

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023021902

班云飞, 朱燕群, 唐海荣, 等. 锰钴铈复合氧化物催化氧化 NO 性能研究[J]. 环境化学, 2024, 43(8): 2631-2639.

BAN Yunfei, ZHU Yanqun, TANG Hairong, et al. Study on the catalytic oxidation of NO over manganese cobalt cerium composite oxides[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (8): 2631-2639.

锰钴铈复合氧化物催化氧化 NO 性能研究*

班云飞¹ 朱燕群^{1**} 唐海荣^{1,2} 孙雨霖¹ 刘佩希¹ 何勇¹ 王智化¹

(1. 浙江大学青山湖能源研究基地, 能源高效清洁利用国家重点实验室, 杭州, 310027;
2. 中国核动力研究设计院, 成都, 610213)

摘要 通过柠檬酸溶胶凝胶法成功制备了系列 MnCoCeO_x 催化剂, 用于催化烟气中残留氧气氧化 NO. XRD、BET、XPS、NH₃-TPD 和 H₂-TPR 等表征结果表明 Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁O_x 催化剂比表面积、孔容更大, 具有更多的表面高价态 Mn³⁺、Mn⁴⁺、Co³⁺物种, 丰富的表面酸性位点以及更强的低温氧化还原能力, 有利于 NO 的催化氧化. Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁O_x 催化剂能在 200—350 °C 的宽温度范围内保持 60% 以上的 NO 氧化效率, 并且在 260 °C 下达到最大值 83.9%, 为催化烟气中残留氧气氧化 NO 提供了新思路.

关键词 MnCoCeO_x 复合氧化物, 催化氧化, NO, 酸性位.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Study on the catalytic oxidation of NO over manganese cobalt cerium composite oxides

BAN Yunfei¹ ZHU Yanqun^{1**} TANG Hairong^{1,2} SUN Yulin¹
LIU Peixi¹ HE Yong¹ WANG Zhihua¹

(1. Qingshanhu Energy Research Center Zhejiang University, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Hangzhou, 310027, China; 2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610213, China)

Abstract A series of MnCoCeO_x catalysts were successfully prepared by a citric acid sol-gel method and used for catalyzing the oxidation of NO by residual oxygen in the flue gas. The characterization results of XRD, BET, XPS, NH₃-TPD, and H₂-TPR implied that Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁O_x catalyst had a larger surface area and pore volume, more surface high-valence Mn³⁺, Mn⁴⁺, Co³⁺ species, abundant surface acidic sites and stronger low-temperature redox ability, which were conducive to the catalytic oxidation of NO. Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁O_x catalyst could maintain a NO oxidation efficiency of over 60% in a wide temperature range of 200—350 °C, and reached a maximum of 83.9% at 260 °C, providing a novel idea for catalytic oxidation of NO with residual oxygen in the flue gas.

Keywords MnCoCeO_x, catalytic oxidation, NO, acidic site.

2023年2月19日收稿(Received: February 19, 2023).

* 国家自然科学基金杰出青年基金(52125605), 中央高校基本科研业务费专项资金(2022ZFJH004)和中国高等教育学会2022年度高等教育科学研究规划课题重点项目(22WL0307)资助.

Supported by National Science Fund for Distinguished Young Scholars (52125605), Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (2022ZFJH004) and the 2022 Higher Education Scientific Research Planning Project of the China Association of Higher Education (22WL0307).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: +86 0571 87952281, E-mail: yqzhu@zju.edu.cn

燃煤电站烟气排放到大气中的氮氧化物(NO_x , 包括 NO 、 NO_2 在内), 已被证明不仅会造成诸如雾霾、光化学污染和酸雨等一系列环境问题, 还会对人的身体健康产生极大的危害^[1]. 利用 NH_3 还原 NO_x 的选择性催化还原法($\text{NH}_3\text{-SCR}$)是目前最主流的 NO_x 处理方式, 除此还有储存还原法 (NSR) 和选择性催化氧化吸收法(SCO). 对于传统的 SCR 脱硝路线, 有研究表明烟气中存在的 NO_2 能通过一种快速 SCR 机制($4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)促进 NO 和 NH_3 反应, 且其反应速率比标准 SCR 反应($4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)快 10 倍^[2]. 而氧化脱硝路线的关键就是将低溶解度的 NO 氧化为高溶解度的 NO_2 或 N_2O_5 , 再结合吸收法脱除 NO_x . 其中, 本课题组提出的臭氧氧化多种污染物协同脱除技术可利用 O_3 分子的强氧化性实现 NO 、 Hg^0 、VOCs 的一体化氧化脱除. 虽然已成功应用于多个超低排放改造工程^[3], 但不仅需要增加相应的 O_3 发生设备, 在实际使用时还要投入过量的 O_3 以保证脱除效果, 极大地增加了相应的运行成本. 而如果能利用烟气中残留的 O_2 实现 NO 向 NO_2 的转化, 则理论上可节省 2/3 的 O_3 消耗. 可见, NO 向 NO_2 的催化氧化在多种脱硝路线中起着关键作用, 因此开发具有良好催化活性的 NO 催化氧化催化剂已成为一大研究热点.

过渡金属氧化物作为最常见的催化氧化材料, 在很多领域已表现出优异的催化性能. 而以过渡金属为基底组成的二元或多元复合氧化物往往由于多种金属之间的相互作用而使催化剂具备优于单一金属氧化物的催化性能, 目前受到广泛的研究关注^[4]. 王先涛等^[5]发现溶胶凝胶法制备的 Mn-Ce-O_x 催化剂中锰氧化物将以无定形的型态均匀地分散在催化剂表面, 使催化剂具有更大的比表面积和良好的催化活性. Gao^[6]通过 XPS 和 DRIFTS 发现由于 Mn 和 Co 间存在协同效应($\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{3+}$; $\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{2+}$), 制备的具有丰富高价态 Mn 和 Co 的 $\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{2.48}\text{O}_4$ 催化剂在 250 °C 的 NO 氧化转化率可达 90%(GHSV=30000 h^{-1}). Cao 等^[7]则采用等体积浸渍法制备了 Fe-Mn/TiO_2 催化剂, 发现适当的负载量和 Mn/Fe 能使活性组分更均匀地分布在载体孔道内, 提升催化活性. Li 等^[8]也发现对其通过共沉淀法制备的无定形 Mn-Co-Ce-O_x 催化剂, 适量配比的 Ce 掺杂才能达到最佳催化活性, 随 Ce 掺杂量的增加 NO 转化率先增加(0—20% wt)后降低(>30% wt). 除此 Li 等^[9]进一步考察了反应温度、 NO 初始浓度和 O_2 浓度对 Mn-Co-Ce(20)-O_x 催化剂活性的影响.

尽管上述无定形的金属复合氧化物都具有较好的催化活性, 但是它们在复杂烟气组分下活性往往受 H_2O 和 SO_2 影响较大. 对于 NO 的氧化转化, 催化剂表面生成的硝酸盐物种是关键中间产物, H_2O 的存在会促进这些中间产物向更加稳定的硝酸盐转化, 占据大量的活性位点造成失活. 而 SO_2 在活性位点上结合生成的硫酸/亚硫酸盐则更加难以分解, 将造成比 H_2O 严重多倍的失活. 例如, Li 等^[9]制备的无定形 Mn-Co-Ce-O_x 催化剂在分别引入 H_2O 和 SO_2 后, 催化活性在 60 min 后均出现严重下降. Jiang 等^[10]通过研究发现, SO_2 能通过双齿配位形式与 Fe-Mn/TiO_2 催化剂上的活性位点结合生成单核硫酸盐, 阻碍 NO 的吸附, 造成 NO 转化率的严重下降. 而 Lin^[11]发现酸蚀处理后的 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 催化剂的 SO_2 耐受性得到了提高. 除此之外, 采用不同合成方法、选取最佳煅烧温度及优化催化剂各组分分配比都或许能在降低部分催化活性的前提下提升催化剂对复杂烟气环境的适应性. 本文采用一种柠檬酸溶胶凝胶法制备了系列锰钴铈复合金属氧化物, 测试了它们用于催化 O_2 氧化 NO 的活性, 并利用多种表征手段对几种催化剂的理化性质进行了表征, 探究了 Mn/Co 比对催化剂催化氧化 NO 活性的影响, 以为 NO 催化氧化催化剂的开发提供新的参考.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂制备

柠檬酸-溶胶凝胶法制备系列具备不同 Mn/Co 物质的量比的锰钴铈复合金属氧化物(MnCoCeO_x)催化剂. 室温下取一定量的硝酸锰溶液(50% wt $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)以及 2.6053 g 硝酸亚铈(0.006 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2.5 g 聚乙二醇(PEG 400)与 30 mL 去离子水搅拌混合, 制得前驱体盐 A 溶液(其中 $\text{Mn}+\text{Co}+\text{Ce}=0.03$ mmol). 称取 12.6084 g 柠檬酸(0.06 mmol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于 60 mL 去离子水, 超声搅拌均匀后得柠檬酸盐 B 溶液. 将 A、B 溶液混合均匀在 80 °C、400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 磁力搅拌下

蒸发至淡黄色透明胶体溶液生成, 继续蒸发至沸腾有气泡后转移至 110 °C 烘箱中烘干过夜. 所得固体置于 500 °C 管式炉中煅烧 4 h 后制得不同金属物质的量比的 MnCoCeO_x 催化剂. 根据不同 Mn/Co 物质的量比将 4 组催化剂分别命名为 $\text{Mn}_3\text{Co}_1\text{Ce}_1$ 、 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 、 $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{Ce}_1$ 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ce}_1$.

1.2 催化剂表征

X 射线多晶衍射仪 (RIGAKU D/MAX 2550/PC) 辐射源为单色 Cu K α 靶衍射 ($\lambda=0.15406$ nm), 最大输出功率为 18 kW, 测量区间为 10°—80°. N_2 吸脱附曲线数据由全自动比表面积及孔隙度分析仪 (Micromeritics ASAP 2460) 测得, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法分别获得样品的比表面积、孔容和平均孔径. 光电子能谱仪 (Thermo Scientific ESCALAB 250 Xi) 搭配标准 Al K α 辐射源 (1486.6 eV), 样品所有电子结合能根据标准 C 1s 峰 (284.6 eV) 进行校正. 氨气程序性升温脱附测试 (NH_3 -TPD) 在全自动程序升温化学吸附仪 (Micromeritics AutoChem II 2920) 上进行, 取 0.05 g 催化剂置于 U 形样品管中, 300 °C 下用 50 mL·min⁻¹ He 预处理 1 h. 然后降温到 50 °C, 在 40 mL·min⁻¹ NH_3 /He 下吸附 1 h, 吸附后在 50 mL·min⁻¹ He 下吹扫 1 h, 直至 NH_3 基线信号稳定后, 以恒定的速率 (10 °C·min⁻¹) 升温到 825 °C, 脱附信号由 TCD 检测器测得. 氢气程序升温还原测试 (H_2 -TPR) 也在同一台化学吸附仪上完成, 取 0.05 g 催化剂置于 U 形样品管中, 在 300 °C 下条件下, 用 50 mL·min⁻¹ He 预处理 1 h. 然后降温到 50 °C, 切换到 30 mL·min⁻¹ 10 % H_2 /Ar 气氛, 20 min 后至 H_2 基线信号稳定, 以恒定的速率 (10 °C·min⁻¹) 升温到 825 °C, 脱附信号由 TCD 检测器测得.

1.3 催化剂性能评价

催化剂催化 O_2 氧化 NO 活性测试在固定床反应系统中进行. 试验时, 称取 0.1 g 催化剂与一定量石英砂 (40—60 目) 混合, 以确保催化床层高度不变, 随后填入有石英棉床层的不锈钢反应管中 (内径 8 mm), 通过内嵌式 K 型热电偶实时监测反应温度. 反应气由钢瓶气 (N_2 : 99.999%, O_2 : 99.999%, NO/N_2 : 0.2%, SO_2/N_2 : 0.1%) 供应, 通过质量流量计组 (Alicat Scientific, Inc.) 配置混气. NO 的初始浓度为 368 mg·m⁻³, O_2 浓度为 10 % 体积分数, N_2 作平衡气, 总流量 300 mL·min⁻¹, 体积空速 (GHSV) 约为 28000 h⁻¹. 试验中烟气各组分的浓度 (NO 、 NO_2 、 N_2O 和 H_2O 等) 由傅里叶红外在线烟气分析仪 (Gaset DX4000) 实时测得, 催化剂的 NO 氧化效率由式 (1) 计算得出:

$$\eta = ([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}) / [\text{NO}]_{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 NO 的转化率, $C_{[\text{NO}]_{\text{in}}}$ 、 $C_{[\text{NO}]_{\text{out}}}$ 为反应管进出口 NO 的浓度, 单位为 mg·m⁻³.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂性能评价

2.1.1 催化氧化 NO 活性

具有不同 Mn/Co 物质的量比的 4 组 MnCoCeO_x 催化剂催化 O_2 氧化 NO 的催化活性结果如图 1 所示. 在测试温度 (120—360 °C) 范围内, 所有催化剂的 NO 转化效率均随着温度升高先增大, 在 260—280 °C 内达到最高点, 之后开始下降, 呈现出明显的火山状效率曲线. 且各催化剂在高温段 (280—360 °C) 内转化效率均无明显差别, 并在 280 °C 时都拥有 79% 以上 NO 转化率, 说明其反应活性在高温段主要受如图 1 中平衡曲线所示 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 的热力学限制^[12]. 在低温段 (120—280 °C) 各催化剂的 NO 转化效率则展现出明显差异. 其中, $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂具备最佳活性, 在 260 °C 达到了最高的 NO 转化率 83.9%; 同时在 250—300 °C 温度区间内 NO 转化率均大于 80%, 温度适应性良好. 除此, 其达到最大转化率的温度 (260 °C) 相较于其他 3 种催化剂 (280 °C) 也更低. 本文制备的 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂与文献报道的几种锰基催化剂催化氧化 NO 的性能对比如表 1 所示. 从表 1 可看出, 本文制备的 MnCoCeO_x 催化剂具有良好的催化性能. 表 1 中各催化剂间的对比也表明了掺杂 Co 能有效提升在锰基催化剂催化性能. 总的来说, 4 组不同物质的量比的 MnCoCeO_x 催化剂催化活性大小顺序为 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1 > \text{Mn}_3\text{Co}_1\text{Ce}_1 > \text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ce}_1 > \text{Mn}_2\text{Co}_2\text{Ce}_1$. 可以看到, 随着 Mn/Co 比的减小, MnCoCeO_x 催化剂催化活性先升高后下降, 说明适当的 Mn/Co 有利于提高 MnCoCeO_x 催化剂催化氧化 NO 的活

性.但是值得注意的是, $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ce}_1$ 催化剂的催化活性却比 $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{Ce}_1$ 催化剂更高,需要通过进一步表征探究 Mn/Co 比对 MnCoCeO_x 催化剂催化活性的影响.

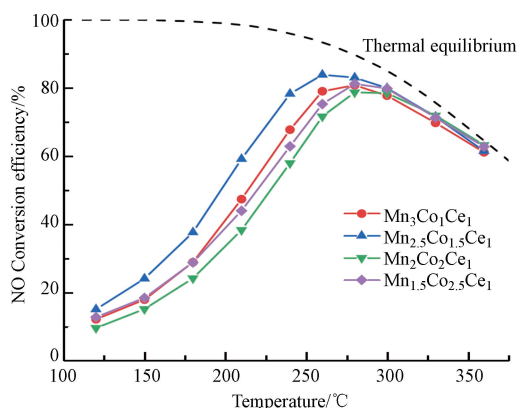


图 1 不同 MnCoCeO_x 催化剂的 NO 转化效率

Fig.1 NO conversion efficiency of different MnCoCeO_x catalysts

表 1 本文制备的 MnCoCeO_x 催化剂与文献报道的 Mn 基催化剂催化氧化 NO 的性能对比

Table 1 The comparison of NO oxidation efficiency among the reported Mn-based catalysts and the synthesized MnCoCeO_x catalyst in this work

催化剂 Catalysts	NO 转化率/% NO conversion	温度/°C Temperature	参考文献 Reference
$\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$	83.9	260	本文
$\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$	78.0	270	[2]
MnCo	82.0	250	[6]
$\text{MnFe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	66.0	300	[7]
LaCoMnO	83.7	250	[11]

2.1.2 催化剂稳定性分析

为进一步评估制备的锰钴铈复合氧化物催化剂的性能,选取催化活性最高的 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂进行了稳定性测试,试验条件与前文活性测试一致,试验结果如图 2 所示.可以看到,在反应温度为 260 °C 时,在 600 min 的反应时间内, $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂的 NO 转化率维持在 84%—86% 之间,表明 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂在具有良好的催化氧化 NO 性能的同时还具备了较高的稳定性.

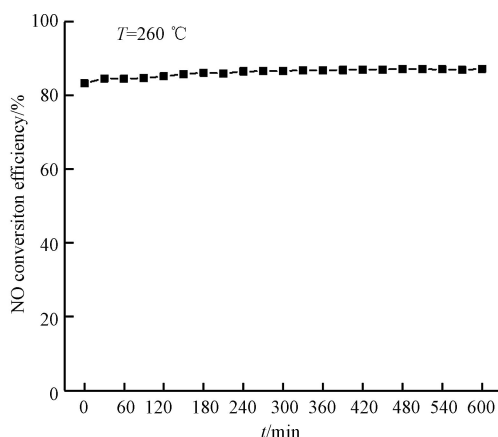


图 2 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂稳定性试验

Fig.2 Stability test over $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ catalyst

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 晶体结构

4 组 MnCoCeO_x 样品的 XRD 图谱如图 3 所示.所有样品均没有尖锐的强衍射峰,呈现无定形,低

结晶结构. 其中, 强度相对较强的在 $(2\theta)28.5^\circ$ 、 33.1° 和 35.7° 的特征衍射峰分别对应于和 CeO_2 (PDF#43-1002) 和 Mn_2O_3 (PDF#33-0900). 说明在制备得到的 MnCoCeO_x 样品中, Ce 和 Mn 分别主要以 CeO_2 和 Mn_2O_3 的形态存在. 而对应这两种晶相的衍射峰都十分宽大, 并随着 Mn/Co 的减小进一步变宽变弱, 说明 Co 的增加有利于加强 Mn-Ce 之间的相互作用^[13]. 另外, 4 组催化剂样品的 XRD 图谱还出现对应于 Mn_3O_4 (PDF#18-0803)、 MnO_2 (PDF#50-0866) 的弱峰, 表明样品中存在多种价态的 Mn. 除此, 在 64.2° 还出现对应于 MnCo_2O_4 (PDF#01-1130) 的弱峰, 与文献对应一致^[14], 说明少量的 Mn 与 Co 形成了 MnCo_2O_4 的尖晶石颗粒. 有研究表明, 在 MnCo_2O_4 尖晶石结构中 Mn-Co 之间存在协同作用, 可暴露更多 Co^{3+} 作为活性位点, 使其具备良好的催化氧化能力^[15], 这可能是其具备更好催化活性的原因之一.

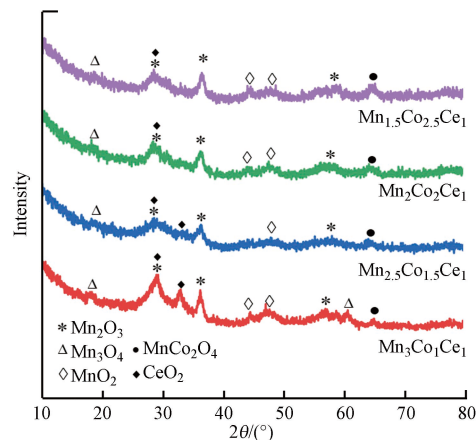


图 3 不同 MnCoCeO_x 催化剂的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of different MnCoCeO_x catalysts

2.2.2 比表面积和孔径

为了探究 4 组 MnCoCeO_x 样品的孔隙结构, 应用了表征材料孔隙结构最有力的 N_2 吸脱附测试手段, 得到了如图 4 所示的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布结果. 发现所有样品的 N_2 吸脱附曲线都属于带有 H_3 型回滞环的第 IV 类等温线, 表明其具有明显的介孔结构^[16]. 孔径分布图则显示所有样品在约 3.0 nm 和约 4.5 nm 处有两个分布峰, 表明催化剂富有的孔径分布集中均匀的小介孔.

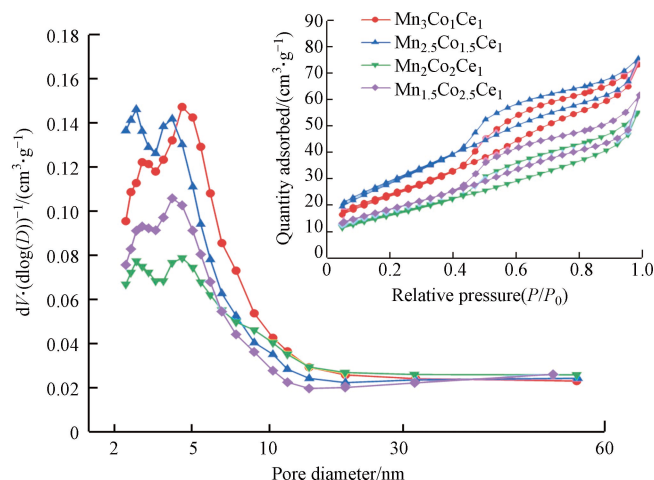


图 4 不同 MnCoCeO_x 催化剂 N_2 吸脱附曲线和孔径分布

Fig.4 Catalytic N_2 absorption and desorption curves and pore size distribution of different MnCoCeO_x catalysts

表 2 给出了所有 MnCoCeO_x 催化剂比表面积、孔容及平均孔径的具体数据. 可以看出, 拥有最佳催化活性的 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂具有最大的比表面积 ($108.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、第二大的孔容 ($0.096 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 以及最小的平均孔径 (5.50 nm). 一般来说, 更大的比表面积可以提供更多的活性位点, 较大的孔容则提供了优异的吸附性能, 而更小的孔径则让吸附的反应物分子间更容易接触. 另外通过对比发现, 不同 Mn/Co 比 MnCoCeO_x 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径大小排序都与它们的活性顺序相对应. 这说明较大的比表面积、孔容和较小的孔径可能是 $\text{Mn}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ce}_1$ 催化剂具备良好催化活性的原因之一.

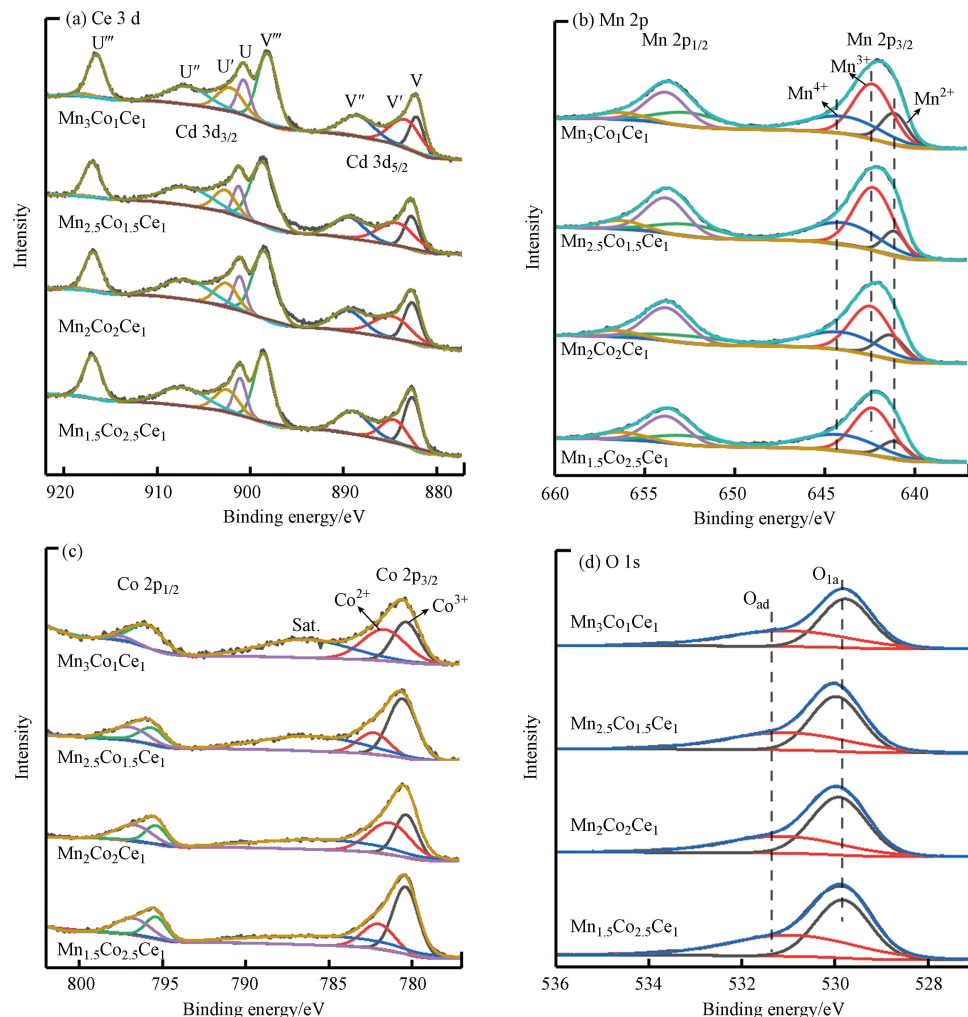
表 2 不同 MnCoCeO_x 催化剂孔结构参数Table 2 Pore structure parameters of different MnCoCeO_x catalysts

催化剂 Catalysts	比表面积/(m ² ·g ⁻¹) Specific surface area	孔容 ^a /(cm ³ ·g ⁻¹) Pore volume	平均孔径 ^b /nm Average Pore diameter
Mn ₃ Co ₁ Ce ₁	88.94	0.101	5.90
Mn _{2.5} Co _{1.5} Ce ₁	108.37	0.096	5.50
Mn ₂ Co ₂ Ce ₁	60.80	0.075	6.88
Mn _{1.5} Co _{2.5} Ce ₁	67.72	0.085	6.72

^a BJH 脱附孔总体积, ^b BJH 脱附平均孔径

2.2.3 表面元素价态

为了探究各催化剂的表面各元素价态的差异,进行 XPS 测试,结果如图 5 所示. 图 5(a)为不同 MnCoCeO_x 催化剂的 Ce 3d 图谱,其中 Ce 3d 曲线可以解卷积分为 8 个峰,分别为 V (~ 882 eV)、V' (~ 884 eV)、V'' (~ 888.4 eV)、V''' (~ 898.1 eV)、U (~ 900.7 eV)、U' (~ 902.1 eV)、U'' (~ 906.7 eV)、U''' (~ 916.5 eV),所有 V^x 代表 Ce 3d_{5/2} 自旋轨道分量,而所有 U^x 则代表 Ce 3d_{3/2}. 其中, V' 和 U' 对应 Ce³⁺ 物种,而其余所有峰 V、V''、V'''、U、U''、U''' 对应 Ce⁴⁺ 物种^[14,17-18]. 图 5(b)展示了不同 MnCoCeO_x 催化剂的 Mn 2p 图谱,采用同样的方法后可将 Mn 2p_{3/2} 分为 3 个位于 ~ 641.1 eV, ~ 642.3 eV, ~ 644.0 eV 的峰,分别对应于 Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺ 物种^[19-20]. 不同 MnCoCeO_x 催化剂的 Co 2p 图谱如图 5(c),图中 Co 2p_{3/2} 可按上述方法分为 2 个分别对应 Co³⁺ (~ 780.3 eV)、Co²⁺ (781.6 eV) 的主峰和一个对应于 Co₃O₄ (~ 786.4 eV) 的强卫星峰^[19,21-22]. 图 5(d)是不同 MnCoCeO_x 催化剂的 O 1s 图谱,解卷积后得到两个明显的分峰,分别对应于化学吸附氧 O_{ad} (531.2—532.2 eV) 和晶格氧 O_{la} (529.2—530.0 eV)^[23-24].

图 5 不同 MnCoCeO_x 催化剂的 XPS 图谱

(a) Ce 3d; (b) Mn 2p; (c) Co 2p; (d) O 1s

Fig.5 XPS spectra of different MnCoCeO_x catalysts

表 3 是对各组催化剂样品的 XPS 图谱进行积分处理后得到的数据. 从表 3 可以看出, 各催化剂中 Ce^{4+} 和 Mn^{3+} 是相应元素存在的主要形式, 这与前面 XRD 分析一致. 通过对比发现 $Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce_1$ 催化剂拥有最高比例的 $Mn^{3+}+Mn^{4+}$ (87.52 %) 和 Co^{3+} (64.35 %), 而有研究表明高价态的 Mn 和 Co 都是有利于 NO 催化氧化的高活性物种^[17,25]. 同时 $Mn_{1.5}Co_{2.5}Ce_1$ 催化剂中高价态的 Mn 和 Co 含量也较高, 这或许是其催化活性反而高于 $Mn_2Co_2Ce_1$ 催化剂的原因之一. 对比 Ce 3d 数据可以发现, 随着 Mn/Co 的减小, Ce^{3+} 的含量也逐渐减少, 而更多的 Ce^{3+} 被认为与催化剂表面的电子不平衡和氧空位形成有关, 有利于 NO 的催化氧化^[26]. 这或许是 $Mn_3Co_1Ce_1$ 催化剂在拥有最少含量的高价 Mn 和 Co 同时仍然具备较高催化活性的原因. 从表 3 可以看到, $Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce_1$ 、 $Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce_1$ 和 $Mn_{1.5}Co_{2.5}Ce_1$ 之间的化学吸附氧 O_{ad} 差异不大 (<2%), 说明对于制备的 $MnCoCeO_x$ 催化剂, O_{ad} 含量不是活性的决定性因素. 值得注意的是, $Mn_2Co_2Ce_1$ 催化剂的化学吸附氧 O_{ad} 含量 (38.7%) 却明显低于其他 3 组催化剂平均水平 (~44.0%). 有研究表明, 化学吸附物种 (O_{ad}) 比晶格氧 O_{la} 更有利于吸附态 NO 的氧化转化^[27]. 因此推测过低的化学吸附氧 O_{ad} 可能是除较小的比表面积外导致其催化活性较差的又一原因. 上述 XPS 结果表明, Mn/Co 比通过影响 $MnCoCeO_x$ 催化剂中各元素价态进而对其催化氧化 NO 能力造成一定影响.

表 3 不同 MnCoCeO_x 催化剂的 XPS 数据Table 3 XPS data of different MnCoCeO_x catalysts

催化剂 Catalysts	Mn 2p			Ce 3d		Co 2p		O 1s	
	Mn ²⁺ /%	Mn ³⁺ /%	Mn ⁴⁺ /%	Ce ³⁺ /%	Ce ⁴⁺ /%	Co ²⁺ /%	Co ³⁺ /%	O _{ad} /%	O _{la} /%
$Mn_3Co_1Ce_1$	19.42	49.69	30.89	24.69	75.31	44.24	55.76	44.77	55.23
$Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce_1$	12.47	53.55	33.97	22.77	77.23	35.65	64.35	43.72	56.28
$Mn_2Co_2Ce_1$	17.48	49.28	33.24	21.65	78.35	57.98	42.02	38.70	61.30
$Mn_{1.5}Co_{2.5}Ce_1$	13.39	51.69	34.92	18.27	81.73	38.36	61.64	46.14	53.86

2.2.4 表面酸性及氧化还原能力

一般来说, 催化剂的表面酸性和氧化还原能力对于反应物分子的吸附, 中间产物的转化以及最终产物的脱附都有着重要影响, 因此对各 $MnCoCeO_x$ 催化剂进行了 NH_3 -TPD 和 H_2 -TPR 测试, NH_3 -TPD 的结果如图 6(a) 所示. 以 $Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce_1$ 催化剂为例, 可将温度划分为低温区 (50—350 °C) 和高温区 (350—750 °C). NH_3 -TPD 曲线上低区内 118 °C 和 215 °C 的脱附峰可归因为吸附在催化剂弱酸位上 NH_3 的脱附, 而在高温区 375 °C 和 590 °C 的峰则是与强酸位结合的 NH_3 脱附所致^[28]. 对比表 3 中各催化剂相应酸位上 NH_3 的脱附量, 可以发现几组催化剂的 NH_3 总脱附量大小顺序与催化活性结果对应一致, 而强酸位上的 NH_3 脱附量差异较小, NH_3 脱附量的差异主要集中在弱酸位上, 这说明对于 $MnCoCeO_x$ 催化剂, 可能弱酸位对其催化活性有着更大的影响.

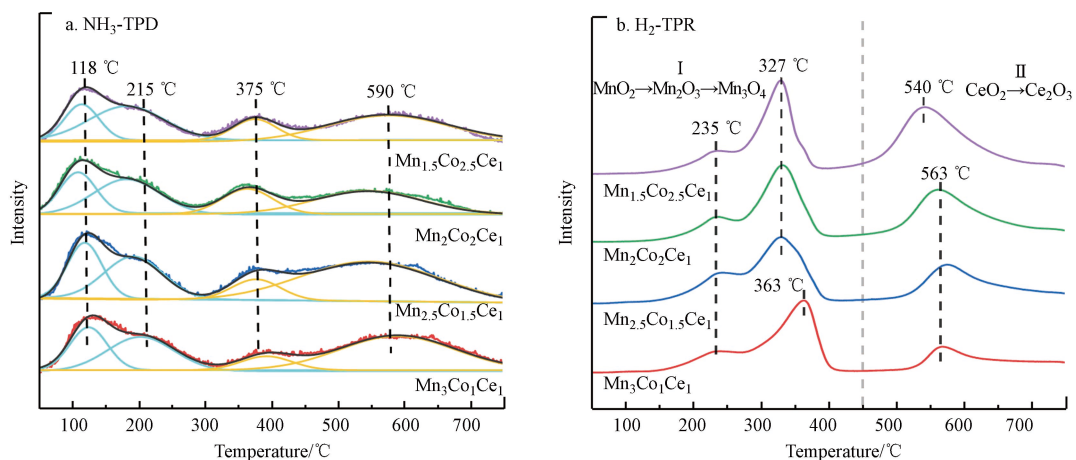
图 6 不同 MnCoCeO_x 催化剂 NH_3 -TPD(a) 和 H_2 -TPR(b) 图谱Fig.6 NH_3 -TPD (a) and H_2 -TPR (b) results of different MnCoCeO_x catalysts

图 6(b)展示了各催化剂的 H₂-TPR 测试结果,各催化剂的 H₂-TPR 曲线上均出现了 3 个明显的还原峰.其中,235 °C 和 327 °C (363 °C)的低温还原峰对应于 MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄ 的还原过程^[29].而 563 °C (540 °C)的高温还原峰则对应 CeO₂→Ce₂O₃ 的还原过程^[30],这一结果也与 XRD 和 XPS 分析所对应.从可以看出,随着 Mn/Co 比的减小,各还原峰位置逐渐向低温移动,说明 Co 掺杂含量的增加有利于催化剂的氧化还原能力的增强.而还原峰的面积可以反映催化剂的氧化还原能力大小,通过对还原峰面积进行积分计算,可以得到各还原峰对应的氢气消耗量,结果如表 4 所示.可以看出,与活性组分 Mn 相关的还原峰(区域 I)的耗氢量大小顺序为 Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁ > Mn₃Co₁Ce₁ > Mn_{1.5}Co_{2.5}Ce₁ > Mn₂Co₂Ce₁,与活性顺序对应一致.而随着 Mn/Co 比的减小,对应于 Ce 物种还原峰(区域 II)的耗氢量逐渐增大,说明催化剂中 CeO₂ 含量逐渐增大,这于 XPS 分析结果对应一致.上述结果说明 Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁ 催化剂有着更丰富的表面酸性位点和更强的氧化还原能力.

表 4 不同 MnCoCeO_x 催化剂氢气消耗量Table 4 The H₂ consumption of different MnCoCeO_x catalysts

催化剂 Catalysts	区域 I 耗氢量/(mmol·g ⁻¹) Region I H ₂ consumption	区域 II 耗氢量/(mmol·g ⁻¹) Region II H ₂ consumption	总耗氢量/(mmol·g ⁻¹) Total H ₂ consumption
Mn ₃ Co ₁ Ce ₁	2.79	0.55	3.34
Mn _{2.5} Co _{1.5} Ce ₁	2.88	1.05	3.93
Mn ₂ Co ₂ Ce ₁	2.59	1.69	4.28
Mn _{1.5} Co _{2.5} Ce ₁	2.65	2.56	5.21

3 结论(Conclusion)

通过柠檬酸-溶胶凝胶法制备的 Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁ 催化剂在 368 mg·m⁻³ NO, 10 % O₂, 体积空速 28000 h⁻¹ 条件下,在 260 °C 达到了 83.9% 的 NO 转化率,并在 250—300 °C 的宽温度区内保持 80% 以上转化率,具有良好的催化性能.而当样品中 Mn/Co 比逐渐减小时,MnCoCeO_x 催化剂催化氧化 NO 的活性并未呈现出简单的变化规律,表明适当的 Mn/Co 比例才有利于提高的催化性能.通过系列 BET、XRD、XPS、NH₃-TPD 和 H₂-TPR 表征结果表明,Mn/Co 比对 MnCoCeO_x 催化剂的孔隙结构、元素价态、表面酸性和氧化还原能力都有着明显的影响,进而对其催化性能产生较大影响.其中,Mn:Co:Ce=2.5:1.5:1 的 Mn_{2.5}Co_{1.5}Ce₁ 催化剂得益于更大的比表面积和孔容,更多的高价态 Mn³⁺、Mn⁴⁺和 Co³⁺物种和酸性位点,以及更强的氧化还原能力,具备了最佳的催化能力.为实现催化烟气中氧气氧化 NO,进一步提升臭氧多脱技术的经济性提供了新的思路.

参考文献 (References)

- [1] 陈翠芝,陈伟国.城市主要大气污染物与呼吸系统疾病相关性浅析[J].上海环境科学,1994(9):27-30,46.
CHEN C Z, CHEN W G. Preliminary analysis of correlation between respiratory disease and urban air pollutants[J]. Shanghai Environmental Sciences, 1994(9): 27-30,46 (in Chinese).
- [2] HONG Z, WANG Z, LI X B. Catalytic oxidation of nitric oxide (NO) over different catalysts: An overview[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(16): 3440-3452.
- [3] MA Q, WANG Z H, LIN F W, et al. Characteristics of O₃ oxidation for simultaneous desulfurization and denitration with limestone-gypsum wet scrubbing: Application in a carbon black drying kiln furnace[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3): 2302-2308.
- [4] 苏士焜,宗保宁,荣峻峰.金属氧化物催化剂用于 NO 催化氧化的研究进展[J].化工环保,2022,42(3):249-254
SU S K, ZONG B N, RONG J F. Research progress of metal oxide catalysts for catalytic oxidation of NO[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022, 42(3): 249-254(in Chinese)
- [5] 王先涛,马宏焱,柏子龙.锰铈复合氧化物用于 NO 催化氧化的研究[J].现代化工,2017,37(2):92-95.
WANG X T, MA H L, BAI Z. Catalytic oxidation of NO to NO₂ on Mn-Ce-O_x catalyst[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(2): 92-95 (in Chinese).
- [6] GAO F Y, CHU C, ZHU W J, et al. High-efficiency catalytic oxidation of nitric oxide over spherical MnCo spinel catalyst at low temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 548-556.

- [7] 曹禄彬, 赵锋, 胡国新. Mn-Fe/ γ -Al₂O₃ 的制备与 NO 催化氧化性能 [J]. *实验室研究与探索*, 2010, 29(8): 4-7.
CAO L B, ZHAO F, HU G X. Synthesis of Mn-Fe/ γ -Al₂O₃ and its performance in catalytic oxidation of NO[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2010, 29(8): 4-7 (in Chinese).
- [8] LI K, TANG X L, YI H H, et al. Catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce-O_x catalysts: Effect of reaction conditions[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, 40(1): 169-177.
- [9] LI K, TANG X L, YI H H, et al. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce-O_x catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 99-104.
- [10] JIANG B Q, WU Z B, LIU Y, et al. DRIFT study of the SO₂ effect on low-temperature SCR reaction over Fe-Mn/TiO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11): 4961-4965.
- [11] LIN F W, SHAO J M, TANG H R, et al. Enhancement of NO oxidation activity and SO₂ resistance over LaMnO_{3+ δ} perovskites catalysts with metal substitution and acid treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 234-246.
- [12] ZHAO B H, RAN R, WU X D, et al. Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase MnO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2016, 514: 24-34.
- [13] LI M J, HUANG K, SCHOTT J A, et al. Effect of metal oxides modification on CO₂ adsorption performance over mesoporous carbon[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 249: 34-41.
- [14] WANG X B, DUAN R B, LIU W, et al. The insight into the role of CeO₂ in improving low-temperature catalytic performance and SO₂ tolerance of MnCoCeO_x microflowers for the NH₃-SCR of NO_x[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145517.
- [15] 张弛. 多级结构钴基催化剂的制备及其净化 VOCs 机制研究 [D]. 上海: 上海工程技术大学, 19-32.
ZHANG C. Preparation of multi-stage cobalt-based catalyst and study on its mechanism of VOCs purification[D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science: 19-32(in Chinese).
- [16] MERCIER F, ALLIOT C, BION L, et al. XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu_mX_xO_y[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2006, 150(1): 21-26.
- [17] GUO Y H, WEI H Y, ZHAO G Y, et al. Low temperature catalytic performance of coal-fired flue gas oxidation over Mn-Co-Ce-O_x[J]. *Fuel*, 2017, 206: 318-324.
- [18] CHEN X P, LIU Q, WU Q, et al. A hollow structure WO₃@CeO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106252.
- [19] TANG X L, CHEN D, CHU C, et al. Mn-Co binary oxides for low-temperature catalytic oxidation of NO: Effect of SO₂ and regeneration[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2021, 96(10): 2956-2964.
- [20] SHEN B X, ZHU S W, ZHANG X, et al. Simultaneous removal of NO and Hg⁰ using Fe and Co co-doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts[J]. *Fuel*, 2018, 224: 241-249.
- [21] GAO F Y, TANG X L, YI H H, et al. Novel Co-or Ni-Mn binary oxide catalysts with hydroxyl groups for NH₃-SCR of NO_x at low temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 443: 103-113.
- [22] WARANG T, PATEL N, SANTINI A, et al. Pulsed laser deposition of Co₃O₄ nanoparticles assembled coating: Role of substrate temperature to tailor disordered to crystalline phase and related photocatalytic activity in degradation of methylene blue[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2012, 423/424: 21-27.
- [23] TANG X L, GAO F Y, XIANG Y, et al. Effect of potassium-precursor promoters on catalytic oxidation activity of Mn-CoO_x catalysts for NO removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(37): 9116-9123.
- [24] SHAO J M, LIN F W, WANG Z H, et al. Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts: Effect of support property and SO₂/water vapor addition[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 266: 118662.
- [25] WANG D D, CHENG J, WANG B H, et al. Plasma-catalytic high-efficiency oxidation of NO over Co-Mn/Ti catalysts using surface dielectric barrier discharge plasma[J]. *Vacuum*, 2019, 167: 249-254.
- [26] GU T T, LIU Y, WENG X L, et al. The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 12(4): 310-313.
- [27] XIE C Y, ZHU B Z, SUN Y L, et al. Effect of doping Cr on NH₃ adsorption and NO oxidation over the Fe_xO_y/AC surface: A DFT-D study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125798.
- [28] CHEN G Y, WANG Z, LIN F W, et al. Comparative investigation on catalytic ozonation of VOCs in different types over supported MnO_x catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122218.
- [29] PICASSO G, GUTIÉRREZ M, PINA M P, et al. Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for *n*-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 126(2/3): 119-130.
- [30] LIANG Y L, HUANG Y F, ZHANG H L, et al. Interactional effect of cerium and manganese on NO catalytic oxidation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9314-9324.