

基于锰酸镧纳米纤维的纸型催化剂构筑及其碳烟消除性能

刘煦婕, 史宏斌, 张学志, 楚石磊, 王 磊, 于 刚

(石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 石家庄 050043)

摘 要: 为构筑高效纸型催化剂用于碳烟消除, 如何设计不同活性基元并实现与基体纤维的协同效应非常重要。通过静电纺丝法制备了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 纳米纤维催化剂, 并以其为基元制备了纸型催化剂用于碳烟催化消除。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱以及程序升温还原等表征手段分析了纳米纤维催化剂中离子掺杂导致活性变化的原因, 并进行了碳烟氧化性能评价。结果表明: 所有的纳米纤维催化剂均呈现单一的钙钛矿结构, 当 $x \geq 0.3$ 时, 样品中出现新相 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 。样品中活性氧的数量是由 K^+ 置换 La^{3+} 和 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 2 个方面因素造成的。A 位离子的置换增加了体系中氧缺陷程度, 但是高含量 K 的引入引发新相的形成, 使得体系中 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 开始占据主导地位, 氧空位数量逐渐增加。样品 $\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{MnO}_3$ 具有最佳的催化活性, 其 T_{50} 为 347°C 。将纳米纤维与莫来石纤维按 1:1 比例制备的纸型催化剂活性最佳, T_{50} 为 478°C 。

关键词: 锰酸镧; 纳米纤维; 纸型催化剂; 碳烟氧化

中图分类号: O482; O614 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2622-08

网络出版时间: 2022-08-29



Fabrication and Performance of Paper-Structured Catalysts Based on Lanthanum Manganate Nanofibers Towards Soot Oxidation

LIU Xujie, SHI Hongbin, ZHANG Xuezhi, CHU Shilei, WANG Lei, YU Gang

(School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: In order to construct a high-efficiency paper catalysts for soot removal, it is very important to design different active elements and realize the synergistic effects with the matrix fibers. A series of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) nanofiber catalysts were prepared via electrospinning. The oxidation performance of the catalyst for soot particles was examined by temperature programmed oxidation reaction. The defect effects induced by doping K^+ ions in the LaMnO_3 lattice on their catalytic performance evaluated by soot temperature-programmed oxidation were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and temperature programmed reduction analysis. The results show that all the nanofiber catalysts have a perovskite structure, while $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ as a new phase appears in the samples as $x \geq 0.3$. The amount of active oxygen in the sample is affected by K^+ ions replacing La^{3+} ions and Mn^{3+} ions transferring into Mn^{4+} ions. The replacement of A-site ions increases the degree of oxygen defects in the system, while the transformation of Mn^{3+} ions into Mn^{4+} ions determining the number of oxygen vacancies as a new phase can occur at a great content of K^+ ions doped in the system. The sample $\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{MnO}_3$ has an optimum catalytic activity at T_{50} of 347°C . The paper-structured catalyst prepared with a nanofiber to matrix fiber ratio of 1:1 has a good catalytic activity at T_{50} of 478°C .

Keywords: lanthanum manganate; nanofibers; paper catalysts; soot oxidation

机动车等移动源污染已成为中国大气污染的重要来源, 引起社会广泛重视。柴油机细颗粒物捕集器(DPF)是尾气排放控制的核心单元, 如何实现其催化再生已成为当前的研究热点。碳烟颗粒催化氧化过程的实质是碳烟颗粒/催化剂/ O_2 三相反应, 催化

剂本征活性氧物种的产生、转移和反应是决定催化剂本征活性的重要内在因素, 而碳烟颗粒的有效捕集是提高碳烟与催化剂接触程度并实现 DPF 连续催化再生的前提^[1]。因此, 如何提高催化剂的有效接触活性位点成为构筑高效 DPF 催化剂的瓶颈, 也

收稿日期: 2022-05-16。 修订日期: 2022-05-26。

基金项目: 国家自然科学基金基金(51602208); 石家庄铁道大学研究生创新基金(YC2021061)。

第一作者: 刘煦婕(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 于 刚(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-05-16. Revised date: 2022-05-26.

First author: LIU Xujie (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 915672123@qq.com

Correspondent author: YU Gang (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yugang@stdu.edu.cn

是亟待解决的关键科学问题。

近年来, 研究人员利用形貌调控策略, 针对如片状^[2]、纳米纤维^[3]、立方体^[4]、星型^[5]、花状^[6]、三维有序大孔结构(3DOM)^[7]等形式的催化剂进行了深入研究, 取得了一系列成果。但为了满足实用化需求, 催化活性组分均需经过载体(蜂窝/泡沫陶瓷)涂覆或原位合成而实现应用, 极易造成催化活性位点的损失和碳烟颗粒接触效率的降低。

相比其他形式载体, 纸型催化剂本身属于柔性基底, 具有比重小、气体和热量的传输效率高的独特优势^[8-10]。通过基体纤维的功能性设计, 利用基体纤维的本征活性以及与所负载活性组分之间的协同催化效应, 可成为构筑高效纸型催化剂的新路径。但是相关报道很少, 尚有待深入研究。Yu 等^[11-12]分别利用 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 纤维和海泡石纤维为基体, 通过负载活性组分 CuO 和 K 制备了具有优异力学性质、催化活性和稳定性 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和海泡石纸型催化剂。然而, 不同基体纤维之间的协同催化机制仍缺乏共识。尤其是基体纤维之间不同搭接特性对碳烟捕获效率的影响规律, 相关研究尚未开展。

最近, 锰氧化物在 CO 、挥发性有机化合物(VOC)和碳烟燃烧等环境催化领域受到广泛关注。在形貌调控方面, 例如介孔结构锰氧化物^[13]、 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线^[14]以及纳米片等多种形式的催化剂得到深入研究。同时, 有关锰基氧化物的缺陷效应(电子、氧缺陷等)方面也取得了重要进展。Atribak 等^[15]发现锰钾矿要比纯锰矿(MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO_2)具有更为优异的催化性能。Liu 等^[16]研究了准自由钾的电子限域效应, 进一步揭示锰钾矿($\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$)的碳烟催化燃烧机制。研究还发现, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物中 Mn^{n+} 与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 之间的协同效应可以调控体系中的活性氧的数量, 进而提高催化剂的本征催化活性^[17]。另外, 由于钙钛矿结构氧化物(SrTiO_3 ^[18]、 LaCoO_3 ^[19]、 LaMnO_3 ^[20-21]等)具有独特的电子结构, 通过 AB 位的离子掺杂也将带来更为显著的缺陷效应, 表面活性氧物种更为丰富, 从而有助于提高碳烟催化反应活性。

为此, 本工作采用静电纺丝法制备锰酸镧纳米纤维, 研究了 K 离子掺杂引起的缺陷效应, 并以其为基元构筑复合纸型催化剂用于碳烟高效消除。

1 实验

1.1 样品制备

通过溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1$ 、

0.2、0.3、0.4、0.5)纳米纤维催化剂。催化剂制备使用硝酸镧、乙酸锰、硝酸钾做无机源, 以 N-N 二甲基甲酰胺(DMF)与无水乙醇的混合液做溶剂, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)做助纺剂。催化剂制备过程所需化学试剂均为分析纯。按照化学计量比进行称量, 将无机盐溶于混合溶剂中, 使用磁力搅拌 10 min, 再加入一定质量 PVP, 充分搅拌 4 h, 制备的纺丝液陈化 8 h。纺丝液抽取入注射器中, 使用静电纺丝机进行静电纺丝。电纺得到的前驱体纤维放入 70 °C 烘箱内保存。前驱体纤维放在马弗炉中以 2 °C/min 速率升温至 700 °C, 保温 2 h, 得到锰酸镧纳米纤维催化剂。

将制备得到性能最佳的纳米纤维通过涂覆工艺制备成纸型催化剂。取与莫来石纤维不同比例(1:0、2:1、1:1、1:2、1:4)的纳米纤维, 加入至聚乙烯醇(PVA)溶液中, 溶液内加入 0.03 g 葡萄糖酸钠($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$)和 0.07 g 阳离子型聚丙烯酰胺(C-PAM)作为分散剂。分散液超声分散 10 min, 后加热至黏稠态, 均匀涂抹在商用莫来石陶瓷纤维纸上。再将样品放于 70 °C 烘箱内干燥 1 h, 干燥完成的纸片样品放在马弗炉内以 5 °C/min 的速率升温至 600 °C, 并保温 4 h, 制得纳米纤维纸型催化剂。纸型催化剂样品根据纳米纤维与基体纤维比例不同标记为 F-P-1~F-P-5。

1.2 催化剂表征

采用 Bruker D8 ADVANCE A25X 型 X-射线粉末衍射仪(XRD)对样品的晶体结构进行表征。辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 入射波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 在 40 kV 管电压与 40 mA 管电流条件下工作, 扫描范围为 5°~80°。

采用 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)对样品表面进行微观形貌的表征, 工作电压为 5 kV。

样品采用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪进行测试。主要检测样品表面的原子化学状态, 并进行分析。采用 Al 靶作为 X 射线源($h\nu=1486.6\text{ eV}$), 工作电压 12 kV, 工作电流 10 mA。校准采用结合能为 284.6 eV 的 C1s 进行校准。

采用化学吸附仪对催化剂进行氧化还原性能评价。评价采用程序升温还原法($\text{H}_2\text{-TPR}$)进行测定。样品质量 50 mg, 5% H_2/Ar 混合气体下进行测试。

样品催化剂采用程序升温氧化(TPO)方法进行碳烟催化剂的催化氧化活性评价。采用 3420A 型气相色谱仪进行程序升温氧化测试。使用德国德固赛 Degussa AG 生产的 Printex U 碳模拟碳烟颗粒进行测试。测试前, 将一定质量比(碳烟: 催化剂为

1:20)的 Printex U 碳与催化剂研磨 10 min 使其充分均匀混合。

将与碳黑混合后的催化剂放入 U 型管中, 两端用石英棉进行封堵。通入 100 mL/min 的氮气, 将 U 型管内的 CO₂ 排净, 在 N₂ 条件下以 5 °C/min 速率升温至 200 °C, 保温 10 min 进行预处理, 排除吸附在催化剂表面的 CO₂。之后使用合成空气(N₂/79%, O₂/21%)模拟外界空气环境进行碳烟催化燃烧反应。以 5 °C/min 升温至 200 °C 后升温速率改为 2 °C/min, 升温至 700 °C 保温 10 min。使用气相色谱仪测定反应出口处的 CO 与 CO₂ 浓度, 并记录相应温度与浓度数据。

碳烟催化氧化活性评价指标: 碳烟颗粒起燃温度(T_{10}), 最大燃烧速率温度(T_m), 燃烧 50% 时温度(T_{50}), 碳烟燃尽温度(T_{90}), 以及 CO₂ 选择性(S_{CO_2})。 T_m 与 T_{50} 数据相近, S_{CO_2} 可通过计算得到:

$$S_{CO_2} = \frac{\Sigma CO_2}{\Sigma CO + \Sigma CO_2} \times 100\%$$

其中: ΣCO_2 和 ΣCO 为产生的 CO₂ 和 CO 浓度总量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构

图 1 为 La_{1-x}K_xMnO₃ ($x=0.1\sim0.5$) 纳米纤维的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 当 $x<0.2$ 时, 所有掺杂样品的衍射峰与立方钙钛矿相的锰酸镧一致 (JCPDF 75-0440), 没有出现杂峰。对样品的晶胞参数计算 (见表 1) 可知, 晶胞尺寸逐渐变大, 说明此时 K⁺ 进入到钙钛矿结构取代 La³⁺ 引起晶格畸变。当 $x\geq0.3$ 时, XRD 谱的衍射峰中出现了新的衍射峰。

经过与标准谱对照, 在 $2\theta=12.55^\circ$ 、 25.55°

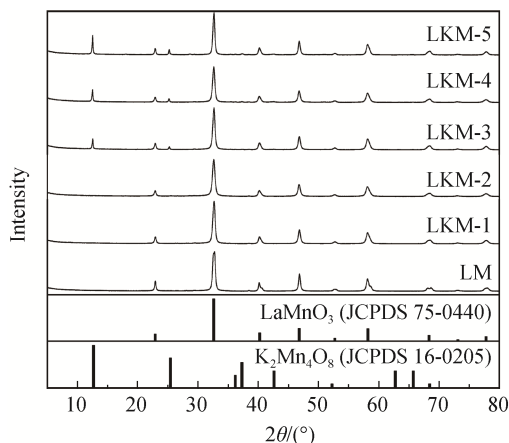


图 1 La_{1-x}K_xMnO₃ ($x=0.1\sim0.5$) 纳米纤维的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of La_{1-x}K_xMnO₃ ($x=0.1\sim0.5$) nanofibers

表 1 样品晶胞参数计算值

Table 1 Lattice parameters of samples

Sample	Crystal phase	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha=\beta=\gamma$
LM	Cubic	3.8757	3.8757	3.8757	90°
LKM-1	Cubic	3.8794	3.8794	3.8794	90°
LKM-2	Cubic	3.8814	3.8814	3.8814	90°
LKM-3	Cubic	3.8791	3.8791	3.8791	90°
LKM-4	Cubic	3.8814	3.8814	3.8814	90°
LKM-5	Cubic	3.8794	3.8794	3.8794	90°

a, b, c —Axial length of lattice parameters; α, β, γ —Bond angle of lattice parameters

出现的 2 个新衍射峰为 K₂Mn₂O₈ (JCPDF 16-0205) 的特征峰, 并且杂质峰强度随着 K 含量的增加而增强, 说明此时 K⁺ 取代 La³⁺ 的程度达到极值, 而过量的 K⁺ 可以与体系中 Mn 结合形成新相。

2.2 催化剂微观形貌

图 2 为 La_{1-x}K_xMnO₃ ($x=0.1\sim0.5$) 纳米纤维的 SEM 照片, 由图 2 可见, 所有样品均呈现纤维状, 纤维具有较大的长径比, 纤维直径分布在 0.15~1.00 μm 之间。

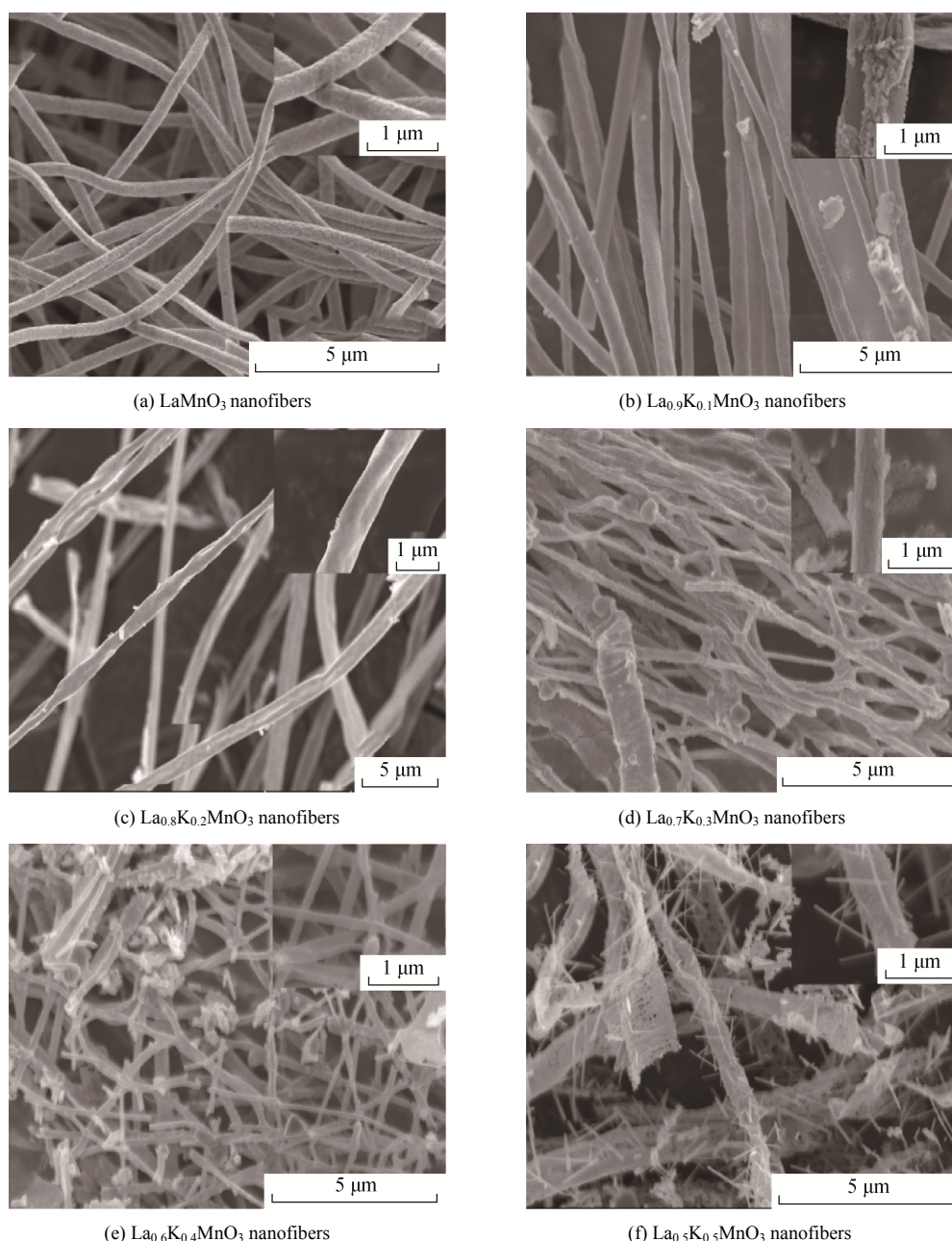
未引入 K⁺ 的纤维直径均匀且表面光滑, 而 K⁺ 的引入增加了表面的粗糙度, 随着 K⁺ 的引入量增加, 纤维表面粗糙程度增加, 出现凸起、褶皱以及纳米线。

2.3 La_{1-x}K_xMnO₃ ($x=0.1\sim0.5$) 纳米纤维的碳烟消除性能

图 3 为 La_{1-x}K_xMnO₃ ($x=0.1\sim0.5$) 纳米纤维用于碳烟催化氧化的性能评价图。从图 3 可以看出, 随着燃烧温度的增加, 碳烟燃烧产生的 CO₂ 含量由缓慢增加到急速上升, 达到峰值后又急速下降, 最终完成碳烟的催化燃烧。

在所有的催化剂样品中, 碳烟的燃烧温度都有了明显的降低。其 CO₂ 选择性均在 99% 以上, 相对于纯锰酸镧样品, K 的掺杂使催化剂催化活性有了显著提升, 随着 K 含量的增加, La_{1-x}K_xMnO₃ 的催化活性提升, 其中 K 掺杂为 0.4 时催化活性最佳, 其 T_{50} 为 347 °C, ΔT 为 91 °C。这是由于 K 的引入, 导致电子发生转移, 更多的氧缺陷产生。碳烟催化氧化的评价数据汇总于表 2。

在碳烟催化的评价中, 除催化活性评价, 还需考虑在实际应用中催化剂的循环稳定性能。使用碳烟程序氧化进行碳烟的循环稳定性测试。图 4 为 La_{0.6}K_{0.4}MnO₃ 的 5 次循环碳烟燃烧的 CO₂ 浓度 (图 4a) 和碳烟转化率 (图 4b) 图。从图 4 可以看出, 经过 5 次的循环 TPO 过程, 催化剂在保持了良好的催化性能下有着良好的循环稳定性, 其 T_{50} 为 352 °C, 比初始样品仅高 5 °C。

图 2 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ 纳米纤维的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ nanofibers

2.4 表面元素组成

图 5 为 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim1$) 纳米纤维催化剂的 XPS 谱($\text{O } 1s$ 和 $\text{Mn } 2p$)。图 5a 为 $\text{O } 1s$ 谱, 可以明显看到 $\text{O } 1s$ 有 3 个峰, 分别为体相晶格氧(O_{latt} , 529~530 eV)、表面氧(O_{surf} , 530~532 eV)和化学吸附氧(O_{ads} , 532~534 eV), 且表面氧(O_{surf})和吸附氧(O_{ads})均可看做活性氧。通过进行峰面积比对(表 2), 可以看出随着 K 含量的增加, 活性氧的数量少于未掺杂样品。但当 $x>0.4$ 时, 体系中活性氧数量急剧增加, 这主要归因于体系中游离 K_2O 含量的逐渐增加。

图 5b 为 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ 催化剂样品的 $\text{Mn } 2p$ 的

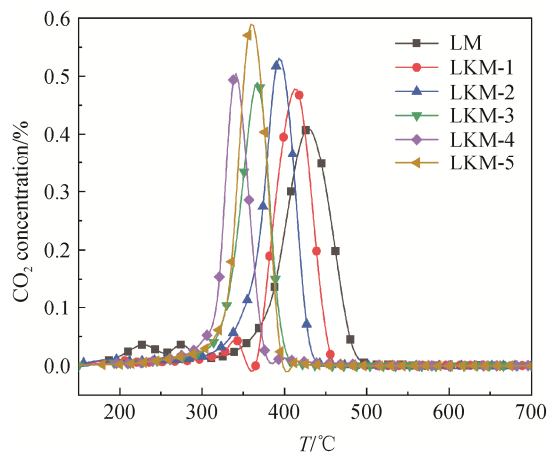
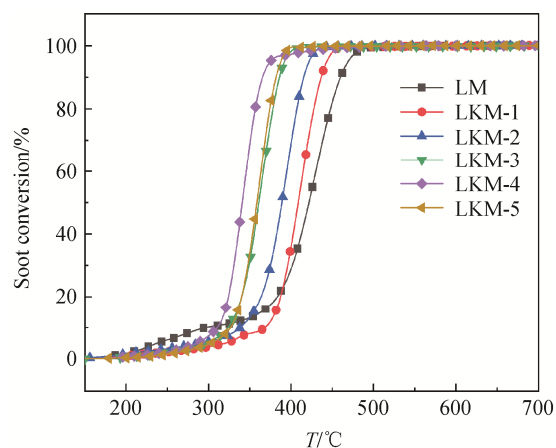
能量变化, 其中 644.4 eV 和 641.9 eV 分别对应 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的谱峰。通过进行峰面积比对(表 3), 可以发现适量 K^+ 的引入也可以使得 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 结合能比值降低, 从而造成更多的氧缺陷。但是当 K^+ 引入量高于一定值($x\geq 0.3$)时, 新相 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的形成又促使部分 Mn^{3+} 朝 Mn^{4+} 进行转变, 活性氧的数量开始增加。因此, 样品中活性氧的数量是由 K^+ 置换 La^{3+} 和 $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{4+}$ 2 个方面因素造成的。尽管 A 位离子的置换增加了体系中氧缺陷程度, 但是高含量 K 的引入引发新相的形成, 使得体系中 $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{4+}$ 开始占据主导地位, 氧空位数量逐渐增加。

表 2 K 掺杂锰酸镧纳米纤维的碳烟催化氧化性能

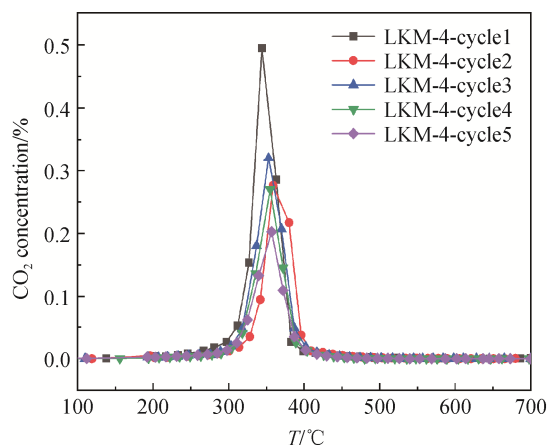
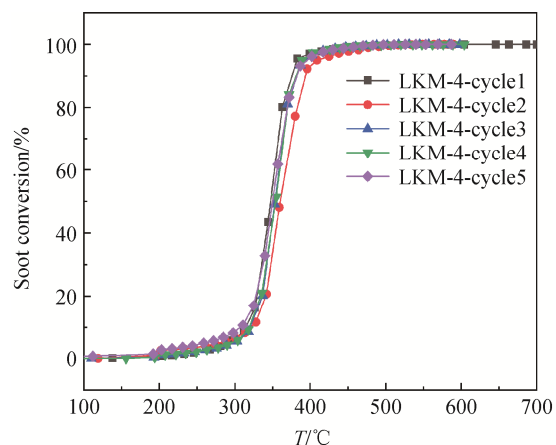
Table 2 Catalytic performance of the K doped Lanthanum manganate nanofibers for soot oxidation

Sample	Soot oxidation/ $^{\circ}\text{C}$				$S_{\text{CO}_2} / \%$
	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_m	
LM	380	438	499	440	99.53
LKM-1	374	409	435	414	99.87
LKM-2	347	389	418	389	99.75
LKM-3	325	361	386	367	99.71
LKM-4	317	347	372	342	99.45
LKM-5	325	358	386	356	99.10

T_{10} : 10% soot conversion temperature; T_{50} : 50% soot conversion temperature; T_{90} : 90% soot conversion temperature; T_m : Temperature corresponding to the maximum combustion rate; S_{CO_2} -The selectivity to CO_2 production.

(a) Soot-TPO curves of CO_2 concentration over temperature

(b) Soot-TPO curves of soot conversion over temperature

图 3 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.5$) 纳米纤维碳烟催化活性评价Fig. 3 Catalytic performance of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.5$) nanofibers for soot oxidation(a) Soot-TPO curves of CO_2 concentration over temperature

(b) Soot-TPO curves of soot conversion over temperature

图 4 $\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{MnO}_3$ 纳米纤维的 TPO 5 次循环使用稳定性Fig. 4 Five-times cyclic TPO results of $\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{MnO}_3$ nanofibers

图 5c 为 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 催化剂样品的 K $2p$ 谱。其中位于 291~293 eV 范围内的峰对应为 $\text{K } 2p_{3/2}$, 位于 295.6 eV 左右的峰对应为 $\text{K } 2p_{1/2}$ 。根据已有文献, $\text{K } 2p_{3/2}$ 代表自由 K 物种(如 KNO_3 等), 而 $\text{K } 2p_{1/2}$ 代表限制 K 物种(如 K-O-La , K-O-Mn 等)^[16]。通过计算相应峰面积的比值, 可以发现随着 K 的引入量

不断增加, 限制钾的数量呈现先减小后增加的趋势。其样品 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2$) 中含有的限制钾数量最少。随着样品中新相 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的不断生成, 限制钾的数量逐渐增多, 与此同时高价锰的含量则在逐渐减少。但是, 样品的催化活性却逐渐提高。说明新相 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的形成促进了催化活性和稳定性的提升。

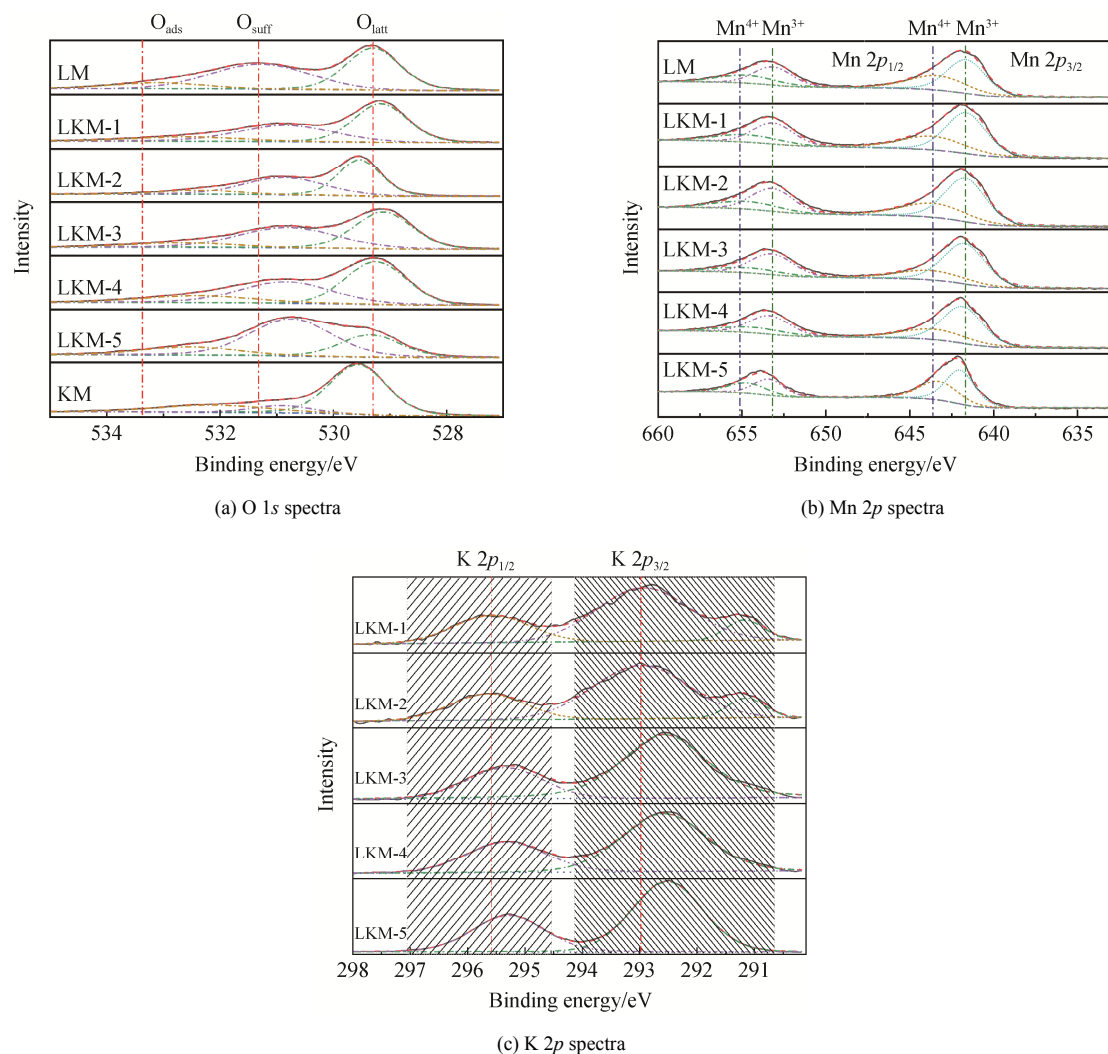


图 5 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim0.5$) 纳米纤维的 XPS 测试结果
Fig. 5 XPS results of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim0.5$) nanofibers

表 3 XPS 数据分析结果
Table 3 Calculated results of XPS

Sample	x	O_{ads}	O_{surf}	O_{latt}	K_c/K_f	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$
LM	0	0.111	0.444	0.446		0.64
LKM-1	0.1	0.117	0.379	0.504	0.365	0.536
LKM-2	0.2	0.097	0.428	0.475	0.335	0.502
LKM-3	0.3	0.147	0.381	0.472	0.373	0.452
LKM-4	0.4	0.342	0.317	0.342	0.499	0.369
LKM-5	0.5	0.168	0.663	0.168	0.534	0.729
KM	1.0	0.193	0.104	0.704	0.603	0.331

O_{ads} : Adsorbed oxygen species; O_{surf} : Surface oxygen species; O_{latt} : Lattice oxygen species; K_c/K_f : Atomic ratio of confined to free K species; $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$: Atomic ratio of Mn^{4+} to Mn^{3+} .

2.5 H_2 -程序升温还原

图 6 为 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1\sim0.5$) 钙钛矿氧化物催化剂的 H_2 -TPR 谱, 在 K^+ 掺杂的样品中, 发现低温范围(220~440 $^{\circ}\text{C}$)有 2 个明显的还原峰。在高温范围(728~819 $^{\circ}\text{C}$)有 1 个显著的还原峰。低温阶段的还原峰

对应为催化剂的活性氧与金属离子($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$)的还原, 而高温阶段的还原峰主要为样品晶格氧的还原。

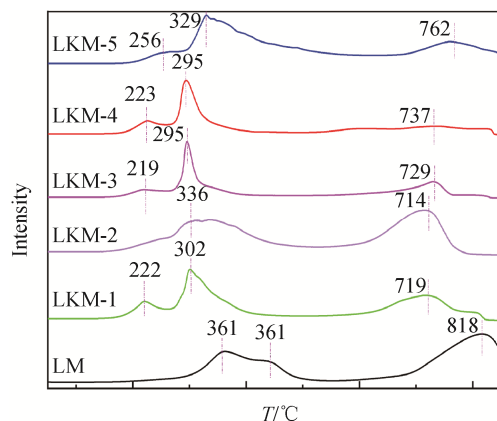


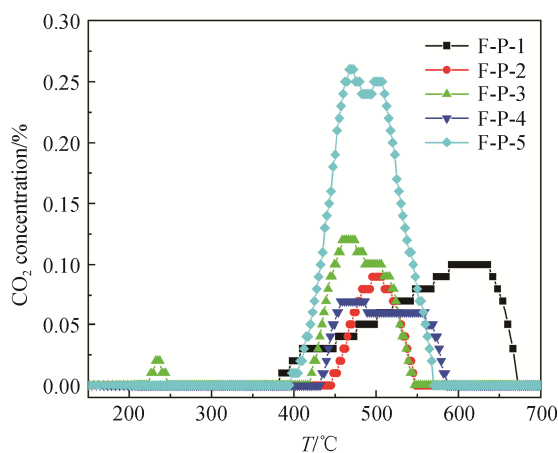
图 6 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim0.5$) 纳米纤维的 H_2 -TPR 谱
Fig. 6 H_2 -TPR profiles of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim0.5$) catalysts

可以发现, 随着 K^+ 掺杂, 高、低温还原峰对应温度均有所降低。但当 K/La 比例大于一定值($x>0.4$)

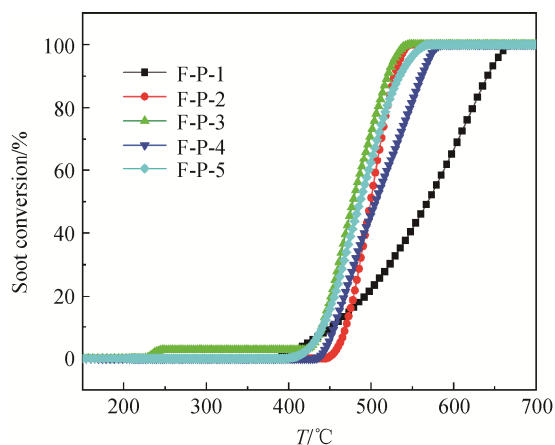
时, 低温区还原峰温度突然升高。这是由于随着新相 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的形成有很大关系, 造成体系中高价锰含量增多, 这与 XPS 结果一致。

2.6 涂覆纸型催化剂的碳烟氧化性能

图 7 为涂覆工艺下莫来石纤维基体负载不同含量活性纤维的碳烟催化氧化谱。图 7a 为 CO_2 浓度谱, 图 7b 为碳烟转化率谱, 相关数据列于表 4 中。图 7 F-P-3 样品具有最佳的催化活性, 其 T_{50} 为 478°C 。这相比于之前所得有了很大的提升。F-P-3 样品中活性纤维与基体纤维的质量比为 1:1, 较少的活性纤维提供给碳烟催化的活性位点较少, 不利于纸型催化剂的碳烟催化氧化。



(a) Soot-TPO curves of CO_2 concentration over temperature



(b) Soot-TPO curves of soot conversion over temperature

图 7 基于锰酸镧纳米纤维的纸型催化剂的碳烟催化氧化
Fig. 7 Catalytic performance curves of paper catalysts based on lanthanum manganite nanofibers

图 8 为涂覆工艺下莫来石纤维基体负载纳米纤维的 SEM 照片, 由图 8 可见, 在 F-P-4 样品中, 活性纤维与基体纤维的质量比为 2:1, 纤维呈纳米纤维状, 出现一定团聚现象, 减少了活性纤维与碳烟颗粒的接触, 从而降低了纸型催化剂的催化活性, 其

T_{50} 仅为 503°C 。但随着活性纤维的含量增加, 过量的活性纤维富集于基体纤维纸表面, 从而对碳烟催化有着良好的效果, 如样品 F-P-5, 其 T_{50} 为 485°C 。由此可见当活性纤维与基体纤维的质量比为 1:1 时其碳烟催化氧化效果最佳。

表 4 基于锰酸镧纳米纤维的纸型催化剂碳烟催化氧化数据
Table 4 Catalytic performance of paper catalysts based on lanthanum manganite nanofibers

Sample	Soot oxidation/ $^\circ\text{C}$				$S_{\text{CO}_2} / \%$
	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_m	
Mullite fibers ^[12]	488	568	615		73.6
F-P-1	454	570	640	594	100
F-P-2	469	499	582	501	100
F-P-3	440	478	520	466	100
F-P-4	454	503	561	471	100
F-P-5	440	485	534	469	100

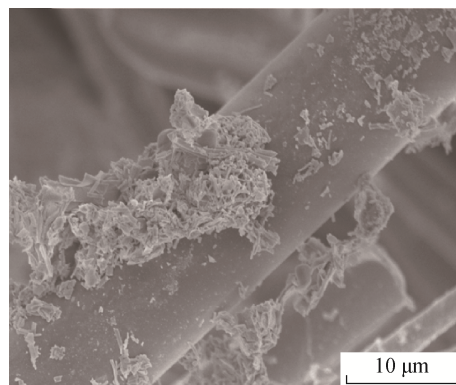


图 8 纸型催化剂的 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of paper catalysts based on lanthanum manganite nanofibers

3 结论

采用静电纺丝法制备了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 纳米纤维催化剂。纤维催化剂均呈现完整的钙钛矿结构, 当 $x>0.3$ 时, 样品中出现新相 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 。样品中活性氧的数量是由 K^+ 置换 La^{3+} 和 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 2 个方面因素造成的。A 位离子的置换增加了体系中氧缺陷程度, 但是高含量 K 的引入引发新相的形成, 使得体系中 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 开始占据主导地位, 氧空位数量逐渐增加。样品 $\text{La}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{MnO}_3$ 具有最佳的催化活性, 其 T_{50} 为 347°C , 将纳米纤维与莫来石纤维按 1:1 比例制备的纸型催化剂活性最佳, T_{50} 为 478°C 。

参考文献:

- [1] TWIGG M V. Progress and future challenges in controlling automotive

- exhaust gas emissions[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 70(1–4): 2–15.
- [2] SHI Q, LIU T, LI Q, et al. Anderson, multiple strategies to decrease ignition temperature for soot combustion on ultrathin MnO_{2-x} nanosheet array[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 246: 312–321.
- [3] BENSAID S, RUSSO N, FINO D. CeO_2 catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: The importance of the soot-catalyst contact conditions[J]. *Catal Today*, 2013, 216: 57–63.
- [4] GAO Y, DUAN A, LIU S, et al. Study of $\text{Ag/Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{O}_2$ nanocubes as soot oxidation catalysts for gasoline particulate filters: Balancing catalyst activity and stability by Nd doping[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 203: 116.
- [5] MICELI P, BENSAID S, RUSSO N. Effect of the morphological and surface properties of CeO_2 -based catalysts on the soot oxidation activity[J]. *Chem Eng J*, 2015, 278: 190–198.
- [6] DESHETTI Jampaiah, VELISOJU V K, DEVAIAH D, et al. Flower-like $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ microspheres as an efficient catalyst for diesel soot and CO oxidation: Synergistic effects for enhanced catalytic performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 473: 209–221.
- [7] SADAKANE M, HORIUCHI T, KATO N, et al. Facile preparation of three-dimensionally ordered macroporous alumina, iron oxide, chromium oxide, manganese oxide, and their mixed-metal oxides with high porosity[J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 5779–5785.
- [8] HOMMA T, KITAOKA T. Solvent-free alcohol oxidation using paper-structured catalysts: Flow dynamics and reaction kinetics[J]. *Chem Eng J*, 2016, 285: 467–476.
- [9] KOGA H, KITAOKA T. Paper-structured Catalyst Composites with a Ceramic Fiber-network Microstructure for Energy and Environmental Applications (Chapter 7)[A]//WYTHERS M C ed. *Advances in Materials Science Research*[C]. Nova Science Publishers, Inc, New York, 2010: 215–237.
- [10] BANÚS E D, ULLA M A, GALVÁN M V, M A, et al. Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot[J]. *Catal Commun* 2010, 12: 46–49.
- [11] YU G, MA H, WANG J, et al. Highly flexible and active potassium-supported sepiolite paper catalysts for soot oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 1875–1880.
- [12] YU G, WANG J, LIU J, et al. Paper-structured catalyst based on CeO_2 - ZrO_2 fibers for soot combustion[J]. *Catal Lett*, 2019, 149: 3453–3555.
- [13] WASALATHANTHRI N D, SANTAMARIA T M, KRIZ D A, et al. Mesoporous manganese oxides for NO_2 assisted catalytic soot oxidation, Appl[J]. *Catal B: Environ*, 2017, 201: 543–551.
- [14] JAMPAIAH D, VELISOJU V K, VENKATASWAMY P, et al. Nanowire morphology of mono- and bi-doped α - MnO_2 catalysts for remarkable enhancement in soot oxidation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 32652–32666.
- [15] ATRIBAK I, BUENO-LÓPEZ A, GARCÍA-GARCÍA A, et al. Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 93: 267–273.
- [16] LIU T, LI Q, XIN Y, et al. Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid (catalyst)-solid (reactant) oxidation reactions[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, 232: 108–116.
- [17] TIKHOMIROV K, KROCHER O, ELSENER M, et al. MnO_x - CeO_2 mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 64: 72–78.
- [18] SUAREZ-VAZQUEZ S I, CRUZ-LOPEZ A, MOLINA-GUERRERO C E, et al. Effect of dopant loading on the structural and catalytic properties of Mn-doped SrTiO_3 catalysts for catalytic soot combustion[J]. *Catalysts*, 2018, 8: 71.
- [19] ZHANG J Y, TAN D D, MENG Q J, et al. Structural modification of LaCoO_3 perovskite for oxidation reactions: The synergistic effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} co-substitution on phase formation and catalytic performance[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 172: 18–26.
- [20] WANG X, ZHANG Y X, LI Q, et al. Identification of active oxygen species for soot combustion on LaMnO_3 perovskite[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 1822–1824.
- [21] UEÁN L, GALLEGO J, Li W Y, et al. Effect of catalyst preparation for the simultaneous removal of soot and NO_x [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 569: 157–169.