# 三维 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>异质材料的制备、表征及其催化性能

刘恒发 谢 钰 刘 琪 程 高 孙 明\* 余 林 (广东工业大学轻工化工学院,广东省教育厅清洁化学技术重点实验室,

广州市清洁交通能源化学重点实验室,广州 510006)

**摘要:**以α-MnO<sub>2</sub>纳米线为基底,原位生长ZIF-67,再经焙烧转化为三维α-MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>异质材料,并用于甲苯的催化燃烧反应。 结果表明:粒径大小约为12 nm的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒均匀生长在MnO<sub>2</sub>纳米线外表面,形成异质界面。该复合材料的低温可还原 性能更佳,具有更多的表面活性氧物种。相比于α-MnO<sub>2</sub>纳米线,α-MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表现出更佳的甲苯催化燃烧性能:起燃温度(转 化率10%)*T*<sub>10</sub>为202 ℃,完全燃烧温度(转化率90%)*T*<sub>90</sub>为235 ℃。

关键词:二氧化锰;分级结构;可控合成;催化燃烧
中图分类号:0643.36
文献标识码:A
文章编号:1001-4861(2021)01-0054-08
DOI:10.11862/CJIC.2021.003

## Preparation, Characterization and Catalytic Activity of 3D Heterogeneous α-MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Material

LIU Heng-Fa XIE Yu LIU Qi CHENG Gao SUN Ming\* YU Lin

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Key Laboratory of Clean Chemistry Technology of Guangdong Regular Higher Education, Guangzhou Key Laboratory of Clean Transportation Energy Chemistry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires were used as the substrates for the *in-situ* growth of ZIF-67, and then converted into 3D  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterogeneous material by calcination, and its catalytic combustion of toluene performance was studied. The results show that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a particle size of about 12 nm grew uniformly on the outer surface of MnO<sub>2</sub> nanowires, forming a heterogeneous interface. The composite material has better low-temperature reducibility and possesses more surface-active oxygen species. Compared with  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exhibited more excellent toluene catalytic combustion performance with an ignition temperature (10% conversion)  $T_{10}$  of 202 °C and a complete combustion temperature (90% conversion)  $T_{90}$  of 235 °C.

Keywords: manganese oxide; heterogeneous structure; controlling synthesis; catalytic combustion

较之常规的纳米材料,三维分级结构纳米材料 因其结构特性一般表现出多维度和多组分的耦合 和协同效应,因此其设计合成和性能应用是研究的 热点之一。例如,在传统的多相催化反应中,三维 结构赋予催化材料更多的暴露面,扩大了与反应物 分子的接触面积。此外,三维结构形成的界面还赋 予催化剂特殊的界面效应,导致更多的活性位,从 而提高催化性能<sup>III</sup>;特别是在电催化中,采用三维结 构纳米材料,能够有效促进电荷在电极和电解液界 面的传输,缩短离子扩散路径,从而提高电催化性 能<sup>I2I</sup>;在光催化中,半导体异质结构可以利用能级差 的作用促使光生载流子的分离和迁移,提高光的利

国家自然科学基金(No.21306026)和广东省自然科学基金(No.2018A030310563)资助。

\*通信联系人。E-mail:sunmgz@gdut.edu.cn

收稿日期:2020-06-08。收修改稿日期:2020-09-21。

用效率,是改善光催化性能的有效手段<sup>[3]</sup>。

三维分级结构材料的制备主要通过次级结构 材料在初级结构材料上的成核生长来实现<sup>[4]</sup>。简单 而言,分级材料可以通过同种材料或者异种材料(金 属、氧化物、有机功能材料之间的不同组合)组装得 到。三维有序的分级结构的组装单元可以基于纳 米粒子、纳米棒/线或者纳米片。根据应用性能的需 要,通过制备方法或者原料的控制,可以得到不同 形貌、不同组分、不同维度、不同晶型的分级结构材 料,这种多样性极大地拓展了三维有序的分级结构 材料的应用空间。

在诸多的功能材料中,过渡金属氧化物中的 MnO<sub>2</sub>和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>来源广泛、价格相对低廉,是性能优异 的催化氧化反应催化剂。基于二者组合的三维有 序分级结构材料的报道较多,例如Co3O4@MnO5[5-7]、  $Co_3O_4/MnO_2^{[8]}$ ,  $Co_3O_4@PPy@MnO_2^{[9]}$ ,  $MnO_2@Co_3O_4^{[10]}$ , MnO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[11]</sup>、SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>等,但上述报道大多集中 于能源储存与转化领域,在催化燃烧领域的报道则 比较少。有鉴于此,我们以MnO2(如无特殊说明,均 指α-MnO<sub>2</sub>)纳米线为基础,在常温甲醇溶液中,原位 生成 MnO<sub>2</sub>@ZIF-67, 再通过空气气氛下的焙烧转化 为三维MnO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>异质材料,对其结构、形貌和催化 燃烧甲苯的性能进行了研究,并探讨了其结构和性 能之间的关系。这里,我们选择甲苯的催化燃烧反 应作为催化剂的应用场景是基于以下考虑[13-14]:(1) 挥发性有机污染物(VOCs)是我国大气污染的主要成 分之一,在诸多的治理方式中,以催化燃烧技术为 代表的末端治理方法对低浓度高风量的VOCs特别 有效,而甲苯常被用作VOCs的代表污染物,用于实 验室的模拟研究。(2) 甲苯催化燃烧的催化剂可简 单分为贵金属类和非贵金属类,取代贵金属的廉价 高效的催化剂是目前的研究重点。因为具有低廉 的价格、优异的低温催化氧化活性和良好的稳定 性,以MnO2、Co3O4为代表的过渡金属氧化物吸引了 研究者的广泛关注。(3)将 MnO<sub>2</sub>和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>结合构筑 三维分级异质结构催化燃烧催化剂,既可以有效利 用其本身的氧化还原特性,又可以有效利用三维结 构自身的多孔特性和协同作用,进一步提升其催化 燃烧性能。

## 1 实验部分

所有化学试剂均为分析纯,来自广州化学试剂 有限公司。

### 1.1 材料制备

#### 1.1.1 MnO<sub>2</sub>纳米线的制备

报

MnO<sub>2</sub>纳米线采用我们早期报道的水热法制 备<sup>[15]</sup>,具体如下:在磁力搅拌下,将硫酸锰(1 mmol)、 氯酸钾(1.75 mmol)、醋酸钾(1.5 mmol)和1 mL醋酸溶 解在15 mL蒸馏水中,而后将上述溶液转移到不锈 钢反应釜中,并在160℃下反应12 h,而后过滤洗涤 干燥即可。

#### 1.1.2 MnO<sub>2</sub>@ZIF-67的制备

将 MnO<sub>2</sub>纳米线(0.05 g)超声分散在 20 mL甲醇 中,然后加入 0.502 0 g 硝酸钴,室温下磁力搅拌 30 min。再滴加 12 mL含有 2-甲基咪唑(1.034 6 g)的甲 醇溶液,继续搅拌 2 h 后,离心洗涤收集沉淀物,最 后在 60 ℃下干燥 12 h,得到 MnO<sub>2</sub>@ZIF-67。

### 1.1.3 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的制备

将制备的 MnO<sub>2</sub>@ZIF-67 放入坩埚,置于马弗炉中,在空气气氛下以 2 ℃・min<sup>-1</sup>的升温速率升至400℃,焙烧3h,所得样品即为 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

#### 1.2 材料表征及催化性能测试

热重测试(TG)在热重差热分析测试仪(耐驰 STA409PC)上进行, 空气气氛, 升温速率 10 ℃· min<sup>-1</sup>。材料的晶型结构由 Bruker D8型X射线衍射 仪测定,辐射源为Cu Kα(λ=0.154 1 nm),管电压40 kV,管电流40 mA,2θ范围为10°~70°,扫描速度为3 (°)·min<sup>-1</sup>。材料的表面积和孔径表征在康塔物理吸 附仪上进行(Autosorb IQ),液氮温度下测试。形貌观 察采用场发射扫描电镜(SEM, Hitach, SU8220)和高 分辨透射电子显微镜(HRTEM, FEI, Talos F2005),其 中扫描电镜的加速电压为5 kV,透射电镜的工作电 压为200 kV。复合催化剂中钴和锰的比例采用电 感耦合等离子体发射光谱测试(ICP-OES),仪器为 Agilent 720。X射线光电子能谱(XPS)测试在装配有 Al Kα辐射源的 Escalab 250Xi 仪器上进行(Thermo Fisher)。氢气程序升温还原(H2-TPR)和氧气程序升 温脱附(O<sub>2</sub>-TPD)都在AutoChem II 2920(Micromeritics)上测试。前者的实验条件为:样品(30 mg)在 250 ℃的 Ar 中预处理 1 h, 然后在 H,-Ar(H,体积分数 为5%)中还原,升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>。后者的实 验条件为:样品(30 mg)在250 ℃的 Ar 中预处理1 h, 而后降到40℃吸附氧气到饱和,直到基线稳定,最 后在氦气气氛中以10℃·min<sup>-1</sup>的速度升温至 800 ℃<sub>☉</sub>

甲苯催化燃烧反应在连续流动石英固定床反

应装置中进行,采用内径为8 mm的反应管。样品用量0.05g,与等量石英砂(40~60目)均匀混合后一起装填到石英管中。甲苯反应前后的浓度变化由Agilent 6820型气相色谱仪测定。反应气为空气和甲苯的混合气体,甲苯的进料浓度(体积分数)是0.1%,空速为40 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

# 2 结果与讨论

## 2.1 表征结果

为了确定合适的焙烧温度,首先对制备的 MnO<sub>2</sub>@ZIF-67进行了热重分析(图1)。从图1可见, 整个失重过程存在2个比较明显的阶段,第一阶段 是出现在300℃之前的轻微失重,可以归因于样品



中吸附水的挥发。第二阶段在  $300~375 \ C \ge i$ ],约 有 43% 的失重,主要归因于 ZIF-67 有机骨架的配位 键的断裂直至完全分解,在空气气氛下转变为  $Co_3O_4$ 。基于 TG 分析选定  $MnO_2$ @ZIF-67 的焙烧温度 为  $400 \ C$ 。

首先通过粉末 X 射线衍射(XRD)表征煅烧前后 样品的晶体结构,如图 2 所示。作为参考,图 2 还列 出了  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>的 XRD 图,其与标准卡片 PDF No.44-0141 对应。焙烧前样品 MnO<sub>2</sub>@ZIF-67 的 XRD 图上 出现了  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>的衍射峰,分别在 12.7°、18.1°、28.8° 和 37.5°。除了  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>之外,焙烧前样品还出现了 ZIF-67 的 XRD 特征峰,与文献报道的峰形一致<sup>[16]</sup>, 这表明 ZIF-67 已经负载到  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>上。煅烧后产物 除了  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>的衍射峰外,还在 2 $\theta$  为 19.0°、31.3°、 36.9°、38.6°、44.9°、55.7°、59.4°和 65.3°处出现了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF No. 76 - 1802)的衍射峰,分别与(111)、 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面对 应,这表明经过 400 ℃煅烧后 ZIF-67 完成转变为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,生成了 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>异质结构。

对  $MnO_2 和 MnO_2 @Co_3O_4$ 两个样品进行了氮气等 温吸附--脱附曲线测试,结果如图 2b 所示。根据测 试结果,计算得到  $MnO_2 和 MnO_2 @Co_3O_4$ 的 BET 比表 面积分别为 22 和 41 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。从吸附--脱附曲线的形 状判断,二者都属于 II 型 N<sub>2</sub>吸附--脱附曲线,并存在 H3 的 滞 后 回 环 。 从 BJH 孔 径 分 布 曲 线 看,



图 2 (a) MnO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>@ZIF-67和MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的XRD图; (b) MnO<sub>2</sub>和MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的N<sub>2</sub> 等温吸附--脱附曲线和孔径分布曲线(插图)

 $\label{eq:rescaled} Fig.2 \quad (a) \ XRD \ patterns \ of \ MnO_2, \ MnO_2@ZIF-67 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption \ isotherms \ and \ pore \ size \ distribution \ (Inset) \ of \ MnO_2 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption \ isotherms \ and \ pore \ size \ distribution \ (Inset) \ of \ MnO_2 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption \ isotherms \ and \ pore \ size \ distribution \ (Inset) \ of \ MnO_2 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption \ isotherms \ and \ pore \ size \ distribution \ (Inset) \ of \ MnO_2 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption-desorption \ isotherms \ and \ pore \ size \ distribution \ (Inset) \ of \ MnO_2 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption-desorption \ isotherms \ and \ pore \ size \ distribution \ (Inset) \ of \ MnO_2 \ and \ MnO_2@Co_3O_4; \ (b) \ N_2 \ adsorption-desorption-desorption \ adsorption-desorption \ adsorption-desorption \ adsorption-desorption \ adsorption-desorption \ adsorption-desorption \ adsorption-desorption \ adsorption-desorption-desorption \ adsorption-desorption-desorption \ adsorption-deso$ 

学

报

MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有更加丰富的孔径,孔径主要在10~80 nm之间,而MnO<sub>2</sub>的孔径低于10 nm。MnO<sub>2</sub> @Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有较大的比表面积和丰富的孔径,能够扩大反应物分子与催化剂接触面积,从而有效提高催化活性。

图 3a 是 MnO<sub>2</sub>@Co-ZIF 的 SEM 图。从图可见,多 面体形貌的 Co-ZIF 均匀地生长在 MnO<sub>2</sub>纳米线上。 图 3b 是 MnO<sub>2</sub>纳米线的 SEM 图。从图可见,该纳米 线长度为数百纳米,从图 3c 的 TEM 图可以看出,纳 米线的直径约 60 nm。图 3e 的 HRTEM 图显示晶格 条纹间距为 0.31nm,与  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的(310)晶面对应。 图 3f 为复合样品经过焙烧后得到的 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 SEM 图,从图可见,基底 MnO<sub>2</sub>仍然保持纳米线结构, 其周围均匀分散着 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒。图 3h~3j 的 HR-TEM 图提供了更为清晰的信息, $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>显示的晶面 间距为0.49 nm,与(200)晶面对应,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的 粒径大约为12 nm,显示出的晶面间距为0.24 和 0.29 nm,分别与(311)和(220)晶面对应。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米 颗粒与MnO<sub>2</sub>纳米线外表面紧密相连,表明其沿着纳 米线的外延生长,形成异质界面,该界面将有利于 催化活性。图3g显示的是MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EDX能谱 图,从图上可以检测到Co、Mn和O的信号峰,基于3 次EDX测试结果的平均值,可以得出MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面的Mn与Co原子比为0.15。基于ICP测试结 果,Mn与Co体相原子比为0.82(表1)。

根据形貌表征结果,可以简单概述MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的生长过程,如图3k所示。首先MnO<sub>2</sub>纳米线在超声的作用下,均匀分散于甲醇中,与加入的硝酸钴形成分布均一的混合液。而后,硝酸钴再与逐滴加入的2-甲基咪唑溶液反应,反应得到的ZIF-67微晶



(g) EDX spectra of MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (k) Flow chart for the formation of MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

优先在二氧化锰纳米线上成核,并不断长大,直到 反应结束到最后生成多面体。产物经过离心、洗 涤、焙烧后,在400℃下,ZIF-67不断分解,最后转变 为附着在二氧化锰纳米线上的粒径约为12 nm的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒。

MnO<sub>2</sub>和 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 XPS 图如图4所示。

	表1 $MnO_2$ 和 $MnO_2$ @ $Co_3O_4$ 的物理化学性质	
Table 1	Chemical and physical properties of $\rm MnO_2$ and $\rm MnO_2@Co_3O_4$	

Sample	$n_{ m Mn}/n_{ m Co}$		$T$ corresponding to $\mathrm{O_2}\text{-}\mathrm{TPD}$ peak / $^\circ\!\mathrm{C}$				XPS	Catalytic combustion activity			
	EDX <sup>a</sup>	ICP <sup>b</sup>	Ι	II	Ш	IV	$n_{0, ads}/n_{0, latt}^{c}$	$T_{10}{}^{\mathrm{d}}$ / °C	$T_{90}{}^{\mathrm{d}}$ / °C	$E_{\rm a}/(\rm kJ{\boldsymbol \cdot}\rm mol^{-1})$	$R_{\rm s}^{\rm \ e}/({\rm mol}{\boldsymbol \cdot}{\rm g}^{-1}{\boldsymbol \cdot}{\rm s}^{-1})$
$MnO_2$	_	_	77	341	555	717	0.28	230	259	128.8	$1.08 \times 10^{-8}$
MnO <sub>2</sub> @Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.15	0.82	76	349	609	773	0.38	202	235	55.6	4.76×10 <sup>-8</sup>

<sup>a</sup> Average result of 3 times of EDX; <sup>b</sup> Based on ICP result; <sup>c</sup> Based on the O1s peak fitting results; <sup>d</sup>  $T_{10}$  and  $T_{90}$  are the temperatures at which toluene conversions are 10% and 90%, respectively; <sup>c</sup>  $R_s = X_{toluene} c/m_{catalyst}$ , 200 °C, where  $X_{toluene}$  is the toluene conversion at 200 °C, and c is the molar flow of toluene.



图 4  $MnO_2@Co_3O_4$ 和  $MnO_2$ 的 XPS 图 Fig.4 XPS spectra of  $MnO_2@Co_3O_4$  and  $MnO_2$ 

Co2p可以拟合分为2个峰( $2p_{3/2}$ 和  $2p_{1/2}$ )和2个卫星峰 (Sat.),其中位于780.2和795.2 eV的峰属于Co3+的特 征峰,782.1和796.9 eV属于Co<sup>2+</sup>的特征峰,卫星峰 则位于788.8和804.6 eV,这表明Co以+2和+3混合 价态的形式存在<sup>[17-18]</sup>。Mn2p的XPS谱图如图4b所 示,图上在642和654 eV处显示出 Mn2p32和 Mn2p12 特征峰,这表明Mn的存在价态为+4和+3并存,以+4 价为主。 $MnO_{2}@Co_{3}O_{4}$ 样品2个峰的分裂能( $\Delta E$ )为 11.7 eV, 略小于 MnO<sub>2</sub>(11.82 eV), 这可能是 MnO<sub>2</sub>和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的相互作用造成的,上述相互作用还可以进一 步从Mn3s看出,Mn3s的双峰分裂能也显出了二者 之间的差距(分别为4.95和4.7 eV)。O1s可以拟合分 峰成2类氧物种,531.8和530.1 eV分别对应于表面 吸附氧( $O_{ads}$ )和表面晶格氧( $O_{latt}$ )。从表1的 $n_{0 ads}/n_{0 latt}$ 数据可以看出, MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品具有相对较多的表 面吸附氧,这有利于其催化燃烧性能<sup>[19]</sup>。

为了研究样品的氧化还原性,进行了H<sub>2</sub>-TPR和 O<sub>2</sub>-TPD 表征(图 5)。从图 5a的H<sub>2</sub>-TPR曲线可见, MnO<sub>2</sub>在 260~360 ℃之间,出现了以 328 ℃为中心的 大包峰,这包含了从+4 价锰经历+3 价直至+2 价 MnO 的还原过程。MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在 160~440 ℃范围 内显示出 2个连续的强还原峰,分别以 293 和 366 ℃ 为中心。由于  $MnO_2 和 Co_3O_4$ 的还原处于相同的温度 范围内<sup>[19-20]</sup>,很难准确定义还原峰的归属。第一个 峰可归属于  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} 和 Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 的还原,而第二 个还原峰对应于  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} 和 Co^{2+} \rightarrow Co$ 的还原;还 原峰的温度较之纯的  $\alpha - MnO_2$  和  $Co_3O_4$ 均有所降 低<sup>[19]</sup>,说明复合样品组分之间有一定的协同作用,使 之获得了更佳的可还原性。

通过  $O_2$ -TPD 研究  $MnO_2@Co_3O_4$ 样品的氧物种, 结果如图 5b 所示。从图中可以观察到4个氧气脱 附峰,低于 100 ℃的峰属于物理吸附氧的脱附峰; 340 ℃对应峰是表面吸附氧物种或者弱化学吸附氧 物种产生的峰;而在 500~700 ℃范围内,则是因为 X—O(X=Mn、Co)键断裂而产生的峰,对应样品表面 晶格氧物种;在 700~800 ℃之间是在高温下氧原子 从体相晶格中逃逸产生的峰<sup>[21]</sup>。就 MnO<sub>2</sub>和 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>两个样品而言,前 2 个脱附峰的位置基 本一致,区别在于 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的脱附峰面积更 大,这表明其具有更多的表面吸附氧物种,与 XPS 中 O1s 的结果对应。就高温的 2 个峰而言, MnO<sub>2</sub>的 峰温度要低于 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。



图 5  $MnO_2@Co_3O_4和 MnO_2的 H_2$ -TPR (a)和 $O_2$ -TPD (b)图 Fig.5 H\_2-TPR (a) and O\_2-TPD (b) profiles of  $MnO_2@Co_3O_4$  and  $MnO_2$ 

### 2.2 催化活性与讨论

样品对甲苯催化燃烧的活性如图6和表1所示。MnO<sub>2</sub>和MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的起燃温度(对应转

化率10%)*T*<sub>10</sub>为230和202℃,完全燃烧温度(对应转 化率90%)*T*<sub>90</sub>分别为259和235℃(图6a)。根据阿伦 尼乌斯方程拟合的直线(图6b),计算出 MnO<sub>2</sub>和





MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的活化能分别为128.8和55.6 kJ·mol<sup>-1</sup>。 为了更好地说明催化剂的性能,计算了200℃时 MnO<sub>2</sub>和MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化甲苯燃烧的反应速率,分 别为1.08×10<sup>-8</sup>和4.76×10<sup>-8</sup>mol·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>。显然MnO<sub>2</sub> @Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有更小的反应活化能和更大的反应速率, 因此其催化甲苯燃烧的性能更佳。对MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂进行了短期寿命考察实验,在连续反应24 h 内,其反应活性基本保持稳定,显示出其良好的稳 定性(图6c)。

氧化物催化剂上发生的甲苯催化燃烧反应一般遵循 Mars-van Krevelen 反应机理,催化剂的表面化学氧扮演了重要角色。从O1s和O2-TPD的数据可知,与单独的MnO2相比,MnO2@Co3O4具有更多的表面吸附氧(Oads),这为甲苯的催化燃烧提供了更多的反应活性位,极大地促进了催化燃烧活性。从H2-TPR的数据可知,相对而言,MnO2@Co3O4具有较低的还原峰,这表明其氧物种的流动性更佳,因此有利于催化燃烧反应。此外,在MnO2@Co3O4中,Mn和Co都以变价存在(Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>),这有利于氧的活化并最终有助于提高催化燃烧活性<sup>[22]</sup>。

 $MnO_2@Co_3O_4$ 催化活性的提高可能来源于 $MnO_2$ 和 $Co_3O_4$ 的协同作用:从HRTEM结果可见, $Co_3O_4$ 均匀负载在 $MnO_2$ 纳米线外表面,二者之间产生了特殊的界面,该界面有利于活化氧分子转变为活性氧物种,从而加速催化反应的进程<sup>[23-24]</sup>;从XPS的结果分析, $MnO_2@Co_3O_4$ 的Mn2p和Mn3s的双峰分裂能与单独的 $MnO_2$ 都有所差异,这意味着Mn周围的化学环境发生了变化,此种变化显然是由于负载 $Co_3O_4$ 引起的; $MH_2$ -TPR的结果分析, $MnO_2@Co_3O_4$ 的低温还原峰的温度更低,这是二者之间的相互作用造成的。

## 3 结 论

以ZIF-67为前体,在α-MnO,纳米线上均匀负载

了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒,构筑了三维复合氧化物异质结构。结构表征和甲苯催化燃烧活性数据表明,该复合结构的 MnO<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料较之单一的α-MnO<sub>2</sub>具有 更快的反应速率和更小的反应活化能,这归因于前 者具有更好的低温可还原性、更多的表面吸附氧物 种和活性异质界面。

#### 参考文献:

- [1] Huang N, Qu Z, Dong C, Qin Y, Duan X. Appl. Catal. A, 2018,560: 195-205
- [2] Sun M H, Huang S Z, Chen L H, Li Y, Yang X Y, Yuan Z Y, Su B L. Chem. Soc. Rev., 2016,45(12):3479-3563
- [3] Li X, Yu J, Jaroniec M. Chem. Soc. Rev., 2016,45(9):2603-2636
- [4] 张东凤, 牛丽亚, 郭林. 物理化学学报, **2010,26**(11):2865-2876 ZHANG D F, NIU L Y, GUO L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2010,26**(11): 2865-2876
- [5] Miao Q, Du Y, Wang G, Sun Z, Zhao Y, Zhang S. J. Mater. Chem. A, 2019.7(11):5967-5980
- [6] 成浩, 谢健, 陈振, 涂健, 曹高劭, 赵新兵. 无机化学学报, 2018,34 (6):1173-1182

CHENG H, XIE J, CHEN Z, TU J, CAO G S, ZHAO X B. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018,34**(6):1173-1182

[7] 庄雪, 潘双, 王子寒, 王冰, 唐立丹. 功能材料, 2020,51(2):2126-2130

ZHUANG X, PAN S, WANG Z H, WANG B, TANG L D. Journal of Functional Materials, 2020,51(2):2126-2130

- [8] Cui C Q, Du G J, Zhang K, An T, Li B, Liu X G, Liu Z L. J. Alloys Compd., 2020,814:152239-152246
- [9] Han L J, Tang P Y, Zhang L. Nano Energy, 2014,7:42-51
- [10]Li Z, Lian X, Wu M, Zheng F, Gao Y, Niu H. Dalton Trans., 2020,49 (20):6644-6650
- [11]Liu H, Cao K, Li W, Han Q, Zheng R, Shu J, Jiao L. J. Power Sources, 2019,437:226904
- [12]Pan L, Wang K X, Zhu X D, Xie X M, Liu Y T. J. Mater. Chem. A, 2015,3(12):6477-6483

- [13]Lyu Y, Li C, Du X, Zhu Y, Zhang Y, Li S. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2020,27:2482-2501
- [14]He C, Cheng J, Zhang X, Douthwaite M, Pattisson S, Hao Z. Chem. Rev., 2019,19(7):4471-4568
- [15]Lan B, Sun M, Lin T, Cheng G, Yu L, Peng S M, Xu J. Mater. Lett., 2014,121:234-237
- [16]Wang Q, Gao F, Xu B, Cai F, Zhan F, Gao F, Wang Q. Chem. Eng. J., 2017,327:387-396
- [17]Wang F, Liu Z B, Wang K X, Zhu X D, Fan X H, Gao J, Feng Y J, Sun K N, Liu Y T. Chem. Commun., 2018,54:5138-5141
- [18]Wang C, Zhu X D, Mo Y C, Wang F, Gao X T, Qiu S Y, Le S R, Sun K N. Chem. Commun., 2019,55:1237-1240
- [19]Chang T, Shen Z, Huang Y, Lu J, Ren D, Sun J, Cao J, Liu H. Chem.

Eng. J., 2018,348:15-25

报

[20]冯一纳, 曾亦强, 蒋武, 季伟捷. 无机化学学报, 2019,35(7):1230-1238

FENG Y N, ZENG Y Q, JIANG W, JI W J. Chinese J. Inorg. Chem., 2019,35(7):1230-1238

- [21]Yu L, Diao G, Ye F, Sun M, Zhou J, Li Y, Liu Y. Catal. Lett., 2010, 141:111-119
- [22]Reddy V G, Jampaiah D, Chalkidis A, Sabri Y M, Mayes E L H, Bhargava S K. Catal. Commun., 2019,130:105763
- [23]Tang W, Yao M, Deng Y, Li X, Han N, Wu X, Chen Y. Chem. Eng. J., 2016,306:709-718
- [24]Sun M, Li W P, Zhang B T, Cheng G, Lan B, Ye F, Zheng Y Y, Cheng X L, Yu L. Chem. Eng. J., 2018,331:626-635