

金属离子水热法掺杂 δ - MnO_2 及其催化氧化氯苯性能

罗邯予 胡立扬 王恺莹 陈远庭 张婷婷*

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用水热法制备出不同金属离子 M^{n+} ($\text{M}^{n+}=\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$) 掺杂的 δ - MnO_2 催化剂, 简称 MMn, 用于氯苯催化氧化。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、氮气吸附-脱附、X 射线光电子能谱(XPS)、程序升温还原(H_2 -TPR)等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 相同反应条件下, 对氯苯的催化效率比较结果为: $\text{AlMn} > \text{FeMn} > \text{CeMn} > \text{CuMn} > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \text{CoMn}$ 。Al 改性 δ - MnO_2 催化剂较高的比表面积, 较低的可还原温度和较多的表面活性氧 O_{sur} 是具有较高催化活性的重要因素。

关键词: 催化; 金属; 氧化物; 分解; 掺杂; 氯苯

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)03-0413-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.051

Preparation by Hydrothermal Method and Property of Catalytic Oxidation of Gaseous Chlorobenzene for Metal Ion Doped MnO_2

LUO Han-Yu HU Li-Yang WANG Kai-Ying CHEN Yuan-Ting ZHANG Ting-Ting*

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The δ - MnO_2 catalysts doped with different metal ions M^{n+} ($\text{M}^{n+}=\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$) were prepared by hydrothermal method, which was referred to as MMn for catalytic oxidation of chlorobenzene. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N_2 absorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). The results showed that the catalytic efficiency of chlorobenzene under the same reaction conditions was: $\text{AlMn} > \text{FeMn} > \text{CeMn} > \text{CuMn} > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \text{CoMn}$. The higher specific surface area, the lower reducible temperature and more surface active oxygen O_{sur} of Al-doped δ - MnO_2 catalyst are important factors for higher catalytic activity.

Keywords: catalysis; metals; oxides; decomposition; dope; chlorobenzene

0 引 言

冶金、化工和垃圾焚烧等工业过程排放的废气中含有大量的氯代有机污染物, 如氯苯、二噁英、多氯联苯等, 这些含氯挥发性有机物(CVOCs)具有持久性, 可破坏臭氧层, 是雾霾和光化学烟雾生成的诱因之一, 并且可在人体内长时间停留积累, 严重

威胁人类身体健康^[1-2]。联合国环境规划署发布的斯德哥尔摩公约中有 12 种含氯有机化合物被列为持久性有机污染物^[3]。因此, 含氯挥发性有机物的控制排放已经引起各界的广泛关注, 废气中 CVOCs 的降解技术已成为环境污染治理的焦点问题之一。

催化燃烧可以将难降解的 CVOCs 选择性氧化为 CO_2 、 HCl 和 H_2O , 具有催化效率高、节能环保、无

收稿日期: 2018-08-31。收修改稿日期: 2018-11-30。

国家自然科学基金(No.21207003)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhangtt@mail.buct.edu.cn

二次污染等特点^[4],是目前国内外最广泛使用的技术之一。催化燃烧技术的核心是催化剂的选择,要求所选用的催化剂具有价格低廉、催化效率高、热稳定性好等特点,处理 CVOCs 还须具有高的抗氯中毒能力。Mn 作为可媲美贵金属催化活性的过渡金属^[5-6],是应用最广泛的 CVOCs 催化燃烧处理催化剂,其中 $\delta\text{-MnO}_2$ 因其特殊的层状结构和较大的比表面积,广泛应用于工业合成和污染治理领域。催化剂中掺杂少量其他元素,可以改变催化剂的物理化学性质,研究表明, MnO_2 中掺杂少量其他金属(Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+}),可以制备出不同晶型与形貌的材料,改变 MnO_2 的物理化学性质,提升催化剂的催化活性和抗中毒能力^[7-10]。然而文献中将金属离子掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 应用到 CVOCs 的研究较少,尤其是掺杂金属离子价态和半径对 MnO_2 晶型和形貌的影响缺少系统的研究。因此本文系统研究了不同金属离子掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 得到的催化剂的物理化学性质,并研究其催化燃烧降解 CVOCs 的性能及其作用机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

无水乙醇、硝酸、高锰酸钾、九水合硝酸铝、硝酸铁(分析纯,北京化工厂);六水合硝酸钴(分析纯,西陇化工);硝酸铈(分析纯,天津津科精细化工);柠檬酸(分析纯,阿拉丁)。

1.2 催化材料制备

采用水热法制备金属离子掺杂层状锰。按照金属离子与锰离子的物质的量之比 1:2,分别称取一定量硝酸铜、硝酸铝、硝酸钴、硝酸铁和硝酸铈加入到一定量浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾溶液中,混合均匀后再加入 $2\text{ mL } 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液,均匀混合后,依次倒入聚四氟乙烯水热反应釜,温度控制在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 。将釜中得到的产物用去离子水洗涤 3 次后再用无水乙醇洗涤 3 次,再经 $12\text{ h } 80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,得到一系列不同金属离子掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 的催化剂,分别记为 CuMn、AlMn、CoMn、FeMn、CeMn。 $\delta\text{-MnO}_2$ 的制备方法同上,无需添加金属离子。

1.3 催化材料表征

X 射线衍射仪(XRD)采用 Rigaku Ultima IV 型,管电压 40 kV ,管电流 30 mA ,Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$),扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^\circ\sim 60^\circ$,日本 Rigaku 公司生产;比表面和孔隙度分析仪

(BET)使用 Quantachrome NOVA2000e 型,美国康塔仪器公司生产,样品在真空条件 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 2 h ,液氮温度($-196\text{ }^\circ\text{C}$),吸附质为高纯氮;扫描电子显微镜(SEM),HITACHI S-4700,加速电压 $0.5\sim 30\text{ kV}$,二次电子检测器;X 射线光电子能谱仪(XPS)使用 Thermo ESCALAB 250 型,Al 靶 $K\alpha$ 射线,束斑为 150 W 。透射电子显微镜(TEM)使用 JEOL JEM-3010 型,工作电压 300 kV ,样品在无水乙醇中超声 30 min 分散均匀;氢气升温程序还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 采用 PCA-1200 型,北京彼奥德电子技术有限公司生产,称取 100 mg 催化剂于化学吸附仪的石英管中, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气氛围预处理 1 h ,随后氩气吹扫冷却至室温,切换 H_2 体积分数为 5% 的氩氢混合气体,气体流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,按照 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温程序升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,热导检测器检测。

1.4 催化材料性能测试

催化剂的催化燃烧活性评价在固定床反应器中进行^[11]。选用氯苯作为含氯挥发性有机物的模型化合物,催化剂添加量为 0.2 g ,空速为 $15\text{ }000\text{ h}^{-1}$,模拟富氧环境时, $20\%(V/V)\text{O}_2$,催化燃烧反应温度梯度范围为 $240\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$,出气经六通阀自动进样至气相色谱进行检测,型号为 GC2010plus;日本 SHIMADZU 公司,色谱柱:RTX-5,美国 Agilent 公司生产,进样口温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$;升温程序: $90\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 min ,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,并保温 3 min ,检测器温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$,氢离子火焰检测器。氯苯去除率用 η 计算。

$$\eta=(1-C_t/C_0)\times 100\%$$

其中 C_0 为氯苯初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; C_t 为催化反应温度为 t 时氯苯出口浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性测试

图 1 给出了不同金属离子掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 得到催化剂的氯苯催化燃烧性能。结果显示,在相同反应条件下对氯苯的催化效率由大到小为:AlMn > FeMn > CeMn > CuMn > $\delta\text{-MnO}_2$ > CoMn。

从图 1 可以看出, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 制得催化剂 AlMn 和 FeMn 氧化氯苯的效果最好, Cu^{2+} 和 Co^{2+} 掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 制得催化剂 CuMn 和 CoMn 氧化氯苯的效果较差, Ce^{4+} 掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 制得催化剂 CeMn 在 $240\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化氯苯的效果较好。 Fe^{3+} 改性后制得催化剂的低温活性大大提升,在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时氯苯的

去除率可达 98.7%,比单纯 δ -MnO₂ 对氯苯的去除性能提高了 20.0%;Al³⁺和 Ce⁴⁺改性后制得催化剂在 240 ℃对氯苯的去除性能分别提高了 14.2%和 13.3%。催化材料 FeMn 虽然具有较高的氧化还原能力和低温催化活性,能高效降解氯苯,但是催化燃烧的温度对催化材料的性能影响不大,可能是由于 FeMn 在高温下容易结焦积碳失活。下文将从金属离子掺杂前后催化剂的物理化学性质出发,对金属离子掺杂得到催化剂的性质与活性之间的联系进行深入探讨。

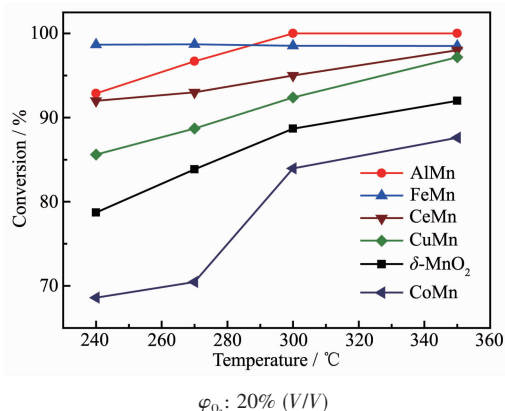


图1 不同离子掺杂改性 δ -MnO₂得到催化剂的氯苯催化燃烧活性

Fig.1 Catalytic performance of δ -MnO₂ catalysts obtained with different doping ions

2.2 金属离子改性 δ -MnO₂制得的催化剂表征

图2为催化剂 CuMn、AlMn、CoMn、FeMn、CeMn、 δ -MnO₂的XRD图。文献表明,采用相同的水热法时,若不加入金属离子进行改性,制备出的是 δ -

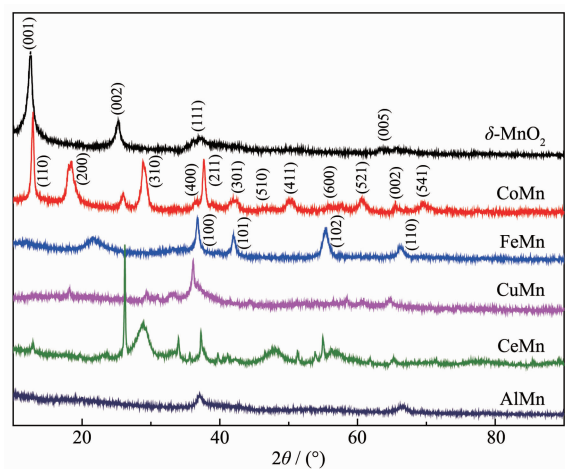


图2 不同离子掺杂改性 δ -MnO₂得到催化剂的XRD图

Fig.2 XRD patterns of δ -MnO₂ catalysts obtained with different doping ions

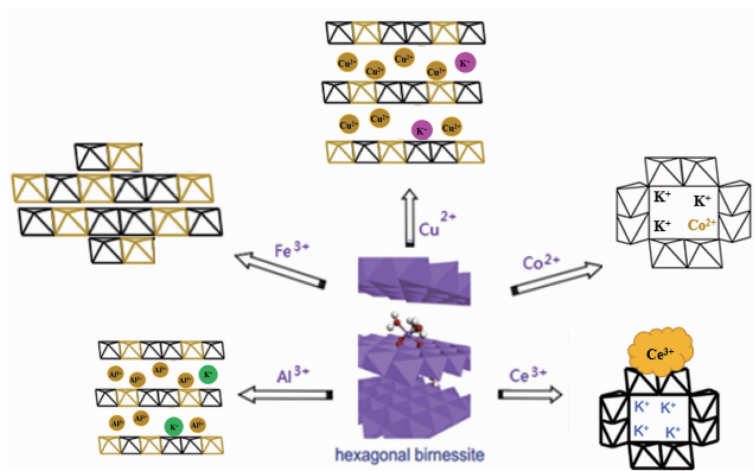
MnO₂,且掺杂金属离子的离子半径和离子价态会改变催化剂的晶型^[9-10]。由图2可知,当水热反应液中加入 Co²⁺后,(110)、(200)、(310)、(211)等晶面特征峰尖锐,结晶度高,但是并未检测到氧化钴的晶相结构。研究发现,Co²⁺可以进入到锰氧化物的结构空缺位^[12]。表1表明 Co²⁺离子半径与 Mn³⁺接近,进一步说明 Co²⁺可能进入到 δ -MnO₂的锰氧八面体[MO₆]内部^[13],但(110)晶面所对应的2倍衍射角发生偏移,可能是由于 Co²⁺离子的加入,导致 δ -MnO₂的锰氧八面体晶型结构轻微扭曲。当水热反应液中加入 Fe³⁺后,(100)、(101)、(102)、(110)等晶面特征峰尖锐,说明催化剂结晶度高,但是并未检测到氧化铁的特征峰,说明 Fe³⁺离子进入到锰氧化物的结构空缺位,能进入到层状锰的空缺位,可能是由于离子大小所决定,而层状锰晶型的变化,则可能是掺杂离子的价态特性及自身性质有关^[14]。

表1 掺杂金属离子半径

Table 1 Radius of doped metal ions

Doped metal ion	Ionic radius / nm
Mn ⁴⁺	0.053
Mn ³⁺	0.062
Al ³⁺	0.053
Co ²⁺	0.065
Fe ³⁺	0.055
Ce ⁴⁺	0.102
Cu ²⁺	0.073

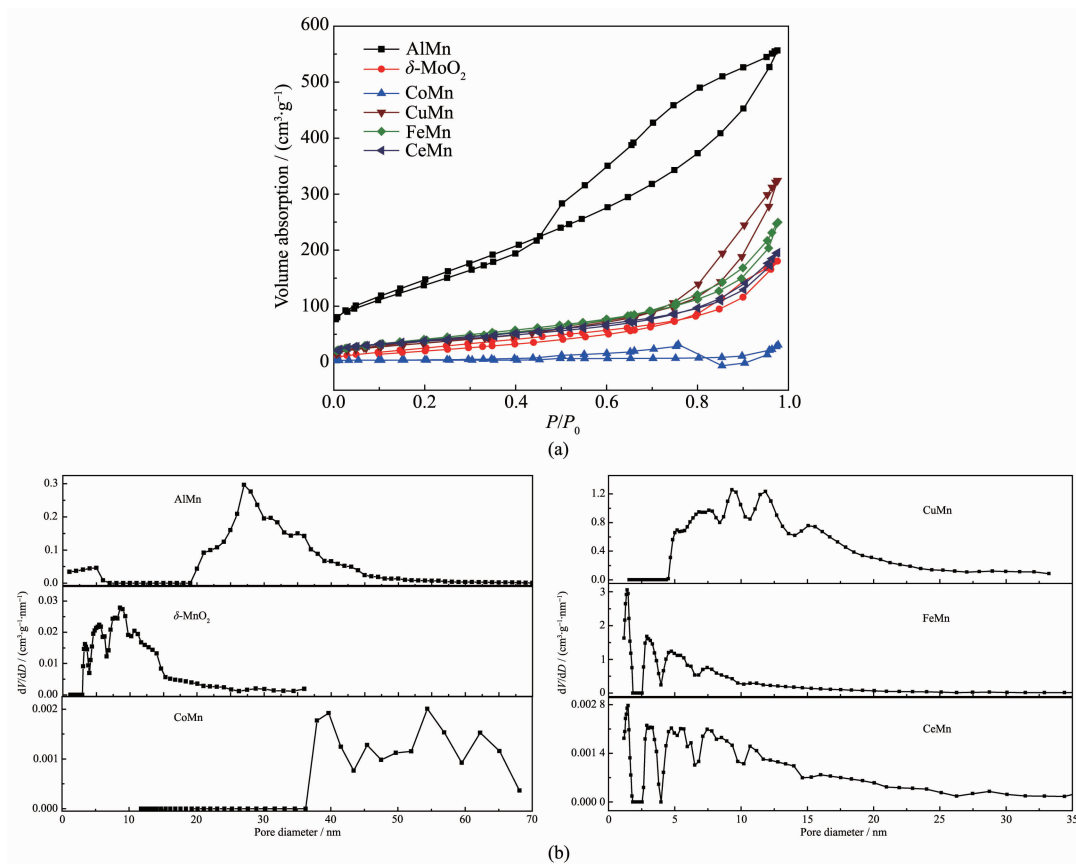
当水热反应液中加入 Ce³⁺离子后,在催化剂 CeMn 的XRD图中检测到 CeO₂和 α -MnO₂的特征峰,在 CeO₂ (111)或者 α -MnO₂ (310)晶格面,对应特征峰 2 θ =29.0°处,发生轻微的变化,同 Chen^[15]所制得的催化材料共沉淀的 3MnO_x-1CeO_y一样,反映了 CeO_x和 MnO_x的强烈相互作用,说明 Ce⁴⁺并未进入锰氧化物的结构空缺位,而是在表面形成颗粒^[16-17]。Ce⁴⁺不能进入锰氧化物的结构空缺位,可能是由于 Ce⁴⁺离子半径较大。而当水热反应液中加入 Al³⁺、Cu²⁺后,由XRD图可以看出,并未检测到 δ -MnO₂ (001)、(002)、(111)和(005)晶面特征峰,说明 CuMn、AlMn并未形成 MnO₂锰氧化物典型晶型,这是由于 Al³⁺、Cu²⁺离子半径较小,大量进入层间,导致层间作用力失衡而脱层^[18-19]。掺杂的离子会因与锰离子的离子大小差异而进入不同的掺杂位点,由表1及XRD的晶相结构分析,可以推测得到不同金属掺杂进入不同位置的示意图,如图3所示。

图 3 金属离子掺杂入 $\delta\text{-MnO}_2$ 位置示意图Fig.3 Schematic diagram of metal ions doping into $\delta\text{-MnO}_2$

2.3 催化材料组织结构分析

图 4(a) 为催化剂 CuMn 、 AlMn 、 CoMn 、 FeMn 、 CeMn 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 N_2 吸附-脱附等温线。由图可知 AlMn 的孔容(V_{pore})最大,在相对压力为 0.5 时,回滞环便出现,说明 AlMn 具有中低孔结构,其他各个催

化剂的回滞环斜率 Q 大小为: $Q_{\text{CuMn}} > Q_{\text{FeMn}} > Q_{\text{CeMn}} > Q_{\delta\text{-MnO}_2} > Q_{\text{CoMn}}$,回滞环斜率越大,说明催化剂孔容越大^[20],能储存更多的气体,而回滞环随相对压力增大而吸附量越大,即吸附曲线斜率越大。催化燃烧降解烟气中含量较低的 VOCs 时,催化剂的孔隙不仅

图 4 不同离子掺杂改性 $\delta\text{-MnO}_2$ 得到催化剂的(a) N_2 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布图Fig.4 (a) N_2 adsorption-desorption isothermal curves and (b) pore size distribution of $\delta\text{-MnO}_2$ catalysts obtained with different doping ions

能吸附富集目标污染物,还可以吸附分子氧储存为 O_{ads} ,在催化燃烧过程,能使更多的 O_{ads} 转化为氧化活性位点^[21],提高催化效率。所以,理论上回滞环越大,催化剂催化效果越优异。

表2列出了催化剂的比表面积与孔结构的数据,可以看出,催化剂AlMn的比表面积(S_{BET})最大($540\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),是 δ -MnO₂的5.4倍,而催化剂CoMn的比表面积最小。金属氧化物催化剂的比表面积一般

小于 $200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[22],本研究制备的催化剂AlMn近似于活性炭的比表面积丰富度,这可能有助于提高催化活性;图4(b)为孔径分布图,由图4和表2可以看出,催化剂AlMn的孔径(D)主要分布在2~6 nm,催化剂CoMn的孔径主要分布在38~65 nm,各催化剂的孔径大小为: $D_{AlMn} \approx D_{\delta\text{-MnO}_2} < D_{FeMn} < D_{CeMn} < D_{CuMn} < D_{CoMn}$,催化剂内部孔道结构越致密,催化剂的活性位点越多,催化活性越佳。

表2 不同金属离子掺杂的 δ -MnO₂的比表面积、孔体积和孔径

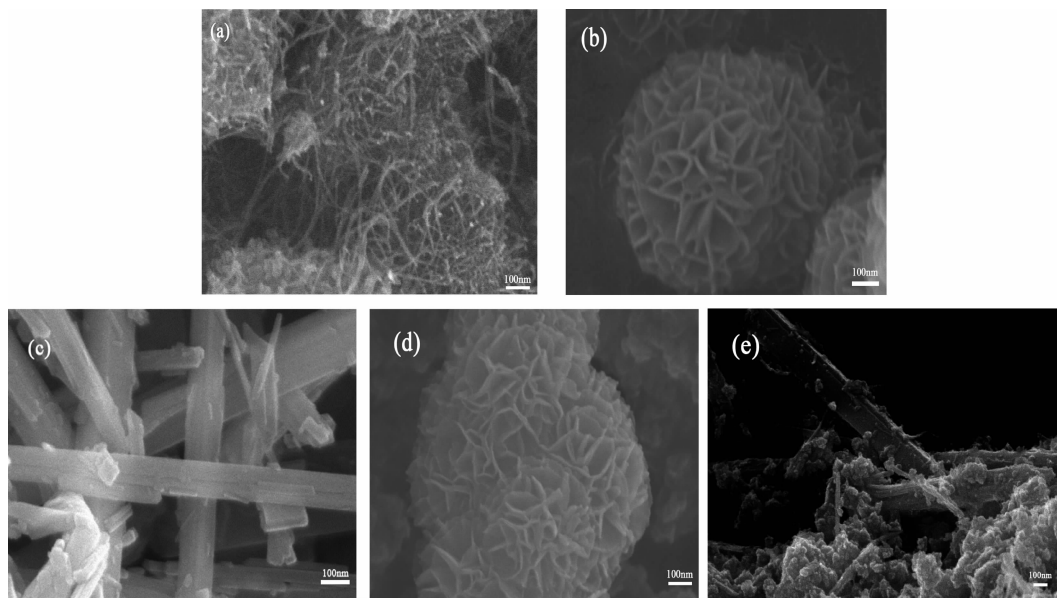
Table 2 Specific surface area, pore volume and pore diameter of δ -MnO₂ catalysts obtained with different doping ions

Sample	$S_{BET} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D / nm
δ -MnO ₂	101	0.26	3.43
AlMn	540	0.75	3.45
CoMn	11	0.05	38.39
CuMn	139	0.49	10.12
CeMn	101	0.28	6.53
FeMn	103	0.49	5.33

2.4 催化材料形貌分析

图5(a~e)是催化剂CuMn、AlMn、CoMn、FeMn、CeMn的SEM图。图5(a)表明CuMn为丝状结构无序堆积而成。掺杂金属离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 后得到的催化剂AlMn、FeMn的形貌均为纳米花球型结构,微球大小约为700 nm。这可能是由于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 均为+3价离子,与 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 价态更为相近,且离子大小也极为近似,所以离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 能伪装成 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 离

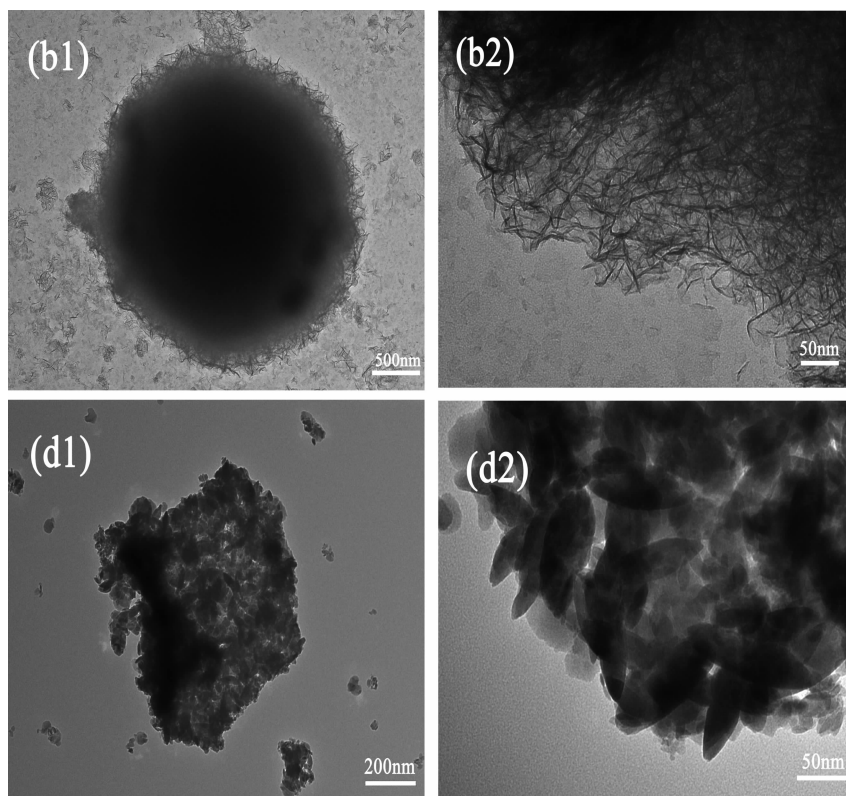
子,进入二氧化锰六面晶体结构,并且不会造成催化剂表面形貌发生变化,仍然保持为纳米花球型。TEM表征(图6)可以看出,二者的花球内部差异较大,催化剂AlMn花球由片层结构堆积而成“绣球型”,催化剂AlMn(图(b1,b2))花球由絮状物质缠绕而成“棉花糖型”,而催化剂FeMn(图(d1,d2))花球则是由颗粒状物质堆积而成“米花糖型”,这说明由于离子种类的不同, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 仍无法完全代替 Mn^{3+} 、



(a) CuMn; (b) AlMn; (c) CoMn; (d) FeMn; (e) CeMn

图5 不同离子掺杂改性 δ -MnO₂得到催化剂的SEM图

Fig.5 SEM images of catalysts obtained with different doping ions



AlMn (b1, b2); FeMn (d1, d2)

图 6 催化剂的 TEM 图

Fig.6 TEM images of catalysts

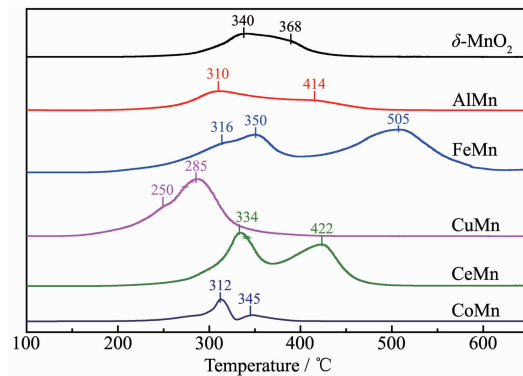
Mn^{4+} 离子形成晶格扭曲的二氧化锰六面晶体结构, 所以造成这种外貌相似但本质不同的“纳米花球型”材料。再结合比表面积可知“棉花糖型”的催化剂 AlMn 比表面积更大。催化剂 CoMn 的形貌为无序排列的柱状结构, 柱子直径约为 100 nm, 但柱子表面有脱落片层和颗粒, 且柱子大小不一, 成型不佳。 Co^{2+} 为+2价, 与 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的价态差异, 会导致二氧化锰形貌发生改变。催化剂 CeMn 则是由无定形的颗粒和柱状结构组成。 Ce^{3+} 也是+3价离子, 但是离子半径较大, 无法成功跻身进入二氧化锰六面晶体结构内部, 所以造成催化剂形貌无法维持纳米花球型。由此可见, 不同的金属离子掺杂的催化剂形貌有较大的变化。纳米花球型结构使 AlMn 和 FeMn 催化活性较高, 而掺杂 Co^{2+} 后成型不佳, 使其催化活性低于改性前的 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

2.5 催化材料氧化还原能力分析

H_2 -TPR 可以预判物质的氧化还原能力, 对研究物质的催化氧化能力分析具有强有力的支撑。层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 的氢气还原峰在 340~370 °C 左右, 可通过掺杂金属离子后氢气还原峰的变化, 推测其催化能力

变化。

图 7 为各金属掺杂层状锰后所得催化剂的 H_2 -TPR 图, 催化剂的还原性能由大到小为: $\text{CuMn} > \text{AlMn} \approx \text{FeMn} \approx \text{CoMn} > \delta\text{-MnO}_2 \approx \text{CeMn}$ 。不同金属掺杂进入 $\delta\text{-MnO}_2$ 为催化剂的氢气还原峰的出现位置带来一定变化, 金属 Al^{3+} 掺杂层状锰后其还原峰出现在 310 和 414 °C, 前者归属于催化剂的 $\text{MnO}_2 \rightarrow$

图 7 不同离子掺杂改性 $\delta\text{-MnO}_2$ 得到催化剂的 H_2 -TPR 图Fig.7 H_2 -TPR diagrams of $\delta\text{-MnO}_2$ catalysts obtained with different doping ions

Mn_2O_3 还原峰,而后者应归属于 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$ 还原峰^[23];金属 Fe^{3+} 掺杂层状锰后其还原峰出现在 316、350 和 505 $^\circ\text{C}$,前 2 个峰应归属 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 还原峰及 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$ 还原峰,而后者应归属于 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ 还原峰,说明掺杂金属铁离子后,锰的氧化还原能力显著增强,且该 TPR 剖面中观察到的另一个重要特征是在尖晶石结构中引入了 3 种还原峰,降低了其温度。这表明 Mn 的存在有利于铁素体的还原,提高了 Fe^{3+} 和 Mn 阳离子对催化剂的氧化能力,这可能归因于 Fe^{3+} 和 Mn 阳离子之间的强相互作用^[24];金属 Cu^{2+} 掺杂层状锰后其还原峰出现在 285 $^\circ\text{C}$,归属于 MnO_2 的还原,可以推测出 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 和

$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ 氧化还原转化能力极强,对比掺杂改性前,峰位产生温度变低了 55 $^\circ\text{C}$,明显提前,其可能原因是 Cu 的掺杂与 Mn 形成了铜锰尖晶石结构,由与 XRD 结果一致^[25];金属 Ce^{4+} 掺杂层状锰后其还原峰出现在 334 和 422 $^\circ\text{C}$,前者应归属于 MnO_2 的还原,而后者应归属于 CeO_2 的还原^[26]。

2.6 催化材料活性物种分析

图 8 分别为催化剂 δ - MnO_2 、AlMn 和 FeMn 和催化降解氯苯前后的 $\text{Mn}2p$ 、 $\text{O}1s$ 的 XPS 图谱,遵循解卷积一般规律,经过分峰拟合处理得到催化剂催化降解氯苯前后表面活性组份的峰面积列于表 3 和表 4。

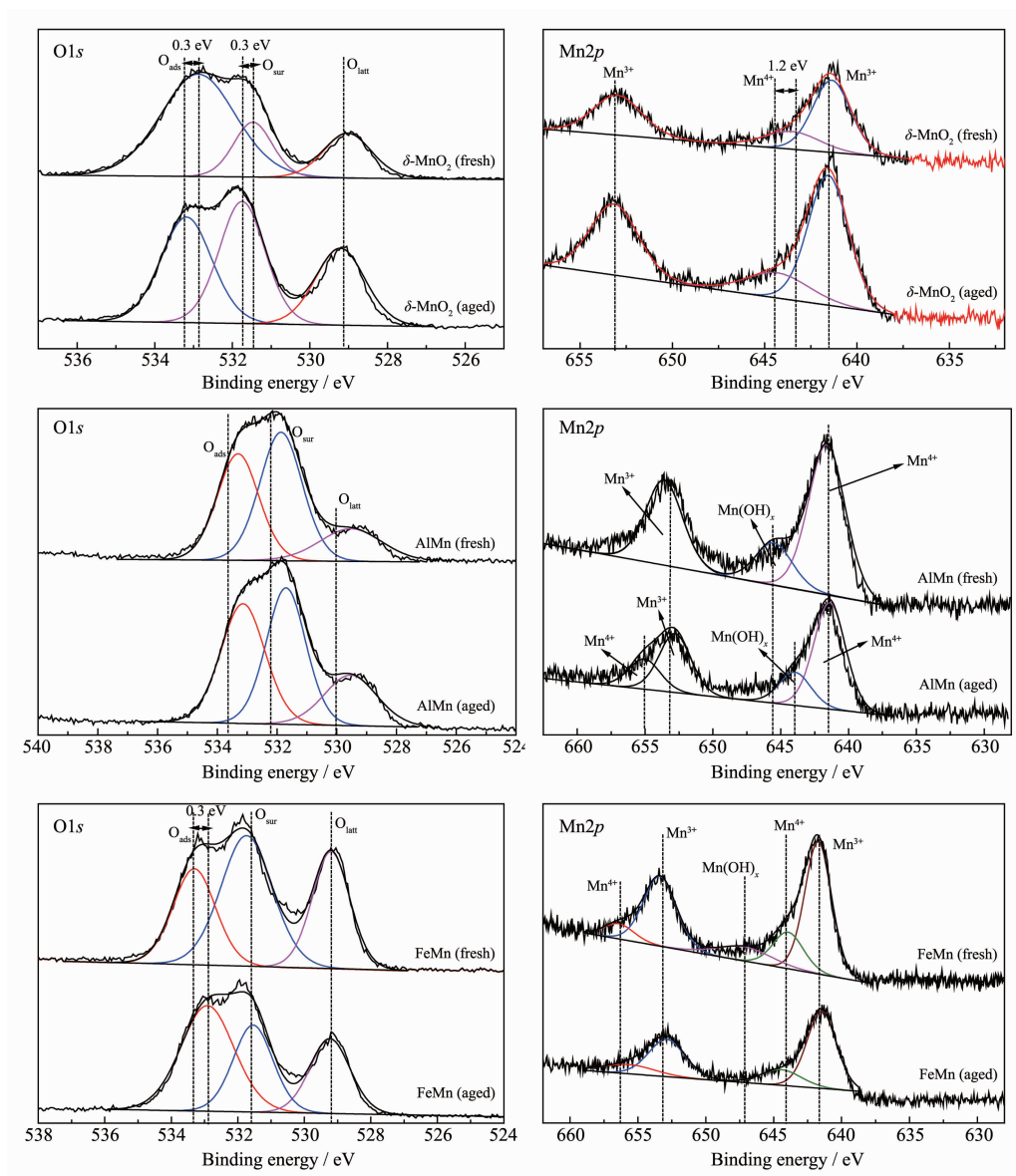


图 8 新鲜与旧催化剂的活性物种的 XPS 对比谱图

Fig.8 Contrast XPS spectra of active components for fresh and aged catalysts

表 3 XPS 表征得到的催化剂反应前后表面活性组份 Mn2p 的结合能位置及元素分析

Table 3 Binding energy position and relative ratio of catalysis (fresh and aged) surface active components Mn2p obtained from XPS characterization

Catalytic materials	Binding energy / eV		Content of Mn ³⁺ in Mn2p / %
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
δ -MnO ₂ (fresh)	641.4/653.0	643.5	82.7
δ -MnO ₂ (aged)	641.6/653.2	644.3	84.4
AlMn (fresh)	641.7/653.1	644.8/655.7	76.9
AlMn (aged)	641.7/653.3	645.3	85.9
FeMn (fresh)	641.8/653.5	644.3/655.8	71.4
FeMn (aged)	641.5/652.9	644.4/655.7	76.6

表 4 XPS 表征得到的催化反应前后表面活性组份 O1s 的结合能位置及元素分析

Table 4 Binding energy position and relative ratio of catalysis (fresh and aged) surface active components O1s obtained from XPS characterization

Catalytic materials	Binding energy / eV			Content of O _{sur} in O1s / %
	O _{sur}	O _{ads}	O _{latt}	
δ -MnO ₂ (fresh)	531.6	533.0	529.0	17.8
δ -MnO ₂ (aged)	531.9	533.3	529.2	37.8
AlMn (fresh)	531.9	533.3	529.5	45.8
AlMn (aged)	531.7	533.1	529.5	40.4
FeMn (fresh)	531.7	533.3	529.2	44.0
FeMn (aged)	531.6	533.0	529.2	31.3

由氯苯催化性能实验可知,相同反应条件下,对氯苯的催化效率为:AlMn>FeMn> δ -MnO₂,结合表 3 可知,3 种催化剂催化降解氯苯之后,Mn³⁺峰面积皆增大,说明催化降解氯苯过程中 Mn⁴⁺转变为 Mn³⁺,而 3 种催化剂中的含氧类活性物种丰富,其中新鲜 δ -MnO₂ 含有 17.8%的 O_{sur}、64.2%的 O_{ads}、17.9%的 O_{latt},新鲜 FeMn 含有 44.0%的 O_{sur}、27.0%的 O_{ads}、28.9%的 O_{latt},新鲜 AlMn 含有 45.8%的 O_{sur}、37.1%的 O_{ads}、17.1%的 O_{latt}。催化剂 AlMn 具有较高的催化降解氯苯的效率可能是由于其含有丰富的 O_{sur},因为 O_{sur} 的氧化能力最佳^[27-28];催化剂使用之后 δ -MnO₂ 的 O_{sur}、O_{latt} 含量增加,O_{ads} 减少,说明 O_{ads} 起主要的活性位点作用;使用之后的 FeMn 催化剂 O_{latt} 含量增加,O_{ads} 含量变化不大,O_{sur} 减少,说明 O_{sur} 起主要的活性位点作用;而使用之后的 AlMn 的 O_{ads}、O_{latt} 含量增加,O_{sur} 减少,说明 O_{sur} 起主要的活性位点作用。O_{sur} 的比例增加有利于氧物种从晶格氧向表面氧转移,有利于氧化还原反应的进行。同时,由图 8 可知,层状锰 δ -MnO₂ 使用之后,Mn⁴⁺的特征峰键能增加 1.2 eV,O_{sur} 的特征峰键能增加 0.3 eV,O_{ads} 的特征峰键能增加 0.3 eV,其键能的增加使得 Mn⁴⁺不易向 Mn³⁺

转化,活性氧化能力减弱。

由此可以推断,AlMn 在较宽温度范围都具有较高催化活性的原因是该催化材料具有最高含量的 O_{sur} 和较低的可还原温度。此外,AlMn 较高的比表面积和孔容可能有效抑制催化剂的中毒。

3 结 论

利用水热法制备出系列不同金属离子掺杂的 δ -MnO₂ 催化剂,获得了不同形貌的催化剂,并考察了其对于氯苯的催化燃烧活性和失活原因。实验发现,掺杂离子的不同会造成 δ -MnO₂ 晶型形貌的变化,这与掺杂金属离子的价态和离子大小有关。AlMn 具有较高的比表面积和“棉花糖”型特殊纳米花球形貌。相同反应条件下,不同金属离子掺杂改性得到催化剂对氯苯的催化效率比较结果为:AlMn $\approx$ FeMn > CeMn > CuMn > δ -MnO₂ > CoMn。N₂ 吸附-脱附结果表明 AlMn 内部孔道结构致密,使催化剂的活性位点增多,催化活性较好。H₂-TPR 结果表明 AlMn 氧化还原性能较为优异。通过对新鲜催化剂和旧催化剂进行 XPS 分析,AlMn 在较宽温度范围都具有较高催化活性的可能原因是该催化材料

具有最高含量的 O_{surO}

参考文献:

- [1] Huang B B, Lei C, Wei C H, et al. *Environ. Int.*, **2014**,**71**(4): 118-138
- [2] Wang D, Chen J J, Peng Y, et al. *Chem. Commun.*, **2018**,**54**(16):2032-2035
- [3] Miranda B, Díaz E, Ordóez S, et al. *Catal. Commun.*, **2006**,**7**(12):945-949
- [4] YU Xu-Xia(于旭霞), FENG Jun-Xiao(冯俊小). *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2016**,**35**(5):1514-1518
- [5] Shan J J, Zhu Y, Zhang S R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**(117):8329-8335
- [6] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**,**47**(11):5882-5887
- [7] Li D Y, Li W H, Deng Y Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, **120**(19):10275-10282
- [8] Umek P, Gloter A, Pregelj M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(33):14798-14803
- [9] Yu P, Zhang X, Wang D L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**9**(1):528-533
- [10] Yin H, Liu Y, Koopal L K, et al. *Chem. Geol.*, **2015**,**410**:12-20
- [11] LI Yue(李悦), ZHANG Ting-Ting(张婷婷), WANG Juan(王娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2016**,**32**(8):2084-2092
- [12] Yang Y, Huang J, Wang S W, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**, **142-143**(5):568-578
- [13] Li D Y, Wu X F, Chen Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(21):11040-11046
- [14] Özçelik Z, Soylu G S P, Ismail Boz. *Chem. Eng. J.*, **2009**, **155**(1):94-100
- [15] Chen J, Chen X, Chen X, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**224**: 825-835
- [16] Simanova A A, Pena J. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**,**49**(18): 10867-10876
- [17] Liu P, He H P, Wei G L, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**182**(31):476-484
- [18] Zhao H, Zhou X X, Pan L Y, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(33): 20451-20459
- [19] Hu F Y, Chen J J, Zhao S, et al. *Appl. Catal. A*, **2017**,**560**: 57-67
- [20] Cao S, Shi M P, Wang H Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **290**:147-153
- [21] Cao S, Wang H Q, Yu F X, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**463**:233-241
- [22] Wu M, Wang X Y, Dai Q G, et al. *Catal. Commun.*, **2010**, **11**(12):1022-1025
- [23] Zhao W, Cheng J, Wang L N, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, **127**(43):246-254
- [24] Li W B, Zhuang M, Wang J X. *Catal. Today*, **2008**,**137**(2): 340-344
- [25] Jia J B, Zhang P Y, Chen L. *Appl. Catal. B*, **2016**,**189**:210-218
- [26] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. *J. Catal.*, **2007**,**251**(1):7-20
- [27] Shi C, Wang Y, Zhu A M, et al. *Catal. Commun.*, **2012**,**28**(28):18-22
- [28] Santos V P, Pereira M F R, Órfão J J M, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**99**(1):353-363