

载体形貌和 Mn 载量对 Mn/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化性能的影响研究

夏王哲¹, 吴婷², 贾斯榆², 程锴^{2*}

(1.湖北生物科技职业学院生物工程学院,湖北武汉430070;
2.武汉纺织大学化学与化工学院,湖北武汉430200)

摘要:采用水热法制备不同形貌(立方体、多面体和纳米棒)的 CeO₂ 载体,利用浸渍法制备了一系列的 Mn/CeO₂ 催化剂,并用于 CO 催化氧化。结果发现,采用 CeO₂ 纳米棒载体的催化剂活性最好,当 Mn 的负载量为 8% (摩尔分数)时, Mn/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性最佳,这归功于 Mn 在 CeO₂ 纳米棒表面的均匀分布、CeO₂ 纳米棒载体较大的比表面积以及 Mn 与 Ce 之间较强的相互作用;但是在水蒸气存在条件下催化剂活性出现显著下降,其稳定性有待进一步提高。

关键词:形貌控制;氧化铈;催化剂;一氧化碳;氧化

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0257-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.048

Study on effects of support morphology and Mn loadings on performance of Mn/CeO₂ catalysts for CO oxidation

XIA Wang-zhe¹, WU Ting², JIA Si-yu², CHENG Kai^{2*}

(1.School of Bioengineering, Hubei Vocational College of Bio-Technology, Wuhan 430070, China;
2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: CeO₂ supports with different morphology, such as cube, polyhedra and nanorod, are prepared via a hydrothermal method, and used to prepare a series of Mn/CeO₂ catalysts for CO catalytic oxidation through an impregnation method. It is found that the catalyst using CeO₂ nanorod as support shows high activity. Mn/CeO₂ catalyst with a Mn loading of 8mol.% shows the best CO oxidation activity, which can be attributed to the uniform distribution of Mn on the surface of CeO₂ nanorod, the high surface area of CeO₂ nanorod support, and the strong interaction between Mn and Ce. However, the catalyst activity significantly decreases in the presence of water vapor, representing that the stability of the catalyst needs to be further improved.

Key words: morphology controlling; ceria; catalyst; carbon monoxide; oxidation

随着城市和工业的快速发展,化石燃料燃烧导致的空气污染问题变得越来越显著,并对生态环境和人类健康造成了较大的影响^[1-2]。其中,机动车排放的污染物主要包括未燃烧碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和烟尘颗粒物(PM),是空气污染物的主要来源之一^[3]。CO催化氧化反应是去除机动车尾气中CO污染的一个主要反应,而催化剂是影响其去除效果的关键^[4]。氧化铈(CeO₂)作为一种稀土元素,在环境催化领域中得到广泛的应用^[5]。同时,锰氧化物具有优越的低温CO氧化性能^[6]。基于此,本研究通过水热法制备不同形貌(立方体、多面体和纳米棒)的 CeO₂ 载体,并进一步利用浸渍法制备了一系列的 Mn/CeO₂ 催化剂;考察了载体形貌和 Mn 载量对 Mn/CeO₂ 催

剂剂 CO 氧化活性的影响,并运用多种表征手段研究催化剂的微观结构与催化剂活性之间的构效关系。

1 实验

1.1 催化剂的制备

1.1.1 CeO₂ 载体的制备

称取 1.3 g 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解于 20 mL 的去离子水中并搅拌至完全溶解(记为溶液 I);另取一个烧杯称取 14.4 g 固体 NaOH 溶解于 40 mL 去离子水中并搅拌至完全溶解(记为溶液 II)。将溶液 II 倒入溶液 I 中混合均匀,烧杯置于磁力搅拌器上,室温下搅拌 30 min 至暗黄色沉淀形成;搅拌完成后将混合溶液倒入容积为 100 mL 的带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 100℃ 条件下进行

收稿日期:2025-01-13;修回日期:2025-03-10

作者简介:夏王哲(1992-),男,硕士,助教,研究方向为化工、高分子材料;程锴(1988-),男,博士,副教授,研究方向为环境催化、大气污染治理,通讯联系人,kcheng55@126.com。

24 h 水热反应。反应完成后,待反应釜自然冷却至室温打开,取出沉淀溶液进行离心洗涤至上层清液呈中性;将离心洗涤后的沉淀置于恒温干燥箱中在 80℃ 下干燥;将干燥后样品置于马弗炉中在 400℃ 下高温焙烧 6 h,最终产物为 CeO₂ 纳米棒(CeO₂-NR)。改变水热温度至 180℃,得到的载体记为 CeO₂-NC(CeO₂ 纳米立方体);改变 NaOH 用量为 0.4 g,得到的载体记为 CeO₂-NP(CeO₂ 纳米多面体)。

1.1.2 Mn/CeO₂ 催化剂的制备

采用浸渍法合成 $x\text{Mn}/\text{Ce}-\text{NR} \{n(\text{Mn})/[n(\text{Mn})+n(\text{Ce})]=x\%, x=1, 2, 5, 8, 10\}$ 复合氧化物催化剂。以 1Mn/Ce-NR 的合成方法为例,首先称取一定量的 50% Mn(NO₃)₃ 溶液溶于 5 mL 去离子水中,在室温下搅拌得到透明溶液。随后称取 2.6 g 的 CeO₂-NR 载体倒入上述溶液中,均匀搅拌得到棕色悬浊液。将悬浊液在 80℃ 下干燥,在 400℃ 空气气氛的条件下焙烧 6 h。 $x\text{Mn}/\text{Ce}-\text{NR}$ 催化剂的制备流程如图 1 所示。为方便对比,采用相同方法制备了负载量相同的 10Mn/Ce-NP 和 10Mn/Ce-NC 催化剂。

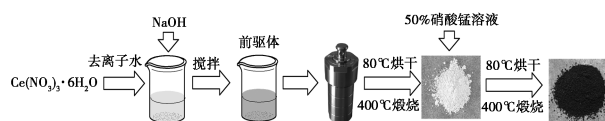


图 1 水热法制备 $x\text{Mn}/\text{Ce}-\text{NR}$ 催化剂流程示意图

1.2 催化剂的特征

1.2.1 X 射线粉末衍射(XRD)

由德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪测试分析材料的晶型和结构等信息,Cu/K α 靶 $\lambda=0.1542\text{ nm}$,广角衍射 $15^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.2.2 比表面积测试法(BET)

采用北京精微高博公司生产的 JW-BK112 型比表面测试分析仪测定样品的比表面积及孔结构。通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)理论计算得到催化剂的比表面积;通过 Barrett-Joiner-Halenda(BJH)计算孔径大小分布。

1.2.3 透射电子显微镜(TEM)和高分辨电镜(HRTEM)

使用型号为 JEOL JEM-2100F 的电子显微镜获得样品的 TEM 和 HRTEM 照片,测试电压为 200 kV。

1.2.4 X 射线光电子能谱(XPS)

通过 XPS 技术表征催化剂固体表面的成分。

XPS 测试在 PHI-1600 ESCA SYSTEM 型 X-射线光电子能谱仪上进行,使用 Mg K α ($E_b=1\ 653.6\text{ eV}$)光源,角度发射为 0.1° ,灯丝电流为 10 mA,灯丝电压源能量为 $14.7\times 10^3\text{ eV}$ 。

1.3 催化剂活性评价

采用自组装的常压微型固定床反应评价装置对催化剂进行 CO 氧化活性测试。称取 400 mg 的催化剂装填到石英管内,催化剂的温度通过刚接触催化剂上表面的热电偶来模拟。催化剂的 CO 氧化活性实验测试温度区间为 $50\sim 450^\circ\text{C}$,间距为 50°C ,均在稳态下进行。当催化剂温度达到测试温度后,停留 0.5 h 直至稳定。本实验选用的条件是模拟汽车尾气,反应的原料气为 1% CO 和 0.5% O₂,N₂ 为平衡气,总流速为 100 mL/min。通过配备有 FID 的气相色谱(GC-9560,中科惠分)分析出口 CO 和 CO₂ 气体的浓度,进入 FID 之前通过甲烷化转化器的 Ni 催化剂在高温下将 CO 和 CO₂ 完全转化为 CH₄。CO 的转化率通过下面的公式来计算:

$$X_{\text{CO}}(\%) = [(C_{\text{CO},\text{in}} - C_{\text{CO},\text{out}})/C_{\text{CO},\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

其中, $C_{\text{CO},\text{in}}$ 和 $C_{\text{CO},\text{out}}$ 分别为进口和出口的 CO 气体浓度。

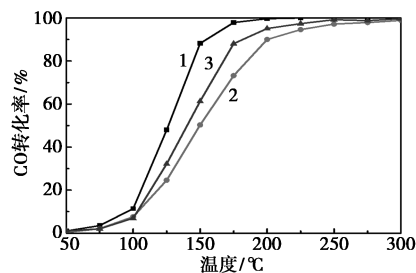
2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价结果

通过考察载体形貌、负载量、循环和水蒸气等因素对 CO 催化氧化活性的影响,以获得 $x\text{Mn}/\text{Ce}-\text{NR}$ 催化剂催化氧化 CO 的最佳工艺条件。

2.1.1 载体形貌的影响

图 2 展示了不同形貌 CeO₂ 负载相同含量 Mn 催化剂反应中 CO 转化率随反应温度变化关系。10Mn/Ce-NR、10Mn/Ce-NP 和 10Mn/Ce-NC 催化剂都具有优越的 CO 氧化性能。三种催化剂使 CO 达到 100% 转化的温度分别为 200°C 、 250°C 和 300°C ,因此可以得出催化活性顺序为 10Mn/Ce-



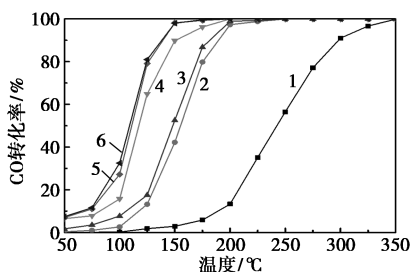
1—10Mn/Ce-NR;2—10Mn/Ce-NP;3—10Mn/Ce-NC

图 2 不同形貌 CeO₂ 负载相同含量 Mn 催化剂的 CO 氧化转化率与温度关系

NR>10Mn/Ce-NC>10Mn/Ce-NP。结果表明,采用CeO₂-NR作为载体的10Mn/Ce-NR活性最好。

2.1.2 Mn负载量的影响

图3是 x Mn/Ce-NR催化剂和CeO₂-NR的活性图。CeO₂-NR催化剂的起燃温度约230℃,在300℃时CO达到转化;CeO₂-NR负载Mn以后,催化剂活性明显提高,CO完全转化温度降低110~160℃,达到100%转化率时温度降低125~180℃。随着Mn负载量的增加, x Mn/Ce-NR催化剂的活性不断提高,当负载量为8%时,活性达到最高。继续增加Mn负载量,活性基本不变。可能是添加的Mn物质过量会存在于CeO₂-NR孔道,阻止了反应的进一步发生,造成了催化剂催化效果提升减缓。



1—CeO₂-NR; 2—1Mn/Ce-NR; 3—2Mn/Ce-NR;
4—5Mn/Ce-NR; 5—8Mn/Ce-NR; 6—10Mn/Ce-NR

图3 x Mn/Ce-NR催化剂的CO氧化转化率与温度关系

2.1.3 循环实验的影响

为探究10Mn/Ce-NR催化剂催化活性的稳定性及反应数据的可靠性,在不同的反应温度下(100℃、125℃、150℃和175℃)对10Mn/Ce-NR催化剂进行循环反应实验。如图4所示,经过多次重复反应后催化剂的催化性能并未受到影响,在相同反应温度下其活性呈稳定趋势,表明制备的10Mn/Ce-NR催化剂具有较好的稳定性,且催化效率依然随着反应温度的升高而提高。

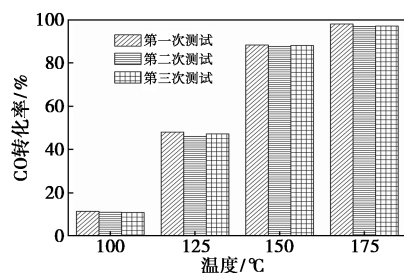
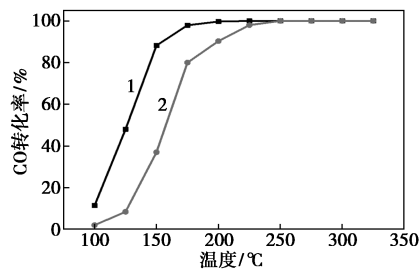


图4 10Mn/Ce-NR催化剂的3次循环实验结果

2.1.4 水蒸气的影响

水蒸气是燃油汽车尾气中不可避免存在的组

分,因此进一步考察水蒸气对于催化剂反应活性的影响。图5为通水蒸气和不通水蒸气条件下10Mn/Ce-NR的CO转化率与反应温度关系。从图中可以看出,通入水蒸气后,10Mn/Ce-NR的催化活性明显下降,这表明水蒸气的存在会使该催化剂明显发生中毒。



1—不加水; 2—加水

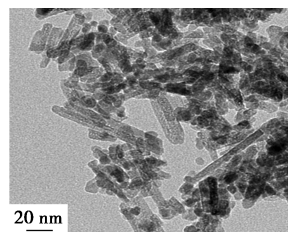
图5 通水蒸气和不通水蒸气条件下10Mn/Ce-NR的CO转化率与反应温度关系

2.2 催化剂表征结果

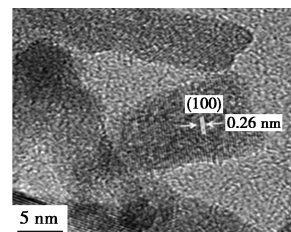
通过TEM、HRTEM、BET、XRD和XPS等表征技术比较研究 x Mn/Ce-NR催化剂的物理化学性质,考察其催化CO氧化的活性,深入分析 x Mn/Ce-NR催化剂的催化性能与结构的依存关系。

2.2.1 TEM/HRTEM表征

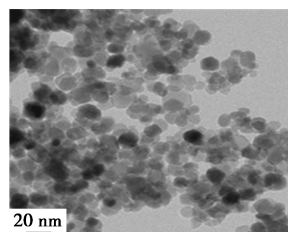
图6为所制备的CeO₂-NR、CeO₂-NP和CeO₂-NC样品的TEM、HRTEM图像。图中载体均表现出清晰且多样的形状。如图6(a)所示,CeO₂-NR是由具有均匀直径(约14.3 nm)和不均匀长度(10~50 nm)的纳米棒构成。图6(b)显示CeO₂-NR的晶面间距为0.26 nm,对应{100}晶格条纹。图6(c)显示CeO₂-NP具有10~18 nm的均匀粒径,相应的HRTEM图像[图6(d)]显示出0.26 nm和0.31 nm



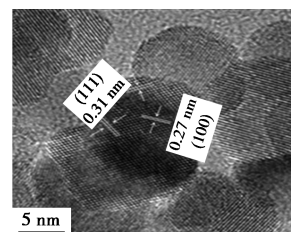
(a) CeO₂-NR的TEM图



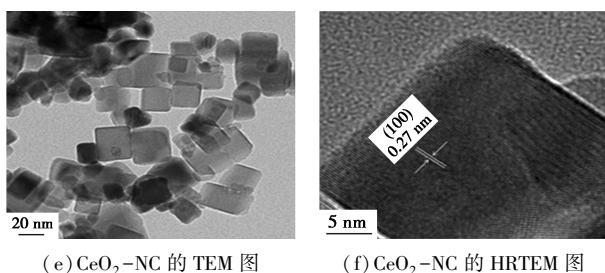
(b) CeO₂-NR的HRTEM图



(c) CeO₂-NP的TEM图



(d) CeO₂-NP的HRTEM图



(e) CeO₂-NR 的 TEM 图 (f) CeO₂-NR 的 HRTEM 图

图 6 CeO₂-NR、CeO₂-NP 和 CeO₂-NC 样品的 TEM、HRTEM 图像

两个面间距,分别对应于{100}和{111}晶格条纹。图 6(e)显示 CeO₂-NR 样品为直径在 15~35 nm 范围内的均匀立方体形态。图 6(f)的 HRTEM 图像显示清晰的{100}晶格条纹,面间距为 0.26 nm,表明 CeO₂-NR 选择性地暴露了{100}面^[7]。

2.2.2 BET 表征

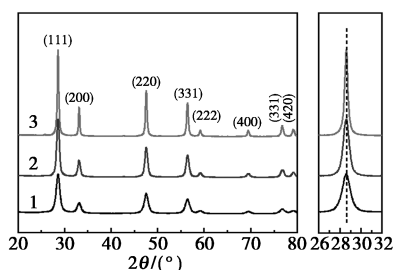
负载 10%(摩尔分数) Mn 前后样品的比表面积对比结果如表 1 所示。测得负载 Mn 前载体的 BET 表面积分别为 99.5、52.3 m²/g 和 35.2 m²/g。负载了 10%的 Mn 以后,Mn/Ce-NR、Mn/Ce-NP 和 Mn/Ce-NC 样品的比表面积相比未负载前载体的比表面积出现下降,这可能是由于 Mn 覆盖了催化剂的表面。

表 1 负载 10%(摩尔分数) Mn 前后样品的比表面积对比

样品	CeO ₂ -NR	CeO ₂ -NP	CeO ₂ -NC	10Mn/Ce-NR	10Mn/Ce-NP	10Mn/Ce-NC
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	99.5	52.3	35.2	72.1	42.3	21.1

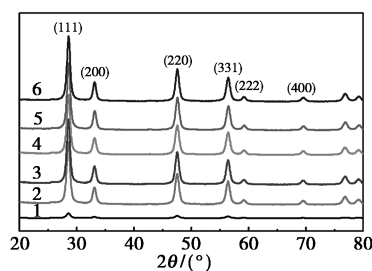
2.2.3 XRD 表征

xMn/Ce-NR 催化剂的 XRD 衍射谱峰如图 7 所示。所有 CeO₂ 纳米载体在 28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°和 69.4°处均出现特征衍射峰[图 7(a)],对应于晶相 CeO₂(JCPDS, 34-0394)的{111}、{200}、{220}、{311}、{222}和{400}晶面,



1—CeO₂-NR; 2—CeO₂-NP; 3—CeO₂-NC

(a) 3 种载体的 XRD 谱



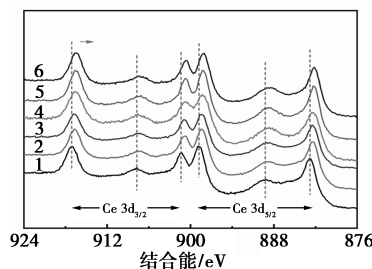
1—CeO₂-NR; 2—1Mn/Ce-NR; 3—2Mn/Ce-NR; 4—5Mn/Ce-NR; 5—8Mn/Ce-NR; 6—10Mn/Ce-NR
(b) 载体及催化剂 XRD 谱

图 7 载体及催化剂的 XRD 谱

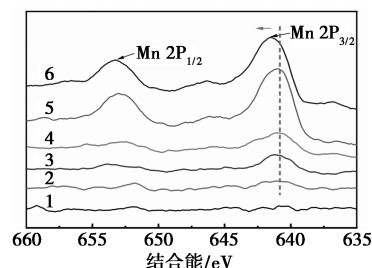
为立方萤石结构^[8]。与其他形貌 CeO₂ 相比,CeO₂-NR 衍射峰较宽,表明 CeO₂-NR 的粒径相对较小。图 7(b)中没有发现归属于锰氧化物的衍射峰,表明 Mn 可能高度分散在 CeO₂-NR 上。随着 Mn 负载量的增加,各催化剂在 28.5°处的主要衍射峰位置几乎相同,说明锰的负载对 CeO₂-NR 的晶相影响很小。

2.2.4 XPS 表征

由图 8(a)可知,XPS 谱图中 Ce 3d 峰值 v、v'、v''、v'''和 u、u'、u''、u'''分别代表 Ce 3d_{5/2}和 Ce 3d_{3/2}自旋轨道双峰的特征峰,说明催化剂表面同时存在着 Ce(III)和 Ce(IV)^[9-10]。随着负载 Mn 以后,Ce 3d 特征峰结合能往低结合能方向偏移。由图 8(b)可知,Mn 2p 的 XPS 谱由 Mn 2p_{1/2}和 Mn 2p_{3/2}的自旋轨



(a) Ce 3d



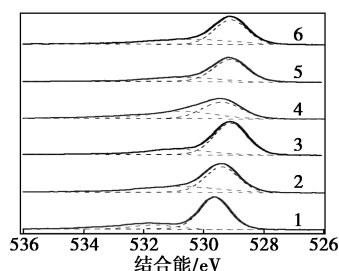
(b) Mn 2p

1—CeO₂-NR; 2—1Mn/Ce-NR; 3—2Mn/Ce-NR; 4—5Mn/Ce-NR; 5—8Mn/Ce-NR; 6—10Mn/Ce-NR

图 8 xMn/Ce-NR 催化剂的 XPS 图

道双峰组成。Mn 2p_{3/2} 峰位于 641.7、645.3 eV 和 647.4 eV 处,分别对应于表面 Mn³⁺、Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 物种的震荡卫星峰^[11]。随着 Mn 负载量的增加,Mn 2p 特征峰结合能往高结合能方向偏移。以上结果说明说明负载 Mn 以后,Mn 与 Ce 之间发生了电子转移,从而产生了较为紧密的相互作用。这种活性组分和载体之间的相互作用可能有利于提高其 CO 氧化的性能。

图 9 是 xMn/Ce-NR 催化剂的 XPS 之 O 1s 谱图。通过积分拟合被分为 2 种代表峰,分别为晶格氧(O_{lattice})、表面吸附氧(O_x),峰位分别在 529.5 eV 和 531.6 eV 附近^[12]。从表 2 可知在 Mn 的负载量小于 5% 时,吸附氧含量随 Mn 负载量的增加而增加,而 8Mn/Ce-NR 催化剂吸附氧含量开始降低。但相比 Ce-NR 载体,负载 Mn 以后的 xMn/Ce-NR 催化剂表面吸附氧的量显著升高。因此,Mn 负载可以促进表面吸附氧的生成,从而提高催化剂的活性。



1—CeO₂-NR; 2—1Mn/Ce-NR; 3—2Mn/Ce-NR;

4—5Mn/Ce-NR; 5—8Mn/Ce-NR; 6—10Mn/Ce-NR

图 9 xMn/Ce-NR 催化剂 XPS 的 O 1s 谱

表 2 xMn/Ce-NR 的 O1s 的 XPS 分峰拟合结果

样品	CeO ₂ -NR	1Mn/Ce-NR	2Mn/Ce-NR	5Mn/Ce-NR	8Mn/Ce-NR	10Mn/Ce-NR
O _x ⁻ 比例	0.127	0.328	0.348	0.362	0.275	0.334

3 结论

(1) 采用 CeO₂ 纳米棒为载体的 Mn/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化性能优于使用 CeO₂ 纳米多面体和立方体为载体的 Mn/CeO₂ 催化剂。CeO₂ 纳米棒具有较大的比表面积和较小的粒径,从而更适合作为

Mn/CeO₂ 催化剂的载体。

(2) 负载 Mn 氧化物以后,xMn/Ce-NR 催化剂的 CO 氧化活性显著升高。当 Mn 负载量为 8% 时,8Mn/Ce-NR 催化剂的活性达到最佳,继续增加 Mn 的负载量,活性变化不大。通入水蒸气后,催化剂活性下降。

(3) xMn/Ce-NR 催化剂上优越的 CO 氧化活性,主要归功于 Mn 氧化物在表面的均匀分布、CeO₂ 纳米棒载体较大的比表面积以及 Mn 与 Ce 之间较强的相互作用。

参考文献

- [1] 柴发合.我国大气污染治理历程回顾与展望[J].环境与可持续发展,2020,45(3):5-15.
- [2] 唐亮.城市大气污染成因与治理对策分析[J].中国资源综合利用,2021,39(10):156-158.
- [3] 中国移动源环境管理年报(2023年)[J].环境保护,2024,52(2):48-62.
- [4] Gao W, Cheng K, Xia M, *et al.* Solid Fe resources separated from rolling oil sludge for CO oxidation[J]. Int J Mol Sci, 2022, 23(20):12134.
- [5] 昂美玉,王伟伟,严涵,等.CO 氧化反应中的二氧化铈晶面效应[J].催化学报,2020,41(6):1017.
- [6] 吴婷,高唯,程锴,等.Mn_aCe_{1-a}O_x 纳米棒的制备及其催化氧化 CO 性能[J].化工环保,2022,42(6):744-750.
- [7] Mai H, Sun L, Zhang Y, *et al.* Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(51):24380-24385.
- [8] Zhang X, Li G, Tian R, *et al.* Monolithic porous CuO/CeO₂ nanorod composites prepared by dealloying for CO catalytic oxidation[J]. J Alloy Compd, 2020, 826:154149.
- [9] Chen L, Ren S, Xing X, *et al.* Effect of MnO₂ crystal types on CeO₂@MnO₂ oxides catalysts for low-temperature NH₃-SCR[J]. J Environ Chem Eng, 2022, 10, 108239.
- [10] Hornés A, Hungria A B, Bera P, *et al.* Inverse CeO₂/CuO catalyst as an alternative to classical direct configurations for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(1):34-35.
- [11] Krisztina F, Viacheslav I, György S, *et al.* Nanostructured MnO_x as highly active catalyst for CO oxidation[J]. J Catal, 2012, 287:30-36.
- [12] Cheng K, Tang S, Feng J, *et al.* Broadening active temperature window for NH₃-SCR on tungsten-promoted MnCeO_x nanorod catalysts[J]. Process Saf Environ Prot, 2023, 182:1-10. ■