

钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 纳米晶的制备与结构及其对炭烟的催化燃烧性能

刘树模, 尉继英, 江锋, 左敏, 蔡冰

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 K^+ 掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 系列钙钛矿结构柴油车尾气炭烟氧化催化剂, 用 XRD, TG-DTA 及程序升温反应等技术详细研究了 K^+ 掺杂量及焙烧温度对催化剂结构和炭烟燃烧性能的影响, 初步探讨了催化剂结构与性能之间的相关性. 实验结果表明, 以蔗糖为络合剂在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下可以得到纯钙钛矿结构的 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 纳米晶, 其中菱方相为 LaCoO_3 系钙钛矿的高温稳定相, 升高焙烧温度及增加 K^+ 掺杂量都会促进钙钛矿结构由立方相转变为菱方相. K^+ 的掺杂可以降低炭烟的燃烧温度, 一定量的 K 可以提高炭烟的燃烧速率. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的具有菱方相钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 具有最好的催化性能, 对炭烟的起燃点和燃尽温度分别为 240 及 $387\text{ }^\circ\text{C}$, 可以通过柴油车自身的排气热量来实现炭烟的催化燃烧过程.

关键词: 柴油机尾气; 炭烟颗粒; 催化燃烧; 钙钛矿; 溶胶-凝胶

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)06-1229-07

1 前言

柴油机具有良好的经济性、动力性及耐久性, 汽车柴油化有助于缓减当今石油资源短缺、温室气体减排的压力. 因此, 柴油车应用日趋广泛^[1], 已是目前的国际趋势. 然而柴油车尤其是轻型柴油车在我国的推进受到了很大的限制, 其中颗粒物(主要成分为炭烟, Soot)和氮氧化物(NO_x)排放量是主要原因^[2]. 柴油车尾气中对环境和人体最为有害的是炭烟颗粒, 它主要由不完全燃烧生成的碳核和吸附在其表面的可溶性有机物(Soluble Organic Fraction, SOF)组成, 而 SOF 组分的 90% 以上为致癌物质. 有效控制颗粒物的排放是发展柴油车亟待解决的问题.

柴油机产生 NO_x 和颗粒物的燃烧条件相互矛盾, 仅仅依靠发动机改进、燃料前处理和燃烧过程等技术无法使二者同时消除. 催化过滤技术是当前柴油机尾气后处理非常有前景的发展方向^[3,4]. 而利用单一催化过滤器使 NO_x 和炭烟颗粒互为氧化还原剂, 达到同时催化消除是目前研究的热点. 其中研制性能优良的催化剂、促进 NO_x 与炭烟颗粒在柴油车自身排气温度($180\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)范围内发生氧化还原反应是该技术的基础.

炭烟颗粒与 NO_x 同时催化消除最早由 Yoshida 等^[5] 提出, 之后 Cooper 等^[6] 报道 Pt 催化剂能将 NO 氧化为 NO_2 , 而 NO_2 对炭烟有很强的氧化能力. Teraoka 等^[7,8] 和 Shangguan 等^[9,10] 发现钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}$,

Mn , Co) 和尖晶石型 $\text{Cu}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是理想的 NO_x -Soot 同时去除催化剂, 在催化剂与碳黑紧接触时 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 和 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 性能最佳. 刘光辉等^[11,12] 和裴梅香等^[13] 也验证了这 2 种催化剂对真实柴油机不同负荷下 NO_x -Soot 的同时去除特性, 并对等离子体的辅助催化作用进行了研究.

在前人对钙钛矿型催化剂研究的基础上, 本工作采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 纳米晶催化剂, 重点研究了制备过程对晶体结构及催化活性的影响, 并分析了结构与活性之间的相关性.

2 实验

2.1 主要试剂与设备

硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸钾 KNO_3 均为分析纯; 水浴锅控温精度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$, 干燥箱及马弗炉.

2.2 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 系列催化剂. 按一定摩尔比称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 及蔗糖, 用去离子水稀释为总金属离子浓度 0.1 mol/L 的溶液, 置于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中加热形成干凝胶, 然后放入 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 12 h , 研磨后分别在不同的温度下进行焙烧. 本实验催化剂分为 2 组, 第一组: 不同 K 含量. 按摩尔比 $\text{La}:\text{K}:\text{Co}=(1-x):x:1$ 配制混合溶液, $x=0, 0.05, 0.10$ 及 0.15 ; 蔗糖与总金属离子摩尔比为 $0.3:1$, 焙烧温度分别

收稿日期: 2007-05-09, 修回日期: 2007-06-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(编号: 20601016)

作者简介: 刘树模(1981-), 男, 山西省代县人, 硕士研究生, 环境工程专业; 江锋, 通讯联系人, Tel: 010-62797365, E-mail: jf601@tsinghua.edu.cn; 北京大学化学学院谢有畅教授、朱月香、廖复辉和潘晓明老师对本工作给予支持和帮助.

为 500 和 600 °C. 样品命名为 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3\text{-S03-T}$ 系列, S03 代表蔗糖与总金属离子摩尔比为 0.3, T 代表不同温度. 第二组: 不同焙烧温度. $x=0.10$, 蔗糖与总金属离子摩尔比为 0.3:1, 焙烧温度分别为 500, 600, 700, 800 °C. 样品命名为 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3\text{-S03-T}$ 系列.

2.3 催化剂结构表征

催化剂样品的物相分析在 Rigaku D/MAX-2000 型 X 射线多晶粉末衍射仪上进行, Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速度 8°/min. 以单晶硅片校正仪器线宽, 用 Scherrer 公式计算样品的平均晶粒度 $D(\text{nm})$:

$$D=K\lambda/B\cos\theta,$$

式中, K 为 Scherrer 常数(0.89), λ 为波长(nm), θ 为衍射角(°).

不同碳材料在空气中的氧化过程用 Dupont 1090B TGA 951 型差热热重仪分析, 在空气介质中由室温升高到 800 °C, 升温速度为 10 °C/min.

2.4 催化剂活性测试

催化剂对炭烟的燃烧性能测试采用固定床微型反应器与 GC-122 型双气路气相色谱(上海分析仪器厂)联用装置. 反应气模拟柴油车尾气组成, He 为底气, NO 含量 0.5%, O_2 含量 5%, 气体流量为 20 mL/min.

为了避免真实炭烟中吸附的 HC、灰分、硫酸盐等含量的不可重复性对催化剂活性评价造成影响, 本实验选用活性炭(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)代替真实炭烟进行测试^[7-10]. 实际柴油车尾气净化过程中, 催化剂与炭烟颗粒之间应为“松接触”, 但为了实验重复性好, 采用“紧接触”方式进行催化剂活性评价^[7-10]. 本实验中, 催化剂与活性炭以质量比 10:1 混合, 在玛瑙研钵中研磨 20 min 以实现“紧接触”.

测试反应在 U 形硬质玻璃反应管中进行, 样品量为 100 mg, 反应温度通过程序升温控制. 反应尾气由六通阀导入色谱, 以 5A 分子筛色谱柱测定 N_2 , O_2 及 CO, 平均每 6 min 测定 1 次; Proapark Q 色谱柱测定 CO_2 和 N_2O , 平均每 3 min 测定 1 次. 色谱数据用浙江大学的 N2000 软件进行处理.

炭烟燃烧活性参数的定义参考文献[8,14,15]. 如图 1 所示, 通过 CO_2 生成曲线上燃烧速度迅速上升的点作切线, 与横坐标平行线的交点对应的温度定义为炭烟的起燃温度(T_{ig}), CO_2 最大浓度(C_{max})对应的温度为最大燃烧速率温度(T_{max}), 燃烧终止段 CO_2 浓度曲线的切线与横坐标平行线的交点对应的温度定义为燃烧终止温度(T_{end}). 根据色谱分析结果对催化剂性能进行评价, T_{ig} , T_{max} 和 T_{end} 越低, 催化剂的活性越高; C_{max} 值越高, 炭

烟燃烧温度窗口($\Delta T=T_{\text{end}}-T_{\text{ig}}$)越窄, 催化剂燃烧速率越快, 活性也越高.

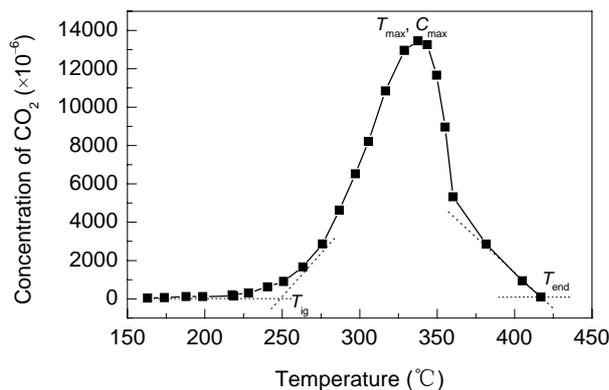


图1 炭烟燃烧过程温度参数的确定

Fig.1 Temperature parameters in soot oxidation

3 结果与讨论

3.1 溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 的结构分析

由于 Co 离子与 NH_3 的结合能力远大于其与蔗糖的结合能力^[16], 而加入 NaOH 及 KOH 则会引起 Na^+ , K^+ 离子的残留^[17], 因此在溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 过程中没有用碱性溶液调节初始溶液的 pH 值. 实验发现在初始酸度条件下可以形成很好的溶胶-凝胶过程及凝胶干燥发泡过程.

图 2 为无 K^+ 掺杂的 LaCoO_3 分别在 500~800 °C 焙烧后的 XRD 结果, 其中图 2(b) 为图 2(a) 方框部分的放大. 由图可知, 所有的样品在 $2\theta=23^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 59^\circ$ 附近都出现了明显的 LaCoO_3 钙钛矿特征衍射峰. 500 °C 焙烧后的样品中含有少量的单斜相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 经过 600 °C 焙烧后, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的衍射峰消失, 此时可以得到完全的钙钛矿晶体. 通常情况下形成良好的钙系钙钛矿结构需 800~1000 °C 的高温焙烧, 这会导致催化剂比表面积减小, 限制固-固催化反应过程的传质速率, 影响反应的进行^[14]. 本实验中以蔗糖为络合剂, 用溶胶-凝胶法在 600 °C 下可以制备出纯钙钛矿结构的 LaCoO_3 .

从图 2 可明显看出, 随着焙烧温度由 500 °C 升高到 800 °C, 钙钛矿型 LaCoO_3 的特征衍射峰强度逐渐增大, 更为重要的是位于 33° 的最强衍射峰(110)由单峰分裂为双峰(110)及(104)[图 2(b)], 而且随着焙烧温度的增高, 衍射峰的分裂越来越明显. 根据衍射结构分析可知, 500 和 600 °C 焙烧的 LaCoO_3 样品属于立方相钙钛矿结构(JCPDF 卡片 75-0279); 而 700 及 800 °C 焙烧的 LaCoO_3 样品属于菱方相, 由此可见菱方相是钙钛矿型 LaCoO_3 的高温稳定相.

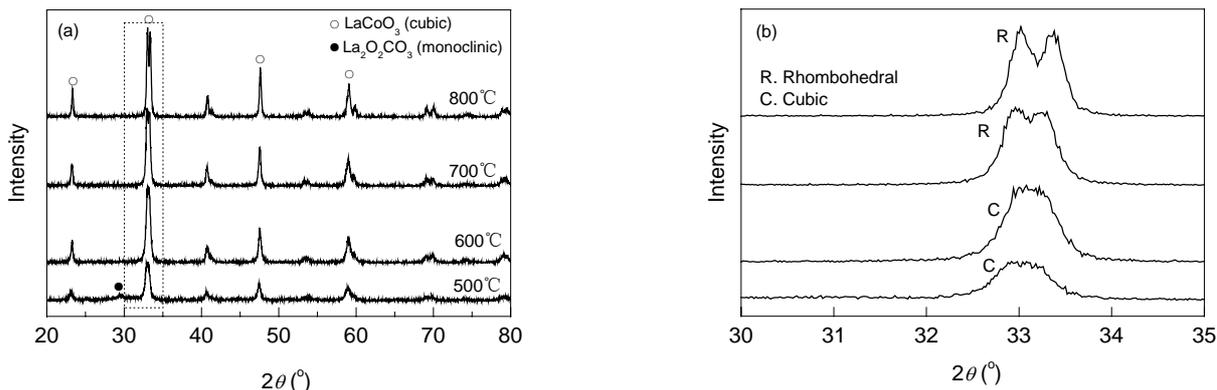


图 2 不同温度下焙烧 LaCoO_3 样品的 XRD 结果
Fig.2 XRD patterns of LaCoO_3 calcined at different temperatures

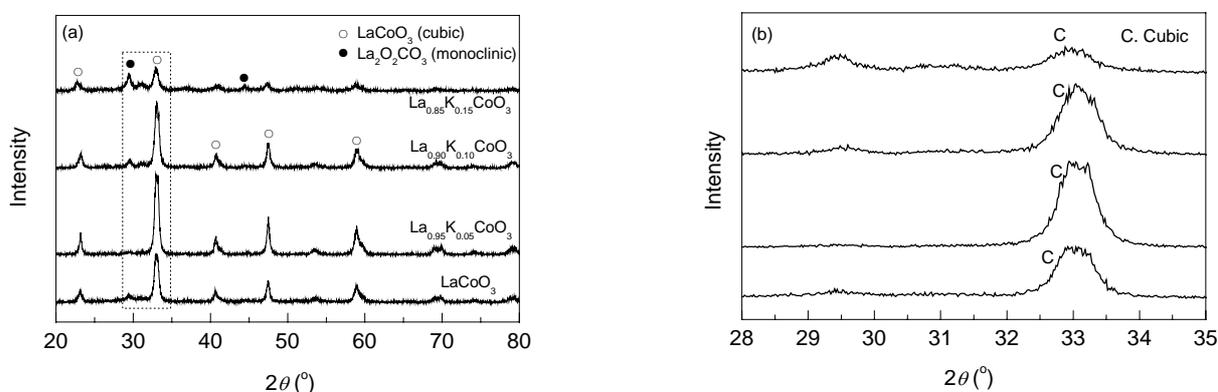


图 3 500 °C 焙烧 4 h 的 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 样品 XRD 结果
Fig.3 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ calcined at 500 °C for 4 h

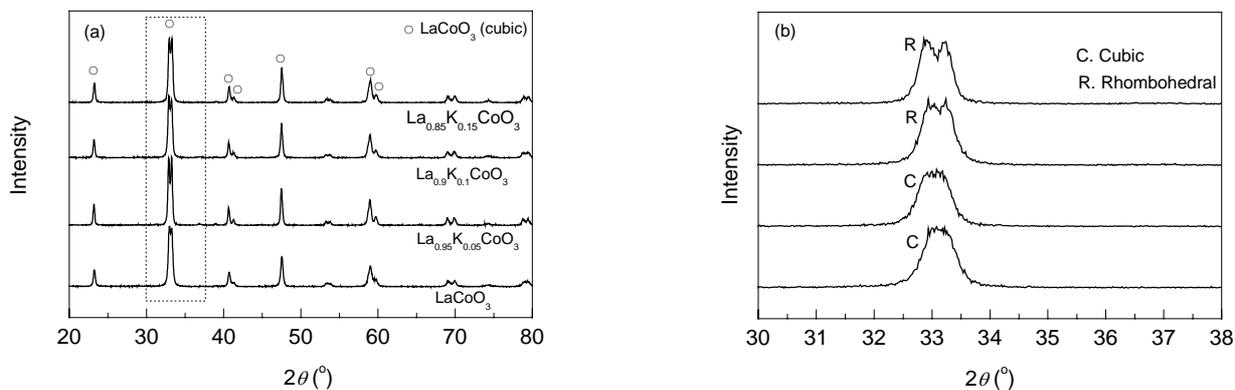


图 4 600 °C 焙烧 2 h 的 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 样品 XRD 结果
Fig.4 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ calcined at 600 °C for 2 h

图 3 和 4 分别给出了不同 K^+ 掺杂量的 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 样品在 500 °C 焙烧 4 h 和 600 °C 焙烧 2 h 后的 XRD 图，其中图(b)为图(a)中方框部分的放大。从 XRD 结果可见，无论低温或高温焙烧，所有样品中都没有出现含 K 化合物的衍射峰。碱金属及碱土金属可以进入钙钛矿的晶格，取代 La^{3+} 占据其中的 A 点位^[8,17,20-22]。XRD 结果反映出 K^+ 的掺杂量对钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 的物相结构影响

较大。由图 3 可见，随 K^+ 掺杂量的增加， $2\theta=33^\circ$ 的最强衍射峰强度表现出先增后减的趋势，衍射峰宽度逐渐增大，而杂相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的析出也增大。图 4 中 600 °C 焙烧的样品全部为钙钛矿结构，随着 K^+ 含量的增加， $2\theta=33^\circ$ 处的最强衍射峰由单峰转变为双峰，说明 K^+ 的加入促进了钙钛矿 LaCoO_3 由立方相到菱方相的转变。以 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 取代 A 位的 La 有利于 LaCoO_3 结构由菱方相转

变到立方相^[20,21]. 由此可见, 碱金属与碱土金属对 LaCoO₃ 钙钛矿 A 位的取代表现出不同的结构特点.

在钙钛矿型复合氧化物(ABO₃)中, A 为十二配位, B 为六配位结构. 形成钙钛矿的必要条件是 A 离子的半径大于 0.09 nm, B 离子半径大于 0.05 nm, 并满足 Gouldshmidt 定义的宽容因子 t (Tolervance factor) 为 $0.75 \leq t \leq 1.0$ 时才有可能形成钙钛矿结构^[23], 当 $t=1.0$ 时, 形成高对称性的立方相结构, 随 t 减小, 晶体对称性降低, ABO₃ 偏离立方晶系. 本研究中分别取 La³⁺, Co³⁺ 及 O²⁻ 的半径为 0.115, 0.063 及 0.132 nm, 则 LaCoO₃ 的宽容因子为 0.896^[22], 一定程度上偏离立方晶系. 因此本实验制备的 LaCoO₃ 在低温时为立方相, 高温时转变为稳定的菱方相. 当半径较大(0.133 nm)的 K⁺ 占据部分 A 位置, 由于宽容因子减小, La_{1-x}K_xCoO₃ 的结构与立方相偏离更大, 因此 K⁺ 的加入促进了 LaCoO₃ 由立方相到菱方相的转变.

3.2 催化剂对炭烟燃烧性能的影响

柴油机炭烟微粒具有类石墨结构, 其表面吸附可溶性有机物. 实验中采用 TG-DTA 对石墨粉、活性炭及实际炭烟样品在空气中的燃烧特性进行了分析比较. 石墨粉在 600 °C 以前没有失重, 起燃点为 614.40 °C, 燃尽温度大于 800 °C. 活性炭粉在 116.44 °C 前失重 11.45%, 为表面吸附水分的脱除, 起燃点为 499.80 °C, 燃尽温度 601.26 °C. 实际炭烟样品 122.84 °C 前失重 10.31%, 为表面吸附的水分或低沸点有机物的脱除, 122.84~274.56 °C 间失重 13.52%, 为沸点较高的吸附态有机物的挥发, 固体炭烟起燃点为 478.10 °C, 燃尽温度 597.27 °C. 由此可见, 柴油机炭烟的燃烧性能接近于活性炭, 故选择活性炭代替柴油机炭烟进行后续催化性能研究.

3.2.1 不同 K⁺ 含量样品对炭烟燃烧性能的影响

研究不同 K⁺ 含量催化剂 La_{1-x}K_xCoO₃ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 600 °C 焙烧后对炭烟的催化燃烧活性, 并与无催化剂下纯炭的燃烧性能比较.

图 5 是在 O₂ 与 NO 的混合气氛下炭烟的无催化燃烧及催化燃烧过程中 CO₂ 的生成曲线. 在无催化剂条件下, 起燃温度(T_{ig})和最大燃烧速率温度(T_{max})分别为 432 及 577 °C, 温度达到 650 °C 时, 炭烟还没有燃烧完全. 在催化剂 La_{1-x}K_xCoO₃ 的作用下, 炭烟的燃烧速率得到很大提高, 燃烧温度降低, 与不加催化剂相比, T_{max} 降低了 200 °C 以上.

表 1 给出了不同 K⁺ 含量催化剂对炭烟的催化燃烧性能影响结果. 从表可见, K⁺ 的加入可以降低炭烟的燃烧温度, 其中 K⁺ 掺杂量为 $x=0.10$ 时燃烧温度最低, 而当 K⁺ 含量 $x>0.1$ 时, 炭烟的燃烧温度出现了升高的趋势;

从 CO₂ 的最大生成量(C_{max})和燃烧温度窗口($\Delta T=T_{end}-T_{ig}$)两项数据得出, 随着 K⁺ 掺杂量的增加, 炭烟的燃烧速率也表现出先增大后降低的趋势, 在掺杂量 $x=0.05$ 时达到最大, 继续增加 K⁺ 掺杂量, 燃烧速率下降.

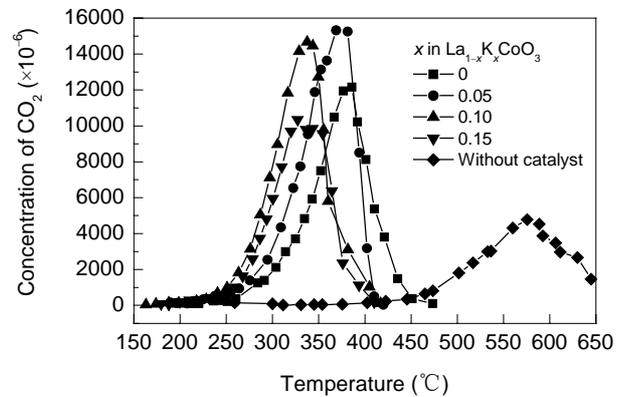


图 5 不同 K⁺ 含量的 La_{1-x}K_xCoO₃ 对炭烟催化燃烧性能的影响
Fig.5 Soot oxidation performance of La_{1-x}K_xCoO₃ with different K⁺ contents

表 1 不同 K⁺ 含量的催化剂 La_{1-x}K_xCoO₃-S03-600 °C 对炭烟燃烧性能的影响比较

Table 1 Soot oxidation performance of La_{1-x}K_xCoO₃ with different K⁺ contents calcined at 600 °C

x	$T_{ig}^{2)}$ (°C)	$T_{max}^{3)}$ (°C)	$T_{end}^{4)}$ (°C)	$\Delta T^{5)}$ (°C)	$C_{max}^{6)}$ ($\times 10^{-6}$)
AC ¹⁾	432	577	>650	—	4830
0	260	384	455	195	12314
0.05	251	375	415	164	15501
0.10	233	337	410	177	14693
0.15	239	328	413	174	10434

Note: 1) Activated carbon; 2) Ignition temperature; 3) The temperature at the maximum combustion rate; 4) The temperature at the end of combustion; 5) $T_{end}-T_{ig}$; 6) The maximum concentration of CO₂.

综合考虑燃烧温度及燃烧速率两方面指标, $x=0.1$ 为 K⁺ 最佳掺杂量. 此时炭烟的燃烧过程基本上可以落在柴油车自身的尾气排气温度范围内(180~400 °C), 不需额外添加电加热装置即可以实现对炭烟的氧化消除.

3.2.2 不同焙烧温度样品对炭烟的催化燃烧性能

焙烧温度对催化剂的结构和催化性能都会产生较大的影响, 图 6 所示为固定 K⁺ 掺杂量为 $x=0.1$ 、不同焙烧温度下 La_{0.9}K_{0.1}CoO₃-S03- T 系列样品($T=500, 600, 700, 800$ °C)对炭烟燃烧性能影响的比较. 表 2 为根据 CO₂ 生成量曲线确定的炭烟燃烧温度参数及 CO₂ 的最大生成量. 从数据可见, 升高焙烧温度, 催化剂的起燃温度(T_{ig})、最大燃烧速率温度(T_{max})、燃尽温度(T_{end})及燃烧温度窗口(ΔT)都表现出先减小后增大的趋势. 500 °C 焙烧样品的催化活性及燃烧速率都是最低; 随着焙烧温度的提高, 催化性能得到了明显的改善, 600 °C 焙烧的样品具有最低的起燃温度(T_{ig})和最大燃烧速率温度(T_{max});

700 °C 焙烧的样品燃烧温度窗口 (ΔT) 最小, 燃烧速率 (C_{max}) 最高; 800 °C 焙烧催化剂对炭烟的燃烧性能下降.

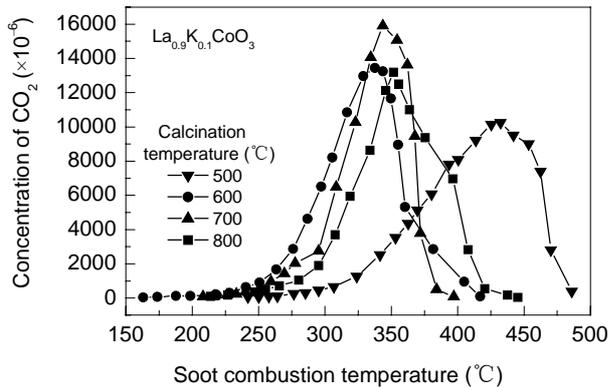


图 6 不同温度焙烧 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 对炭烟催化燃烧性能的影响
Fig.6 Soot oxidation performance of $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ calcined at different temperatures

表 2 不同焙烧温度下的 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3\text{-S03-T}$ 系列样品对炭烟燃烧性能的影响

Table 2 Soot oxidation performance of $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3\text{-S03-T}$ calcined at different temperatures

Calcination temp. (°C)	T_{ig} (°C)	T_{max} (°C)	T_{end} (°C)	ΔT (°C)	C_{max} ($\times 10^{-6}$)
500	287	433	489	202	11180
600	233	337	410	177	14693
700	240	343	387	147	17324
800	261	350	440	179	14434

综合考虑可得 700 °C 为最佳的焙烧温度. 与 600 °C 焙烧样品相比, 700 °C 焙烧样品起燃温度 (T_{ig}) 及最大燃烧速率温度 (T_{max}) 相差不大 (分别为 7 和 6 °C), 但 700 °C

焙烧样品的燃烧速率快, 燃尽温度低 ($T_{\text{end}}=387$ °C), 更接近于柴油车尾气催化剂实际应用的要求.

3.2.3 催化剂结构对炭烟燃烧性能的影响初探

从上述实验结果可见, K^+ 掺杂量以及焙烧温度对催化剂的结构及催化性能都有一定的影响, 700 °C 焙烧的 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 是性能最好的催化剂.

K^+ 掺杂量引起的催化性能变化可能与 K 的不同结构形态有关^[8]. 对 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 结构分析发现, 当 K^+ 含量增大时, 钙钛矿结构由立方相转变为菱方相, 而催化性能最好的 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 已经具有了菱方相晶格, 在研究焙烧温度对结构和催化性能的影响时也发现了类似的现象. 因此可以推测 K^+ 引起的催化活性变化与晶体结构的变化相关.

在升高焙烧温度的过程中, LaCoO_3 系钙钛矿材料既有相变过程也有粒子的烧结长大过程. 从图 7(a) 可见, 随着焙烧温度的增高, $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 发生由立方相到菱方相的相转变, 500~700 °C 范围内, $2\theta=33^\circ$ 处的最强衍射峰 (110) 由单峰转变为双峰 (110) 和 (104), 而且双峰的劈裂程度随温度升高而增大, 说明菱方相结构的完整性逐渐增强. 700 与 800 °C 样品的 XRD 图变化不大, 可能是 700 °C 以上时 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 的菱方相结构已经趋于稳定. 图 7(b) 给出了不同焙烧温度下 K^+ 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 钙钛矿晶粒度变化情况. 由图可见, 600 °C 焙烧后, 具有立方相结构的样品 ($x=0, 0.05$) 晶粒度在 10 nm 左右, 而具有菱方相结构的样品晶粒度约为 30 nm; 700 °C 焙烧后样品的晶粒度变化比较缓慢, 而 800 °C 焙烧后晶粒度迅速增大, 由 30 nm 左右增大到了 50~60 nm.

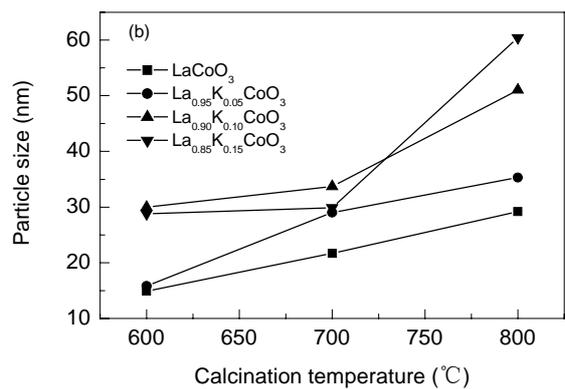
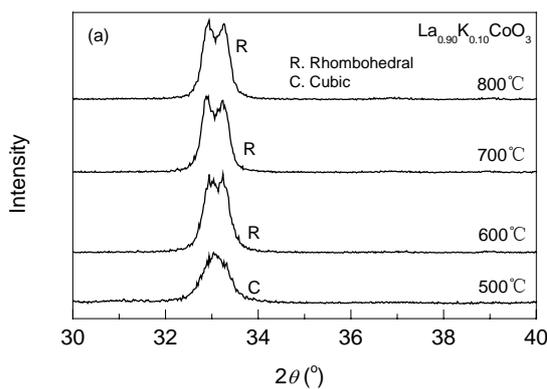


图 7 不同焙烧温度下 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 的 XRD 图及晶粒度变化

Fig.7 XRD patterns and particle size variation of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ calcined at different temperatures

由于催化剂氧化炭烟微粒的过程属于固-固接触反应, 催化剂与炭烟的接触好坏极大地影响炭烟微粒的氧化活性和效率. 大比表面积有利于炭烟燃烧反应^[14,24]. 催化剂焙烧温度低, 样品的晶粒度小, 比表面积大, 一

般具有比较丰富的孔道结构; 随着焙烧温度升高, 样品的晶粒度增大, 比表面积缩小. 如果单考虑比表面积, 焙烧温度低的样品应该具有较好的催化性能. 但是本研究表明, 500 °C 焙烧的 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 样品不论氧化活性

还是燃烧效率都明显低于 600~800 °C 焙烧后的样品. 从结构来看, 焙烧温度从 500 °C 升高到 600 °C, 钙钛矿 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 发生了立方相到菱方相的相变. 在讨论 K^+ 掺杂量对 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 结构和催化性能的影响时也发现了类似的现象, 当 K^+ 含量增高时, 钙钛矿结构由立方相转变为菱方相, 而催化性能最好的 $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ 样品已经具有了菱方相晶格. 因此推断, 与晶粒度大小相比, 催化剂的晶体结构对炭烟的燃烧性能起着更为重要的作用. LaCoO_3 的菱方相钙钛矿结构对炭烟的催化氧化有利, 因此 600~800 °C 焙烧后的样品催化性能明显优于 500 °C 焙烧后的样品. 此外小的晶粒度有利于增强催化剂与炭烟的接触性能, 实验中 800 °C 焙烧样品催化活性下降可能是由于晶粒度的迅速增大所致.

4 结论

(1) 应用溶胶-凝胶法, 以蔗糖为络合剂, 可以在 600 °C 下制备出纯纳米晶钙钛矿结构催化剂.

(2) K^+ 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 系列催化剂对柴油车尾气中的炭烟微粒有较好的催化燃烧能力. 其中 K^+ 含量 $x=0.1$ 、焙烧温度 700 °C 时催化性能最佳.

(3) 菱方相为 LaCoO_3 系钙钛矿的高温稳定相, 升高焙烧温度及增加 K^+ 的掺杂量都会促进钙钛矿的结构由立方相转变为菱方相.

(4) 菱方相结构和较小的晶粒度对 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 的催化性能有利. 钙钛矿催化剂的晶体结构比晶粒度对催化性能影响更大.

参考文献:

- [1] 王建昕, 傅立新, 黎维彬. 汽车污染排气治理及催化转化器 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 293.
- [2] 刘志明, 郝郑平, 沈迪新, 等. 柴油机排放碳颗粒物和 NO_x 催化净化技术的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(5): 78-86.
- [3] 王虹, 赵震, 徐春明. 同时消除柴油机尾气排放炭颗粒和 NO_x 催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2004, 23(7): 723-726.
- [4] Fino D, Russo N, Saracco G, et al. Catalytic Removal of NO_x and Diesel Soot over Nanostructured Spinel-type Oxides [J]. J. Catal., 2006, 242: 8-47.
- [5] Yoshida K, Makino S, Sumiya S, et al. Simultaneous Reduction of NO_x and Particulate Emission from Diesel Engine Exhaust [J]. SAE Paper, 1989, 98(3): 892046.
- [6] Cooper B J, Thoss J E. Role of NO in Diesel Particulate Emission Control [J]. SAE Paper, 1989, 98(3): 890404.
- [7] Teraoka Y, Nakano K, Kagawa S. Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulates Catalyzed by Perovskite-type Oxides [J]. Appl. Catal. B, 1995, 5: L181-L185.
- [8] Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W F, et al. Simultaneous Catalytic Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulate over Perovskite-related Oxides [J]. Catal. Today, 1996, 27: 107-113.
- [9] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous Catalytic Removal of NO_x and Diesel Soot Particulates over Ternary AB_2O_4 Spinel-type Oxides [J]. Appl. Catal. B, 1996, 8: 217-227.
- [10] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Kinetics of Soot- O_2 , Soot- NO and Soot- O_2 - NO Reactions over Spinel-type CuFe_2O_4 Catalyst [J]. Appl. Catal. B, 1997, 12: 237-247.
- [11] 刘光辉, 黄震, 上官文峰, 等. 同时催化去除柴油机微粒和 NO_x 的试验研究 (1) [J]. 内燃机学报, 2003, 21: 40-44.
- [12] 刘光辉, 黄震, 上官文峰, 等. 同时催化去除柴油机微粒和 NO_x 的试验研究 (2) [J]. 内燃机学报, 2003, 21: 111-114.
- [13] 裴梅香, 林赫, 上官文峰, 等. 等离子体在同时去除 NO_x 和碳烟催化反应中的作用 [J]. 物理化学学报, 2005, 21: 255-260.
- [14] 彭小圣, 林赫, 上官文峰, 等. 煅烧温度对钙钛矿复合金属氧化物的结构及其同时催化去除 NO_x 和碳烟的影响 [J]. 功能材料, 2006, 37: 1677-1680.
- [15] 彭小圣, 林赫, 黄震, 等. La-Mn-O 钙钛矿催化剂成分对 NO_x 和碳烟同时催化去除的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2006, 20: 831-836.
- [16] 印永嘉. 大学化学手册 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1985. 2.
- [17] Simonot L, Garin F, Maire G. A Comparative Study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$: I. Preparation, Characterisation and Catalytic Properties for the Oxidation of CO [J]. Appl. Catal. B, 1997, 11: 167-179.
- [18] 付冬, 胡瑞生, 高官俊, 等. $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 的蔗糖溶胶-凝胶法合成及二甲苯催化氧化性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 286-288.
- [19] 胡瑞生, 付冬, 吕宏纓, 等. $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 的葡萄糖溶胶-凝胶法合成及二甲苯催化氧化性能研究 [J]. 稀土, 2001, 22(1): 5-8.
- [20] 何琳琳, 李杰, 林红. 溶胶-凝胶法制备钙钛矿型复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 纳米晶 [J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2003, 21: 357-360.
- [21] Khalil M S. Synthesis, X-ray, Infrared Spectra and Electrical Conductivity of La/Ba-CoO₃ Systems [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 352: 64-70.
- [22] 胡瑞生, 付冬, 王克冰, 等. LaCoO_3 与 LaFeO_3 结构与 CO 催化氧化性能比较研究 [J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2001, 32(2): 189-192.
- [23] 埃文 R C. 结晶化学导论 [M]. 胡玉才, 戴寰, 新民, 译. 北京: 人民教育出版社, 1981. 163.
- [24] Neri G, Bonaccorsi L, Donato A. Catalytic Combustion of Diesel Soot over Metal Oxide Catalysts [J]. Appl. Catal. B, 1997, 11: 217-231.

Preparation, Structure and Soot Oxidation Performance of Nano-scaled Perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ Catalyst

LIU Shu-mo, WEI Ji-ying, JIANG Feng, ZUO Min, CAI Bing

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Diesel engines are currently facing serious challenges to reduce exhaust pollution, especially the particulate soot, which is harmful to human beings. Simultaneous removal of NO_x and soot has been studied for the past two decades and perovskite-type LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) proved to be an effective catalyst. In this work, a series of nanostructured K^+ -doped perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ catalysts were prepared by sol-gel method using sucrose as complex agent. The influences of K^+ doping and high temperature calcining on the structure and soot oxidation activity of the catalyst were studied by XRD and TPR techniques. The results indicated that nanostructured perovskite catalyst with single phase formed at the temperature higher than 600°C , and it showed much higher activity for soot oxidation in the mixed gas of NO and O_2 . K^+ could be inserted into perovskite lattices, enhancing the phase transformation from cubic to rhombohedral structure. The resulting phase was more stable at high temperatures. The catalyst of $\text{La}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{CoO}_3$ (about 30 nm) calcined at 700°C with rhombohedral structure exhibited the highest activity for soot oxidation in 0.5% NO and 5% O_2 , which led to the low T_{ig} and T_{end} as 240 and 387°C respectively, almost 200°C lower than the temperature of soot combustion without the catalyst. In the reaction system of soot- NO - O_2 , both the crystal structure and particle size of the perovskite catalysts were most influential, and the rhombohedral structure together with small size perhaps was beneficial to soot oxidation.

Key words: diesel exhaust; soot; catalytic oxidation; perovskite-type oxide; sol-gel