[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605041

www.whxb.pku.edu.cn

TiO₂负载 Cu-Mn 复合氧化物催化燃烧正己醛

李悦 张婷婷 王娟 朱圳 贾冰 余江*

(北京化工大学化学工程学院环境催化与分离过程研究中心, 北京 100029)

摘要: 通过调控 Cu 负载量及 Cu/Mn 原子比, 探究其对 TiO₂ 负载 Cu-Mn 复合氧化物(Cu_xMn_y/TiO₂)催化材料中活性组分间相互作用的影响, 结果表明, 铜负载量为 15% (w, 质量分数)和 Cu/Mn 原子比为 1 : 1 时有利于类铜锰尖晶石相 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 的形成, 随着 Cu 负载量的增加促使氧物种从晶格氧向表面吸附氧转移。复合催化材料中铜负载量的变化及 Cu/Mn 原子比对活性组分和催化活性间的相互作用影响显著。结果发现 Cu_{1.5}Mn_{1.5}/TiO₂ 在 225 °C 时使正己醛转化率达到 90% (T₉₀), 材料良好的性能归因于其具有较高的 Cu²⁺ 与 O_{ads} 含量, 并可与 Mn²⁺ 实现双还原氧化过程。结果表明, Cu_{1.5}Mn_{1.5}/TiO₂ 复合材料中的类铜锰尖晶石活性组分可完成 redox 循环, 以保持催化材料较高的稳定性。

关键词: 铜负载量; 铜锰原子比; Cu_xMn_y/TiO₂; 活性组分; 催化氧化; 正己醛

中图分类号: O643

Catalytic Combustion of *n*-Hexanal Using Cu-Mn Composite Oxide Supported on TiO₂

LI Yue ZHANG Ting-Ting WANG Juan ZHU Zhen JIA Bing YU Jiang*

(Research Center for Environmental Catalysis & Separation Process, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract: In this study, we regulated copper loading and the atomic ratio of Cu/Mn and investigated the influence on interaction of the active species of Cu-Mn composite oxide catalyst supported on TiO₂ (Cu_xMn_y/TiO₂). The results indicate that 15% (w, mass fraction) copper loading and a 1 : 1 atomic ratio of Cu/Mn favors formation of analogous Cu-Mn spinel (Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄). With increasing loading of copper, oxygen transfers from the lattice oxygen species to defect oxygen. The changes in copper loading and the Cu/Mn atomic ratio have a large influence on the interaction between the active components and the catalytic activity. We found that 90% *n*-hexanal can be degraded by Cu_{1.5}Mn_{1.5}/TiO₂ at 225 °C (T₉₀). The excellent performance of Cu_{1.5}Mn_{1.5}/TiO₂ is attributed to the higher contents of Cu²⁺ and O_{ads}, which can achieve a dual redox process with Mn²⁺ in Cu_{1.5}Mn_{1.5}/TiO₂. The analogous Cu-Mn spinel active ingredient can maintain high catalytic stability by redox cycles.

Key Words: Copper loading capacity; Cu/Mn atomic ratio; Cu_xMn_y/TiO₂; Active component; Catalytic oxidation; *n*-Hexanal

1 引言

载体对活性组分起支撑作用, 可使催化剂具有合适的形状和粒度, 有利于提高活性组分的分

散度。Mori 等¹通过研究无载体的 V₂O₅、V₂O₅/TiO₂ 和 V₂O₅/Al₂O₃ 催化苯的性能实验, 发现采用 TiO₂ 做载体催化剂的催化活性较好。尽管很多情况下

Received: February 18, 2016; Revised: May 3, 2016; Published on Web: May 4, 2016.

*Corresponding author. Email: jyu0017@aliyun.com; Tel: +86-10-64438933.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21207003) and Beijing Science and Technology Plan of Action for Blue Sky Capital Projects, China (Z141100001014016).

国家自然科学基金(21207003)及北京市科技计划首都蓝天行动培育专项(Z141100001014016)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

TiO₂载体表现出一定的催化活性²,但活性组分是催化剂的催化活性的主要来源,揭示活性组分的微观结构与其催化效能之间的关联性至关重要。

锰是一种多价态的过渡金属元素,常用作氧化催化剂或脱氢催化剂的活性成分。Li等³发现用醋酸锰为原料制备的催化剂的表面具有更多的Mn氧化物,表现出更优的催化活性。Park等⁴研究表明,当MnO_x负载量为20%(w)时,表现出最优的选择性催化还原(SCR)活性和N₂选择性。Li等⁵采用反相微乳法制备了含Mn系列的二元金属复合催化剂Mn-CuO_x、Mn-ZrO_x、Mn-FeO_x、Mn-CoO_x等,结果表明,Mn-CuO_x对甲苯完全转化的活性最高。因而,Cu-Mn复合氧化物作为一类反应活性高且易于制备的低成本催化材料,用于催化燃烧易挥发有机物(VOCs)的研究越来越受到关注^{6,7},且在催化燃烧反应中Cu-Mn复合氧化物的活性优于单组元氧化物⁸。并且,添加Cu物种可以阻止Mn氧化物晶化,有助于为形成的Cu-Mn复合氧化物提供氧空位,从而提高对乙醇的催化燃烧活性⁹。李玮等¹⁰认为Cu-Mn/TiO₂催化材料降解甲醛活性时有以下影响顺序:Cu-Mn负载量>Cu-Mn原子比>煅烧时间。林性怡等¹¹发现适量铜物种的存在极大改善了Cu/Fe₂O₃催化剂的水煤气变换反应性能。随着Cu负载量的增加,Fe-Al-Cu催化剂水煤气变换反应的催化活性及其活性组分 γ -Fe₂O₃的表观结构都得到较大程度优化¹²。由此可见,复合催化剂中Cu负载量及Cu/Mn原子比是影响催化材料结构与催化性能的关键因素之一,其活性组分之间必定通过一定的相互作用而达到优化催化剂的结构和提高催化性能的复合效应,但目前有关这种活性组分结构与催化活性之间的微观机制报道较少。

本文以纳米TiO₂为载体,以Cu和Mn为二元活性组分通过共沉淀法制备复合催化材料,通过调控催化材料中Cu的负载量及Cu-Mn原子比,探究催化剂结构及价态变化的内在规律性和催化降解活性之间的关联,选取VOCs中的正己醛作为降解对象,它易导致肺炎,对人体和环境的危害较大^{13,14},并进行Cu_xMn_y/TiO₂复合催化材料组成结构的优化,以期以Cu-Mn复合氧化物为活性组分进行的催化燃烧降解VOCs提供现实意义。

2 实验部分

2.1 实验材料

纳米级TiO₂(P25),纯度>99%,德国德固赛公司;醋酸锰(分析纯),醋酸铜(分析纯),天津市福晨化学试剂厂产品;氢氧化钠(分析纯),乙醇(分析纯),北京化工厂产品。

2.2 催化材料的制备

将醋酸锰、醋酸铜按照不同Cu/Mn原子负载比例溶于200 mL去离子水中,然后加入4 g纳米TiO₂,45 °C条件下搅拌0.5 h,然后以3 mL·min⁻¹的速率向上述悬浊液中滴加饱和氢氧化钠溶液至混合液pH=12,离心过滤,用去离子水洗涤三次,乙醇洗涤一次,120 °C下真空干燥6 h,研磨后过40目筛,置于马弗炉中在空气气氛下于500 °C焙烧7 h,得到锰理论负载量一致,铜理论负载量变化的Cu_{6.7}Mn₁₅/TiO₂、Cu_{8.3}Mn₁₅/TiO₂、Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂;以及铜锰理论负载总量相等,铜锰原子比变化的Cu₅Mn₂₅/TiO₂、Cu₁₀Mn₂₀/TiO₂、Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂、Cu₂₀Mn₁₀/TiO₂等系列Cu_xMn_y/TiO₂催化材料(x%、y%分别代表Cu和Mn的质量分数(w),由于Mn和Cu具有相似的原子量所以w近似等于原子百分比%)。

2.3 催化材料的表征

晶相结构分析使用了D8MAX-2400型X射线衍射仪,日本Rigaku公司,采用了Cu靶K α 射线实行扫描速率为2 (°)·min⁻¹的扫描,角度为10°–90°。

催化材料的形貌结构分析采用扫描电镜(SEM),SUPRA55型,德国Carl Zeiss公司。

催化材料元素进行价态判断及分析采用美国X射线光电子能谱仪(XPS),以C为基准(284.9 eV),ESCALAB 250型,美国Thermo Fisher Scientific公司。

可还原特性H₂程序升温还原(H₂-TPR)在Micromeritics RS232 Auto Chem II型全自动化学吸附仪上进行。采用Ar进行150 °C的1 h吹扫,再变更为H₂吹扫并持续1 h,然后以10 °C·min⁻¹的速率升温至800 °C,使用热传导检测器(TCD)检测耗氢量。

2.4 活性测试评价

催化活性评价装置为固定床微型反应装置,装置如图1所示,反应均在常压下进行;反应器为微型固定床式石英管反应器(内径为9 mm),催化剂用量为0.2 g,热电偶固定在石英管反应器内催化剂床层中央,正己醛溶液经由微量注射泵注入管路,与载气(空速为25000 h⁻¹,V_{N₂}:V_{O₂}=4:1)在预热器中进行混合预热,之后进入反应炉中进行反应,各气体流量均用质量流量计控制,反应温度

图1 正己醛的催化氧化反应装置

Fig.1 Experimental setup for oxidation of *n*-hexanal

(1) N₂; (2) O₂; (3) H₂O; (4) mass flowmeter; (5) advection pump;
(6) vaporizing chamber; (7) syringe pump; (8) reactor;
(9) gas chromatography; (10) the control device

160–300 °C, 反应气进口和出口浓度测试均采用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)进行分析; 反应物正己醛降解率计算公式为:

$$\eta = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

其中 η 为正己醛的转化率, C 为出口浓度, C_0 为进口浓度。

3 结果及讨论

3.1 Cu_xMn_y/TiO₂ 催化材料活性评价测试

图2(a)是在铜锰负载总量均在30%的条件下, 调节不同铜锰原子比所制备的Cu_xMn_y/TiO₂对正己醛的催化转化效果。通过对比可知, 在改变铜锰比例为Cu₂₀Mn₁₀/TiO₂后正己醛转化率大大降低。Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂材料的低温活性和高温活性最高, 90%转化率的对应温度(T_{90})为225 °C, 而Cu₁₀Mn₂₀/TiO₂的 T_{90} 为250 °C, Cu₅Mn₂₅/TiO₂的 T_{90} 为260 °C, 说明Cu含量与Mn催化活性的提升有密切的关联性。

恒定锰的负载量, 图2(b)反映出不同铜负载量的催化材料对正己醛的催化降解能力。显然在Mn负载量恒定的情况下, 随Cu的负载量及Cu/Mn原子比值的增加, 正己醛的催化转化效率在相同的反应温度下均有明显的增加, 表明Cu_xMn_y/TiO₂的催化性能与Cu-Mn之间的协同作用密切相关, 而Cu-Mn之间的协同作用不仅仅与两组分之间的量的比值相关, Cu-Mn组分间的微观作用机制可能起到关键作用。

3.2 Cu_xMn_y/TiO₂ 催化材料的XRD表征

图3是制备的Cu_xMn_y/TiO₂的XRD图。对照JCPDS粉末衍射卡片, 不同条件下制备的Cu_xMn_y/

图2 Cu_xMn_y/TiO₂催化降解正己醛的催化活性Fig.2 Catalytic activity of Cu_xMn_y/TiO₂ for degradation *n*-hexanal

n-hexanal initial concentration: 500×10^{-6} , $V_{N_2} : V_{O_2} = 4 : 1$,
gas hourly space velocity (GHSV) = 25000 h^{-1}

TiO₂材料中均存在锐钛矿(anatase)以及金红石相(rutile)的TiO₂, 以锐钛矿TiO₂为主。在2 θ 为18.33°、30.46°、43.66°、57.78°、63.33°处出现了类铜锰尖晶石(Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄, spinel, PDF 35-1172)

图3 不同Cu负载量下制备Cu_xMn_y/TiO₂的XRD图Fig.3 XRD patterns of Cu_xMn_y/TiO₂ under different Cu loadings

(a) Cu_{6.7}Mn₁₅/TiO₂; (b) Cu_{8.3}Mn₁₅/TiO₂; (c) Cu₁₀Mn₂₀/TiO₂;
(d) Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂; (e) Cu₂₅Mn₂₅/TiO₂.

S: Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄; A: anatase TiO₂; R: rutile TiO₂; C: CuO; M: MnO.

Inset shows the SEM image of Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂.

的衍射峰(右上插图为Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂的SEM图);在 $2\theta = 44.08^\circ$ 出现CuO (C, PDF 44-0706)的衍射峰,在 $2\theta = 64.13^\circ$ 出现MnO (M, PDF 41-1442)的衍射峰。由图3中可知,随着Cu负载量的增加,类铜锰尖晶石Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄的衍射峰逐渐增强,在Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂催化材料中达到最强,此时更易形成类铜锰尖晶石结构。全长水等¹⁵曾报道类铜锰尖晶石相是MnCeO_x催化剂降解苯酚反应中氧化-还原循环进行的关键,因此,类铜锰尖晶石可能在正己醛催化反应过程中扮演重要角色。

3.3 Cu_xMn_y/TiO₂催化材料的H₂-TPR表征

催化材料的活性与催化材料中活性组分的还原行为密切相关。图4是Cu_xMn_y/TiO₂以及无载体的Cu-Mn-O催化材料的H₂-TPR图,其对应的还原峰峰温数据列于表1。由图4和表1可知,Cu-Mn-O还原温度远远高于Cu_xMn_y/TiO₂系列负载型催化材料,说明活性组分与载体TiO₂间也存在一定的相互作用。MnO_x一般在327–527 °C范围产生宽还原峰,CuO_x在377–477 °C范围产生宽还原峰¹⁶,图4表明,Cu-Mn氧化物结合后,还原温度相较于MnO_x、CuO_x都有大幅降低,说明Cu-Mn氧化物之间产生较强作用力,使催化材料整体还原温度下降,类铜锰尖晶石的存在能促进CuO的还原¹⁷。当锰负载量恒定时,随着Cu负载量的增加,催化材料的还原温度逐渐降低,这是由于CuO具有和贵金属类似的活化H–H键的能力¹⁸,当活化的H⁺溢出时,氧化物得到还原。戴越等¹⁹研究发现第一个还原峰的峰温(T_{p1})与其催化活性密切相关, T_{p1} 较低的催化材料具有较高的催化氧化活性,而还原峰温相近的催化材料具有相似的催化活性。可看出在锰负载量恒定时,随铜负载量的增加,催化剂还原温度呈降低趋势。

固定铜锰负载总量,变化铜锰原子比,进行比较发现,Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂在222.3 °C时出现第一个

图4 Cu_xMn_y/TiO₂催化材料的H₂程序升温还原曲线

Fig.4 Temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR) profiles of Cu_xMn_y/TiO₂ catalysts

还原峰,应为类铜锰尖晶石中CuO → Cu⁰所产生的还原峰p1²⁰;272.4 °C时出现第二个峰形较窄峰强较高的还原峰p2,可认为是锰氧化物的分布还原过程MnO₂/Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO (20),而在317 °C出现的峰可认为是孤立Cu²⁺物种的还原峰p3²¹。Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂催化材料具有最低的还原温度,具有较高的还原峰面积,可与其具有最高正己醛催化活性相关联。由图4中可知,Cu/Mn原子比为1:5时还原温度最高,表1显示其MnO₂还原峰比例较高,但是总体的还原峰面积在样品中较低,推测由于过量的Mn负载可能不利于催化材料的类铜锰尖晶石活性相形成,导致催化活性的降低²²,所以导致Cu₅Mn₂₅/TiO₂在可还原性能表征中

表1 Cu_xMn_y/TiO₂的H₂-TPR数据拟合
Table 1 H₂-TPR data fitting of Cu_xMn_y/TiO₂

Catalytic material	$T_p/^\circ\text{C}$			Reduction peak ratio/%			Reduction peak area/(a.u.)
	p1	p2	p3	MnO ₂	CuO	Cu ²⁺	
Cu _{6.7} Mn ₁₅ /TiO ₂	323.2	378.6	—	74.6	25.4	—	65271
Cu _{8.3} Mn ₁₅ /TiO ₂	223.6	286.7	340.2	38.2	18.9	42.9	142948
Cu ₁₅ Mn ₁₅ /TiO ₂	222.3	272.4	317.5	58.6	23.6	17.8	202272
Cu ₁₀ Mn ₂₀ /TiO ₂	248.3	298.5	—	61.9	38.1	—	113120
Cu ₅ Mn ₂₅ /TiO ₂	358.3	388.5	—	65.5	34.5	—	111112

T_p : peak temperature of temperature-programmed reduction

处于劣势, 并具有较低的高温活性。

3.4 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 催化材料的 XPS 表征

图5—图7分别为 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 中元素Cu、Mn和O的XPS图谱, 遵循解卷积一般规律, 经过分峰拟合处理得到 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 的表面活性组分的相对比值列于表2, 文献²³的相关数据也列于表2中。

图5为 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 的Cu 2p的XPS谱图, 位于933.1 eV处的特征峰归属于 Cu^{2+} , 930.9 eV的特征峰归属于 Cu^+ 。由表2可知, 当锰负载量恒定时, Cu^{2+} 的比值在铜负载量为8.3% (w) ($\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$) 时最高, 说明在该负载量下催化材料表面的Cu电荷向高能级跃迁能力最强²⁴。张佳瑾等²³制备的具有最高含量的 Cu^{2+} 的Cu-Mn-Zr-O/ Al_2O_3 /COR整体

式催化剂具有最高的催化燃烧甲烷活性, 因此, 在不同铜锰原子比的催化材料中 $\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$ 具有最低比值的 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, 也具有最高的催化活性, 表明催化活性与 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 有关。

图6为 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 的Mn 2p的XPS谱图, 在640.7和642.4 eV处分别出现 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 的特征峰。 $\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$ 具有最高的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 比值, 说明其具有更多的还原态 Mn^{2+} , 郭金玲等²⁵发现铜锰尖晶石结构中较多的 Mn^{2+} 对去除NO的有利。在Cu-Mn双金属过渡金属氧化物催化剂中, 金属阳离子 Cu^{2+} 作为氧化态活性位承担目标污染物分子的活化与氧化功能, 它们依靠沿晶格传递的 O^{2-} 离子进行再氧化; 另一种金属阳离子 Mn^{2+} 作为还原态

图5 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 中Cu 2p的XPS图谱

Fig.5 Cu 2p XPS spectra of the $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$

(a) $\text{Cu}_{6.7}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$; (b) $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$; (c) $\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$; (d) $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_{20}/\text{TiO}_2$; (e) $\text{Cu}_5\text{Mn}_{25}/\text{TiO}_2$

图6 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 中Mn 2p的XPS图谱

Fig.6 Mn 2p XPS spectra of the $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$

(a) $\text{Cu}_{6.7}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$; (b) $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$; (c) $\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{15}/\text{TiO}_2$; (d) $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_{20}/\text{TiO}_2$; (e) $\text{Cu}_5\text{Mn}_{25}/\text{TiO}_2$

活性位处于还原态并接受气相氧 O₂, 符合双还原氧化(dual-redox)机理²⁶。

图 7 为 Cu_xMn_y/TiO₂ 中 O 1s 的 XPS 谱图, 在

图 7 Cu_xMn_y/TiO₂ 中 O 1s 的 XPS 谱图

Fig.7 O 1s XPS spectra of the Cu_xMn_y/TiO₂

(a) Cu_{6.7}Mn_{13.3}/TiO₂; (b) Cu_{8.3}Mn_{16.7}/TiO₂; (c) Cu₁₅Mn₁₅/TiO₂;
(d) Cu₁₀Mn₂₀/TiO₂; (e) Cu₅Mn₂₅/TiO₂.

O_{ads}: adsorbed oxygen, O_L: lattice oxygen

表 2 Cu_xMn_y/TiO₂ 在 XPS 表征下得到的
表面活性组分相对比值

Table 2 Relative ratio of elements on the surface of
Cu_xMn_y/TiO₂ catalysts

Catalytic material	Atomic ratio				T ₉₀ /°C
	Mn/Cu	Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Cu ⁺ /Cu ²⁺	O _{ads} /O _L	
Cu _{6.7} Mn ₁₅ /TiO ₂	2.03	1.73	1.14	0.07	200
Cu _{8.3} Mn ₁₅ /TiO ₂	1.93	1.32	0.00	0.05	180
Cu ₁₅ Mn ₁₅ /TiO ₂	0.75	2.05	0.57	0.25	173
Cu ₁₀ Mn ₂₀ /TiO ₂	2.85	0.77	0.91	0.21	210
Cu ₅ Mn ₂₅ /TiO ₂	5.94	1.29	0.83	0.11	195
Cu-Mn-Zr-Al ₂ O ₃ /COR ²³	—	—	0.92	0.28	

T₉₀: the temperature corresponding to conversion rate of 90%

529.2 eV 处的峰归属于晶格氧(O_L), 在 531.8 eV 处的峰归属于吸附氧(O_{ads}), 吸附氧在催化燃烧的过程中能提高氧物种的流动性从而提高催化活性²⁷。由图 3 的 XRD 表征可知, Cu 负载量的增加利于类铜锰尖晶石 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 物相的形成, 该物相被认为是表面活性吸附氧的主要贡献者²⁸, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 被认为能产生大量的氧空位以及晶格缺陷²⁹, 在产生大量的活性氧的同时还能提供活性氧物种转移的通道。从表 2 及图 7 可看出, 锰负载量恒定时随着 Cu 负载量的增加, O_{ads}/O 1s 的比例增加, 利于

图 8 新鲜及反应瞬态 Cu_{8.3}Mn₁₅/TiO₂ XPS 表征
Fig.8 XPS characterization of fresh and under transient
Cu_{8.3}Mn₁₅/TiO₂

氧物种从晶格氧向吸附氧转移³⁰, 减弱晶格氧与活性组分的相互作用³¹, 有利于氧化还原反应的进行, 在 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 时达到最高, 故该材料催化氧化活性较高, 其结果与文献²³的报道结果相一致。

由此可以推断, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 在较宽温度范围都具有较高催化活性的原因是该催化材料由于 Mn^{2+} 及 Cu^{2+} 间相互作用具有晶相完整的类铜锰尖晶石($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), 最高含量的 O_{ads} , 以及最低的可还原温度, 而 $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 则具有最低比例的 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 。为了探究Cu组分在催化反应中的作用, 选取 $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 进行表面催化机理研究。

3.5 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 催化降解正己醛机理探究

图8是新鲜的及反应瞬态的 $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂的XPS谱图, 对应的元素分析结果见图9。从图8可以看出, 642.4 eV处 Mn^{4+} 的特征峰在反应后消失, 并且在反应瞬态时于645.6 eV处出现 Mn^{2+} 的卫星峰³², 在641.3 eV处出现 Mn^{3+} 的特征峰。由图9可知, Mn^{2+} 作为气相氧的承担者部分被氧化为 Mn^{3+} , 而 Mn^{4+} 则部分作为氧化剂被还原为 Mn^{3+} 。

图9 新鲜及反应瞬态 $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 在XPS表征下的活性组分比例

Fig.9 Proportion of the active components of fresh and under transient $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ of the XPS characterization

Cu^{2+} 则承担正己醛分子的活化与氧化功能被还原为 Cu^+ , 因此在催化氧化反应过程中, 类铜锰尖晶石活性组分可能发生如下的氧化还原反应:

比较O 1s可知, 反应瞬态时晶格氧被大量消耗, 产生较多表面吸附氧, 有利于正己醛在催化

图10 新鲜及反应瞬态 $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ 的XRD表征(a)以及稳定性评价(b)

Fig.10 XRD patterns (a) of $\text{Cu}_{8.3}\text{Mn}_{1.5}/\text{TiO}_2$ of fresh and under transient and stability evaluation (b)

S: $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

图11 正己醛在 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$ 催化剂上的氧化-还原反应机理

Fig.11 Possible red-ox ways of *n*-hexanal combustion using $\text{Cu}_x\text{Mn}_y/\text{TiO}_2$

材料表面被持续催化氧化,随着反应的进行,表面氧物种减少,此时催化剂晶格体相氧扩散到表面形成表面氧物种与正己醛反应,形成氧空位,然后气相中的氧进入氧空位,气相氧将Mn²⁺部分氧化到高价态Mn³⁺,并补充晶格氧,保证类铜锰尖晶石结构不坍塌(如图10(a)所示),晶格氧在反应过程中又向表面吸附氧转移,完成如图11所示的redox循环。经连续催化实验验证,催化材料在反应48 h后仍保持良好的催化活性如图10(b)所示,证明该循环具有一定的可持续性。

4 结 论

在Cu-Mn复合氧化物为活性组分的催化材料中,随着Cu负载量的增加,有助于形成类铜锰尖晶石相(Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄)。铜锰原子比为1:1时有利于催化材料活性组分的分散,使氧物种从晶格氧向表面吸附氧转移,得到较多含量的Cu²⁺以及表面吸附氧,共同作用促使Cu_{1.5}Mn_{1.5}/TiO₂在较低的温度下就表现出高的催化降解正己醛的活性。在降解正己醛过程中,类铜锰尖晶石活性组分及晶格氧、吸附氧完成redox循环,保证催化材料优良的稳定性。

References

- (1) Inomata, M.; Mori, K.; Miyamoto, A.; Murakami, Y. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87 (5), 754. doi: 10.1021/j100228a013
- (2) Li, P.; Tong, Z. Q.; Huang, Y. *Acta Sci. Circum.* **2008**, 28 (3), 468. [李 鹏, 童志权, 黄 妍. 环境科学学报, **2008**, 28 (3), 468.] doi: 10.3321/j.issn:0253-2468.2008.03.010
- (3) Li, J. H.; Chen, J. J.; Ke, R.; Luo, C. K.; Hao, J. M. *Catal. Commun.* **2007**, 8 (12), 1896. doi: 10.1016/j.catcom.2007.03.007
- (4) Park, K. H.; Sang, M. L.; Kim, S. S.; Dong, W. K.; Hong, S. C. *Catal. Lett.* **2013**, 143 (3), 246. doi: 10.1007/s10562-012-0952-8
- (5) Li, W. B.; Chu, W. B.; Zhuang, M.; Hua, J. *Catal. Today* **2004**, 93-95, 205. doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.042
- (6) Tanaka, Y.; Utaoka, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.; Eguchi, K. *J. Catal. Today* **2003**, 242 (2), 287. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00529-X
- (7) Li, W. B.; Gong, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 885. [黎维彬, 龚 浩. 物理化学学报, **2010**, 26, 885.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100436
- (8) Shu, J.; Wu, S. L.; Wang, R. *Chin. J. Catal.* **1989**, 10 (3), 244. [束 骏, 吴善良, 汪 仁. 催化学报, **1989**, 10 (3), 244.]
- (9) Morales, R. M.; Barbero, P. B.; Cadús, E. C. *Fuel* **2008**, 87 (7), 1177. doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.015
- (10) Li, W.; Huang, L. L.; Qu, Y. C.; Ning, X. Y.; Zou, K. H. *Petrochem. Technol.* **2014**, 43 (11), 1319. [李 玮, 黄丽丽, 翟友存, 宁晓宇, 邹克华. 石油化工, **2014**, 43 (11), 1319.] doi: 10.3969/j.issn.1000-8144.2014.11.015
- (11) Lin, S. Y.; Ma, J. T.; Chen, C. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, 30 (1), 157. [林性贻, 马俊涛, 陈崇启. 物理化学学报, **2014**, 30 (1), 157.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201311271
- (12) Zhang, L.; Millet, J. M.; Ozkan, U. S. *Appl. Catal. A* **2009**, 357 (1), 66. doi: 10.1016/j.apcata.2009.01.011
- (13) Zhu, X.; Wang, K.; Zhu, J.; Koga, M. *J. Agr. Food. Chem.* **2001**, 49 (10), 4790. doi: 10.1021/jf001084y
- (14) Chen, C. Y.; Liu, T.; Wang, H.; Yu, Q. Q.; Fang, J.; Xiao, L. P.; Zheng, X. M. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33 (6), 941. [陈春雨, 刘彤, 王 卉, 于琴琴, 范 杰, 肖丽萍, 郑小明. 催化学报, **2012**, 33 (6), 941.] doi: 10.1016/S1872-2067(11)60391-4
- (15) Tong, C. S.; Tong, X. X.; Jin, M. G.; Ye, N. J. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31 (9), 1185. [全长水, 全晓霞, 靳孟贵, 叶念军. 催化学报, **2010**, 31 (9), 1185.] doi: 10.3724/SP.J.1088.2010.00214
- (16) Einaga, H.; Maeda, N.; Yamamoto, S.; Teraoka, Y. *Catal. Today* **2014**, 245, 22. doi: 10.1016/j.cattod.2014.09.018
- (17) Li, W. B.; Zhuang, M.; Xiao, T. C.; Green, M. L. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (43), 21568. doi: 10.1021/jp063580g
- (18) Vu, V. H.; Belkouch, J.; Ould-Driss, A.; Taouk, B. *AIChE J.* **2008**, 54 (6), 1585. doi: 10.1002/aic.11482
- (19) Dai, Y.; Li, S. S.; Tang, C. J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, 28 (8), 1555. [戴 越, 李珊珊, 汤常金. 无机化学学报, **2012**, 28 (8), 1555.]
- (20) Cai, L. N.; Hu, Z. H.; Branton, P. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35 (2), 159. [蔡丽娜, 胡臻皓, Peter Branton, 李文翠. 催化学报, **2014**, 35 (2), 159.] doi: 10.1016/S1872-2067(12)60699-8
- (21) Nagase, K.; Zheng, Y.; Kodama, Y.; Katuta, J. *J. Catal.* **1999**, 187 (1), 123. doi: 10.1006/jcat.1999.2611
- (22) Yang, L.; Bo, L. L.; Sun, J. Y.; Liang, X. X.; Hu, X. J.; Meng, H. L. *Chin. J. Environ. Eng.* **2014**, 11 (8), 4871. [杨 力, 卜龙利, 孙剑宇, 梁欣欣, 虎雪姣, 孟海龙. 环境工程学报, **2014**, 11 (8), 4871.]
- (23) Zhang, J. J.; Li, J. W.; Zhu, J. Q.; Wang, Y.; Chen, B. H. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32 (8), 1380. [张佳瑾, 李建伟, 朱吉钦, 王 越, 陈标华. 催化学报, **2011**, 32 (8), 1380.] doi: 10.3724/SP.J.1088.2011.10323
- (24) Lu, H. F.; Kong, X. X.; Huang, H. F.; Zhou, Y.; Chen, Y. F. *J. Environ. Sci.* **2015**, 32, 102. doi: 10.1016/j.jes.2014.11.015
- (25) Guo, J. L.; Jia, M. L.; Zhaori, G. T.; Shen, Y. N. *Acta Chim. Sin.* **2011**, 69, 555. [郭金玲, 贾美林, 照日格图, 沈岳年. 化学学报, **2011**, 69, 555.]
- (26) Xu, M. Y. Preparation and Catalytic Performance for Toluene Combustion of CuMn₂Ce₂O₇/Cord Cell-type Catalysts. M. S. Dissertation, South China University of Technology, Guangzhou, 2011. [徐铭遥. 单元式CuMn₂Ce₂O₇/Cord催化剂的研制及其对甲苯催化燃烧性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.]
- (27) Cao, H. Y.; Li, X. S.; Chen, Y. Q.; Gong, M. C.; Wang, J. L. *J. Rare Earth* **2012**, 30 (9), 871. doi: 10.1016/S1002-0721(12)60148-3

- (28) Wang, X. Y.; Lu, G. Z.; Wang, R.; Wu, S. L. *Chin. J. Catal.* **1994**, *15* (2), 103. [王幸宜, 卢冠忠, 汪仁, 吴善良. 催化学报, **1994**, *15* (2), 103.]
- (29) Wang, D.; Zhang, L.; Li, J. H.; Kamasamudram, K.; Epling, W. *S. Catal. Today* **2014**, *231*, 64. doi: 10.1016/j.cattod.2013.11.040
- (30) Hosseini, S. A.; Niaei, A.; Salari, D.; Alvarez-Galvanc, M. C.; Fierro, J. L. G. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (4), 6157. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.068
- (31) Yan, Y. Z.; Guo, J. W.; Chen, Y. Z. *J. Mol. Catal.* **2015**, *29* (1), 82. [晏耀宗, 郭谨玮, 陈亚中. 分子催化, **2015**, *29* (1), 82.]
- (32) Li, D. Studies on the Characterization and the Properties of CuO-Mn₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst for NO Catalytic Reduction. Ph. D. Dissertation, Nanjing University, Nanjing, 2011. [李丹. CuO-Mn₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备表征及其催化还原的性质研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011.]

撤 稿 声 明

我们决定对[物理化学学报, **2015**, *31* (8), 1483–1488. doi: 10.3866/PKU.WHXB201505251]一文作撤稿处理。

题目：第一性原理研究富勒烯衍生物PCBM的近边X射线吸收精细结构谱

作者：马 勇¹ 王广伟¹ 孙绍涛² 宋秀能^{1*}

单位：¹ 山东师范大学物理与电子科学学院，济南 250014；² 山东信息通信技术研究院管理中心，济南 250101

原因：此文部分文字翻译自 Brumboiu, I. E.; Anselmo, A. S.; Brena, B.; Dzwilewski, A.; Svensson, K.; Moons, E. 已发表的文章 *Chemical Physics Letters* (CPL), **2013**, *568–569*, 130–134. doi: 10.1016/j.cplett.2013.03.031。部分数据也抄袭自此文。

Retraction Notice

We have to retract the article [*Acta Phys. - Chim. Sin.* **2015**, *31* (8), 1483 – 1488. doi: 10.3866/PKU.WHXB201505251].

Title: First-Principles Study on the Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of the Fullerene-Derivative PCBM

Authors: MA Yong¹ WANG Guang-Wei¹ SUN Shao-Tao² SONG Xiu-Neng^{1*}

Address: ¹School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China; ²Administration Center, Shandong Academy of Information and Communication Technology, Jinan 250101, P. R. China

Reason: Some texts of this article are translated from an article published by Brumboiu, I. E.; Anselmo, A. S.; Brena, B.; Dzwilewski, A.; Svensson, K.; Moons, E. *Chemical Physics Letters* (CPL), **2013**, *568–569*, 130–134. doi: 10.1016/j.cplett.2013.03.031. Furthermore, some data are also copied from this article.

《物理化学学报》编辑部

2016年7月