

钒前驱体对 V-OMS-2 结构及催化 CO 氧化活性的影响

汤清虎,郭晓慧,谢小培,赵培正

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:采用简单、低成本回流法制备了未掺杂和不同钒前驱体掺杂 V 的 OMS-2 催化剂,考察了其对 CO 低温氧化的催化活性,并借助 XRD,FT-IR,BET,TEM,XPS,TGA 和 H_2 -TPR 表征技术研究了催化剂的结构、形貌、键态、价态及氧化还原性能.V 掺杂改变了 OMS-2 骨架中锰氧八面体配位氧的配位环境,使 OMS-2 的形貌发生了显著变化,增加了结构缺陷,加强了表面活性氧的机动性和反应性,使其呈现出远高于未掺杂 OMS-2 的催化活性.与 Na- VO_3 前驱体相比,以 V_2O_5 为前驱体掺杂 V 制备的 3%V-OMS-2(1)具有更高的催化活性,可将 CO 完全燃烧温度从未掺杂 OMS-2 的 200 °C 降至 50 °C 以下.较大比表面积、特有的孔结构、短纳米棒形貌以及更机动、活泼的表面活性氧是 3%V-OMS-2(1)呈现出高 CO 氧化活性的重要原因.

关键词:锰氧八面体分子筛;钒前驱体;掺杂;CO 氧化

中图分类号: O643

文献标志码: A

一氧化碳(CO)催化氧化因其在环境和工业领域的各种用途而被认为是一个重要的反应^[1].尽管负载贵金属如 Pt,Pd,Au 等已被广泛用作消除 CO 的催化剂^[2-4],但昂贵的价格和低的热稳定性制约了它们的实际应用.相比之下,负载或非负载过渡金属氧化物催化剂具有来源丰富、价格低廉、热稳定性高的特点,被认为是 CO 氧化的潜在候选催化剂^[5-6].因此,研究过渡金属氧化物的物理化学性质并提高其催化性能具有重要科学和实际意义.

OMS-2 是 MnO_2 的同素异形体,是由锰氧八面体(MnO_6)单元采用共棱角的联结方式构筑而成的 2×2 隧道结构,隧道开口约为 0.46 nm,OMS-2 中的 Mn 主要为以 Mn^{4+} 离子形式存在,还有少量的 Mn^{3+} , Mn^{2+} 离子,平均氧化态为 3.8 价.OMS-2 的混合价 Mn 离子、较大的外表面积及敞开的隧道结构使其在一些氧化反应中显现出较好的催化性能^[7-10].在 OMS-2 中掺杂活性金属阳离子是常用的改善其结构和催化性能的策略.以往研究者的工作大多集中在低价金属阳离子掺杂 OMS-2 的研究上,而对高价金属阳离子(如 M^{5+} , M^{6+})的掺杂却少有报道^[11].与低价金属阳离子相比,高价金属阳离子的酸性强、离子半径大,有利于 OMS-2 表面活性氧物种的形成.POLVEREJAN 等^[12]报道,在 OMS-2 骨架中掺杂 V^{5+} 离子可加强其离子性,即增加了 OMS-2 中缺陷位的数目.TANG 等^[13]发现,少量 V^{5+} 离子的掺杂显著提高了 OMS-2 对甲醛和甲烷低温燃烧的催化活性,掺杂 V 后,表面缺陷位(Lewis 酸性)的增加以及氧化还原性的提高是 OMS-2 催化活性得以明显改善的主要原因.随后,GENUINO 等^[14]的研究工作显示,V 掺杂量对 OMS-2 的结构及催化 CO 氧化反应活性具有显著的影响.为全面了解掺杂 V 对 OMS-2 结构及催化 CO 氧化的促进作用,本文采用简单回流法制备了不同钒前驱体掺杂的 V-OMS-2 催化剂,并研究了其对 CO 氧化的催化活性.为构建催化剂结构与活性的潜在联系,利用粉末 X 射线衍射(XRD)、氮气物理吸附(BET)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、热重分析(TGA)、程序升温还原(H_2 -TPR)等实验技术对催化剂进行了表征.

收稿日期:2021-11-14;**修回日期:**2022-01-06.

基金项目:国家自然科学基金(21503070);河南省教育厅科学技术研究重点项目(19A150030).

作者简介(通信作者):汤清虎(1970—),男,河南新野人,河南师范大学教授,博士,研究方向为催化材料,E-mail:qinghu-tang@163.com.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用回流法^[14]制备未掺杂的 OMS-2.将 9.9 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 3.4 mL HNO_3 (~68%,质量分数)溶解在 35 mL 二次水中制得溶液 1.再将 9.9 g KMnO_4 (分析纯)溶解在 120 mL 二次水中制得溶液 2.将溶液 2 在不断搅拌下逐滴加入溶液 1 中.可观察到逐渐有棕黑色沉淀物生成,将该混合液回流 24 h.自然冷却后,将棕黑色沉淀物过滤、洗涤,并在 110 °C 鼓风烘箱中干燥 12 h,然后在 250 °C 下煅烧 3 h,即得未掺杂的 OMS-2.为获得 V 掺杂的 OMS-2 样品,在溶液 2 滴加完后,再加入一定量的五氧化二钒(V_2O_5 ,分析纯)或偏钒酸钠(NaVO_3 ,分析纯),其他制备步骤与未掺杂的 OMS-2 相同.将所制得的 V 掺杂 OMS-2 催化剂标记为 $x\% \text{V-OMS-2}(y)$,其中 $x\%$ 为 V 掺杂 OMS-2 催化剂中 V 与 Mn 的原子百分比, y 表示 V_2O_5 ($y=1$) 或 NaVO_3 ($y=2$).

为了便于比较,还采用湿法浸渍法制备了 3%V/OMS-2 催化剂.将 2.0 g 未掺杂的 OMS-2 加入偏钒酸铵(约 10 mL)水溶液中,连续搅拌 2 h 后静置 24 h.将混合液放入 80 °C 水浴中加热,蒸去多余的水.将残余的固体物放入 120 °C 鼓风烘箱中干燥 10 h,而后转入 250 °C 马弗炉中煅烧 3 h,制得的浸渍 V 催化剂样品标记为 3%V/OMS-2.

1.2 催化剂表征

未掺杂和 V 掺杂 OMS-2 样品的晶相分析在 Bruker D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪上进行.各样品的比表面积和孔径分布在 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪上测定.使用 JEOL JEM-2100 型电子显微镜观测各样品的形貌和晶格相.采用 KBr 压片法,在 Nicolet Nexus 型红外光谱仪上测定各样品的 FT-IR 谱.在 Perkin Elmer ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)上测定样品中各元素的含量.在 Thermo Fisher ESCABALE 250Xi 型能谱仪上记录各样品的 X 射线光电子能谱.各样品的热分析曲线在 Netzsch STA449C 型综合热分析仪上测定.各样品的氧化还原性能在自组装的带有自动升温程序和 TCD 检测器的流动系统中测定.称取 20 mg 样品装入石英反应管中,通入干燥的空气,在 250 °C 下处理 1 h,而后切换为纯 N_2 (总流量均为 30 mL/min).当反应管温度降至 50 °C 以下时,切换含 5% (体积分数) H_2 和 95% (体积分数) Ar 的混合气(总流量为 30 mL/min),以 10 °C/min 的升温速率测定各样品的 H_2 -TPR 曲线.

1.3 催化剂活性评价

未掺杂和 V 掺杂 OMS-2 的 CO 氧化活性在石英管(内径 9 mm)固定床反应器中测定.称取 100 mg 催化剂装入石英反应管中,通入干燥的空气,在 250 °C 下处理 1 h.当反应管温度降至 30 °C 以下时,切换含 1% (体积分数)CO 和 99% (体积分数)空气的混合气(总流量为 50 mL/min)开始反应,反应温度由放置在催化剂床层间的热电偶监测.利用甲烷转化器将通过催化剂床层后混合气中的 CO 和 CO_2 全部转化为甲烷,并由带有氢火焰离子化(FID)检测器的 GC-9160 型气相色谱仪(上海欧华分析仪器厂)在线分析.

2 结果与讨论

2.1 钒掺杂量的优化

从图 1(a)看出,当 V 与 Mn 原子比不高于 3%时,V-OMS-2(1)仍能保持 OMS-2 的晶相结构,但衍射峰强度逐渐减弱;而当 V 与 Mn 原子比高于 6%时,仅在 $2\theta=38^\circ$ 处呈现一归因于非晶态水钠锰矿型 MnO_2 (JCPDS 42-1317)的较宽衍射峰,这可能是由于掺杂的 V 阻碍了 OMS-2 晶相的形成所造成的.未掺杂,1%,3%,6%,12%V 掺杂 OMS-2 的 CO 转化随温度变化曲线见图 1(b).与未掺杂 OMS-2 相比,所有 V 掺杂 OMS-2 均呈现较高的 CO 氧化活性.其中,3%V-OMS-2(1)的活性最高.该催化剂的 $t_{50\%}$ (CO 转化率为 50% 的温度)为 22 °C,并按以下顺序递增:3%V,6%V,1%V,12%V,未掺杂 OMS-2(见表 1).尽管 6%V-OMS-2 (1)具有更大的比表面积($241 \text{ m}^2/\text{g}$),但其催化活性并不是最高的,说明保持 OMS-2 特有的晶相结构对催化 CO 氧化也是很重要的.可见,3%V 为最佳的 V 掺杂量.

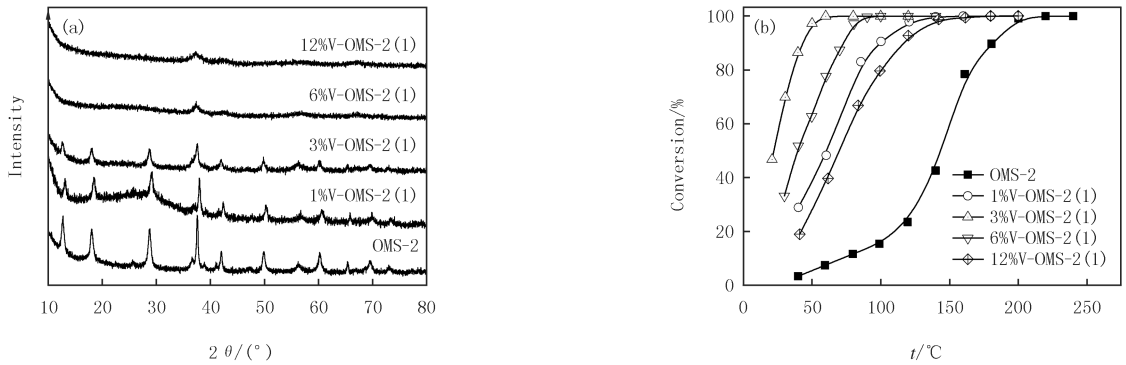


图1 不同V掺杂量V-OMS-2(1)的XRD图(a)和CO转化随温度变化的曲线(b)

Fig.1 XRD patterns(a) and CO conversions as a function of temperature(b) over V-OMS-2(1) with different V content

表 1 未掺杂和 V 掺杂 OMS-2 的物理化学性质及催化性能

Tab.1 Physicochemical properties and catalytic performance of undoped and V-doped OMS-2

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm	^a V 与 Mn 原子比/%	^b V 与 Mn 原子比/%	$t_{50\%}/^\circ\text{C}$	$t_{90\%}/^\circ\text{C}$
OMS-2	86	0.43	20.0	—	—	145	182
1%V-OMS-2(1)	95	0.42	20.0	0.9	—	62	99
3%V-OMS-2(1)	179	0.41	9.2	3.2	1.9	22	43
3%V-OMS-2(2)	75	0.33	18.0	3.2	3.0	71	112
3%V/OMS-2	65	0.39	24.0	3.3	—	—	—
6%V-OMS-2(1)	241	0.30	5.0	5.0	—	38	73
12%V-OMS-2(1)	206	0.22	4.3	10.2	—	70	115

注:^a为 ICP 测定;^b为 XPS 测定.

2.2 不同钒前驱体掺杂 3%V-OMS-2 的结构及催化活性

图 2(a)为未掺杂 OMS-2 和不同钒前驱体掺杂 3%V-OMS-2 的 XRD 图.所有样品的 XRD 谱图类似,均呈现四方晶系隐钾锰矿型 MnO_2 (JCPDS 20-0908) 的衍射峰.与未掺杂 OMS-2 和以 NaVO_3 为前驱体掺杂 3%V-OMS-2(2)相比,3%V-OMS-2(1)的衍射峰强度明显减弱,说明以 V_2O_5 为前驱体掺杂 V 将导致 OMS-2 的结晶度降低.在 Ce 掺杂 OMS-2 催化剂上也能观察到类似现象^[15].所有 V 掺杂 OMS-2 样品均未观测到归因于钒物种的晶格相,说明掺杂的 V 主要以高分散态形式存在或置换 Mn^{4+} 离子进入 OMS-2 的骨架中^[12].从图 2(b)看出,未掺杂 OMS-2 的 FT-IR 图谱与文献^[16]报道类似,分别在 $470, 520, 720 \text{ cm}^{-1}$ 处显现 Mn—O 键的振动峰.掺杂 V 后, $470, 530 \text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰向高频率移动, 720 cm^{-1} 处的振动峰强度明显增加,并在 580 cm^{-1} 附近出现了一个肩峰.这可能是由于 V^{5+} 离子置换 Mn^{4+} 离子进入 OMS-2 的骨架中使锰氧八面体中配位氧的环境发生了改变,从而导致 Mn—O 键的振动模式发生了变化.同时,所有掺杂 V 样品均在 980 cm^{-1} 处显现一个归因于 V—O 键伸缩振动的弱峰(图 2(c))^[16].此外,在 1020 cm^{-1} 处并未观察到 V=O 键的伸缩振动峰,这一现象基本排除了 OMS-2 骨架外聚集态钒存在的可能性.以上结果证实,掺杂的 V 主要以高分散态形式存在或置换 Mn^{4+} 离子进入 OMS-2 的骨架中.

图 3 为未掺杂 OMS-2 和不同钒前驱体掺杂 3%V-OMS-2 的 TEM 图.可见,未掺杂 OMS-2 呈纳米棒状形貌(见图 3(a)).浸渍 V 的 3%V/OMS-2 除部分发生断裂和团聚外,基本保持了 OMS-2 的原始形貌(见图 3(d)).尽管 3%V-OMS-2(1)和 3%V-OMS-2(2)也呈纳米棒形貌(见图 3(b)和 3(c)),但纳米棒的平均长度却由未掺杂 OMS-2 的 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 缩短到 $50 \sim 100 \text{ nm}$,而平均宽度则由原来的约 10 nm 增加到约 20 nm ,形成短纳米棒形貌.值得注意的是,所有 3%V 掺杂 OMS-2 的 TEM 图中均未观测到其他分离相.这一现象进一步证实,掺杂的 V 主要以高分散态形式存在或置换 Mn^{4+} 离子进入 OMS-2 的骨架中.

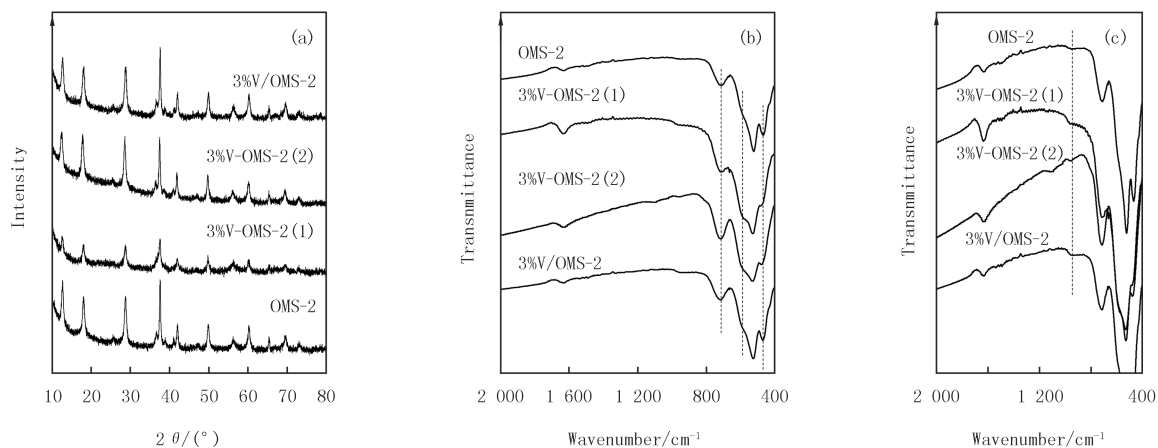
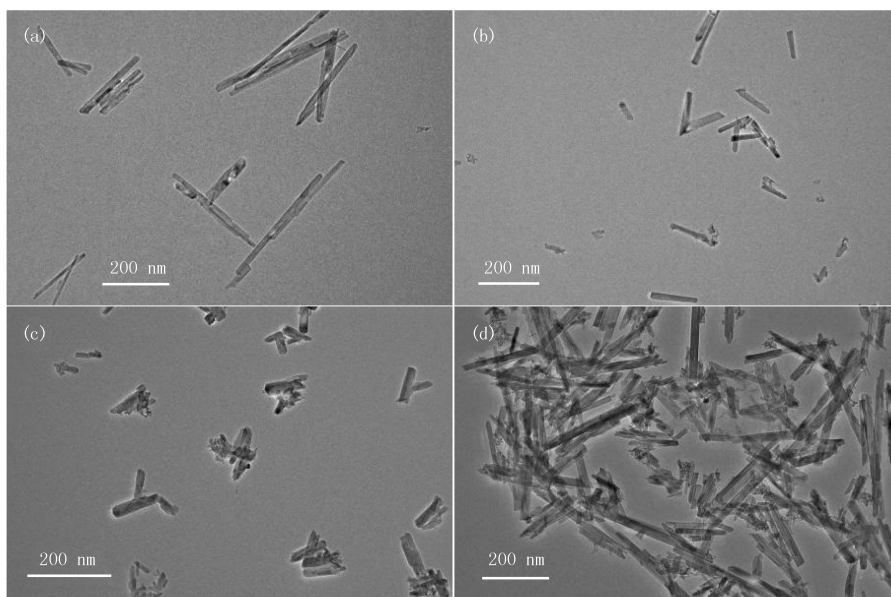


图2 未掺杂和3%V掺杂OMS-2的XRD图(a)和FT-IR图(b, c)

Fig. 2 XRD patterns(a) and FT-IR spectra(b, c) of undoped and 3%V doped OMS-2



(a) OMS-2; (b) 3%V-OMS-2 (1); (c) 3%V-OMS-2 (2); (d) 3%V/OMS-2.

图3 未掺杂和3%V掺杂OMS-2的TEM图

Fig. 3 TEM images of undoped and 3%V doped OMS-2

未掺杂和 3%V 掺杂 OMS-2 均呈 II 型吸附等温线(见图 4(a)),对应的 BJH 孔径分布曲线如图 4(b)所示.由表 1 看出,未掺杂 OMS-2 的平均孔径为 20.0 nm,比表面积和孔体积分别为 $86 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$.与未掺杂的 OMS-2 相比,3%V/OMS-2 和 3%V-OMS-2(2)的平均孔径改变不大,但比表面积和孔体积有所减小.对于以 V_2O_5 为前驱体掺杂的 3%V-OMS-2(1),其吸脱附等温线的滞回环明显向低压区移动,且孔径分布变窄,平均孔径减小($20.0 \rightarrow 9.2 \text{ nm}$),比表面积显著增加($86 \rightarrow 179 \text{ m}^2/\text{g}$),而孔体积仅略有下降($0.43 \rightarrow 0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$).

图 5 为未掺杂和 3%V 掺杂 OMS-2 的 Mn $2p$, V $2p$ 和 O $1s$ XPS 谱.未掺杂 OMS-2 的 Mn $2p_{3/2}$ 结合能为 642.5 eV(图 5(a)),与 GENUINO 等^[17]报道的 MnO_2 类似,说明未掺杂 OMS-2 中 Mn 的氧化态以 +4 价为主.掺杂 V 后, Mn $2p_{3/2}$ 的谱图形状和结合能几乎没有变化,说明掺杂 V 对 OMS-2 中 Mn 的氧化态影响不大.3%V 掺杂 OMS-2 中的 V $2p_{3/2}$ 结合能均为 517.0 eV(图 5(b)),与文献^[18]报道的 V_2O_5 的 V $2p_{3/2}$ 结合能接近,说明掺杂 V 主要以 V^{5+} 形式存在.所有样品的 O $1s$ 谱图(图 5(c))均可分为 3 个峰,即 α 峰

(~ 529.5 eV), β 峰(~ 531.0 eV) 和 γ 峰(~ 533.0 eV), 分别对应晶格氧(O_{sat}), 表面吸附氧(O_{unsat}) 和吸附的 H_2O [19]. 其中, O_{unsat} 与 O_T 的峰面积比(O_{unsat}/Q_T) 可近似代表样品中表面吸附氧所占的比例(见图 5(c)). 3% V-OMS-2(1) 中表面吸附氧(O_{unsat}) 所占比例远高于未掺杂 OMS-2 和 3% V-OMS-2(2), 说明 3% V-OMS-2(1) 可能含有更多的表面吸附氧. 已有研究证实, 表面吸附氧主要由表面缺陷位吸附空气中的分子氧或 H_2O 形成的过氧物种(O_2^-)、超氧物种(O^-) 或 OH^- 物种所组成, 这些可迁移的表面活性氧物种有助于 CO 氧化反应的进行 [20-21]. 由 XPS 测定结果(见表 1) 看出, 3% V-OMS-2(2) 的表面 V 与 Mn 原子比与体相(ICP 测定值) 接近, 说明该样品中掺杂的 V 均匀分布. 对于以 V_2O_5 为前驱体掺杂的 3% V-OMS-2(1), 其表面 V 与 Mn 原子比明显较体相少, 说明掺杂的 V 主要位于 OMS-2 的隧道或骨架中. 骨架中 Mn^{4+} 离子被 V^{5+} 离子置换使 OMS-2 的晶体生长受到抑制, 导致结晶度变差, 结构缺陷增多, XRD 和 TEM 结果也证实了这一点.

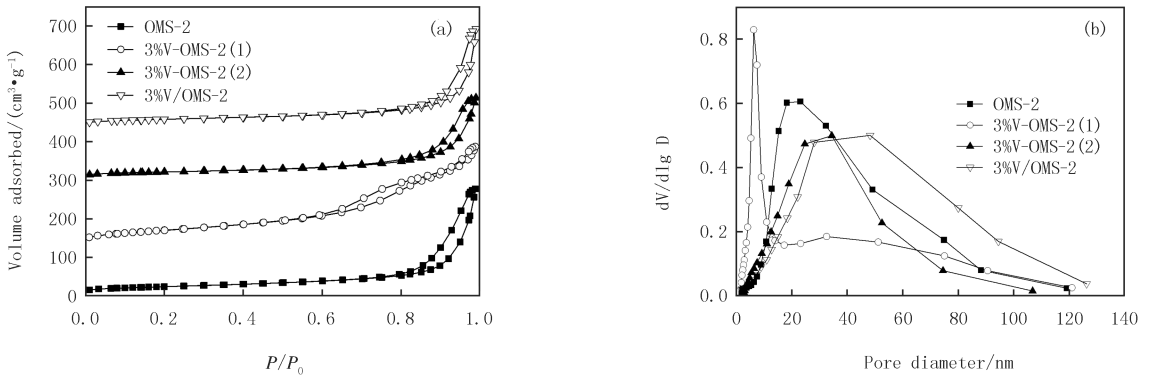
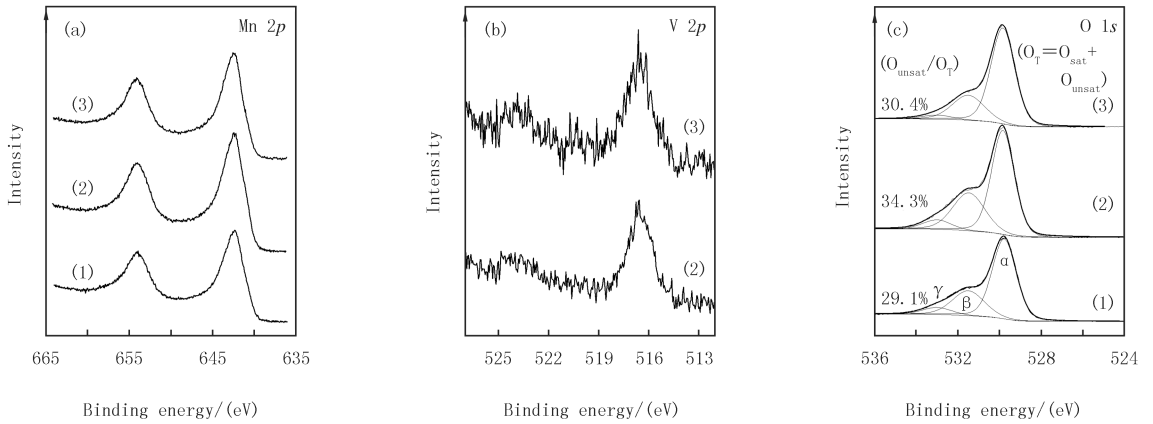


图4 未掺杂和3%V掺杂OMS-2的氮气吸附脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 4. N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and pore diameter distribution(b) of undoped and 3%V doped OMS-2



(1) OMS-2; (2) 3%V-OMS-2(1); (3) 3%V-OMS-2(2).

图5 未掺杂和3%V掺杂OMS-2的Mn 2p(a), V 2p(b)和O 1s(c)图

Fig. 5. Mn 2p(a), V 2p(b) and O 1s(c) XPS spectra of undoped and 3%V doped OMS-2

未掺杂和 3% V 掺杂 OMS-2 的热分析曲线(见图 6(a)) 类似, 均呈现 3 个主要的失重温度带. 其中, 30~250 $^{\circ}C$ 的失重带为表面物理吸附的 H_2O 和 O_2 , 随后是化学吸附 H_2O 的脱附; 第 2 个主要失重带发生在 580~600 $^{\circ}C$, 主要为表面吸附氧的释出 [14]; 第 3 个主要失重温度带发生在 710~750 $^{\circ}C$, 归因于 $KMn_8O_{16} \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ 晶相转变所引起的晶格氧的释出 [17]. 未掺杂 OMS-2 和 3% V-OMS-2(2) 从(1)到(3)的失重曲线接近, 只是 3% V-OMS-2(2) 在低温区的斜率略陡峭, 第 2 个失重带的温度稍低. 值得注意的是, 以 V_2O_5 为前驱体掺杂 3% V-OMS-2(1) 在低温区具有更陡峭的斜率, 暗示该样品在未发生相变前可释放出大量的物

理和化学吸附 H_2O 和 O_2 。与未掺杂 OMS-2 和 3%V-OMS-2(2)相比,3%V-OMS-2(1)第 2 个主要失重带的温度明显向低温偏移,说明其中的表面吸附氧更易释出,这预示着该样品中表面吸附氧的机动性、反应性更强。

采用 H_2 -TPR 技术测定了未掺杂和 3%V 掺杂 OMS-2 的氧化还原性能(见图 6(b)).未掺杂 OMS-2 在 250~400 °C 范围内发生还原,可分为 α (323 °C), β (359 °C)和 γ (376 °C)3 个还原峰.其中,较低温度的 α 峰归因于表面吸附氧的还原^[22].随后的两个还原峰(β 峰和 γ 峰)则归因于 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的分步还原^[23].3%V-OMS-2(2)的还原曲线与未掺杂 OMS-2 类似,只是 α 峰温度稍低, β 峰和 γ 峰温度略高.与未掺杂 OMS-2 相比,以 V_2O_5 为前驱体掺杂 3%V-OMS-2(1)的 α 还原峰从 323 °C 降至 295 °C, β 还原峰也从 359 °C 降至 321 °C,说明 3%V-OMS-2(1)更易于发生还原.一般来说,氧化物催化剂的较低还原温度意味着更高的氧物种迁移速率^[24].因此,掺杂 V^{5+} 置换 Mn^{4+} 加强了结构氧在 OMS-2 表面的迁移^[14].这与 TGA 和 XPS 的结果一致,说明以 V_2O_5 为前驱体掺杂 V 激活了 OMS-2 中的 Mn-O 键,形成了更多机动性强、更活泼的表面氧物种.相比之下,浸渍 V 的 3%V/OMS-2 的还原延迟至 350~500 °C 范围内.考虑到钒氧物种的还原一般发生在 500 °C^[25] 以上,造成这一现象的可能原因是位于 OMS-2 外表面的钒氧物种妨碍了 OMS-2 中 Mn 离子的还原。

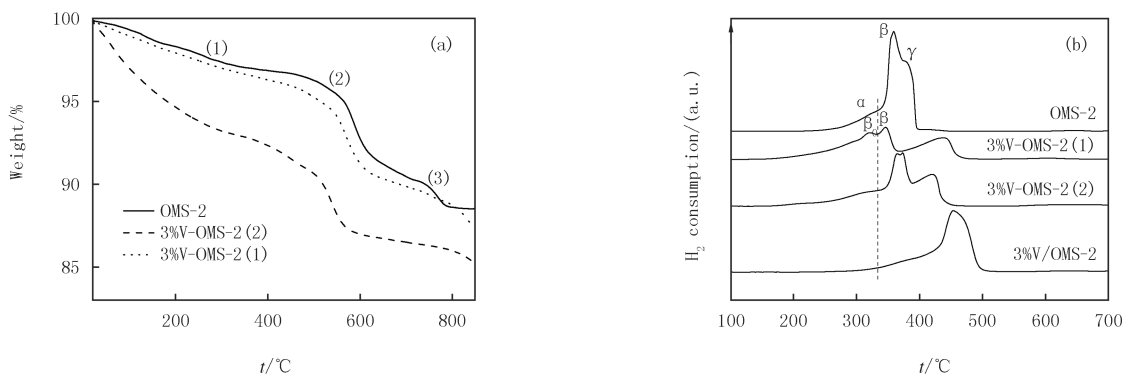


图6 未掺杂和3%V掺杂OMS-2的TGA(a)和 H_2 -TPR曲线(b)

Fig.6 TGA(a) and H_2 -TPR(b) profiles of undoped and 3%V doped OMS-2

图 7 比较了未掺杂和不同钒前驱体 3%V 掺杂 OMS-2 上的 CO 氧化活性.与未掺杂 OMS-2 相比,3%V/OMS-2(浸渍 3%V 催化剂)的活性明显降低,说明负载的 V 对 CO 氧化无明显促进作用.位于 OMS-2 表面的负载 V 物种阻碍了 CO 分子在 Mn 活性位上的活化吸附,这可能是导致浸渍 V 催化剂活性下降的重要原因.采用回流法制备的 3%V 掺杂 OMS-2 催化剂均呈现出远高于未掺杂 OMS-2 的 CO 氧化活性. $t_{50}\%$ 按以下次序递增: 3%V-OMS-2(1),3%V-OMS-2(2),未掺杂 OMS-2.其中,以 V_2O_5 为前驱体掺杂 3%V-OMS-2(1)活性最高,可将 CO 完全转化温度由未掺杂 OMS-2 的 200 °C 降至 50 °C 以下.显然,不同钒前驱体对掺杂 3%V-OMS-2 催化 CO 氧化性能有重要影响。

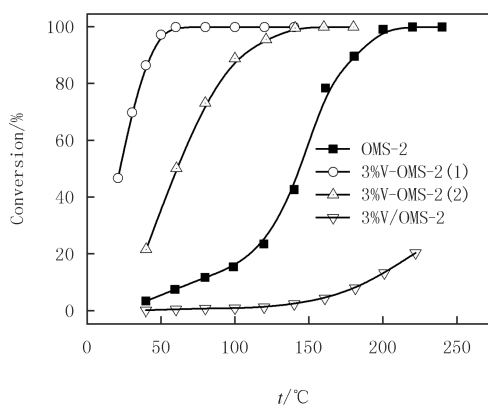


图7 不同V前驱体掺杂3%V-OMS-2的CO转化随温度变化曲线

Fig.7 CO conversions as a function of temperature over 3%V-OMS-2 with different V precursors

文献^[14,26]报道显示,OMS-2 上的 CO 氧化遵循 Mars-van Krevelen 机理:OMS-2 的表面吸附氧可在不破坏 OMS-2 的结构前提下作为氧化剂氧化 CO;反过来,分子氧表面再吸附的易翻转性保证了 OMS-2 在催化 CO 氧化反应中的持久性.因此,OMS-2 表面吸附氧的数量、机动性及氧化还原性是影响催化 CO 氧化

反应的重要因素.XRD,TEM和 H_2 -TPR结果表明,采用回流法掺杂3%V时,能够在保持OMS-2结构的前提下,改变OMS-2的形貌,增加缺陷位(吸附位点)的数量,并加强表面吸附氧的机动性和反应性,从而显著提高了其在CO氧化反应中的催化活性.XPS和 H_2 -TPR结果显示,以 V_2O_5 为前驱体掺杂V制备的3%V-OMS-2(1)具有更多的表面吸附氧和较低的还原温度,这使其呈现更高CO氧化催化活性的重要原因.SUN等^[27]报道,催化剂大的比表面积也有助于催化氧化反应的进行.由表1看出,以 V_2O_5 为前驱体掺杂V制备的3%V-OMS-2(1)具有更大表面积,这是其表现出较高催化活性的另一重要原因.

3 结 论

除浸渍V样品外,掺杂V均能显著改善OMS-2催化CO氧化反应的活性,这是由于掺杂的 V^{5+} 离子置换 Mn^{4+} 离子进入OMS-2的骨架中使锰氧八面体配位氧的环境发生了变化,从而改变了OMS-2的形貌,增加了表面缺陷位的数量,提高了表面活性氧的机动性和反应性.与其他钒前驱体掺杂的OMS-2相比,以 V_2O_5 为前驱体掺杂V制备的3%V-OMS-2(1)具有更高的催化活性,这与其较大的比表面积、更多数量机动性、反应性强的表面吸附氧及其较好的氧化还原性有关.

参 考 文 献

- [1] MARIÑO F,DESCORME C,DUPREZ D.Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen(PROX)[J].Applied Catalysis B:Environmental,2005,58(3/4):175-183.
- [2] 郝燕,王元宝,贾志超,等.多级孔 TiO_2 负载金钯纳米催化剂在CO氧化反应的应用[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(4):55-59.
HAO Y,WANG Y B,JIA Z C,et al.Hierarchically TiO_2 supported Au-Pd nano-catalyst applied in CO oxidation[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2018,46(4):55-59.
- [3] GAO Y N,CHIANG F K,LI S J,et al.Influence of hematite morphology on the CO oxidation performance of Au/ α - Fe_2O_3 [J].Chinese Journal of Catalysis,2021,42(4):658-665.
- [4] FENG C L,LIU X L,ZHU T Y,et al.Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts[J].Environmental Science and Pollution Research International,2021,28(20):24847-24871.
- [5] 汤清虎,王晓培,谢小培,等.OMS-2制备方法对其负载Cu催化剂CO氧化性能的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(2):55-59.
TANG Q H,WANG X P,XIE X P,et al.Effect of OMS-2 support preparation technique on CO oxidation of Cu/OMS-2 catalysts[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2018,46(2):55-59.
- [6] MI T G,WU Y W,XU M X,et al.Theoretical insights into the roles of active oxygen species in heterogeneous oxidation of CO over Mn/ TiO_2 catalyst[J].Applied Catalysis A:General,2021,616:118104.
- [7] SUIB S L.Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials[J].Accounts of Chemical Research,2008,41(4):479-487.
- [8] HERNÁNDEZ W Y,CENTENO M A,ROMERO-SARRIA F,et al.Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen[J].Catalysis Today,2010,157(1/2/3/4):160-165.
- [9] VALENTE J S,FRÍAS D,NAVARRO P,et al.Manganese cryptomelane-type oxides;a thermo-kinetic and morphological study[J].Applied Surface Science,2008,254(10):3006-3013.
- [10] BARRIO I,LEGÓRBURU I,MONTES M,et al.New redox deposition-precipitation method for preparation of supported manganese oxide catalysts[J].Catalysis Letters,2005,101(3/4):151-157.
- [11] GÓMEZ S,GARCÉS L J,VILLEGAS J,et al.Synthesis and characterization of TM-MCM-48(TM=Mn,V,Cr)and their catalytic activity in the oxidation of styrene[J].Journal of Catalysis,2005,233(1):60-67.
- [12] POLVEREJAN M,VILLEGAS J C,SUIB S L.Higher valency ion substitution into the manganese oxide framework[J].Journal of the American Chemical Society,2004,126(25):7774-7775.
- [13] TANG X F,LI J H,HAO J M.Significant enhancement of catalytic activities of manganese oxide octahedral molecular sieve by marginal amount of doping vanadium[J].Catalysis Communications,2010,11(10):871-875.
- [14] GENUINO H C,MENG Y T,HORVATH D T,et al.Enhancement of catalytic activities of octahedral molecular sieve manganese oxide for total and preferential CO oxidation through vanadium ion framework substitution[J].ChemCatChem,2013,5(8):2306-2317.
- [15] MA J Z,WANG C X,HE H.Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition[J].Applied Catalysis B:Environmental,2017,201:503-510.

- [16] XIAO X, SUN S P, MCBRIDE M B, et al. Degradation of ciprofloxacin by cryptomelane-type manganese(III/IV) oxides[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(1): 10-21.
- [17] GENUINO H C, DHARMARATHNA S, NJAGI E C, et al. Gas-phase total oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selective manganese oxide and copper manganese oxide catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(22): 12066-12078.
- [18] SILVERSMIT G, DEPLA D, POELMAN H, et al. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}) [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, 135(2/3): 167-175.
- [19] HOLGADO J P, MUNUERA G, ESPINÓS J P, et al. XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 158(1/2): 164-171.
- [20] HERNÁNDEZ W Y, CENTENO M A, IVANOVA S, et al. Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123/124: 27-35.
- [21] RONG S P, ZHANG P Y, YANG Y J, et al. MnO_2 framework for instantaneous mineralization of carcinogenic airborne formaldehyde at room temperature[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2): 1057-1067.
- [22] GAC W. The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(1/2): 107-117.
- [23] TANG X F, LI Y G, HUANG X M, et al. MnO_x - CeO_2 mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: effect of preparation method and calcination temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(3/4): 265-273.
- [24] SUN M, LAN B, LIN T, et al. Controlled synthesis of nanostructured manganese oxide: crystalline evolution and catalytic activities[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(35): 7010.
- [25] LIU X S, JIN Z N, LU J Q, et al. Highly active CuO/OMS-2 catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 151-157.
- [26] XIA G G, YIN Y G, WILLIS W S, et al. Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 185(1): 91-105.
- [27] SUN M, LAN B, YU L, et al. Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities [J]. *Materials Letters*, 2012, 86: 18-20.

Effect of vanadium precursors on the structure and catalytic activity of V-OMS-2 for CO oxidation

Tang Qinghu, Guo Xiaohui, Xie Xiaopei, Zhao Peizheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Undoped and V doped OMS-2 with different V precursors were prepared by a simple and low-cost reflux method, and their catalytic activities for CO oxidation at low temperature were studied. XRD, FT-IR, BET, TEM, XPS, TGA and H_2 -TPR techniques were employed to characterize the structure, morphology, bond state, valence state and redox performance of the synthesized catalysts. V doping changed the coordination environment of octahedral oxygen in the skeleton of OMS-2, leading to a significant change in the morphology of OMS-2, increased structural defects, enhanced the mobility and reactivity of oxygen species on the surface, thus made them show much higher catalytic activity than undoped OMS-2. Compared with $NaVO_3$ as the V precursor, 3% V-OMS-2(1) synthesized with V_2O_5 as the V precursor exhibited much higher catalytic activity and it could reduce the temperature of the total combustion of CO from 200 °C to lower than 50 °C. Large specific surface area, unique pore structure, shorter nanorod morphology and more mobile and active surface oxygen species accounted for the high CO oxidation activity of the 3% V-OMS-2(1).

Keywords: manganese oxide octahedral molecular sieve; vanadium precursor; doping; CO oxidation

[责任编辑 赵晓华 陈留院]