻[3,17-18,20],在低温 100 °C 其峰强最大,但经升温至 200 °C 后减弱,至 300 °C 时消失;1 250 cm⁻¹ 也是在 200 °C 时出现,300 °C 时偏移至 1 245 cm⁻¹ 处,为来自于与金属螯合的硝酸盐[2,18]中的硝基-NO₂(即 NO₂⁺)^[2],在 400 °C 时则消失;400 °C 时 1 210 cm⁻¹ 处出现新峰,即单齿 NO₃⁻[17],且到 500 °C 时强度更大。1 410 cm⁻¹ 为硝基-NO₂(即 NO₂⁺)^[2-3,17-18],在 200 °C 转化为 1 460 cm⁻¹ 即单齿 NO₂⁻[18],300 °C 起消失;100 °C 时在 1 610 cm⁻¹ 处有一吸附峰,归属于气态或弱吸附的 NO₂^[2,17],200 °C 起消失;300 °C 起 1 510 cm⁻¹ 出现新峰,归属于单齿 NO₃⁻[3,17-19]。由此可见,自 100 °C 起,随着温度的升高,NO₂⁻、NO₂⁺ 与弱吸附的 NO₂ 等经过氧化形成单齿 NO₃⁻ 并储存下来。这揭示了 MnO_x (0.4)- CeO_2 具有促进 NO 的吸附、氧化及 NO_x 储存能力的性质。其中,NO 的氧化所用的氧主要来源于催化剂中的氧物种,生成的 NO₂ 利于碳烟的氧化^[1];当然催化剂表面的氧也可直接参与碳烟的氧化过程^[22]。催化剂的氮氧化物储存与还原^[23]能力越强,则在反应过程中对碳烟的催化贡献的越多,越有利于促进碳烟燃烧^[1]。如 Ito 等^[7]发现 MnO_x (0.25)- CeO_2 催化剂在 260 °C 仍能保持着对 NO_x 的吸附并存储,而 NO₂ 作为强氧化剂将提高碳烟氧化速率。

(b) MnO_x (0.4)- CeO_2 在 1 000 mL·m⁻³ NO+10%

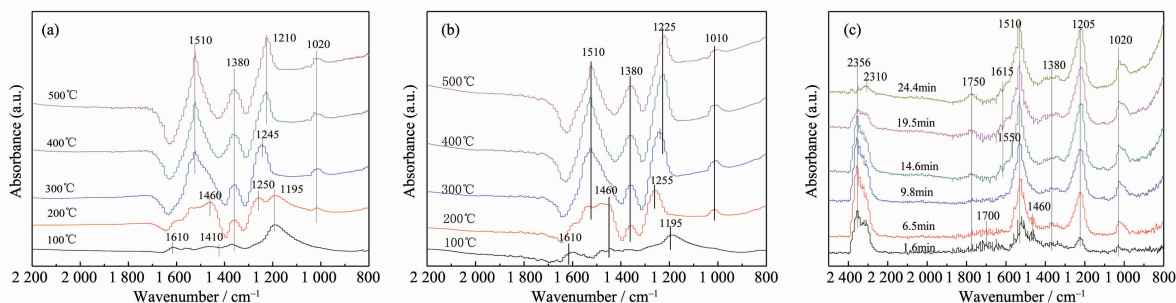
图 5 MnO_x (0.4)- CeO_2 的 DRIFTS 图

Fig.5 DRIFTS of (a) MnO_x (0.4)- CeO_2 at various temperatures in 1000 mL·m⁻³ NO/He; (b) MnO_x (0.4)- CeO_2 at various temperatures in 1000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He and (c) MnO_x (0.4)- CeO_2 +soot at 450 °C for various time in 1000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He

O₂/He 气氛中的 DRIFTS

为了考察 NO 在富氧条件下储存在催化剂表面的形态,将 1 000 mL·m⁻³ NO/He 气氛(图 5(a))换成 1 000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He 气氛,其余预处理条件不变,对 MnO_x(0.4)-CeO₂ 进行催化剂表面 NO 吸附的 DRIFTS 测试,结果如图 5(b)所示。比较图 5(b)和图 5(a),发现相同温度下,富氧气氛与无氧气氛的主要特征峰基本类似,富氧气氛对催化剂表面吸附 NO 后生成的 NO_x^δ(x=2,3;δ=-1,0,+1)的各种形态有一定影响,特别是最终强化了 NO₃⁻的储存。吸附峰明显且峰强随温度升高而逐渐增强的 1 380 cm⁻¹,仍归属于相对稳定的离子 NO₃⁻[3,17-19,21]。

至 200 °C 后在 1 010 cm⁻¹ 处开始出峰的为双齿 NO₃⁻[2,17-18,20],其峰强也随温度升高而逐渐增强。其它峰都是在温度较低时出现,温度升高后减弱和消失或产生新峰,即预示含氧、含氮物种的转化,与图 5(a)情况基本类似,同样是 NO₂⁻、NO₂⁺及弱吸附的 NO₂ 自 100 °C 起向更稳定的单齿 NO₃⁻转化过程,此处不再细述。这揭示了富氧气氛更促进 MnO_x(0.4)-CeO₂ 对 NO 的吸附、氧化及 NO_x 储存能力。

因此,可以推断出富氧条件促进 NO 的氧化继而促进碳烟的氧化可能经历的过程[3,6,9]。首先 NO 吸附在催化剂表面后,同时气相 O₂ 为催化剂中的氧物种(如 O₂⁻,O⁻与 O²⁻)^[21]提供氧库[5,6,9,18,24]。接着富氧有利于催化剂体相或表面/界面氧物种如超氧 O₂⁻、化学弱吸附氧 O⁻甚至是晶格氧 O²⁻的迁移[3,5-6,9,24],用于 NO_x[3,5,19-21]的氧化或 NO₂⁻[20-21]的生成与进一步氧化,生成 NO₃⁻及 NO₂⁻和 NO₂。其中 NO₃⁻数量占优,以单齿 NO₃⁻存在,且在高温下仍能保持。另外 MnO_x(0.4)-CeO₂ 表面还可观察到有较强的离子 NO₃⁻吸附峰。总之催化剂对 NO_x 有强的吸附存储性能,且含有较多的氧物种从而促进 NO 转化为 NO₃⁻。

(c) MnO_x(0.4)-CeO₂+碳烟在 1 000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He 气氛中的 DRIFTS

为了直接观察碳烟在催化剂上反应过程中生成物种的形态及其演变,深入探讨 NO 促进碳烟催化氧化的作用机理,将 MnO_x(0.4)-CeO₂ 按图 5(b)所述条件预处理后,与碳烟混合,置于 450 °C 环境、1 000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He 气氛下反应 30 min,连续采集红外光谱,选取不同时刻点的谱图以作比较,观察催化剂表面上物种的生成及形态变化,如图 5(c)所示。其结果显示催化剂储存的 NO_x 物种与图 5(b)类似;同时出现了一些新峰即碳烟氧化产生的中

间物或产物。

图 5(c)中新峰 1 615 cm⁻¹ 归属于来自于 C-NO₂ 复合物^[11]中的羰基^[11],1 550 cm⁻¹ 为 C-NO₂ 复合物^[11,25-26]。综合起来,新峰 1 615 cm⁻¹ 与 1 550 cm⁻¹ 为催化剂上的表面配合物(SCO, surface complex oxide^[3]),即 C-NO₂ 复合物^[11,25-26]。这暗示了 NO 的氧化及其氧化产物与碳烟的接触及结合,最终可促成碳烟逐渐氧化。1510 cm⁻¹ 归属于单齿 NO₃⁻[3,17-19],2 310 cm⁻¹ 及 2 356 cm⁻¹ 则归属于 CO₂ 的伸缩振动^[21,27],1.6 min 时呈现出较大强度,至 19.5 min 后逐渐减弱。2 356 cm⁻¹ 峰先增大后减小,表明碳烟被逐渐氧化。因此,MnO_x(0.4)-CeO₂ 在 NO+O₂ 气氛下通过 NO₂ 的强氧化性,对碳烟的氧化活性逐渐体现出来。随着时间的增加即反应的进行,1 380 cm⁻¹ 处峰即离子 NO₃⁻[3,17-19,21]渐弱,同时伴随 CO₂ 生成减少,则说明离子 NO₃⁻与 CO₂ 的生成正相关。1 205 cm⁻¹ 处峰即与金属螯合的 NO₃⁻[2,20]或单齿 NO₃⁻[2,17],且随着时间的增加即反应的进行其峰强度越来越大。1 020 cm⁻¹ 处峰为双齿 NO₃⁻[2,17-18,20]或单齿 NO₃⁻[3,17,20],其峰强也随温度升高而稍有增强。1 750 cm⁻¹ 归属于酸酐^[3,11],如环酐^[25]、内酯^[3,11,26]、乙醚^[3]、N₂O₄^[3],或离子 NO₃⁻[21];1 700 cm⁻¹ 归属于羧基^[11]、内酯^[26]、羰基^[25-26],或双齿 CO₃²⁻[20]。1 750 cm⁻¹ 与 1 700 cm⁻¹ 归属为 C(O)复合物,其最终归宿是 CO₂^[11],因此该表面氧复合物(SOCs)反映了反应路径。1 460 cm⁻¹ 处的单齿 NO₂⁻[18]在反应 6.5 min 后消失,推测是 NO₂⁻结合催化剂表面氧物种(O₂⁻,O⁻与 O²⁻)而转化成单齿 NO₃⁻(1 510 cm⁻¹),因为松接触状态下 MnO_x-CeO₂ 用于碳烟的氧化过程中,其活性氧物种极易由化学吸附氧在 Mn-Ce 表面上的氧空位产生^[24]。

2.5 反应机理

综合图 5 及表 1、2 和 3,在 NO/He、1 000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He 气氛中,低温下(100,200 °C)检测到的硝基 NO₂⁺、单齿 NO₂⁻、金属螯合亚硝酸盐 NO₂⁻(chelating nitrites)、单/双齿 NO₃⁻(1 410 cm⁻¹、1 460 cm⁻¹、1 195 cm⁻¹、1 250/1 245 cm⁻¹) 在温度升高后逐渐转化为离子 NO₃⁻、单齿 NO₃⁻(1 210 cm⁻¹、1 510 cm⁻¹);200~300 °C 后离子 NO₃⁻开始增多,这与图 4 的结果是一致的。

1 000 mL·m⁻³ NO+10%O₂/He 气氛中加入碳烟后,在 450 °C 下,随着反应的进行,单齿硝酸盐(1 510 cm⁻¹、1 205 cm⁻¹) 峰伴随其它 NO_x^δ 物种的渐弱越来越明显;羧基(1 700 cm⁻¹)在 9.8 min 后消失;

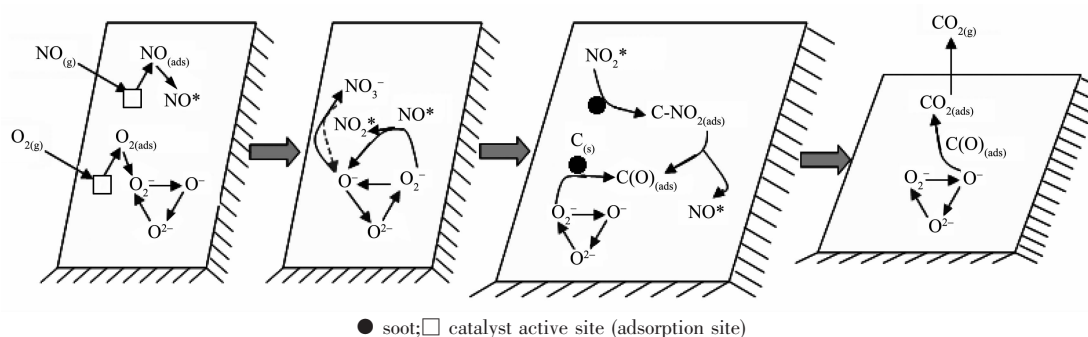


图6 碳烟于 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}+10\%\text{ O}_2/\text{He}$ 气氛中在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 作用下可能的反应路径图

Fig.6 A possible schematic of soot oxidation via $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ in $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}+10\%\text{ O}_2/\text{He}$

酸酐($1\,750\text{ cm}^{-1}$)逐渐变强; C(O) 复合物出现; 14.6 min 开始出现表面氧复合物(SOCs)如 C-NO_2 复合物($1\,550\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,615\text{ cm}^{-1}$),同时 CO_2 ($2\,356\text{ cm}^{-1}$)峰先增大后减小,表明 NO 转化的同时对碳烟的氧化有促进作用。综上,即 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 在 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}+10\%\text{ O}_2/\text{He}$ 气氛下借助 NO_2 的强氧化性促进碳烟的氧化。

主要考虑 NO 的转化及其促进碳烟氧化的作用,可以推断出 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}+10\%\text{ O}_2/\text{He}$ 气氛中 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 氧化碳烟的过程,反应路径如图6所示,依次按以下4个阶段进行:

(I) 气态 O_2 生成活性氧物种 $\text{O}(\text{O}_2^-)$ 、 O^- 与 O^{2-} ,它们之间可以相互转化^[27],气态的 NO 则生成活性物种 NO^* ;

(II) NO^* 低温时生成硝酸盐及少量亚硝酸盐,随着反应的进行在高温时分解出 NO_2^* 和 O^- ;

(III) NO_2^* 继而与碳烟形成 $\text{C-NO}_{2(\text{ads})}$ 复合物^[28],再生成碳氧中间物 $\text{C(O)}_{(\text{ads})}$ 与 NO^* , O_2^- 与碳烟也可形成 $\text{C(O)}_{(\text{ads})}$,故 C(O) 中氧来源于 $\text{C-NO}_{2(\text{ads})}$ 复合物(间接来自于 O_2^-)或直接来自于 O_2^- , O_2^- 的氧库则是气相中的 O_2 ;

(IV) 因为 O^- 对活性的关键作用^[27,29-31], O^- 与 $\text{C(O)}_{(\text{ads})}$ 最终结合生成 CO_2 。

3 结 论

(1) 在引入 NO 后,用共沉淀法制备的复合氧化物 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 对应碳烟的起燃温度 T_i 低至 $250\sim 303\text{ }^\circ\text{C}$,远低于无催化剂与单一氧化物 CeO_2 对应的碳烟起燃温度;同样,复合氧化物的 T_m (CO_2 浓度达到最大值时的峰温)也比 MnO_x 的 T_m 稍低。明显地, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的活性优于单一的 CeO_2 和 MnO_x , NO 的存在促进了碳烟的氧化。

(2) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 表面存在的对 NO 较强的吸附能力,更易氧化 NO 和储存 NO_x 。可能的反应机理为,富氧条件下气相 O_2 源源不断地推动 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 中氧物种(如 O_2^- 、 O^- 与 O^{2-})的形成(含相互转化)与迁移,促成 NO 或 NO_2^- 的氧化,储存的 NO_x 在低温下以硝酸根形式存在,在高温时释放出活性很强的 NO_2^* 和 O^- ,继而促进碳烟氧化,其中间产物包括 C-NO_2 复合物与 C(O) 复合物。

参考文献:

- [1] Kirill T, Oliver K, Martin E, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**,**64**: 72-78
- [2] Wu X D, Liang Q, Weng D, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8** (12):2110-2114
- [3] Wu X D, Lin F, Xu H B, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**96**(1-2): 101-109
- [4] Zhang D J, Murata Y, Kishikawa K, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2008**,**116**(1350):230-233
- [5] Wu X D, Liang Q, Weng D, et al. *Catal. Today*, **2007**,**126**: 430-435
- [6] Shan W J, Ma N, Yang J L, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2010**, **19**(1):86-90
- [7] Kazuhiro I, Kouji K, Akihisa W, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**(12):2176-2180
- [8] Fu M L, Yue X H, Ye D Q, et al. *Catal. Today*, **2010**,**153**(3/4):125-132
- [9] Machida M, Murata Y, Kishikawa K, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(3):4489-4494
- [10] Wu X D, Liu S, Weng D, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**12**(5): 345-348
- [11] Setiabudi A, Makkee M, Moulijn J A, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**,**50**(3):185-194
- [12] ZHANG Ming(张明), FU Ming-Li(付名利), WU Jun-Liang

- (吴军良), et al. *J. Chin. Soc. Rare Earth (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2011**, **29**(3):303-309
- [13] Debora F, Nunzio R, Guido S, et al. *J. Catal.*, **2003**, **217**(2): 367-375
- [14] ZHU Yi(朱艺), WANG Jian-Li(王健礼), CHEN Yong-Dong (陈永东), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(4):925-931
- [15] Debora F, Paolo F, Guido S, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **43** (3):243-259
- [16] He H, Dai H X, Ou Z T. *Catal. Today*, **2004**, **90**(3):245-254
- [17] Wu X D, Liu S, Lin F, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **181**(1-3):722-728
- [18] Setiabudi A, Chen J, Mul G, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**, **51** (1):9-19
- [19] Machida M, Masatoshi U, Kurogi D, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:3158-3164
- [20] Masato M, Masatoshi U, Kurogi D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**:900-904
- [21] Li Y J, Lin H, Shanguan W F. et al. *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, **31**(1):138-142
- [22] LI Qian(李倩), WANG Zhong-Peng(王忠鹏), MENG Ming (孟明), et al. *Environ. Chem. (Huanjing Huaxue)*, **2011**, **30**(1): 331-336
- [23] Robert B, Sotiris E, Alfons B, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**, **101**(3-4):682-689
- [24] Liang Q, Wu X D, Weng D, et al. *Catal. Today*, **2008**, **139**: 113-118
- [25] Smith D M, Chungtai A R. *Colloids Surf., A*, **1995**, **105**(1): 47-77
- [26] Akhter M S, Chughtai A R, Smith D M. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**(22):5334-5342
- [27] MING Cai-Bing(明彩兵), YE Dai-Qi(叶代启), LIANG Hong (梁红), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae (Huanjing Kexue Xuebao)*, **2010**, **30**(1):158-164
- [28] ZHU Chang-Quan(朱昌权), LIANG Hong(梁红), LI Shu-Hua(李树华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(6):1093-1100
- [29] FU Ming-Li(付名利), YE Dai-Qi(叶代启), YUE Xiang-Hui (乐向晖), et al. *J. Chinese Soc. Rare Earth (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2010**, **28**(2):165-170
- [30] Descorme C, Madier Y, Duprez D. *J. Catal.* **2000**, **196** (1): 167-173
- [31] Liu J, Zhao Z, Xu C M, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**, **78**(1): 61-72