

氧化碳烟的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 催化剂表面活性物种研究

林俊敏¹, 付名利^{1,2}, 朱文波¹, 叶代启^{1,2,3,*}

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广东 广州 510006;

3. 大气污染控制广东高校工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

摘要: 采用柠檬酸配合燃烧法和共沉淀法制备了 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 催化剂, 用于模拟碳烟的燃烧. 通过 XRD、BET、Raman、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 与 XPS 表征催化剂的结构和表面活性物种, 并借助原位拉曼研究碳烟的催化氧化机理. 结果表明柠檬酸配合燃烧法制备的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 催化剂中有更多的 Mn 进入了 CeO_2 的立方萤石结构, 比表面积更大, 氧空位、 Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 更多, 因而氧化还原性能更好, 催化氧化碳烟的活性更高. O^- 在碳烟的氧化中起重要作用, Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 有利于氧化反应的进行, 氧空位的增加能提高氧的吸附、迁移和转化能力, 促进了碳烟的氧化. 反应路径为 O^- 溢出参与碳烟的氧化, 同时产生氧空位, 部分晶格氧 O^{2-} 补充 O^- , 气相氧不断吸附到氧空位上得到活化生成 O_2^- , O_2^- 转化为 O^- (可进一步转化为 O^{2-}), O^- 迁移至碳烟颗粒表面参与反应, 生成 CO_2 .

关键词: $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$; 碳烟氧化; 催化; 表面活性物种; 机理

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

当前, 柴油车因其良好的动力性和经济性等优势而受到广泛关注, 但其排气中的污染物尤其是碳烟 (soot) 对大气环境和人类健康产生威胁^[1-3]. 颗粒物过滤器 (DPF) 是目前柴油车排气碳烟去除的有效手段, 其关键是高活性的催化剂^[4-5]. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物因具有优异的低温催化活性而成为研究热点^[6-7]. 在碳烟的催化氧化中, Aneggi 等^[8]的研究表明储氧容量发挥重要作用. 然而, Shimizu^[9]、Lopez^[1]和 Makkee 等^[10]的研究则表明催化剂的活性与储氧容量关系不大, 参与反应的活性氧物种才是碳烟催化氧化的关键因素. 吴晓东等^[11-12]和单文娟等^[7]指出将 Mn 引入 Ce 的晶格中, 既提高了活性氧的迁移能力, 也提高了晶格氧的溢出能力, 因此强化了碳烟的催化氧化. Machida 等^[13]利用同位素追踪法研究氧物种的迁移转化过程, 结果表明气相氧能够吸附到催化剂表面上, 进而转化为活性氧, 参与碳烟的氧化; 同时指出催化剂中的晶格氧在碳烟的催化氧化中贡献更大. 另外, Lopez 等^[14]利用同位素脉冲技术研究了铈基催化剂氧化碳烟的过程机制, 发现气相氧并未直接参

与碳烟的氧化, 催化剂中的活性氧首先释放并迁移至碳烟表面将其氧化, 同时, 催化剂表面产生氧空位, 气相氧吸附到氧空位上补充被消耗的活性氧. 由此可见, 活性氧物种、氧空位及氧的迁移转化能力等涉氧参数在碳烟的催化氧化中发挥重要作用. 但是, 目前对催化剂氧化碳烟的决定因素以及反应路径的认识还存在着争论, 且原位检测手段大多针对活性氧物种, 缺乏对氧空位的实时监控与分析.

前期研究工作发现在系列 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ (摩尔比) 的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 具有最高的碳烟氧化活性^[15]. 因此, 我们用柠檬酸配合燃烧法和共沉淀法制备了 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 、 MnO_x 和 CeO_2 催化剂, 通过多种表征手段研究催化剂的结构与表面性质, 探讨催化剂表面活性物种与催化活性的关系, 寻找活性因子, 并借助原位拉曼检测手段, 提出 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 氧化碳烟的反应路径.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

柠檬酸配合燃烧法 (CA): 以 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot$

收稿日期: 2013-12-26; 修回日期: 2014-02-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (51108187, 50978103) 和中央高校科研业务费 (2012ZM0041).

作者简介: 林俊敏 (1988-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: cedqye@scut.edu.cn.

5H₂O 和 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O 为前驱物,按照金属元素的摩尔比 Mn/(Mn+Ce)为 0.4 配制溶液. 具体制备过程参考前期研究工作^[16].

共沉淀法 (CP): 以 Ce(CH₃COO)₃ · 5H₂O 和 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O 为前驱物,氨水 (NH₃ · H₂O)为沉淀剂,按照金属元素的摩尔比 Mn/(Mn+Ce)为 0.4 配制溶液. 具体制备过程参考前期研究工作^[15-17].

1.2 催化剂的表征

比表面积 (SSA, BET 法)采用美国 Micromeritics 仪器公司 ASAP 2020N 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪测量,样品量为 100 ~ 300 mg,在 300 ℃抽真空预处理 4 h,以 N₂ 为吸附质,于-196 ℃进行测定.

XRD 采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测定,实验条件为铜靶,入射线波长 0.15418 nm, Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描步长 0.02°.

Raman 测试使用法国 HJY LabRAM Aramis 显微激光拉曼光谱仪,应用 HeNe 激光器测定.

H₂-TPR 在美国 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪上完成. 载气组成为 10% H₂/Ar,流速为 50 mL · min⁻¹,催化剂用量为 150 mg. 先用 Ar 气在 300 ℃下吹扫 30 min 后降温至 60 ℃,切换气路为 10% H₂/Ar,待基线稳定后从 60 ℃升至 900 ℃进行还原,升温速率为 10 ℃ · min⁻¹.

O₂-TPD 测试使用的仪器同 H₂-TPD. 载气组成为 5% O₂/He,流速为 50 mL · min⁻¹,催化剂用量为 200 mg. 先用 He 气在 300 ℃下吹扫 30 min,待自然降温至 60 ℃,切换至 5% O₂/He 使样品吸附 60 min,待基线稳定后继续用 He 气吹扫样品,并从 60 ℃升温至 900 ℃进行脱附实验,升温速率为 10 ℃ · min⁻¹.

XPS 运用美国 Thermo-VG Scientific ESCALAB 250 光电子能谱仪测定,条件为 Mg Kα 射线 (hν = 1 253.6 eV),C1s 校准结合能为 284.6 eV.

原位 Raman 表征在 532 nm 波长下测定. 首先将碳烟与催化剂以 1 : 9 的质量比均匀混合,然后取部分样品置于原位反应池中,采集不同反应温度下的 Raman 光谱. 反应气体组成为纯 Ar 或 10% O₂+Ar,气体流量为 100 mL · min⁻¹.

1.3 催化剂的活性测试

实验装置、模拟碳烟和测试条件参见前期研究工作^[18]. T_i 为碳烟的起燃温度,即为当反应器尾

气中 CO₂ 浓度达到 5 000×10⁻⁶ 时的温度;T_m 为 CO₂ 的浓度达到最大值时的温度^[12];并用 ΔT=T_m-T_i 表示碳烟的燃烧速率,ΔT 越小,燃烧速率越快.

2 结果与讨论

2.1 活性评价

根据活性评价结果,各催化剂的 T_i、T_m 和 ΔT 归纳于表 1. 由表 1 可知将 MnO_x 引入 CeO₂ 后碳烟的起燃温度降低,催化剂的活性提高. MnO_x(0.4)-CeO₂-CP 对应的起燃温度为 328 ℃,比单一 CeO₂-P 或 MnO_x-P 降低 52 ℃,降幅不明显,且碳烟燃烧速度稍微减慢. MnO_x(0.4)-CeO₂-CA 的起燃温度低至 218 ℃,比单一 CeO₂-CA 和 MnO_x-CA 分别降低 170 和 103 ℃,与 MnO_x(0.4)-CeO₂-CP 和 MnO_x-CA 相比,碳烟燃烧速度明显加快. 总之,共沉淀法 (CP) 与柠檬酸配合燃烧法 (CA) 制备的 MnO_x(0.4)-CeO₂ 的催化活性均优于单一组分 MnO_x 和 CeO₂,其中 CA 制备的复合氧化物活性最高,可能是复合氧化物 (特别是 CA 法制备的) 具有更优异的表面性质,可促进碳烟的燃烧.

表 1 MnO_x-CeO₂ 上碳烟氧化的 T_i、T_m 和 ΔT
Table 1 T_i, T_m and ΔT for soot oxidation on MnO_x-CeO₂ catalysts

Soot+Catalysts	T _i /℃	T _m /℃	ΔT/℃
Blank(without catalyst)	460	573	113
CeO ₂ -P	380	560	180
MnO _x -P	380	542	162
MnO _x (0.4)-CeO ₂ -CP	328	520	192
CeO ₂ -CA	388	411	23
MnO _x -CA	321	392	71
MnO _x (0.4)-CeO ₂ -CA	218	275	57

2.2 XRD 和 SSA

图 1 是催化剂的 XRD 谱图 (a) 以及比表面积和平均晶粒尺寸谱图 (b),从 XRD 图中可以看出 CeO₂-CA/P 均呈现良好的立方萤石结构^[1-6]. 引入 Mn 后, MnO_x(0.4)-CeO₂-CA/CP 都只观测到 CeO₂ 的立方萤石相. 即 MnO_x 复合到 CeO₂ 中可形成萤石结构的固溶体^[11-12, 15, 19]. 根据图 1 (a), MnO_x(0.4)-CeO₂-CA 中 CeO₂ 的特征衍射峰较 MnO_x

(0.4)- CeO_2 -CP 的宽化和钝化; 又经计算得 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 的晶格参数(0.5375 nm)较单一 $\text{CeO}_2(0.5402\text{ nm})$ 变化较大, 而 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}(0.5393\text{ nm})$ 则变化不明显^[20-21], 这均表明 CA 制备的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 复合氧化物要比 CP 制备的催化剂复合程度更高, 更多 Mn 取代了 Ce 导致晶格缺陷增多, 使峰高和峰宽变化更大。

从图 1 (b) 可知单一催化剂的比表面积低至 $5.7 \sim 19.0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与之相比, $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$

复合氧化物的比表面急剧增大, 其中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 的比表面积高达 $125.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远大于 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 的 $36.1\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 然而 CA 制备的单一 MnO_x 和 CeO_2 的比表面积均比 CP 制备的稍小, 再次说明 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中 MnO_x 和 CeO_2 复合程度更高, MnO_x 和 CeO_2 存在相互作用更强, 这印证了 XRD 检测的结果. 另由图 1 (b) 可知比表面积和平均晶粒尺寸呈负相关关系, 即比表面积增大时平均晶粒尺寸减小。

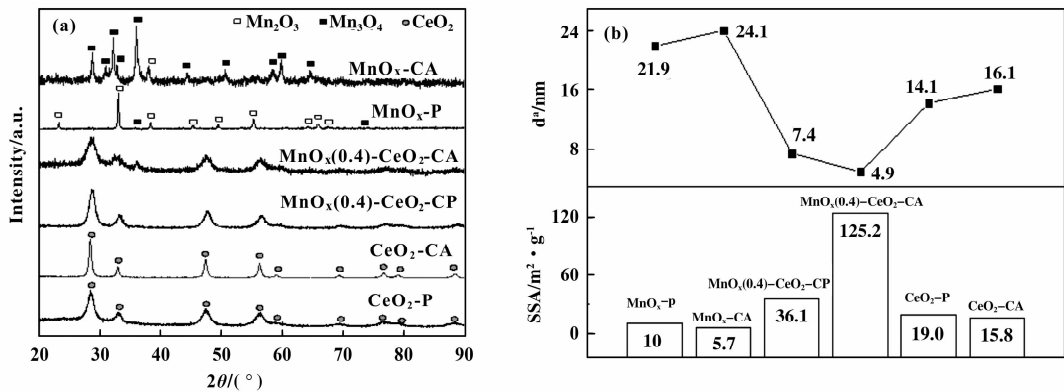


图 1 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的 XRD(a) 和 SSA/ d^a (b) 图谱

Fig. 1 XRD patterns (a) and Specific surface area(SSA)/average crystallite size(d^a) (b) of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts

2.3 Raman

图 2 是催化剂的 Raman 谱图, 图 2 (a) 中 463 cm^{-1} 附近的峰归属于 CeO_2 ^[11, 22], 630 、 644 和 665 cm^{-1} 的峰分别归属于 Mn_3O_4 、 MnO_2 和 Mn_2O_3 ^[23]. 与单一氧化物相比, $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中的 CeO_2 和 MnO_x 特征峰都出现宽化现象, 半高宽分别升至 25.3 、 50.0 cm^{-1} , 且其中 CeO_2 衍射峰向低波数偏移; 而 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 则无宽化

和偏移现象. 推测 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中 Mn 很好地进入 CeO_2 晶格中, 复合程度高, 产生的氧空位更多(图 2b). 这再次印证了 XRD 和 BET 的检测结果。

图 2 (b) 是 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ 的 Raman 局部谱图, $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 在 570 cm^{-1} 处有一峰, 归属于 CeO_2 晶格中的氧空位^[24], 而在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 并未观察到此现象. 这是因为

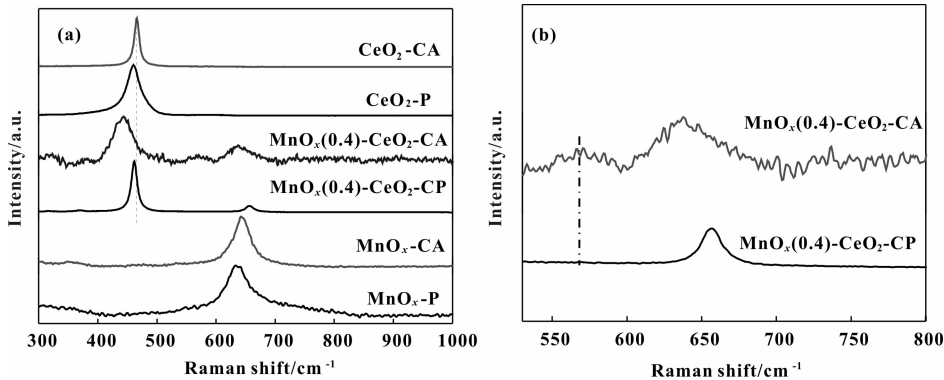


图 2 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的 Raman 图谱, (a) 全图 (b) 局部图

Fig. 2 Raman spectra of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts, (a) total graph (b) topography

CA 法制备的复合氧化物中,更多 Mn 进入 CeO_2 晶格后,形成了更多氧空位,可促进氧物种的迁移和转化,进而提高催化剂的活性^[7,13],这解释了 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 具有最高活性(表 1)。

2.4 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$

图 3 是催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 图。在 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 图中,单一 $\text{MnO}_x\text{-CA/P}$ 对应 100 °C 附近的峰归属于分子吸附氧(O_2^-),400 ~ 600 °C 的脱附峰是原子吸附氧(O^-),大于 700 °C 的峰为晶格氧(O^{2-})^[12,18], $\text{MnO}_x\text{-P}$ 中没有发现 O^- 。单一 $\text{CeO}_2\text{-CA/P}$ 中只观察到 O_2^- 。引入 Mn 后催化剂的氧脱附峰面积有很大提高,且脱附温度向低温方向偏移,预示催化剂的氧化还原性能提高,其中 CA 法制备的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 催化剂最为显著。结合 XRD、BET 和 Raman 测试结果可知,Mn 进入 CeO_2 导致比表面积增大,同时晶格缺陷增多,形成了更丰富的氧物种和氧空位,有利于氧的吸附、迁移和转化。 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 的氧脱附峰往低温偏移最多,且氧脱附量(特别是 O^- ,见图 3 a)明显大于

$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$,而碳烟催化燃烧主要区间也是在中温区(200 ~ 500 °C,见表 1),并关联 TPO 活性测试结果可以推测出 O^- 在催化剂催化氧化碳烟中起重要作用。

从 TPR 图中可知, $\text{MnO}_x\text{-CA/P}$ 在 200 ~ 500 °C 出现两个明显的还原峰,分别归属于 Mn_2O_3 还原为 Mn_3O_4 和 Mn_3O_4 还原成 MnO ^[25]。 $\text{CeO}_2\text{-CA/P}$ 在 450 和 800 °C 附近的还原峰分别是表面和体相中 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ^[26-27]。在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP/CA}$ 复合氧化物中,出现了 3 处相似的峰,其中低温处的两个峰(约 210 和 340 °C)是高价态 Mn 典型的两步还原^[19],高温处(约 780 °C)是体相中 Ce^{4+} 的还原峰,与单一氧化物相比还原峰向低温方向偏移且耗氢量增大。说明 CeO_2 中引入 Mn 后,催化剂的可还原性提高了,这与 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 测试结果一致。虽然 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 与 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 还原温度相近,但前者在中温区耗氢量最大,这印证了 TPO 中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 催化性能优于 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 。

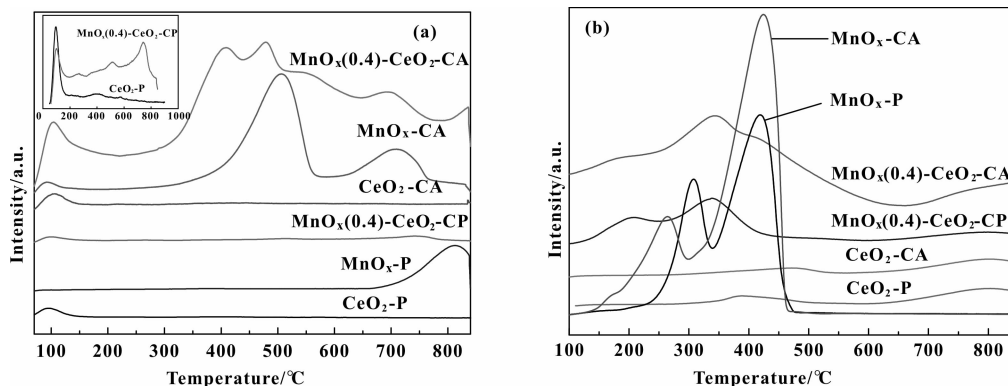


图 3 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ (a) 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ (b) 图

Fig. 3 $\text{O}_2\text{-TPD}$ (a) and $\text{H}_2\text{-TPR}$ (b) curves of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts

2.5 XPS

对反应前后的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ 催化剂进行 XPS 测试,结果列于表 2。 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ TPO 前后的 O 1s 和 Mn 2p 谱图见图 4, O 1s 图中结合能在 531.77 ~ 532.22 eV 间归属于分子吸附氧 O_2^- ,在 529.96 ~ 530.33 eV 间为原子吸附氧 O^- ,在 528.84 ~ 529.06 eV 间是晶格氧 O^{2-} 。Mn 2p 谱图中特征峰 642.6 eV 属于 Mn^{4+} ,641.2 eV 则为 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} ^[28]。

由表 2 可知,在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 中,

70.6% 的氧物种为 O^- 和 O^{2-} ,而这两种氧物种在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中的含量为 92%,这与 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 测试结果一致。两种方法制备的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 中 Ce 都主要以 Ce^{4+} 存在,Mn 也主要以 Mn^{4+} 存在。 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ 反应后, O_2^- 所占比例增加, O^- 和 O^{2-} 含量减少,说明原子吸附氧和晶格氧参与反应被消耗掉。 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 反应后,表面 Ce、Mn 含量减少, $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+})$ 比例减少, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比例增加,这表明反应过程中

$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 中 Ce、Mn 迁入体相，且表面 Mn^{4+} 向低价态 $\text{Mn}^{n+}(n=3 \text{ 或 } 2)$ 转化，但 Ce^{3+} 向高价态 Ce^{4+} 转化。 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 反应后，表面 Ce 含量减少、Mn 却增加， $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+})$ 和 $\text{Ce}^{4+}/$

Ce^{3+} 比例均减少，这表明反应过程中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中 Ce 迁入体相，而 Mn 却在表面富集，且表面 Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 向低价态 $\text{Mn}^{n+}(n=3 \text{ 或 } 2)$ 和 Ce^{3+} 转化。

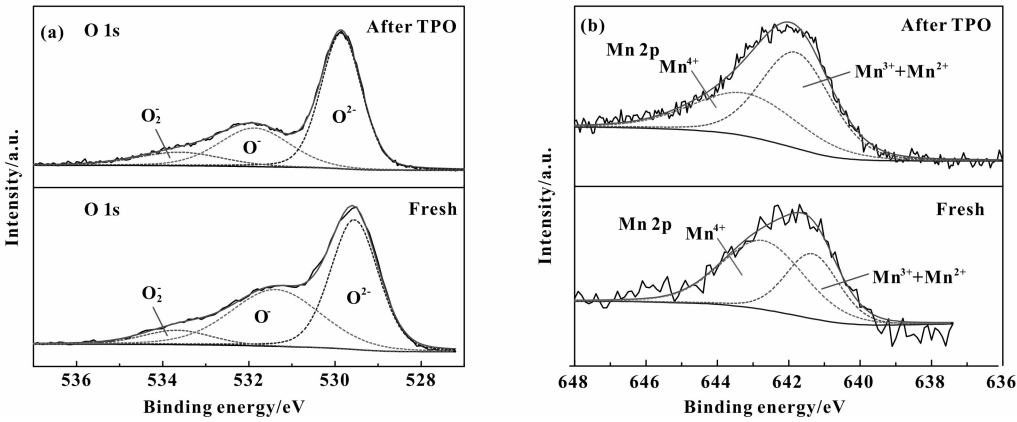


图 4 反应前后 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 的 XPS 谱图，(a) O1s, (b) Mn 2p
Fig. 4 XPS spectra of $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ before and after TPO, (a) O1s, (b) Mn 2p

表 2 XPS 表面成分分析得到的原子比
Table 2 Atomic ratios by XPS surface compositional analysis

$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$	O/at. %			O	Ce	Mn	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$
	O_2^-	O^-	O^{2-}	/at. %	/at. %	/at. %		
CP-Fresh	29.40	20.00	50.60	66.37	23.84	9.79	3.19	1.38
CP-After TPO	68.40	14.90	16.70	81.53	13.28	5.19	3.90	1.01
CA-Fresh	8.00	41.50	50.50	66.71	25.38	7.91	4.46	1.75
CA-After TPO	49.56	28.85	21.59	67.06	24.65	8.29	3.61	0.68

综合 XPS 测试结果，并根据电荷守恒原理，可以初步推出：1) $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 中， Mn^{4+} 是唯一的电子受体被还原，同时发生 O^{2-} 和 Ce^{3+} 分别向 O^- 和 Ce^{4+} 转化； $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中， Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 均作为电子受体被还原，同时发生 O^{2-} 向 O^- 转化。2) O^- 和 Mn^{4+} 在反应中被消耗可直接关联碳烟氧化，故可视为主要活性物种，这种情况在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中更为显著；结合 Raman 和 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 测试结果， $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中形成了更多氧空位，促进了活性物种 O^- 的迁移和转化与 Mn^{4+} 的转化，因而活性最高^[7, 13]。

2.6 原位 Raman

为了更好地研究碳烟在 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 催化

剂上的催化氧化路径，分别在纯 Ar(I) 和 10% $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (II) 气氛下，对 CP 法和 CA 法制备的复合氧化物与碳烟的反应过程进行原位 Raman 测试，结果如图 5 所示。

相关文献指出 640 和 445 cm^{-1} 处特征峰的面积之比 (A_{640}/A_{445}) 决定了催化剂中氧空位的浓度^[29]，对图 5 中各谱图的特征峰面积进行计算，结果列于表 3。从表 3 中可以看出，Ar 气氛下， $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP/CA}$ 的氧空位浓度都随着温度的升高而增大，达到最大值后保持基本恒定，可能归因于在无氧气氛下催化剂中氧物种的溢出，使得氧空位浓度增大。 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 在 200 $^\circ\text{C}$ 时氧空位浓度即达最大值，低于 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$

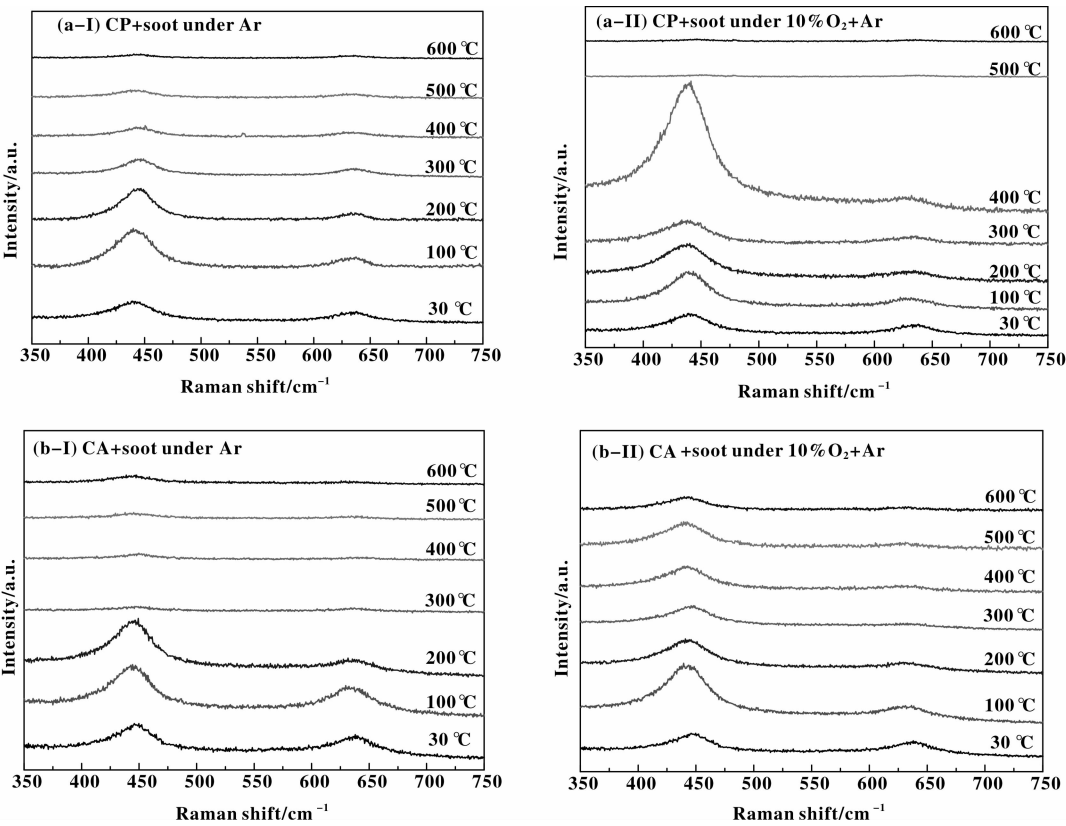


图 5 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ 碳烟混合物在 Ar 或 10% $\text{O}_2\text{+Ar}$ 气氛中的原位 Raman 谱图
Fig. 5 In situ Raman spectra of $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ soot mixture under Ar or 10% $\text{O}_2\text{+Ar}$

表 3 Raman 谱图中 A_{640}/A_{445} 的比值
Table 3 The ratios of A_{640}/A_{445} in Raman spectra

Temperature /°C	$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$		$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$	
	Ar	10% $\text{O}_2\text{+Ar}$	Ar	10% $\text{O}_2\text{+Ar}$
30	0.11	0.11	0.11	0.11
100	0.14	0.24	0.34	0.24
200	0.15	0.22	0.66	0.21
300	0.32	0.24	0.69	0.12
400	0.44	0.05	0.57	0.21
500	0.44	0.76	0.57	0.23
600	0.41	0.74	0.56	0.21

的 400 °C ;10% $\text{O}_2\text{+Ar}$ 气氛下, 两种催化剂的氧空位浓度随着温度的升高变化趋势一致, 即先增大后减小, 再增大, 最后保持不变. 推测在低温条件下, 催化剂中的氧化物种首先得到释放, 氧空位浓度增

大;中温区, 气氛中大量的氧源源不断地吸附到催化剂表面上, 使得氧空位减少, 这部分氧化物种活化后溢出参与碳烟的氧化;当温度进一步升高时氧空位再次增多. 同样地 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中温区氧

空位浓度最小时所对应的温度低于 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ ，与 TPO 结果相一致。

综上所述，并根据氧化还原循环机制，催化剂表面氧物种首先溢出，同时产生氧空位，气相氧不断吸附至催化剂表面氧空位上得到活化生成 O_2^- ， O_2^- 转化为 O^- ，进一步转化为晶格氧 O^{2-} [30]，这些为活性氧物种和高价态 Mn^{4+} 活性物种参与反应准

备了条件。
图 6 为碳烟催化氧化可能的路径图，具体过程为 O^- 溢出并迁移至碳烟表面生成 $\text{C}(\text{O})$ ，同时产生氧空位，部分晶格氧 O^{2-} 活化逸出 [12] 补充 O^- ，气相氧吸附到氧空位上不断补充被消耗的活性氧物种，使反应持续进行。

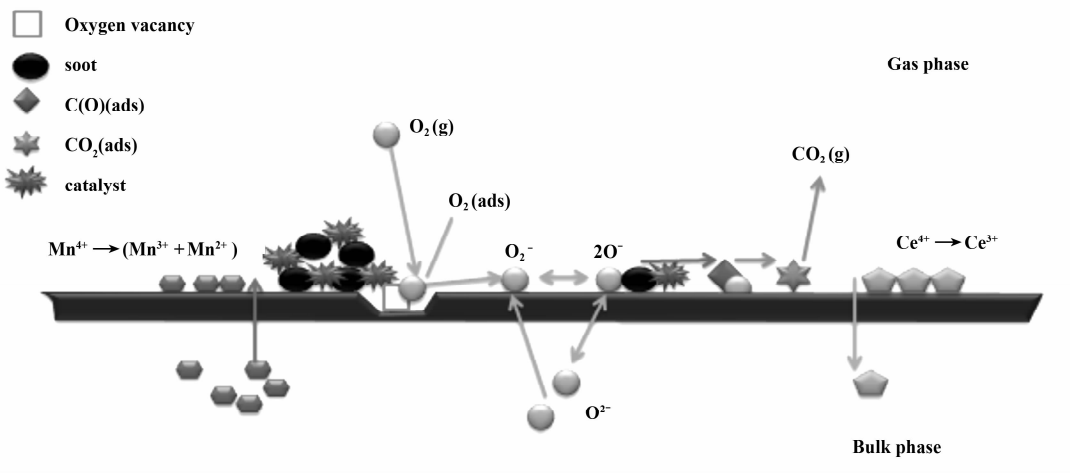


图 6 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ 催化氧化碳烟路径

Fig. 6 The pathway for $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$ catalyzes soot oxidation

3 结论

3.1 CP 和 CA 法制备的 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 都形成了具有立方相萤石结构的固溶体，催化活性均比单一 CeO_2 和 MnO_x 高，其中 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 的催化活性最高。

3.2 与 $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ 相比， $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ 中有更多 Mn 取代 Ce 进入 CeO_2 晶格，形成了小晶粒尺寸、大比表面积的优秀固溶体，催化剂氧空位、氧物种数量（尤其是 O^- ）和表面 Mn^{4+} 增多，强化了活性氧的释放，进而促进碳烟氧化。

参考文献：

[1] Bueno-López A. Diesel soot combustion ceria catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2014, **146**: 1–11.
[2] Pahalagedara L, Sharma H, Kuo C H, et al. Structure and oxidation activity correlations for carbon blacks and diesel soot[J]. *Energ Fuel*, 2012, **26**: 6757–6764.
[3] Sekine Y, Koyama H, Matsukata M, et al. Plasma-assis-

ted oxidation of carbon particle by lattice oxygen on/in oxide catalyst[J]. *Fuel*, 2013, **103**: 2–6.
[4] Kumar P A, Tanwar M D, Bensaid S, et al. Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers [J]. *Chem Eng J*, 2012, **207/208**: 258–266.
[5] Russo N, Fino D, Saracco G, et al. Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters[J]. *Catal Today*, 2008, **137**: 306–311.
[6] Wu X D, Lee H R, Liu S, et al. Sulfur poisoning and regeneration of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for soot oxidation[J]. *J Rare Earth*, 2012, **30**: 659–664.
[7] Shan W J, Ma N, Yang J L, et al. Catalytic oxidation of soot particulates over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ oxides prepared by complexation-combustion method[J]. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 86–90.
[8] Aneghi E, De Leitenburg C, Dolcetti G, et al. Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [J]. *Catal Today*, 2006, **114**: 40–47.

- [9] Shimizu K, Kawachi H, Satsuma A. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst[J]. *Appl Catal B*, 2010, **96**: 169–175.
- [10] Setiabudi A, Chen J, Mul G, *et al.* CeO₂ catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion[J]. *Appl Catal B*, 2004, **51**: 9–19.
- [11] Wu X D, Liu S, Weng D, *et al.* MnO_x - CeO₂ - Al₂O₃ mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **187**: 283–290.
- [12] Liang Q, Wu X D, Weng D, *et al.* Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation[J]. *Catal Today*, 2008, **139**: 113–118.
- [13] Machida M, Murata Y, Kishikawa K, *et al.* On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**: 4489–4494.
- [14] Guillén-Hurtado N, García-García A, Bueno-López A. Isotopic study of ceria-catalyzed soot oxidation in the presence of NO_x[J]. *J Catal*, 2013, **299**: 181–187.
- [15] Zhang Ming(张明), Fu Ming-li(付名利), Wu Jun-liang(吴军良), *et al.* Characteristic of surface oxygen species and catalytic property on MnO_x-CeO₂ for soot combustion[J]. *J Chinese Soc Rare Earth*(中国稀土学报), 2011, **29**: 303–309.
- [16] Fu M L, Yue X H, Ye D Q, *et al.* Soot oxidation via CuO doped CeO₂ catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis[J]. *Catal Today*, 2010, **153**: 125–132.
- [17] Fu Ming-li(付名利), Wang Ke-liang(王克亮), Yu Run-peng(于润芃), *et al.* Soot oxidation in NO atmosphere via MnO_x-CeO₂ prepared with co-precipitation[J]. *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报), 2012, **28**: 1593–1600.
- [18] Ouyang Jie-hong(欧阳杰宏), Lin Jun-min(林俊敏), Liu You-fa(刘有发), *et al.* Studies on the active oxygen species of Cu_{0.05}Ce_{0.95}O catalyst for soot combustion-promoting effect of plasma[J]. *China Environmental Science*(中国环境科学), 2013, **33**: 243–250.
- [19] Jia L W, Shen M Q, Wang J, *et al.* Redox behaviors and structural characteristics of Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_x and Mn_{0.1}Ce_{0.6}Zr_{0.3}O_x[J]. *J Rare Earth*, 2008, **26**: 523–527.
- [20] Shen Q, Lu G Z, Du C H, *et al.* Role and reduction of NO_x in the catalytic combustion of soot over iron-ceria mixed oxide catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2013, **218**: 164–172.
- [21] Wu X D, Lin F, Xu H B, *et al.* Effects of adsorbed and gaseous NO_x species on catalytic oxidation of diesel soot with MnO_x-CeO₂ mixed oxides[J]. *Appl Catal B*, 2010, **96**: 101–109.
- [22] Sato T, Komanoya T. Selective oxidation of alcohols with molecular oxygen catalyzed by Ru/MnO_x/CeO₂ under mild conditions[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1095–1098.
- [23] Ferrandon M, Carnö J, Järäs S, *et al.* Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation[J]. *Appl Catal A*, 1999, **180**: 141–151.
- [24] Zhang Z L, Han D, Wei S, *et al.* Determination of active site densities and mechanisms for soot combustion with O₂ on Fe-doped CeO₂ mixed oxides[J]. *J Catal*, 2010, **276**: 16–23.
- [25] Liu S, Wu X D, Weng D, *et al.* Combined promoting effects of platinum and MnO_x-CeO₂ supported on alumina on NO_x-assisted soot oxidation: Thermal stability and sulfur resistance[J]. *Chem Eng J*, 2012, **203**: 25–35.
- [26] Krishna K, Bueno-López A, Makkee M, *et al.* Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation[J]. *Appl Catal B*, 2007, **75**: 189–200.
- [27] Krishna K, Bueno-López A, Makkee M, *et al.* Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation part II: Characterisation and catalytic activity with NO + O₂[J]. *Appl Catal B*, 2007, **75**: 201–209.
- [28] Wu X D, Liu S, Weng D, *et al.* Textural-structural properties and soot oxidation activity of MnO_x-CeO₂ mixed oxides[J]. *Catal Commun*, 2011, **12**: 345–348.
- [29] Jiang H, Zhao J, Jiang D, *et al.* Hollow MnO_x-CeO₂ nanospheres prepared by a green route: A novel low-temperature NH₃-SCR catalyst[J]. *Catal Lett*, 2014, **144**: 325–332.
- [30] Liotta L F, Ousmane M, Di Carlo G, *et al.* Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity[J]. *Appl Catal A*, 2008, **347**: 81–88.

An Investigation of Surface Reactive Species on $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ Catalyst towards Soot Oxidation

LIN Jun-min¹, FU Ming-li^{1,2}, ZHU Wen-bo¹, YE Dai-qi^{1,2,3,*}

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006, China;

3. Guangdong High Education Engineering Technology Research Center for Air Pollution Control, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Citric acid complex method and coprecipitation method were utilized for the preparation of $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ catalysts towards model soot oxidation. The structure properties and surface reactive species on the catalysts were characterized by XRD, BET, Raman, $\text{H}_2\text{-TPR}$, $\text{O}_2\text{-TPD}$ and XPS. The soot catalytic oxidation mechanism was investigated by in situ Raman spectra. The results showed that $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ catalyst synthesized with citric acid complex method, with more Mn ions incorporated into the ceria lattice, possessed larger specific surface area, more oxygen vacancies, Mn^{4+} and Ce^{4+} . Thus, $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$ exhibited better redox properties and higher soot oxidation activities. O^- was found to play a key role in soot oxidation. Mn^{4+} and Ce^{4+} favored to the redox reaction, and the increase of oxygen vacancies were propitious to the adsorption, migration and transformation of oxygen species, boosting soot oxidation. The reaction path was O^- spilled from the catalyst and reacted with soot firstly, oxygen vacancy was formed simultaneously, and then part of the lattice oxygen O^{2-} replenish the consumed O^- . Gaseous oxygen O_2 adsorbed to the oxygen vacancy and activated to O_2^- , and then changed to O^- (can transformed to O^{2-} in the further step), O^- migrated to the soot surface and oxidizes it very efficiently in the next cycle, CO_2 was formed subsequently.

Key words: $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$; soot oxidation; catalysis; surface reactive species; mechanism