

CuCe_{1-x}Mn_xO_y 复合氧化物催化氧化 碳烟颗粒性能的研究

夏永康¹, 崔冰², 闫帅², 陈秉辉¹, 刘运权², 王 夺², 叶跃元², 李水荣^{2*}

(1. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361102;

2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要:利用反向共沉淀法合成 CuCe_{1-x}Mn_xO_y 复合氧化物催化剂, X 射线衍射分析(XRD)和拉曼(Raman)表征结果表明, 反向共沉淀法可以将 Cu、Mn 离子在 CeO₂ 晶格中有效掺杂并形成晶体粒径较小的固溶体。程序升温还原(H₂-TPR)与 X 射线光电子能谱(XPS)表征结果表明, Cu、Mn、Ce 之间存在强相互作用, 有效提升了氧化物的氧化还原性能。所合成的 CuCe_{1-x}Mn_xO_y 复合氧化物系列催化剂在碳烟颗粒催化氧化中均表现出良好的反应活性, 其中 CuCe_{0.8}Mn_{0.2} 催化剂表现出最佳活性, T₅₀ 仅为 354℃, 并且在循环测试中也基本保持稳定。

关键词:碳烟颗粒; 催化氧化; CuCe_{1-x}Mn_xO_y

中图分类号: X513

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0150-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.032

Study on catalytic performance of CuCe_{1-x}Mn_xO_y composite for oxidation of soot particles

XIA Yong-kang¹, CUI Bing², YAN Shuai², CHEN Bing-hui¹, LIU Yun-quan², WANG Duo²,
YE Yue-yuan², LI Shui-rong^{2*}

(1. National Engineering Laboratory for Green Chemical Production of Alcohols-Ethers-Esters,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

2. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: A series of CuCe_{1-x}Mn_xO_y composites are prepared by reverse co-precipitation method. The results by X-ray diffraction analysis (XRD) and Raman analysis reveal the successful incorporation of Cu and Mn cations into the ceria framework through the reverse co-precipitation method, which induces a reduced crystal size of CeO₂ in the as-prepared composites. The H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis indicates the presence of strong interaction between Cu, Mn and Ce cations, which shows positive impact on the redox property of the samples. All CuCe_{1-x}Mn_xO_y composites show high catalytic activity towards soot oxidation. Particularly, CuCe_{0.8}Mn_{0.2} shows the best catalytic activity with a T₅₀ of 354℃ and also a good stability in the repeated tests.

Key words: soot particle; catalytic oxidation; CuCe_{1-x}Mn_xO_y

柴油机尾气排放的碳烟颗粒是 PM_{2.5} 的重要来源, 被人体吸收后会沉积在肺部导致严重的健康问题^[1]。目前控制柴油机尾气碳烟颗粒排放主要依靠物理过滤的方法, 一方面无法有效过滤危害性更大的小颗粒; 另一方面也容易形成背压而影响发动机燃烧性能。为此, 常规过滤器需要不定期喷射燃料, 在高温下将过滤下来的碳烟颗粒燃烧掉以实现过滤器再生。近年来, 在过滤器上涂覆催化剂进行在线催化氧化的技术引起广泛关注。在线催化氧

化可以有效避免背压问题及额外的燃料消耗, 成为新的研究热点, 但高效催化剂的开发是该技术研发的核心。

柴油机尾气碳烟颗粒在线催化氧化的催化剂主要有 Pt、Ag 等贵金属系列催化剂和氧化物催化剂等。其中, CeO₂、MnO₂ 等氧化物催化剂由于成本低、性能好而受到广泛关注。为提高氧化物催化剂的低温反应活性, 常在催化剂中加入杂原子形成复合氧化物。铜基氧化物在低温下具有较好的氧化还

收稿日期: 2019-02-19; 修回日期: 2019-10-13

基金项目: 福建省自然科学基金(2015J05033); 厦门大学校长基金(20720170043)

作者简介: 夏永康(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境催化, xia1239312155@163.com; 李水荣(1981-), 男, 博士, 助理教授, 研究方向为非均相催化、生物质能源, 通讯联系人, sli@xmu.edu.cn。

原性能,在碳烟催化氧化方面也有报道将铜作为催化剂的重要成分进行研究^[2-4]。如 Wu 等^[5]报道了 Cu-Ce 混合氧化物表现出极高的碳烟催化氧化活性。事实上,Cu 是一种多价金属,其氧化物中可能有 3 种价态,即 Cu(0)、Cu(I) 和 Cu(II),在氧化还原反应中可有效促进 Mars-van Krevelen(MvK)还原/氧化机理^[6-7]。Cu 还可以通过活化表面上的氧分子来改善氧化反应,促进氧溢流到载体上^[8]。Cu-Ce 催化剂对 NO 脱除^[9]、低温 CO 氧化^[10]、甲醇水蒸气重整反应^[11]、水煤气变换^[12]等多种非均相催化反应均表现出较高的催化活性。催化剂的活性位点往往是 Cu-Ce 界面区域,CuO 在 CeO_2 分散度越好,催化剂的活性往往越高^[13]。

在 Cu-Ce 复合氧化物中掺杂稀土金属(La、Pr、Sm、Y)还可以进一步提高其氧化活性和稳定性^[14]。与稀土金属相比,过渡金属通常表现出多种氧化态,拥有更好的氧化还原性质。如 Mn 可以进入 CeO_2 晶格内部取代一部分 Ce,有利于产生结构缺陷,诱导产生更多的表面活性氧化物,加快反应的发生^[15]。类似于 Cu-Ce 相互作用,Cu-Mn 在固溶体内部也会发生强相互作用,促进表面氧化^[16]。

笔者利用反向共沉淀法,以 KOH 为沉淀剂,Cu-Ce 催化剂为基础并掺杂适量 Mn,分析催化剂各组份作用的同时优选出适用于碳烟颗粒催化氧化的催化剂。

1 实验方法

1.1 试剂

六水硝酸铈、50%硝酸锰、三水硝酸铜等,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;氢氧化钾、无水乙醇、聚乙二醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;高纯氮气、氧气、氩气(纯度 99.999%)、20%一氧化氮/氩气,福建南安成功气体有限公司生产。

1.2 催化剂制备

$\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 混合氧化物通过反向共沉淀法制备。将一定量的硝酸盐前驱体硝酸铈、硝酸铜和硝酸锰及表面活性剂聚乙二醇充分溶解在一定量的去离子水中,在搅拌条件下利用 KOH 溶液沉淀剂缓慢滴加至盐溶液中。沉淀结束后继续搅拌 1 h,老化处理 2 h。将得到的沉淀物过滤并用去离子水洗涤至溶液上层清液 pH 为中性,在 80℃ 下干燥 8 h 后 500℃ 煅烧 4 h。各个催化剂中,Cu/(Mn+Ce) 的物

质的量比保持为 0.2,调节 $n(\text{Mn})/n(\text{Mn}+\text{Ce})=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, 所得的催化剂命名为 $\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 。

1.3 催化剂的表征

利用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪对催化剂样品粉末进行 XRD 分析,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,电压为 35 kV,电流为 15 mA,扫描速度为 5°/min,扫描角度为 10~85°。平均晶粒尺寸是采用 Scherrer 公式并通过 XRD 衍射峰的最强峰峰宽进行计算。在 -196℃ 下利用 Micromeritics Tristar ASAP 2020 氮气物理吸附仪并通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积。 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)分析在 GC-TPR 仪器中进行。样品(100 mg)在 N_2 的氛围下 200℃ 处理 2 h,然后将样品冷却至室温。之后改用 50 mL/min 5% H_2/Ar 混合气吹扫样品,以 10℃/min 升温至 800℃。 H_2 浓度用在线 TCD 检测。采用 PHI-Quantum 2000 能谱仪进行 XPS 分析,Al $K\alpha$ 为激发源,C 1s 峰用于校准结合能。Raman 光谱分析在 Renishaw inVia Raman 显微分光计上进行,激发波长为 532 nm,激光功率为 3 mW。

1.4 催化剂活性评价

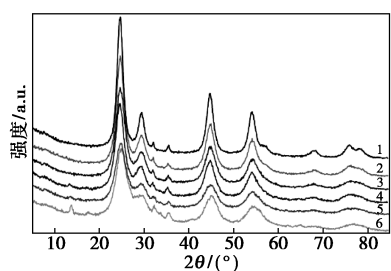
$\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 催化剂的催化氧化活性通过程序升温氧化(soot-TPO)进行评估。实验中使用的碳烟是 Degussa 公司生产的 Printex-U 碳烟颗粒,其粒径为 25 nm,比表面积为 100 m^2/g 。通过使用刮刀将 10 mg 碳烟颗粒和 100 mg 催化剂样品混合 5 min。该反应在固定床微反应器中进行,反应器是内径为 6 mm 的石英管并且通过电炉加热。入口气体混合物为 5% O_2 、1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ NO,并以 Ar 作为平衡气,总流量为 50 mL/min。反应以 2℃/min 的加热速率升温至 550℃,并通过 TCD 检测器分析出口气体中的 CO_2 浓度。催化氧化碳烟颗粒过程中,催化剂活性评价以碳烟颗粒转化温度表示, T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 分别代表碳烟颗粒在程序升温氧化过程中转化 10%、50% 和 90% 时的温度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

具有不同 Mn/Ce 物质的量比的 $\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 氧化物催化剂的 X 射线衍射图如图 1 所示。 CeO_2 的特征峰显示所有样品均呈现立方萤石结构。 $\text{CuCe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ 和 $\text{CuCe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 中没有观察到 MnO_x 的

结晶峰,表明 MnO_x 掺入 CeO_2 晶格中形成固溶体或高度分散在 CeO_2 表面。随着 Mn 物质的量的增加,如 $CuCe_{0.7}Mn_{0.3}$ 、 $CuCe_{0.6}Mn_{0.4}$ 和 $CuCe_{0.5}Mn_{0.5}$, MnO_x 的衍射峰逐渐增强,表明 MnO_x 分散度不佳^[17]。对于 Cu 含量相对较高的样品,在 2θ 为 35.5° 和 38.6° 处也检测到 2 个属于 CuO 的弱峰。 CeO_2 和 CuO 的微晶尺寸由 XRD 数据和 Scherrer 方程计算得到,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 Mn 含量的提高, CeO_2 的晶体粒径逐渐减小。Cu 离子半径略小于 CeO_2 (Cu^{2+} 和 Ce^{4+} 半径分别为 0.073 nm 和 0.094 nm)^[18], Cu 和 CeO_2 之间形成固溶体^[19]。 $CuCe(0.5419\text{ nm})$ 的晶格参数比纯 $CeO_2(0.5472\text{ nm})$ 小,表明所合成的 $CuCe$ 复合氧化物中,Cu 离子成功掺杂到 CeO_2 晶格中形成 Cu-Ce-O 固溶体。类似地,Mn 离子的离子半径也比 Ce^{4+} 小 (Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 的半径分别为 0.056 、 0.062 nm 和 0.067 nm)^[20-21]。随着 Mn 含量的增加,催化剂中 CeO_2 (111) 的晶格参数也变得越来越小,表明 Mn 离子也有效掺杂进入 CeO_2 的晶格之中。



1— $CuCeO_x$; 2— $CuCe_{0.9}Mn_{0.1}O_x$; 3— $CuCe_{0.8}Mn_{0.2}O_x$;
4— $CuCe_{0.7}Mn_{0.3}$; 5— $CuCe_{0.6}Mn_{0.4}$; 6— $CuCe_{0.5}Mn_{0.5}O_x$

图 1 不同 Mn/Ce 催化剂的 XRD 衍射峰

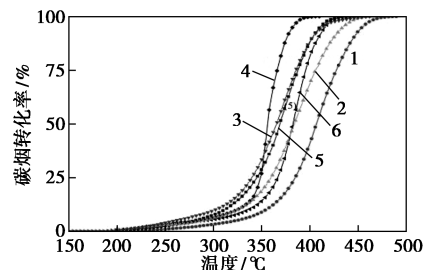
表 1 $CuCe_{1-x}Mn_xO_y$ 催化剂的理化性质

催化剂	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	CeO_2 晶粒 尺寸/nm	CuO 晶粒 尺寸/nm	晶格常数/ nm
CuCe	111	5.5	25.2	0.5419
$CuCe_{0.9}Mn_{0.1}$	123	4.3	19.0	0.5413
$CuCe_{0.8}Mn_{0.2}$	121	3.6	16.9	0.5411
$CuCe_{0.7}Mn_{0.3}$	124	3.8	10.1	0.5411
$CuCe_{0.6}Mn_{0.4}$	120	3.3	8.8	0.5407
$CuCe_{0.5}Mn_{0.5}$	104	3.3	10.0	0.5379

2.2 碳烟催化氧化性能与稳定性

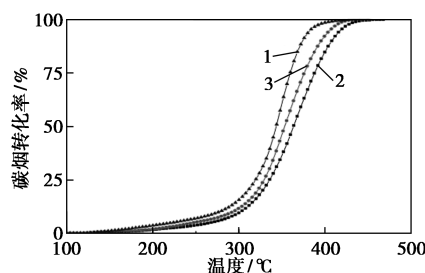
催化剂样品在 soot-TPO 过程中测量的碳烟颗粒催化氧化活性如图 2 所示。样品的 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90}

如图 2 所示。CuCe 的 T_{50} 为 $400^\circ C$, 相比纯 CeO_2 显著下降。Mn 掺入 CuO- CeO_2 后,催化剂活性进一步提高。随着 Mn 含量的增加,各催化剂的 T_{50} 呈先降低后升高的趋势。其中, $CuCe_{0.8}Mn_{0.2}$ 样品表现出最佳的碳烟颗粒氧化活性, T_{50} 下降了 $46^\circ C$, T_{10} 和 T_{90} 也都有所下降。进一步对 $CuCe_{0.8}Mn_{0.2}$ 样品进行循环稳定性测试,结果表明,经过 3 次测试其 T_{50} 依然稳定在 $370^\circ C$ 左右,说明该催化剂稳定性能良好。



1— $CuCe$; 2— $CuCe_{0.9}Mn_{0.1}$; 3— $CuCe_{0.8}Mn_{0.2}$; 4— $CuCe_{0.7}Mn_{0.3}$;
5— $CuCe_{0.6}Mn_{0.4}$; 6— $CuCe_{0.5}Mn_{0.5}$

(a) 不同 Mn/Ce 物质的量比的催化剂的催化活性



1—第 1 次循环; 2—第 2 次循环; 3—第 3 次循环

(b) $CuCe_{0.8}Mn_{0.2}$ 样品循环稳定性测试

图 2 $CuCe_{1-x}Mn_xO_y$ 催化碳烟燃烧活性

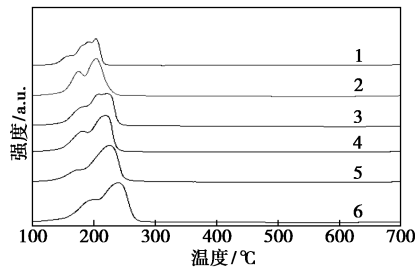
表 2 $CuCe_{1-x}Mn_xO_y$ 催化碳烟氧化活性数据

	$T_{10}/^\circ C$	$T_{50}/^\circ C$	$T_{90}/^\circ C$
CuCe	348	400	438
$CuCe_{0.9}Mn_{0.1}$	310	381	423
$CuCe_{0.8}Mn_{0.2}$	294	354	397
$CuCe_{0.7}Mn_{0.3}$	309	366	408
$CuCe_{0.6}Mn_{0.4}$	287	368	409
$CuCe_{0.5}Mn_{0.5}$	274	380	416

2.3 H_2 -TPR 分析

采用氢气程序升温还原法 (H_2 -TPR) 研究 $CuCe_{1-x}Mn_xO_y$ 催化剂的氧化还原性能,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,所有的还原峰都在 $150 \sim 250^\circ C$ 区间出现。纯 CuO 在 $373^\circ C$ 处出现单一还原峰,纯 CeO_2 分别在 $415^\circ C$ 和 $517^\circ C$ 左右出现 2 个还

原峰,分别是表面氧和体相氧的还原^[22]。所有样品的还原温度都比纯 CuO 和纯 CeO_2 的低得多,进一步验证了 CuO 和 CeO_2 物种之间存在较强的相互作用^[23]。



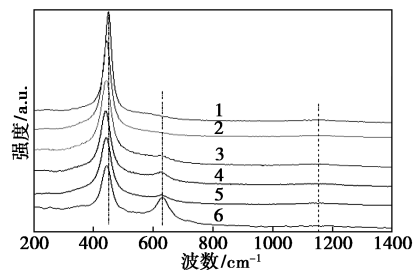
1— CuCeO_x ; 2— $\text{CuCe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_x$; 3— $\text{CuCe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x$;
4— $\text{CuCe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$; 5— $\text{CuCe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$; 6— $\text{CuCe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_x$

图3 不同 Ce/Mn 摩尔比的 $\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 催化剂的 H_2 -TPR 曲线

随着锰含量的增加,其氢气消耗量不断增加。据文献^[24]中报道,铜离子和锰离子共存可以相互促进彼此还原。XRD 分析结果显示,适量 Mn 的引入增加了 CeO_2 晶格中 Cu 离子和 Mn 离子的含量,他们之间的相互作用进一步加强,还原温度则向较低的温度移动。然而,当 Mn 的含量过量时,由于 MnO_x 的还原温度比 CuO 高^[26],还原峰略向高温处偏移。

2.4 Raman 分析

$\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 催化剂的拉曼光谱如图 4 所示。由图 4 可以看出,纯 CeO_2 在 462 cm^{-1} 处有 1 个萤石结构的拉曼特征峰^[25-26]。在 Cu 掺杂的情况下, 462 cm^{-1} 处的谱带轻微的向低频 452 cm^{-1} 移动,表明 Cu 掺杂到 CeO_2 晶格中会形成固溶体^[27]。随着 Mn 物质的量的增加,向低温偏移的现象愈加明显。类似的现象也有文献报道,如 CuCe-F 和 BaCuCe-F 固溶体的拉曼峰出现在 458 cm^{-1} ,并被归因于二氧化铈晶格微缩而引起的晶格参数的变化^[28]。此外,样



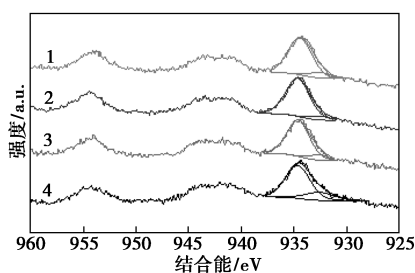
1— CuCeO_x ; 2— $\text{CuCe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_x$; 3— $\text{CuCe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x$;
4— $\text{CuCe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$; 5— $\text{CuCe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$; 6— $\text{CuCe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_x$

图4 $\text{CuCe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 催化剂的拉曼谱图

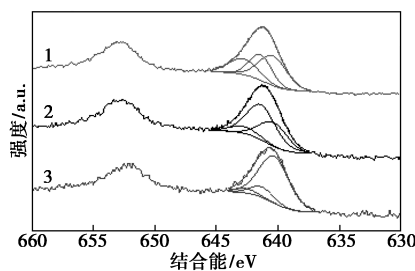
品 3~样品 5 在 630 cm^{-1} 处也检测到 1 个与 MnO_x 相关的特征峰^[29]。随着 Mn 含量的增加,在 452 cm^{-1} 处的峰强度逐渐减弱, 630 cm^{-1} 处的峰变得越来越强,表明 CeO_2 的晶体粒径在逐渐减小,而 MnO_x 的晶体粒径在逐渐增加,这与 XRD 分析结果一致。

2.5 XPS 分析

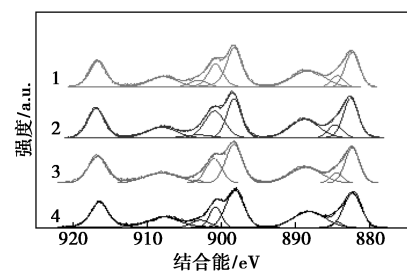
为了获得催化剂中重要元素的价态信息,利用 XPS 光谱仪表征 Cu 2p、Ce 3d、Mn 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱,结果如图 5 和表 3 所示。结合能用 $\text{C } 1s = 284.6\text{ eV}$ 进行校准。由图 5(a) 可以看出,所有样品都分别在 934.5 eV 和 932.5 eV 出现特征峰。一般地,结合能为 934.5 eV 的主峰被认为是 Cu^{2+} 的特征峰,结合能为 932.5 eV 的峰则归属于 Cu^+ 和 Cu^0 ^[30]。因此, Cu^+ 和 Cu^{2+} 共同存在于所有样品中。结合 XRD、 H_2 -TPR、Raman 的分析结果,各催化剂中的 Cu、Ce 之间发生了较强的相互作用。从化学本质角度分析,这是由于化学沉淀过程中, Ce^{3+} 与 Cu^{2+} 通过 $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+$ 反应产生了部分的 Cu^+ ,一方面促进了 Cu 离子在 CeO_2 晶格中的高度分散;另一方面也促进了 Ce^{4+} 的还原,从而提高了复合氧化物的氧化还原性能。由图 5(b) 可以看出,锰有多种氧化态,其中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 在 Mn 2p_{2/3} 的 XPS 光谱中结合能分别约为 640.9 、 641.8 eV 和 642.5 eV ^[33]。各催化剂样品的 XPS 光谱均出现了上述 3 个特征峰。其中,原料中 $\text{CuCe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 催化剂具有最多的 Mn^{2+} 物种,说明该样品中形成了更多的 Cu-Mn-Ce-O 固溶体,使得 Mn^{2+} 在催化剂焙烧过程中能得到更大程度的保存,这将有利于 Ce^{4+} 、 Mn^{4+} 等高价离子还原反应的发生^[31],从而对复合氧化物的氧化还原循环产生积极影响。由图 5(c) 可以看出,Ce 3d 光谱的曲线由 4 对自旋轨道的 8 个峰组成。其中 $882.2 \sim 882.6$ 、 $888.2 \sim 888.9$ 、 $898.2 \sim 898.5$ 、 $900.6 \sim 901.0$ 、 $907.7 \sim 908.1\text{ eV}$ 和 $916.4 \sim 916.9\text{ eV}$ 是 Ce^{4+} 离子的特征峰,而 $884.4 \sim 884.8\text{ eV}$ 和 $902.8 \sim 903.3\text{ eV}$ 则是归属于 Ce^{3+} 离子的特征峰^[32-35]。与 CuCe 相比,Mn 掺杂样品中 Ce^{3+} 的含量更高,说明 Mn 掺杂以后有利于 Ce^{4+} 的还原,有利于形成更多的活性氧^[36]。由图 5(d) 可以看出,在 529.5 eV 处的峰归因于晶格氧 (O_α),而在 531.4 eV 处的峰则归属于表面活性氧 (O_β)。CuCe、 $\text{CuCe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 、 $\text{CuCe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$ 和 $\text{CuCe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 中 $\text{O}_\beta/\text{O}_{\alpha+\beta}$ 的比例分别为 49%、55%、51% 和 40%。 $n(\text{Ce}) : n(\text{Mn}) = 8 : 2$ 的样品含有更多的表面活性氧,其对碳烟的催化氧化更为有利,这也和活性分析结果一致。



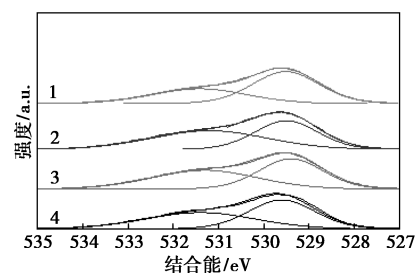
(a) Cu 2p xps 图谱



(b) Mn 2p xps 图谱



(c) Ce 3d xps 图谱



(d) O 1s xps 图谱

1—CuCe_{0.5}Mn_{0.5}; 2—CuCe_{0.6}Mn_{0.4}; 3—CuCe_{0.8}Mn_{0.2}; 4—CuCe

图 5 不同 Mn 含量的 CuCe_{1-x}Mn_xO_y 催化剂的 XPS 谱图

表 3 由 XPS 得到的 Ce、Cu、Mn 和 O 物种的组成

	w(Ce)/%		w(Cu)/%		w(Mn)/%			w(O)/%	
	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Cu ²⁺	Cu ^{1+/0}	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	O _α	O _β
CuCe	95	5	77	23				51	49
CuCe _{0.8} Mn _{0.2}	88	12	89	11	80	14	6	45	55
CuCe _{0.7} Mn _{0.3}	85	15	92	8	50	31	19	49	51
CuCe _{0.5} Mn _{0.5}	87	13	90	10	44	33	23	60	40

3 结论

成功地合成了一系列 CuCe_{1-x}Mn_xO_y 催化剂,并通过 XRD、BET、H₂-TPR、Raman 和 XPS 技术对其进行了表征。掺杂了 Mn 的催化剂样品获得了更大的表面积和更小的粒度。适量 Cu、Mn 离子的加入有利于形成更多的 Cu-Mn-Ce-O 固溶体,促进 Ce⁴⁺ 的还原,提升 Ce 基复合氧化物的氧化还原循环性能。Soot-TPO 测试结果表明,适量 Cu 和 Mn 的引入,有利于提高 CuCe_{1-x}Mn_xO_y 催化剂的碳烟颗粒催化氧化性能。其中,CuCe_{0.8}Mn_{0.2} 催化剂表现出最好的催化活性和稳定性,具备良好的开发应用前景。

参考文献

- [1] Che H,Zhang X,Li Y, *et al.* Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981—2005 [J]. *Theoretical and Applied Climatology*, 2009, 97(3-4): 235-24.
- [2] Fu M, Yue X, Ye D, *et al.* Soot oxidation via CuO doped CeO₂ catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2010, 153(3-4): 125-132.
- [3] Wang Y, Wang J, Chen H, *et al.* Preparation and NO_x-assisted soot oxidation activity of a CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 294-300.
- [4] Rico-Pérez V, Aneggi E, Bueno-López A, *et al.* Synergic effect of Cu/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ} and Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ} in soot combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 197: 95-104.
- [5] Wu X, Liang Q, Weng D, *et al.* The catalytic activity of CuO-CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation with a NO/O₂ mixture [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(12): 2110-2114.
- [6] Jia A P, Jiang S Y, Lu J Q, *et al.* Study of catalytic activity at the CuO-CeO₂ interface for CO oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21605-21610.
- [7] Davó-Quñonero A, Navlani-García M, Lozano-Castelló D, *et al.* Role of hydroxyl groups in the preferential oxidation of CO over copper oxide-cerium oxide catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 1723-1731.
- [8] Liang Q, Wu X, Weng D, *et al.* Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2008, 139(1-2): 113-118.
- [9] Dahn J R, Trussler S, Hatchard T D, *et al.* Economical sputtering system to produce large-size composition-spread libraries having linear and orthogonal stoichiometry variations [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(8): 3519-3523.
- [10] Qi L, Yu Q, Dai Y, *et al.* Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119: 308-

- 320.
- [11] Shan W, Feng Z, Li Z, *et al.* Oxidative steam reforming of methanol on $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_y$ catalysts prepared by deposition-precipitation, co-precipitation, and complexation-combustion methods[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(1): 206–217.
- [12] Shen W, Dong X, Zhu Y, *et al.* Mesoporous CeO_2 and CuO-loaded mesoporous CeO_2 : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 85(1–2): 157–162.
- [13] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 69(3–4): 226–234.
- [14] Krishna K, Bueno-López A, Makkee M, *et al.* Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3–4): 189–200.
- [15] Tikhomirov K, Kröcher O, Elsener M, *et al.* MnO_x -CeO₂ mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64(1–2): 72–78.
- [16] Zhou X, Chen H, Zhang G, *et al.* Cu/Mn co-loaded hierarchically porous zeolite beta: A highly efficient synergetic catalyst for soot oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9745–9753.
- [17] Du X, Yuan Z, Cao L, *et al.* Water gas shift reaction over Cu-Mn mixed oxides catalysts: Effects of the third metal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(2): 131–138.
- [18] Liang Q, Wu X, Weng D, *et al.* Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2008, 139(1–2): 113–118.
- [19] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(3–4): 168–174.
- [20] Makeev A G, Semendyaeva N L, Slinko M M. Synergetic effect and oscillatory behavior of CO oxidation over a bimetallic composite catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 282: 3–10.
- [21] Zhu P, Li J, Zuo S, *et al.* Preferential oxidation properties of CO in excess hydrogen over CuO-CeO₂ catalyst prepared by hydrothermal method [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2903–2909.
- [22] He C, Yu Y, Yue L, *et al.* Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO_x catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 156–166.
- [23] Mrabet D, Abassi A, Cherizol R, *et al.* One-pot solvothermal synthesis of mixed Cu-Ce-O_x nanocatalysts and their catalytic activity for low temperature CO oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 447: 60–66.
- [24] Li J, Zhu P, Zuo S, *et al.* Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 381(1–2): 261–266.
- [25] Shyu J Z, Weber W H, Gandhi H S. Surface characterization of alumina-supported ceria [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(17): 4964–4970.
- [26] Weber W H, Hass K C, McBride J R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1993, 48(1): 178.
- [27] Ito E, Hultermans R J, Lugt P M, *et al.* Selective reduction of NO_x with ammonia over cerium-exchanged mordenite [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 4(1): 95–104.
- [28] Lin F, Wu X, Weng D. Effect of barium loading on CuO_x-CeO₂ catalysts: NO_x storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 124–132.
- [29] Zahn D R T. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(1): 185–190.
- [30] Lin F, Wu X, Weng D. Effect of barium loading on CuO_x-CeO₂ catalysts: NO_x storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 124–132.
- [31] Guo X, Li J, Zhou R. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas [J]. *Fuel*, 2016, 163: 56–64.
- [32] Ren Y, Shen Q, Guo Y, *et al.* Realization approach of Pd-only three-way catalysts with high catalytic performance and thermal stability [J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(1): 123–130.
- [33] Xiao W, Guo Q, Wang E G. Transformation of CeO₂(1 1 1) to Ce₂O₃(0 0 0 1) films [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 368(5–6): 527–531.
- [34] Guo X, Li J, Zhou R. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas [J]. *Fuel*, 2016, 163: 56–64.
- [35] He C, Yu Y, Shen Q, *et al.* Catalytic behavior and synergistic effect of nanostructured mesoporous CuO-MnO_x-CeO₂ catalysts for chlorobenzene destruction [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 297: 59–69.
- [36] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(3–4): 168–174. ■