

用于碳烟燃烧的 $\text{Ag}(x)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 多孔纳米片催化剂的制备与性能研究

胡苗苗¹, 李苑君¹, 徐起翔¹, 李妍², 刘运权^{2*}

(1. 郑州大学生态与环境学院, 河南 郑州 450001; 2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要:采用等体积浸渍法制备了一系列 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 复合物负载不同质量分数 Ag 颗粒的催化剂, 并用于碳烟颗粒的催化燃烧。结果表明, 制得的 $\text{Ag}(10)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 在松散接触模式以及 10% $\text{O}_2/\text{Ar}+10\% \text{H}_2\text{O}(\text{g})+500 \mu\text{L}/\text{L} \text{NO}_x$ 辅助气氛条件下表现出最佳的催化活性, 其 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别为 293、338 和 375 °C。负载 Ag 不仅提高了催化剂的本征活性, 而且 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 所具有的多孔纳米片形貌使该催化剂与反应物之间具有良好的固-固接触效率。

关键词: 催化燃烧; 碳烟颗粒; 多孔纳米片; Ag 负载

中图分类号: X513

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0133-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.025

Preparation and performance study of $\text{Ag}(x)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ porous nanosheet catalysts for soot combustion

HU Miao-miao¹, LI Yuan-jun¹, XU Qi-xiang¹, LI Yan², LIU Yun-quan^{2*}

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

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

Abstract: A series of catalysts with different amounts of Ag loaded on $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ are prepared via the equal volume incipient wetness impregnation method, and applied in the catalytic combustion of soot particles. The test results show that the prepared $\text{Ag}(10)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ exhibits the best catalytic activity under loose contact mode with 10% $\text{O}_2/\text{Ar}+10\% \text{H}_2\text{O}(\text{g})+500 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1} \text{NO}_x$ auxiliary atmosphere, and its T_{10} , T_{50} and T_{90} are 293 °C, 338 °C and 375 °C, respectively. The good performance might be due to that the loaded Ag improves the intrinsic activity of the catalysts, while the porous nanosheet morphology of $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ allows a good contact efficiency between the catalyst and soot.

Key words: catalytic combustion; soot particles; porous nanosheets; Ag loading

柴油机不完全燃烧所产生的副产物碳烟颗粒 (soot) 是造成城市雾霾的重要因素之一^[1], 对大气质量和人体健康都会产生不利影响^[2-4]。柴油机尾气后处理技术具有成本低、处理效率高等优势而获得广泛应用。但该技术的关键在于开发出高活性、高稳定性以及低温下能起燃的催化剂; 此外, 由于碳烟的催化燃烧一般发生在固(碳烟颗粒)-固(催化剂)-气(反应气)三相界面, 故催化剂的形貌对碳烟与催化剂之间的接触效率也有重大影响。因此, 催化剂的设计应同时考虑本征活性和形貌两个方面。

常见的催化剂形貌有三维有序大孔(3DOM)、纳米片以及纤维棒状等。如 Tsai 等^[5]设计了 4 种不同形貌的 Co_3O_4 催化剂, 确定了催化剂形貌与其反应性能之间的关系; Zhao 等^[6]合成了具有 3DOM 结构的钴基氧化物, 使其具有高孔隙体积、表面积和

孔隙率; Xing 等^[7]将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 纳米片 (Co/Ce-NS) 串联在 Ni 泡沫上, 构建了多层的纳米片结构, 增大了碳烟与催化剂的接触效率; Stegmayer 等^[8]合成了具有纳米直径的纳米纤维, 发现具有纳米直径的纤维状形貌使得碳烟和催化剂的接触效率更高。

碳烟的催化燃烧是一种典型的非均相氧化反应, 一般可通过金属的负载、固溶体的形成和其他金属离子的掺杂来改善催化剂的活性。Yang 等^[9]在 NiCo_2O_4 纳米片载体上负载了不同微量的 Ag。结果发现, 由于 Ag 和 NiCo-NS 之间的金属-载体相互作用使催化剂的本征活性获得提高。Liu 等^[10]制备了 Co-Sn-O 固溶体, 通过对活性氧含量的提升, 使其对碳烟燃烧的催化性能显著提高。Li 等^[11]通过将 Fe 有效掺杂进入 Co_4O_3 晶格中形成了一系列 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ -PNS 氧化物, 结果表明, Fe 掺杂也可有效

收稿日期: 2023-03-21; 修回日期: 2023-11-06

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0212400)

作者简介: 胡苗苗(1998-), 女, 硕士生, 研究方向为柴油机尾气污染控制, humiaomiao1016@163.com; 刘运权(1963-), 男, 博士, 教授, 博导, 研究方向为环境催化与污染控制, 通讯联系人, yq_liu@xmu.edu.cn。

提高碳烟催化氧化的催化活性。

综上,如果能将 Ag 的优异氧化性与过渡金属 Co 和 Mn 的氧化还原性结合起来,制成具有特定二维纳米片形貌的 Ag 负载催化剂,则有可能设计出一种性能优异的 soot 氧化催化剂。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

碳酸钠、四水乙酸镁、四水乙酸钴、四水乙酸锰、硝酸银等,均为分析纯,上海阿拉丁公司生产。

1.2 催化剂的制备

$\text{Ag}(x)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 系列催化剂由氧化镁 (MgO) 模板替代法和等体积浸渍法进行制备^[12]。其中, $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 氧化物通过 MgO 模板替代法制得, Ag 负载到 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 氧化物上采用等体积浸渍法进行,具体步骤如下:

分别采用 0.01、0.05 mmol 和 0.10 mmol 的 AgNO_3 对 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 氧化物进行负载,负载量分别为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 总摩尔量的 1%、5% 和 10%,命名为 $\text{Ag}(x)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ ($x=1, 5$ 和 10)。然后将浸渍所得产物在 60℃ 下烘干过夜,之后在马弗炉中以 2℃/min 的升温速率升温到 500℃,并焙烧 120 min,最终得到目的产品即为 $\text{Ag}(x)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ ($x=1, 5$ 和 10)。

1.3 催化剂的表征

分别利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, FEI Quanta 400 FEG) 和具备能量色散 X 射线 (EDX) 的高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM, FEI Tecnai G2 F20) 对催化剂的表面形貌、元素分析和晶体结构等进行表征。催化剂的比表面积、孔容和孔径等则通过氮气吸附-脱附法 (TriStar II 3020) 在 -196℃ 下进行测定;X 射线粉末衍射 (XRD) 则是在衍射仪 (Rigaku Ultima IV) 上进行;拉曼光谱 (Raman) 以 532 nm 的可见激发波长在 Renishaw RM2000 激光拉曼光谱仪中测试得到。

此外,催化剂的氧化还原性能采用 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 和 O_2 程序升温脱附 (O_2 -TPD) 进行表征,所用仪器为 Micrometrics AutoChem II 2920 化学吸附仪,所用样品质量为 100 mg。最后,样品表面元素价态和氧化物在 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 上以 Mg Ka 为激发源进行检测。

1.4 催化剂的催化性能评价

碳烟催化燃烧的催化活性通过程序升温氧化

(TPO) 实验进行评价,以 Printex-U (Degussa) 为碳烟颗粒模拟物。具体实验过程如下:首先,将 100 mg 催化剂和 10 mg 碳烟通过勺子在小烧杯中混合均匀达到松散接触。此外,还加入 300 mg 石英砂进行稀释,以减少热点的影响;然后样品在纯 Ar 气氛下,以 5℃/min 的升温速率升至 100℃ 并保温 10 min 进行预处理。随后,样品在 10% $\text{O}_2/\text{Ar}+10\%$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 或 10% $\text{O}_2/\text{Ar}+10\%$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})+500 \mu\text{L}/\text{L}$ NO_x 反应气氛中以 2℃/min 的升温速率从 100℃ 升至 700℃,对其催化性能进行评价。不同温度下 CO_x 的浓度由红外气体分析仪 (Infralyt N) 检测得到。催化剂的催化性能以 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 表示,定义为碳烟转化率分别为 10%、50% 和 90% 时对应的反应温度。此外, $S_{\text{CO}_2}^{50}$ 表示 T_{50} 时对 CO_2 的选择性,定义如下: $S_{\text{CO}_2}^{50} = C_{\text{CO}_2} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2})$ 。

2 结果与分析

2.1 物理结构分析

样品的 FE-SEM 和 HR-TEM 形貌表征如图 1 和图 2 所示。

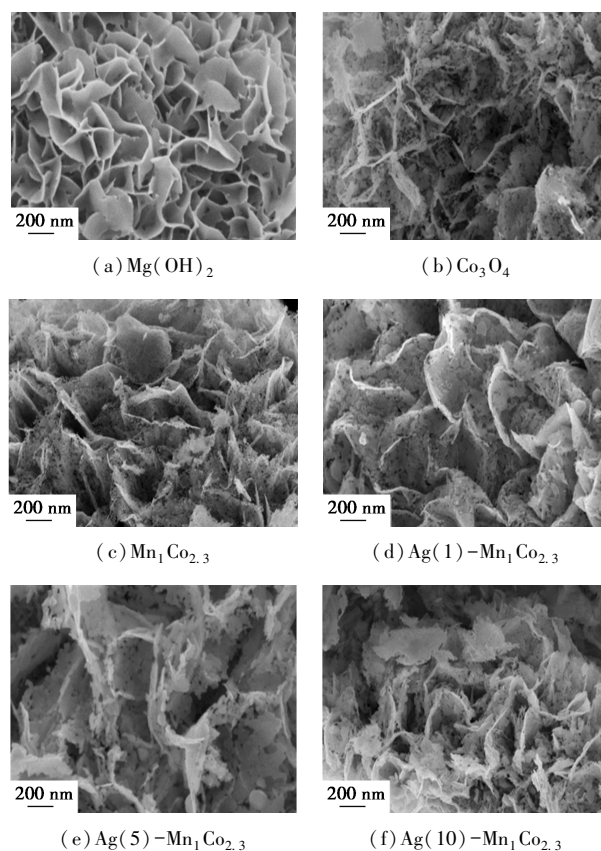


图 1 所制得催化剂样品的 SEM 图

由图 1 可知,负载 Ag 后, $\text{Ag}(x)-\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 的形貌几乎没有发生变化,依然为多孔纳米片结构。但

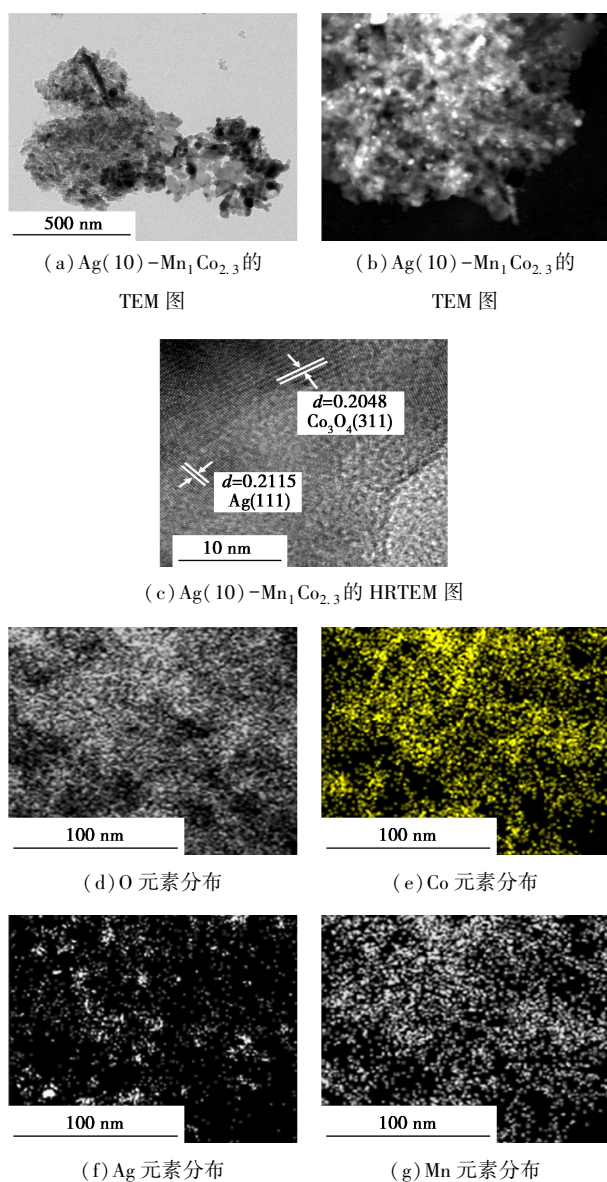
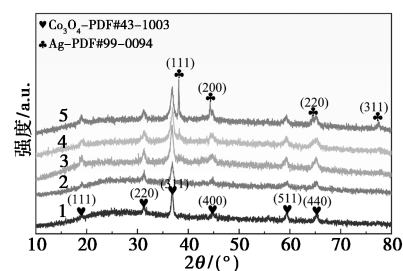


图 2 $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 样品的 TEM 图、HR-TEM 图以及各元素分布图

随着 Ag 负载量的增加,其在催化剂的多孔纳米片表面可以观察到微量、均匀分散的 Ag 单质,表明 Ag 较好地负载于 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 载体的表面。HR-TEM 表征结果表明,所制得的催化剂高度结晶, $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 的多孔纳米片形貌可以清晰地观察到。其中 Ag、Co、Mn 和 O 元素都均匀分布在催化剂样品上,如图 2 所示。对 EDS 点图所示的高角度环形暗场图像进行分析可得各元素占比为 $n_{(\text{Ag})} : n_{(\text{Co}+\text{Mn})} = 0.57 : 5.84$,与制备时所添加各元素比值基本一致。此外,衍射图的晶面间距分别为 0.204 8 nm 和 0.211 5 nm,分别对应 Co_3O_4 的(311)晶面和 Ag 的(111)晶面。

利用 XRD 对催化剂的晶相结构进行表征,结果

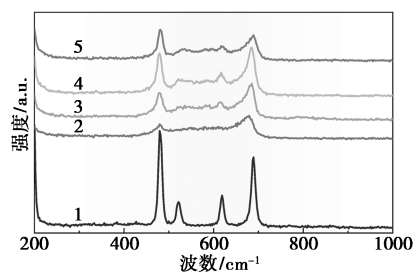
如图 3 所示。由图 3 可知,催化剂的特征峰对应于 Co_3O_4 (ICSD PDF#43-1003) 尖晶石结构。随着金属 Ag 负载量的增加,逐渐出现金属 Ag 单质晶相 (ICSD PDF#99-0094),其信号在 $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 样品中最为明显。根据衍射峰(311)测定, $\text{Ag}(x)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 样品的晶格参数均大于 Co_3O_4 和 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 样品(见表 1),这是由于部分 Ag^+ 物种($r_{\text{Ag}^+} = 0.115$ nm)进入载体 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 的晶格内部($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.055$ nm 和 $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.065$ nm),导致晶格膨胀形成结构缺陷,从而进一步增强了 Ag 和 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 之间的相互作用^[13]。



1— Co_3O_4 ; 2— $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 3— $\text{Ag}(1)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$;
4— $\text{Ag}(5)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 5— $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$

图 3 所制得催化剂样品的 XRD 图

催化剂样品的拉曼光谱图如图 4 所示。由图 4 可知, Co_3O_4 样品在 480.2 、 520.6 、 619.7 cm^{-1} 和 690.6 cm^{-1} 处的 4 个拉曼特征峰分别对应于尖晶石结构的 E_g 、 F_{2g}^2 、 F_{2g}^3 和 A_{1g} 模式^[5,14]。随着 Mn 的掺杂, $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 特征峰逐渐减弱;但随着 Ag 被负载于其表面, $\text{Ag}(x)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 特征峰逐渐增强。这是由于 Ag 的负载促进了活性物种 Co 的形成所致。

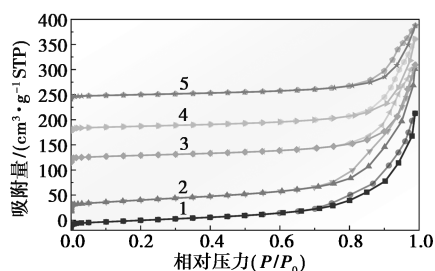


1— Co_3O_4 ; 2— $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 3— $\text{Ag}(1)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$;
4— $\text{Ag}(5)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 5— $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$

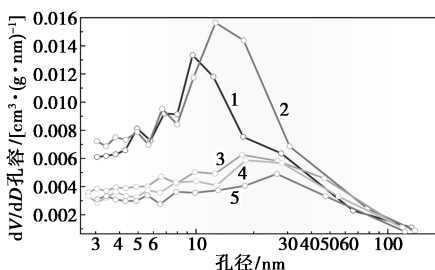
图 4 所制得催化剂样品的拉曼光谱

催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线如图 5 所示,其相关参数如表 1 所示。从图 5(a)可知,所制得催化剂在相对压力 0.8~1.0 的范围内具有 H3 滞回曲线,表明催化剂具有介孔结构。由图 5(b)可知,催化剂孔径分布范围为 2~50 nm,属于介孔分布。由表 1 可知,催化剂样品孔

径范围为 9 ~ 14 nm, 也属于介孔范围, $Ag(x) - Mn_1Co_{2.3}$ 样品还展现出较高的比表面积。



(a) 吸附解吸曲线



(b) 孔径分布图

1— Co_3O_4 ; 2— $Mn_1Co_{2.3}$; 3— $Ag(1)-Mn_1Co_{2.3}$;
4— $Ag(5)-Mn_1Co_{2.3}$; 5— $Ag(10)-Mn_1Co_{2.3}$

图 5 所制得催化剂样品的吸附解吸曲线和孔径分布图

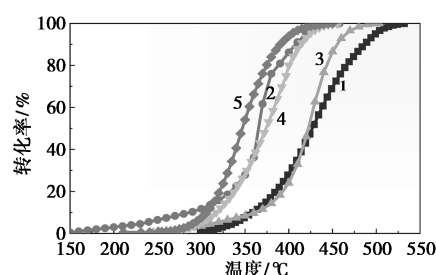
表 1 所制得催化剂样品物理结构参数

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/ D_p / nm	晶粒尺寸/ D / nm	晶格常数/ \AA	Co(311)晶面 间距/ \AA
Co_3O_4	36.14	0.23	12.63	20.42	8.0852	2.4378
$Mn_1Co_{2.3}$	90.28	0.44	9.81	10.20	8.0849	2.4377
$Ag(1)-Mn_1Co_{2.3}$	43.15	0.29	13.32	15.45	8.0852	2.4378
$Ag(5)-Mn_1Co_{2.3}$	50.09	0.30	12.00	16.89	8.0877	2.4353
$Ag(10)-Mn_1Co_{2.3}$	70.62	0.36	10.20	15.71	8.0809	2.4365

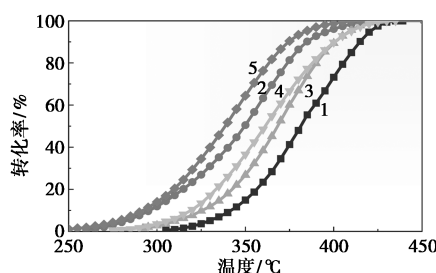
2.2 催化性能评价

采用程序升温氧化法(TPO)对所制备样品进行了活性测试,每次测试均在松散接触状态下进行,结果如图 6(a)所示。由图 6(a)可知,在反应气氛为 10% $O_2/Ar+10\% H_2O(g)$ 时,与纯碳烟(不含任何催化剂)的反应温度相比^[12],催化剂的存在对碳烟催化活性和 CO_2 的选择性均有大幅提升,具体结果如表 2 所示。与 Co_3O_4 和 $Mn_1Co_{2.3}$ 相比, $Ag(x) - Mn_1Co_{2.3}$ 样品表现出优异的催化活性,其对碳烟燃烧温度的降低效果尤为显著,特别是 $Ag(10) - Mn_1Co_{2.3}$ 样品表现出最佳的催化活性,其 T_{10} 、 T_{50} 和

T_{90} 分别为 305、347℃ 和 390℃。表明负载金属 Ag 后可显著地提高了催化剂对碳烟的催化性能。



(a) 松散接触[10% $O_2/Ar+10\% H_2O(g)$, 50 mL/min]



(b) 松散接触[10% $O_2/Ar+10\% H_2O(g)+500 \mu L/L NO_x$, 50 mL/min]

1— Co_3O_4 ; 2— $Mn_1Co_{2.3}$; 3— $Ag(1)-Mn_1Co_{2.3}$;
4— $Ag(5)-Mn_1Co_{2.3}$; 5— $Ag(10)-Mn_1Co_{2.3}$

图 6 所制得催化剂样品的催化活性

表 2 所制得催化剂样品催化活性

样品	$T_{10}/^\circ C$	$T_{50}/^\circ C$	$T_{90}/^\circ C$	$S_{CO_2}^{50}/\%$
Co_3O_4	359/341	427/381	487/415	97.8/98.8
$Mn_1Co_{2.3}$	290/295	363/350	408/385	99.2/99.6
$Ag(1)-Mn_1Co_{2.3}$	360/325	425/368	455/401	99.6/97.9
$Ag(5)-Mn_1Co_{2.3}$	317/320	374/361	413/400	98.0/97.6
$Ag(10)-Mn_1Co_{2.3}$	305/293	347/338	390/375	98.3/96.8

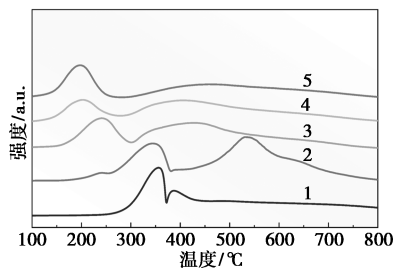
为进一步模拟真实排气状况,在反应气体中添加 500 $\mu L/L NO_x$ 进行测试,结果如图 6(b)所示。结果表明催化剂对碳烟的催化活性获得进一步提高。其中, $Ag(10) - Mn_1Co_{2.3}$ 仍表现出最佳催化活性,其 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别为 293、338℃ 和 375℃。此外,在添加 Ag 物种之后,催化活性获得改善,改善程度可通过裸催化剂和负载型催化剂之间的温差 (ΔT) 来表示,如表 3 所示。由表 3 可见,负载型催化剂的反应温度均有所下降,其中 $Ag(10) - Mn_1Co_{2.3}$ 下降最多,其 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别降低了 50、43℃ 和 40℃。催化性能的显著提高是 Ag 物种的活性金属组分与 $Mn_1Co_{2.3}$ 载体之间的 MSI 作用增强,从而有利于催化反应的进行。

表3 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 和 $\text{Ag}(x)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 催化剂样品与 Co_3O_4 样品之间的温差 (ΔT)

样品	$\Delta T_{10}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{50}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{90}/^\circ\text{C}$
$\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$	46	31	30
$\text{Ag}(1)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$	16	13	14
$\text{Ag}(5)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$	21	20	15
$\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$	50	43	40

2.3 氧化还原性能

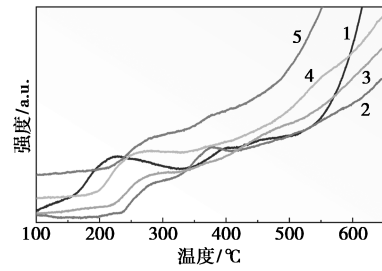
催化剂样品的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 曲线如图7所示。从图7中可以看出, Co_3O_4 样品分别在 357.4°C 和 388.8°C 处存在1个还原峰^[15-16]。随着 Mn 的掺杂, $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 第2个还原峰的位置移动到更高的温度。但在 Ag 负载后, 第1个还原峰却逐渐向更低的温度方向移动, 表明 Co^{3+} 向 Co^{2+} 转化的还原峰面积逐渐增加。另外, 第2个还原峰区域随着 Ag 负载量的增加逐渐减小 ($\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$), 表明 Ag 和 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 之间的相互作用促进了晶格氧的迁移并增加了活性物种 Co^{3+} 的量^[17]。此外, $\text{Ag}(x)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 拥有较低温度还原峰的原因是 Ag 与 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 载体之间的相互作用导致氢溢出^[9,18], 从而促进还原过程的发生。



1— Co_3O_4 ; 2— $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 3— $\text{Ag}(1)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$;
4— $\text{Ag}(5)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 5— $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$

图7 所制得催化剂样品的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 曲线

采用 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 对样品的吸附和活化 O_2 的能力进行了测定, 结果如图8所示。据记载^[19], 一般低于 300°C 的峰与物理吸附氧有关, 主要为气态氧 (O_2), 可标记为 $\alpha_1\text{-O}_2$; 而温度位于 $300\sim 550^\circ\text{C}$ 的峰与表面晶格氧有关, 记为 $\alpha_2\text{-O}_2$ 。与 Co_3O_4 相比, 由于 Mn 离子的掺杂, $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 的 $\alpha_2\text{-O}_2$ 峰向更低的温度移动, 并且峰宽增加。这可能导致其在较低温度下提供持续的活性氧, 并在较低的温度下催化碳烟燃烧, 表明 Mn 的掺杂促进了氧的解析和活化。随着 Ag 的负载, $\text{Ag}(x)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 的 $\alpha_1\text{-O}_2$ 位置有微弱向较低温度移动的趋势, 同时峰的宽度有微弱增加, 但其 $\alpha_2\text{-O}_2$ 逐渐消失。



1— Co_3O_4 ; 2— $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 3— $\text{Ag}(1)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$;
4— $\text{Ag}(5)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$; 5— $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$

图8 所制得催化剂样品的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 曲线

图9展示了所制备的催化剂的 $\text{Co } 2p$ 、 $\text{Mn } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 和 Ag MNN 的 XPS 光谱图。由图9(a)可见, $\text{Co } 2p$ 的 XPS 光谱可分为 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 2个自旋轨道, 且位于 779.5 eV 和 794.6 eV 处的2个特征峰均对应于 Co^{3+} ^[16,20-21], 而 781.9 eV 和 796.2 eV 处的2个特征峰则对应于 Co^{2+} ^[22]。催化剂样品中各元素质量分数和比值如表4所示。由表4可知, 随着 Ag 负载量的增加, Co^{3+} 和 Co^{2+} 的质量分数比值 (R_a) 也逐渐增加, 其中 $\text{Ag}(10)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 样品拥有最高的 R_a 值 (3.01)。这主要是由于 Ag 与载体 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 之间存在界面, 从而促进了 Ag^+ 进一步还原为 Ag (即 $\text{Ag}^+ + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Co}^{3+}$)^[23]。由于 Co^{3+} 比 Co^{2+} 具有更高的氧化能力^[24-25], 因此 $\text{Ag}(x)\text{-Mn}_1\text{Co}_{2.3}$ 催化剂具有更高的碳烟催化氧化能力。从图9(b)中可知, $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 峰可被解卷积为 Mn^{3+} (642.60 eV) 和 Mn^{4+} (645.48 eV) 的双组分, 而 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 峰可被解卷积为 Mn^{3+} (653.58 eV) 和 Mn^{4+} (655.38 eV) 的双组分。由表4可知, 随着 Ag 负载量的增加, Mn^{3+} 的质量分数逐渐增加。据报道 Mn^{3+} 通常与催化剂中氧空位的形成有关^[26]。

从图9(c)可知, 通过对 $\text{O } 1s$ 光谱进行反褶积, 可在 529.68 和 531.08 eV 获得2个峰, 分别归因于晶格氧 ($\beta\text{-O}$, Co-O) 和表面吸附氧 ($\alpha\text{-O}$, 包含 O_2^- 、 O^{2-} 和 O^-)^[27-28]。将 $\alpha\text{-O}$ 与 $\beta\text{-O}$ 之间的质量分数比值记为 R_b , 由表4可知, 随着 Mn 的掺杂和 Ag 的负载, 所制得催化剂样品的 R_b 逐渐增大。该结果证实了负载 Ag 颗粒对催化剂表面吸附氧形成的正向促进作用。此外, 还对负载 Ag 进行了俄歇光谱的测定来确定其价态的分布。从图9(d)可知, Ag MNN 区域所显示的结构特征峰分别属于 $\text{Ag } M_5N_{45}$ 和 $\text{Ag } M_4N_{45}$ 自旋轨道, 对应于 AgO 和 Ag_2O 两种氧化银。由表4可知, Ag^+ 在氧化银物种中占据主导地位。据报道^[29], AgO 物种中的 Ag^+ 和 Ag^{3+} 以 1:1 的化学计量形式存在, 并获得了证明。

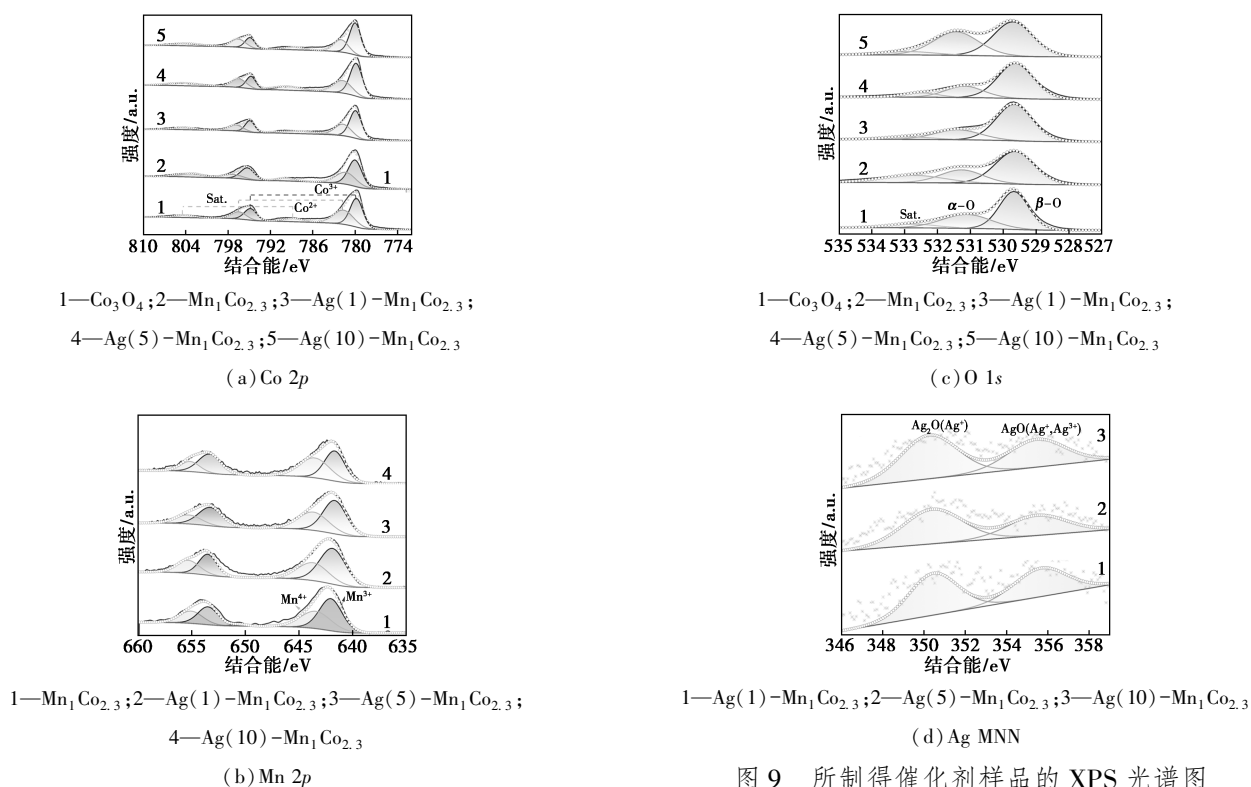


图 9 所制得催化剂样品的 XPS 光谱图

表 4 所制得催化剂样品中各元素含量和比值

样品	w(Co)/%			R _a	w(Mn)/%		w(O)/%		R _b	w(Ag)/%		w(总 Ag ⁺)/	w(Ag ³⁺)/
	Co ³⁺	Co ²⁺			Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	α-O	β-O		AgO(Ag ⁺ , Ag ³⁺)	Ag ₂ O(Ag ⁺)	%	%
Co ₃ O ₄	53.26	36.78	1.45	—	—	13.11	84.25	0.15	—	—	—	—	
Mn ₁ Co _{2.3}	52.92	31.67	1.67	60.24	39.76	20.65	61.76	0.33	—	—	—	—	
Ag(1)-Mn ₁ Co _{2.3}	56.59	28.19	2.01	58.33	41.67	14.55	79.07	0.18	49.08	50.92	75.46	24.54	
Ag(5)-Mn ₁ Co _{2.3}	60.98	23.72	2.57	69.86	30.14	20.84	73.43	0.28	36.56	63.44	81.72	18.28	
Ag(10)-Mn ₁ Co _{2.3}	63.18	20.98	3.01	72.83	27.17	30.57	61.43	0.49	24.38	75.62	87.81	12.19	

2.4 稳定性测试

为进一步确定催化剂的稳定性,选择性能优异的 Ag(10)-Mn₁Co_{2.3} 催化剂进行了 5 次 soot-TPO 循环实验,结果如表 5 所示。

表 5 Ag(10)-Mn₁Co_{2.3} 催化剂样品的循环稳定性测试

循环次数	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C	S _{CO₂} ⁵⁰ /%
1	305	347	390	98.3
2	318	357	400	98.3
3	307	368	421	97.3
4	325	382	431	97.9
5	345	396	447	98.2

由表 5 可知,5 次循环实验后,碳烟催化剂活性有轻微下降(T₅₀约增加了 35°C),但对 CO₂ 的选择性仍保持在 98.0% 以上。碳烟催化活性的降低是

由于化学吸附物种的消耗-再生能力的轻微减弱所致。但 5 次循环实验结束之后其对碳烟的催化活性(T₅₀=396°C)仍具有一定的竞争力。

3 结论

采用 MgO 模板替代法分别制备了 Co₃O₄ 和 Mn₁Co_{2.3} 两种氧化物,并以 Mn₁Co_{2.3} 为载体经等体积浸渍法制备了一系列具有不同 Ag 质量分数的 Ag(x)-Mn₁Co_{2.3} 催化剂。对催化剂进行了各项表征和碳烟燃烧活性测试,获得下列主要结论:

(1) 微量 Ag 的加入能使 Ag 颗粒均匀地负载于 Mn₁Co_{2.3} 载体表面,但不会改变其原有的多孔纳米片形貌。

(2) 在制得的各样品中,Ag(10)-Mn₁Co_{2.3} 催化剂在松散接触和 10% O₂/Ar+10% H₂O(g) 的气氛

下表现出最优异的催化活性,其 $T_{50} = 347^\circ\text{C}$ 。

(3)在添加 $500 \mu\text{L/L}$ NO_x 的情况下,该催化剂对碳烟的催化氧化活性获得进一步提升,其对应的 $T_{50} = 338^\circ\text{C}$ 。

(4)催化剂具有高活性的原因是由于负载的金属 Ag 与 $\text{Mn}_1\text{Co}_{2,3}$ 载体之间的相互作用使还原峰向更低温度偏移,并产生更多的活性物种所致。

(5)该催化剂也表现出较优异的热稳定性,具有较好的实际应用潜力。

参考文献

- [1] Wollesen De Jonge R, Elm J, Rosati B, *et al.* Secondary aerosol formation from dimethyl sulfide-improved mechanistic understanding based on smog chamber experiments and modelling [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(13): 9955–9976.
- [2] Gren L, Malmberg V B, Falk J, *et al.* Effects of renewable fuel and exhaust aftertreatment on primary and secondary emissions from a modern heavy-duty diesel engine [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2021, 156: 105781.
- [3] Islam M R, Li T, Mahata K, *et al.* Wintertime air quality in lumbini, nepal; Sources of fine particle organic carbon [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(2): 226–238.
- [4] Liang J, Ma J, Zhu J, *et al.* Online or offline? How smog pollution affects customer channel choice for purchasing fresh food [J]. *Front Psychol*, 2021, 12: 682981.
- [5] Tsai Y C, Nhat Huy N, Lee J, *et al.* Catalytic soot oxidation using hierarchical cobalt oxide microspheres with various nanostructures: Insights into relationships of morphology, property and reactivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 124939.
- [6] Wei Y, Zhao Z, Li T, *et al.* The novel catalysts of truncated polyhedron Pt nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous oxides (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with nanoporous walls for soot combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 57–70.
- [7] Xing L, Yang Y, Ren W, *et al.* Highly efficient catalytic soot combustion performance of hierarchically meso-macroporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ nanosheet monolithic catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2020, 351: 83–93.
- [8] Stegmayer M Á, Irusta S, Miró E, *et al.* Electrospinning synthesis and characterization of nanofibers of Co, Ce and mixed Co-Ce oxides [J]. Their application to oxidation reactions of diesel soot and CO, *Catalysis Today*, 2022, 383: 266–276.
- [9] Yang H, Yang X, Xiao J, *et al.* Silver-modified NiCo_2O_4 nanosheets monolithic catalysts used for catalytic soot elimination [J]. *Fuel*, 2022, 326: 125036.
- [10] Liu R, Feng X, Xu X, *et al.* The promotional effects of CsNO_3 on Sn-Co-O solid solution for soot combustion: Using XRD extrapolation method to elucidate the structure-reactivity relationship [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145363.
- [11] Li Y, Li K, Wang Y, *et al.* Fe-doped porous Co_3O_4 nanosheets with highly efficient catalytic performance for soot oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133248.
- [12] Hu M M, Zhou K, Zhao T Y, *et al.* Facile preparation and efficient Mn_xCo_y porous nanosheets for the sustainable catalytic process of soot [J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 28(4): 4128–4136.
- [13] Grabchenko M V, Mamontov G V, Zaikovskii V I, *et al.* The role of metal-support interaction in Ag/CeO₂ catalysts for CO and soot oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118148.
- [14] Jakubek T, Kaspera W, Legutko P, *et al.* Surface versus bulk alkali promotion of cobalt-oxide catalyst in soot oxidation [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 71: 37–41.
- [15] Ma X, Yu X, Ge M. Highly efficient catalytic oxidation of benzene over Ag assisted Co_3O_4 catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 262–268.
- [16] Zhai G, Wang J, Chen Z, *et al.* Highly enhanced soot oxidation activity over 3DOM $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts by synergistic promoting effect [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 214–226.
- [17] Gou Y, Liang X, Chen B. Porous Ni-Co bimetal oxides nanosheets and catalytic properties for CO oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 574: 181–187.
- [18] Bai B, Li J. Positive effects of K^+ ions on three-dimensional mesoporous Ag/ Co_3O_4 catalyst for HCHO oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2753–2762.
- [19] Cui B, Zhou L, Li K, *et al.* Holey Co-Ce oxide nanosheets as a highly efficient catalyst for diesel soot combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118670.
- [20] Lu Y, Zhan W, He Y, *et al.* MOF-templated synthesis of porous Co_3O_4 concave nanocubes with high specific surface area and their gas sensing properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4186–4195.
- [21] Tsai Y C, Huy N N, Tsang D C W, *et al.* Metal organic framework-derived 3D nanostructured cobalt oxide as an effective catalyst for soot oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 561: 83–92.
- [22] Xiao X, Liu X, Zhao H, *et al.* Facile shape control of Co_3O_4 and the effect of the crystal plane on electrochemical performance [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5762–5766.
- [23] Hong T, Liu Z, Zheng X, *et al.* Efficient photoelectrochemical water splitting over Co_3O_4 and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ composite structure [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 454–459.
- [24] Téllez-Salazar W N, Ovalle Encinia O, Ramírez Rosales D, *et al.* Chemical synthesis and evaluation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-6}$ mixed oxides for the catalytic-assisted combustion of soot [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 234: 116443.
- [25] Sun M, Wang L, Feng B, *et al.* The role of potassium in K/ Co_3O_4 for soot combustion under loose contact [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 100–105.
- [26] Portillo Vélez N S, Zanella R. Comparative study of transition metal (Mn, Fe or Co) catalysts supported on titania: Effect of Au nanoparticles addition towards CO oxidation and soot combustion reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123848.
- [27] Medina J C, Rodil S E, Zanella R. Synthesis of a $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst with a remarkable performance for the soot oxidation reaction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(3): 853–863.
- [28] Liu J, Wang L, Okejiri F, *et al.* Deep understanding of strong metal interface confinement: A journey of Pd/FeO_x catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(15): 8950–8959.
- [29] Ferrara A M, Carapeto A P, Botelho do Rego A M. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited [J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 1988–1991. ■