

## 超声辅助合成纳米氧化锰及其低浓度 NO 去除性能研究

龚云<sup>1,2</sup>, 刘艳<sup>3</sup>, 顾萍<sup>1</sup>, 朱钰方<sup>2</sup>, 周晓霞<sup>3</sup>

(1. 上海出版印刷高等专科学校 印刷包装工程系, 上海 200093; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 通过超声辅助的工艺, 利用氧化还原法制备出多价态纳米  $MnO_x$ 。通过调节超声时间、 $KMnO_4$  浓度、烘干温度、反应溶液 pH, 探索  $MnO_x$  的最佳合成条件。结果表明: 超声时间 20 min, 高锰酸钾浓度 0.5 mol/L, 烘干温度 80 °C, 反应溶液 pH=7 的条件下, 合成的样品  $MnO_x$  表现出最佳的催化性能, 对 100% 的 NO 去除率可持续 15 h。采用 X 射线衍射分析(XRD)、 $N_2$ -吸脱附测试、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等技术考察最优催化剂  $MnO_x$  的结构和形貌, 借助 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶红外分析(FT-IR)研究最优催化剂  $MnO_x$  对 NO 去除的催化氧化机理以及催化剂的失活机制。结果表明, 三维贯穿的多级孔结构, 花瓣状的形貌和弱晶化的晶体结构有利于气体吸附和传输。多价态 Mn 和氧空位的存在促进了 NO 和  $O_2$  的吸附和激活, 因此最优样品  $MnO_x$  表现出优异的 NO 的常温催化氧化。

**关键词:**  $MnO_x$ ; 低浓度 NO; 超声; 纳米材料; 氧化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Synthesis of Nano Manganese Oxide with Assistance of Ultrasonic for Removal of Low Concentration NO

GONG Yun<sup>1,2</sup>, LIU Yan<sup>3</sup>, GU Ping<sup>1</sup>, ZHU Yu-Fang<sup>2</sup>, ZHOU Xiao-Xia<sup>3</sup>

(1. Department of Printing and Packing, Shanghai Publishing and Printing College, Shanghai 200093, China; 2. School of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The varied-valence nanocatalyst  $MnO_x$  was prepared using the oxidation-reduction method under ultrasonic. The optimal synthetic conditions of  $MnO_x$  were explored by adjusting the ultrasonic time, concentration of reaction precursor, drying temperature, and pH of reaction solution. The results indicated that the optimal sample  $MnO_x$  was synthesized under the condition of ultrasonic time of 20 min, 0.5 mol/L  $KMnO_4$ , drying temperature of 80 °C and pH=7, which showed the super catalytic performance and the time of 100% NO removal rate was as high as 15 h at room temperature. The structure and morphology of the optimal catalyst  $MnO_x$  were investigated by XRD,  $N_2$ -adsorption-desorption analysis, SEM and TEM. Besides, XPS and FT-IR were also applied to explore the catalytic oxidation process of NO removal and the deactivation mechanism of the optimal sample  $MnO_x$ . It is believed that the interpenetrating and hierarchal pore, the petaloid morphology and weak crystallization structure contribute to the gas adsorption and transmission. The presence of varied-valence Mn and oxygen vacancy can improve the adsorption and activation of NO and  $O_2$ , thus, enhancing the NO catalytic removal on the optimal catalyst  $MnO_x$  at room temperature.

**Key words:**  $MnO_x$ ; low concentration NO; ultrasonic; nano materials; oxidation

收稿日期: 2018-05-04; 收到修改稿日期: 2018-08-14

基金项目: 柔版印刷绿色制版与标准化实验室开放课题基金(2BKT201803)

Lab of Green Platemaking and Standardization for Flexographic Printing (2BKT201803)

作者简介: 龚云(1987-), 女, 讲师. E-mail: 331391649@qq.com

通讯作者: 周晓霞, 助理研究员. E-mail: zhouxiaoxia@mail.sic.ac.cn

城市半封闭空间虽然缓解了汽车拥堵和停车难等顽症,但是机动车冷启动或频繁启动时尾气温度常低于催化剂有效发挥作用的最低温度,受到自然通风的限制,这些尾气无法及时排出,导致地下空间的空气质量严重恶化。根据文献[1-2]报道,其主要污染物氮氧化物( $\text{NO}_x$ ,其中 NO 占 90%以上)的浓度高达数 ppm 甚至数十 ppm (1 ppm=0.001%)。因此,开发常温治理技术来解决半封闭空间中低浓度  $\text{NO}_x$  的污染显得非常紧迫和必要。传统的  $\text{NO}_x$  治理技术有选择性催化还原法<sup>[3-4]</sup>(Selective Catalytic Reduction, SCR)、选择性非催化还原法<sup>[5-6]</sup>(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)和存储-催化还原法( $\text{NO}_x$  Storage-Reduction, NSR)<sup>[7-8]</sup>,工作温度均在 200 °C 以上,不能满足常温  $\text{NO}_x$  治理的需要。除此之外,固相吸附法<sup>[9]</sup>和液相吸收法<sup>[10]</sup>可以在常温下进行低浓度  $\text{NO}_2$  的治理,然而半封闭空间中的  $\text{NO}_x$  主要是 NO,而低水溶性的 NO 很难在常温下被吸附或吸收。因此,在常温下将 NO 氧化成化学活性高、水溶性好的  $\text{NO}_2$ ,是实施吸附/吸收法的必要前提。由此可见,构建高效的催化剂开展常温低浓度 NO 的催化氧化具有重要的意义。

目前,用于 NO 常温催化氧化的材料主要包括活性炭、分子筛以及过渡金属氧化物。Isao Mochida 等<sup>[11]</sup>发现活性炭纤维对浓度为  $380 \text{ cm}^3/\text{m}^3$  的 NO 具有良好的常温催化氧化效果,其催化氧化活性位点可能与活性炭纤维在热处理过程中伴随 CO/ $\text{CO}_2$  化合物的释放所诱导的不饱和碳有关。刘华彦等<sup>[12-13]</sup>报道离子改性的高硅 ZSM-5 分子筛对浓度  $500 \text{ cm}^3/\text{m}^3$  的 NO 具有较好的常温催化氧化活性,这是因为异质原子掺杂在沸石中诱导了大量的酸性活性位和氧空位,促进 NO 和  $\text{O}_2$  的吸附,生成吸附态的  $\text{NO}_3$ ,并继续与 NO 作用生成弱吸附的  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,吸附饱和后释放出来<sup>[12]</sup>。沸石分子筛与活性炭的催化过程类似,在反应初始发生 NO 的吸附,当吸附达到饱和后,NO 被氧化成  $\text{NO}_2$ 。除此之外过渡金属氧化物具有丰富的电子结构和价态,它们及其复合氧化物被相继合成用于 NO 的催化氧化,尤其是锰基氧化物。Huang 等<sup>[14]</sup>通过共沉淀法制备了一系列 Mn 系的复合氧化物,如 Fe-Mn、Fe-Mn-Cu、Fe-Mn-Co、Fe-Mn-Ni、Fe-Mn-Ce、Fe-Mn-Zr、Fe-Mn-Ti 等,研究发现它们对  $500 \text{ cm}^3/\text{m}^3$  的 NO 具有良好的常温催化氧化及吸附活性,可在反应初期长时间实现 100% NO 的去除。上述催化剂对高浓度的 NO 具有良好的催化活性,但是当 NO 浓度降低后其催化性能骤然下降。这是因为在动力学上,NO 被  $\text{O}_2$  氧化的速度与 NO 的浓度平方成正比,其反应速度随 NO

初始浓度减小而急剧降低。因此,必须探索其他催化剂用于低浓度 NO 的常温催化去除。

本课题组前期在 Mn 系氧化物的合成以及高效低浓度 NO 常温去除方面取得了一系列的进展<sup>[15-18]</sup>。本工作在此基础上,利用超声辅助的氧化还原法,通过调节超声时间、反应物浓度、烘干温度、反应溶液 pH 制备弱晶化的多价态  $\text{MnO}_x$  系列样品,研究其在常温下对低浓度 NO 的去除性能。在最优工艺制备  $\text{MnO}_x$  催化剂的基础上,对催化剂进行一系列物化性能表征,研究其对低浓度 NO 的常温催化氧化机理以及催化剂失活机制。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂的制备

高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),去离子水,无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

通过  $\text{KMnO}_4$  和乙醇的氧化还原反应制备弱晶化的  $\text{MnO}_x$ ,继而调节超声时间、反应物的浓度、反应溶液 pH 和烘干温度,考察不同条件下合成的弱晶化  $\text{MnO}_x$  对 NO 催化氧化性能的影响。所得样品标记为  $\text{MnO}_x$ -*a-b-c-d*,其中 *a* 表示超声时间,单位是 min; *b* 表示反应浓度,单位为 mol/L; *c* 表示烘干温度,单位为 °C; *d* 表示反应溶液 pH。具体实验步骤如下:

(1)调节超声时间: 1.58 g  $\text{KMnO}_4$  溶于 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ,逐滴加入到 10 mL 无水乙醇中,滴加结束后置于超声池中超声 0、20、40、60 min。用去离子水洗涤过滤干净,置于 80 °C 烘箱烘干 14 h。所得样品标记为  $\text{MnO}_x$ -0,  $\text{MnO}_x$ -20,  $\text{MnO}_x$ -40,  $\text{MnO}_x$ -60。

(2)调节反应浓度: 分别制备 0.1、0.5、1.0 mol/L  $\text{KMnO}_4$  (20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液,逐滴加入到 10 mL 无水乙醇中,滴加结束后置于超声池中超声 20 min,用去离子水洗涤过滤干净,在 80 °C 烘箱中烘干 14 h。所得样品标记为  $\text{MnO}_x$ -20-0.1,  $\text{MnO}_x$ -20-0.5,  $\text{MnO}_x$ -20-1。

(3)调节烘干温度: 1.58 g  $\text{KMnO}_4$  溶于 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ,逐滴加入到 10 mL 无水乙醇中,滴加结束后置于超声池中超声 20 min,用去离子水洗涤过滤干净,分别在 80、120、160 °C 烘箱中烘干 14 h。所得样品标记为  $\text{MnO}_x$ -20-0.5-80,  $\text{MnO}_x$ -20-0.5-120 和  $\text{MnO}_x$ -20-0.5-160。

(4)调节反应溶液 pH: 1.58 g  $\text{KMnO}_4$  溶于 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ,逐滴加入到 10 mL 无水乙醇中,分别滴加 0.5 mL 的  $\text{HNO}_3$  (1 mol/L), 0.5 mL 的  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 mL

的 KOH (1 mol/L)。超声 20 min 后, 用去离子水抽滤, 洗涤, 烘干温度为 80 °C, 烘干时间为 14 h。所得样品标记为 MnO<sub>x</sub>-20-0.5-80-4, MnO<sub>x</sub>-20-0.5-80-7 和 MnO<sub>x</sub>-20-0.5-80-9。

## 1.2 催化剂的表征

在 Rigaku D/MAX-2200PC 型 X 射线衍射仪上进行样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析, Cu 靶, K $\alpha$  射线, 管路电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 4°/min, 室温进行, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。在 Micromeritics TriStar 3020 型号孔径分析仪上测试样品的 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线, 先将样品放在 N<sub>2</sub> 气中进行 150 °C 预处理 6 h, 再在液氮温度 77 K 下进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验。根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 算法得到材料比表面积数值, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法模拟得到材料孔径分布图。在 Magellan 400 型场发射扫描电镜和 JEOL 200CX 型场发射透射电镜上观察样品形貌, 透射电镜加速电压为 200 kV。在 Thermo Scientific ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪上进行 XPS 分析, 以 AlK $\alpha$  为激发光源, 入射光子能量 1486.6 eV, 激发功率 15 kW, 用 C 的 1s 电子结合能 285 eV 进行误差校正。在 Nicolet iS10 型傅里叶红外分析仪上进行 FT-IR 分析, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

## 1.3 NO 去除催化性能评价

0.1 g 的催化剂装载在内径为 8 mm 的石英管固定床中, 反应温度通过水浴控制在 25 °C。原料气 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 NO 经质量流量计控制配合后, 调控 NO 浓度为 10 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 含量为 21%、N<sub>2</sub> 为载气, 反应气流量 200 mL·min<sup>-1</sup>, 空速为 120 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。进口及出口气体中的 NO 与 NO<sub>2</sub> 浓度通过 NO<sub>x</sub> 分析仪 (Thermo Fisher 42i-LS) 在线监测。NO 去除率通过以下公式计算可得:

$$\text{NO removal ratio} = \frac{[\text{NO}]_{\text{inlet}} - [\text{NO}]_{\text{outlet}}}{[\text{NO}]_{\text{inlet}}} \times 100\%$$

这里以催化剂 MnO<sub>x</sub> 完全去除 NO 以及去除 80% NO 所持续的时间作为评价催化活性的指标。

## 2 结果和讨论

### 2.1 MnO<sub>x</sub> 对 NO 去除性能的影响因素

在催化剂的制备过程中, 分别调节超声时间、反应物浓度、烘干温度以及反应溶液 pH, 以期获得具有最佳 NO 催化去除性能的合成工艺。

超声处理可以在材料中制造缺陷, 从而提高活性位点覆盖率, 促进催化反应的进行<sup>[18]</sup>。因此, 可以通过调节超声时间来研究材料 MnO<sub>x</sub> 对 NO 去除

性能的影响。研究表明: 未超声样品 (MnO<sub>x</sub>-0) 和超声时间过长的样品 (MnO<sub>x</sub>-60) 对 NO 的去除效果都很差, 而超声时间为 20 和 40 min 的样品 (MnO<sub>x</sub>-20 和 MnO<sub>x</sub>-40), 对 NO 的 100% 去除效果能维持 10 h 以上, 如图 1(a) 所示。这是由于超声时间过长会造成 MnO<sub>x</sub> 结构坍塌, 从而覆盖部分活性位点。而只有合适的超声时间, 才能使 MnO<sub>x</sub> 暴露更多的活性位点, 从而使得催化剂具有最优的催化活性, 因此最优的超声时间为 20 min。

反应物浓度是影响材料结构和性能的重要原因之一, 因此可以通过改变 KMnO<sub>4</sub> 的初始浓度来调控反应浓度, 研究其对 NO 去除性能的影响, 结果如图 1(b) 所示。KMnO<sub>4</sub> 初始浓度为 0.5 mol/L, 制备的样品 MnO<sub>x</sub>-20-0.5 表现出最优的催化活性, NO 的 100% 去除率可以维持 6 h, 而 KMnO<sub>4</sub> 初始浓度为 0.1 和 1 mol/L 时, MnO<sub>x</sub>-20-0.1 样品几乎没有催化活性, MnO<sub>x</sub>-20-1 样品能够维持约 4 h 的 100% NO 去除率。这是由于反应物浓度过低, 成核速率较缓慢, 晶粒就生长较快, 导致产物结构相对致密并且缺陷较少; 而反应物浓度过高, 反应成核速率过快, 晶粒生长缓慢, 导致颗粒尺寸不均匀, 容易形成无定形的结构, 影响材料的稳定性, 导致催化剂失活。

除此之外, 实验发现烘干温度对于催化剂 MnO<sub>x</sub> 性能的影响也很大, 如图 1(c) 所示。当烘干温度为 80 °C 时, 样品 MnO<sub>x</sub>-20-0.5-80 的 100% NO 去除率可以维持 10 h 以上。随着烘干温度升高, 样品对 NO 去除性能显著降低, 尤其是当烘干温度为 120 和 160 °C 时, MnO<sub>x</sub>-20-0.5-120 和 MnO<sub>x</sub>-20-0.5-160 样品的性能近乎直线下降, 这可能是因为过高的烘干温度会影响样品 MnO<sub>x</sub> 表面吸附水和结合水的含量和比例, 从而影响 NO 的氧化性能。

进一步地, 本课题组也探索了溶液 pH 对催化剂性能的影响。如图 1(d) 所示, 当溶液 pH 为 7 时, 样品 MnO<sub>x</sub>-20-0.5-80-7 的 100% NO 去除率可持续 15 h, 大于 80% 的 NO 去除率可持续 18 h, 具有最优的催化性能。而溶液 pH 为 4 和 7 得到的样品, 对 NO 的去除率无法达到 100% 且催化时间持续不长。由此可见, 溶液 pH 对样品 MnO<sub>x</sub> 的催化活性有着显著的影响, 这可能是由于酸碱环境容易破坏氧化锰的结构。

综上所述, 通过调节超声时间、反应物浓度、烘干温度和反应溶液 pH, 探索出超声辅助醇水溶液法制备 MnO<sub>x</sub> 的最佳合成条件为超声 20 min, 高锰酸钾浓度 0.5 mol/L, 烘干温度 80 °C, 反应溶液 pH=7, 在此条件下合成的样品 MnO<sub>x</sub>-20-0.5-80-7, 其 100% NO 去除率可持续 15 h, 大于 80% 的 NO 去

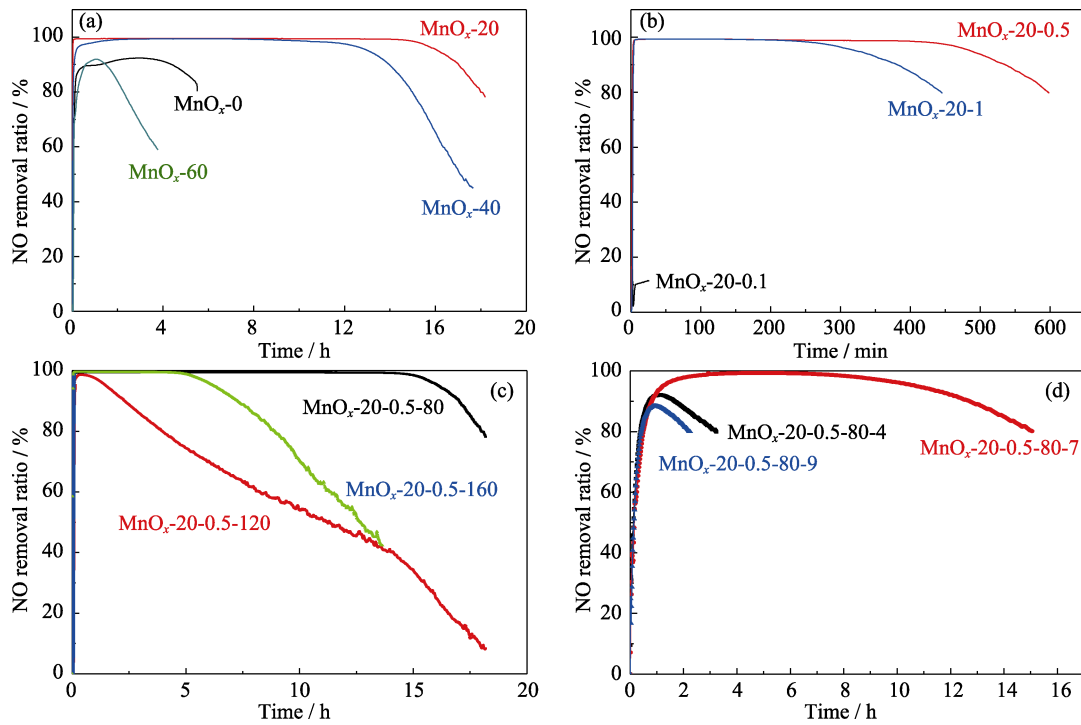


图 1  $MnO_x$  样品合成工艺参数对 NO 催化氧化性能的影响  
 Fig. 1 Effect of process parameters of the sample  $MnO_x$  on the NO catalytic removal performance  
 (a) Ultrasonic time; (b) Reactants concentration; (c) Dry temperature; (d) pH

除率可持续 18 h, 具有最佳的 NO 催化性能。对该最优样品进行后续的特征和性能测试, 研究其反应机理和失活机制。

### 2.2 XRD 物相分析

图 2(a)是样品  $MnO_x-20-0.5-80-7$  在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧前后的 XRD 图谱。未煅烧的样品呈弱晶化态, 峰形不明显。 $400\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后样品的 XRD 图谱中出现  $MnO_2$  的衍射峰。与标准卡片对比, 发现制备的  $MnO_x-20-0.5-80-7$  结构属于四方晶系( $I4/m(87)$ )<sup>[19]</sup>。除此之外,  $MnO_x-20-0.5-80-7$  的衍射峰包含两个较宽的峰, 对应的层间距为  $0.24\text{ nm}$  ( $2\theta=37^\circ$ )和  $0.14\text{ nm}$  ( $2\theta=67^\circ$ ), 分别对应(211)晶面和(112)晶面。XRD 图谱表明经

过超声辅助工艺制备的弱晶化  $MnO_x-20-0.5-80-7$  主要选择暴露(211)和(112)晶面。

### 2.3 $N_2$ 吸脱附结构性能分析

图 2(b)是样品  $MnO_x-20-0.5-80-7$  的  $N_2$  吸附-脱附曲线和相应的孔径分布曲线, 从图中可以发现,  $MnO_x-20-0.5-80-7$  属于典型的 III 型曲线, 介孔主要是来自颗粒之间的堆积孔。经过计算可得, 最优的  $MnO_x$  比表面积为  $66\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔容高达  $10.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 。通过孔径分布曲线可以发现材料具有较宽的孔径分布  $40\sim 120\text{ nm}$ 。样品结构中三维贯穿堆积孔的存在不仅有利于气体传输和吸附, 而且可以充分利用材料表面和内部暴露的活性位点, 从而加速催化反应的进行。

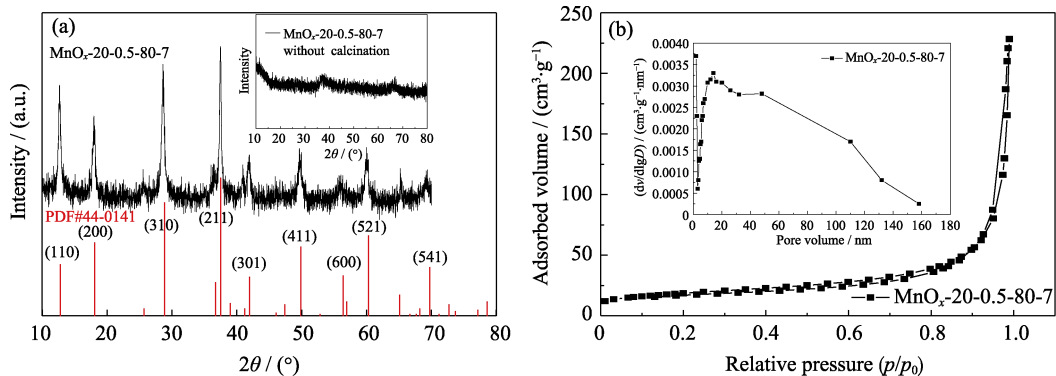


图 2 样品  $MnO_x-20-0.5-80-7$  煅烧前后的 XRD 图谱(a)和  $N_2$  吸附-脱附曲线与孔径分布曲线(b)  
 Fig. 2 XRD patterns of  $MnO_x-20-0.5-80-7$  before and after calcination (a) and corresponding  $N_2$  adsorption-desorption curves and the distribution of pore size (b)

## 2.4 形貌分析

图 3(a)~(b)是样品的低倍和高倍 SEM 照片,从图中可以看出合成的  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  呈现纳米花的形貌。其中,敞开的片状纳米花瓣可以为催化反应提供更多的反应场所,从而有利于 NO 的吸附和催化氧化。从 TEM 照片(图 3(c)~(d))也可以看出  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  的片状形貌结构。另外,高倍 TEM 照片对应的电子衍射环很弱,表明样品主要呈现无定形的结构。然而,样品部分区域仍有一些晶格条纹(红色图框所示),表明样品呈弱晶化状,与 XRD 结果一致。这种弱晶化的  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  相对晶化度高的样品具有更多的缺陷,可以为催化反应提供更多的活性位点,从而提高催化活性。

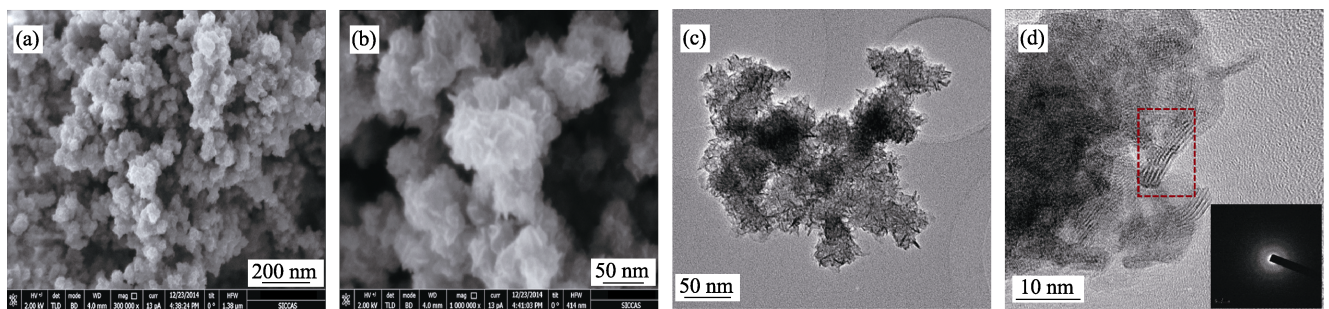


图 3  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  的 SEM (a)~(b)和 TEM (c)照片以及相应的电子衍射图(d)

Fig. 3 SEM (a-b) and TEM (c) images and the corresponding (d) SAED pattern of  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$

## 2.5 XPS 表面化学成分分析

为了表征  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  催化反应前后表面的化学元素组成和元素价态分布,对样品进行 XPS 分析,结果如图 4(a)~(d)所示。对  $\text{Mn}2p_{3/2}$ 、 $\text{O}1s$  轨道进行分峰拟合,相应结果如表 1 所示。其中,未经刻蚀处理的样品表征的主要是样品表面的性质,刻蚀处理过的样品表征的是样品近体相的性质。 $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  可以在 641.2、642.5 和 643.5 eV 拟合为三个峰,分别对应于  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ [16-17] 其中  $\text{Mn}^{4+}$  含量最高,占 66.5%。经过催化性能测试后  $\text{Mn}^{3+}$  增多(37.6%),  $\text{Mn}^{4+}$  (58.3%) 减少。经过刻蚀过的样品,主要以  $\text{Mn}^{3+}$  的形式存在,而且经过催化反应之后,  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的含量基本变化不大。

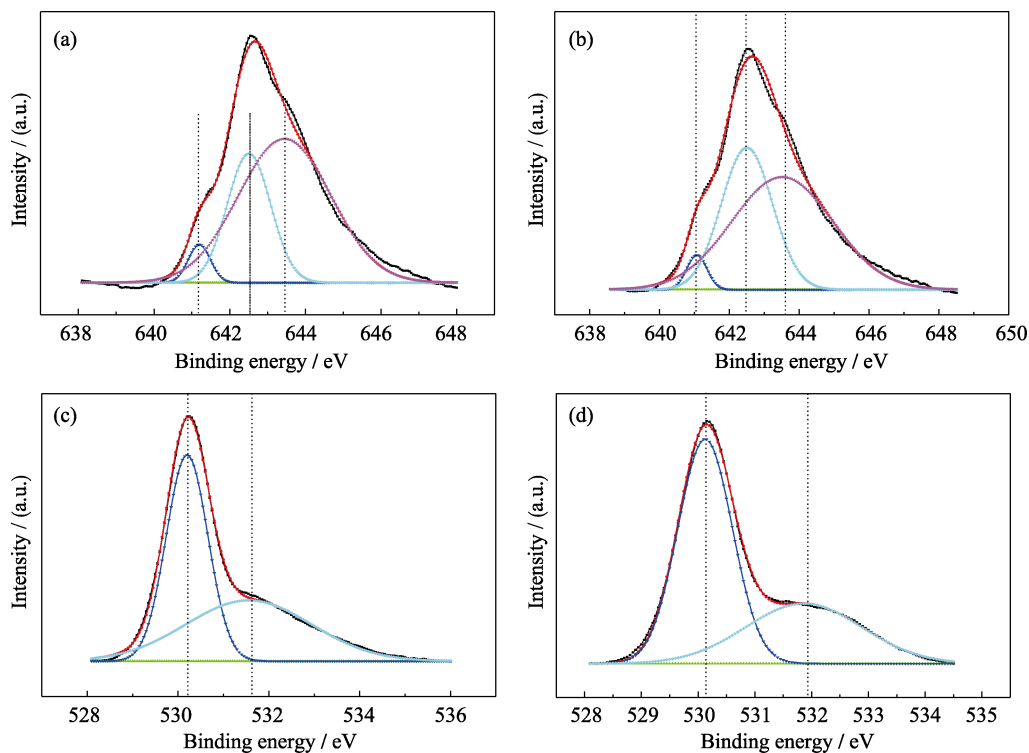


图 4 催化反应前后  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of the sample  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  before and after catalytic test

(a)  $\text{Mn}2p_{3/2}$ , before; (b)  $\text{Mn}2p_{3/2}$ , after; (c)  $\text{O}1s$ , before; (d)  $\text{O}1s$ , after

表1  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  在 NO 催化反应前后 XPS 数据  
Table 1 XPS data of catalyst  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  before and after the NO removal test

Element	Phase	Before test		After test	
		Binding energy/eV	Percentage/%	Binding energy/eV	Percentage/%
Mn-surface	$\text{Mn}^{2+}$	641.2	4.8	641.1	4.1
	$\text{Mn}^{3+}$	642.5	26.7	642.5	37.6
	$\text{Mn}^{4+}$	643.5	66.5	643.5	58.3
Mn-etch 10 s	$\text{Mn}^{2+}$	640.9	13.5	640.8	10.8
	$\text{Mn}^{3+}$	642.1	54.0	642.1	56.5
	$\text{Mn}^{4+}$	644.3	32.5	644.3	32.7
O-surface	$\text{O}_{\text{lat}}$	530.1	54.5	530.1	64.0
	$\text{O}_{\text{ads}}$	531.5	45.5	531.8	36.0
O-etch 10 s	$\text{O}_{\text{lat}}$	530.1	78.5	530.0	70.2
	$\text{O}_{\text{ads}}$	531.5	21.5	531.5	29.8

以上的结果说明  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  对于 NO 的催化去除主要源于  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间的氧化还原转化, 而刻蚀后的催化剂表面 Mn 价态变化不大, 所以 NO 的催化氧化主要发生在材料的表面。

$\text{O}1s$  的 XPS 图谱经过分峰处理后可得到两个主峰: 530.1 和 531.5 eV, 如图 4(c)~(d)所示, 前者可归于晶格氧( $\text{O}_{\text{lat}}$ ), 而后者归属于吸附氧( $\text{O}_{\text{ads}}$ )<sup>[17]</sup>。从表 1 可以发现, 经过刻蚀处理的样品具有更高的表面吸附氧, 说明  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  材料体系中存在大量的氧空位, 有助于  $\text{O}_2$  的吸附。催化反应后, 材料表面吸附氧  $\text{O}_{\text{ads}}$  减少, 晶格氧  $\text{O}_{\text{lat}}$  增多。而刻蚀后样品中吸附氧  $\text{O}_{\text{ads}}$  增加、晶格氧  $\text{O}_{\text{lat}}$  减少。表面吸附氧  $\text{O}_{\text{ads}}$  与晶格氧  $\text{O}_{\text{lat}}$  占比的变化表明氧化物参与了催化反应。

## 2.6 NO 催化去除性能分析

图 5 给出了样品  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  对于低浓度 NO 的催化去除性能, 可以发现, 样品对低浓度 NO 具有良好的去除效果, 大于 80% 的 NO 去除率可以

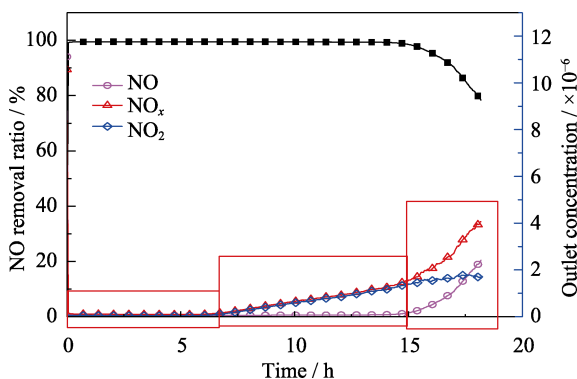


图5 催化剂  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  对低浓度 NO 常温去除性能评价(进口气体:  $[\text{NO}]=10 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ ,  $[\text{O}_2]=21\%$ , 载气  $\text{N}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 空速  $120000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Fig. 5 Catalytic performance of the sample  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  on low-concentration NO removal ratio at room temperature (Reaction conditions:  $[\text{NO}]=10 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ ,  $[\text{O}_2]=21\%$ ,  $\text{N}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$  and  $\text{GHSV} = 120000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )

维持 18 h, 而 100% 的 NO 去除率可以维持 15 h。在线尾气监测显示, 整个测试过程经历了吸附、氧化、脱附三个阶段。在反应初始阶段, 在出口气体中检测不到任何 NO 的存在, 表明  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  已经完全吸附 NO。随着反应的进行, 出口的  $\text{NO}_2$  浓度持续增加, 而出口仍检测不到 NO, 说明  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  可以完全吸附 NO 并将其催化氧化为  $\text{NO}_2$ 。最后, 在出口中可以同时检测到 NO 和  $\text{NO}_2$ , 而且 NO 浓度随着时间延长而逐渐增加, 而  $\text{NO}_2$  浓度随时间的增加有所下降, 表明  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  对 NO 的吸附能力和催化能力都在下降, 催化剂逐渐失活, 这可能与活性位点逐渐被覆盖有关。

## 2.7 FT-IR 分析

为了探索催化剂逐渐失活的原因, 对催化反应前后的  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  样品进行 FT-IR 测试, 结果如图 6 所示。相比催化反应前的样品  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$ , 催化反应后的样品在  $1050$ 、 $1270$ 、 $1390 \text{ cm}^{-1}$  附近出峰, 根据文献[20-21],  $1390 \text{ cm}^{-1}$  隶属于硝酸盐基团峰,  $1270 \text{ cm}^{-1}$  属于亚硝酸盐峰,  $1050 \text{ cm}^{-1}$  属于硝酸盐对称振动峰。可见 NO 催化氧化后在样品表面形成了亚硝酸盐和硝酸盐, 这可能是活性位点被覆盖后样品失活的主要原因。

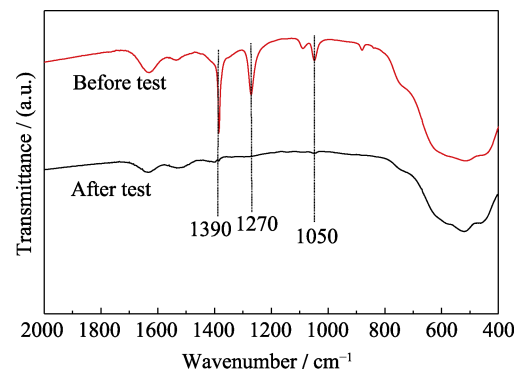


图6  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  催化反应前后的 FT-IR 谱图  
Fig. 6 FT-IR spectra of  $\text{MnO}_x\text{-20-0.5-80-7}$  before and after catalytic test

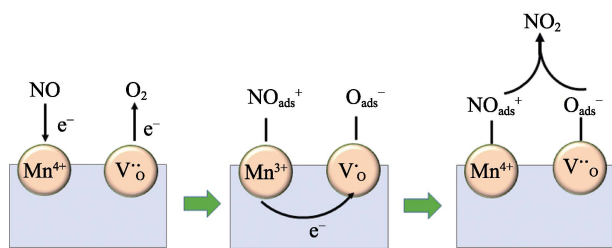


图 7 在材料  $\text{MnO}_x$  可能发生的 NO 催化氧化机理

Fig. 7 The possible catalytic process of  $\text{MnO}_x$  toward NO oxidation

## 2.8 NO 催化机理示意

基于上述结果,本研究提出了一种可能的 NO 催化氧化机理,如图 7 所示。XPS 数据中表面吸附氧比例要高于刻蚀后样品的吸附氧,说明  $\text{MnO}_x$ -20-0.5-80-7 材料体系中存在一定的氧空位,促进  $\text{O}_2$  的吸附。在 NO 的常温催化氧化反应中,NO 和  $\text{O}_2$  首先吸附在  $\text{Mn}^{4+}$  和氧空位形成  $\text{NO}_{\text{ads}}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$ ; 然后,  $\text{Mn}^{4+}$  得到电子变为  $\text{Mn}^{3+}$  同时吸附的  $\text{NO}_{\text{ads}}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$  被变价为  $\text{Mn}^{3+}$  和氧空位激活形成  $\text{NO}_{\text{ads}}^+$  和  $\text{O}_{\text{ads}}^-$ , 最后, 被活化的  $\text{NO}_{\text{ads}}^+$  和  $\text{O}_{\text{ads}}^-$  相互反应生成  $\text{NO}_2$ , 伴随着  $\text{Mn}^{3+}$  和氧空位之间的电荷转移,  $\text{Mn}^{3+}$  由于失去电子恢复为  $\text{Mn}^{4+}$ 。本课题组认为在整个催化反应中  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  之间的价态转化以及氧空位的参与使得 NO 能够被氧化成  $\text{NO}_2$ , 因此多价态 Mn 和氧空位的存在有助于 NO 的常温催化氧化。

## 3 结论

调控不同的合成工艺参数,得到多价态  $\text{MnO}_x$  的最佳合成条件: 超声时间 20 min, 高锰酸钾浓度 0.5 mol/L, 烘干温度 80 °C, 反应溶液 pH=7。在最优条件下合成的多价态纳米  $\text{MnO}_x$  具有三维贯穿的多级孔结构, 花瓣状的形貌和弱晶化的晶体结构, 这种独特的孔道结构和形貌有利于气质传输和吸附。在 NO 的室温催化氧化反应中, 最优的样品  $\text{MnO}_x$  对 100% 的 NO 去除率可持续 15 h, 大于 80% 的 NO 去除率可持续 18 h, 表现出最优的催化氧化性能。其优异的催化性能可以归因于  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  之间的转化以及大量氧空位的存在, 促进了 NO 和  $\text{O}_2$  的吸附和激活。最后, 通过 FT-IR 证实催化反应后, 最优样品表面形成了亚硝酸盐和硝酸盐, 导致了活性位点的覆盖和催化剂的失活。

## 参考文献:

[1] LMEIDA-SILVA M, CANHA N, FREITAS M C, *et al.* Air pollution at an urban traffic tunnel in Lisbon, Portugal: an INAA study. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011, **69(11)**: 1586–1591.

- [2] GUERRINI G L. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome:  $\text{NO}_x$  monitoring results. *Constr. Build. Materials*, 2012, **27(1)**: 165–175.
- [3] MONTICELLI O, LOENDERS R, JACOBS P A, *et al.*  $\text{NO}_x$  removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **21(3)**: 215–220.
- [4] LIU Z M, WOO S I. Recent advances in catalytic De $\text{NO}_x$  science and technology. *Catalysis Review*, 2006, **48(1)**: 43–89.
- [5] HAN X H, WEI X L, SCHNELL U, *et al.* Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for  $\text{NO}_x$  reduction in coal-fired furnaces. *Combust Flame*, 2003, **132(3)**: 374–386.
- [6] BAE S W, ROH S A, KIM S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process. *Chemosphere*, 2006, **65(1)**: 170–175.
- [7] TAKAHASHI N, YAMAZAKI K, SOBOKAWA H, *et al.* The low-temperature performance of  $\text{NO}_{(x)}$  storage and reduction catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **70(1–4)**: 198–204.
- [8] KLEIN J, WU D L, TSCHAMBER V, *et al.* Carbon-NSR catalyst interaction: impact on catalyst structure and  $\text{NO}_x$  storage efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **132**: 527–534.
- [9] CHANG X F, LU G Z, GUO Y, *et al.* A high effective adsorbent of  $\text{NO}_x$ : preparation, characterization and performance of Ca-beta zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **165**: 113–120.
- [10] WEI J C, YU P, CAI B, *et al.* Absorption of NO in aqueous  $\text{NaClO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions. *Chemical Engineering Technology*, 2009, **32(1)**: 114–119.
- [11] MOCHIDA I, KISAMORI S, HIRONAKA M, *et al.* Oxidation of NO into  $\text{NO}_2$  over active-carbon fibers. *Energy & Fuels*, 1994, **8(6)**: 1341–1344.
- [12] LIU H Y, ZHANG Z K, XU Y Y, *et al.* Adsorption-oxidation reaction mechanism of NO on Na-ZSM-5 molecular sieves with a high Si/Al ratio at ambient temperature. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31(10)**: 1233–1241.
- [13] LIU H Y, LI Y F, XU Y Y, *et al.* Adsorption and catalysis on the surface of high silica ZSM-5 molecular sieve in NO oxidation at ambient temperature. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011, **25(4)**: 615–621.
- [14] HUANG H Y, YANG R T. Removal of NO by reversible adsorption on Fe-Mn based transition metal oxides. *Langmuir*, 2001, **17(16)**: 4997–5003.
- [15] SHU Z, CHEN Y, HUANG W M, *et al.* Room-temperature catalytic removal of low-concentration NO over mesoporous Fe-Mn binary oxide synthesized using a template-free approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **140**: 42–50.
- [16] DU Y Y, HUA Z L, HUANG W M, *et al.* Mesostructured amorphous manganese oxides: facile synthesis and highly durable elimination of low-concentration NO at room temperature in air. *Chemical Communications*, 2015, **51(27)**: 5887–5889.
- [17] WANG J, ZHU J Z, ZHOU X X, *et al.* Nanoflower-like weak crystallization manganese oxide for efficient removal of low-concentration NO at room temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(14)**: 7631–7638.
- [18] DU Y Y, HUANG W M, HUA Z L, *et al.* A facile ultrasonic process for the preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflowers for room-temperature removal of low-concentration  $\text{NO}_x$ . *Catalysis Communications*, 2014, **57(2)**: 73–77.
- [19] NIAG E C, CHEN C H, GENUINO H, *et al.* Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, **99(1/2)**: 103–110.
- [20] HADYIIVANOV K I. Identification of neutral and charged  $\text{N}_x\text{O}_y$  surface species by IR spectroscopy. *Catalysis Review*, 2000, **42(1/2)**: 71–144.
- [21] BENTRUP U, BRUCKNER A, RICHTER M, *et al.*  $\text{NO}_x$  adsorption on  $\text{MnO}_2/\text{NaY}$  composite: an *in situ* FT-IR and EPR study. *Applied Catalysis B Environmental*, 2001, **32(4)**: 229–241.