

$\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂催化燃烧柴油机碳烟的研究

王世丹 朱 艺 张海龙 龚茂初 陈耀强*

(四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室,
四川省环境保护环境催化材料工程技术中心, 成都 610064)

摘要: 采用共沉淀法制备一系列 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Zr}$ 和 Y) 催化剂, 并用低温 N_2 吸附-脱附(BET)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)和氧气程序升温脱附(O_2 -TPD)等手段对催化剂进行了表征, 同时考察了该系列催化剂对柴油车排放碳烟的催化燃烧性能。研究结果表明该系列催化剂均形成了具有立方萤石结构的固溶体。加入 R^{n+} 离子后, 催化剂的抗老化性能有了很大的提高, 其中加入 La 的催化剂具有最好的抗老化性能, 老化后碳烟催化燃烧的 T_m 为 319°C , 适合于柴油车的排气温度, 具有较好的应用前景。

关键字: 固溶体; 催化燃烧; 碳烟; 柴油机

中图分类号: O614.33⁺1; O614.32⁺2; O614.41⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1827-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.234

Catalytic Combustion of Diesel Soot on $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ Catalysts

WANG Shi-Dan ZHU Yi ZHANG Hai-Long GONG Mao-Chu CHEN Yao-Qiang*

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of the Ministry of Education, College of Chemistry,
Sichuan University, Center of Engineering of Environmental Catalytic Material, Chengdu, Sichuan 610064, China)

Abstract: $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Zr}$ and Y) catalysts were prepared by co-precipitation method, the catalysts were characterized by low temperature nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), H_2 -temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) and O_2 -temperature-programmed desorption (O_2 -TPD), the catalytic activities of these catalysts for the catalytic combustion of diesel soot were investigated. The results showed that all the catalysts formed solid solutions with fluorite structure. After the addition of R^{n+} ions, the anti-aging property of the catalysts can be improved significantly, among which the addition of La^{3+} can obtain catalyst with the best thermal stability, and the T_m after aging was 319°C , which was suitable for the exhaust temperature of diesels, thus exhibiting excellent application potential.

Key words: solid solution; catalytic combustion; soot; diesel

0 前 言

柴油机的排放物被公认是对人体健康有害的物质。其中柴油机排放物中危害最大的物质之一是碳烟颗粒物, 它是由小的碳颗粒物和大量的不同碳氢化物及硫酸盐吸附在其表面上组成的^[1]。

目前控制碳烟颗粒物排放的方法有 3 种: 一、燃料的改进或使用新型的替代燃料; 二、柴油车发动机的改进; 三是排放后处理系统。前两种方法只是减少碳烟颗粒物的排放, 而不能彻底解决它的排放问题, 最后一种方法是减少碳烟排放最有效的处理方法^[2]。柴油机固体颗粒物捕集器(DPF)是有效消除碳

收稿日期: 2013-12-30。收修改稿日期: 2014-04-02。

国家自然科学基金资助项目(No.21173153)。

*通讯联系人。E-mail: chenyaoliang@scu.edu.cn; 会员登记号: S06N4556M1006。

烟颗粒物的方法之一。但是收集在 DPF 上的碳烟需要在很高的温度条件下(550~600 °C)才能燃烧,这在实际的柴油车尾气条件下(400 °C 以下)是不能满足的。近来,许多碳烟氧化催化剂(例如:贵金属催化剂^[3]、铈基催化剂^[4-5]等)被研究,并且应用到了 DPF 技术上,这在很大程度上提高了碳烟的氧化效率,降低了碳烟燃烧的温度。因此,DPF 与碳烟催化燃烧催化剂的结合是目前最有效的碳烟消除方法^[6]。

铈基材料在催化剂的应用中具有重要的地位,因为 CeO_2 具有优异的储氧能力和氧化还原性能^[7-10]。同时, MnO_x 氧化物具有强的氧化还原性能,能在较低的温度下氧化碳烟^[11]。为了进一步促进 CeO_2 的碳烟氧化性能,许多研究者研究了 Mn^{n+} 改性的铈基催化剂,结果证明,这两种氧化物的结合表现出了较强的促进作用,有利于碳烟的催化氧化^[12-13]。但是单纯的 CeMnO_x 混合氧化物的热稳定性能差,在高温条件下会发生烧结,严重影响了其储氧能力和氧化还原能力^[14]。因此,对 CeMnO_x 混合氧化物的热稳定性能的改善引起了不少研究者的兴趣。

考虑到铈基催化剂的氧化还原性能和热稳定性能,许多研究者对铈基催化剂进行了改性,并广泛应用于汽油机尾气排放控制的三效催化剂和碳烟催化剂。研究表明,一些稀土元素(如 La^{3+} 、 $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ 等)或过渡金属元素(如 Zr^{4+} 、 Y^{3+} 等)对于铈基催化剂的改性大大改善了 CeO_2 的热稳定性、氧化还原性能和储氧性能^[15-19]。但这些改性离子对于 CeO_2 - MnO_x 混合氧化物的热性能和氧化还原性能的影响很少被研究。为了提高催化剂的抗高温老化性能,本文在 CeO_2 - MnO_x 中加入 R^{n+} 离子,制备了 CeO_2 - MnO_x - RO_y 复合材料催化剂,考察了其催化碳烟燃烧反应性能,并用低温 N_2 吸附-脱附、X 射线衍射(XRD)、氢气-程序升温还原(H_2 -TPR)、氧气-程序升温脱附(O_2 -TPD)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段对复合材料催化剂进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备一系列 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Zr}$ 和 Y) 催化剂,无 R 加入的催化剂为 $\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_x$ (其他催化剂有相同的 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$ 物质的量之比)。加入计量比的硝酸铈和硝酸锰溶液后与硝酸镧或硝酸钇或溶解于浓硝酸中的碳酸氧锆混合配成盐溶液,再加入适量 H_2O_2 后搅拌 0.5 h。以氨水溶液为沉淀剂,采用并流法进行共沉淀,控制 $\text{pH}=9$ 。将沉

淀物洗涤、抽滤、干燥,然后在 600 °C 焙烧 3 h 制得新鲜催化剂。 $\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_x$ 和 $\text{R}=\text{La}, \text{Zr}$ 和 Y 的样品分别标记为 CM, CML, CMZ 和 CMY。将新鲜催化剂在 700 °C 下老化 20 h,得到相应的老化催化剂。新鲜催化剂标记为 F,老化催化剂标记为 A。

1.2 催化剂的表征

XRD 表征采用荷兰 Phillip X'Pert Por MPD 型 X 射线衍射仪测定。激发光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,石墨单色器,闪烁计数器,扫描范围:10°~80°,步长 0.06°。采用 Jade-6X-射线数据处理软件进行数据处理。

XPS 分析在 XSAM 800 型能谱仪(英国, KRATOS Co.)上进行,以 $\text{Al K}\alpha$ 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 $\text{C1s}(284.8\ \text{eV})$ 校准。

比表面积和孔结构的测定在美国康塔公司 QUADRASORB 型比表面测定仪上进行。样品于 300 °C 下抽真空处理 3 h,以高纯 N_2 为吸附质,在 -196 °C 下进行吸附测量。

H_2 -TPR 测定在实验室组装的装置上进行。称取样品 100 mg 置于石英管中。在 N_2 气中升温到 450 °C,并保持在 450 °C 吹扫 45 min,降温到 40 °C,切换成 5% H_2 -95% N_2 的混合气,以 8 °C·min⁻¹ 进行程序升温还原,TCD 检测。

O_2 -TPD 测定测定在实验室组装的装置上进行。将 80 mg 的颗粒样品置于一微型 U 形石英管中,在 Ar 气中升温到 400 °C,并保持在 400 °C 吹扫 1 h,自然降温到 80 °C,切换为吸附气(O_2)吸附 1.5 h,之后切换为 Ar 气吹扫 1 h,然后以 10 °C·min⁻¹ 的升温速度程序脱附,TCD 检测。

1.3 催化剂活性评价

在实验室组装的连续流动固定床石英反应器上进行程序升温氧化(TPO),催化剂与碳烟颗粒的质量比是 10:1,紧密接触(催化剂和碳烟颗粒在研钵中仔细研磨 10 min),用量为 100 mg。虽然松散接触更能反映出在真实的运行条件下催化剂的性能,但在松散接触条件下催化剂对碳烟颗粒的燃烧影响很小,而紧密接触更能反映出不同催化剂的性能差异,因此本文选择了在紧密接触条件下进行研究。选用 Degussa 公司生产的 Printex U 商业炭黑模拟柴油尾气中的碳烟。反应气体组成(体积分数)为 0.1% NO -10% O_2 -89.9% Ar ,流速为 500 mL·min⁻¹。在

200~700 ℃进行程序升温测定,升温速率为 5 ℃·min⁻¹。使用 FGA-4100 型尾气分析仪(佛山佛分环保仪器检测设备制造有限公司)在线检测反应后气体中 CO₂ 和 CO 浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

催化剂的催化性能通常是通过检测碳烟燃烧后 CO₂ 浓度的变化测定的,一般通过 T_i (碳烟燃烧的起燃温度)、 T_m (CO₂ 浓度最大时的温度)、 T_f (碳烟燃尽的温度)和 $\Delta T(T_m-T_i)$ 来判断催化剂的性能好坏。 T_i 越低,碳烟燃烧的起燃温度越低, ΔT 越小,碳烟燃烧的速率越快,催化剂的活性越好。

新鲜催化剂碳烟燃烧后气体中 CO₂ 浓度变化曲线和 T_i 、 T_m 和 T_f 如图 1 和表 1 所示。结果表明,4 个样品的活性是相差不大的,其中 CM 的催化性能最好, T_m 和 T_f 值比加入 La、Zr 和 Y 的样品要低 10 ℃以上,其原因可能是 CM 中的 Ce 和 Mn 含量比添加 La、Zr 和 Y 的样品要多。添加 La、Zr 和 Y 的样品的活性基本相同,只是添加 Y 的样品的 T_f 高 10 ℃左右,新鲜样品活性顺序为 FCM>FCMZ=FCML>

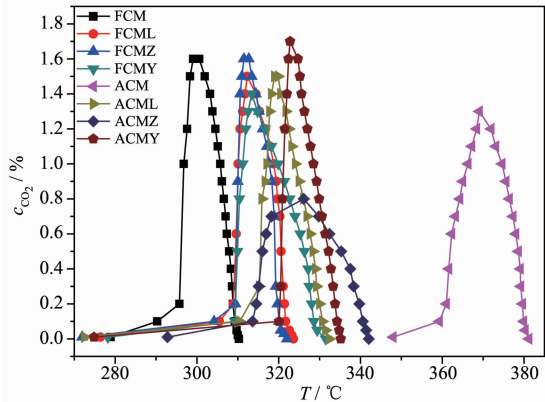


图 1 碳烟在催化剂 Ce_{0.64}Mn_{0.13}R_{0.23}O_x 上燃烧的 TPO 曲线

Fig.1 TPO curve of soot combustion on the Ce_{0.64}Mn_{0.13}R_{0.23}O_x catalysts

表 1 新鲜催化剂和老化催化剂的碳烟氧化活性

Table 1 Soot oxidation activities of the fresh and aged catalysts

Catalysts	Fresh (F) / °C			Aged (A) / °C		
	T_i	T_m	T_f	T_i	T_m	T_f
CM	279	299	310	348	369	381
CML	276	312	324	273	319	332
CMZ	272	312	322	293	326	342
CMY	278	313	332	275	323	335

FCMY。新鲜时所有样品均表现出优异的碳烟燃烧性能。

CM 在老化后的 T_i 、 T_m 和 T_f 值明显增大,与新鲜样品比较,其差值分别为 $\Delta T_i=69$ ℃, $\Delta T_m=70$ ℃和 $\Delta T_f=71$ ℃,表明 CM 老化后 CM 的催化性能明显下降。而 CML、CMZ 和 CMY 老化后的 T_m 分别增加 7、14 和 10 ℃, T_f 分别增加 8、20 和 3 ℃,表明这 3 个样品的抗老化性能明显优于 CM,这说明 La、Zr 和 Y 的加入均能大大提高催化剂的抗老化性能。在这 3 个样品中,老化后的活性顺序为 ACML>ACMY>ACMZ。

从催化剂的活性结果可以看出,所有催化剂老化后的燃尽温度 T_f 都低于 400 ℃,ACML、ACMZ 和 ACMY 的 T_m 都在 340 ℃左右,而柴油车的尾气排气温度在 200~400 ℃范围内,说明该系列催化剂能够在尾气排气温度的范围内实现碳烟的催化氧化净化,可以在被动再生和主动再生(喷油再生)协同的条件下延长主动再生的周期,从而具有良好的应用前景。

2.2 催化剂的晶相结构

图 2 和图 3 为不同催化剂样品老化前后的 XRD 图。由图可以看出,所有的催化剂均形成了与 CeO₂ 立方萤石结构相似的固溶体结构。无论加入何种离子,均没有观察到 MnO_x、ZrO₂、Y₂O₃ 和 La₂O₃ 的氧化物的衍射峰,说明 Mnⁿ⁺、Zr⁴⁺、Y³⁺ 和 La³⁺ 进入了 CeO₂ 的晶格中形成了固溶体,也可能是微小的粒子高度分散在固溶体表面而不能被 XRD 检测出来^[20]。

进一步由图 2 和图 3 可以看出,随着 Rⁿ⁺ 离子的加入,催化剂的衍射峰变宽且强度降低,说明催化剂

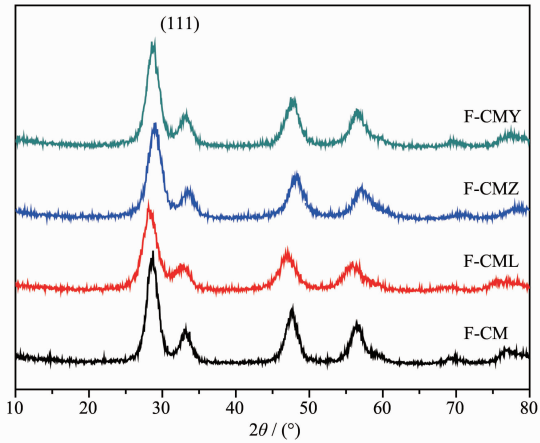
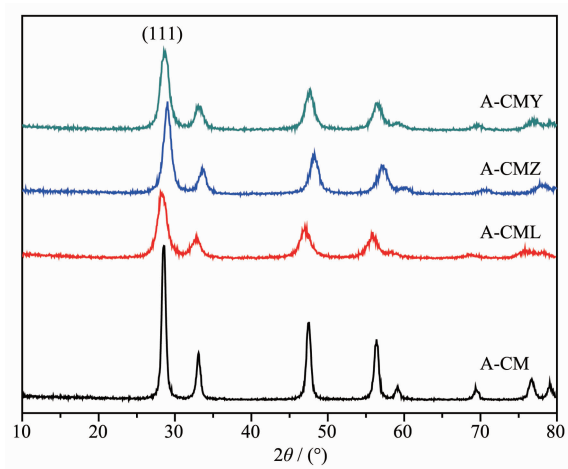


图 2 新鲜 Ce_{0.64}Mn_{0.13}R_{0.23}O_x 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the fresh Ce_{0.64}Mn_{0.13}R_{0.23}O_x catalysts

图 3 老化 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of the aged $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

结晶化程度降低。加入 La^{3+} 离子后,衍射峰位置向低角度移动,这可能是由于 La^{3+} 离子的半径(0.104 nm)大于 Ce^{4+} 离子的半径(0.097 nm);加入 Zr^{4+} 和 Y^{3+} 离子后,衍射峰位置向高角度移动,这可能是由于 Zr^{4+} 离子的半径(0.084 nm)和 Y^{3+} 离子的半径(0.09 nm)小于 Ce^{4+} 离子的半径(0.097 nm),这些结果表明 Mn^{2+} , Zr^{4+} , Y^{3+} 和 La^{3+} 是进入了 CeO_2 的晶格中形成了固溶体。

从图 2 和图 3 比较可以看出,老化后的催化剂的衍射峰变窄了,这说明老化后的催化剂样品由于高温焙烧而晶粒长大。加入 R^{n+} 离子的催化剂老化前后的衍射峰的强度和形状相差不大,而没加 R^{n+} 离子的衍射峰较老化前更为尖锐,表明 R^{n+} 离子的加入稳定了催化剂的晶体结构,阻止了晶粒长大,表现出更好的抗高温催化性能,这与催化剂的活性测试结果一致。

2.3 催化剂的组织性质

新鲜催化剂的比表面积含 Zr^{4+} 样品与 CM 接

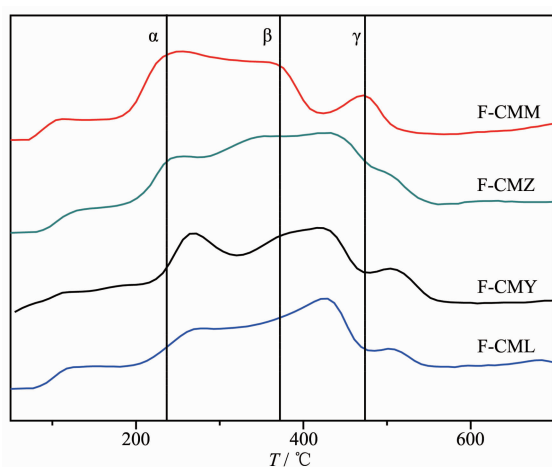
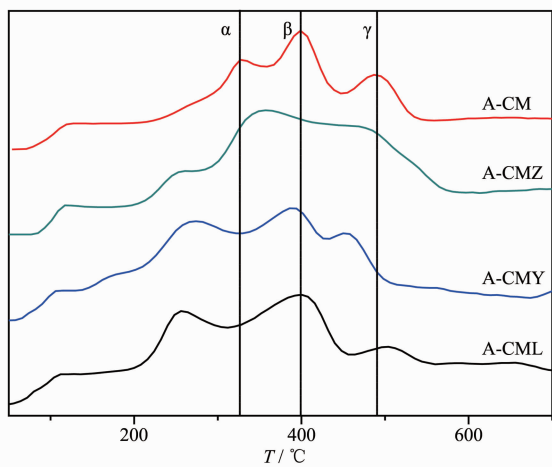
近,含 La 和 Y 样品的比表面积低近 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径各个样品差别不大, XRD 结果表明各样品的晶粒大小差异不是很明显。老化后, CM 的比表面积下降近 80%, 孔径下降 61.9%, 而 XRD 揭示晶粒增加了 2 倍以上。加入 La, Y 和 Zr 的样品的比表面均只下降 50% 左右, 比不添加样品大 1 倍以上, 孔径下降也较小, 晶粒增长最大在 40% 左右, 比不添加样品晶粒小 1 倍, 结果表明 La, Y 和 Zr 的加入均具有阻止晶粒长大, 进而稳定样品的结构的作用。与老化后的活性结果相联系, 添加 La, Y 和 Zr 的样品的活性明显高于未添加样品, 而这 3 个样品的比表面积明显高于未添加样品, 晶粒则明显小于未添加样品, 表明晶粒小, 比表面积大的样品具有更高的碳烟燃烧活性。这一结果表明碳烟燃烧虽然为气-固-固催化反应, 存在碳烟固体反应物与催化剂的接触问题, 但催化剂的比表面积和孔结构仍然对反应活性具有重要的影响。

2.4 催化剂的还原性能

不同催化剂样品老化前后的 H_2 -TPR 谱图如图 4 和图 5 所示。可以看出, 该系列催化剂均有 3 个峰, 分别标记为 α , β , γ 。据文献报道^[21], MnO_x 主要有 2 个还原峰, 分别位于 370 °C 和 470 °C, 分别对应着 MnO_2 或 Mn_2O_3 还原为 Mn_3O_4 和 Mn_3O_4 还原为 MnO 。而 CeO_2 在 500 °C 附近主要为表面 Ce^{4+} 的还原。从图 4 中可以看出, α 峰归属为 MnO_2 还原为 Mn_3O_4 , β 峰归属为 Mn_3O_4 还原为 MnO , γ 峰归属为表面 Ce^{4+} 的还原。与文献对比, 本文的 α , β , γ 峰均向低温方向移动, 说明复合氧化物中的几种元素发生了相互作用, 使相应的还原峰向低温移动, 增强了样品的还原性能。对于新鲜的样品, CM 的 α 峰温最低、峰面积最大, 由于位于低温区的 α 峰是影响催化剂活性的主要因素, 因此新鲜催化剂 CM 的低温活性最好; 对

表 2 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的组织性质Table 2 Textural properties of $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

Samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Loss of surface area	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Loss of pore volume	$D(111) / \text{nm}$	Increase of pore diameter
F-CM	102.2		0.21		5.3	
F-CML	86.8		0.24		4.6	
F-CMY	84.8		0.22		4.9	
F-CMZ	105.1		0.23		4.7	
A-CM	21.2	79%	0.08	61.9%	12.9	143%
A-CML	45.3	48%	0.18	25%	5.9	28%
A-CMY	41.3	51%	0.13	40.9%	6.9	41%
A-CMZ	47.8	55%	0.19	17.4%	6.8	45%

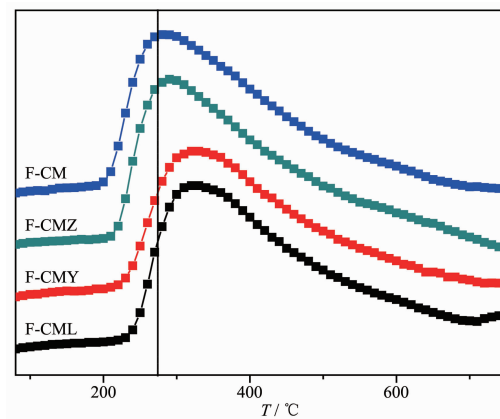
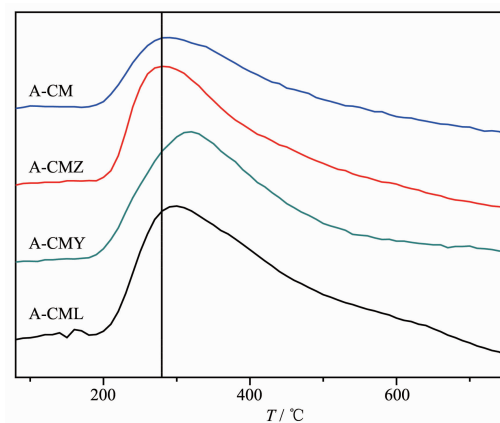
图 4 新鲜 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Fig.4 H_2 -TPR profiles of the fresh $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts图 5 老化 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Fig.5 H_2 -TPR profiles of the aged $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

于分别添加 La, Zr 和 Y 的样品还原峰轻微向高温移动, 与后 3 个样品的新鲜活性比 CM 稍低相一致。样品老化后, CM 的还原峰向大幅度向高温位移, 与后 3 个样品的 β 峰的峰温相近, 还原性能明显下降, 与 CM 样品老化后晶粒明显长大, 比表面积大幅度降低, 活性显著下降的结果相一致。后 3 个样品的还原峰只是轻微的移向高温, 变化很小, 还原性能无明显下降, 表明 La, Zr 和 Y 的添加, 能有效的改善样品老化后的还原性能, 同时与后 3 个样品老化后, 晶粒长大不明显, 比表面积降低幅度较小, 活性轻微下降的结果相一致。

2.5 催化剂的吸附氧性能

图 6 和 7 为新鲜催化剂与老化催化剂的 O_2 -TPD 图。由图可以看出, 对于新鲜的催化剂, O_2 脱附

峰面积差不多(表 3), CM 和 CMZ 的氧脱附峰的峰温在 280 °C 左右, CML 和 CMY 的氧脱附峰的峰温在 320 °C 左右, 表明 Zr 的加入使样品仍保持和 CM 差不多的氧吸附性能, 而 La 和 Y 的加入则使氧脱附峰移向高温, 增强了氧的吸附能力。对于新鲜样品, 各样品的氧脱附峰面积相近, XRD 表明晶粒大小相近, 织构性能和还原性能相近, 因而在催化活性方面相差不大。对于老化样品, CM 和 CMZ 的氧脱附峰

图 6 新鲜 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图Fig.6 O_2 -TPD profiles of the fresh $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts图 7 老化 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图Fig.7 O_2 -TPD profiles of the aged $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts表 3 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂老化前后的氧脱附峰面积Table 3 Area of the O_2 -desorption peak of $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts before and after aging

Samples	Fresh	Aged
CM	2 256	675
CMZ	2 505	1 154
CMY	2 228	1 316
CML	2 453	1 404

的峰温保持不变,但 CM 的峰面积降到新鲜峰面积的三分之一左右,CMY 的氧脱附峰的峰温保持不变,而 CML 的氧脱附峰的峰温向低温位移到 290 ℃ 左右,加入 La,Zr 和 Y 样品的氧脱附峰的峰面积下降近一半,但比 CM 高 1 倍左右,表明这 3 个样品老化后具有比 CM 高 1 倍的氧吸附量。与 XRD,织构,还原性能和活性结果相联系表明,CM 样品老化后的晶粒长大,导致比表面积和孔容减小,还原性能下降和氧吸附量下降,从而导致活性下降,而 La,Zr 和 Y 的添加能有效的阻止样品的晶粒长大,进而阻止织构性能,还原性能和氧吸附量的降低,从而使这 3 个样品老化后仍保持较高的活性。

2.6 催化剂的 X 射线光电子能谱的分析

为了得到表面元素分布和表面化学组成的信息,从而探究其对催化活性的影响,我们做了 XPS 实验。图 8 和图 9 分别为新鲜催化剂和老化催化剂的 XPS 光电子能谱。一般而言,Ce3d 的 XPS 峰包括 6 个 Ce^{4+} 的特征峰和 2 个 Ce^{3+} 的特征峰^[22-23],由图可见,Ce3d_{5/2} 的特征峰标记为 v,Ce3d_{3/2} 的特征峰标记为 u。对于 Ce^{4+} ,Ce3d_{5/2} 的特征峰为 v、v'和 v'',Ce3d_{3/2} 的特征峰为 u、u'和 u'';对于 Ce^{3+} ,Ce3d_{5/2} 和 Ce3d_{3/2} 的特征峰分别为 v'和 u'。研究者已证明,纯的 CeO_2 的结合能为 882.5 eV^[24]。而从表 4 可以看出,Mn 的加入使 Ce3d 的结合能发生了一定的变化,这表明 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 混合氧化物较强的相互作用。对于新鲜和老化的催化剂,高温热处理并没有引起明显的 Ce3d 结合能的变化,但 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 结合能的变化较为明显,说明催化剂活性的变化可能受表面 Mn 物种的影响较大,从而影响 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 混合氧化物的相互作用。

表 5 列出了新鲜催化剂和老化催化剂的表面化

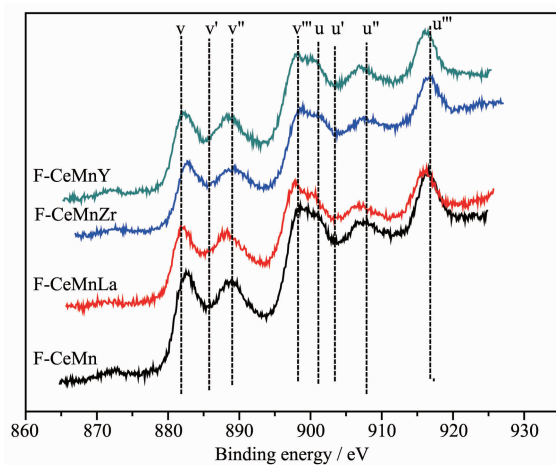


图 8 新鲜 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂 Ce3d 的 XPS 光电子能谱

Fig.8 Ce3d XPS spectra of the fresh $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

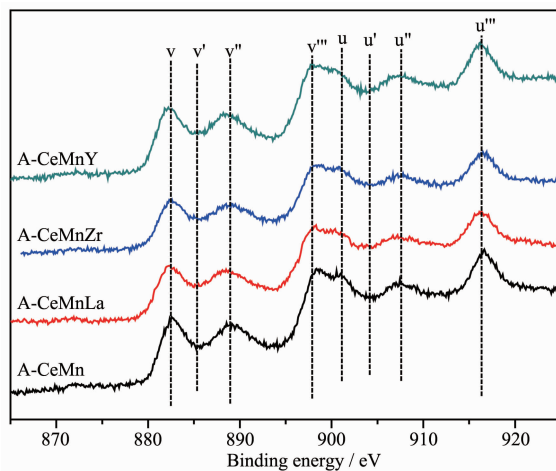


图 9 老化 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂 Ce3d 的 XPS 光电子能谱

Fig.9 Ce3d XPS spectra of the aged $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

表 4 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的 Ce3d 和 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 数据
Table 4 Ce3d and $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS data for the $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

Sample	Ce3d / eV		$\text{Mn}2p_{3/2}$ / eV	
	Ce3d _{5/2}	Ce3d _{3/2}	Mn^{4+}	Mn^{3+}
F-CM	882.7	916.5	642.8	641.2
F-CML	882.1	916.0	643.0	641.2
F-CMZ	882.8	916.6	642.9	641.3
F-CMY	882.3	916.2	642.9	641.2
A-CM	882.8	916.6	643.5	641.6
A-CML	882.4	916.2	643.0	641.5
A-CMZ	882.6	916.5	643.3	641.4
A-CMY	882.4	916.2	643.6	641.6

表 5 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂的表面化学组成
Table 5 Surface chemical compositions of the $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ catalysts

Sample	$\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+}) / \text{At}\%$	$u'''/\text{Ce}3d / \text{At}\%$	$\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce}+\text{X})$ atomic ratio	
			XPS	Theoretical value
F-CM	68.8	17.3	0.31	0.2
F-CML	67.8	14.9	0.17	0.13
F-CMZ	68.3	18.9	0.26	0.13
F-CMY	61.2	17.1	0.14	0.13
A-CM	60.1	16.5	0.26	0.2
A-CML	71.9	16.2	0.17	0.13
A-CMZ	62.5	17.2	0.19	0.13
A-CMY	72.6	16.4	0.16	0.13

学组成。从表中可以看出,经老化后,对于未改性的催化剂 CM, Mn^{3+} 物种的含量明显下降,而 La/Y 改性的催化剂, Mn^{3+} 物种的含量明显增加,虽然 Zr 改性的催化剂的 Mn^{3+} 含量有所下降,但比 CM 的 Mn^{3+} 含量多。而对于 Ce 物种而言,老化后,只有 La 改性的催化剂的 Ce 物种量有所增加,而其它的有所下降。前面已证明,La 改性的催化剂老化后表现出最好的活性,这说明,催化剂表面 Mn 物种和 Ce 物种的同时增加有利于提高两者表面的相互作用,从而提高了活性。从 Mn 的原子比例来看,La 改性的催化剂在老化前后并没有发生变化,这或许与其较强的热老化性能有关。总之,XPS 结果表明,催化剂的碳烟氧化活性与表面 Mn 物种的组成有较大关系。

3 结 论

采用共沉淀法制备的 $\text{Ce}_{0.64}\text{Mn}_{0.13}\text{R}_{0.23}\text{O}_x$ 系列催化剂具有较好的碳烟颗粒催化氧化活性。加入 La, Zr 和 Y 的催化剂能有效阻止老化过程中的晶粒长大,织构性能,还原性能和氧吸附性能的下降,使催化剂保持高活性。在制备的系列催化剂中,含 La 催化剂具有最佳的还原性能和氧吸附能力,使老化后碳烟颗粒的 T_m 为 319 $^{\circ}\text{C}$,表现出最好的抗老化催化活性。

参考文献:

- [1] Zhu L, Yu J J, Wang X Z, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **140**:205-210
- [2] LIU Jian(刘坚), ZHAO Zhen(赵震), XU Chun-Ming(徐春明). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2004**,**25**:673-680
- [3] Oi-Uchisawa J, Obuchi A, Enomoto R, et al. *Appl. Catal. B*, **2000**,**26**:17-24
- [4] Muroyama H, Hano S, Matsui T, et al. *Catal. Today*, **2010**, **153**:133-135
- [5] ZHU Chang-Quan(朱昌权), LIANG Hong(梁红), LI Shu-Hua(李树华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**:1093-1100
- [6] Wu X D, Zhou Z, Weng D, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**11**(8):749-752
- [7] Qu Z P, Yu F L, Zhang X D, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**229**: 522-532
- [8] Kang Y, Sun M, Li A. *Catal. Lett.*, **2012**,**142**:1498-1504
- [9] Han J, Kim H J, Yoon S, et al. *Catal. A: Chem.*, **2011**,**335**: 82-88
- [10] Wong K, Zeng Q H, Yu A B, *Chem. Eng. J.*, **2011**,**174**:408-412
- [11] Wu X D, Liu S, Weng D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**187**: 283-290
- [12] ZHU Yi(朱艺). *Thesis for the Doctorate of Sichuan University* (四川大学博士论文). **2013**.
- [13] Liu G, Yue R L, Jia Y, et al. *Particuology*, **2013**,**11**:454-459
- [14] Tang X F, Li Y G, Huang X M, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**, **62**:265-273
- [15] Atribak I, Bueno-Lopez A, Garcia-Garcia A. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**:250-255
- [16] Atribak I, Bueno-Lopez A, Garcia-Garcia A J. *J. Catal.*, **2008**,**259**:123-132
- [17] Fang P, Lu J Q, Xiao X Y, et al. *J. Rare Earths*, **2008**,**26**: 250-253
- [18] Atribak I, Azambre B, Lopez A B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**92**:126-137
- [19] Bueno-Lopez A, Krishna K, Makkee M, et al. *J. Catal.*, **2005**,**230**:237-248
- [20] Wang J, Wen J, Shen M Q. *J. Phys. Chem.*, **2008**,**112**:5113-5122
- [21] Chen H, Sayari A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**32**(3):195-204
- [22] Wu X D, Xu L H, Weng D. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**,**221**(1-4): 375-383
- [23] Larsson P O, Andersson A. *J. Catal.*, **1998**,**179**(1):72-89
- [24] Zhang G J, Shen Z R, Liu M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(51):25782-25790