

文章编号: 1001-3555 (2015) 03-0246-10

Mn_xCo_{3-x}O₄ 复合氧化物及改性催化剂催化分解 N₂O

王建, 窦喆, 潘燕飞, 徐秀峰*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 用共沉淀法制备了一组不同组成的 Mn_xCo_{3-x}O₄ 尖晶石型复合氧化物, 表面负载碱金属助剂制备改性催化剂, 用于催化分解 N₂O. 用 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 物理吸附 (BET)、红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术表征催化剂结构. 考察了复合氧化物组成、碱金属助剂类型、钾前驱物等制备参数对催化剂结构和催化活性的影响. 结果表明: 添加助剂 K、Cs 降低了催化剂表面 Co、Mn 元素的电子结合能, 弱化了 Co—O 和 Mn—O 键, 有利于物种的脱除, 提高了催化活性. 优化出了活性较高的催化剂 K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O₄ (K₂CO₃), 有氧无水、有氧有水气氛 400 °C 连续反应 50 h, N₂O 转化率分别保持 100% 和 74.2%, 催化剂稳定性较高.

关键词: N₂O 催化分解; Mn_xCo_{3-x}O₄ 复合氧化物; 复合氧化物组成; 助剂类型; 钾前驱物; 催化活性

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

近年来, 硝酸和己二酸合成等工业过程排放的氧化亚氮 (N₂O) 浓度呈上升趋势. N₂O 的温室效应潜值为 310, 寿命约 120 年, 对大气臭氧层还有破坏作用. N₂O 是《京都议定书》限制排放的重要气体之一. 催化分解法是消除 N₂O 的有效方法, 主要催化剂有负载型贵金属、离子交换分子筛、过渡金属氧化物等类型^[1-5]. 在过渡金属氧化物催化剂中, 类水滑石衍生氧化物、钙钛矿型氧化物 (ABO₃)、尖晶石型氧化物 (AB₂O₄) 报道较多. 在尖晶石型催化剂中, 钴基复合氧化物如 Mg-Co 复合氧化物^[6]、Zn-Co 复合氧化物^[7], 有较高的催化活性.

文献报道: N₂O 分解反应中, N₂O 分子在催化剂表面活性位上吸附活化, N—O 键弱化而断开, 生成 N₂ 和吸附态氧原子, 后者相互结合从表面活性位上脱附下来, 生成 O₂. 速率控制步骤为催化剂表面氧的脱附^[8]. 所以, 弱化催化剂表面活性位对氧的吸附强度, 加快物种的脱除, 有望提高催化剂活性. 该方向已有一些报道, 如碱金属改性 Co₃O₄、钾改性 Co-Al 复合氧化物^[9-12].

N₂O 分解反应遵循氧化-还原 (Red-ox) 机理, 可变价的金属离子具有催化活性. 例如, 在 Zn_xCo_{1-x}Co₂O₄ 复合氧化物中, Co 组分有催化作用,

不可变价的 Zn 组分本身没有催化作用, 但加入适量的 Zn 可提高催化剂的比表面积, 改善催化剂活性和稳定性. 在前期工作中, 我们制备了两种金属离子均可变价的 Cu_xCo_{1-x}Co₂O₄ 复合氧化物, 用于催化分解 N₂O, 发现铜离子和钴离子之间的协同作用提高了催化剂活性^[13].

作为系列工作的一部分, 我们制备了两种金属离子均可变价的 Mn_xCo_{3-x}O₄ 复合氧化物, 表面浸渍碱金属 (Na、K、Cs) 盐溶液制备改性催化剂, 考察了 Mn-Co 复合氧化物组成、助剂类型、钾前驱物等制备参数对催化分解 N₂O 活性的影响. 并考察了有氧有水条件下催化剂的活性和稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 Mn-Co 复合氧化物催化剂 以 Co(NO₃)₂ 和 Mn(NO₃)₂ 为原料, 配制总阳离子浓度为 0.5 mol/L 的混合盐溶液. 将上述盐溶液缓慢滴入稀氨水中, 剧烈搅拌, 并补充新的氨水溶液, 控制沉淀液的 pH = 10. 水洗沉淀物至滤液呈中性, 80 °C 干燥 12 h, 500 °C 焙烧 4 h, 制得不同组成的 Mn-Co 复合氧化物催化剂, 记为 Mn_xCo_{3-x}O₄, 其中 x 表示摩

收稿日期: 2015-05-12; 修回日期: 2015-06-08.

基金项目: 山东省科技发展计划项目 (2012GSF11708), 烟台大学研究生科技创新基金项目 (GIFYTU).

作者简介: 王建 (1990-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 徐秀峰, E-mail: xxf@ytu.edu.cn, Tel: 0535-6902746, 13953505932.

尔组成.

1.1.2 碱金属改性 Mn-Co 复合氧化物催化剂 按上述方法制备组成为 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的催化剂. 根据 $M/(\text{Mn}+\text{Co})=0.03$ (原子比, 其中 M 表示 Na、Cs), 配制预定浓度的碳酸钠和碳酸铯溶液, 初湿浸渍 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 各 24 h, 80 ℃ 干燥 12 h, 500 ℃ 焙烧 4 h, 制得改性催化剂, 分别记为 $\text{Na}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (Na_2CO_3) 和 $\text{Cs}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (Cs_2CO_3).

按 $\text{K}/(\text{Mn}+\text{Co})=0.03$ (原子比), 配制预定浓度的不同钾盐(K_2CO_3 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOK) 溶液, 初湿浸渍 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 各 24 h, 80 ℃ 干燥 12 h, 500 ℃ 焙烧 4 h, 制得 K 改性催化剂, 分别记为 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (K_2CO_3), $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (KNO_3), $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 和 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (CH_3COOK).

1.2 N_2O 分解反应

N_2O 分解反应在固定式微反装置上进行. 如不特殊说明, 反应气组成为 2% $\text{N}_2\text{O}+4\% \text{O}_2+\text{Ar}$ (体积百分数). 进行有氧有水条件下的活性评价时, 水蒸汽的体积浓度为 8.8%. 反应气总流量 140 mL/min, 催化剂用量 1 g. 用程序控温仪控制反应炉温. 反应尾气经六通阀进样, 用 GC-950 型气相色谱仪 (固定相 Porapak Q, TCD 检测器, 桥电流 120 mA, 载气 H_2) 检测 N_2O 的剩余浓度.

1.2.1 催化剂的初活性测试 程序升温反应, 每个反应温度下恒温 30 min, 检测不同温度时的 N_2O 剩余浓度, 计算 N_2O 转化率.

1.2.2 催化剂的稳定性测试 以 10 ℃/min 从室温程序升至 400 ℃, 400 ℃ 恒温反应 50 h, 检测不同反应时刻 N_2O 的剩余浓度, 计算 N_2O 转化率.

1.3 催化剂表征

1.3.1 物相分析 测试仪器为日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪, CuK_α 射线, 石墨单色器, 管压、管流分别为 40 kV 和 30 mA.

1.3.2 比表面积测试 测试仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA3000 型吸附仪, 测试前样品经 300 ℃ 减压处理 2 h, 除去表面吸附的杂质. N_2 为吸附气, 液氮温度下吸附, 室温脱附, 用 BET 公式计算催化剂的比表面积.

1.3.3 红外光谱分析 测试仪器为日本岛津 FTIR-8400 型红外光谱仪, KBr 压片, 测试范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} .

1.3.4 形貌分析 测试仪器为日本 Hitachi 公司生

产的 S-4800 型扫描电镜 (SEM), 对催化剂进行形貌分析. 测试前, 用 E-I045 型离子溅射仪 (Hitachi 公司生产) 对样品表面喷 Pt 处理, 以增加导电性.

1.3.5 H_2 程序升温还原 实验在天津先权公司生产的 TP-5000 型吸附仪上进行, 还原气组成 10% H_2/Ar , 流速 20 mL/min, 还原温度从室温以 10 ℃/min 升至 800 ℃, TCD 检测催化剂的耗氢信号.

1.3.6 X 射线光电子能谱 测试仪器为英国产 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪, AlK_α 射线, 通过能量 20 eV, 用 $\text{Cl}1s$ (284.6 eV) 校正催化剂表面 Co 和 Mn 元素的结合能. 用 XPSpeak 软件对 Co 2p 和 Mn 2p 的 XPS 谱峰进行分峰拟合.

2 结果与讨论

2.1 不同组成 Mn-Co 复合氧化物的表征与活性

图 1 是不同组成 Mn-Co 复合氧化物的 XRD 谱图, 出现了尖晶石结构特征晶面 (311)、(220)、(400)、(511)、(440) 的衍射峰, 表明 Mn-Co 复合

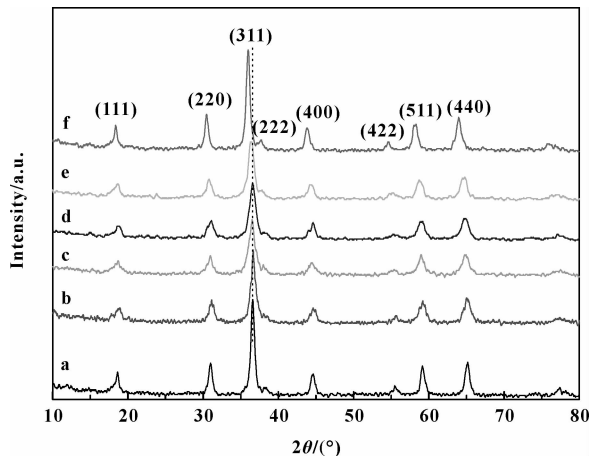


图 1 不同组成 Mn-Co 复合氧化物的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of Mn-Co spinel oxides with different compositions

a. Co_3O_4 ; b. $\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$; c. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$;
d. $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$; e. $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$; f. MnCo_2O_4

氧化物均为尖晶石型晶体结构. 在前期工作中, 用 Cu^{2+} 取代 Co_3O_4 中部分 Co^{2+} 制备了 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ 型复合氧化物^[13]. Suo 等^[7,14] 用 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 分别取代 Co_3O_4 中部分 Co^{2+} 制得了 $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ 型复合氧化物. 需要指出的是, Mn 离子的价态较多, 我们用 Mn 元素取代 Co_3O_4 中部分 Co 元素生成的复合氧化物写成 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 较为合适. 由于 Mn^{3+} 半径稍大于 Co^{3+} 半径, 可以发现, 随着

Mn 含量的增多, $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 的 (311) 晶面衍射峰 (2θ) 向低角度偏移. 图 2 给出了 Mn-Co 复合氧化物的 FTIR 谱图, $3\,200\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 区间的弱吸收峰归属于样品表面吸附的少量水. Co_3O_4 样品在 665 cm^{-1} (ν_1) 和 570 cm^{-1} (ν_2) 出现了尖晶石八面体晶格的振动峰^[15], 相比较而言, Mn-Co 复合氧化物的 ν_1 和 ν_2 峰有所变宽, 但峰位置与 Co_3O_4 相同, 说明 Mn-Co 复合氧化物和 Co_3O_4 有相同的晶型结构.

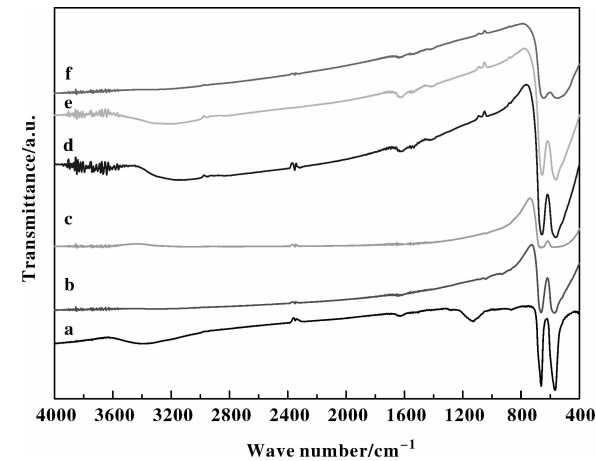


图 2 不同组成 Mn-Co 复合氧化物的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of Mn-Co spinel oxides with different compositions

a. Co_3O_4 ; b. $\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$; c. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$;
d. $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$; e. $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$; f. MnCo_2O_4

图 3 给出了不同组成 Mn-Co 复合氧化物上的 N_2O 转化率, Mn-Co 复合氧化物的催化活性均高于

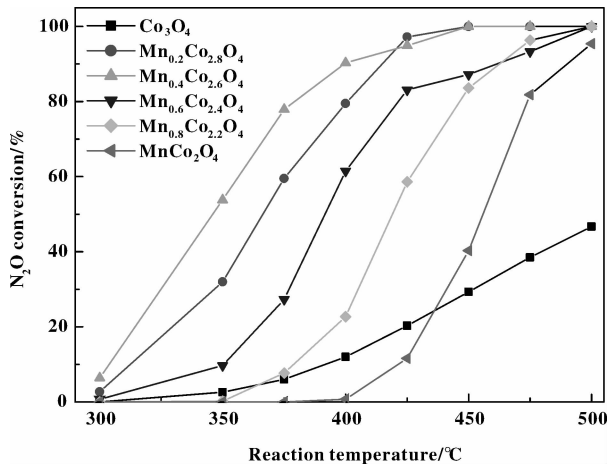


图 3 不同组成的 Mn-Co 复合氧化物的活性
Fig. 3 N_2O conversion over Mn-Co spinel oxides with different compositions

Co_3O_4 , 但与组成有关, 其中 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的催化活性较高、 MnCo_2O_4 的活性较低. 用 Scherrer 方程计算得到了 Mn-Co 复合氧化物的晶粒尺寸, 在表 1 列出. 表 1 还列出了 Mn-Co 复合氧化物的比表面积数据. 可以看出: Mn 取代量增加至 $x=0.4$, 催化剂的比表面积呈现递增趋势, 由 Co_3O_4 的 $38.2\text{ m}^2/\text{g}$ 提高到了 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的 $67.8\text{ m}^2/\text{g}$; 继续增加 Mn 取代量至 $x=1$, MnCo_2O_4 的比表面积降低到了 $29.7\text{ m}^2/\text{g}$. 可以认为: $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 较高的催化活性与其较高的比表面积、较小的晶粒尺寸有关.

表 1 不同组成 Mn-Co 复合氧化物的晶粒尺寸和比表面积
Table 1 Crystallite size and BET surface area of Mn-Co spinel oxides with different compositions

Catalysts	Crystallite size /(nm) ^a	BET surface area /(m ² ·g ⁻¹)
Co_3O_4	17.4	38.2
$\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	29.5	56.1
$\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$	12.9	67.8
$\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$	10.5	65.8
$\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	10.9	59.1
MnCo_2O_4	18.2	29.7

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

图 4 是不同组成 Mn-Co 复合氧化物的 H_2 -TPR 图谱, 对于 Co_3O_4 催化剂, $300\sim400\text{ }^\circ\text{C}$ 区间的低温

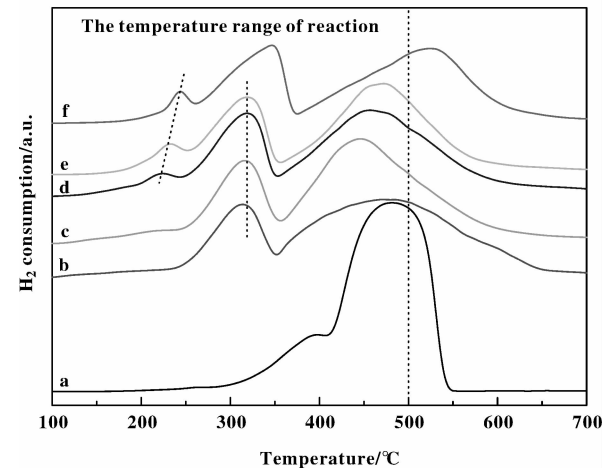
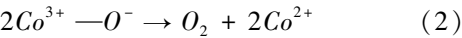
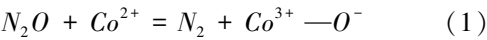


图 4 不同组成的 Mn-Co 复合氧化物的 H_2 -TPR 图谱
Fig. 4 H_2 -TPR profiles of Mn-Co spinel oxides with different compositions

a. Co_3O_4 ; b. $\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$; c. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$;
d. $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$; e. $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$; f. MnCo_2O_4

还原峰归属于 $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$, 400 ~ 600 °C 区间的高温还原峰归属于 $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$. 对于 Mn-Co 复合氧化物, 260 ~ 370 °C 区间的低温还原峰归属于催化剂中 $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ 及 Mn_2O_3 (或 Mn_3O_4) $\rightarrow \text{MnO}$, 370 ~ 700 °C 区间的高温还原峰归属于 $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$. 值得注意的是, $x \geq 0.6$ 的 Mn-Co 复合氧化物在 220 ~ 260 °C 区间出现了一个弱还原峰, 归属于 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ (或 Mn_3O_4)^[15-17], 也说明了 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.6 \sim 1$) 催化剂含有少量游离在尖晶石物相之外的 MnO_2 , 因含量很低, XRD 谱图 (图 1) 中没有出现 MnO_2 物相. 这些游离的 MnO_2 是否与 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.6 \sim 1$) 的较低活性有关, 尚需进一步研究分析. 比较不同组成 Mn-Co 复合氧化物的低温还原峰, 可以发现: $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.2 \sim 0.8$) 的低温还原温度相近, 而 MnCo_2O_4 的低温还原峰发生了明显后移; Mn-Co 复合氧化物的高温还原温度也有明显区别, 其中 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的还原温度较低, 而 MnCo_2O_4 的高温还原峰明显后移至 550 °C. 关联图 3、4 结果, 可以认为: 催化剂的活性与其中金属离子的还原性相关^[18-19]. 下面以 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 中的 Co 元素为例, 简述其催化作用: N_2O 分解反应中, N_2O 分子被催化剂表面的 Co^{2+} 吸附, N—O 键弱化而断开, 生成 N_2 和吸附态氧原子 (Co^{2+} 被氧化为 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^-$), 吸附态氧原子相互结合并从催化剂表面上脱附下来生成 O_2 ($\text{Co}^{3+}-\text{O}^-$ 失氧, Co^{2+} 再生), 即:



第(2)步为速率控制步骤. 所以, 弱化 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^-$ 之间的相互作用, 加快氧物种的脱除是提高催化剂活性的重要因素. 在上述不同组成的 Mn-Co 复合氧化物中, $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的还原温度较低, 表明其中 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^-$ 键较弱, 氧物种易脱除, 因而有较高的催化活性.

2.2 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的结构表征与活性

XRD 测试表明: 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂均为尖晶石型结构. 图 5 给出了改性催化剂的活性数据, K、Cs 改性催化剂的活性均高于未改性催化剂, 其中在 $\text{K/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (K_2CO_3) 上 375 °C 反应时 N_2O 转化率达 97.5%, 400 °C 反应时 N_2O 完全分解. 而 Na 改性催化剂的活性不及未改性催化剂. 表 2 列出了改性催化剂的比表面积和晶粒尺寸计算数据, 可以看出, 改性催化剂的比表面积下

降、晶粒减小, 尤其是 $\text{K/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (K_2CO_3) 的粒子较小, 比表面积又高于其它改性催化剂. 催化剂的 SEM 图像 (图 6) 也表明: $\text{K/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (K_2CO_3) 催化剂的颗粒较小. 这些结构性质都与 $\text{K/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (K_2CO_3) 较高的催化活性有关.

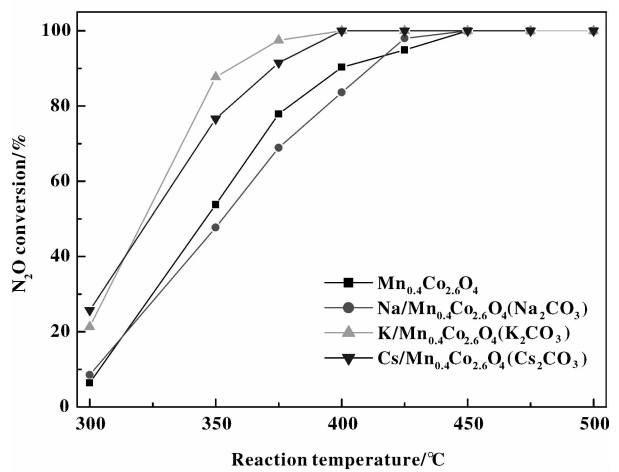


图 5 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的活性

Fig. 5 N_2O conversion over alkali metal modified $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts

表 2 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的比表面积和晶粒尺寸

Table 2 Crystallite size and BET surface area of alkali metal modified $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts

Catalysts	Crystallite size	BET surface area
	/ $(\text{nm})^a$	/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$	12.9	67.8
$\text{Na/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4 (\text{Na}_2\text{CO}_3)$	9.1	57.2
$\text{K/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4 (\text{K}_2\text{CO}_3)$	8.3	62.3
$\text{Cs/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4 (\text{Cs}_2\text{CO}_3)$	12.9	56.7

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

图 7 是碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的 XPS 谱图, 表 3 列出了分峰拟合数据. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 表面 Co 2p_{3/2} 分峰的电子结合能为 780.3 eV 和 782.6 eV, 分属为 Co^{2+} 和 Co^{3+} ; Mn 2p_{3/2} 电子结合能 641.7、643.8 eV, 分别归属为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} . 催化剂之间的一个区别是, Na 改性催化剂表面 Co 2p_{3/2}、Mn 2p_{3/2} 结合能与 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 基本相同, 而 K、Cs 改性催

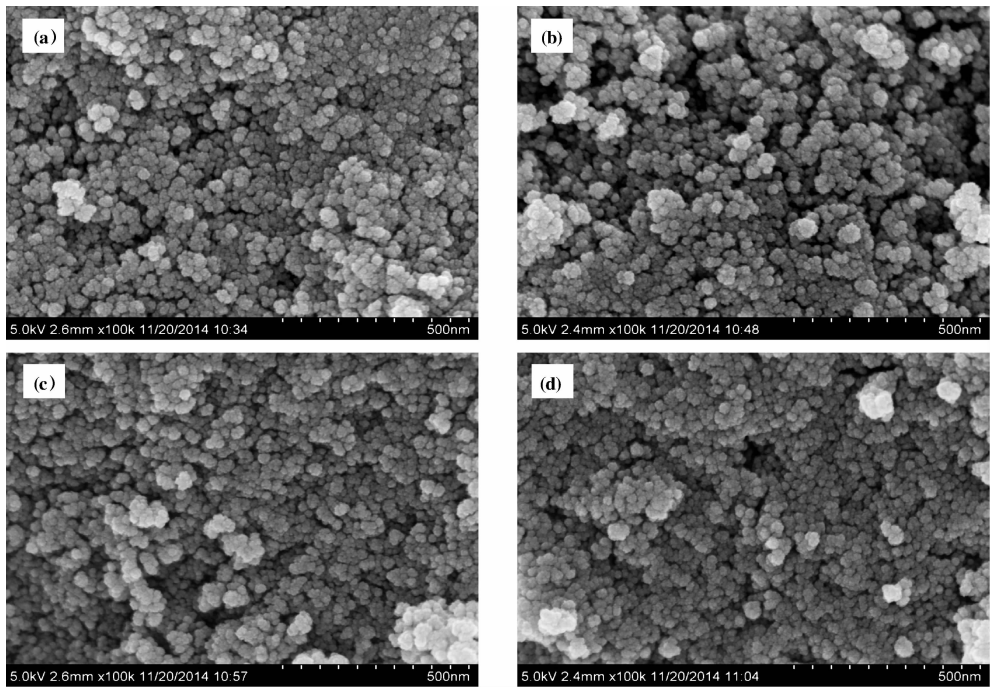


图 6 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of alkali metal modified $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts

a. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$; b. $\text{Na}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{Na}_2\text{CO}_3)$; c. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$; d. $\text{Cs}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$

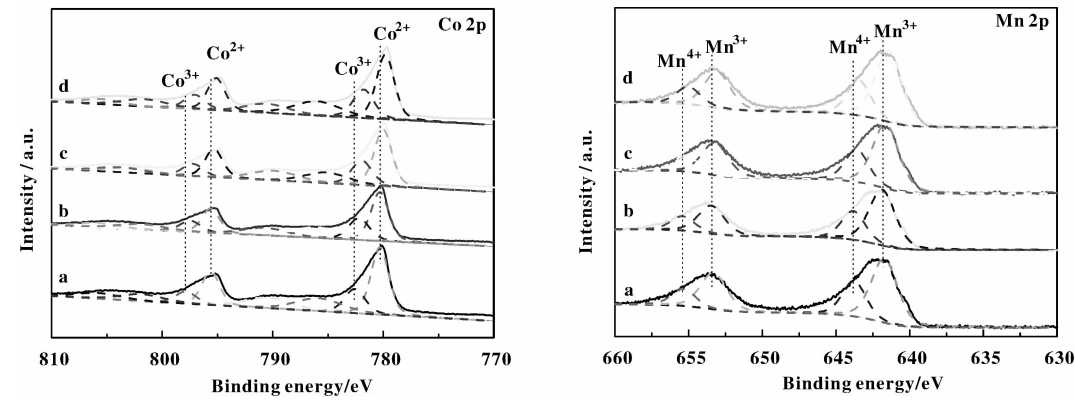


图 7 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of alkali metal modified $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts

a. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$; b. $\text{Na}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{Na}_2\text{CO}_3)$; c. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$; d. $\text{Cs}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$

表 3 碱金属改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂表面 Mn 和 Co 元素的 XPS 结合能数据

Table 3 Binding energies of surface Mn and Co elements in alkali metal modified $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts

Catalysts	Mn 2p _{3/2}		Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	Co 2p _{3/2}		Co ²⁺ /Co ³⁺
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺		Co ²⁺	Co ³⁺	
$\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$	641.7	643.8	2.00	780.3	782.6	1.54
$\text{Na}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	641.9	643.8	2.14	780.3	782.2	1.27
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$	641.6	643.6	2.19	780.0	782.2	1.50
$\text{Cs}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$	641.5	643.4	2.26	779.8	781.8	1.23

化剂表面 $\text{Mn } 2\text{p}_{3/2}$ 结合能比 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 低了 0.1 ~ 0.4 eV、 $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$ 结合能低了 0.3 ~ 0.6 eV, 这将弱化 K、Cs 改性催化剂中 $\text{Mn}-\text{O}$ 、 $\text{Co}-\text{O}$ 键, 有利于氧化物种的脱除. 另一个区别是, 改性催化剂表面 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 显著增大, 而 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 低于未改性催化剂, Obalová 报道过类似现象^[20]. 我们认为: 由于电子转移, 同一催化剂表面 Mn^{3+} 增多和 Co^{2+} 减少可能是相关的. 根据 N_2O 分解机理, $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$ 的氧化-还原循环均促进了 N_2O 分解反应, Mn^{3+} 增多将有利于对 N_2O 分子的吸附, 而 Co^{2+} 的减

少使 N_2O 分子的吸附位数量降低, 不利于对 N_2O 的吸附. 相比较而言, 在碱金属改性催化剂中, K 改性催化剂表面 Mn^{3+} 、 Co^{2+} 均较多, 与其较高的催化活性相吻合.

2.3 钾前驱物对 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 活性的影响

XRD 测试表明: 不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂均为尖晶石型晶体结构. SEM 图像(图 8)表明: K 改性催化剂粒子均小于 50 nm, 差异不大. 表 4 列出了催化剂的比表面积和晶粒尺寸数据, 与 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ (67.8 m^2/g) 相比, K 改性催化剂的比

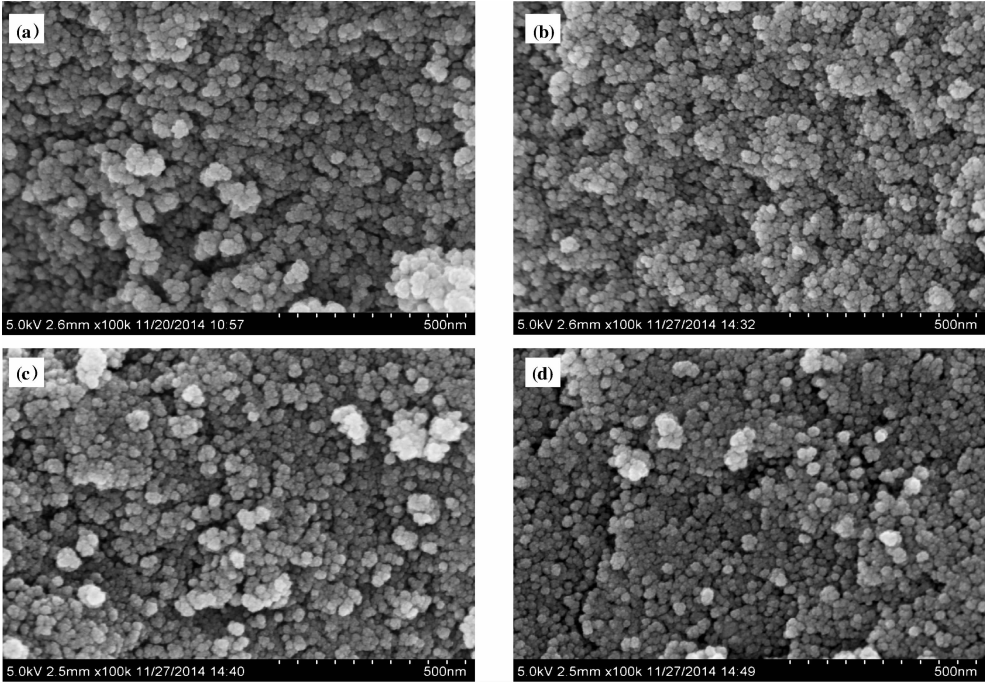


图 8 不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts modified by different potassium precursors

a. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$; b. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$; c. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; d. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COOK})$

表 4 不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的比表面积和晶粒尺寸
Table 4 Crystallite size and BET surface area of $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ modified by different potassium precursors

Catalysts	Crystallite size /(nm) ^a	BET surface area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$	12.9	67.8
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$	8.3	62.3
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$	30.8	55.6
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	14.3	62.2
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COOK})$	11.2	51.6

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

表面积均有所下降, 但 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$ 和 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 下降的幅度很小, 比表面积分别为 62.3 m^2/g 和 62.2 m^2/g . 对比不同催化剂的晶粒尺寸数据, 可以看出: $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$ 晶粒小于未改性催化剂, 而 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$ 晶粒比未改性催化剂大得多.

图 9 给出了不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 的催化活性, K 改性催化剂的活性均高于未改性催化剂, 且改性催化剂的活性与助剂前驱物有关: $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3) > \text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) > \text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COOK}) > \text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$. 可以认为, $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$ 较高

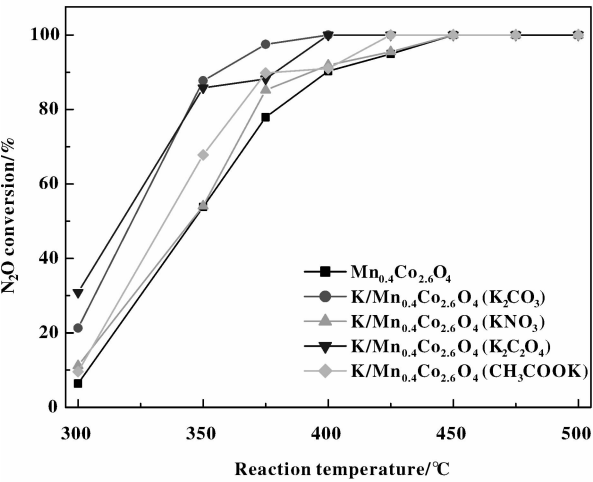


图 9 不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的催化活性
Fig. 9 N_2O conversion over $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts modified by different potassium precursors

的催化活性与其较小的晶粒和较高的比表面积有

关, 而 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$ 的较低活性与其较大的晶粒和较低的比表面积也相关.

图 10 给出了不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的 XPS 谱图, 表 5 列出了分峰拟合数据. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 表面 $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能为 780.3、782.6 eV, 分属为 Co^{2+} 和 Co^{3+} ; $\text{Mn } 2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能 641.7、643.8 eV, 归属为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} . 可以看出, 改性催化剂的 $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$ 结合能均低于未改性催化剂. 除了 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$, 其它改性催化剂的 $\text{Mn } 2\text{p}_{3/2}$ 结合能均低于未改性催化剂, 这有利于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的弱化及氧物种的脱除. 其中 $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 表面 $\text{Mn } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$ 结合能较低, 与其较高的活性相关. 另一个区别是, K 改性催化剂表面 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 之比显著高于未改性催化剂, 而 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 又低于未改性催化剂. 在 K 改性催化剂中, $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$ 表面 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 均较高, 其催化活性也较高.

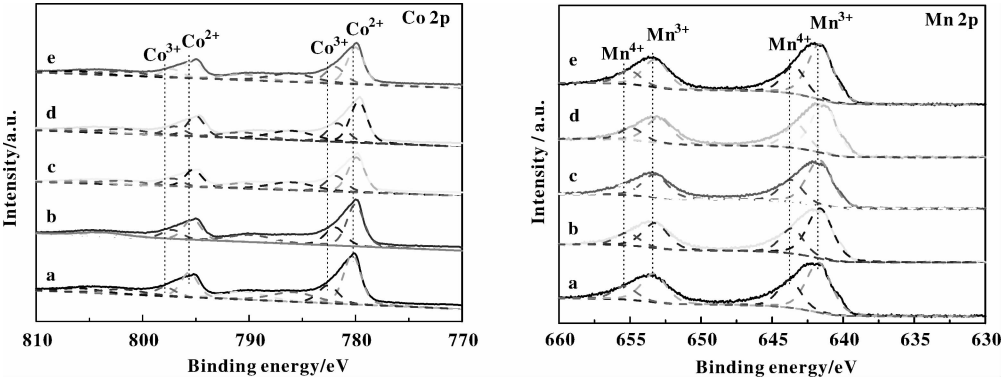


图 10 不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂的 XPS 谱图
Fig. 10 XPS spectra of $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ catalysts modified by different potassium precursors
a. $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$; b. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$; c. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$;
d. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; e. $\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COOK})$

表 5 不同 K 盐改性 $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ 催化剂表面 Mn 和 Co 元素的 XPS 数据

Table 5 Binding energies of surface Mn and Co elements in $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ modified by different potassium precursors

Catalysts	Mn $2\text{p}_{3/2}$		$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	Co $2\text{p}_{3/2}$		$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$
	Mn^{3+}	Mn^{4+}		Co^{2+}	Co^{3+}	
$\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$	641.7	643.8	2.00	780.3	782.6	1.54
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$	641.6	643.6	2.19	780.0	782.2	1.50
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{KNO}_3)$	641.7	643.7	2.22	779.9	781.9	1.21
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	641.4	643.3	2.28	779.7	781.7	1.22
$\text{K}/\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COOK})$	641.6	643.5	2.26	780.0	781.9	1.23

2.4 $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ 催化剂的稳定性

以上结果表明: 在 $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$ 表面浸渍助剂溶液制备的改性催化剂中, 活性较高的催化剂是 $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ 。图 11 给出了 400 °C 连续反应时 N_2O 转化率数据, 可以看出: $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$

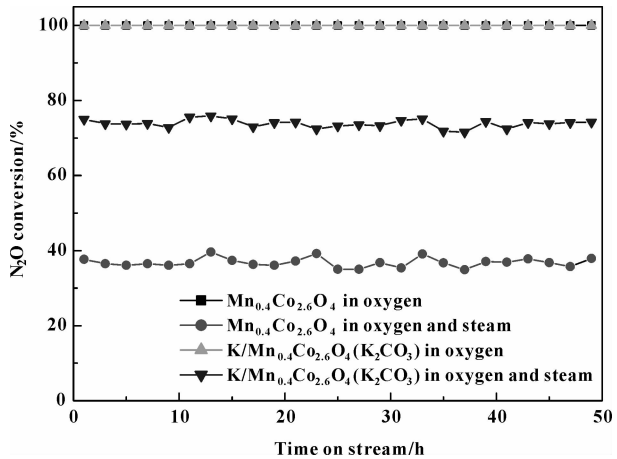


图 11 400 °C 连续反应 $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ 催化剂上的 N_2O 转化率

Fig. 11 N_2O conversion over $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ catalyst in the long-term reaction at 400 °C

和 K_2CO_3 改性催化剂均有较好的稳定性。有氧气氛连续反应 50 h, $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$ 和 $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ 催化剂上的 N_2O 转化率均保持 100%; 有氧气氛连续反应 50 h, $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ 上的 N_2O 转化率为 74.2%, 而 $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$ 上的 N_2O 转化率仅 37.9%, K_2CO_3 改性催化剂显著优于未改性催化剂。

3 结论

3.1 $Mn_xCo_{3-x}O_4$ 尖晶石型复合氧化物是 N_2O 分解反应的有效催化剂, 复合氧化物组成对催化剂活性有较大影响, 组成为 $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$ 的催化剂有较高活性。

3.2 在 $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$ 表面负载助剂 K、Cs 制备的改性催化剂活性有进一步提高。这是因为添加 K、Cs 降低了催化剂表面 Co 和 Mn 元素的电子结合能, 弱化了 Co—O 和 Mn—O 键, 促进了氧化物种的脱除。

3.3 在 $Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4$ 表面分别浸渍 K_2CO_3 、 KNO_3 、 $K_2C_2O_4$ 、 CH_3COOK 等钾盐溶液制备的 K 改性催化剂中, 活性较高的催化剂是 $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4-500(K_2CO_3)$ 。有气无水、有气有水气氛 400 °C 连续

反应 50 h, $K/Mn_{0.4}Co_{2.6}O_4(K_2CO_3)$ 上的 N_2O 转化率分别保持 100% 和 74.2%, 催化剂的活性和稳定性均较高。

参考文献:

[1] a. Li Meng-li (李孟丽), Yang Xiao-long (杨晓龙), Tang Li-ping (唐立平), *et al.* Catalysts for catalytic decomposition of nitrous oxide (N_2O 的催化分解研究) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2012, **24**(9): 1801–1817.
b. Liu Peng-fei, Lou Xiao-rong, He Kai, *et al.* Effect of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monodithic honeycomb catalyst [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227–233.
c. Yu Hua-liang, Chen Ming-xia, Zou Gu-chu, *et al.* Simultaneously catalytic removal of diesel particulates and NO_x on K/LiCoO₂ catalysts [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 49–54.
[2] a. Yang Bo (杨波), Shen Yue-song (沈岳松), Zhu She-min (祝社民). New progress in research on catalysts for N_2O decomposition (催化分解 N_2O 催化剂的研究新进展) [J]. *Environ Eng* (环境工程), 2012, **30**(2): 114–119.
b. Xu Yao, Zou Gu-chu, Wang Shu-jie, *et al.* Solution combustion synthesis of LiCoO₂ for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 52–59.
c. Wang Shu-jie, Zou Gu-chu, Xu Yao, *et al.* Ce-based catalysts for simultaneously removal of both diesel soot and NO_x [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 60–67.
d. Zhu Rong-shu, He Jian-sheng, Yao Ze, *et al.* Simultaneous removal of soot and NO_x with Ruthenium-based bi-noble metal catalysts [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 68–74.
[3] a. Feng Ming (冯鸣), Pan Yan-fei (潘燕飞), Xu Xiu-feng (徐秀峰). Recent progress in catalysts of nitrous oxide catalytic decomposition (氧化亚氮分解催化剂的研究进展) [J]. *Envir Protect Chem Ind* (化工环保), 2012, **32**(6): 516–520.
b. Wang Jian, Zhang Hai-jie, Xu Xiu-feng. Catalytic decomposition of N_2O over $Cu_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ and $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ composite oxides [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 75–81.
[4] Zong Yue (宗玥), Li Meng-li (李孟丽), Yang Xiao-long (杨晓龙), *et al.* Ru supported on foamed alumi-

- num applied in the low-temperature catalytic decomposition of N_2O (泡沫铝负载钉基催化剂应用于 N_2O 的低温催化分解研究) [J]. *J Mol Catal (分子催化)*, 2014, **28**(4): 336–342.
- [5] Xie P F, Luo Y J, Ma Z, *et al.* CoZSM-11 catalysts for N_2O decomposition: Effect of preparation methods and nature of active sites[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **170**: 34–42.
- [6] Chellam U, Xu Z P, Zeng H C. Low-temperature synthesis of $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel catalysts for N_2O decomposition [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(3): 650–658.
- [7] Yan L, Ren T, Wang X L, *et al.* Excellent catalytic performance of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel catalysts for the decomposition of nitrous oxide [J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(10): 505–509.
- [8] Russo N, Fino D, Saracco G, *et al.* N_2O catalytic decomposition over various spinel-type oxides [J]. *Catal Today*, 2007, **119**(1/4): 228–232.
- [9] Ohnishi C, Asano K, Iwamoto S, *et al.* Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen [J]. *Catal Today*, 2007, **120**(2): 145–150.
- [10] Asano K, Ohnishi C, Iwamoto S, *et al.* Potassium-doped Co_3O_4 catalyst for direct decomposition of N_2O [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2008, **78**(3/4): 242–249.
- [11] Stelmachowski P, Maniak G, Kotarba A, *et al.* Strong electronic promotion of Co_3O_4 towards N_2O decomposition by surface alkali dopants [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(7): 1062–1065.
- [12] Cheng H K, Huang Y Q, Wang A Q, *et al.* N_2O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **89**(3/4): 391–397.
- [13] Dou Zhe (窦喆), Zhang Hai-jie (张海杰), Pan Yan-fei (潘燕飞), *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over potassium-modified Cu-Co spinel oxides (N_2O 在钾改性 Cu-Co 尖晶石型复合氧化物上的催化分解) [J]. *J Fuel Chem Tech (燃料化学学报)*, 2014, **42**(2): 238–245.
- [14] Yan L, Ren T, Wang X L, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over $\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}$) spinel oxides [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **45**(2): 85–90.
- [15] Obalová L, Jirátová K, Kovanda F, *et al.* Catalytic decomposition of nitrous oxide over catalysts prepared from Co/Mg-Mn/Al hydrotalcite-like compounds [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2005, **60**(3/4): 289–297.
- [16] Obalová L, Pacultová K, Balabánová J, *et al.* Effect of Mn/Al ratio in Co-Mn-Al mixed oxide catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors on catalytic decomposition of N_2O [J]. *Catal Today*, 2007, **119**(1/4): 233–238.
- [17] Obalová L, Karásková K, Jirátová K, *et al.* Effect of potassium in calcined Co-Mn-Al layered double hydroxide on the catalytic decomposition of N_2O [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **90**(1/2): 132–140.
- [18] Grzybek G, Stelmachowski P, Gudyka S, *et al.* Insights into the twofold role of Cs doping on de N_2O activity of cobalt spinel catalyst—towards rational optimization of the precursor and loading[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2015, **168/169**: 509–514.
- [19] Abu-Zied B M, Soliman S A, Abdellah S E. Enhanced direct N_2O decomposition over $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) spinel-oxide catalysts[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **21**: 814–821.
- [20] Obalová L, Karásková K, Wach A, *et al.* Alkali metals as promoters in Co-Mn-Al mixed oxide for N_2O decomposition[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **462/463**: 227–235.

Catalytic Decomposition of N_2O over $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Mixed Oxides and Modified Catalysts

WANG Jian, DOU Zhe, PAN Yan-fei, XU Xiu-feng

(*Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China*)

Abstract: A series of $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinel oxides with different compositions were prepared by co-precipitation method, and incipiently impregnated by alkali metal salt solutions to make modified catalysts for N_2O decomposition. The techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (BET), Fourier transformed infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), hydrogen temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize these catalysts. The effects of mixed oxide compositions, additive types, and potassium precursors on catalysts structure and catalytic activity were investigated. It is shown that the addition of potassium and cesium onto Mn-Co mixed oxide resulted in the decrease in binding energies of Mn and Co elements and the weakening of Co—O and Mn—O bonds, thus the modified catalysts activity was enhanced. The most active catalyst for N_2O decomposition was $\text{K/Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4(\text{K}_2\text{CO}_3)$ catalyst, over which 100% and 74.2% conversion of N_2O can be maintained at 400 °C after continuous reaction for 50 h in oxygen-alone and oxygen-steam together, respectively.

Key words: catalytic decomposition of N_2O ; $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ mixed oxides; mixed oxide compositions; additive types; potassium precursors; catalytic activity

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.