

广东工业大学研究生课程考试试卷封面

学院： 轻工化工学院

专业： 化学工程与技术

姓名： 章本天

学号：

考试科目： 现代催化表征技术

学生类别： 硕士

题号	分数
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
合计	
平时成绩	
总评成绩	

考试时间： 第__周星期__

(年 4 月 日)

开课学期： 年 春季

开课单位： 轻工化工学院

任课教师： 李永峰

说明： 1. 以上左栏学生填写，右栏老师填写；
2. 学位课考试的答题均写在答题纸上，考查课若无课堂考试可不用答题纸，但仍应填写此页封面；
3. 平时成绩根据任课教师所写的课程教学大纲规定评定；
4. 任课教师评完分后从网上录入成绩，再打印成绩单一式两份连同试卷、答题纸交教务员保管（保管四年）。

年度《现代催化表征技术》课程考核题目

针对具体催化反应课题，在简单介绍课题背景和现状后，重点对该课题中用到的催化表征技术进行综合对比分析，并阐述这些表征技术在该课题中对催化剂的制备工艺、表观形貌、内部结构和催化性能等研究中的应用。

- 要求：
- a. 按照科技论文书写规范进行撰写，论文排版格式和图标格式必须规范；
 - b. 论文字数不少于 5000 字；
 - c. 引用参考文献数不少于 3 篇，并附在论文最后；
 - d. 需提交论文电子版和纸质版。纸质版用 A4 纸打印，并按试卷封面、考题要求和课程小论文顺序装订后上交。
 - e. 还需提交课程论文汇报 PPT 的电子版和纸质版，纸质版用 A4 纸打印，每页 6 张幻灯片，附在课程小论文后面。

二氧化锰纳米结构的控制合成及表征

1 二氧化锰的结构

锰的自然资源丰富,在重金属中,锰在地壳中的丰度仅次于铁,为 0.085%,价格低廉且无毒。锰是常见的变价金属元素,其氧化数可以从+2 到+7。自然界中的锰主要以+2、+4 或+3 氧化数存在,并且在一种矿物相中可以有多种氧化数的锰元素存在。目前,在自然界中已经发现大约 50 余种二氧化锰或氢氧化物矿床。锰的主要矿石是软锰矿(MnO_2),其它矿石还有黑锰矿、水锰矿以及褐锰矿。据调查,沉睡在大洋底下的锰结核矿石达 3000 亿吨,可供全人类使用 1 年以上,而且大洋中锰结核还在不断生长。二氧化锰是一种有重要工业用途的氧化物,可广泛应用于电极材料、催化、分子筛等领域^[1]。自然界中二氧化锰以多种晶型存在,如 α 、 β 、 γ 、 δ 等,不同晶型具有不同的应用: α 型二氧化锰因其 2×2 的孔道结构,可以用于离子筛、分子筛等; 1×2 的 γ 型二氧化锰多用于电极材料;层状结构的 δ 型二氧化锰则用于多孔材料。一维纳米结构在光学、电学、磁学等方面的优异性能使我们将目光转向不同晶型二氧化锰一维纳米结构的合成,即在尺寸、晶型、维度上对二氧化锰进行控制。

尽管组成相似,不同二氧化锰晶体结构上的差别导致了其物理化学性质的差异,因而如何选择性的控制合成二氧化锰一直是世界范围内材料学家及化学家关注的热点。各种晶型二氧化锰的控制合成均建立在 Mn 氧化还原反应的基础上,锰存在从+2 到+7 的多种价态,可能的化学反应类型丰富,可采用高价锰还原或低价锰氧化的方法制备。

尽管已经有很多关于不同晶型二氧化锰制备的报道,但这些方法基本只适用于制备单一晶型二氧化锰体相材料,而很少涉及如何实现对二氧化锰晶型与维度的调控。因而,本章重点在于如何设计合理的化学反应与合成路线,在实现二氧化锰一维纳米结构定向生长的同时,找出晶型控制的关键因素。不同晶型二氧化锰具有相同的结构单位: $[MnO_6]$ 八面体。锰氧八面体以共棱形成一维链,链间以公用棱构成层状结构、双链或三链,并以公用顶点连接成 1×1 、 1×2 、 2×2 、 3×3 等三维孔道结构, Na^+ 、 Mg^{2+} 等阳离子存在于层间或孔道中使得多孔结构得以稳定。二氧化锰各种晶型之间结构上存在着关联,为选择性设计合成不同晶型的二氧化锰提供了可能,同时也意味着在一维纳米结构的制备过程中,二氧化锰

的晶体结构控制是必须首先考虑的因素。

在充分了解二氧化锰的制备方法及其不同二氧化锰间晶体结构差异的基础上，我们初步确定了水热氧化法的合成路线，并决定采用 NH_4^+ 、 K^+ 等阳离子作为结构调控剂。如图 1 所示，二氧化锰不同的孔道结构具有不同的微观尺寸，这一结构特征给我们以启发：不同结构在形成过程中可能需要不同数量的阳离子作为稳定剂使得这些结构不致坍塌，即阳离子浓度可能成为晶型控制的关键。

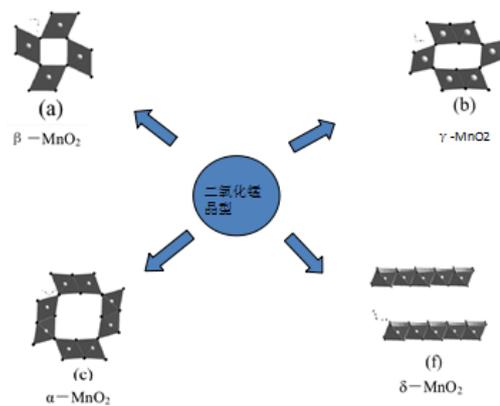


图 1 为晶型转换

2 二氧化锰的制备及形成机理

尽管组成相似，不同二氧化锰晶体结构上的差别导致了其物理化学性质的差异，因而如何选择性的控制合成二氧化锰一直是世界范围内材料学家及化学家关注的热点。各种晶型二氧化锰的控制合成均建立在 Mn 氧化还原反应的基础上，锰存在从 +2 到 +7 的多种价态，可能的化学反应类型丰富，可采用高价锰还原或低价锰氧化的方法制备。

Li 等人[2]在 60°C 低温条件下合成了中空海胆形 $\alpha\text{-MnO}_2$ ，根据实验结果提出了产物的形成机理为“奥斯特瓦尔德熟化”。在反应的初始阶段，通过 KMnO_4 和 Cu 基质的反应生成 MnO_2 胶体并进一步团聚形成微球。当 KMnO_4 完全反应后，由于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的一维生长习性，纳米棒沿着初始胶体微球的 [001] 面外延附生而形成固体海胆。另外，与外表面的晶体相比，内表面的晶体有较高的表面能，因此较易溶解。外部纳米棒作为随后晶化过程的晶核，晶核为外部纳米棒的持续生长提供 MnO_2 源，其净结果是以牺牲球内部的核为代价而使得纳米棒不断生长。

由于这个过程的发生，多晶核的尺寸逐渐减小，中空部分的尺寸逐渐增大，最后核完全消失形成中空海胆形。随着反应时间的延长，球的内部空间逐渐增大，同时外部纳米棒的直径和长度也越来越大。在这个过程中，在初始的过饱和介质中形成小晶核并伴随着它的不断生长，由于颗粒之间能量的差异，小颗粒不断溶解，大颗粒不断长大。

李亚栋等[3]人采用过硫酸铵与硫酸锰反应体系，140度水热反应处理12h后，可得到 β 纳米线；当向起始反应体系中加入少量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，可制得 α - MnO_2 纳米线。他们认为 α - MnO_2 的 $[2 \times 2]$ 隧道结构需要更多的 NH_4^+ 离子来稳定。他们同时研究了 KMnO_4 与 MnSO_4 共沉淀反应，通过调控 KMnO_4 与 MnSO_4 投料比，制备了一系列 MnO_2 纳米线或纳米棒，溶液中 K^+ 离子的浓度对 MnO_2 晶型影响很大。通过观察水热反应初期的晶型产物，他们认为存在一个生成 α - MnO_2 的中间过程，再经过层板卷曲过程转变成其他不同晶型的 MnO_2 纳米棒或纳米线。

3 表征技术在论文中的应用

3.1 海胆球形和纳米线形 MnO_2 制备及其超级电容特性^[4]

采用水热法合成海胆球形和单相纳米线形 MnO_2 ，并以X射线衍射、扫描电子显微镜、循环伏安、交流阻抗等方法对其进行测试。结果表明：相同反应条件下采用不同反应物可制备具有不同形貌的 MnO_2 。海胆球形 MnO_2 由单相 γ - MnO_2 构成，其直径在1-10 μm 之间；纳米线形 MnO_2 由单相 α - MnO_2 构成，直径约为50nm，长度大于1 μm 。两种形貌的 MnO_2 在2mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中具有良好的电容特性，2mA/cm²放电时海胆球状 MnO_2 比容量值为244F/g，纳米线状 MnO_2 比容量值为159F/g。交流阻抗测试表明，海胆形 MnO_2 作为电极材料，具有更良好的电容性能。

超级电容器，也称电化学电容器，具有较高的比功率和较长的循环寿命，能瞬间大电流充放电，在电脑、数码产品等备用电源及强流脉冲电能的高新技术武器、电动汽车等方面具有独特的应用优势。由于 MnO_2 成本低廉、资源丰富、对环境友好、电化学性能良好，作为超级电容器电极材料一直是人们研究的热点，纳米级 MnO_2 的结构、形态、尺寸对电化学性能的影响引起了众多学者的关注。LI等通过水热法合成了兰花状的 MnO_2 ，在1mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中具有很好的电容特征。CHEN等在高粘度的条件下合成出棒状的 α - MnO_2 和 γ - MnO_2 的混晶，在2

mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中测得的最大比电容高达 398 F/g。RAVINDER 等通过 sol-gel 法用固体富马酸还原 NaMnO_4 制得无定形 MnO_2 ，在 2 mol/L NaCl 水溶液中测得最大比电容为 110 F/g。袁中直等通过水热法合成，在 1 mol/L KOH 中测得比容量可达 300 F/g。

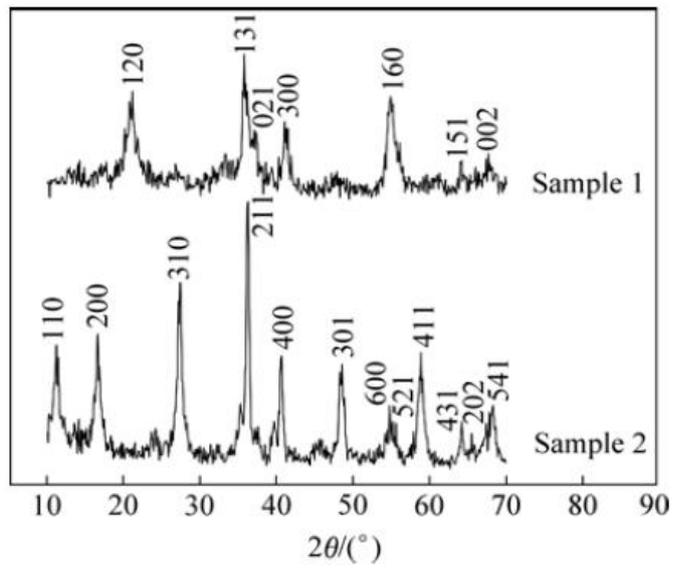
研究具有单一晶型结构和单一外观形貌的一维纳米 MnO_2 材料的电化学性质，对于了解 MnO_2 的电化学反应机理和实际应用都有着十分重要的意义。LI 等采用硫酸锰和过硫酸胺作为反应物， AgNO_3 作催化剂在室温下制备出海胆球状的 MnO_2 ，但没有对其电化学性能进行研究。本文作者采用相同的方法通过不同反应物分别制备出不同晶型的纳米线和海胆球状的 MnO_2 粉体，并初步探讨其作为超级电容器电极材料的电化学性能。

3.1.1 MnO_2 的制备

海胆球形 MnO_2 的制备：将等摩尔的硫酸锰和过硫酸胺混合，加入去离子水搅拌至澄清溶液，转入 40mL 聚四氟乙烯反应釜中，在 140 °C 烘箱内反应 12 h，取出自然冷却至室温，经洗涤、抽滤，在 70 °C 常压干燥即得样品 1。纳米线形 MnO_2 的制备：将摩尔比为 2:3 的高锰酸钾和硫酸锰混合，与样品 1 同样后续处理得到样品 2。

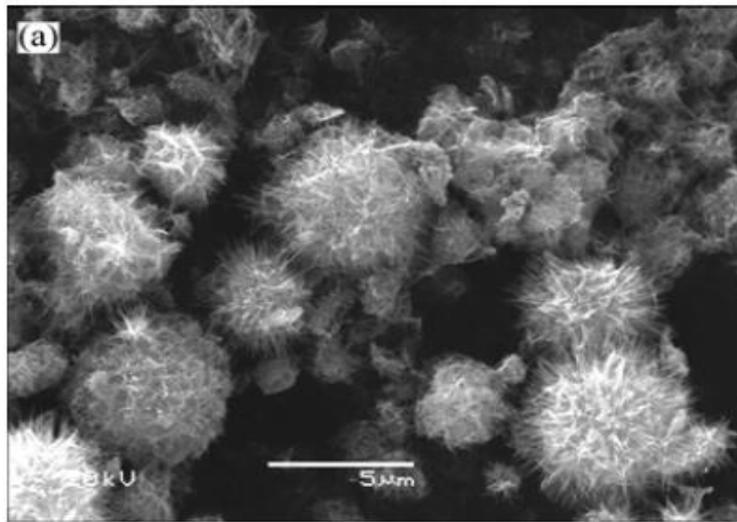
3.1.2 XRD

图 2 所示为样品 1 和 2 的 XRD 谱。从图中可以看出，样品 1 的 2θ 在 21.710° 、 36.300° 、 37.005° 、 39.250° 、 54.870° 、 64.105° 和 67.509° 的衍射峰均与 HILL 等合成的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的谱相一致，表明本研究所得样品 1 为单相的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。样品 2 的衍射峰均与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的标准谱 JCPDS 44-0141 相一致，表明样品 2 为单相的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。通过 CELL 程序对 XRD 数据进行分析，样品 1 所有的衍射峰均可指标化为正交晶系，空间群为 Pn₂cm；样品 2 所有的衍射峰均可指标化为四方晶系，空间群为 I4/m。

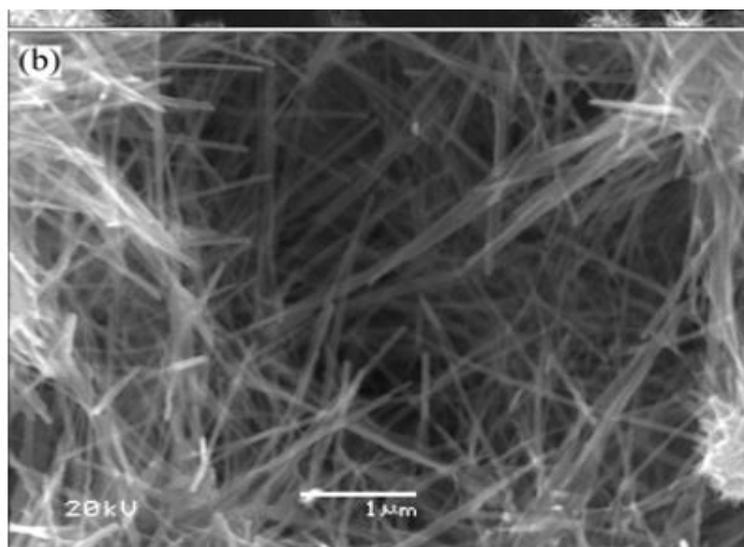


图二 样品一： γ -MnO₂； 样品二： α -MnO₂

3.1.3 SEM



海胆



图三 纳米线

图 3 所示为样品 1 和 2 的 SEM 像。从图中可以看出，样品 1 的形貌均呈现海胆球状，这些海胆球由许多条直径在 20 nm 左右的纳米线相互缠绕而组成，颗粒大小不是很均匀，直径从 1-10 μm 不等。样品 2 的形貌均呈纳米线状结构，直径 50 nm 左右，长度 1 μm 以上。两个样品均有很高的纯度。

3.1.4 结论

1) 采用水热法分别制备出具有纳米线结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉末和海胆球结构的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相粉末。循环伏安测试结果表明，两种样品在 2mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中的 CV 曲线的矩形特征较为明显；2 mA/cm^2 放电时，样品 1 和 2 的比容量分别 244 F/g 和 159 F/g。2) 交流阻抗测试结果表明，海胆形样品的 MnO_2 具有更为明显的法拉第赝电容特征。

样品 1 海胆状是由纳米线相互缠绕而形成纳米球，使纳米球内的纳米线之间接触更加充分，而且纳米球大小不均匀，这使它们相互之间可以形成更紧密的堆积，有利于增加其导电性，使得 H^+ 在电解液和电极表面及内部的迁移更为容易，进而使更多的电活性物质参加法拉第电化学反应，使得电极具有较大的比电容。

3.2 一步水热合成 Ag-OMS-2 纳米棒及其催化燃烧性能研究^[5]

挥发性有机化合物 (VOCs) 是指在常温下饱和蒸气压大于 70Pa，常压下沸点在 50 $^{\circ}\text{C}$ -260 $^{\circ}\text{C}$ 的有机化合物，是最常见的大气污染物之一。VOCs 的范畴很广，来源广泛，涉及脂肪烃、芳香烃、卤代烃、醇、醛、酮、醚、酯、酸、胺、腈等，

危害巨大。VOCs 污染治理技术一直是研究的热点，其中催化燃烧具有能量利用率高、起燃温度低、适用范围广、处理效率高、无二次污染等优点，已成为目前消除 VOCs 污染最有效和最常用的方法之一。催化燃烧涉及的催化剂包括贵金属 (Pd, Pt, Au 等)，过渡金属氧化物和复合金属氧化物等。

Ag 是较为廉价的贵金属，其催化性能优于过渡金属，但价格又远低于 Pd, Pt 和 Au 等贵金属，因此将 Ag 作为燃烧催化剂的活性组分具有一定的意义。通过水热法在酸性介质中合成了掺杂 Ag 的氧化锰八面体分子筛催化剂 (Ag-OMS-2)。采用水热法一步合成了不同含量的 Ag 掺杂的氧化锰八面体分子筛 (Ag-OMS-2)，用 X 射线衍射 (XRD)、比表面积测试 (BET)、拉曼光谱 (Raman)、扫描电镜 (SEM)、氧气程序升温脱附 (O₂-TPD) 和氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 等表征手段对催化剂进行了结构和形貌表征，并应用于甲苯的催化燃烧反应，考察了 Ag 的掺杂量对该反应性能的影响。结果表明：合成的 Ag-OMS-2 材料属于 cryptomelane 一维隧道结构，Ag 的掺杂并未改变纳米材料的晶体结构；适量比例的 Ag 的引入促进了晶格氧的流动，降低了还原温度，有利于提高纳米材料的催化性能。5% Ag 的样品对甲苯催化燃烧具有最好的催化活性，其起燃温度 T_{10} 为 183°C，完全燃烧温度 T_{90} 约 194°C。

3.2.1 MnO₂ 掺杂 Ag 的制备

催化剂的制备将一定量的硝酸银 (AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)、硫酸锰 (7.4 mmol, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司) 和高锰酸钾 (5.6 mmol, AR, 天津大茂化学试剂厂)，配制成浓硝酸调节的 pH 为 1-2 的溶液，然后转入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 160°C 反应 24h，再经过滤，洗涤，干燥 (60°C 干燥 12h) 即得到样品，标记为 x%Ag-OMS-2，其中 x% 代表原料中 Ag 和 Mn 的物质的量比。

3.2.2 Raman

采用拉曼光谱 (Raman) 等表征手段对催化剂进行了结构和形貌表征，并应用于气相挥发有机物甲苯的催化燃烧，考察了对 Ag 的掺杂量对该反应性能的影响。

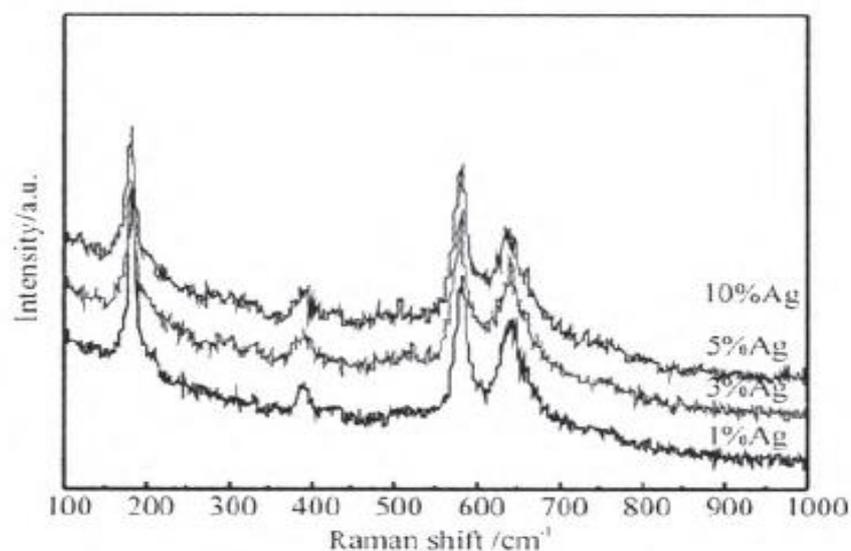


图 4 掺杂不同含量 Ag 的 OMS-2 的 Raman 图

掺杂不同 Ag 的 OMS-2 的 Raman 图。从图可见，掺杂不同含量 Ag 的样品的具有相似的 Raman 图谱，在 182cm^{-1} 、 392cm^{-1} 、 580cm^{-1} 和 640cm^{-1} 显示出 4 个主要的 Raman 震动峰，这表明 Ag 的掺杂并未引起 OMS-2 结构的变化。 182cm^{-1} 和 392cm^{-1} 处的拉曼震动峰对应于 Mn-O-Mn 的震动， 580cm^{-1} 和 640cm^{-1} 处的拉曼震动峰分别对应于 F_{2g} 和 A_{1g} 震动模式，是 [MnO₆] 的震动引起的。Raman 谱图并未发现单独的 Ag 或者 Ag₂O 的特征拉曼峰。

3.3 氧化锰八面体分子筛 (OMS-2) 负载 Pd 催化剂的制备及其 CO 催化氧化性能^[6]

通过前掺杂法 (PI) 和浸渍法 (IM) 制备了氧化锰八面体分子筛 (Octahedral Molecular Sieves, OMS-2) 负载 Pd (Pd/OMS-2) 催化剂。采用 X 射线衍 (XRD)、H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 和 N₂-吸附/脱附等技术对样品进行了表征，研究了不同制备方法和不同 Pd 负载量对 Pd/OMS-2 催化剂催化氧化 CO 性能的影响，通过与载体 OMS-2 的比较研究了 Pd/OMS-2 催化剂的稳定性。结果表明，前掺杂法制 Pd/OMS-2-PI 催化剂活性明显优于浸渍法制备的 Pd/OMS-2-IM 催化剂，其 T₁₀₀ 分别为 75 °C 和 175 °C。这与 Pd/OMS-2-PI 催化剂中 OMS-2 载体与 Pd 之间存在强相互作用有关。Pd 负载量明显影响 Pd/OMS-2-PI 催化剂的催化活性，3Pd/OMS-2-PI 催化剂 (Pd = 3.0 wt%) 催化活性最高，这是由于 Pd 掺杂进入 OMS-2 晶格结构能活化晶格氧，而随 Pd 含量进一步增加，部分 Pd 分布在 OMS-2

表面。稳定性结果表明，Pd /OMS-2-PI 稳定性明显优于 OMS-2 载体本身，这可能与 Pd 掺杂进入催化剂晶格，能较好稳定 OMS-2 结构密切相关。

3.3.1 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)

对于负载型催化剂，通过对其 H₂-TPR 还原峰的研究，可以分析金属在载体上的分布及与载体的相互作用。图 5 为 OMS-2 及 Pd /OMS-2 催化剂的 H₂-TPR 谱图结果表明，所有样品在 150 °C—450 °C 之间出现一个还原峰。

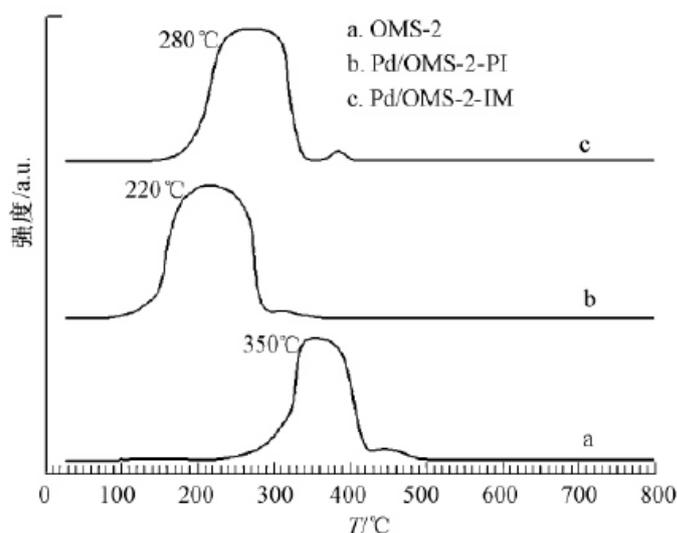


图 2 Pd/OMS-2 催化剂 H₂-TPR 谱图

其在 330 度左右出现的还原峰，应为 MnO₂ 转换 MnO 的还原过程。加入 Pd 后，Pd/OMS-2 催化剂的还原峰明显向低温方向迁移；并且还原峰峰形明显宽化，峰面积明显增大。

3.3.2 结论

以上 Pd /OMS-2 催化剂中氧化锰低温还原温度降低，即还原能力增强，可能与几个方面原因有关：1) 贵金属(如：Pd、Ag) 活化吸附在催化剂表面活性氢自由基或者提高氧化锰的晶格氧的移动性，从而提高氧化锰催化剂中 Mn⁴⁺ 还原性能；2) 与 Pd 和氧化锰之间存在强的相互作用，如：研究认为锰氧化物还原能力增强，与其负载金属强相互作用有关。

4 参考文献

- [1] ARBIZZANI C, MASTRAGOSTINO M, SOAVI F. New trends in electrochemical supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2001, 100(1/2): 164–170.
- [2] HUGGINS R H. Supercapacitors and electrochemical pulse sources[J]. Solid State Ionics, 2000, 134(1/2): 179–195.
- [3] Wang X, Li Y D*. Selected control hydrothermal synthesis of α and β MnO_2 nanowires. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124: 2880~2881.
- [4] 亓淑艳等.海胆球形和纳米线形 MnO_2 制备及其超级电容特性[J].中国有色金属学报,2008,18(1):113-117.
- [5] 孙明等.一步水热合成 Ag-OMS-2 纳米棒及其催化燃烧性能研究[J].天然气化工,2007,28(5):463-468.
- [6] 氧化锰八面体分子筛(OMS-2)负载 Pd 催化剂的制备及其 CO 催化氧化性能[J].物理化学学报,1999,15(2):97-100.