

研究论文

Pt 掺杂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化 燃烧性能的影响

余鸿敏, 卢晗锋, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 为提高复合氧化物催化剂的催化燃烧性能和热稳定性, 采用溶胶-凝胶法制备一系列贵金属 Pt 改性的 Cu-Mn-Ce 催化剂, 采用 XRD、BET、H₂-TPR、Raman 对催化剂进行了表征, 并以甲苯催化燃烧为模型反应考察了催化活性。结果表明, Pt 掺杂会导致 Cu-Mn-Ce 晶相结构中出现较多的缺陷位, 并使比表面积和表面氧数量增加, 增强了催化剂的氧化-还原能力。活性测试表明, Pt 掺杂可以提高催化剂对甲苯的催化燃烧活性和热稳定性。

关键词: Pt 掺杂; Cu-Mn-Ce 复合氧化物; 催化燃烧; 甲苯

中图分类号: TQ 032; O 643

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 04-0947-06

Influence of doped Pt on catalytic combustion performance of Cu-Mn-Ce oxide catalysts

YU Hongmin, LU Hanfeng, CHEN Yinfei

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of
Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: In order to improve catalytic combustion performance and thermal stability of Cu-Mn-Ce mixed oxides, a series of Pt-doped Cu-Mn-Ce catalysts were synthesized by the sol-gel method, and characterized by XRD, BET, H₂-TPR, Raman. Their catalytic combustion activities of toluene were tested for the catalytic combustion of toluene. The results indicated that there appear many crystalline defects in the structure of Pt-doped catalysts, which would be favorable for increase of surface area and surface oxygen, leading to better oxidation-reduction ability of catalysts. The activity tests showed that addition of Pt can improve significantly catalytic combustion activity and thermal stability of the mixed oxide catalysts.

Key words: doped Pt; Cu-Mn-Ce oxides; catalytic combustion; toluene

引 言

挥发性有机化合物 (VOCs) 是造成大气污染的主要物质之一。催化燃烧法被认为是消除 VOCs 最有效的方法之一, 该技术的核心是高效催化剂的开发^[1-3]。负载型贵金属催化剂一直以来被认为是

消除 VOCs 污染最有效的催化剂之一^[4-5]。但因其在资源稀缺、价格昂贵、抗毒性差等缺点, 限制了其更广泛的应用^[6-7]。近年来, 复合氧化物催化剂凭借低成本、高抗卤和抗硫性得到了广泛的关注。研究发现, 复合氧化物对含氧类有机废气具有优越的催化性能, 且表现出优良的抗卤、抗硫

2010-10-08 收到初稿, 2010-12-28 收到修改稿。

联系人: 陈银飞。第一作者: 余鸿敏 (1986-), 男, 硕士研究生。

基金项目: 浙江省重大专项 (2007C13042); 浙江省自然科学基金项目 (Y5090202)。

Received date: 2010-10-08.

Corresponding author: Prof. CHEN Yinfei, yfchen @ zjut.edu.cn

性^[8-9]。但在实际应用中,复合氧化物催化剂对芳烃类(如甲苯、二甲苯等)有机废气并没有表现出良好的催化性能,而且其热稳定性较差,催化燃烧反应的强放热易造成催化剂烧结^[10-11]。为了进一步提高复合氧化物催化剂对芳烃类分子的催化活性以及热稳定性,在复合氧化物催化剂中掺杂少量贵金属已成为一种重要的改性手段^[12-14]。在前期的研究中^[15]发现,Cu-Mn-Ce形成的三元复合氧化物具有优良的氧化-还原性能,对一些极性弱以及C-H键较弱的分子(如乙酸乙酯、丙酮等)具有较强的催化氧化能力,但是对于一些极性弱和C-H键强的分子(如苯、甲苯等)活化能力弱,起燃温度高。而贵金属Pt具有很强的活化C-H键能力^[16],通过掺杂少量贵金属Pt的方式来提高催化剂对芳烃类VOCs的吸附活化能力,从而使其具有双功能特性;其次,希望掺杂的少量Pt离子进入到氧化物晶相的晶格,从而增加氧化物催化剂的缺陷位,提高氧传输能力和抗热烧结性。

本文采用溶胶-凝胶法制备了Pt掺杂的Cu-Mn-Ce三元复合氧化物催化剂,以甲苯分子作为芳烃类的典型有机污染物,考察了Pt掺杂对Cu-Mn-Ce催化剂催化燃烧活性和热稳定性的影响,并采用XRD、BET、H₂-TPR、Raman对催化剂进行了表征,分析和讨论了催化剂结构和性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用溶胶-凝胶和燃烧法制备不同含量的Pt-Cu-Mn-Ce催化剂,按不同Pt掺杂量,取一定量Pt(NH₃)₂(NO₂)₂加入到含铜、锰、铈的硝酸盐溶液中,其中Cu-Mn-Ce的摩尔比为1/2/4,加入与金属离子等摩尔的柠檬酸配成一定浓度的混合溶液,在80℃水浴中搅拌,直到溶液变为黏稠的凝胶,凝胶在110℃干燥12h,然后在一定温度下焙烧4h制得催化剂(焙烧气氛为空气、温度为400℃或800℃),催化剂标记为xPt-Cu-Mn-Ce-T,x表示Pt的掺杂量(%),T表示焙烧温度。

1.2 催化剂表征

样品的晶相结构在ARL SCINTAG X'TRA型X射线衍射仪(Ni滤波,CuK_α辐射源)上测定,管电压为45kV,管电流为40mA,扫描范围2θ=10°~80°,步长为0.02(°)·s⁻¹。

样品的比表面积在Micromeritics ASAP2010C型吸附仪上测定,样品先在250℃脱水预处理5h。

H₂-TPR实验在Micromeritics Autochem 2910型化学吸附仪上进行,催化剂在He气氛中200℃下吹扫2h,然后降至50℃,通入5% H₂(其余为He),并以10 K·min⁻¹升温至700℃,热导池检测信号。

Raman光谱在Jobin-Yvon LABRAM HR UV800型显微共焦拉曼光谱仪上测定,He-Ne激光器波长632.8 nm,17 MW,光栅为600 lines·mm⁻¹,共焦孔径150 μm,50倍长焦距物镜。

1.3 催化剂活性评价

甲苯催化燃烧测试在常压连续流动气固反应装置上进行(图1)。反应管内径10 mm,催化剂用量为0.2 g,并用0.5 g石英砂稀释。有机气体发生器置于冰水混合物(0℃)中,甲苯进料浓度为0.5%(体积),反应空速(WHSV)控制在50000 ml·(g cat)⁻¹·h⁻¹,反应气氛为甲苯-空气混合气。反应尾气采用Agilent 6890N色谱仪六通阀直接进样在线分析。采用HP5型毛细管柱,FID检测器。空白实验显示450℃时甲苯转化率小于3%。

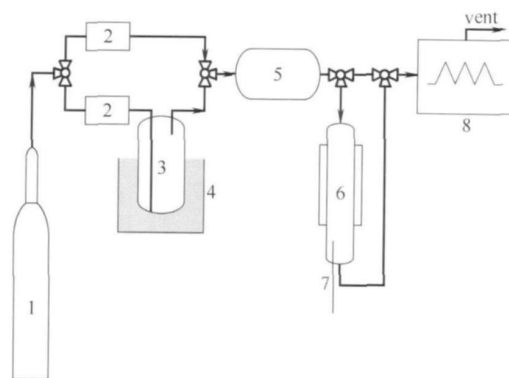


图1 催化燃烧反应装置

Fig. 1 Apparatus for catalytic combustion of VOCs
1—gas cylinder (air); 2—mass flow controller; 3—saturator;
4—ice-water bath; 5—mixing chamber; 6—reactor;
7—thermocouple; 8—gas chromatography

2 结果与讨论

2.1 XRD和BET表征

图2给出了体相掺杂不同含量Pt的Cu-Mn-Ce的XRD图谱。从图可知,Cu-Mn-Ce催化剂表现为单一的CeO₂立方晶型固溶体结构,掺杂Pt对复合氧化物固溶体的晶型结构没有影响。在XRD

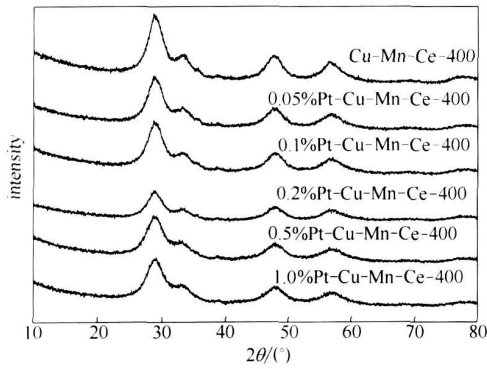


图 2 不同催化剂的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of catalysts

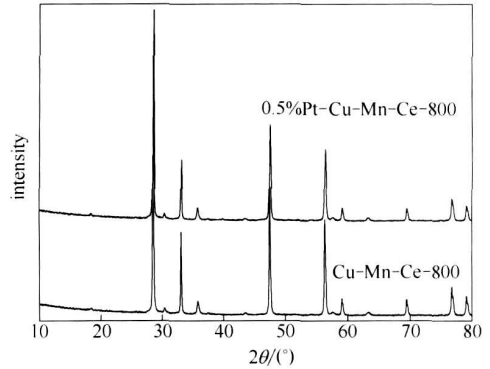


图 3 高温焙烧催化剂的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of catalysts calcined at high temperature

衍射峰中没有发现 Pt 的衍射峰, 这可能是由于大部分 Pt 高度分散在 Pt-Cu-Mn-Ce 催化剂结构体相中。表 1 给出了催化剂的晶胞参数, 掺杂 Pt 后 CeO₂ 的立方晶相晶胞参数减小, 由于 Pt 离子半径要小于 Ce 离子 (Ce⁴⁺ 离子半径为 0.101 nm, Pt⁴⁺ 离子半径为 0.077 nm), 表明少量的 Pt 取代了部分 Ce 离子进入了固溶体结构中。掺杂 Pt 后的催化剂平均晶粒尺寸变化不大, 均在 3.5~3.8 nm 之间。但其比表面积却随着 Pt 含量的增加而增大, 从纯氧化物的 66.1 m² · g⁻¹ 增大到 100.3 m² · g⁻¹ (1.0%Pt-Cu-Mn-Ce-400)。这表明在 Cu-Mn-Ce 中加入 Pt 并在 400°C 焙烧后, 能提高固溶体的分散性, 增加固溶体的比表面积。

通过对高温焙烧的催化剂的 XRD 分析 (图 3) 发现, 在高温焙烧下, 催化剂晶相结构没有发生变化, 但其衍射峰强度明显增强, 平均晶粒尺寸增大, Cu-Mn-Ce-800 催化剂晶粒尺寸上升到了 53.7 nm, 掺杂少量 Pt 后, 0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-800 晶粒尺寸则为 46.7 nm。而且催化剂的比表面积也相

表 1 催化剂结构性质

Table 1 Texture of catalysts

Sample	BET surface /m ² · g ⁻¹	XLBA size ^① /nm	Cell parameter /nm
Cu-Mn-Ce-400	66.1	3.8	0.5418
0.05%Pt-Cu-Mn-Ce-400	72.5	3.6	0.5399
0.1%Pt-Cu-Mn-Ce-400	86.3	3.6	0.5405
0.2%Pt-Cu-Mn-Ce-400	92.1	3.7	0.5393
0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-400	99.8	3.5	0.5381
1.0%Pt-Cu-Mn-Ce-400	100.3	3.6	0.5320
Cu-Mn-Ce-800	0.77	53.7	0.5412
0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-800	3.8	46.7	0.5375

① Calculated from main characteristic peaks of XRD patterns

by Scherrer.

差较大, Cu-Mn-Ce-800 下降到了 0.77 m² · g⁻¹, 而 0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-800 的比表面积为 3.8 m² · g⁻¹。由此可知, 掺杂少量 Pt 后, 能够在一定程度上抑制复合氧化物催化剂晶粒尺寸的长大和比表面积的下降, 阻止催化剂高温烧结, 催化剂的高温热稳定性得以提高。

2.2 H₂-TPR 表征

图 4 为不同样品的 H₂-TPR 图。由图可知, 未掺杂 Pt 的 Cu-Mn-Ce 催化剂出现两个明显的还原峰, 第一个低温还原峰大约出现在 194°C, 第二个高温还原峰在 262°C, 分别归属为表面氧和体相氧的还原。随着 Pt 含量的增加, 低温还原峰位置基本保持不变, 但高温还原峰则会向低温处偏移, 表明贵金属 Pt 与 Cu-Mn-Ce 复合氧化物之间存在相互作用, 使催化剂的氧化-还原性得到一定程度的

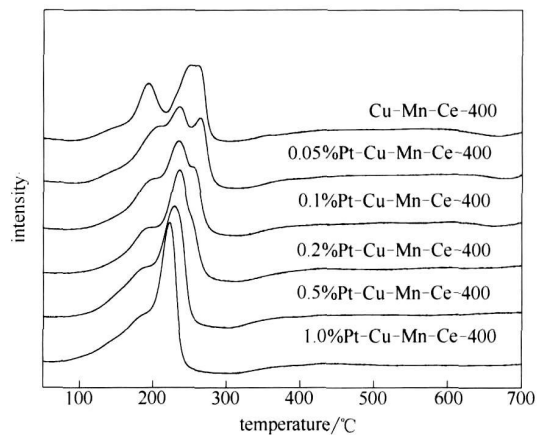


图 4 不同催化剂的 H₂-TPR 图

Fig. 4 H₂-TPR profiles of different catalysts

表 2 不同催化剂的 TPR 表征和催化燃烧性能

Table 2 TPR characterization and catalytic performances in toluene combustion of different catalysts

Sample	Temperature of peak and its area percentage(H ₂ -TPR)						T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₁₀₀ /°C
	Peak 1		Peak 2		Peak 3				
	T ₁ /°C	Area/%	T ₂ /°C	Area/%	T ₃ /°C	Area/%			
Cu-Mn-Ce-400	194	51	—	—	262	49	222	226	240
0.05%Pt-Cu-Mn-Ce-400	195	69	236	13	263	18	212	216	230
0.1%Pt-Cu-Mn-Ce-400	193	62	235	29	255	9	212	216	230
0.2%Pt-Cu-Mn-Ce-400	192	53	234	47	—	—	211	215	220
0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-400	193	61	228	39	—	—	192	196	210
1.0%Pt-Cu-Mn-Ce-400	193	61	222	39	—	—	182	188	210
Cu-Mn-Ce-800	388	100	—	—	—	—	292	320	360
0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-800	296	100	—	—	—	—	255	265	300

提高, 这种现象文献 [17-18] 也有报道, 贵金属 (Pt、Pd) 可以活化 H₂, 解离的 H 会溢流到周边载体上, 从而导致金属氧化物载体还原温度急剧下降。

TPR 还原峰峰面积直接对应着耗氢量, 表 2 列出了催化剂各还原峰峰面积占总还原峰面积的百分比。从中可以看出, 随着 Pt 含量的增加, 低温还原峰的面积比例会增大, 高温还原峰的面积比例则随之减小, 且峰面积会相应地增大。Qi 等^[19] 在研究 Au/CeO₂ 中发现, Au 可以促进 CeO₂ 表面氧物种的还原, 并且认为是由于 Au^{δ+} 离子掺杂后占据了一部分 CeO₂ 的晶格, 从而产生出额外的氧空位所致。根据以上分析, 可以认为 Pt 离子掺杂也会占据一部分 CeO₂ 的晶格, 产生出更多的氧空位, 使氧的活动性增加。

图 5 给出了 800°C 高温焙烧催化剂的 H₂-TPR

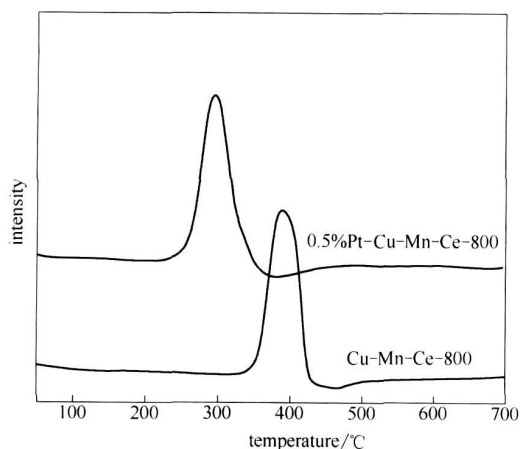


图 5 高温焙烧催化剂的 H₂-TPR 图

Fig. 5 H₂-TPR profiles of catalysts calcined at high temperature

图, 由图可知, 800°C 焙烧的样品的还原峰位置会向高温处偏移, Cu-Mn-Ce-800 催化剂在 388°C 左右才出现一个强还原峰, 添加少量 Pt 后, 0.5% Pt-Cu-Mn-Ce-800 在 296°C 就能还原, Pt 掺杂后可以明显减弱复合氧化物的烧结。

2.3 Raman 光谱表征

为进一步了解 Pt 掺杂对催化剂氧缺陷位的影响, 图 6 给出了催化剂的激光 Raman 光谱数据。从图中可以看出, 以上 4 种催化剂在 450~470 cm⁻¹ 及 570~620 cm⁻¹ 处都出现 Raman 振动峰, 450~470 cm⁻¹ 处 Raman 谱峰归属为具有面心立方结构的 CeO₂ 的 F_{2g} 拉曼活性模式对应的拉曼信号, 说明固溶体的晶体结构没有因掺杂贵金属 Pt 和焙烧温度的升高发生较大变化, 基本保持萤石构型, 这与 XRD 表征结果是一致的。而 580 cm⁻¹ 处的

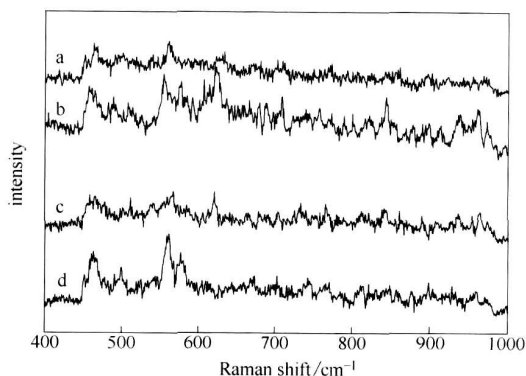


图 6 Cu-Mn-Ce 和 0.5%Pt-Cu-Mn-Ce 催化剂的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectra of Cu-Mn-Ce and 0.5%Pt-Cu-Mn-Ce catalysts

a-Cu-Mn-Ce-400; b-0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-400; c-Cu-Mn-Ce-800; d-0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-800

Raman 峰是固溶体中的氧缺陷位产生的^[20], 0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-400 和 0.5%Pt-Cu-Mn-Ce-800 催化剂在 580 cm^{-1} 处的 Raman 特征峰强度明显比未掺杂 Pt 的纯氧化物大, 说明 Pt 掺杂会导致催化剂中的氧缺陷位的增加。

2.4 活性表征

图 7 为掺杂了不同 Pt 含量的 Pt-Cu-Mn-Ce-400 催化剂对甲苯的催化燃烧性能。从图中可知, Pt 掺杂提高了 Cu-Mn-Ce 催化剂对甲苯的催化燃烧活性。当掺杂 Pt 的量达到 0.5% 时, 甲苯 100% 完全转化的温度可下降 30°C , 增加 Pt 含量到 1.0%, 可以继续增强催化剂的低温活性。由 TPR 结果可知, Pt 掺杂增强了催化剂表面氧的活性, 提高了催化剂的低温氧化能力。

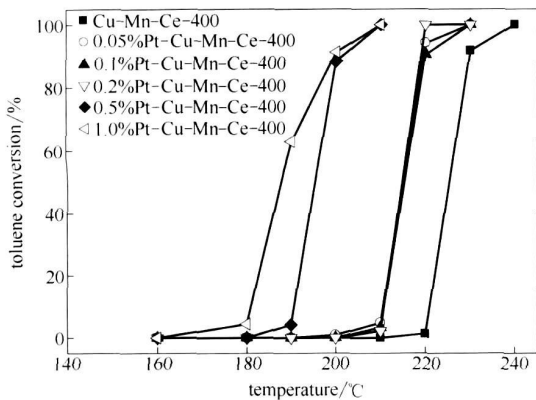


图 7 低温焙烧催化剂表面甲苯燃烧曲线

Fig. 7 Catalytic activities of catalysts calcined at low temperature toward toluene combustion
[toluene 0.5% (vol), WHSV = $50000\text{ ml}\cdot(\text{g cat})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]

2.5 催化剂的热稳定性测试

图 8 给出了经过高温焙烧催化剂的甲苯催化燃烧活性。从图中可知, 催化剂 800°C 焙烧后, 起燃温度和完全燃烧温度明显升高, Cu-Mn-Ce-800 催化剂在 292°C 才开始起燃 (转化率为 10% 的反应温度), 完全燃烧温度 (转化率大于 99% 的反应温度) 则要到 360°C 。掺杂少量贵金属 Pt 后, 0.5% Pt-Cu-Mn-Ce-800 在 255°C 就起燃, 300°C 就能够完全燃烧, 这说明掺杂少量 Pt 后, Cu-Mn-Ce 的高温热稳定性得到提高。

3 结论

Pt 掺杂会导致 Cu-Mn-Ce 晶相结构中出现较多的缺陷位, 使比表面积和表面氧数量增加, 增强

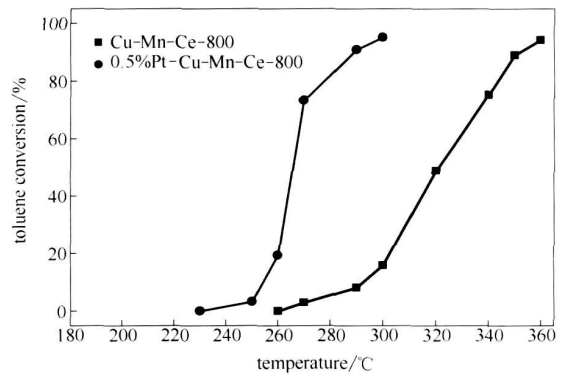


图 8 高温焙烧催化剂表面甲苯燃烧曲线

Fig. 8 Catalytic activities of catalysts calcined at high temperature toward toluene combustion
[toluene 0.5% (vol), WHSV = $50000\text{ ml}\cdot(\text{g cat})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]

了催化剂的氧化-还原能力, 并明显地提高了催化剂对甲苯的低温氧化活性。掺杂少量 Pt 后, Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂的活性和热稳定性同时得到较大提高。

References

- [1] Li W B, Zhuang M, Xiao T C, et al. MCM-41 supported Cu-Mn catalysts for catalytic oxidation of toluene at low temperatures [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 21568-21571
- [2] Yuan Shenzhong (袁慎忠), Xue Qunshan (薛群山), Zhang Yan (张燕), Liu Yi (刘毅), Chen Nan (陈楠), Xiao Yan (肖彦). Application of Ce-Zr mixed oxides in control of VOCs pollution [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2005, 23: 72
- [3] Takeguchi T, Aoyama S, Ueda J, Kikuchi R, Eguchi K. Catalytic combustion of volatile organic compounds on supported precious metal catalysts [J]. *Topics in Catal.*, 2003, 23: 159-162
- [4] Maldonado-Hodar F J, Moreno-castilla C, Perez-Cadenas A F. Catalytic combustion of toluene on platinum containing monolithic carbon aerogels [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004, 54 (4): 217-224
- [5] Tibiletti D, Meunier F C, Goguet A, Reid D, Burch R, Boaro M, Vicario M, Trovarelli A. An investigation of possible mechanisms for the water-shift reaction over a ZrO_2 -supported Pt catalyst [J]. *J. Catal.*, 2006, 244: 183
- [6] Bi Yushui (毕玉水), Lü Gongxuan (吕功煊). Latest researches in catalytic oxidation of CO at low temperature [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2003, 17 (4): 313-320
- [7] Wei Shimin, Du Fanglin, Zhang Zhikun. Latest researches in CO oxidation catalysts [J]. *Industrial Catalysis*, 2003, 11 (1): 31-36
- [8] Li W B, Chu W B, Zhuang M, Hua J. Catalytic oxidation of

- toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions [J]. *Catal. Today*, 2004, 93/94/95: 205-209
- [9] Zhang Xiaohong (张晓红), Hu Ruisheng (胡瑞生), Dai Yingying (戴莹莹). The synthesis of rare-earth hexaaluminate catalysts prepared by reverse microemulsion method and application in methane combustion [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2007, 21 (1): 75-78
- [10] Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, Machej T, Gurgul J, Socha R P, Podobinski J, Serwicka E M. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides [J]. *Catalysis Today*, 2007, 119 (1/2/3/4): 321-326
- [11] Zhang Yan (张燕), Lu Hanfeng (卢晗锋), Huang Haifeng (黄海凤), Liu Huayan (刘华彦), Chen Yinfei (陈银飞). Preparation of the high thermal stable Cu-Mn-O catalysts for VOCs catalytic combustion [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2008, 22 (6): 503-506
- [12] Luo J Y, Meng M, Yao J S, Li X G, Zha Y Q, Wang X, Zhang T Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides MO_x -CeO₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni Cu) for efficient CO and C₃H₈ total oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 87 (1/2): 92-103
- [13] Tang Xingfu, Chen Junli, Huang Xiumin, Xu Yide, Shen Wenjie. Pt/MnO_x-CeO₂ catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81 (1): 115-121
- [14] Lu Hanfeng (卢晗锋), Huang Haifeng (黄海凤), Liu Huayan (刘华彦), Chen Yinfei (陈银飞), Liu Huazhang (刘化章). Catalytic combustion performance of Au doping La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ perovskites [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, 59 (4): 892-897
- [15] Lu Hanfeng (卢晗锋). Preparation, characterization and catalytic activity of mixed oxides catalysts towards VOCs combustion [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2010
- [16] Gotz Vesper, Murtaza Ziauddin, Lanny D Schmidt. Ignition in alkane oxidation on noble-metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47: 219-228
- [17] Boaro M, Vicario M, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis; characterization of ceria-based, model three-way catalysts [J]. *Catal. Today*, 2003, 77 (4): 407-417
- [18] Zhu H Q, Qin Z F, Shan W J, Shen W J, Shen W J, Wang J G. Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature; a TPR study with H₂ and CO as reducing agents [J]. *J. Catal.*, 2004, 225 (2): 267-272
- [19] Qi Fu, Svetlana Kudriavtseva, Howard Saltsburg, Maria Flytzani Stephanopoulos. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93: 41-53
- [20] Miao Jianying, Cai Junxiu. *In situ* Raman spectroscopic research of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ solid solution [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, 20 (1): 25-28