文章编号: 1001-3555(2021)06-0529-09

适宜氧空位诱导 α -MnO₂ 高效催化消除碳烟研究

白 哲¹, 代方方^{1,2*}, 贾敏杰¹, 刘 娜¹, 时米东²

(1. 陕西科技大学,陕西西安710021; 2. 湘南稀贵金属化合物及其应用湖南省重点实验室,湖南郴州423000)

摘要:柴油机排放的碳烟颗粒对人类和自然产生了严重的威胁,开发高活性低成本的碳烟燃烧催化剂是解决这一问题的关键.我们采用不同煅烧气氛(空气、真空和氮气)成功制备了含有不同浓度氧空位的 α -MnO₂ 催化剂(记 为 M-Air-500, M-Va-500, M-N-500, M-N-450). M-Va-500 和 M-N-500 催化剂在 500 ℃煅烧时会失去过多晶格氧,导 致晶相结构发生改变,出现 Mn₃O₄相,这与 XRD 和 HRTEM 结果一致.XPS 和 Soot-TPR 的结果说明,催化剂表面 的化学吸附氧提高了催化剂的催化性能.H₂-TPR 结果说明适量的氧空位能够加快晶格氧的迁移,提高可移动氧物 种丰度,增强催化剂的氧化能力.结合催化活性测试结果可以得出:在保持 α -MnO₂ 晶相结构的前提下,氧空位 越多,催化剂表面的化学吸附氧越多,催化活性越好.

关键词:碳烟催化燃烧;氧空位;化学吸附氧

中图分类号: 0643.36 文献标志码: A **DOI**: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.06.004

碳烟(Soot)是燃油在发动机内部未能充分燃烧的产物,并随着柴油车尾气排入到大气中.经研究发现碳烟能够伴随呼吸系统进入人体,加快了呼吸系统和心脑血管疾病的发作^[1].同时,碳烟也是引起雾霾和全球变暖的元凶之一.因而,解决碳烟排放之一问题是十分必要的.当前使用后处理技术来减少碳烟排放是最成熟的手段^[2].开发高活性低成本的碳烟燃烧催化剂是后处理技术的关键.

目前,碳烟燃烧催化剂的研究主要围绕负载型 催化剂和复合氧化物催化剂展开.但贵金属催化剂 价格昂贵^[3],过渡金属催化剂具有低成本、不易中 毒的优点,从而吸引了更多研究者的目光.过渡金 属锰因为具有独特的电子结构,存在多种价态,能 够形成多种氧化物如:MnO,M₂O₃,MnO₂,Mn₃O₄, Mn₂O₅等.在反应过程中这些氧化态可以互相转化, 从而具有较高的催化活性^[4].由于碱金属K碱性强, 常用作电子型助剂,但其熔点低导致催化剂的稳定 性差.

 α -MnO₂ 分子筛为解决上述矛盾提供了思路. 其孔道结构为 2 × 2, K⁺ 能够进入孔道形成类似于 分子筛的结构.在多相催化反应中,一般认为催化 剂表面活性位点与其表面缺陷位息息相关.一方面 通过改变 α -MnO₂ 制备参数条件形成结构缺陷,使 其具有良好的氧化还原性能^[5-6];而且一定量的 K+ 存在于隧道结构内,可减少 K⁺ 的流失,提高催化 剂的稳定性[7]. 表面缺陷位通常有空位、功能修饰、 杂化结构和结构畸变等形式,其中阴阳离子空位是 常见目易控的表面缺陷^[8]. Vasile 等^[9]发现了 MnO, 催化剂表面的氧空位能够吸附并活化气相氧,生成 活性氧物种.而活性氧物种对碳烟催化有显著促进 作用.目前针对锰氧化物构筑氧空位的手段多为引 入第二种元素,如构筑锰铈固溶体^[10],制备锰基 钙钛矿^[11]或负载贵金属^[12]. 而 Zhu 等^[13]通过真空 煅烧的方法在 α-MnO2 纳米纤维上引入了不同浓 度的氧空位, Cai 等^[14]也是利用煅烧温度的不同来 调控 MnO_r 表面氧空位浓度.因而控制 α - MnO_2 的 煅烧条件,如煅烧氛围和煅烧温度,调控 α -MnO₂ 氧空位浓度,从而影响碳烟燃烧活性,是简单可 行的.

在不同煅烧气氛和温度下制备了含有不同氧空

收稿日期: 2021-08-13;修回日期: 2021-10-07.

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21706150), 陕西省自然科学基金一般项目(2019JQ-789), 湘南稀贵金属化合物及其应用湖南省重点实验室(湘 南学院)(2019XGJSKFJJ04)(National Natural Science Foundation of China Youth Project(21706150), General Project of Shaanxi Natural Science Foundation(2019JQ-789), Hunan Provincial Key Laboratory of Rare and Precious Metal Compounds and Their Applications (Xiangnan University) (2019XGJSKFJJ04)).

作者简介:白哲(1997-),男,硕士研究生.研究方向为柴油车尾气催化净化, E-mail:bz.1874@qq.com(Bai zhe(1997-), Male, Master, Research subject: Catalytic purification of diesel vehicle exhaust gas, E-mail:bz.1874@qq.com).

^{*} 通讯联系人, E-mail: daifangfang@sust.edu.cn.

位的 α-MnO₂ 材料,并用于碳烟催化燃烧反应.即 以高锰酸钾和硫酸锰作为原料,制得 α-MnO₂ 前驱 体,在不同气氛下(即空气、氮气、真空),煅烧得 到了含有不同氧空位浓度的锰氧化物催化剂.采用 XRD、TEM、XPS 和 TPR 等手段研究了催化剂的理 化性质,并探究不同催化剂表面氧空位浓度对碳烟 催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 实验药品

硫酸锰(MnSO₄, AR)购买于上海麦克林生化科 技有限公司,高锰酸钾(KMnO₄, AR)购买于国药 集团化学试剂有限公司.

1.2 催化剂的制备

采用水热法制备 α -MnO₂. 在烧杯中称取 2.2875 g KMnO₄ 和 1.5078 g MnSO₄ 并加入 40 mL 的 去离子水,在室温下搅拌至溶解后移入 100 mL 的 聚四氟乙烯内衬中,安装好水热釜的不锈钢外套, 90 ℃水热反应 24 h.反应结束后,待水热釜完全 降至室温方可打开,将所得产物充分水洗并过滤, 在 120 ℃的烘箱中干燥 12 h 得到前驱体 α -MnO₂. 随后将前驱体在空气、真空以及 N₂ 氛围下按照一 定温度煅烧 2 h,根据煅烧氛围和煅烧温度的不 同,催化剂被命名为: M-Air-500 (空气,500 ℃), M-Va-500 (真空,500 ℃), M-N-500 (氮气,500 ℃),

1.3 催化剂的表征

使用德国布鲁克公司的生产的 D8 Advance 原 位 X-射线衍射仪对催化剂的晶体结构进行标准 X 射线衍射(XRD)测试,以CuKα(λ=0.15406 nm)为辐射源, 2 θ 扫描范围为 8°~80°, 扫描 速度为 5°/min. 通过 FEI Talos-F200S 仪器对催化 剂进行透射电子显微镜(TEM)表征.为了检测样品 表面的元素价态,我们在 Thermo Scientific K-Alpha 仪器进行 X 射线光电子能谱测试(XPS). 程序升温 脱附/还原依托于AutoChem1 II 2920 仪器进行测试. 为了测试 H,-TPR,将 50 mg 样品置于 He 气氛中 (L=50 mL/min), 10 ℃/min 加热到 300 ℃, 维持 1 h, 待降温至 50 ℃, 切为 10% H₂/Ar (L=50 mL/min), 以 10 ℃ /min 升温到 700 ℃.为了进一步的表征催 化剂本征活性氧对碳烟的氧化能力,我们对样品 进行碳热还原测试(Soot-TPR),称取催化剂与碳烟 质量比为14:1的紧接触样品50mg,置于固定床 反应器中,并混入 100 mg 的石英砂防止局部过热. 进行预处理,条件是在高纯 N₂ (L=200 mL/min)气 氛中以 5 \mbox{C} /min 速率升温至 200 \mbox{C} 并保温处理 40 min. 待温度降温至室温后,仍采用高纯 N₂ (L=200 mL/min),以 5 \mbox{C} /min 速率升温至 700 \mbox{C} ,采用红 外气体分析仪(上海英盛 EN-308)实时监测反应产 物 CO₂ 浓度.

1.4 催化剂的活性测试

将催化剂和 Degussa 公司生产的 Printex-U 的 碳烟模型按照为 14 : 1 的质量比在玛瑙研钵中研 磨 30 min,并制成 0.450~0.280 mm 目的颗粒.称取 100 mg 混合物置于固定床反应器中,首先进行预 处理,处理条件与 Soot-TPR 相同.待温度降至室温, 将反应气氛切换为 10% O_2/N_2 (L=200 mL/min),并 以 5 C /min 速率从室温升至 700 C,采用红外气 体分析仪(上海英盛 EN-308)实时监测反应产物 CO₂和CO浓度.碳烟燃烧转化率(X)计算公式如下:

$$X = \frac{\left[\begin{array}{c} CO \end{array}\right]_{t} + \left[\begin{array}{c} CO_{2} \end{array}\right]_{t}}{\left[\begin{array}{c} CO \end{array}\right]_{T} + \left[\begin{array}{c} CO_{2} \end{array}\right]_{T}} \times 100\%$$

[CO]_t+[CO₂]_t代表CO与CO₂某一温度下归一化的 峰面积;[CO]_T+[CO₂]_T代表CO与CO₂在整个燃 烧温度区间归一化的峰面积.

1.5 催化剂的稳定性测试

将新鲜催化剂进行完整的催化剂活性测试,测试结果命名为 run1.考虑到催化剂损失,而后取 5 份催化剂分次进行活性测试,将反应后的催化剂混合,重新分批进行第二次活性测试,命名为 run2; 直至催化剂重复 5 次.

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的物相结构

图 1 为所制催化剂样品的 XRD 图.在不同的 氛围下煅烧, α-MnO₂的晶型发生了变化.空气氛 围下 500 ℃煅烧的 M-Air-500 仍表现出 α-MnO₂相 (JCPDS 29-1020);但在真空和氮气氛围下 500 ℃ 煅烧的 M-Va-500 和 M-N-500 表现出其他杂相,在 2 θ = 32.3°及 36.2°的位置出现了 Mn₃O₄的衍射峰 (JCPDS 80-0382),尤其是真空煅烧下样品的结晶 度大大下降.这是由于在高温下晶界处的氧容易发 生解析,形成氧空位^[15].但是在空气氛围退火的 过程中,部分空气中的氧能够修复缺陷位从而保 证了界面晶型的完整^[16].较低的煅烧温度有利于



Fig.1 XRD patterns of different catalysts

保持前驱体的原始结构,氮气氛围下450 ℃煅烧的M-N-450没有获得足够的解离能,未能发生大量的晶格氧逃逸,因此仍然保留着完整的α-MnO₂的晶相^[15].同时,煅烧有利于获得良好的结晶度,相比与未煅烧的前驱体,M-Air-500和M-N-450的衍射峰更强,峰型更尖锐.但是由于M-Air-500发生氧原

子的解离和修复,因此它在(310)和(211)晶面的强度也稍弱于M-N-450.催化剂的比表面积结果如表1 所示.可以看出,不同焙烧条件下,催化剂的比表 面积差别较小.但在空气和真空氛围下煅烧的催化 剂比在氮气中煅烧的催化剂具有更大的比表面积.

随后,进一步表征催化剂的微观形貌和晶体结构.通过TEM发现,不同煅烧条件的催化剂有着相同的纳米棒状形貌(如图 2).HRTEM 图像显示,所有的样品沿着[001]方向均呈现出(200)暴露晶面.高温下晶格氧逃逸形成氧空位,这种点缺陷会引起附近晶格畸变,当空位浓度足够高时,会形成缺陷层,在HRTEM 图像会表现出模糊的晶格条纹^[13].在催化剂的HRTEM 图中均发现了表面缺陷,表明α-MnO₂纳米棒表面有序晶格结构遭到破坏.值得注意的是,在图 2d、2h发现了体缺陷,这是催化剂 M-Va-500 和 M-N-500 上氧空位浓度过高的表现^[13].另外分别在图 2i、2j 中发现属于 Mn₃O₄ 的晶面(211),这与 XRD 共同表明了 M-Va-500 和 M-N-500 因失氧过多导致出现了 Mn₃O₄ 杂相.



图 2 催化剂的TEM和HRTEM照片 Fig.2 TEM and HRTEM images of different catalysts (a,b: M-Air-500; c,d,i: M-Va-500; e,f: M-N-450; g,h,j: M-N-500)

2.2 不同催化剂的化学特性

催化剂表面的元素组成和锰价态对催化性能 也有重要的影响^[17],我们对催化剂样品进行 XPS 测试,结果如图 3a 和表 1 所示.图 3a 为 Mn $2p_{3/2}$ 轨道能谱图,利用 CASA 软件分峰之后,可以 将 Mn $2p_{3/2}$ 划分为 Mn⁴⁺ (642.7 eV), Mn³⁺ (641.9 eV), Mn²⁺ (640.5 eV).通过表 1 可以得出样品中 的 Mn³⁺含量在 30%~40% 之间,这是因为煅烧处 理使得 MnO₂ 中晶格氧逃逸产生氧空位,由于电 荷平衡,使得部分的 Mn⁴⁺ 转变为 Mn³⁺.通常可以 根据 Mn⁴⁺/(Mn³⁺+Mn²⁺)的值判断氧空位的含量, Mn⁴⁺/(Mn³⁺+Mn²⁺)的值越低,氧空位含量越多^[17]. 氧空位含量从高到低的顺序依次为:M-Va-500>M-N-500>M-N-450>M-Air-500.相比氮气氛围,在真空 环境中,负压使晶格氧更容易逸出,从而形成了更 多的氧空位;而在空气退火的过程中,空气中的氧 会重新填补催化剂表面的氧空位,导致氧空位的 量较少.但是 M-Va-500 和 M-N-500 中 Mn²⁺ 的相对

氧(O_{latt}),结合能在 530.6 eV 附近的属于表面吸附 氧(O_{ads}).研究表明,O_{ads}主要是表面氧空位吸附

的氧分子,也是低温催化碳烟的重要活性物质[18].

表1中列举了不同煅烧条件下催化剂的 Oads/Olatt 大

小,可以看出 M-N-450 的 O_{ads} 相对量最大,因此 其碳烟燃烧活性也最强. M-N-500 的 Mn 2p_{3/2} 轨道

和 O 1s 轨道的结合能相对于其他的样品向低结合

能方向偏移 0.4 eV,这种位移可被视为系统性位

含量较高,与 XRD 表征催化剂含有 Mn_3O_4 结果一致,这是因为过度失氧导致 α - MnO_2 的结构发生改变,从而使催化活性有所降低.催化剂表面锰元素的平均氧化态(AOS)见表 1,与 Mn $2p_{3/2}$ 的结果相同,AOS 从高到低的顺序为: M-Air-500> M-N-450> M-N-500> M-Va-500,与样品中 $Mn^{4+}/(Mn^{3+}+Mn^{2+})$ 比值关系一致.

由图 3b 可知,催化剂表面有两种不同的氧物种,处于低结合能 529.5 eV 附近的属于表面晶格



图3催化剂的XPS光谱图

Fig.3 XPS spectra of (a) Mn $2p_{3/2}$ and (b) O 1s of different catalysts

表1 催化剂的物化性质

Table 1 The chemical composition and textural properties of different catalysts

Samples	$S_{\rm BET} / ({ m m}^2 \cdot { m g}^{-1})$	Mn^{4+}	Mn ³⁺	Mn ²⁺	$Mn^{4+}/(Mn^{3+}+Mn^{2+})$	O_{ads}/O_{latt}	AOS*
M-Air-500	65.5	63.93	32.59	3.48	1.77	0.73	3.84
M-Va-500	62.5	53.72	39.28	7.00	1.16	0.66	3.57
M-N-500	59.5	54.56	39.38	6.06	1.20	0.72	3.63
M-N-450	56.8	58.05	38.57	3.38	1.38	0.80	3.75

*AOS of Mn obtained by the binding energy Mn 3s

通过 H₂-TPR 进一步研究催化剂样品的氧化还 原能力.图 4a 展示的是 4 种催化剂的 H₂-TPR 谱 图,具体耗氢数据见表 2.4 种催化剂的 H₂-TPR 谱 图是由 3 个还原峰重叠而成的宽峰.随着温度的升 高,样品经历了表面化学吸附氧的还原以及 MnO₂ 的还原过程: MnO₂ \rightarrow Mn₂O₃ \rightarrow Mn₃O₄ \rightarrow MnO^[20]. 如图 4a 所示, M-N-450、M-N-500 在较低温下出 现了还原峰,表明它们的可移动氧物种含量较为 丰富^[19,21].M-N-500 与 M-N-450 在 290、300 °C 处 的还原峰温度降低,峰面积比也发生了改变,这 是因为适量氧空位的存在降低了 Mn — O 键强 度^[13,22],从而使晶格氧的移动性有了提升,并 导致还原路径发生了改变.还原能力的顺序为 M-N-500 ≈ M-N-450> M-Air-500> M-Va-500,但 是通过峰面积计算耗氢量发现 M-N-450 在低温 区域(265 ℃处的还原峰)的耗氢量是 M-N-500 的 1.5 倍,因此它的还原性比 M-N-500 更强, 这与催化活性的顺序一致.真空煅烧后 M-Va-



图4 催化剂的H₂-TPR(a), Soot-TPR(b)

Fig.4 (a) H₂-TPR, (b) Soot-TPR of different catalysts

表2 不同催化剂的氢气消耗量

Table 2 H₂ consumption for different catalysts

Samples	Peak position /°C	${\rm H_2 consumption}^{a}/(mmol { \cdot g_{cat} }^{-1})$	$Total \ H_2 \ consumption^b \ / (mmol \cdot g_{cat} \ ^{-1} \)$
M-Air-500	270, 292, 306	1.55	10.46
M-Va-500	282, 302, 321	0.93	7.11
M-N-500	258, 286, 297	0.92	10.51
M-N-450	265, 287, 301	1.46	10.74

a. H_2 consumed from the low-temperature peak; b. Overall H_2 consumption in H_2 -TPR

500的还原峰温整体向高温方向移动,这是因为真 空处理后 Mn-O键增强所致^[13].

Soot-TPR 是一种以碳烟颗粒作为还原物,来 检测催化剂本身活性氧种类与数量的有效方法.通 过预处理的手段,消除了物理吸附氧对碳烟的 催化氧化.因此可将图 4b 中的 Soot-TPR 曲线分 为3部分:表面化学吸附氧(O₂-suf</sub>)对碳烟的氧化 (200~400 ℃),表面晶格氧对碳烟的氧化(400~ 510 ℃),以及体相氧对碳烟的氧化(>510 ℃)^[23-24]. 从图中可以明显看出,吸附氧的数量要远低于晶 格氧的数量.为了进一步细化氧物种的种类,我 们采用了 Origin 软件对曲线进行了分峰拟合,拟 合后共有5组小峰,并按照最强峰的温度分别归 属:从左到右依次为表面化学吸附氧、由浅入深 的 3 类表面晶格氧、体相氧.通过活性测试发现, 4 种催化剂的完全燃烧温度均在 420 ℃以下,结 合 Soot-TPR 曲线分析可以得出:针对碳烟催化起 作用的是表面化学吸附氧和最表层的晶格氧,并 且表面化学吸附氧的参与更为重要.Soot-TPR 在 200~400 ℃范围内的峰面积大小反映了材料表面 化学吸附氧数量的多少,该段峰面积归一化处理 结果见表 3. 由此可以看出,催化剂表面化学吸附 氧数量丰富程度和反应活性测试的结果完全一致.

众所周知,表面化学吸附氧主要吸附在氧空位 处^[25-27],从表3中得到催化剂表面化学吸附氧量 的顺序为:M-N-450>M-N-500>M-Air-500>M-Va-500, 与TEM和XPS得到的氧空位浓度结论并不相符. 这是因为M-Va-500和M-N-500含有过量的氧空位

表3 Soot-TPR 中表面化学吸附氧定量分析以及钾离子含量

Table 3 Quantitative analysis of surface chemisorbed oxygen in

Samples	The relative amount of $O_2^{-}_{suff}$	K ⁺ content %(Mass fraction)*
M-Air-500	5735	1.91
M-Va-500	4361	1.79
M-N-500	7044	1.50
M-N-450	7951	1.75

Soot-TPR and the content of K⁺

* calculated by ICP

导致晶体结构发生改变从而影响了化学吸附氧量. Liu等^[28]发现隐钾锰孔道内钾含量的不同会影响碳烟催化活性.通过表3的ICP分析可以看出,4种样品含钾量基本相同,这也排除了钾对催化性能差异的影响.

2.3 不同催化剂的活性

在 100~700 ℃的温度范围内,我们研究了 4 种 催化剂对碳烟的完全氧化反应,如图 5 所示.随 着温度的升高,碳烟的转化率不断提升.4 种催化 剂针对碳烟氧化均表现出较高的活性,活性较高 的 3 种催化剂均在 400 ℃以下催化完全,活性相 对弱的 M-Va-500 也在 420 ℃对碳烟进行了完全氧 化.这相对于无催化剂条件下碳烟正常燃烧所需的 700 ℃而言,催化剂的使用大大降低了碳烟的燃烧 温度^[29].值得注意的是,M-N-450 的催化活性最佳, 在 375 ℃可达到完全反应.从图 5 可得知催化活性 的 顺序为:M-N-450>M-N-500> M-Va-500,这是由于它们含有不同浓度氧空位导致的化 学吸附氧量不同而造成的结果.







of soot

为了进一步比较样品的催化活性,表4总结了 碳烟转化率为10%(T_{10}),50%(T_{50})和90%(T_{90}) 的温度.通过对比发现 T_{50} 与 T_{90} 仅相差8℃左右, 反应速率相对于 T_{10} 至 T_{50} 阶段大幅增加(该段温差 为27℃左右),说明在该阶段叠加了表层晶格氧对 碳烟的氧化,加快了反应速率.

表4 催化剂的碳烟燃烧活性数据

Table 4 Soot combustion activity datas of different catalysts

Samples	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C
M-Air-500	342.3	375.7	381.4
M-Va-500	371.5	394.2	401.3
M-N-500	337.0	365.5	373.2
M-N-450	329.8	356.9	363.6

此外, M-N-450 与目前锰基氧化物催化剂的催化性能比较如表 5 所示.与其他催化剂相比, M-N-450 表现出比较优异的催化活性.

Table 5 Catalytic activities for soot oxidation over MnOxcatalysts in the literature

Samples	Experimental conditions	T ₉₀ /°C	Refs
Ag(10)- α -MnO ₂ nanoflowers	10%(Volume fraction) O ₂ /Ar, tight contact	371	[12]
$10Co-MnO_2$	10%(Volume fraction) O ₂ , tight contact	378	[30]
$MnO_2 + Fe$ foam	20% (Volume fraction) O_2/N_2 , tight contact	418	[31]
$MnO_x(0.6)$ -CeO ₂	10%(Volume fraction) O ₂ /Ar, tight contact	388	[10]
M-N-450	10%(Volume fraction) O ₂ /N ₂ , tight contact	364	Presentwork

2.4 催化剂的稳定性测试

将活性最佳的 M-N-450 催化剂进行了稳定性 测试,测试结果如图 6 所示.在前两次的重复测试 中可以看出,催化剂的活性有所提升,与 run1 相 比,run2 和 run3 的 T₁₀、T₅₀ 及 T₉₀ 均降低了 10 ℃左





右,这可能与催化剂存在活化过程有关.随着重复 次数的增多,催化剂的活性略有降低,run6的T₅₀仅 提高了7.5℃,T₉₀也仅提高了7.0℃.说明稳定性较 强.从图7 run1和run6的XRD表征结果可知活性下 降的原因是催化剂在长时间焙烧导致了晶格氧过量 逸出,在33.0°和55.2°出现了Mn₂O₃相(JCPDS 73-1826).



3 结论

通过简单的煅烧法成功制备了含有不同浓度氧

空位的 α-MnO₂ 催化剂.结合多种表征结果分析得 出:在真空和氮气 500 ℃煅烧的催化剂含有过量的 氧空位,并导致晶体结构发生了改变;在空气环境 中 500 ℃煅烧的催化剂因为退火过程中发生的气相 氧修复缺陷导致空位浓度较少;而在 N₂ 氛围 450 ℃ 煅烧的 M-N-450 催化剂,因为没有足够的解离能 反而具有适宜的氧空位浓度.

通过 Soot-TPR 表征得出:适宜的氧空位生成,有利于增加表面吸附氧数量,提升碳烟催化活性.同样 H₂-TPR 表征结果也说明适宜的氧空位浓度能够提高晶格氧的移动性,增强催化剂的氧化能力.不同催化剂碳烟燃烧活性的顺序为:M-N-450>M-N-500> M-Air-500> M-Va-500. M-N-450 在未改变 α -MnO₂ 晶相结构的前提下,具有更多的氧空位,催化活性最好,在紧接触条件下仅 375 \mathbb{C} 便可将碳烟完全消除.

参考文献:

[1] a. Setten B A A L V, Makkee M, Moulijn J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters[J]. *Catal Rev: Sci Eng*, 2001, 43(4): 489-564.
b. Zeng Zhe(曾 哲), Zhu Zhi-xin(朱志新), Guo Wei-qi

(郭伟琦), *et al.* Simultaneous catalytic removal of soot and NO_x by ordered mesoporous CuFe₂O₄(有序介孔 CuFe₂O₄同时催化去除碳烟与NO_x)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2021, **35**(1): 13–21.

c. Huang Zheng-wen(黄政文), Guo Wei-qi(郭伟琦), Jiang Zhi(江治), *et al.* Study on the growth behavior of Pd catalysts supported on ceria-zirconia (CZ) for purifying automobile exhaust gas(Pd/CZ 三效催化剂中钯的团 聚现象研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2019, **33**(1): 10–18.

- [2] Peng Chao(彭超), Yu Di(于迪), Wang Lan-yi(王斓 懿), et al. Recent advances in performances and mechanisms of cerium-based oxide catalysts for catalytic combustion of soot particles released from diesel engine (铈基氧化物催化燃烧柴油机炭烟颗粒的性能及机 理研究进展)[J]. Sci Sin: Chim(中国科学:化学), 2021, 51(8): 1029-1059.
- [3] Oi-Uchisawa J, Wang S D, Nanba T, et al. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support[J]. Appl Catal B-Environ, 2003, 44: 207– 215.
- [4] a. Huang Y Z, Jia Y, Shen K K, et al. Degradation of

gaseous unsymmetrical dimethylhydrazine by vacuum ultraviolet coupled with MnO₂ [J]. *New J Chem*, 2021, **45**(3): 1194–1202.

- b. Zhang Qi(张 琦), Tong Jin-hui(童 金 辉), Chou Ling-jun(丑凌军), *et al.* h-BN-Doped Na₂WO₄ -Mn / SiO₂ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene(h-BN 掺杂 Na₂WO₄ -Mn / SiO₂催化剂用于乙烷氧化脱氢制乙烯)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催 化), 2020, **34**(6): 495–504.
- c. Yu Meng-fei(于梦飞), Yu Xiao-hua(俞小花), Feng Pan(冯攀), *et al.* Preparation and electrochemical properties of ZnMn composite oxides with different morphologies(不同形貌的ZnMn复合氧化物制备及电 化学性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(6): 505-513.

d. Yang Yang(杨 洋), Hu Zhun(胡 准), Mi Rong-li(米 容 立), *et al.* Effect of Mn loading on catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ in NH₃-SCR reaction (Mn负载量 对 nMnO_x/TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 313–325.

- [5] Santos V P, Pereira M F R, Órfão J J M, et al. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2010, **99**(1/2): 353–363.
- [6] Wang J L, Li J E, Jia J C, et al. The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO₂ on room-temperature oxidation of formaldehyde in air[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 204: 147-155.
- Li Q, Wang X, Chen H, et al. K-supported catalysts for diesel soot combustion: Making a balance between activity and stability[J]. Catal Today, 2015, 264: 171-179.
- [8] Sun X S, Zhang X D, Xie Y. Surface defects in twodimensional photocatalysts for efficient organic synthesis
 [J]. Matter, 2020, 2(4): 842-861.
- [9] Vasile A, Bratan V, Hornoiu C, et al. Electrical and catalytic properties of cerium - tin mixed oxides in CO depollution reaction [J]. Appl Catal B-Environ, 2013, 140/141: 25-31.
- Lin X T, Li S J, He H, et al. Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation
 [J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 223: 91-102.
- [11] Zhao P, Feng N J, Fang F, et al. Surface acid etching for efficient anchoring of potassium on 3DOM La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ catalyst: An integration strategy for boosting soot and NO_x simultaneous elimination [J]. J Hazard Mater,

2021, 409: 124916.

- [12] Wang Y H, Zhang L Z, Zhang C S, et al. Promoting the generation of active oxygen over Ag-modified nanoflower-like alpha-MnO₂ for soot oxidation: Experimental and DFT studies[J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(22): 10407-10417.
- [13] Zhu G X, Zhu J G, Jiang W J, et al. Surface oxygen vacancy induced alpha-MnO₂ nanofiber for highly efficient ozone elimination [J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 209: 729–737.
- [14] Cai T, Liu Z, Yuan J, et al. The structural evolution of MnO_x with calcination temperature and their catalytic performance for propane total oxidation[J]. Appl Surf Sci, 2021, 565: 150596.
- [15] Chen L, Liu G, Feng N J, et al. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic soot combustion activity of MnO_x/wire-mesh monoliths[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 467/468: 1088-1103.
- [16] Zhang W H, Chen L, Tao Y T, et al. Raman study of barium titanate with oxygen vacancies [J]. Phys B, 2011, 406(24): 4630-4633.
- Yang W H, Su Z A, Xu Z H, et al. Comparative study of alpha-, beta-, gamma- and delta-MnO₂ on toluene oxidation: Oxygen vacancies and reaction intermediates
 J]. Appl Catal B-Environ, 2020, 260: 118150.
- [18] Dong C, Qu Z P, Jiang X, et al. Tuning oxygen vacancy concentration of MnO₂ through metal doping for improved toluene oxidation[J]. J Hazard Mater, 2020, 391: 122181.
- [19] Zhang J H, Li Y B, Wang L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(4): 2305–2313.
- [20] Chen B B, Wu B, Yu L M, et al. Investigation into the catalytic roles of various oxygen species over different crystal phases of MnO₂ for C₆H₆ and HCHO oxidation[J]. ACS Catal, 2020, 10(11): 6176–6187.
- [21] Rong S P, Zhang P Y, Liu F, et al. Engineering crystal facet of alpha-MnO₂ nanowire for highly efficient catalytic oxidation of carcinogenic airborne formaldehyde[J]. ACS Catal, 2018, 8(4): 3435–3446.
- [22] Jiang N, Li X C, Kong X Q, et al. The post plasmacatalytic decomposition of toluene over K-modified OMS-2 catalysts at ambient temperature: Effect of K⁺ loading amount and reaction mechanism[J]. J Coll Inter Sci, 2021, 598: 519-529.
- [23] Zhang H L, Zhou C X, Galvez M E, et al. MnO_x-

CeO₂ mixed oxides as the catalyst for NO-assisted soot oxidation: The key role of NO adsorption/desorption on catalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **462**: 678– 684.

- [24] Liu G, Yu J H, Chen L, et al. Promoting diesel soot combustion efficiency over hierarchical brushlike alpha-MnO₂ and Co₃O₄ nanoarrays by improving reaction Sites
 [J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(31): 13935–13949.
- [25] Li H, Shi J G, Zhao K, et al. Sustainable molecular oxygen activation with oxygen vacancies on the {001} facets of BiOCl nanosheets under solar light[J]. Nanoscale, 2014, 6(23): 14168-14173.
- [26] Mullins D R. The surface chemistry of cerium oxide[J]. Surf Sci Rep, 2015, 70(1): 42–85.
- [27] Li M M, Wang P F, Ji Z Z, et al. Efficient photocatalytic oxygen activation by oxygen-vacancy-rich CeO₂-based heterojunctions: Synergistic effect of photoexcited electrons transfer and oxygen chemisorption[J]. Appl

Catal B-Environ, 2021, 289: 120020.

- [28] Liu T Z, Li Q, Xin Y, et al. Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid (catalyst)-solid (reactant) oxidation reactions[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 232: 108-116.
- [29] Jakubek T, Hudy C, Stelmachowski P, et al. Influence of different birnessite interlayer alkali cations on catalytic oxidation of soot and light hydrocarbons[J]. Catalysts, 2020, 10(5): 507.
- [30] Jampaiah D, Velisoju V K, Venkataswamy P, et al. Nanowire morphology of mono- and bidoped alpha-MnO₂ catalysts for remarkable enhancement in soot oxidation
 [J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(38): 32652– 32666.
- [31] Liu G, Wang H, Feng N J, et al. Construction of substrate-dependent 3D structured MnO₂ catalysts for diesel soot elimination [J]. Appl Surf Sci, 2019, 484: 197-208.

Suitable Oxygen Vacancies Induce α -MnO₂ Catalyst to Efficiently Eliminate Soot

BAI Zhe¹, DAI Fang-Fang^{1,2*}, JIA Min-Jie¹, LIU Na¹, SHI Mi-Dong²

(1. Shaanxi University of Science & Technology, Xian 710021, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Xiangnan Rare-Precious Metals Compounds and Applications, Chenzhou 423000, China)

Abstract: The soot particles emitted by diesel engines pose a serious threat to human beings and nature. The key to solve this problem is to develop a high activity and low cost soot combustion catalyst. In this work, α -MnO₂ catalysts with different concentrations of oxygen vacancies were successfully prepared under different calcination atmospheres (named as M-Air-500, M-Va-500, M-N-500, M-N-450). M-Va-500 and M-N-500 catalysts will lose too much lattice oxygen when calcined at 500 °C, and cause the crystal phase structure change, the presence of Mn₃O₄ phase, this is consistent with the XRD and HRTEM results. The results of XPS and Soot-TPR indicate that the catalytic performance of the catalyst was improved by chemical adsorption oxygen. The H₂-TPR results show that a proper amount of oxygen vacancies can accelerate the migration of lattice oxygen, increase the abundance of movable oxygen species, and enhance the oxidation ability of the material. Combined with the catalytic activity test results, we conclude that with the concentration of oxygen vacancies increases, the amount of chemically adsorbed oxygen on the catalyst surface increases, which leads to an increase in catalytic activity. But the premise is that the catalyst crystal phase has not changed.

Key words: soot catalytic combustion; oxygen vacancy; chemisorption oxygen