

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201412081

www.whxb.pku.edu.cn

## 不同晶相结构二氧化锰催化完全氧化乙醇

张洁 张江浩 张长斌 贺泓\*

(中国科学院生态环境研究中心大气污染控制中心, 环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 采用水热合成法制备了 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 和 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 催化剂, 运用 $\text{N}_2$ 吸脱附实验、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和 $\text{H}_2$ 程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)等方法对催化剂进行了表征, 并将催化剂用于催化完全氧化乙醇反应中, 考察了不同晶型 $\text{MnO}_2$ 催化剂催化氧化乙醇活性的差异, 探讨了催化剂晶型结构与催化氧化活性的关联. 结果表明, 不同晶型的 $\text{MnO}_2$ 催化剂催化氧化乙醇活性差异显著, 活性顺序为 $\alpha$ - $\text{MnO}_2 > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ . 系列表征结果显示, 晶体结晶度和比表面积不是影响不同晶型 $\text{MnO}_2$ 催化剂活性的主要原因,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 催化剂具有的较高晶格氧浓度和较高的可还原性是其具有良好催化氧化乙醇活性的关键因素.

**关键词:**  $\text{MnO}_2$ 催化剂; 低温催化氧化; 乙醇完全氧化; 挥发性有机物; 晶格氧

中图分类号: O643

## Complete Catalytic Oxidation of Ethanol over $\text{MnO}_2$ with Different Crystal Phase Structures

ZHANG Jie ZHANG Jiang-Hao ZHANG Chang-Bin HE Hong\*

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center for Air Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

**Abstract:**  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , and  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  catalysts were synthesized by hydrothermal methods, and their catalytic performances towards the oxidation of ethanol were evaluated in detail. The as-synthesized  $\text{MnO}_2$  catalysts were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and  $\text{H}_2$  temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR). The  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  catalyst showed the best activity of the catalysts tested for the combustion of ethanol and the trend in the activity of different  $\text{MnO}_2$  catalysts towards the oxidation of ethanol was of the order  $\alpha$ - $\text{MnO}_2 > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ . The effect of the crystal phase structure on the activity of the  $\text{MnO}_2$  catalysts was investigated. The XRD results showed that there were differences in the crystallinities of the  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  catalysts, but these differences did not have a significant effect on their catalytic performances towards the oxidation of ethanol. The BET surface areas of the  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  catalysts exhibited similar tendencies to their ethanol oxidation activities, although the results of standardization calculations showed that the surface area was not the main factor affecting their catalytic activities. The XPS results showed that the lattice oxygen concentration played an important role in defining the catalytic performance of the  $\text{MnO}_2$ . The  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  catalyst showed the best reducibility of all of the  $\text{MnO}_2$  catalysts tested, as determined by  $\text{H}_2$ -TPR. The excellent performance of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  was attributed to its higher lattice oxygen concentration and reducibility, which were identified as the main factors affecting the activity of the  $\text{MnO}_2$  towards the complete oxidation of ethanol.

Received: November 3, 2014; Revised: December 5, 2014; Published on Web: December 8, 2014.

\*Corresponding author. Email: honghe@rcees.ac.cn; Tel: +86-10-62849123.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21422706) and National High Technology Research and Development Program of China (863) (2012AA062702).

国家自然科学基金(21422706)及国家高技术研究发展计划项目(863) (2012AA062702)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

**Key Words:** MnO<sub>2</sub> catalyst; Low temperature catalytic oxidation; Ethanol complete oxidation; Volatile organic compound; Lattice oxygen

## 1 引言

挥发性有机物(VOCs)是大气污染的主要来源之一,是大气细粒子(PM<sub>2.5</sub>)的主要前驱物之一,降低VOCs的排放对保护人类健康和生态环境具有重要意义.乙醇作为一种常见的挥发性有机物,存在于以乙醇为混合燃料的机动车尾气中,乙醇混合汽油为动力的机动车尾气中释放的乙醇气体及其部分氧化产物乙醛,对人体健康具有直接危害.<sup>2,3</sup>随着乙醇添加燃料在我国的推广普及,针对机动车尾气中乙醇污染物高效去除手段的研究具有重要的环境意义和社会价值.

催化氧化法因具有转化率高,起燃温度低,工艺简单,节约能源和无二次污染等优点,已成为广泛应用的醇类污染物去除手段.现有催化氧化方法中使用的催化剂主要分为两大类:贵金属催化剂和金属氧化物催化剂.在贵金属催化剂中,Pt、Pd、Au、Ru已被研究作为氧化乙醇的催化剂;<sup>4-6</sup>金属氧化物催化剂中,Cu、Cr、V、Co、Ce、Mn氧化物是常用的乙醇等有机污染物氧化催化剂.<sup>7-13</sup>目前,某些金属氧化物催化剂已经可以达到和贵金属催化剂相近的低温催化氧化活性,Wang和Li<sup>10</sup>报道了以MnSO<sub>4</sub>为前驱体制备的OMS-2型锰氧化物催化剂催化乙醇完全氧化为CO<sub>2</sub>的温度仅为160 °C,活性优于贵金属催化剂.金属氧化物催化剂使用成本低廉并具有很好的抵抗反应中有毒物质的能力.基于以上优点,关于金属氧化物催化剂用于催化完全氧化乙醇的研究具有很高的现实意义.

在众多氧化物催化剂中,锰氧化物具有优异的催化氧化活性,越来越多的学者将研究重点转向此处,以期研制出更为高效实用的催化剂.<sup>14-17</sup>其中MnO<sub>2</sub>催化剂是近期的研究热点,它由[MnO<sub>6</sub>]八面体基元通过不同排列方式形成不同的晶型结构,如 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>等,<sup>18-21</sup>晶格结构和晶胞参数不同,催化性能也存在很大差别.<sup>22-25</sup>Liang等<sup>22</sup>研究了 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂CO氧化活性的差异,发现催化剂对CO的吸附能力、Mn—O键强度和Mn物种的氧化还原过程是影响催化剂活性的主要原因.Xu等<sup>23</sup>制备了 $\alpha$ -、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>为载体的Ag-MnO<sub>2</sub>催化剂,通过对比催化剂CO氧化性能,发现晶体结构和表面结构是影响催化剂活性的主要因素.戴韵等<sup>24</sup>制备了

$\alpha$ -、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>,并考察了其低温NH<sub>3</sub>选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)NO<sub>x</sub>的性能,研究发现比表面积不是影响两种MnO<sub>2</sub>催化剂活性的主要因素,影响活性的主要因素是催化剂的晶相结构和表面性质.李经纬等<sup>25</sup>采用水热法分别合成了 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>纳米棒,考察了其催化氧化氯苯的能力差异,发现三种晶型MnO<sub>2</sub>纳米棒中氧物种的可还原能力与晶格氧的相对含量是影响其催化氧化活性的主要因素.上述研究都发现了晶型的差异会导致MnO<sub>2</sub>催化剂活性的差别,因此进行不同晶型MnO<sub>2</sub>催化乙醇性能的研究对寻找和制备具有更高催化性能的锰氧化物催化剂具有重要意义.

本文通过水热合成法制备了 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂,比较了它们催化乙醇气体完全氧化的活性,探索了晶体结构对催化剂乙醇完全氧化活性的影响.

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

利用水热合成法制备不同晶型的MnO<sub>2</sub>催化剂.<sup>10,22</sup> $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, 0.525 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和1.25 g KMnO<sub>4</sub>(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)混合于80 mL去离子水中,添加2 mL浓HNO<sub>3</sub>(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),磁力搅拌1 h,将混合溶液移至100 mL的特氟龙反应釜中,100 °C水热反应24 h. $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, 1.69 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和2.28 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(天津市福晨化学试剂厂,分析纯)混合于80 mL去离子水中,搅拌1 h,将混合溶液移至100 mL的特氟龙反应釜中,140 °C水热反应12 h. $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, 3.375 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和4.575 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(天津市福晨化学试剂厂,分析纯)混合于80 mL去离子水中,搅拌1 h,将混合溶液移至100 mL的特氟龙反应釜中,90 °C水热反应24 h. $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 0.275 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和1.5 g KMnO<sub>4</sub>(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)混合于80 mL去离子水中,搅拌1 h,将混合溶液移至100 mL的特氟龙反应釜中,240 °C水热反应24 h.<sup>19</sup>将以上反应得到的固体氧化

物多次洗涤至中性, 置于 100 °C 干燥过夜, 得到固体样品经 400 °C 焙烧 2 h 后研磨至 40–60 目备用。

## 2.2 催化剂的表征

N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验使用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-iQ-1MP 自动吸附装置, 在 -196 °C (77 K) 温度下, 用液氮吸附法测定。测量前, 将样品在氮气中 100 °C 持续加热 1 h 以除去样品表面吸附水, 然后在 300 °C 持续 4 h 真空脱气。测定了催化剂的比表面积, 孔容和孔径。粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析使用瑞士 Bruker 公司 D8-ADVANCE 射线衍射仪, 入射光源为 Cu K<sub>α</sub> 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10°–90°, 扫描速率 4 (°)·min<sup>-1</sup>。实验采用日本 ULVAC-PHI 公司的 PHI Quantera 型扫描 X 射线光电子能谱仪对样品进行分析。采用 Al K<sub>α</sub> (1486.7 eV) 作为 X 射线靶, 所有元素的结合能用 C 1s (284.8 eV) 校正电荷位移, 扫描步长为 0.1 eV。程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 测试采用美国 Micro 公司 Auto Chem II 2920 化学吸附仪, 以 10% (体积分数, φ) H<sub>2</sub>/Ar 混合气为还原气, 样品用量为 30 mg, 以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 900 °C。

## 2.3 催化剂的评价

在自制的石英管微型固定床反应器中评价了催化剂的乙醇氧化反应性能。反应过程中采用的乙醇浓度为 800×10<sup>-6</sup> (φ), O<sub>2</sub> 浓度为 20% (φ), N<sub>2</sub> 为平衡气, 反应气总流量为 100 mL·min<sup>-1</sup>。催化剂用量为 50 mg, 为消除内外扩散影响, 采用 40–60 目的催化剂进行评价, 空速 (GHSV) 约为 36000 h<sup>-1</sup>。40–220 °C, 每隔 10 或 20 °C, 采集 2–3 个数据点, 平衡时间为 1.5 h。采用气相色谱 Agilent 7890 (美国安捷伦公司) 对产物进行检测, 气相色谱配有 Porapak-Q 色谱柱, 采用热导检测器 (TCD) 检测乙醇、乙醛和 CO<sub>2</sub> 等产物。碳平衡达到 100%±5%。

乙醇转化率 (X), 乙醛和二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 生成率 (Y) 分别由以下公式计算而得:

$$X_{\text{ethanol}} = \frac{C_{\text{ethanol out}}}{C_{\text{ethanol in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{acetaldehyde}} = \frac{C_{\text{acetaldehyde out}}}{C_{\text{ethanol in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2 \text{ out}}/2}{C_{\text{ethanol in}}} \times 100\% \quad (3)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同晶型 MnO<sub>2</sub> 氧化乙醇活性

不同晶型的 MnO<sub>2</sub> 氧化物催化氧化乙醇的活性

如图 1 所示。四种晶型 MnO<sub>2</sub> 催化剂对乙醇均有较高的催化氧化活性, 特别是低温活性远高于相关文献报道的, 包括贵金属负载型催化剂、<sup>4-6</sup> 锰氧化物、<sup>26</sup> Cu-Mn<sup>27</sup> 和 Mn-Ce<sup>28</sup> 催化剂。从图 1A 中可以看出, 不同晶型的 MnO<sub>2</sub> 氧化物催化剂对乙醇氧化反应活性具有很大差异, 乙醇氧化活性排序为 α-MnO<sub>2</sub>>δ-MnO<sub>2</sub>>γ-MnO<sub>2</sub>>β-MnO<sub>2</sub>。α-MnO<sub>2</sub> 催化剂活性最优, 在 120 °C 即可将反应气中的乙醇气体完全转化; β-MnO<sub>2</sub> 催化剂活性最差, 其完全转化乙醇的温度为 180 °C。如图 1B 所示, δ-MnO<sub>2</sub> 催化剂氧化乙醇气体

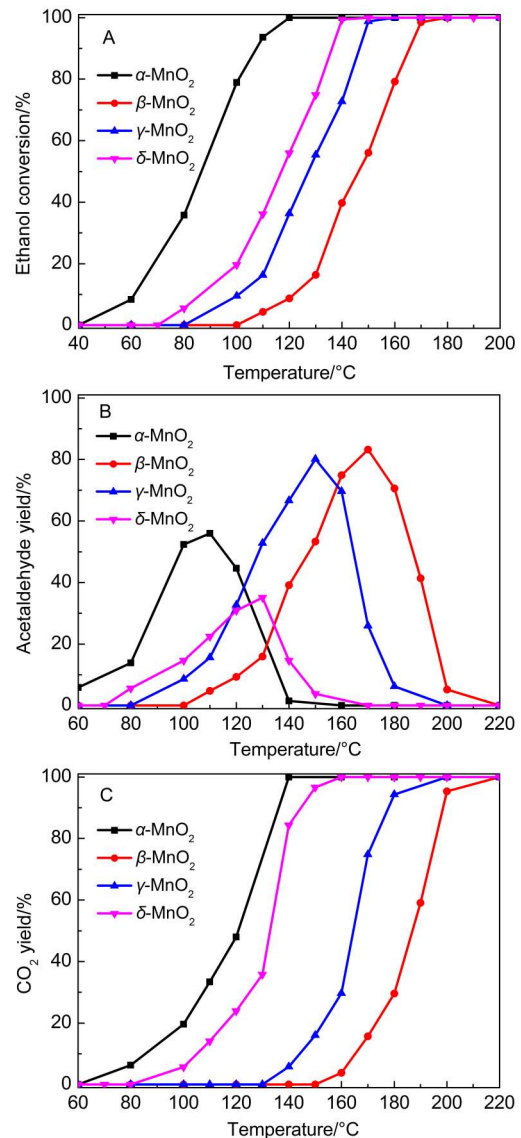


图 1 不同晶型的 MnO<sub>2</sub> 催化剂氧化乙醇反应的乙醇转化率 (A), 乙醛生成率 (B) 和 CO<sub>2</sub> 生成率 (C)

Fig.1 Ethanol conversion (A), acetaldehyde yield (B), and CO<sub>2</sub> yield (C) of MnO<sub>2</sub> catalysts with different phase structures during ethanol oxidation reaction

reaction conditions: 800×10<sup>-6</sup> (volume fraction, φ) ethanol, 20% (φ) O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> as balance gas; gaseous hourly space velocity (GHSV): 36000 h<sup>-1</sup>

反应中, 有害副产物乙醛的生成率最低, 最高产率小于 30%;  $\gamma$ -、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  乙醇氧化反应过程中副产物乙醛的生成率较高, 最高达 80%, 对于多步氧化反应而言, 反应物或中间产物在催化剂表面的强吸附可能会占据催化剂的活性位, 从而降低反应活性, 因此较高的乙醛生成率导致了其乙醇完全氧化活性大大降低. 如图 1C 所示,  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$  催化剂将乙醇完全氧化为  $\text{CO}_2$  的温度分别为 140, 220, 200, 160 °C. 可以看出  $\gamma$ -和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  两种催化剂二氧化碳生成率的差别与两者乙醇转化率的差别相比更大, 说明虽然乙醇的转化率在  $\gamma$ -和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  上几乎一样, 但是在  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  催化剂上, 更多的乙醇被部分氧化生成乙醛, 从而导致两者完全氧化乙醇为  $\text{CO}_2$  的活性存在较大差异.  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  同样有大量乙醇被部分氧化生成乙醛, 导致在该催化剂上乙醇完全氧化为  $\text{CO}_2$  的温度远远高于其它三种晶型的  $\text{MnO}_2$  催化剂.

### 3.2 物理性质与晶体结构

不同晶相  $\text{MnO}_2$  催化剂的 XRD 图如图 2 所示. 图 2a 在  $2\theta$  为 12.7°、18.0°、25.5°、37.4°、41.8°、52.0°、55.3° 和 60.0° 处分别出现对应  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  四方晶相 (110)、(200)、(310)、(211)、(301)、(411)、(600) 和 (521) 晶面的衍射峰, 氧化物的晶型结构完全符合  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  结构 (JCPDS 44-0141). 图 2b 在  $2\theta$  为 28.6°、37.3°、41.0°、42.8°、56.7° 和 59.4° 处分别出现对应  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的 (110)、(101)、(200)、(111)、(211) 和 (220) 晶面的衍射峰, 衍射峰归属于  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的四方晶系 (JCPDS 24-0735). 图 2c 在  $2\theta$  为 22.3°、37.1°、42.3° 和 56.9° 处分别出现对应  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  的 (120)、(131)、(300) 和 (160) 晶面的衍射峰, 归属为  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (JCPDS 14-0644). 图 2d 在

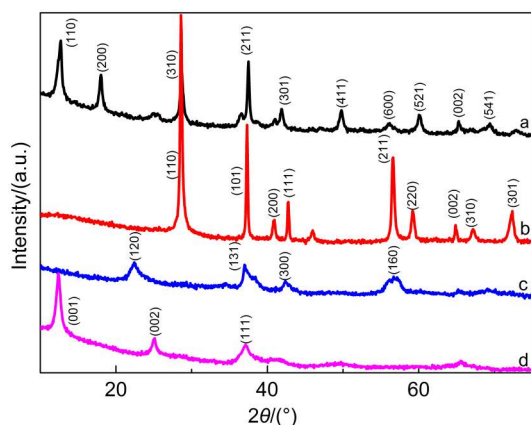


图2 不同晶相  $\text{MnO}_2$  催化剂的 XRD 谱图  
Fig.2 XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  catalysts with different phase structures  
(a)  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (b)  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , (c)  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , (d)  $\delta$ - $\text{MnO}_2$

$2\theta$  为 12.3°、25.1° 和 37.2° 处分别出现对应  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的 (001)、(002), 和 (111) 晶面衍射峰, 归属为  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  (JCPDS 80-1098) 结构. 与  $\alpha$ -、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  相比,  $\gamma$ -、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的 XRD 的衍射峰强度低, 峰形展宽大, 表明  $\gamma$ -、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$  这两种氧化物的结晶度较低. 对比这四种晶型  $\text{MnO}_2$  催化剂催化氧化乙醇性能的结果, 发现结晶度对催化剂活性的影响效果不显著, 李经纬等<sup>25</sup>的研究中也发现,  $\text{MnO}_2$  催化剂的结晶程度不是影响其活性的主要原因.

表 1 是四种催化剂样品通过  $\text{N}_2$ -吸附-脱附实验得到的催化剂样品比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ), 平均孔径 ( $D_p$ ) 和总孔容 ( $V_p$ ) 等孔结构参数. 结果表明, 四种不同晶型  $\text{MnO}_2$  催化剂的比表面积差异显著, 其比表面积变化规律为  $\alpha$ - $\text{MnO}_2 > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ .

由于不同晶型的  $\text{MnO}_2$  比表面积差异显著, 为了扣除比表面积对催化剂活性的影响, 在 110 °C 条件下, 不同  $\text{MnO}_2$  催化剂的比活性进行了单位面积归一化换算研究, 结果列于表 2 中. 其中, 计算所用的比表面积为各个  $\text{MnO}_2$  催化剂根据 BET 方法计算所得的表面积. 可以看出归一化之后, 催化剂在 110 °C 时的催化活性顺序为  $\alpha$ - $\text{MnO}_2 > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ , 说明催化剂的比表面积不是影响  $\text{MnO}_2$  催化剂活性的主要因素.

### 3.3 不同晶型 $\text{MnO}_2$ 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR 分析

采用  $\text{H}_2$ -TPR 方法对不同催化剂可还原性进行了表征, 结果如图 3 所示.  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$  催化剂  $\text{H}_2$  气还原峰峰型具有很大差异.  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  氧化物在 280 和 310 °C 分别出现两个  $\text{H}_2$  消耗峰, 经过分峰处理得到此两处的氢气消耗量分别为 6.87 和 3.79  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与理论上还原过程中  $\text{H}_2$  消耗量比例 (2:1) 相近, 表明这两个还原过程分别对应了  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ .<sup>24,25</sup>  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  氧化物的第一个主要还原峰出现在 290 °C, 该还原过程由两部分叠加而成, 通过分峰计算, 其第一峰氢气总消耗量为

表 1 不同晶相  $\text{MnO}_2$  催化剂的物理性质  
Table 1 Physical properties of  $\text{MnO}_2$  catalysts with different phase structures

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p/\text{nm}$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\alpha$ - $\text{MnO}_2$	110.3	16.2	0.44
$\beta$ - $\text{MnO}_2$	23.7	11.9	0.12
$\gamma$ - $\text{MnO}_2$	84.5	14.4	0.28
$\delta$ - $\text{MnO}_2$	103.8	15.2	0.39

$S_{\text{BET}}$ : specific surface area,  $D_p$ : average pore diameter,  $V_p$ : total pore volume

表2 MnO<sub>2</sub>催化剂上乙醇氧化 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>和单位表面积转化率  
Table 2 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, and specific rate of ethanol oxidation over the MnO<sub>2</sub> catalysts

Catalyst	Catalytic activity		Ethanol conversion/%	Rate ( $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Specific rate/( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )
	T <sub>50</sub> /°C	T <sub>90</sub> /°C			
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	86.3	107.5	93.8	3.35	0.0304
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	117.1	136.0	3.5	0.13	0.0053
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	127.5	146.6	15.2	0.54	0.0064
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	146.6	165.7	35.5	1.26	0.0121

reaction conditions:  $800\times 10^{-6}$  ( $\varphi$ ) ethanol, 20% ( $\varphi$ ) O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV: 36000 h<sup>-1</sup>, T=110 °C; T<sub>50</sub> and T<sub>90</sub> denote reaction temperatures corresponding to 50% and 90% of ethanol conversions, respectively.

7.41 mmol·g<sup>-1</sup>, 第二个还原峰出现在 400 °C, 氢气消耗量为 3.71 mmol·g<sup>-1</sup>, 同样对应于 MnO<sub>2</sub>→Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→MnO 的还原过程, 其高温还原峰出现温度远大于  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂的还原峰与  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 相似, 但向低温方向偏移, 分别位于 280 和 380 °C 处.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化物具有总包 H<sub>2</sub> 消耗峰, 根据峰型可分成 3 个叠加峰, 分别出现在 280、293 和 320 °C, 经过分峰处理得到此三处的氢气消耗量分别为 5.4、1.9 和 4.2 mmol·g<sup>-1</sup>, 分别对应了 MnO<sub>2</sub>→Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→MnO, 这与叶青等<sup>31</sup>的研究结果相似. 四种晶型催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 实验结束后样品均变为绿色, 总氢气消耗量在 10.66–11.48 mmol·g<sup>-1</sup> 之间, H/Mn 摩尔比均约等于 2, 这对应了 MnO<sub>2</sub> 还原至 MnO 的消耗量, 说明四种晶型 MnO<sub>2</sub> 催化剂氢气还原的最终产物均 MnO, 也与样品最终形态匹配.

催化剂还原峰出现的温度范围越低, 其可被还原的能力就越强, 催化剂氧物种的流动性越好. 因此,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 中氧物种的流动性要差于其他三种 MnO<sub>2</sub> 催化剂. 值得注意的是, 与  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 相比,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的低温峰与  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 相近, 但高温峰远低于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的还原过程高度集中于 250–320 °C 这个温度范围内, 在 320 °C 左右即完全还原为

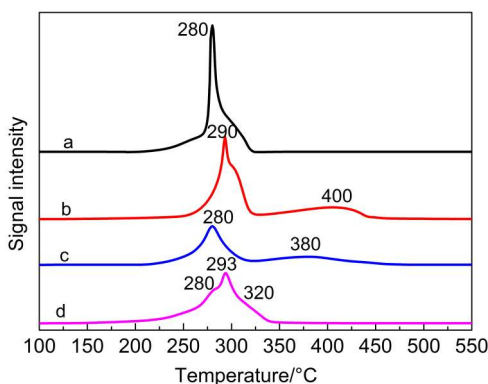


图3 MnO<sub>2</sub>催化剂的H<sub>2</sub>-TPR图

Fig.3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of MnO<sub>2</sub> catalysts  
(a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (c)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (d)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

MnO, 无论是还原温度区间还是还原终止温度均低于其它晶型的 MnO<sub>2</sub>, 因此  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂中氧物种的流动性最优. 综上所述, 不同晶型 MnO<sub>2</sub> 催化剂氧物种流动性从优到劣的次序为  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>> $\delta$ -MnO<sub>2</sub>> $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>> $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

### 3.4 不同晶型 MnO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 分析

图 4 和图 5 为不同晶型 MnO<sub>2</sub> 催化剂 Mn 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱, 用 Peakfit 软件对 O 1s 谱图进行了

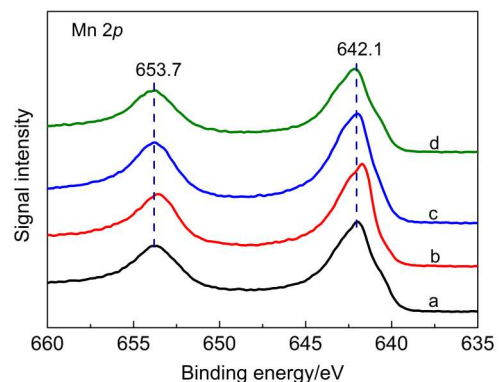


图4 MnO<sub>2</sub>催化剂中Mn 2p的XPS图

Fig.4 Mn 2p XPS spectra of MnO<sub>2</sub> catalysts  
(a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (c)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (d)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

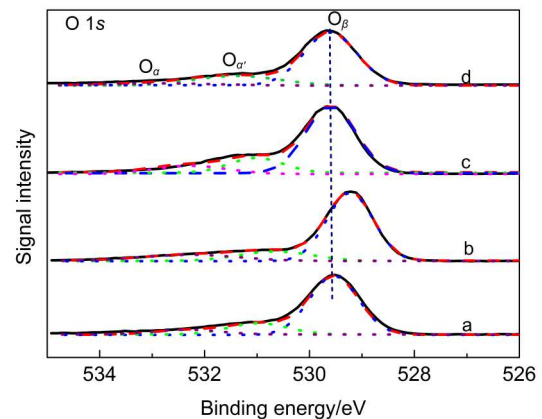


图5 MnO<sub>2</sub>催化剂中O 1s的XPS图

Fig.5 O 1s XPS spectra of MnO<sub>2</sub> catalysts  
(a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (c)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (d)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

表3 MnO<sub>2</sub>催化剂的表面原子结合能( $E_b$ )及晶格氧  $O_{\beta}/(O_{\alpha}+O_{\alpha'}+O_{\beta})$ 的摩尔比Table 3 Binding energies ( $E_b$ ) of surface elements and lattice oxygen molar ratios of  $O_{\beta}/(O_{\alpha}+O_{\alpha'}+O_{\beta})$  over the MnO<sub>2</sub> catalysts

Catalyst	$E_b(O\ 1s)/eV$			$(n(O_{\beta})/(n(O_{\alpha})+n(O_{\alpha'})+n(O_{\beta})))$	$E_b(Mn\ 2p)/eV$	
	$O_{\alpha}$	$O_{\alpha'}$	$O_{\beta}$		Mn 2p <sub>1/2</sub>	Mn 2p <sub>3/2</sub>
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	532.8	531.4	529.7	78.7%	653.7	642.1
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	532.4	531.0	529.3	69.5%	653.7	642.1
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	532.7	531.3	529.6	70.5%	653.7	642.1
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	532.7	531.3	529.6	75.5%	653.7	642.1

拟合,并计算了氧物种  $O_{\alpha}$ 、 $O_{\alpha'}$ 和  $O_{\beta}$ 的摩尔比例,结果汇总于表3.从图4中可以看出, $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂中 Mn 2p<sub>3/2</sub>特征峰的结合能都位于642.1 eV左右,表明四种晶型 MnO<sub>2</sub>中锰元素主要为 Mn<sup>4+</sup>,<sup>25</sup>不同晶型 MnO<sub>2</sub>催化剂表面 Mn的价态相同.

由图5知,经过对 O 1s 分峰拟合,可将氧物种分为三种类型:  $O_{\beta}$ 、 $O_{\alpha}$ 和  $O_{\alpha'}$ .结合能位于529.3–529.7 eV的氧物种  $O_{\beta}$ 归属于 MnO<sub>2</sub>的晶格氧( $O^{2-}$ )<sup>31</sup>;结合能位于531.0–531.4 eV的氧物种  $O_{\alpha'}$ 归属于 MnO<sub>2</sub>的表面氧(如  $O^-$ 、 $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 等);结合能位于532.4–532.8 eV左右的氧物种  $O_{\alpha}$ 归属于 MnO<sub>2</sub>吸附的水分子.<sup>32</sup>从表3可知, $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂中晶格氧含量  $O_{\beta}/(O_{\alpha}+O_{\alpha'}+O_{\beta})$ 的摩尔比值依次为78.7%、69.5%、70.5%、75.5%,在这四种 MnO<sub>2</sub>催化剂中, $\beta$ -MnO<sub>2</sub>的晶格氧占总的氧物种的比例最低, $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>的晶格氧含量最高,晶格氧相对含量的顺序为 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>> $\delta$ -MnO<sub>2</sub>> $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>> $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>的晶格氧浓度高于其它三种催化剂,这与乙醇催化氧化反应中得到的活性数据相吻合.表面积归一化的活性结果中, $\gamma$ - $\beta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂单位比表面上的转化率相近,与两个晶格氧含量相近的结果吻合.在锰氧化物催化剂催化氧化醇类的反应中,催化剂的晶格氧是影响催化剂的重要因素,晶格氧含量高的催化剂其活性更好.<sup>17,33</sup>因此,在系列不同晶型催化剂中, $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>催化剂具有最高的晶格氧含量是其具有最高反应活性的重要因素之一.

## 4 结论

本文用水热合成法制备了具有不同晶型结构的 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂,考察了此类 MnO<sub>2</sub>催化剂催化完全氧化乙醇的性能,并对催化剂进行了系列表征.结果表明, MnO<sub>2</sub>催化剂的晶体结构对其乙醇氧化活性具有重要影响; $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>催化剂具有最优的低温乙醇氧化性能,乙醇完全转化的温度为120 °C,并在140 °C将乙醇完全氧化生

成二氧化碳, $\beta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂的活性最差,乙醇完全氧化的温度高达220 °C;通过比较催化剂的比表面积反应速度,可以看出不同晶型的 MnO<sub>2</sub>催化剂的比表面积对反应活性影响不大.催化剂的活性主要受晶格氧含量和其流动性的影响.

## References

- (1) Amann, M.; Lutz, M. *J. Hazard. Mater.* **2000**, *78*, 41. doi: 10.1016/S0304-3894(00)00216-8
- (2) Grosjean, D.; Grosjean, E.; Gertler, A. W. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 45. doi: 10.1021/es001326a
- (3) Jacobson, M. Z. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4150. doi: 10.1021/es062085v
- (4) Avgouropoulos, G.; Oikonomopoulos, E.; Kanistras, D.; Ioannides, T. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *65*, 62. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.016
- (5) Cordi, E. M.; Falconer, J. L. *J. Catal.* **1996**, *162*, 104. doi: 10.1006/jcat.1996.0264
- (6) Mitsui, T.; Tsutsui, K.; Matsui, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *81*, 56. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.12.006
- (7) Idriss, H.; Seebauer, E. G. *J. Mol. Catal. A* **2000**, *152*, 201. doi: 10.1016/S1381-1169(99)00297-6
- (8) Li, H. J.; Tana; Zhang, X. J.; Huang, X. M.; Shen W. J. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1361. doi: 10.1016/j.catcom.2011.05.016
- (9) Ye, Q.; Gao, Q.; Zhang, X. R.; Xu, B. Q. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 589. doi: 10.1016/j.catcom.2006.01.023
- (10) Wang, R. H.; Li, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4282. doi: 10.1021/es100253c
- (11) Zhao, P.; Wang, C. N.; He, F.; Liu, S. T. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 45665. doi: 10.1039/C4RA07843H
- (12) Liang, S. H.; Teng, F.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 205. [梁淑惠,滕飞,姚文清,朱永法.物理化学学报, **2008**, *24*, 205.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080205
- (13) Li, J. W.; Zhao, P.; Liu, S. T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *482*, 363. doi: 10.1016/j.apcata.2014.06.013
- (14) Tang, X. F.; Li, Y. G.; Huang, X. M.; Xu, Y. D.; Zhu, H. Q.; Wang, J. G.; Shen, W. J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *62*, 265. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.08.004
- (15) Morales, M. R.; Barbero, B. P.; Cadús, L. E. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *74*, 1. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.01.008

- (16) Njagi, E. C.; Chen, C. H.; Genuino, H.; Galindo, H.; Huang, H.; Suib, S. L. *Appl Catal. B: Environ.* **2010**, *99*, 103. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.006
- (17) Luo, J.; Zhang, Q. H.; Garcia-Martin z, J.; Suib, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3198. doi: 10.1021/ja077706e
- (18) Ye, Q.; Zhao, J. S.; Huo, F. F.; Wang, D.; Cheng, S. Y.; Kang, T. F.; Dai, H. X. *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, *172*, 20. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.01.007
- (19) Wu, X. Q.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 437. [吴小琴, 宗瑞隆, 朱永法. 物理化学学报, **2012**, *28*, 437.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112082
- (20) Sui, N.; Duan, Y. Z.; Jiao, X. L.; Chen, D. R. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8560.
- (21) Lin, J.; Cai, F.; Zhang, G. Y.; Yang, L. F.; Yang, J. Y.; Fang, W. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 597. [林 健, 蔡 钊, 张 国玉, 杨乐夫, 杨金玉, 方维平. 物理化学学报, **2013**, *29*, 597.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201301041
- (22) Liang, S. H.; Teng, F.; Bulgan, G.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5307. doi: 10.1021/jp0774995
- (23) Xu, R.; Wang, X.; Wang, D. S.; Zhou, K. B.; Li, Y. D. *J. Catal.* **2006**, *237*, 426. doi: 10.1016/j.jcat.2005.10.026
- (24) Dai, Y.; Li, J. H.; Peng, Y.; Tang, X. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1771. [戴 韵, 李俊华, 彭 悦, 唐幸福. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1771.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201204175
- (25) Li, J. W.; Song, C.; Liu, S. T. *Acta Chim. Sin.* **2012**, *70*, 2347. [李经纬, 宋 灿, 刘善堂. 化学学报, **2012**, *70*, 2347.] doi: 10.6023/A12080562
- (26) Bastos, S. S. T.; Órfão, J. J. M.; Freitas, M. M. A.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *93*, 30. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.09.009
- (27) Morales, M. R.; Barbero, B. P.; Cadús, L. E. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *67*, 229. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.05.006
- (28) Delimaris, D.; Ioannides, T. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *84*, 303. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.006
- (29) Fu, X. B.; Feng, J. Y.; Wang, H.; Ng, K. M. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1844. doi: 10.1016/j.catcom.2009.06.013
- (30) Hu, J.; Sun, K. Q.; He, D. P.; Xu, B. Q. *Chin. J. Catal.* **2007**, *28*, 1025. [胡 敬, 孙科强, 何代平, 徐柏庆. 催化学报, **2007**, *28*, 1025.] doi: 10.1016/S1872-2067(08)60001-7
- (31) Ye, Q.; Huo, F. F.; Yan, L. N.; Wang, J.; Cheng, S. Y.; Kang, T. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2872. [叶 青, 霍飞飞, 闫立娜, 王 娟, 程水源, 康天放. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2872.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20112872
- (32) Dai, Y.; Wang, X. Y.; Li, D.; Dai, Q. G. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *188*, 132. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.084
- (33) Liu, J.; Makwana, V.; Cai, J.; Suib, S. L.; Aindow, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9185. doi: 10.1021/jp0300593