

研究论文

## 沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂结构和性能的影响

卢晗锋, 黄金星, 周瑛, 朱秋莲, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 为了避免柠檬酸溶胶-凝胶法制备过程中环境问题, 采用共沉淀法制备了 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂, 以催化燃烧甲苯为模型反应, 考察了沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 催化结构和性能的影响。结果表明, 以 NaOH 作为沉淀剂催化剂效果最佳, 其次为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。采用 NaOH 作为沉淀剂, 氢氧化物前体在焙烧活化过程中更易使 Cu、Mn 离子进入  $\text{CeO}_2$  的立方结构, 形成具有缺陷结构的  $\text{CeO}_2$  固溶体, 从而提高了表面氧浓度和活性, 在燃烧反应中表现出更优异的催化特性。

**关键词:** 催化燃烧; VOCs; Cu-Mn-Ce 复合氧化物; 共沉淀; 催化剂; 氧化; 有机化合物

**DOI:** 10.11949/j.issn.0438-1157.20141930

中图分类号: TQ 032; O 643

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 06—2105—07

## Effect of precipitants on structure and performance of Cu-Mn-Ce mixed oxide catalysts

LU Hanfeng, HUANG Jinxing, ZHOU Ying, ZHU Qiulian, CHEN Yinfei

(Institute of Catalytic Reaction Engineering, School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

**Abstract:** Cu-Mn-Ce(CMC) ternary mixed oxides were prepared by the co-precipitation method with different precipitants, and evaluated in catalytic combustion of toluene. The catalyst prepared with NaOH (CMC-NaOH) exhibited the highest catalytic activity, followed by the catalyst prepared with  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . The precursors of hydroxide derived from NaOH had strong interaction, and Cu, Mn ions more easily entered the lattice of  $\text{CeO}_2$  fluorite structure to form  $\text{CeO}_2$  solid solution during calcination. As a result, the structure containing Cu-Mn mixed oxides and  $\text{CeO}_2$  solid solution enhanced the mobility of active oxygen owing to abundant defective sites on the surface, which benefited catalytic combustion of toluene.

**Key words:** catalytic combustion; VOCs; Cu-Mn-Ce oxide; co-precipitation; catalyst; oxidation; organic compounds

### 引 言

可挥发性有机废气 (VOCs) 是造成大气“雾霾”的主要原因之一, 引起了社会的高度重视。催化燃烧是一种高效、节能和环境友好的 VOCs 治理

技术<sup>[1-3]</sup>, 它通过高活性催化剂, 在低温下即可把复杂有机废气转化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 催化燃烧的核心关键是催化剂的活性和稳定性<sup>[4-7]</sup>。在前期研究中发现 Cu-Mn-Ce 三元复合氧化物催化剂对各类有机分子 (包括芳烃、烷烃和含氧有机物等) 都具有非常优

2014-12-29 收到初稿, 2015-03-03 收到修改稿。

联系人: 陈银飞。第一作者: 卢晗锋 (1977—), 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21107096); 浙江省自然科学基金项目 (LY14E080008); 浙江省重大科技专项 (2013C03021)。

Received date: 2014-12-29.

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

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21107096) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY14E080008).

异的催化活性,尤其是对含氧类有机废气的催化性能比贵金属 Pd 催化剂更具优势<sup>[8-10]</sup>,是一种有工业应用潜力的稀土复合氧化物燃烧催化剂。但目前复合金属氧化物催化剂普遍采用柠檬酸溶胶-凝胶法(citrate sol-gel method)制备<sup>[11-13]</sup>,这种制备技术以硝酸盐为前体,在柠檬酸络合下,对金属离子进行溶胶和凝胶,虽然可得到高分散和高活性的纳米催化剂粒子,但整个制备流程易造成柠檬酸在硝酸盐作用下燃烧爆炸,而且释放出大量酸性 NO<sub>x</sub> 气体,造成设备腐蚀和空气污染。因此需要对现有催化剂制备体系进行较为系统的改进,采用更为环保的催化剂制备流程。

共沉淀法是金属氧化物制备中常用的技术之一<sup>[14-16]</sup>。利用沉淀法,可将金属硝酸盐转变为沉淀化合物,从而避免了硝酸盐直接分解氧化造成的爆炸和污染。本文选择了氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和草酸钾(K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)为共沉淀剂,研究了这些沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂结构和性能的影响,并与柠檬酸溶胶-凝胶法进行比较,分析和讨论了 Cu-Mn-Ce 催化剂的活性相结构,提出了可行的共沉淀 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂的制备路线。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

称取一定量 Cu、Mn 和 Ce 硝酸盐(Cu/Mn/Ce=1/2/4)溶解在去离子水中,配制成溶液浓度为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> 待用。取氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和草酸钾(K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)溶解于去离子水,配制成 1.0 mol·L<sup>-1</sup>。缓慢滴加沉淀剂溶液到硝酸盐溶液中,直到无沉淀产物生成。过滤,打浆洗涤 3 次,在 110℃ 干燥 10 h,然后在 500℃ 下焙烧 3h,催化剂标记为 CMC-NH<sub>4</sub>OH、CMC-NaOH、CMC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

柠檬酸溶胶-凝胶法制备催化剂作为对比样,称取一定比例的金属硝酸盐,加入与金属离子等物质的量的柠檬酸配成一定浓度的混合溶液,然后搅拌水浴,直到溶液变为黏稠的凝胶,凝胶在 110℃ 干燥 10 h,然后 500℃ 下焙烧 3 h,催化剂标记为 CMC-CA。

### 1.2 催化剂表征

XRD 表征在荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Ni 滤波, CuK<sub>α</sub> 辐射源)上测定, Cu 靶,最大功率 2.2 kW,管电压 60 kV,管电流 55

mA,扫描范围 2θ 为 10°~80°,步长为 0.02 (°)·s<sup>-1</sup>;采用 Scherrer 公式计算其晶粒平均尺寸

$$d = \frac{0.89\lambda}{B(2\theta)\cos\theta}$$

式中, B(2θ) 为特征 XRD 衍射峰的半峰宽(弧度); λ 为 X 射线的波长(0.1542 nm)。

立方晶系晶胞参数计算如下

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin\theta}$$

催化剂的织构性质(比表面积、孔体积和吸附-脱附等温线)的测定采用低温(-196℃)氮气吸附法,在 Micromeritics ASAP2020 型吸附仪上进行;吸附测定前,样品先在 250℃ 脱气预处理 2~4 h。样品比表面积采用 BET 法计算。

H<sub>2</sub>-TPR 实验在衢州泛泰 FINESORB-3010E 型化学吸附仪上进行。催化剂装量为 0.2 g, CuO 作为标样。首先在 Ar 气氛下 200℃ 预处理 1 h,冷却至 100℃,然后通入 5% H<sub>2</sub>/Ar 的还原气,催化剂在 100℃ 下吹扫 20 min,再以 10℃·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 750℃,最后通过 Ar 气吹扫降温,其中载气流速均为 30 ml·min<sup>-1</sup>。热导检测器(TCD)检测, TCD 池温为 60℃, TCD 电流为 60 mA。

TG 分析仪(德国 Netzsch STA 409PC)对催化剂前体进行热重测试。取 10 mg 样品,反应气为空气,总流速 50 ml·min<sup>-1</sup>,程序升温从 25℃ 到 750℃,升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>。XPS 在 Kratos AXIS Ultra DLD 光电子能谱上测试,污染碳校准。样品的微观形貌 TEM 在透射电子显微镜(JEOLJEM-200CX, 160 kV)上测定。

### 1.3 催化燃烧性能测试

催化剂活性测试在常压连续流动气固反应装置上进行,石英反应管内径为 10 mm,催化剂用量 0.5 g,空速为 20000 ml·(g cat)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。甲苯气体发生器置于冰水浴中以保证为 0℃ 有机物蒸气压,和稀释气混合后出口甲苯浓度控制在 5.0 g·m<sup>-3</sup>。反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱仪六通阀直接进样在线分析。FID 检测器,监控出口有机物浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉淀剂对 CMC 催化剂结构的影响

图 1 给出了不同沉淀剂制备的 CMC 催化剂 XRD 谱图。从图中可发现主晶相均为立方相的 CeO<sub>2</sub>(PDF 34-0394)。NaOH 和 NH<sub>4</sub>OH 制备的催

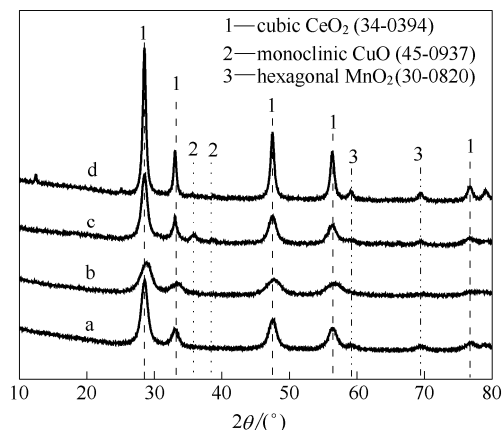


图 1 不同沉淀剂制备 CMC 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of CMC catalysts

a—MC-NH<sub>4</sub>OH; b—CMC-NaOH; c—CMC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; d—CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

化剂没有出现其他金属氧化物晶相，而碳酸和草酸盐沉淀制备的 CMC 催化剂则出现了明显的其他金属氧化物晶相，其中 CMC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 则出现了微弱的 CuO 晶相 (PDF 45-0937)，CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 出现了 MnO<sub>2</sub> 晶相 (PDF 30-0820)，这表明采用这两种沉淀剂 Cu 和 Mn 离子均在催化剂表面富集。另外，从 CeO<sub>2</sub> 衍射峰强度看，CMC-NaOH 样品的衍射峰强度很弱，CeO<sub>2</sub> 的结晶度低。相反，CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品具有很强的 CeO<sub>2</sub> 衍射峰强度，CeO<sub>2</sub> 晶体结构非常完善。这一现象表明 CMC-NaOH 样品中 Cu 和 Mn 离子可能进入了 CeO<sub>2</sub> 晶格而发生“同晶取代”，造成了 CeO<sub>2</sub> 结晶度下降。

为进一步验证 Cu、Mn 离子的“同晶取代”效应，分析了 CeO<sub>2</sub> 的晶胞参数变化 (表 1)，从表中可以明显发现 CMC-NaOH 样品晶胞参数缩小，相比较于纯 CeO<sub>2</sub> 为 0.54109 nm，其数值只有 0.5364 nm，表明 Cu、Mn 离子确实进入了 CeO<sub>2</sub> 晶格，因为 Cu、Mn 离子的半径均小于 Ce 离子 (Ce<sup>4+</sup>: 0.092 nm; Cu<sup>2+</sup>: 0.072 nm; Mn<sup>2+</sup>: 0.080 nm)，当发生同晶取代后，CeO<sub>2</sub> 晶胞参数会相应减少。相反，

表 1 不同方法制备的 CMC 催化剂结构性质

Table 1 Textural properties of samples used different precipitant

Sample	2θ (111) / (°)	Lattice constant/nm	Crystallite size/nm	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	Color
CMC-NH <sub>4</sub> OH	28.596	0.5402	10.4	42	yellow
CMC-NaOH	28.805	0.5364	8.40	52	brown
CMC-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28.554	0.5410	10.8	21	black
CMC-K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28.529	0.5415	16.5	18	yellow
CMC-CA	28.741	0.5376	6.80	45	brown

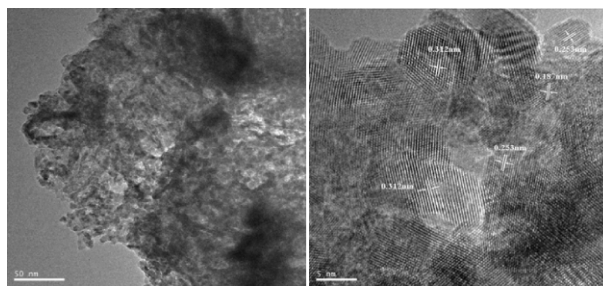


图 2 CMC-NaOH 催化剂 TEM 图

Fig.2 TEM images of CMC-NaOH catalyst

CMC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 CeO<sub>2</sub> 晶胞参数并没有出现下降，表明 Cu、Mn 离子难以进入 CeO<sub>2</sub> 晶格。另外，对 CMC-NaOH 进行了高分辨电镜表征 (HRTEM，图 2)，发现除有 CeO<sub>2</sub> 晶格外，催化剂表面同样存在 Cu-Mn 混合的尖晶石结构，说明 Cu 和 Mn 离子并没有完全进入 CeO<sub>2</sub> 晶格，部分 Cu-Mn 在表面形成了混合晶相结构。

沉淀剂不仅造成 CMC 催化剂结构变化，而且也使催化剂样品颜色和外观形态发生了变化。CMC-NaOH 为黑褐色，样品具有结块现象；而 CMC-NH<sub>4</sub>OH 为浅黄色，样品也有结块现象，颗粒度较大；CMC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 则完全变为纯黑色，并且样品颗粒较小，可能由于超细 CuO 晶粒存在造成黑色 (CuO 颗粒为纯黑色)<sup>[12]</sup>；CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 则变化为土黄色，表观颗粒非常小。

## 2.2 沉淀剂对 CMC 催化剂物理化学特性的影响

图 3 为不同沉淀剂制备的 CMC 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线，CMC-NH<sub>4</sub>OH 样品还原峰面积最小，其他样品都在 150~300℃ 之间出现一个大还原峰。从还原温度看，CMC-NaOH 样品还原温度最低，起始还原温度在 150℃ 左右。而 CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 起始还

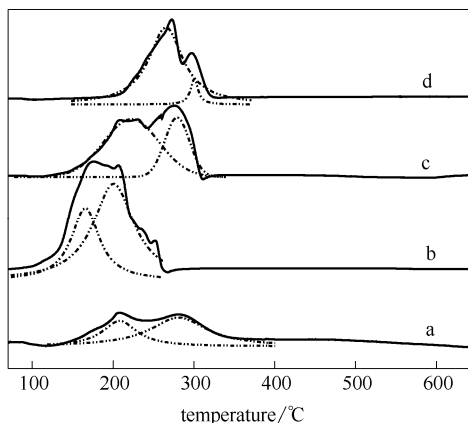


图 3 不同沉淀剂制备 CMC 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of CMC catalysts

a—CMC-NH<sub>4</sub>OH; b—CMC-NaOH; c—CMC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; d—CMC-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

原温度最高达到 230℃。相比于纯 CeO<sub>2</sub> 还原温度(大约在 500℃) [15], Cu、Mn 离子的引入都使还原温度明显下降。文献认为 Cu 离子掺杂 CeO<sub>2</sub> 时, H<sub>2</sub> 会首先在 CuO 上活化, 并发生“氢溢流”现象, 使周边铈基复合氧化物快速还原 [17-19]。而 CMC-NH<sub>4</sub>OH 样品可能是由于 Cu<sup>2+</sup> 无法完全沉淀, 复合氧化物中 CuO 的缺失, 导致了还原温度向高温移动。图 4 给出了不同沉淀剂制备催化剂 O<sub>1s</sub> 的结合能变化, 从图中可知, 采用 NaOH 作为沉淀剂, 氧的结合能向高位移动, 并且表面氧和吸附氧的比例明显增加, 说明氧的活动性得到有效增强。

结合 XRD、XPS 和 H<sub>2</sub>-TPR 可知, Cu、Mn 离子进入 CeO<sub>2</sub> 晶格形成铈基固溶体结构可以更有效

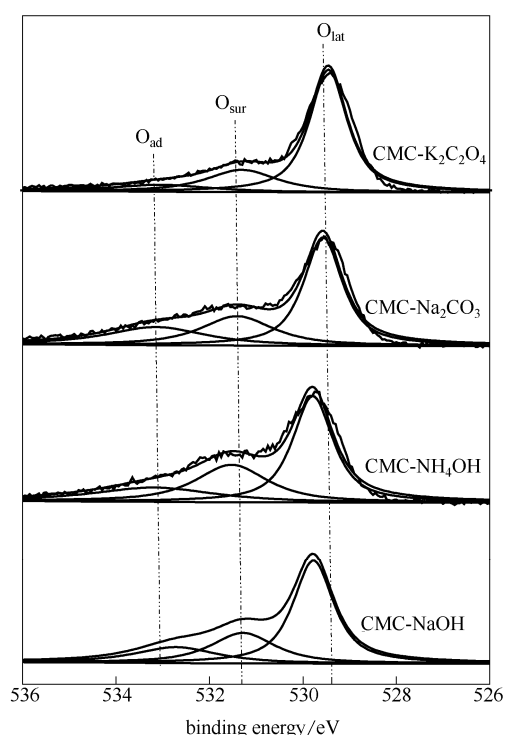


图 4 不同沉淀剂制备 CMC 催化剂 O<sub>1s</sub> 的 XPS 谱图  
Fig.4 O<sub>1s</sub> XPS spectra of CMC catalysts

地促进样品氧化-还原性, 而这种促进作用是由于“同晶取代”效应导致铈基氧化物产生更多的晶格缺陷位, 从而提高活性氧(包括表面氧和晶格氧)传递速率。从表 2 耗氢量计算可知, CMC-NaOH 样品耗氢最多, 还原度可以达到 25%, 这表明离子“同晶取代”的掺杂效应同样会使活性氧数量进一步增加。而 Cu 离子的缺失和完善的 CeO<sub>2</sub> 晶相都会抑制催化剂活性氧的性能。

### 2.3 沉淀剂对催化剂活性影响

图 5 给出了不同沉淀剂制备的 CMC 样品催化燃烧甲苯的起燃曲线, 以氢氧化钠作为沉淀剂效果最佳, 并且完全与柠檬酸溶胶-凝胶法合成的催化剂活性相同。其次为氨水、碳酸钠沉淀的催化剂, 草酸钾制备的催化剂则表现最差。另外, 氢氧化钠和氨水制备的 CMC 催化剂均具有高的起燃速率, 而碳酸钠和草酸钾制备的 CMC 则表现出缓慢的氧化速率, 其起燃曲线和纯 CeO<sub>2</sub> 催化剂相似, 在高温下才能完全燃烧 [10]。CMC-NaOH 催化剂在 240℃ 下经过 30 h 的连续反应, 没有发现活性下降趋势, 表明催化剂具有良好的稳定性。

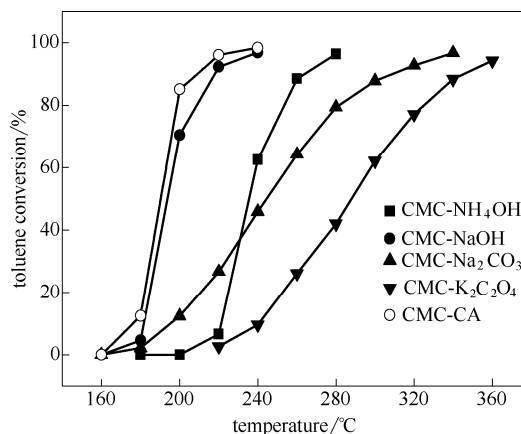


图 5 不同沉淀剂制备 CMC 催化剂催化燃烧甲苯性能  
Fig.5 Toluene combustion over CMC

表 2 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果

Table 2 H<sub>2</sub>-TPR of catalysts

Sample	Temperature of peak and H <sub>2</sub> consumption (H <sub>2</sub> -TPR)				Total H <sub>2</sub> consumption /mmol • g <sup>-1</sup>	Reduction degree (χ) CMC-O <sub>2-x</sub>
	Peak 1		Peak 2			
	T/°C	n(H <sub>2</sub> )/mmol • g <sup>-1</sup>	T/°C	n(H <sub>2</sub> )/mmol • g <sup>-1</sup>		
CMC-NH <sub>4</sub> OH	207.9	0.422	280.8	0.9320	1.354	0.185
CMC-NaOH	165.6	1.144	194.9	2.5476	3.692	0.506
CMC-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	222.5	2.014	279.1	0.9050	2.919	0.399
CMC-K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	265.3	1.689	300.3	0.4869	2.176	0.298
CMC-CA	180.6	2.079	222.3	0.6323	2.712	0.371

图 6 显示了各催化剂催化燃烧甲苯  $T_{50}$  与  $H_2$ -TPR 第 1 个还原峰温度之间的关系。两者存在很好的相关性, 还原温度越低, 则催化剂活性越高。这充分表明 Cu、Mn 在  $CeO_2$  晶相中以“同晶取代”掺杂形成铈基固溶体形式的催化剂更有利于催化燃烧反应在低温下进行。而 NaOH 沉淀的方法可以更加有效地使 Cu 和 Mn 离子与 Ce 形成化学键, 提高催化剂催化性能。

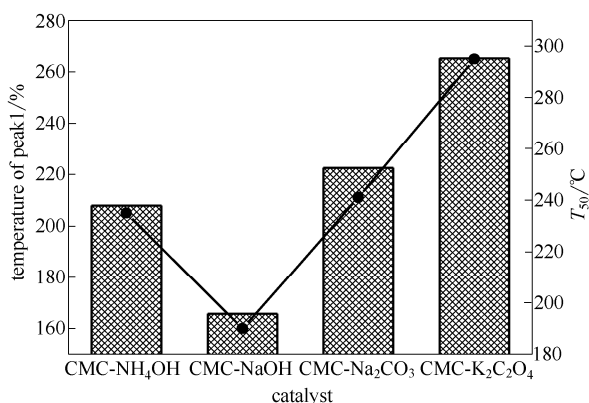


图 6 CMC 催化剂  $T_{50}$  和  $H_2$ -TPR 还原温度关系

Fig.6 Relationship of  $T_{50}$  and  $H_2$ -TPR reduction temperature over CMC

## 2.4 催化剂 CMC 活性结构的沉淀形成机理讨论

表 3 列出了不同沉淀物的  $K_{SP}$  和分解温度, 3 种金属碳酸盐和草酸盐最先开始沉淀的都是  $Ce^{3+}$ ,  $Ce_2(CO_3)_3$  和  $Ce_2(C_2O_4)_3$  的  $K_{SP}$  分别只有  $5.2 \times 10^{-30}$  和  $3.2 \times 10^{-26}$ ,  $Ce_2(C_2O_4)_3$  沉淀完全, Cu、Mn 离子的沉淀才会出现。而氢氧化物的溶度积差距则相对较小, 其中  $Cu(OH)_2$  和  $Ce(OH)_3$  沉淀几乎同时出现,

表 3 Cu、Mn 和 Ce 沉淀物的  $K_{SP}$  和热分解温度

Table 3  $K_{SP}$  and thermal decomposition temperature of Cu, Mn and Ce precipitate

Sample	$K_{SP}$	Decomposition temperature/°C
$Cu(OH)_2$	$2.2 \times 10^{-20}$	100—150
$Mn(OH)_2$	$4.0 \times 10^{-14}$	150—200
$Ce(OH)_3$	$1.6 \times 10^{-20}$	150—200
$CuCO_3$	$1.4 \times 10^{-10}$	310—330
$MnCO_3$	$1.8 \times 10^{-11}$	360—380
$Ce_2(CO_3)_3$	$5.2 \times 10^{-30}$	350—370
$CuC_2O_4$	$2.3 \times 10^{-8}$	270—290
$Mn C_2O_4$	$1.1 \times 10^{-15}$	260—280
$Ce_2(C_2O_4)_3$	$3.2 \times 10^{-26}$	360—380
$Cu(NO_3)_2$	—	250—280
$Mn(NO_3)_2$	—	230—270
$Ce(NO_3)_3$	—	300—320

表 4 催化剂样品表面元素分布表征

Table 4 Surface elemental distribution of samples

Sample	Content/% (mass)			Cu/Mn/Ce (atom ratio)
	Cu	Mn	Ce	
CMC-NH <sub>4</sub> OH	1.24	3.080	80.01	1.0/2.8/29
CMC-NaOH	13.30	13.41	67.45	1.0/1.2/2.4
CMC-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9.480	16.79	66.44	1.0/2.0/3.2
CMC- K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10.68	12.86	64.81	1.0/1.4/2.8

Note: All data from XRF.

不过在采用氨水沉淀时, 会发现 Cu 离子无法完全沉淀, 因为生成了较多的铜氨配合物, 无法沉淀。这在表 4 催化剂表面元素分析可以发现, 采用氨水沉淀的样品, 其 Cu 表面含量只占 1.24% (质量), 就可以很好地证明 Cu 离子的流失。而采用碳酸和草酸沉淀, 其表面离子比例较为接近, 因此离子沉淀较为完全。

根据各离子的  $K_{SP}$  数据 (表 3), 采用  $K_2C_2O_4$  作为沉淀剂时, Ce 离子首先发生沉淀, 然后是 Mn 和 Cu 离子。但草酸金属盐的沉淀物没有氢键作用, 因此颗粒之间没有发生相互作用, 催化剂前体混合不均匀, 出现各自金属盐沉淀的聚集。从 TG 和 DTG 曲线 (图 7) 可见, 在干燥和焙烧过程中, 草酸铜和草酸锰的分解温度在  $300^\circ C$  以下, 而草酸铈分解温度在  $350^\circ C$  以上。因此 Cu、Mn 草酸盐先发生分解形成 Cu-Mn 氧化物, 而硝酸铈再发生分解, 则很难与 Cu-Mn 发生作用, 其 Cu 和 Mn 离子也不能进入  $CeO_2$  晶格, 无法在  $CeO_2$  晶相中创造氧传输的缺陷位。因此  $CeO_2$  立方结构结晶度非常完善, 晶胞常数也没有发生较大的减少。

但相比草酸钾, 以碳酸钠作为沉淀剂, 得到的催化剂活性要比草酸钾作为沉淀剂的好。按照催化剂前体沉淀规律, Ce 离子最先沉淀, 碳酸盐之间也不存在氢键的作用。从分解温度看, 发现碳酸铈和碳酸铜等氧化物比较接近, 都在  $300^\circ C$  发生分解。因此在碳酸盐焙烧分解过程中, 部分碳酸铈、碳酸锰和碳酸铜会同步分解, 从而造成少量 Cu 和 Mn 离子会进入氧化铈晶格, 形成具有缺陷结构的铈基固溶体, 氧化铈结晶度下降。从而相比草酸沉淀, 碳酸盐作为沉淀剂活性比草酸盐更加优异。

根据前面的表征和沉淀离子的特性, 总结了如下的催化剂活性结构的形成过程。采用氢氧化钠作为沉淀剂, Ce 和 Cu 离子首先生成氢氧化物沉淀, 氢氧化物沉淀之间有氢键作用, 因此可以形成较为均匀的混合氢氧化物, 其次 Mn 离子生成氢氧化物

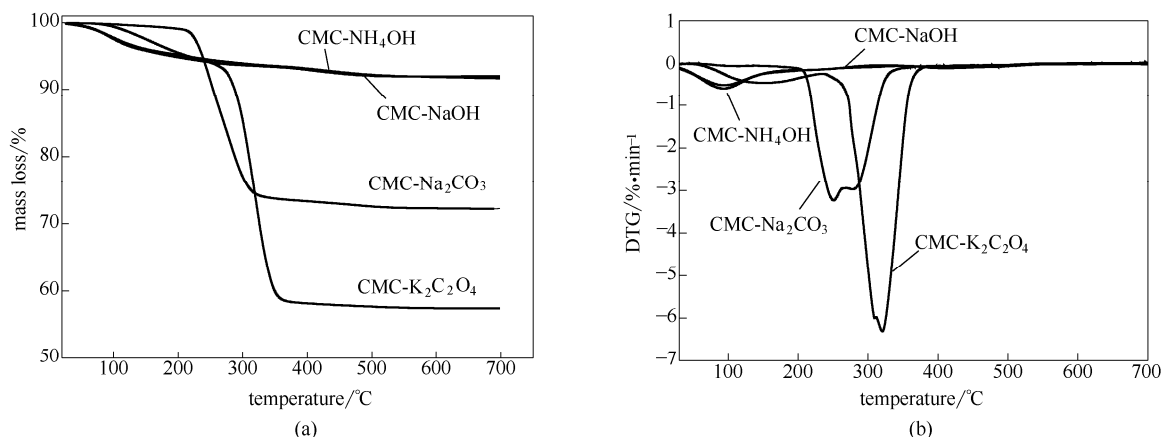


图 7 不同沉淀物催化剂前体的 TG 和 DTG 谱图

Fig. 7 TG and DTG curves of catalyst precursor used different precipitate

发生沉淀。搅拌洗涤过程中 Cu、Mn 和 Ce 氢氧化物羟基的氢键作用 (Ce...OH...HO...Cu/Mn), 氢氧化物同样可以和其他氧化物形成共混。在干燥焙烧过程中, 氢氧化物逐渐脱水形成氧化物, 从而在不同离子之间可以通过氧桥 (Ce—O—Cu/Mn) 形成有化学键作用的混合氧化物。因此从 XRD 表征中, 可以明显发现 CMC-NaOH 样品 CeO<sub>2</sub> 立方相结晶度下降, 并且晶格常数减小, 这证实了 Cu、Mn 进入了 CeO<sub>2</sub> 晶格, 并发生“同晶取代”, 形成了铈基固溶体结构。由于 CeO<sub>2</sub> 晶格中对异质离子溶解度有限, 一些过量的 Cu 和 Mn 离子则以氧化物的形式分散在 CeO<sub>2</sub> 表面, 并形成 Cu-Mn-O 尖晶石结构的复合氧化物。

### 3 结 论

考察了不同沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 催化剂结构和催化性能的影响, 发现采用 NaOH 作为沉淀剂, 可以形成铈基固溶体和 Cu-Mn-O 尖晶石复合氧化物的混合高活性结构, 通过比较 NaOH 共沉淀法和柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 Cu-Mn-Ce 催化剂性能, 发现两种方法均可以得到高活性结构相。因此采用 NaOH 作为沉淀剂在工业 Cu-Mn-Ce 催化剂上是可行的。

### References

- [1] Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality [J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114** (20): 10292-10368.
- [2] Li H, Lu G, Dai Q, Wang Y, Guo Y, Guo Y. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO(2) microspheres [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **102** (3/4): 475-483.
- [3] Parmar G R, Rao N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, **39** (1): 41-78.
- [4] 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<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, **59** (4): 892-897.
- [5] Zhou Ying (周瑛), Lu Hanfeng (卢晗锋), Liu Can (刘灿), Chen Yinfei (陈银飞). Activity and thermal stability of LaMnO<sub>3</sub> monolithic catalysts for catalytic combustion of toluene [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62** (7): 1885-1891.
- [6] de Rivas B, Sampedro C, Garcia-Real M, Lopez-Fonseca R, Gutierrez-Ortiz J I. Promoted activity of sulphated Ce/Zr mixed oxides for chlorinated VOC oxidative abatement [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2013, **129**: 225-235.
- [7] Wang X Y, Ran L, Dai Y, Lu Y J, Dai Q G. Removal of Cl adsorbed on Mn-Ce-La solid solution catalysts during CVOC combustion [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **426**: 324-332.
- [8] Yu Hongmin (余鸿敏), Lu Hanfeng (卢晗锋), Chen Yinfei (陈银飞). Influence of doped Pt on catalytic combustion performance of Cu-Mn-Ce oxide catalysts [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62** (4): 947-952.
- [9] Lu H F, Zhou Y, Han W F, Huang H F, Chen Y F. High thermal stability of ceria-based mixed oxide catalysts supported on ZrO<sub>2</sub> for toluene combustion [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3** (6): 1480-1484.
- [10] Lu H F, Zhou Y, Huang H F, Zhang B, Chen Y F. In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, **29** (9): 855-860.
- [11] He F L, Meng X X, Shen X Q, Xiang J, Wang P. Catalytic soot combustion of alpha-Fe/Ce-K-O nanocomposites via citrate-gel route [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **61** (3): 551-557.
- [12] Marban G, Fuertes A B. Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, **57** (1): 43-53.
- [13] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, Wang X Y, Pu Z Y. Identification of

- CuO species in high surface area CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts and their catalytic activities for CO oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111** (34): 12686-12692.
- [14] Li P, He C, Cheng J, Ma C Y, Dou B J, Hao Z P. Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co(3)AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: effects of preparation methods [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **101** (3/4): 570-579.
- [15] Venkataswamy P, Rao K N, Jampaiah D, Reddy B M. Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, **162**: 122-132.
- [16] Cristiani C, Dotelli G, Mariani M, Pelosato R, Zampori L. Synthesis of nanostructured perovskite powders via simple carbonate co-precipitation [J]. *Chemical Papers*, 2013, **67** (5): 526-531.
- [17] Gurbani A, Ayastuy J L, Gonzalez-Marcos M P, Gutierrez-Ortiz M A. CuO-CeO(2) catalysts synthesized by various methods: comparative study of redox properties [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35** (20): 11582-11590.
- [18] Fu M, Yue X, Ye D, Ouyang J, Huang B, Wu J, Liang H. Soot oxidation via CuO doped CeO(2) catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2010, **153** (3/4): 125-132.
- [19] Guo X, Jia H, Fan Q, Li W, Liu W. Preparation and three-way catalytic performance of Cu-Ce-Zr-O mixed oxide catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30** (2): 124-130.