[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201506171

www.whxb.pku.edu.cn

纳米氧化锰负载钛基电催化膜制备及其苯甲醇催化氧化性能

田文杰^{1,2} 王虹^{1,2} 尹振^{1,3,*} 杨映^{1,2} 李建新^{1,2,*}¹天津工业大学, 分离膜与膜过程省部共建国家重点实验室, 天津 300387; ²天津工业大学 材料科学与工程
学院, 天津 300387; ³天津工业大学, 环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要: 利用乳液法制备出 MnO_x 纳米颗粒, 将其负载于微孔管式钛膜制得 MnO_x 负载钛基电催化膜(MnO_x/Ti)。运用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安法(CV)和计时电流法(CA)等表征方法系统考察了不同焙烧温度下 MnO_x 晶型结构、 MnO_x/Ti 催化膜电化学性能以及催化氧化苯甲醇的变化规律。结果表明: 随着焙烧温度的升高, MnO_x 的晶型由初始的Birnessite- MnO_2 逐渐转变为 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$, 再由 Mn_3O_4 最终转变为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。所得 MnO_x/Ti 膜中, $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶粒尺寸小于30 nm, 结晶度较高, 颗粒分布均匀。同时, 由于其含有不饱和配位的锰原子和氧空位以及和基体Ti之间存在键合作用, 表现出优异的电化学性能和催化性能。以450 °C焙烧所得的 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 为阳极构建电催化膜反应器催化氧化苯甲醇。在反应温度为25 °C, 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲醇水溶液, 电流密度为2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 停留时间为15 min的条件下, 膜反应器苯甲醇转化率达64%, 苯甲醛选择性为79%。

关键词: 多孔钛膜; 电催化膜反应器; 锰氧化物; 苯甲醇; 催化氧化

中图分类号: O643; O646; TQO53

Preparation of Nano-Manganite Loaded Titanium Electrocatalytic Membrane for the Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol

TIAN Wen-Jie^{1,2} WANG Hong^{1,2} YIN Zhen^{1,3,*} YANG Ying^{1,2} LI Jian-Xin^{1,2,*}¹State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China; ²School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China; ³School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China)

Abstract: MnO_x nanoparticles obtained by the emulsion method were loaded on a microporous tubular titanium membrane to prepare a functional MnO_x/Ti electrocatalytic membrane. The effects of calcination temperature on the crystal structure of MnO_x as well as the electrochemical properties and catalytic performance to oxidize benzyl alcohol of MnO_x/Ti membrane were systematically investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and other characterization methods. The results indicated that the crystal structure of MnO_x was gradually transformed from Birnessite- MnO_2 to $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$, and finally to $\alpha\text{-MnO}_2$ from Mn_3O_4 with increasing calcination temperature. The $\alpha\text{-MnO}_2$ particles in the MnO_x/Ti electrocatalytic membrane showed high crystallinity and uniform particle size (less than 30 nm). The superior electrochemical properties and catalytic performance of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ membrane obtained at a calcination temperature of 450 °C could be attributed to the binding effects between unsaturated coordination atoms of Mn and oxygen

Received: January 20, 2015; Revised: June 15, 2015; Published on Web: June 17, 2015.

*Corresponding authors. YIN Zhen, Email: yinzhz@tjpu.edu.cn. LI Jian-Xin, Email: jxli@tjpu.edu.cn. Tel: +86-22-83955798.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21206119, 21303119) and Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (IRT13084).

国家自然科学基金(21206119, 21303119)和长江学者和创新团队发展计划(IRT13084)项目资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

vacancies with the Ti substrate. The α - MnO_2 /Ti membrane obtained at 450 °C was used as the anode to assemble an electrocatalytic membrane reactor to oxidize benzyl alcohol. 64% conversion of benzyl alcohol and 79% selectivity to benzaldehyde was achieved under the operating conditions: reaction temperature 25 °C, aqueous benzyl alcohol solution of 50 mmol L⁻¹, current density 2 mA·cm⁻², and residence time 15 min.

Key Words: Porous titanium membrane; Electrocatalytic membrane reactor; Manganite; Benzyl alcohol; Catalytic oxidation

1 引言

探索环境友好且具有经济价值的烃类化合物选择性氧化体系是当前有机合成工业以及催化领域的重点研究方向之一,其中醇类的选择性氧化因其工业应用广泛而备受关注.¹ 苯甲醇催化氧化是醇类选择性氧化的典型反应,目前的催化剂体系研究主要集中于负载型纳米贵金属、² 杂多酸、³ 过渡金属氧化物⁴等. 纳米贵金属虽具有较高的催化活性,但存在成本高、易流失、分离回收困难等问题.⁵ 杂多酸催化剂的化学性质同时具有酸性和氧化性,兼具有“液相”的特质,虽具有优良的催化性能,但存在比表面积小、利用率较低、产物难以从反应体系中分离等问题.⁶ 而过渡金属氧化物因其热稳定性好、抗中毒性能优异、易产生氧空位、选择氧化反应选择性高且成本较低等诸多优点在多相催化氧化反应中成为研究重点.^{7,8} 作为典型的过渡金属氧化物,锰氧化物具有储量丰富、价格低廉、环境友好、多变的晶体类型、多种微观隧道结构以及可变的价态等优势,⁹ 被越来越多地应用于催化氧化. Su等¹⁰对比了 α - MnO_2 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 V_2O_5 、 CuO 、 Co_2O_3 、 NiO 、 Fe_2O_3 等催化剂选择性氧化苯甲醇制备苯甲醛的催化效果,结果表明, α - MnO_2 的催化活性较高,苯甲醇的转化率为37.7%,选择性为98.6%. 锰氧化物虽然具有较好的催化性能,但是由于反应条件比较苛刻,需要添加大量氧化剂等诸多问题而限制其应用.

本研究小组¹¹⁻¹⁴曾报道构建具有催化-强化传质一体化协同作用的电催化膜反应器,用于电催化氧化正丙醇、四氟丙醇和葡萄糖等低碳链醇类物质. 这种反应器以负载纳米 MnO_2 的导电微孔钛膜(MnO_x/Ti)为阳极,不锈钢网为阴极,外接蠕动泵提供恒定负压. 通过优化反应参数,丙醇转化率可达99%,丙醇的选择性为80%;^{11,12} 四氟丙醇的转化率达92%,四氟丙酸钠的选择性大于99%;¹³ 葡萄糖的转化率高达99%,葡萄糖及葡萄糖二酸的选择性达到99%.¹⁴ 其

膜反应器的高效性关键在于两个方面:一方面通过电解产生水产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基引发锰的价态发生连续变化,即电子的转移与锰的价态变化相互结合进而实现催化氧化的目的. 另一方面通过膜反应器强化传质促进产物在膜电极表面传递与及时分离,从而提高膜电极的催化效能.¹⁵ 然而, MnO_x/Ti 催化膜制备过程采用的是硝酸锰热分解法,制备过程中存在氮氧化物的释放会造成环境污染.

本文利用乳液法制备出 MnO_x 纳米颗粒,将其负载于微孔管式钛膜制得 MnO_x 负载钛基电催化膜(MnO_x/Ti),系统考察了不同的焙烧温度下 MnO_x 晶型结构、催化膜的形貌、化学组成、电化学性能以及催化氧化苯甲醇的变化规律.

2 实验部分

2.1 实验材料及仪器

材料:油酸、 KMnO_4 、苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸、无水乙醇均为分析纯,天津光复化学试剂;微孔钛膜,上海一鸣过滤有限公司.

仪器:可调式直流稳压电源(M8811,南京美尔诺电子有限公司);蠕动泵(BT100L,保定雷弗流体科技有限公司);真空管式烧结炉(XMT-S9000,天津中环实验电炉有限公司);高速离心机(TG-20,长沙英泰仪器有限公司);压汞仪(US61M/IV-9500,北京中西科技);气相色谱仪(Agilent GC-7890,色谱柱DB-FFAP: 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ,美国);X射线衍射仪(Bruker AXS D8, $\text{Cu K}\alpha$ λ = 0.15406 nm,德国);场发射扫描电子显微镜(Hitach S-4800,日本);电化学工作站(Zahner-Zennium,德国);X射线光电子能谱仪(Thermofisher K-Alpha,英国).

2.2 MnO_x 和 MnO_x/Ti 电催化膜的制备

10 mL油酸与10 mL无水乙醇混合均匀后,将10 mL浓度为0.2 mol·L⁻¹的 KMnO_4 溶液逐滴缓慢滴加到混合溶液中,形成黑色乳液. 乳液以9000 r·min⁻¹的速率离心10 min,得到 MnO_x (25 °C). 产物置于管

式炉中, 空气气氛下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率分别加热至250、350、450 $^{\circ}\text{C}$, 保温3 h, 自然冷却至室温.

原始钛膜的预处理采用80 $^{\circ}\text{C}$ NaOH碱洗15 min, 20%草酸溶液超声浸泡1 h, 蒸馏水洗涤、晾干后浸渍于上述 MnO_x 乳液1 h, 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 得到 MnO_x/Ti (25 $^{\circ}\text{C}$). 将其置于管式炉中, 空气气氛下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率分别加热至250、350、450 $^{\circ}\text{C}$, 保温3 h, 自然冷却至室温.

影响 MnO_x 以及 MnO_x/Ti 的晶型结构的因素包括焙烧温度、升温速率、保温时间等. 为考察焙烧温度的影响, 本实验将升温速率固定为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保温时间为3 h.

2.3 MnO_x/Ti 电化学性能测试

采取三电极体系, 以电催化膜为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片电极为辅助电极(铂片尺寸为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$), $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠电解质溶液, 采用德国Zahner-Zennium电化学工作站进行循环伏安测试和计时电流测试. 其中, 循环伏安测试电压范围为 $-1.5 - 1.5\text{ V}$, 扫描速率 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 计时电流运行电压为1 V, 运行时间为1 h.

2.4 MnO_x/Ti 电催化膜反应器的组装

电催化膜反应器的组装与Li等^[2]所报道相似, 如图1所示. 以 MnO_x/Ti 电催化膜为阳极, 不锈钢网为阴极, 分别通过导线与直流稳压电源相连, 极间距约为25 mm, 采用死端过滤, 电催化膜外接蠕动泵提供分离负压, 促进溶液由膜外流入膜内.

2.5 膜反应器实验参数

停留时间 $t_R(\text{min})$ 是指反应物由膜外表面通过孔道到达膜内表面所经历的时间, 通过改变蠕动泵的体积流速调控停留时间, 计算方法是膜孔体积 $V(\text{cm}^3)$

和孔隙率 P 的乘积与溶液体积流速 $v(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$ 的比值.

$$t_R = (V \times P) / v \quad (1)$$

电流密度 $J(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ 是指单位时间内通过膜表面的电流强度, 计算方法为总电流 $I(\text{mA})$ 与膜表面积 $A(\text{cm}^2)$ 的比值.

$$J = I / A \quad (2)$$

2.6 苯甲醇氧化反应

配制 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲醇溶液, 以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸钠为电解质, 设置停留时间为15 min, 电流密度为 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 苯甲醇氧化反应过程见图2所示.

2.7 苯甲醇、苯甲醛的检测

利用气相色谱检测原料液和透过液中苯甲醇、苯甲醛的含量. 检测条件如下: 进样口温度260 $^{\circ}\text{C}$, 氢火焰离子化检测器(FID)280 $^{\circ}\text{C}$, 氢气流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$, 分流比1:25. 柱温箱升温程序为初温120 $^{\circ}\text{C}$, 以 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至210 $^{\circ}\text{C}$ 保温5 min, 继续以 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至240 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min.

3 结果与讨论

3.1 MnO_x 催化剂的表征

通过XRD表征不同焙烧温度下 MnO_x 的晶型结构, 结果见图3. 由图3可知, 随着焙烧温度的升高, 其衍射峰逐渐增强, 表明 MnO_x 结晶度逐渐提高. 此外, 在25 $^{\circ}\text{C}$ 时 MnO_x 衍射峰较宽, 表明其存在非晶结构, 在 11.0° 、 36.0° 、 65.0° 出现Birnessite- MnO_2 特征衍射峰.^[16] 由图3还可以发现, 250 $^{\circ}\text{C}$ 所得到 MnO_x 晶型为 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$ 和 Mn_3O_4 的混合物. 其中, 12.4° 、 42.8° 为 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$ (JCPDS NO.52-0556) 的特征衍射峰,^[17] 在 18.0° 、 28.8° 、 31.1° 、 32.2° 、 36.0° 、 59.8° 的衍射峰为 Mn_3O_4 (JCPDS NO.24-0734) 的特征衍射峰.^[18] 而当温度升至350 $^{\circ}\text{C}$, 在 12.65° 、 17.9° 、 28.8° 、 37.5° 、 41.9° 、 49.8° 、 56.3° 、 60.2° 、 69.6° 等处为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 衍射峰 (JCPDS NO.44-0141).^[19] 继续升温至450 $^{\circ}\text{C}$, Mn_3O_4 全部转变为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 结构 (图3). MnO_x 负载

图1 MnO_x/Ti 电催化膜反应器装置图

Fig.1 Scheme of MnO_x/Ti electrocatalytic membrane reactor

图2 苯甲醇氧化反应示意图

Fig.2 Sketch map of benzyl alcohol oxidation reaction

图3 不同焙烧温度的 MnO_x 及 $450\text{ }^\circ\text{C}$ MnO_x/Ti 电催化膜的XRD谱图

Fig.3 XRD spectra of MnO_x calcined at different calcination temperatures and MnO_x/Ti electrocatalytic membrane calcined at $450\text{ }^\circ\text{C}$

(a) $25\text{ }^\circ\text{C}$ MnO_x ; (b) $250\text{ }^\circ\text{C}$ MnO_x ; (c) $350\text{ }^\circ\text{C}$ MnO_x ; (d) $450\text{ }^\circ\text{C}$ MnO_x ; (e) $450\text{ }^\circ\text{C}$ MnO_x/Ti

于基膜, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧温度下, MnO_x/Ti 膜出现 $\alpha\text{-MnO}_2$ 特征衍射峰.

总之, 通过XRD的表征和分析可以得出焙烧过程中 MnO_x 的晶型转变过程: 由Birnessite- MnO_2 首先转变为 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$, 尔后经过 Mn_3O_4 , 最终变成 $\alpha\text{-MnO}_2$.

此外, 晶粒尺寸是催化剂的另一重要参数. 结合XRD谱图, 根据谢乐公式 $D = K\gamma \cdot (B\cos\theta)^{-1}$ (K 为Scherrer常数, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度,

B 为样品衍射峰半高宽, θ 为衍射角), 可以计算得出 MnO_x 的晶粒尺寸, 结果如表1所示. 由表1可知, 随着焙烧温度的升高, 由于晶型转变过程中成核和再生长, MnO_x 晶粒尺寸逐渐增大. 比如, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下Birnessite- MnO_2 的晶粒尺寸为 2.5 nm , $250\text{ }^\circ\text{C}$ Mn_3O_4 晶粒尺寸为 6.3 nm , $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$ 的尺寸为 12.3 nm . $350\text{ }^\circ\text{C}$ Mn_3O_4 的晶粒尺寸增加至 19.02 nm , $\alpha\text{-MnO}_2$ 的晶粒尺寸为 19.2 nm . $450\text{ }^\circ\text{C}$ 所制备的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶粒尺寸最大, 达 28.9 nm .

3.2 MnO_x/Ti 的表征

MnO_x 作为催化剂, 首先以乳液形式涂覆于基体表面, 之后经过焙烧去除油酸等纳米颗粒的表面有机物. 利用扫描电镜考察焙烧温度对于 MnO_x 在基体表面形貌、粒径的影响, 结果如图4所示.

表1 谢乐公式计算 MnO_x 晶粒尺寸
Table 1 Crystallite dimension of MnO_x calculated by Scherrer equation

Crystal structure of MnO_x	$T/^\circ\text{C}$	Crystallite dimension/nm
Birnessite- MnO_2	25	2.5
Mn_3O_4	250	6.3
$\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$	250	12.3
Mn_3O_4	350	19.0
$\alpha\text{-MnO}_2$	350	19.2
$\alpha\text{-MnO}_2$	450	28.9

图4 不同焙烧温度 MnO_x/Ti 电催化膜扫描电镜图片

Fig.4 SEM images of MnO_x/Ti electrocatalytic membrane calcined at different calcination temperatures

(a) Ti matrix; (b) $25\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $250\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $350\text{ }^\circ\text{C}$; (e) $450\text{ }^\circ\text{C}$

由图4发现: 预处理后钛基膜表面光滑, 无明显颗粒物; 而 MnO_x/Ti 膜表面存在明显的颗粒物, 且随着焙烧温度提高, 颗粒物明显增多, 粒径更加均匀, 且颗粒在基膜表面的覆盖也更加均匀. 压汞法测量膜比表面积, 结果显示其在热处理前后无明显变化.

为考察 MnO_x 涂层在基膜表面的化学组成、价态以及与基膜的相互作用, 采用X射线光电子能谱分别对 MnO_x/Ti 膜表面Mn、Ti的结合能进行分析, 结果见图5.

如图5(a)是Mn 2p的XPS谱图, 由 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的响应信号共同叠加构成, 分别以1、2、3来表示. 通过拟合得出 MnO_x/Ti 电催化膜表面Mn的化学状态.^{20,21} 由图5(a)可以看出, 钛膜负载催化剂后, 25 °C MnO_x/Ti 有Mn 2p轨道的谱峰出现, 且锰的价态主要为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} . 随着焙烧温度升高, Mn^{4+} 的含量明显增大, Mn的结合能增加, 即锰的价态逐渐升高. 450 °C所得的 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 中, Mn^{2+} 所占比重显著降低, 锰的价态主要为 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} , 表示 $\alpha\text{-MnO}_2$ 表面仍存在不同价态的锰原子.

为了考察 MnO_x 的负载对基膜的影响, 对Ti的化

学结合能的变化进行分析, 如图5(b)所示. 由图5(b)可知, 25–350 °C所得 MnO_x/Ti 电催化膜中Ti 2p的结合能与基膜相比未出现大的变化. 然而, 当热处理温度升至450 °C, 所制备的 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 膜中Ti结合能显著降低, 与原始钛膜相差0.54 eV. 由此可以推断 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与基体Ti的之间存在强烈的相互作用, 形成了Mn-O-Ti键合. 由此, 改变了Ti所处的化学环境.

为进一步分析 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 电催化膜表面的锰氧化物与基体之间的相互作用, 对比了450 °C所得 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 膜材料、 $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉末以及基体钛膜中的O 1s、Mn 2p、Ti 2p轨道XPS谱图, 结果如图6所示. 由图6中O谱峰可以发现: Ti基膜经过预处理, 表面的杂质以及氧化物减少, O元素主要以OH-形式存在. $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉末主要为晶格氧(Mn-O-Mn). 而 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 催化膜表面O以晶格氧(O 1s metal)、吸附氧(O 1s OH-)和结合水(H_2O)三种形式存在.²² 其中, 吸附氧含量显著高于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉末, 表明 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 晶格中Mn-O键较弱, 存在不饱和配位的锰原子以及氧空位, 即具有更多的催化活性中心.²³

图5 MnO_x/Ti 电催化膜XPS Mn 2p和Ti 2p谱图

Fig.5 XPS spectra of Mn 2p and Ti 2p orbits obtained from MnO_x/Ti electrocatalytic membrane

(1) Mn^{2+} ; (2) Mn^{3+} ; (3) Mn^{4+}

图6 α - MnO_2 /Ti、 α - MnO_2 粉末以及Ti基膜的XPS能谱图

Fig.6 XPS spectra of α - MnO_2 /Ti, α - MnO_2 powder, and Ti-based film

(a) 450 °C α - MnO_2 /Ti; (b) 450 °C α - MnO_2 powder; (c) Ti matrix

由图6还可以看出,基膜Ti $2p_{3/2}$ 在459.12 eV以及464.98 eV存在Ti的特征峰,两者相差5.8 eV,表明Ti元素以+4价存在,^{24,25}而450 °C焙烧所得的 α - MnO_2 /Ti催化膜Ti $2p$ 轨道谱峰向低结合能方向位移约0.54 eV,即Ti的价态降低,表明Ti的外层电子云密度增加,内部电子的结合能降低.²⁶也就是说, MnO_2 纳米颗粒与Ti基膜之间存在明显的化学键合作用.由图5(a)和图6中Mn谱峰可知,在 α - MnO_2 纳米颗粒表面存在少量的 Mn^{2+} ,在 MnO_x /Ti催化膜表面 Mn^{2+} 所占比重显著降低,主要为 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} .表明随着焙烧温度的提高, Mn^{2+} 的含量逐渐降低, Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 含量逐渐增大.结合Ti的谱峰拟合结果,进一步表明 α - MnO_2 纳米颗粒与基膜表面的钛氧化物在焙烧过程中逐渐形成Mn—O—Ti化学键,从而导致Mn的平均价态升高,Ti的结合能降低.²⁷

为了表征 MnO_x /Ti催化膜的电化学性能,首先采用循环伏安法对其进行测试,结果如图7所示.由

图7看出,基体多孔钛膜由于表面钛的氧化物存在一定的电容性能.²⁸25 °C负载 MnO_x 之后,由于 MnO_x 结晶度低,且存在有机物残留,电容较低.随焙烧温度升高, MnO_x 结晶度提高且有机物热分解完全,催化膜电容逐渐增加.450 °C焙烧所制备的 α - MnO_2 /Ti具有最高的电容性能.这主要由两方面原因所致:一方面是由于 α - MnO_2 与基体之间存在键合作用;另一方面 α - MnO_2 具有锰氧八面体相互连接成的双链微观结构和较高的结晶度,以及表面的不饱和氧空位也是其电容性能较好的主要因素.^{29,30}

此外,进一步采用计时电流法对 MnO_x /Ti电催化膜电子传递性能进行考察,结果如图8所示.由图8可知,随着扫描的进行,不管是原始Ti膜还是250、350 °C所制得的 MnO_x /Ti电催化膜,在初始阶段均由于电极表面双电层的形成使得电流密度快速下降,³¹尔后随着时间的延长逐渐稳定,并最终达到平衡(线1、3、4).特别是450 °C所制备的 α - MnO_2 /Ti(线5)催化膜不但下降趋势平缓,而且平衡电流密度(1.5 mA·

图7 不同焙烧温度 MnO_x/Ti 电催化膜循环伏安谱图
Fig.7 Cyclic voltammetry spectra of MnO_x/Ti electrocatalytic membrane at different calcination temperatures

图8 不同焙烧温度 MnO_x/Ti 电催化膜计时电流谱图
Fig.8 Chronoamperometry for MnO_x/Ti electrocatalytic membrane at different calcination temperatures

cm^{-2})明显高于其它膜. 这表明该膜电极不但传质效率和电子传输速度更快, 而且稳定性更好. 而未经过焙烧的催化膜则由于电流密度非常小而没有表现出明显的下降趋势(线2).

3.3 膜反应器催化氧化苯甲醇制备苯甲醛

分别将原始多孔钛膜及不同焙烧温度下制备的 MnO_x/Ti 电催化膜作为阳极组装膜反应器进行苯甲醇催化氧化制备苯甲醛. 反应溶液为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲醇水溶液, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钠为电解质, 反应温度为 25°C , 膜反应器电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 停留时间为 15 min , 催化结果如图9所示.

由图9可以看出, 采用基体钛膜时, 反应器苯甲醇转化率为 34.7% , 苯甲醛选择性为 75% . 而采用未经焙烧的 $\text{MnO}_x/\text{Ti}(25^\circ\text{C})$ 膜时, 由于其导电性能差、电子传输效率低, 膜反应器苯甲醇转化率仅为 10% . 非常明显, 经过热处理后, 其催化活性逐渐提高, 采用 250 、 350 和 450°C 所制备 MnO_x/Ti 膜构建的

图9 Ti基膜与不同焙烧温度 MnO_x/Ti 电催化膜氧化性能比较

Fig.9 Comparison of the oxidation performance of Ti matrix and MnO_x/Ti membranes obtained at different calcination temperatures

膜反应器, 其苯甲醇转化率逐渐上升, 分别为 40.4% 、 50.0% 和 64% . 同时, 苯甲醛选择性呈现先增加后降低的趋势, 分别为 83% 、 87% 、 79% .

结合 MnO_x/Ti 电催化膜的XRD、XPS、SEM、CV、CA等表征结果, 可知在不同焙烧温度下热处理可导致钛膜表面负载的 MnO_x 价态和相的转变, 特别是经过 450°C 热处理后, MnO_x 含有更多的高价态 Mn^{4+} 以及可能存在更多的氧缺陷位和配位不饱和的Mn原子, 从而有利于电催化氧化反应的发生. 此外随着焙烧温度的升高, 有机物热分解更彻底, 也就是说 MnO_x 颗粒表面更加清洁, 更有利于苯甲醇反应物分子的吸附, 从而提高苯甲醇氧化反应的转化率. 同时由于反应产物浓度的增加进而导致副反应发生的几率增加, 因此在转化率提高的同时会导致选择性有所下降.

4 结 论

采用乳液法将 MnO_x 纳米颗粒负载于管式微孔钛膜, 制备出 MnO_x/Ti 催化膜. 随着焙烧温度的升高, MnO_x 的晶型由Birnessite- MnO_2 逐渐转变为 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$, 并经过 Mn_3O_4 最终转变为 $\alpha\text{-MnO}_2$, 且晶粒尺寸小于 30 nm . 450°C 焙烧所制备的 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 催化膜由于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 表面含有较多的不饱和配位的锰原子和氧缺陷位, 且与基体存在键合作用, 从而大大提高了电催化膜的电化学性能和催化活性. 以 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ 为阳极构建电催化膜反应器, 在反应温度为 25°C , $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲醇水溶液, 电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 停留时间为 15 min 的条件下, 其苯甲醇转化率达 64% , 苯甲醛选择性为 79% .

References

- (1) Gelalcha, F. G. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (7), 3338. doi: 10.1021/cr0505223
- (2) Dan, I. E.; Jennifer K. E.; Philip, L.; Benjamin, S.; Albert, F. C.; Andrew, A. H.; Masashi, W.; Christopher, J. K.; David, W. K.; Graham, J. H. *Science* **2006**, *311*, 5759.
- (3) Opembe, N. N.; Guild, C.; King Ondu, C.; Nelson, N. C.; Slowing, I. I.; Suib, S. L. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53* (49), 19044. doi: 10.1021/ie5024639
- (4) Rezaei, S. E.; Zonoz, F. M.; Estiri, M.; Tayebie, R. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (4), 1837. doi: 10.1021/ie101641t
- (5) Parlett, C. M. A.; Bruce, D. W.; Hondow, N. S.; Lee, A. F.; Wilson, K. *ACS Catalysis* **2011**, *1* (6), 636. doi: 10.1021/cs200145n
- (6) Mallat, T.; Baiker, A. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (6), 3037. doi: 10.1021/cr0200116
- (7) Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (10), 3480. doi: 10.1039/c3cs60282f
- (8) Camilla, P. F. C. *Green Chem.* **2012**, *14*, 547. doi: 10.1039/c2gc16344f
- (9) Choudhary, V. R.; Chaudhari, P. A.; Narkhede, V. S. *Catalysis Communications* **2003**, *4* (4), 171.
- (10) Su, Y.; Wang, L.; Liu, Y.; Cao, Y.; He, H.; Fan, K. *Catalysis Communications* **2007**, *8* (12), 2181.
- (11) Li, J.; Wang, H.; Li, J. X.; Guan, Q. Q.; Yang, Y. *Membrane Science and Technology* **2013**, *33* (6), 64. [李 娇, 王 虹, 李建新, 管崎崎, 杨 阳. 膜科学与技术, **2013**, *33* (6), 64.]
- (12) Li, J.; Li, J.; Wang, H.; Cheng, B.; He, B.; Yan, F.; Yang, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H. *Chemical Communications* **2013**, *49* (40), 4501. doi: 10.1039/c3cc41181h
- (13) Wang, H.; Wang, H.; Li, J.; Bin, D.; Yin, Z.; Kang, J.; He, B. *Electrochimica Acta* **2014**, *123*, 33. doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.016
- (14) Bin, D.; Wang, H.; Li, J.; Wang, H.; Yin, Z.; Kang, J.; He, B.; Li, Z. *Electrochimica Acta* **2014**, *130*, 170. doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.128
- (15) Fang, X.; Yin, Z.; Wang, H.; Li, J.; Liang, X.; Kang, J.; He, B. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 187. doi: 10.1016/j.jcat.2015.05.004
- (16) Xiao, W.; Wang, D.; Lou, X. W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (3), 1694. doi: 10.1021/jp909386d
- (17) Chen, H.; He, J.; Zhang, C.; He, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (49), 18033.
- (18) Lee, J. W.; Hall, A. S.; Kim, J.; Mallouk, T. E. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (6), 1158. doi: 10.1021/cm203697w
- (19) Devaraj, S.; Munichandraiah, N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (11), 4406. doi: 10.1016/j.jorgel.2008.12.008
- (20) Nesbitt, H. W. B. *The American Mineralogist* **1998**, *83* (3–4), 305.
- (21) Beyreuther, E.; Grafstr, M. S.; Eng, L. M. *Physical Review B* **2006**, *73* (15), 155425. doi: 10.1103/PhysRevB.73.155425
- (22) Kang, J.; Hirata, A.; Qiu, H. J.; Chen, L.; Ge, X.; Fujita, T.; Chen, M. *Advanced Materials* **2014**, *26* (2), 269. doi: 10.1002/adma.201302975
- (23) Dai, Y.; Li, J. H.; Peng, Y.; Tang, X. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *7*, 1771. [戴 韵, 李俊华, 彭 悦, 唐幸福. 物理化学学报, **2012**, *7*, 1771.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201204175
- (24) Crist, B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, Volume 1: *The Elements of Native Oxides*; Wiley & Sons: Chichester, 2000; pp 515–519.
- (25) Chen, Q. Y.; Tong, H. X.; Yin, Z. L.; Hu, H. P.; Li, J.; Liu, L. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *12*, 1917. [陈启元, 童海霞, 尹周澜, 胡慧萍, 李 洁, 刘亮亮. 物理化学学报, **2007**, *12*, 1917.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20071216
- (26) Huang, Y.; Li, H.; Balogun, M.; Liu, W.; Tong, Y.; Lu, X.; Ji, H. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (24), 22920. doi: 10.1021/am507641k
- (27) Zhang, X. J.; Liu, Q. J.; Deng, S. G.; Chen, J.; Gao, P. *Acta Phys. Sin.* **2011**, *08*, 567. [张学军, 柳清菊, 邓曙光, 陈 娟, 高 攀. 物理学报, **2011**, *08*, 567.]
- (28) Lu, X.; Wang, G.; Zhai, T.; Yu, M.; Gan, J.; Tong, Y.; Li, Y. *Nano Letters* **2012**, *12* (3), 1690.
- (29) Zhang, Y.; Sun, C.; Lu, P.; Li, K.; Song, S.; Xue, D. *CrystEngComm* **2012**, *14* (18), 5892. doi: 10.1039/c2ce25610j
- (30) Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (3), 898. doi: 10.1021/cm901698s
- (31) Dupont, M.; Hollenkamp, A. F.; Donne, S. W. *Electrochimica Acta* **2013**, *104*, 140. doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.007