

Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 整体式催化剂降解地表臭氧

周丽娜 陈耀强 任成军* 龚茂初

(四川大学化学学院, 教育部绿色化学重点实验室, 成都 610064)

摘要: 用高锰酸钾与硝酸锰氧化还原反应制备了高活性的氧化锰(MnO_x)催化组分, 用胶溶法制备了高比表面积的 γ-Al₂O₃ 载体, 分别用等体积浸渍法制备了 Pd/MnO_x 和 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂, 然后将两者机械混合涂覆于堇青石上制得 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 整体式催化剂。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、程序升温还原(H₂-TPR)和低温 N₂ 吸附-脱附对催化剂进行了表征。考察了在 300 至 700 °C 焙烧 MnO_x 对催化剂降解地表 O₃ 活性的影响。结果表明, Pd 和 MnO_x 之间存在协同作用; MnO_x 焙烧温度对催化剂活性有一定的影响, 其中以 600 °C 焙烧时催化剂的活性最高, O₃ 的起始 (12 °C) 转化率达到 88%, 完全转化温度为 18 °C。MnO_x 的物相和催化剂表面的吸附氧物种对催化活性影响较大, 适当比例的 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 共存有利于 O₃ 分解, 表面吸附氧为 O₃ 分解的活性氧物种。

关键词: 锰氧化物; 钯; 臭氧; 催化降解; 焙烧温度

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2363-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.357

Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ Monolith Catalysts for Ground-Level Ozone Decomposition

ZHOU Li-Na CHEN Yao-Qiang REN Cheng-Jun* GONG Mao-Chu

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of the Ministry of Education, College of Chemistry,
Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A highly active MnO_x materials were prepared by an oxidation-reduction reaction between KMnO₄ and Mn(NO₃)₂. The γ-Al₂O₃ support with large surface area was synthesized by the peptizing method. Subsequently, Pd was loaded on MnO_x and γ-Al₂O₃ by incipient wetness impregnation, respectively. Then, the Pd/MnO_x and Pd/γ-Al₂O₃ were mixed and coated on the cordierite. Finally, the Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ monolithic catalysts were obtained. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and low temperature N₂ adsorption/desorption measurement, respectively. A synergetic effect took place between Pd and MnO_x when O₃ was decomposed on the surface of the Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ catalysts. The effect of calcination temperature on the catalytic performance for the decomposition of ground-level ozone was investigated. It revealed that the activity of catalysts was considerably influenced by the calcination temperature of MnO_x. When the MnO_x was calcined at 600 °C, the catalyst had the highest activity, where ozone conversion reached 88% at 12 °C and it was completely decomposed at 18 °C. The results show that catalytic activity mainly depends on the MnO_x phase and oxygen species adsorbed on the surface of catalysts. The MnO₂ and Mn₂O₃ with proper proportion can efficiently promote the decomposition of ozone. And oxygen adsorbed on the surface of catalysts is active oxygen species during ozone decomposition.

Key words: manganese oxide; palladium; ozone; catalytic decomposition; calcination temperature

收稿日期: 2013-02-25。收修改稿日期: 2013-06-14。

四川大学化学学院基地能力提高项目基金(No.J1103315)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: renchengjun@scu.edu.cn, Tel: 028-85418451

0 引言

尽管大气层的臭氧有保护人类健康的作用,但是在地球表面,高浓度的臭氧对人的健康会造成很大的危害。机动车尾气产生的氮氧化物和碳氢化合物在紫外线照射下会形成光化学烟雾,使地表臭氧浓度持续升高。当地表臭氧浓度达到 $0.1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,人的呼吸道就会发炎;地表臭氧浓度达到 $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,人们仅可以在这样的环境中活动 1~2 h。美国职业安全与健康管理局(OSHA)法规规定 8 h 内允许暴露的臭氧阈值为 $0.1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同样,在日本工作环境中允许的臭氧最大浓度也为 $0.1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ [1]。2012 年 3 月,环境保护部与国家质量监督检验检疫总局联合发布的国家环境质量标准《环境空气质量标准》中规定 8 h 内臭氧平均浓度必须低于 $100\sim 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0.046\sim 0.075 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$),自 2016 年 1 月 1 日起在全国实施。因此,降解地表臭氧迫在眉睫。

臭氧的净化方法有热分解法、电磁波辐射法、循环回用法、活性炭吸附法、药液吸收法和催化分解法等[2-4]。催化分解法可在常温下对臭氧进行有效而迅速的分解且处理成本低。因此,采用催化剂对臭氧进行催化分解成为最受关注的方法。Oyama 等研究了气相臭氧的分解,比较了不同金属氧化物对臭氧的分解能力,其中以 MnO_2 为活性组分制备的催化剂对臭氧的分解性能最好。Wu 等[5]研究了地表空气净化催化剂,得出了 Pd 催化剂不仅具有高的臭氧转化率,而且在低温下具有强烈抑制水汽的作用。Terui 和 Yokota[6]以 Pd 和 MnO_x 为活性组分制得的催化剂,在 25°C ,相对湿度为 80%,空速为 $260,000 \text{ h}^{-1}$ 条件下,催化分解 $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧,转化率为 60%~80%。Kameya 和 Urano [7]用钼盐溶液浸渍在 MnO_2 粉末上制得的催化剂在高相对湿度(RH>90%),低空速($30,000 \text{ h}^{-1}$)下分解高浓度 O_3 ,效果较明显。前人的研究表明:采用 MnO_x 和 Pd 为活性组分的催化剂在高相对湿度下降解地表臭氧非常有效。

本工作采用胶溶法制备大比表面且粘接性好的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体材料[8],以 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 反应制备的 MnO_x 为活性组分,负载抗湿性的 Pd[5-7,9],制备出 $\text{Pd}/\text{MnO}_x+\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂,在高空速($380,000 \text{ h}^{-1}$)高相对湿度(RH=85%~90%)条件下,研究 $0.60 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ O_3 分解性能,同时对催化剂进行了相关表征,得到了有意义的结果。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

胶溶法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:将一定量的拟薄水铝石加入一定量的水和浓 HNO_3 ,球磨后生成溶胶,经陈化、干燥和 600°C 焙烧 3 h 后得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面积 $272 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。

氧化还原法制备 MnO_x :将物质的量比为 2:3 的高锰酸钾和 50%硝酸锰水溶液与氨水并流滴定,控制 pH 值为 9,生成的沉淀物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 经陈化、洗涤、抽滤和干燥,分别在 $300, 400, 500, 600$ 和 700°C 焙烧 6 h,获得 MnO_x 样品。

$\text{Pd}/\text{MnO}_x+\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备:用等孔体积法将硝酸钯溶液分别负载在 MnO_x 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,其中, $w_{\text{MnO}_x}:w_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}=4:1$,对应的 Pd 负载量分别为 1.33wt% 和 2.66wt%。将负载 Pd 的两种粉体机械混合,加入适量蒸馏水球磨制成浆液,涂覆在体积为 0.28 cm^3 的蜂窝堇青石陶瓷基体(美国 Coring 公司,400 孔/ inch^2)小样上,于 200°C 空气中焙烧 3 h,制得 $\text{Pd}/\text{MnO}_x+\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂。其中, Pd 为 1.6%, MnO_x 为 78.7%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为 19.7%。催化剂在堇青石基体上的涂覆量为 $340 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备:将 500°C 焙烧的 MnO_x 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按质量比 4:1 机械混合,加入适量蒸馏水球磨制成浆液,涂覆在体积为 0.28 cm^3 的蜂窝堇青石陶瓷基体小样上,于 200°C 空气中焙烧 3 h,制得 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂。涂覆量为 $340 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备:将硝酸钯溶液等体积浸渍于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中,经烘干、焙烧后制得催化剂粉末。将粉末和适量的水混合,球磨制成浆液,涂覆在体积为 0.28 cm^3 的蜂窝堇青石陶瓷基体小样上,于 200°C 空气中焙烧 3 h,制得 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂。涂覆量为 $340 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Pd 为 $5.44 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 催化剂的评价

活性测试装置(如图 1)由空气压缩机、JY-3 型 O_3 发生器(成都乾贵净化设备厂)、催化剂反应炉和 M4+型 O_3 分析仪(南京巴尚科技有限公司)等组成。装置中入口 O_3 浓度为 $(0.60\pm 0.02) \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$,相对湿度(RH)为 85%~90%,反应器温度由程序控温仪控制,升温速率 $1.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,空速(GHSV)为 $380,000 \text{ h}^{-1}$ 下对催化剂进行活性测试。

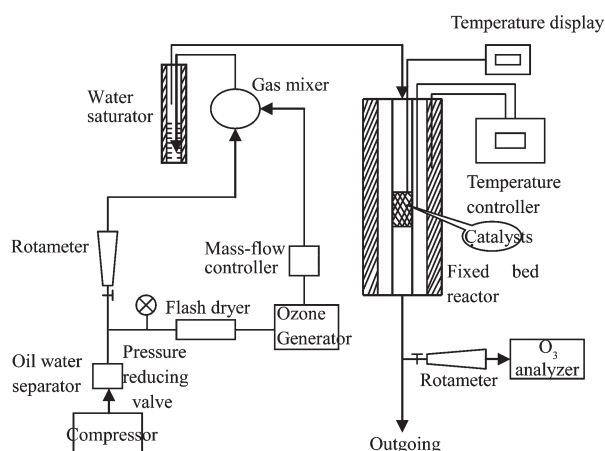


图 1 臭氧分解测试装置示意图

Fig.1 Apparatus for catalytic decomposition of ozone gas

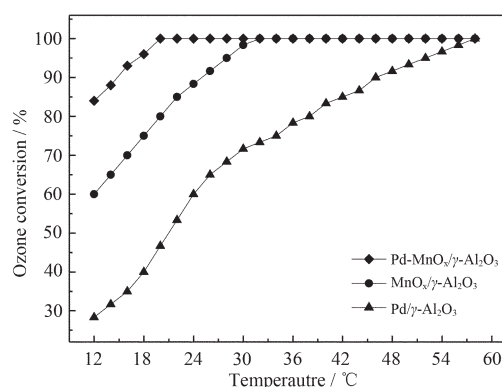
1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析在荷兰 X'pert 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)分析在 XSAM800 型电子能谱测试仪上进行, 以 Al K α 为激发源, X 射线高电压和电流分别为 12 kV 和 12 mA。电子结合能数值用 C1s(284.8 eV)校准。程序升温还原(H₂-TPR)在自组装微型流动反应装置上进行, 样品用量 100 mg。实验前样品先在 20 mL·min⁻¹ N₂ 流中加热至 300 °C, 并保持 60 min, 然后降至室温后, 切换为 5% H₂/N₂ 混合气(流速为 20 mL·min⁻¹), 再以 8 °C min⁻¹, 从室温升至 800 °C, TCD 检测耗氢量。样品的比表面积和孔体积用低温 N₂ 吸附法在全自动比表面和孔隙度分析仪 AUTOSORB-1 系列 (美国康塔仪器公司) 上测定, 样品先于 300 °C 下抽真空脱气处理 1 h, 以高纯 N₂ 为吸附质(-196 °C)测定催化剂的织构性质。

2 结果与讨论

2.1 催化活性及 Pd 与 MnO_x 的协同作用

图 2 为 O₃ 在 Pd/γ-Al₂O₃、MnO_x/γ-Al₂O₃ 和 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂上的降解。由图得知, O₃ 的起始(12 °C)转化率分别为 28%、60%和 84%, O₃ 完全转化温度分别为 58、32 和 20 °C, 活性顺序为 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃>MnO_x/γ-Al₂O₃>Pd/γ-Al₂O₃。在高空速高相对湿度下, Pd 单独作为活性组分时 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂降解 O₃ 的能力较弱, MnO_x 单独作为活性组分时 MnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂有较好的催化活性。Pd 和 MnO_x 两种活性组分共存时, Pd/MnO_x+Pd/γ-



Reaction conditions: O₃ inlet concentration (0.60±0.02) μL·L⁻¹, GHVS=380 000 h⁻¹, RH=85%~90%

图 2 Pd/γ-Al₂O₃、MnO_x/γ-Al₂O₃ 和 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂对 O₃ 的降解

Fig.2 O₃ conversion as a function of reaction temperature on Pd/γ-Al₂O₃, MnO_x/γ-Al₂O₃ and Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ catalysts

Al₂O₃ 催化剂活性既明显高于 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂, 又高于 MnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂。可以看出, Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂中活性组分 Pd 和 MnO_x 存在协同作用。在高相对湿度下, H₂O 和 O₃ 在催化剂表面竞争吸附, MnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂活性受到抑制。而对于 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂, Pd 一方面作为活性组分, 另一方面作为抗湿剂^[5,7]抑制 H₂O 分子在催化剂表面的吸附, 使 O₃ 与活性位充分接触, 从而使该催化剂在高湿度下具有优异的活性。

图 3 为 Pd/γ-Al₂O₃、MnO_x/γ-Al₂O₃ 和 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 的 H₂-TPR 图。由图可见, Pd/γ-Al₂O₃ 催化

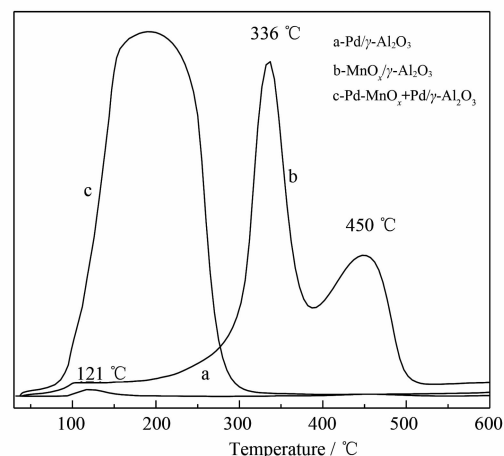
图 3 Pd/γ-Al₂O₃、MnO_x/γ-Al₂O₃ 和 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂 H₂-TPR 图

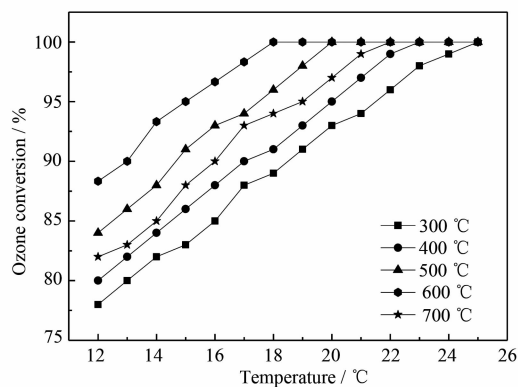
Fig.3 H₂-TPR profiles of Pd/γ-Al₂O₃, MnO_x/γ-Al₂O₃ and Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ catalysts

剂在 121 °C 出现了一个弱还原峰,可归属为 Pd 物种的还原^[10]。MnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂在 336 和 450 °C 有 2 个还原峰,336 °C 的还原峰可归属为 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 还原成 Mn₃O₄,450 °C 的还原峰可归属为 Mn₃O₄ 还原成 MnO^[11]。Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂在 160~230 °C 出现了 1 个宽的还原峰,明显不同于 MnO_x/γ-Al₂O₃ 样品的结果,表明 Pd 的存在显著降低了 MnO_x 的还原温度,Pd-MnO_x 之间存在明显的相互作用。Xie 等^[12] 认为是贵金属 Pd 的氢溢流作用导致了 MnO₂ 的还原温度向低温方向移动。氢溢流现象是吸附于贵金属 Pd 表面的 H₂ 可更快地解离为 H 原子,并扩散到 MnO₂ 表面,增强了 MnO₂ 的还原性。Pd 氢溢流作用解释了贵金属 Pd 与 MnO_x 之间的相互作用。与活性结果相联系,Pd 与 MnO_x 之间的相互作用促进了 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂降解 O₃ 催化活性的提高。

2.2 MnO_x 焙烧温度对催化剂活性的影响

图 4 为不同 MnO_x 焙烧温度下的催化剂降解 O₃ 的活性曲线。实验结果表明,对焙烧温度为 300、400、500、600 及 700 °C 的样品,初始 O₃(12 °C) 转化率分别为 78%、80%、84%、88.3% 和 82%。O₃ 完全转化温度分别为 25、23、20、18 和 22 °C。催化剂的活性随 MnO_x 焙烧温度升高而增加,但过高的焙烧温度(700 °C) 会导致催化剂活性降低,MnO_x 在 600 °C 焙烧的催化剂对 O₃ 的分解活性最好。

Terui 和 Yokota^[6] 制备的催化剂(含 MnO_x 85.6%, Pd 1.7% 和 14.4% Al₂O₃),在 25 °C 相对湿度为 80%,



Reaction conditions: O₃ inlet concentration = 0.60 ± 0.02 μL · L⁻¹, GHSV = 380 000 h⁻¹, RH = 85%~90%

图4 MnO_x 焙烧温度对 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂降解 O₃ 活性的影响

Fig.4 O₃ conversion as a function of reaction temperature on the Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ as MnO_x calcined at different temperatures

空速为 260 000 h⁻¹ 条件下,催化分解 0.5 μL · L⁻¹ 臭氧,转化率仅为 60%~80%。余全伟等^[13] 用焙烧 MnCO₃ 粉末法制得的 Pd-MnO_x/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,在空速为 360 000 h⁻¹ 下催化分解 0.60 μL · L⁻¹ 臭氧,完全转化温度为 30 °C。本文制备的催化剂反应条件(相对湿度 85%~90%,空速 380 000 h⁻¹,臭氧浓度 0.6 μL · L⁻¹ 等)较文献^[6,13] 苛刻,在低温(18 °C)下具有更高的转化率(90%~100%)。表明我们制备的催化剂具有更优异的活性。若将该催化剂涂覆于汽车水箱的波浪型散热片上,当汽车高速运行时,利用水箱表面的废热,在高空速条件下能有效去除地表 O₃,具有较好的应用前景。

2.3 催化剂的 XRD 表征

图 5 为不同 MnO_x 焙烧温度下催化剂的 XRD 图。由图看出,催化剂只有 MnO_x 物相;没有观察到 γ-Al₂O₃ 的衍射峰,也没有观察到 PdO 或含 Pd 物种的衍射峰,表明 Pd 在催化剂表面分散良好,也可能 Pd 含量低(1.6%),晶粒太小未被 XRD 检测出。催化剂中 MnO_x 焙烧温度为 300 °C 时 MnO_x 以 Mn₃O₄ 和 Mn₅O₈ 物相存在,400 °C 焙烧时 MnO_x 为 MnO₂,500、600 和 700 °C 焙烧时 MnO_x 均由 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 组成。当温度从 300 °C 升至 400 °C 时,Mn₃O₄ 和 Mn₅O₈ 在空气气氛中氧化转变成 MnO₂。继续升温至 500 °C 时,部分 MnO₂ 开始还原成 Mn₂O₃^[14],出现 Mn₂O₃ 衍射峰。当升温至 600 °C,MnO₂ 衍射峰变弱,Mn₂O₃ 衍射峰增强,部分 MnO₂ 继续转变成 Mn₂O₃。700 °C 时由于温度升高 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 的晶型更加完整,MnO₂ 和 Mn₂O₃ 衍射峰均变强。Berbenni 等^[15] 研究了

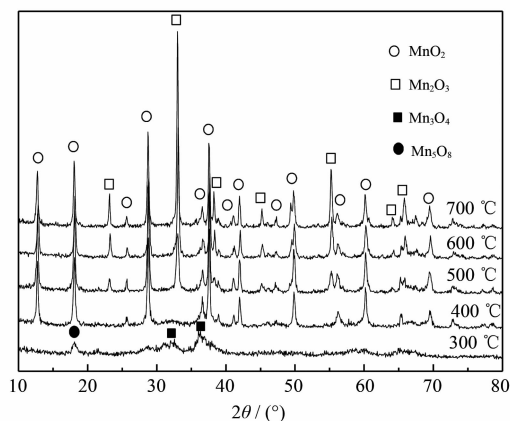


图5 不同 MnO_x 焙烧温度制备的 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ using MnO_x calcined at different temperatures

不同焙烧温度时锰氧化物的相变。250 ℃主要物相为 Mn₃O₄, 并伴随一定量的 MnO₂。480 ℃除 MnO₂ 和 Mn₃O₄ 外, 形成了新物相 Mn₅O₈ (Mn₃O₄+2/5O₂=3/5 Mn₅O₈)。615 ℃ MnO₂/Mn₅O₈ 分解生成 Mn₂O₃。与本文研究的随着焙烧温度升高 MnO_x 物相变化趋势基本一致, 细小的差异是由制备方法不同所致。

结合活性测试数据得出, 400 ℃焙烧的 MnO_x 催化剂活性优于 300 ℃焙烧的催化剂, MnO_x 焙烧温度为 500、600 和 700 ℃时催化剂活性又优于 400 ℃焙烧的样品, 说明单一 MnO₂ 物相构成的催化剂活性优于 Mn₃O₄ 和 Mn₅O₈ 混合物相组成的催化剂, 由 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 混合物相组成的催化剂对 O₃ 的分解能力比单一 MnO₂ 物相好, 即是 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 共存有利于 O₃ 分解。Einaga 等^[16]提出 O₃ 分解机理为: $O_3 + Mn^{n+} \rightarrow O_2^- + Mn^{(n+2)+} + O_2$; $O_3 + O_2^- + Mn^{(n+2)+} \rightarrow O_2^{2-} + Mn^{(n+2)+} + O_2$; $O_2^{2-} + Mn^{(n+2)+} \rightarrow Mn^{n+} + O_2$, 表明活性组分 MnO_x 在 O₃ 分解过程中既参与氧化反应, 又参与还原反应。既含有+4 价的高价锰(MnO₂)又含有+3 价的低价锰(Mn₂O₃)的催化剂具有较好的活性, 这一实验结果进一步证实了该机理的合理性。

2.4 催化剂表面 Mn 的价态及物种分析

由图 6 可知, Mn2p_{3/2} 的 XPS 谱峰较宽且不对称, 表明 Mn 以不同的氧化态存在。据文献^[17-18]报道, Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)的 Mn2p_{3/2} 的电子结合能分别为 640.8、641.8 和 642.6 eV。由 Mn2p_{3/2} 谱图可知, 300 ℃焙烧的催化剂表面 MnO_x 的价态为 Mn²⁺和 Mn⁴⁺。结合 XRD 图分析, 300 ℃焙烧的催化剂中 MnO_x 物相为 Mn₃O₄ 和少量的 Mn₅O₈, 根据文献^[19] Mn₃O₄ 可能由 Mn²⁺和 Mn⁴⁺组成 (2MnO·MnO₂), Mn₅O₈^[20] 可能由 Mn²⁺和 Mn⁴⁺组成 (2MnO·3MnO₂)。300 ℃焙烧的样品 XPS 和 XRD 的结果在物种上是一致的。400 ℃焙烧的催化剂表面 MnO_x 也为 Mn²⁺和 Mn⁴⁺, 但 XRD 检测到的催化剂锰氧化物只有 MnO₂。

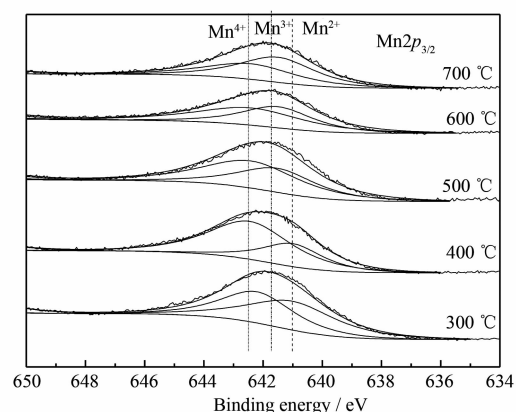


图 6 不同 MnO_x 焙烧温度的 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂 Mn2p_{3/2} XPS 谱图

Fig.6 Mn2p_{3/2} spectra of the Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ catalysts using MnO_x calcined at different temperatures

可能是 MnO 以非晶态形式存在, Mn²⁺主要存在于催化剂表面, 而 Mn⁴⁺分布在催化剂表面和体相。500、600 和 700 ℃焙烧的催化剂表面 MnO_x 为 Mn³⁺和 Mn⁴⁺, XRD 检测的物相也是 MnO₂ 和 Mn₂O₃。

不同 MnO_x 焙烧温度制备的样品表面 Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺物种的相对含量列于表 1 中。从 300 到 400 ℃催化剂表面 Mn²⁺含量下降, Mn⁴⁺含量增加, 即是表面 MnO 部分氧化成了 MnO₂。400 至 500 ℃, MnO 完全氧化生成了 MnO₂, 同时部分 MnO₂ 分解生成了 Mn₂O₃, 因此, 500 ℃焙烧的催化剂表面为 MnO₂ 和 Mn₂O₃。600 ℃焙烧时 MnO₂ 继续分解成 Mn₂O₃^[11], 导致 600 ℃焙烧的样品表面 MnO₂ 含量减少, Mn₂O₃ 含量增加。700 ℃时样品表面部分 MnO₂ 继续分解生成 Mn₂O₃, 以致表面 Mn⁴⁺含量进一步降低, 同时由于温度升高体相中 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 晶型更加完整, 故 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 衍射峰均变尖锐。

图 7 为催化剂 O1s 的 XPS 谱图。由谱图可知, 催化剂表面存在 3 类氧物种: 低结合能 (O₁:529.7~

表 1 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的 Mn2p_{3/2} 的价态和含量

Table 1 XPS results of Mn2p_{3/2} for the Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ catalysts

MnO _x Calcination Temp. / ℃	Mn2p _{3/2}					
	Mn ²⁺		Mn ³⁺		Mn ⁴⁺	
	Peak Position / eV	at / %	Peak Position / eV	at / %	Peak Position / eV	at / %
300	641	52	—	—	642.2	48
400	641	30	—	—	642.4	70
500	—	—	641.5	42	642.4	58
600	—	—	641.5	45	642.4	55
700	—	—	641.5	57	642.4	43

530.1 eV) 的谱峰归属为金属氧化物中的晶格氧 (O^{2-}), 中间结合能 (O_{II} : 531.0~531.6 eV) 的谱峰归属为表面吸附氧 (O_2^-/O^-)、羟基和氧空位, 高结合能 (O_{III} : 533.0 eV) 的谱峰归属为化学吸附水中的氧^[17,21]。三类氧物种的相对含量分别列于表 2。由表 2 可看出, 600 °C 焙烧的 MnO_x 催化剂表面吸附氧 (O_2^-/O^-)、羟基氧及氧空位最多, 其次为 500 °C 焙烧样品, 再次是 700 °C 焙烧样品, 然后分别是 400 和 300 °C 焙烧样品。在 O_3 的分解过程中, O_3 首先与表面羟基作用形成氢键^[22], 然后在 Lewis 酸位上发生解离吸附形成活性氧物种 O_2^- 、 O^- 及 O_2^{2-} ^[11,22-23]。 O_3 的分解在室温 (12~25 °C) 进行, 结合催化剂活性和 O_3 分解机理分析, 表面吸附氧 (O_2^-/O^-)、羟基氧和氧空位在 O_3 分解中起活性氧的作用。催化剂的活性与表面活性氧物种的含量一致。即表面活性氧物种是导致不同 MnO_x 焙烧

温度的催化剂活性差异的一个重要因素。

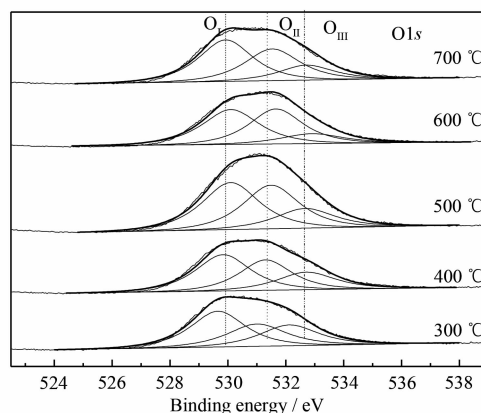


图 7 不同 MnO_x 焙烧温度的 $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂 O 1s XPS 谱图

Fig.7 O 1s spectra of the $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ catalysts using MnO_x calcined at different temperatures

表 2 $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的 O 1s XPS

Table 2 XPS results for O 1s for the $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ catalysts

MnO _x Calcination Temp. / °C	O 1s					
	O _I		O _{II}		O _{III}	
	Peak position / eV	at / %	Peak position / eV	at / %	Peak position / eV	at / %
300	529.7	43	531	30	532.1	27
400	529.8	43	531.3	35	532.7	22
500	530.1	43	531.5	39	532.7	18
600	530.1	44	531.6	42	532.9	14
700	529.9	47	531.5	36	532.7	17

表 3 不同 MnO_x 焙烧温度制备的 $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂织构性质

Table 3 Textural properties of the $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ catalysts using MnO_x calcined at different temperatures

MnO _x Calcination Temp. / °C	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter / nm
300	132	0.29	8.7
400	96	0.23	9.1
500	78	0.18	9.2
600	67	0.15	9.3
700	52	0.11	9.5

2.5 催化剂的织构性质

由表 3 可见, 随着 MnO_x 焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积、孔容逐渐减小, 平均孔径逐渐增大。原因是随着焙烧温度升高, 样品中的小孔逐渐烧结。结合活性测试 (图 4), 300 和 400 °C 焙烧的催化剂织构性能虽然好, 但活性却较差, 可见催化剂织构性质不是影响活性的主要因素, 物相为主要因素。500 和 600 °C 焙烧的催化剂活性高于 700 °C, 这 3 个样品的物相基本相同, 但各物相的比例存在差异, 而 500 和 600 °C 焙烧的样品比表面积和孔容高于 700 °C 焙

烧的样品。将 $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂活性测试数据与物相、表面性质及织构性质相关联得出, 催化剂的活性主要由活性组分 MnO_x 的物相和表面吸附氧物种的多少决定, 织构性质也有一定的影响。

3 结 论

采用氧化还原法以高锰酸钾和硝酸锰为锰前驱体制备 MnO_x , 胶溶法制备 $\gamma-Al_2O_3$, 分别等体积浸渍 Pd 后机械混合制备出 $Pd/MnO_x+Pd/\gamma-Al_2O_3$ 整体式催化剂。 O_3 降解的结果表明 Pd 和 MnO_x 之间存在明

显协同作用。催化活性主要取决于催化剂中活性组分 MnO_x 的物相及表面吸附氧物种的多少。MnO₂ 和 Mn₂O₃ 共存有利于催化活性的提高。在高相对湿度和高空速条件下, MnO_x 在 600 °C 焙烧制得的 Pd/MnO_x+Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂于 18 °C 就可完全降解地表 O₃, 表现出优异的催化性能, 具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Dhandapani B, Oyama S T. *Appl. Catal. B*, **1997**,**11**(2):129-166
- [2] CHEN Ye-Pu(陈烨璞), JIANG Ai-Li(蒋爱丽), TAN Gui-Xia(谭桂霞), et al. *Industrial Catal. (Gongye Cuihua)*, **2006**,**14**(5):52-55
- [3] FU Jia-Yuan(傅嘉媛), FENG Yi-Jun(冯易君), ZHONG Bing(钟兵), et al. *Sichuan Environ. (Sichuan Huanjing)*, **2001**,**20**(3):10-14
- [4] LI Wei(李伟), SUN De-Zhi(孙德智), LIU Chang-An(刘长安), et al. *J. Harbin Institute Technol. (Harbing Gongye Daxue Xuebao)*, **2004**,**36**(5):624-627
- [5] Wu M C, Kelly N A. *Appl. Catal. B*, **1998**,**18**(1/2):79-91
- [6] Terui S, Yokota Y. *US Patent*, 5187137. 1993-02-16
- [7] Kameya T, Urano K. *J. Environ. Eng.* **2002**,**128**(3):286-292
- [8] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(22/23):2872-2877
- [9] Kitaguchi S, Terui S, et al. *US Patent*, 5296435.1994-03-22
- [10] YAO Yan-Ling(姚艳玲), FANG Rui-Mei(方瑞梅), SHI Zhong-Hua(史忠华), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**(4):589-594
- [11] Rezaei E, Soltan J, Chen N, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**214**:219-228
- [12] Xu G P, Zhu Y X, Ma J, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**,**112**:333-338
- [13] YU Quan-Wei(余全伟), ZHAO Ming(赵明), LIU Zhi-Ming(刘志敏), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(1):1-3
- [14] Fu X B, Feng J Y, Wang H, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**(14):1844-1848
- [15] Berbenni V, Marini A. *Mater. Res. Bull.*, **2003**,**38**(14):1859-1866
- [16] Einaga H, Harada M, Futamura S. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**,**408**(4/5/6):377-380
- [17] Santos V P, Pereira M F R, Órfão J J M, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**99**:353-363
- [18] Wei Y J, Yan L Y, Wang C Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(48):18547-18551
- [19] Ardizzzone S, Bianchi C L, Tirelli D. *Colloids. Surf. A*, **1998**,**134**(3):305-312
- [20] Thota S, Prasad B, Kumar J. *Mater. Sci. Eng. B*, **2010**,**167**(3):153-160
- [21] Chen H Y, Sayari A, Adnot A, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**,**32**:195-204
- [22] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. *Colloid Surface A*, **1995**,**101**(2/3):153-158
- [23] Li W, Oyama T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(35):9047-9052