

大比表面积铈掺杂钴酸镧高效纳米催化剂制备与表征

牛建荣 刘伟 戴洪兴* 何洪 訾学红 李佩珩

(北京工业大学环境与能源工程学院化学化工系, 北京 100022.)

* 联系人, E-mail: hxdai@bjut.edu.cn

摘要 采用柠檬酸络合法和柠檬酸络合-水热合成联用法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.4$) 纳米粒子催化剂, 应用 X 射线衍射(XRD)、高分辨扫描电子显微镜(HRSEM)、元素分析(EDX)、X 光电子能谱(XPS)、程序升温脱附(O_2 -TPD)、程序升温还原(H_2 -TPR)以及比表面积和氧化态测定等技术表征了这些催化剂的物化性质, 考查了其乙酸乙酯氧化反应催化活性. 结果表明, 所得催化剂均为单相菱方钙钛矿结构, 比表面积 $16\sim 26 \text{ m}^2/\text{g}$, 柠檬酸络合-水热合成联用法所得催化剂为较均匀的短棒状纳米粒子. Sr 的掺杂增加了 Co^{3+} 和氧空位含量, 提高了低温活化吸附氧分子的能力, 促进了晶格氧的活动度, 以及改善了氧化还原性能. 催化活性以柠檬酸络合-水热合成联用法所得 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ 最佳, 且无副产物形成. 基于以上实验结果, 我们认为催化活性除了与比表面积有关外, 还与其结构缺陷(氧空位)浓度和氧化还原能力相关.

关键词 柠檬酸络合-水热合成 铈掺杂钴酸镧 钙钛矿型氧化物催化剂 乙酸乙酯氧化 挥发性有机物

工业源排放的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类主要的大气污染物. 美国环保署列出了 300 多种VOCs污染物. 早在 1990 年, 美国《清洁空气法修正案》强制要求降低排放量的毒性化合物中, VOCs占 70%^[1]. 尽管我国在 1997 年也颁布了较为严格的VOCs 排放标准, 但至今其引起的污染尚未得到有效控制.

催化燃烧是目前最有效的消除VOCs的途径之一, 其中催化剂是实现该过程的核心所在. 较之于贵金属催化剂, 钙钛矿型复合氧化物(ABO_3)催化剂由于其成本低及较好的催化氧化性能而日益受到重视. Arai 等^[2]发现, 当转化率低于 80% 时, Sr 掺杂的 LaMnO_3 比 1% (质量分数) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表现出更好的催化活性. 众多的研究表明, 钙钛矿型氧化物能有效地催化氧化碳氢化合物和含氧有机化合物. 大多数研究者^[3-9]认为, 催化性能最出色的催化剂是A位的部分镧被铈取代的锰系和钴系复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3\pm\delta}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$), 其中后者优于前者, 且当 $x=0.4$ 时催化活性最好^[6]. 这一良好催化性能与其晶体结构缺陷、B位M离子的氧化还原(Redox)能力以及比表面积紧密相关^[10]. 目前VOCs的催化氧化已经引起广大催化工作者的兴趣, 并已做了一些有益的工作. 然而, 在大多数催化剂上仍然存在的问题是VOCs部分氧化成对环境具有更大危害性的副产物(如乙醛等^[11]). 乙酸乙酯(ethylacetate, 简称EA)作为

VOCs中有代表性的酯类化合物, 较难于完全氧化. 例如, 在贵金属 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上^[12], 当空速 $\text{SV}=30000 \text{ h}^{-1}$ 和反应温度 $T> 300$ 时, 即使在EA的转化率高达 99% 的情况下, CO_2 的选择性也只能达到 95%, 因为有副产物乙酸的生成. 对于完全氧化反应, 催化剂的氧化活性与其比表面积成正比^[13]. 传统方法制备出的钙钛矿型氧化物催化剂比表面积小($<5 \text{ m}^2/\text{g}$), 不利于其催化氧化活性的提高. 改变这一缺点的关键在于摸索出合适的制备方法. 近年来, 随着纳米制备技术的发展, 尤其是水热合成法的应用, 使得合成高比表面积的纳米粒子成为可能. 为便于比较起见, 本文采用柠檬酸络合法和柠檬酸络合-水热合成联用法制备了掺杂铈和未掺杂铈的钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.4$) 纳米粒子催化剂, 表征了催化剂物化性质并考查了其EA氧化反应的催化活性.

1 实验

1.1 催化剂制备

(1) 柠檬酸络合法. 采用柠檬酸为络合剂、金属离子的硝酸盐为前驱体的方法制备催化剂. 将以 La 或(La+Sr):Co:柠檬酸=1:1:6(摩尔比)配成的透明溶液(金属离子总浓度 = 0.2 mol/L , $\text{pH} 1\sim 2$)放入 $80\sim 90$ 恒温水浴槽中, 加热至溶液变成亮紫色凝胶后, 于 120 烘干 5 h, 研磨后在空气气氛中以 1 /min 的升温速率先于 400 灼烧 2 h 和 650 灼烧 6 h.

(2) 柠檬酸络合-水热合成联用法. 先用柠檬酸络合法添加氨水制得金属离子的氢氧化物沉淀, 而后用水热合成法处理沉淀物, 即: 在磁力搅拌条件下, 滴加氨水溶液(28%(质量分数))到以 La 或(La+Sr):Co:柠檬酸=1:1:1(摩尔比)配成的透明溶液(金属离子总浓度=0.56 mol/L)中, 控制其 pH 值在 9~9.5 之间, 使金属离子完全沉淀. 然后将之转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中(80%(体积分数)填充量), 再放入恒温箱里于 150 保温 20 h, 之后用冷水冷却, 将得到的紫红色凝胶过滤、洗涤、干燥(120 , 5 h)、研磨后, 再在空气气氛中以 1 /min 的升温速率先后于 400 灼烧 2 h 和 650 灼烧 2 h. 所得粉未经研磨、压片、粉碎和筛分, 截取 60~80 目颗粒备用.

1.2 催化剂表征

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测定催化剂的晶相结构(柠檬酸络合法制备的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ 催化剂的 XRD 谱图是在 Rigaku D-MAX 仪器上测得的), 用 ASAP 2020 型比表面仪测定催化剂的比表面积, 用 JEOL JSM 6500F 型高分辨扫描电子显微镜(HRSEM)观察催化剂的表面形貌, 用元素分析法(EDX)测定催化剂的化学组成, 用 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG CLAM 4 MCD analyzer)测定催化剂的表面离子价态($\text{Mg K}\alpha$, $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$).

氢气程序升温脱附(O_2 -TPD)实验是在 HIDEN HPR20 四极质谱计上进行的, 20 mg(60~80 目)催化剂在 50 mL/min 的 O_2 气氛中于 500 预处理 30 min; 冷却至室温后用 He 气吹扫 3 h, 再在 20 mL/min He 气氛中程序升温至 900 (升温速率=10 /min). 采用程序升温还原(TPR)研究催化剂的可还原性, 20 mg(60~80 目)催化剂先在 30 mL/min 的 O_2 气氛中于 500 处理 1 h 并冷却到室温, 然后在 50 mL/min 混合气(5% H_2 -95%Ar (体积比))中以 10 /min 的速率升温到 1000 , 热导检测器检测 H_2 浓度的变化, 用 CuO(99.995%)标样的还原峰面积所对应的 H_2 消耗量来标定催化剂的耗氢量.

1.3 钴离子氧化态测定

Co^{3+} 离子的含量是通过间接碘量法测定的. 将 0.2 g 催化剂溶于过量 KI 的酸性溶液中(3 mol/L HCl), 在碘瓶中于暗处反应 5 min, 以 0.5% 的淀粉溶液为指示剂, 用 0.0491 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液(已用重铬酸

钾法标定过)滴定上述溶液, 由蓝色变为浅粉色即为滴定终点. 钴离子氧化态的测定误差为 $\pm 0.50\%$.

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性测定在常压于石英固定床微型反应器(i.d.= 8 mm)上进行. 催化剂体积=0.1 mL, $V(\text{催化剂颗粒})/V(\text{石英砂})=1/1$ (体积比), 反应气=1000 ppm EA + O_2 + N_2 ($n(\text{EA})/n(\text{O}_2)=1/400$, 摩尔比), 空速=20000~80000 h^{-1} ; 反应产物用岛津气相色谱仪(GC-14C)进行分析: Carboxen 1000 填充柱(TCD 检测器)分离永久性气体, Chromosorb 101 柱(FID 检测器)分离 VOCs. He 作载气(流速: 40 mL/min). 反应体系的碳平衡为 99.5%.

2 结果与讨论

2.1 催化剂化学组成、晶体结构、比表面积及表面形貌

表 1 列出了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.4$) 的晶体结构、比表面积、Co 离子浓度、氧空位量及 EA 转化率达 50% 和 100% 时的反应温度($T_{50\%}$ 和 $T_{100\%}$). 从图 1 可知, 柠檬酸络合法和柠檬酸络合-水热合成联用法制备出的 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 均为单相菱方钙钛矿结构, 且结晶度好. 根据催化剂中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的比值和电中性的原则, 计算出 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (柠檬酸法)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (柠檬酸法)、 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法) 的氧空位量(δ) 分别为 0.06, 0.25, 0.09 和 0.22. 由于 Sr 的氧化态低于 La 的, 故不难理解 Sr^{2+} 的引入增加了钙钛矿型氧化物的氧空位浓度. 这与大多数文献^[3-9] 结果相符. 为确证柠檬酸络合-水热合成联用法所得催化剂的化学组成与加入的金属离子的摩尔比的一致性, 我们采用元素分析(EDX)法测定了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的组成, 其金属原子摩尔比为: $n(\text{La}):n(\text{Sr}):n(\text{Co})=2.84:1.89:4.68=0.600:0.397:0.989$ (图 1 中的右上角内插图, La, Sr, Co, O 的信号已标出, 其余未标出的为底物的信号), 这一结果说明柠檬酸络合-水热合成联用法制备催化剂时金属元素损失很少. 该联用法制备出的 $\text{LaCoO}_{2.91}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$, 比表面积大, 其值分别为 26.4 和 20.2 m^2/g , 而传统的柠檬酸络合法制备出的 $\text{LaCoO}_{2.94}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ 的比表面积相对较小(16~17 m^2/g). 比较两种制备方法可知, 柠檬酸络合-水热合成联用法明显优于柠檬酸

表1 催化剂的物理性质和EA氧化活性($T_{50\%}$ 和 $T_{100\%}$)

制备方法	催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	晶体结构	$n(\text{Co}^{3+})/n(\text{Co}^{2+})$	δ	$T_{50\%}/$	$T_{100\%}/$
柠檬酸络合法	$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	16.1	菱方	88.9/11.1	0.06	182	210
柠檬酸络合法	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	17.1	菱方	90.4/9.6	0.25	181	190
柠檬酸络合-水热合成联用法	$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	26.4	菱方	82.7/17.3	0.09	209	230
柠檬酸络合-水热合成联用法	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	20.2	菱方	96.4/3.6	0.22	162	175

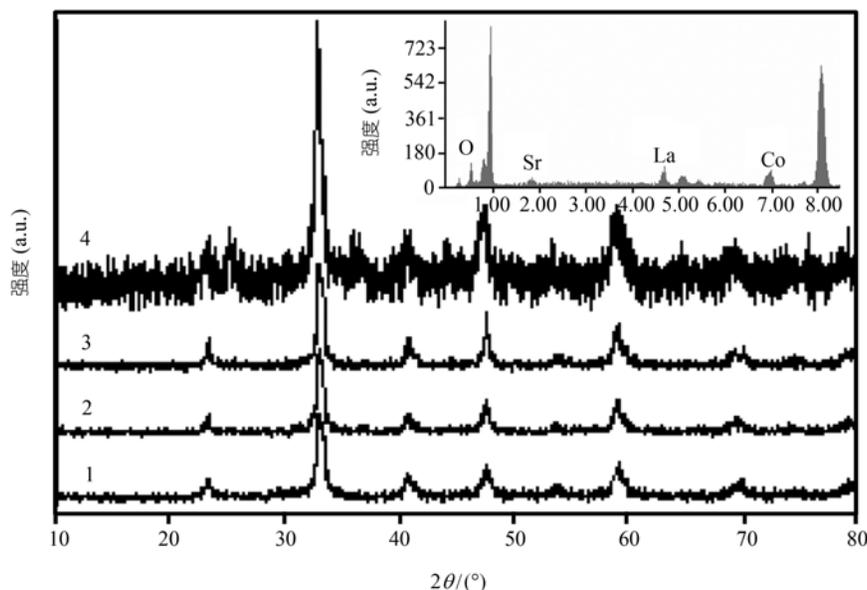


图1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的XRD谱图

1, $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法); 2, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法); 3, $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法); 4, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法). 插图为柠檬酸络合-水热合成联用法所制得的催化剂 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的元素分析图

络合法. 前者得到的 Sr 掺杂催化剂的比表面积大大低于未掺杂的, 而后者得到的 Sr 掺杂和无掺杂的催化剂的比表面积变化甚小. 这说明催化剂的比表面积与其制备方法有关.

如前所述, 催化活性与比表面积成正比^[13], 而比表面积又与粒径大小有关. 由图2可观察到, 用柠檬酸络合-水热合成联用法制得的催化剂 $\text{LaCoO}_{2.91}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$, 颗粒较为均匀, 粒径为纳米级, 形貌为短棒状, 纳米粒子相互交联形成类似多孔材料的结构. 其中, $\text{LaCoO}_{2.91}$ 粒径为 20~30 nm, 长度为 60~80 nm (图2(a)和(b)); $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ 粒径明显大于 $\text{LaCoO}_{2.91}$ 的, 且颗粒间有一定程度的团聚(图2(c)和(d)). 这种现象也解释了用柠檬酸络合-水热合成联用法制备出的掺杂Sr后的催化剂的比表面积出现较大下降的原因. 至于用柠檬酸络合法制得的催化剂 $\text{LaCoO}_{2.94}$ (图2(e)和(f))和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (图2(g)和(h)), 前者的粒径为 50~80 nm, 颗粒团聚现象较严重;

后者的粒径则更大(80~200 nm), 但颗粒团聚现象较轻. 因而其比表面积均明显小于用柠檬酸络合-水热合成联用法所得催化剂的.

2.2 催化剂表面元素氧化态、氧化物及其氧化还原性质

图3所示为催化剂的O1s和Co2p XPS谱图. 从O1s的谱图中可观察到有两类氧物种, 分别对应于结合能BE=528.7 eV的晶格氧和BE=531.0 eV的吸附氧(如 O^- , O_2^- , O_2^{2-})^[14-17], 两种方法所得催化剂的吸附氧物种相对强度分别为: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75} > \text{LaCoO}_{2.94}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78} > \text{LaCoO}_{2.91}$, 而其晶格氧相对强度变化趋势则恰好相反. 这一结果与表1所示的氧空位量(δ)的变化情况相一致. 由此可见, Sr掺杂可以大大增加氧空位量. 氧空位浓度越大, 吸附氧量则越多. 从Co2p的XPS谱图中可以看到, 分别位于BE=780.0 eV和BE=795.0 eV处的两个很强的不对称峰可归属为Co离

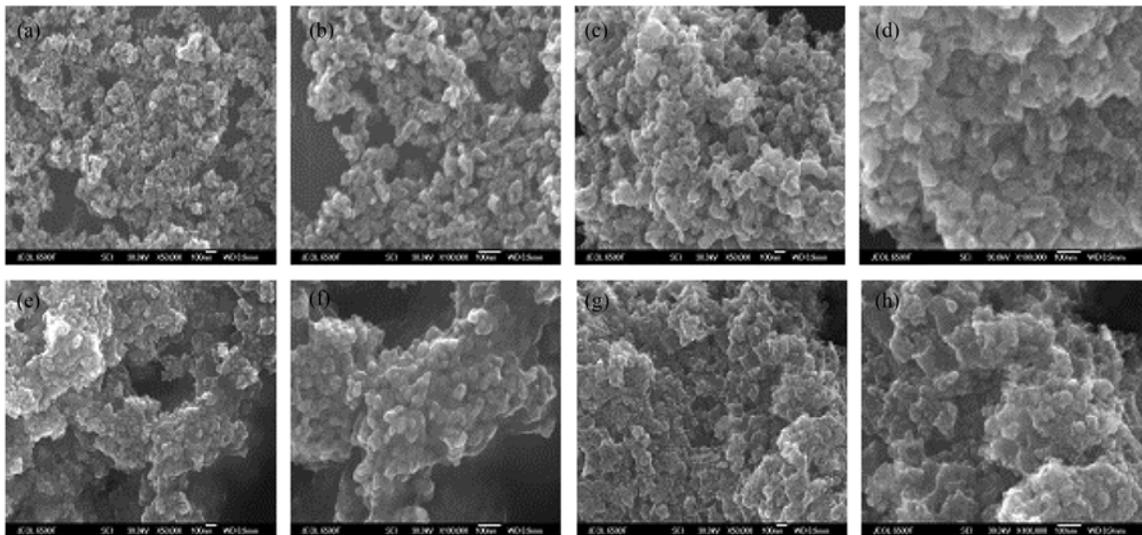


图 2 LaCoO_{2.91} (a, b), La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{2.78} (c, d), LaCoO_{2.94} (e, f)和 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{2.75} (g, h)的 HRSEM 图
(a)、(c)、(e)和(g)的放大倍数为 5 万, (b)、(d)、(f)和(h)的放大倍数为 10 万

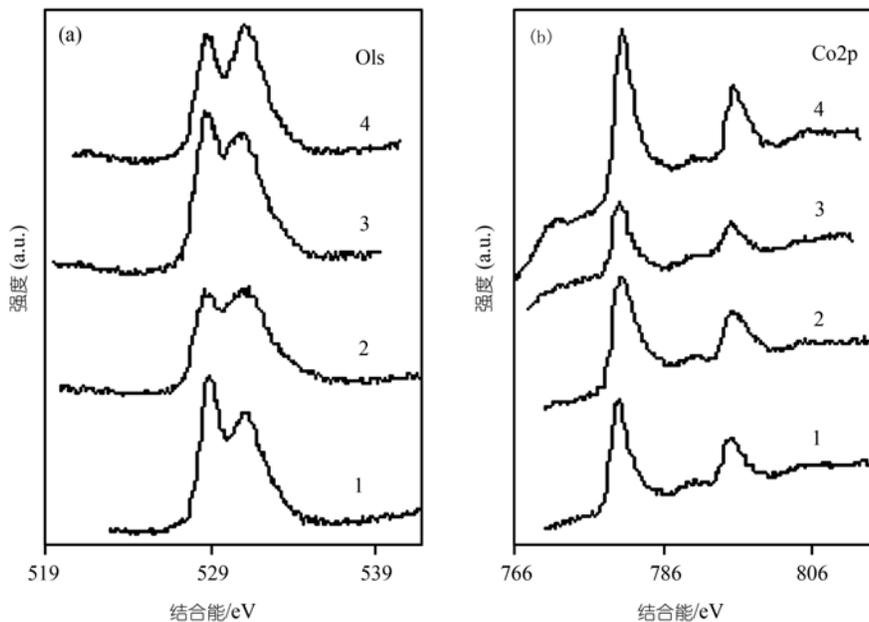


图 3 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}的 O1s(a)和 Co2p(b)的 XPS 谱图
1, LaCoO_{2.94} (柠檬酸络合法); 2, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{2.75} (柠檬酸络合法); 3, LaCoO_{2.91}(柠檬酸络合-水热合成联用法);
4, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{2.78}(柠檬酸络合-水热合成联用法)

子的信号(Co³⁺和Co²⁺的XPS主峰产生了较大程度的重叠)^[18], 而分别位于BE=789.6 eV和BE=805.0 eV处的两个很弱的卫星峰则表明Co²⁺的存在; 位于780.0和789.6 eV处的信号峰是Co2p_{3/2}的特征峰, 而位于795.0和805.0 eV处的信号峰则为Co2p_{1/2}的特征峰. 强度很弱的卫星峰(BE=789.6和805.0 eV)的出现表明了催化剂中含有少量Co²⁺离子^[18]. 对比Sr掺杂和无

掺杂催化剂的Co2p XPS谱图可知, 前者的峰强度明显高于后者, 说明在Sr掺杂后催化剂中的Co³⁺含量增加了. 这一结论与Co氧化态滴定分析结果(表 1)相吻合. 同时我们还注意到, 较低的灼烧温度有利于Co离子保持在较低氧化态(Co³⁺, Co²⁺), 与高温灼烧形成较高氧化态(Co⁴⁺, Co³⁺)不同^[6,8,10].

O₂-TPD 的结果示于图 4(a)中. 从曲线 1 可观察

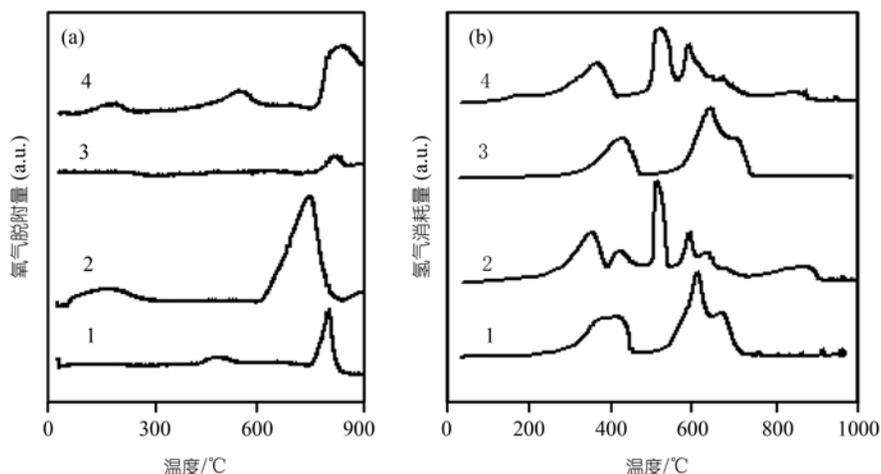


图4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的 O_2 -TPD(a)和 H_2 -TPR(b)曲线

1, $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法); 2, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法); 3, $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法); 4, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)

到, 柠檬酸络合法制备的 $\text{LaCoO}_{2.94}$ 样品有两个 O_2 脱附峰: 低温脱附峰(497)和高温脱附峰(806), 分别是催化剂的吸附氧和晶格氧脱附. 掺杂Sr的催化剂 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法)的低温和高温脱附峰均向低温方向移动(即分别为188和752), 且在188处的脱附氧量增大, 这与其氧空位量的增加有关, 又因 Sr^{2+} 被引入钙钛矿晶格, 促进了晶格氧的活动度, 故高温脱附峰向低温移动. 从图4曲线3和4可看到, $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)在低温的脱附峰很小, 说明氧空位数很少; 在822有一个强脱附峰, 为晶格氧脱附所致. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)出现3个脱附峰, 分别位于182, 556和838处, 其中前两个为吸附氧脱附, 最后一个为晶格氧脱附^[10]. 这些数据表明, Sr^{2+} 的掺杂增大了催化剂的氧脱附量(即氧空位量). 换句话说, 掺杂Sr使得催化剂能在更低的温度下活化吸附更多的氧, 从而有利于EA在更低的温度下被完全氧化. 基于脱附峰的面积, 不难得出结论: 4个催化剂的低温吸附氧量按照 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法) > $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法) > $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法) > $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的顺序依次降低.

图4(b)示出了 H_2 -TPR图. 由图4(b)曲线1可知, $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法)在386~424之间出现一个大而宽的还原峰, 对应于催化剂表面吸附氧和部分 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} , 耗氢量为2.48 mmol/g(催化剂); 613

处出现一个大还原峰和676处有一个肩峰, 均为催化剂中剩余 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 和 Co^{2+} 还原为 Co^0 , 耗氢量为3.90 mmol/g(催化剂). 由图4(b)曲线2可知, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法)出现6个还原峰, 分别位于362, 430, 516, 594, 639和888, 前两个和后四个还原峰对应的耗氢量分别为3.37 mmol/g(催化剂)和4.41 mmol/g(催化剂), 明显大于 $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法)催化剂的耗氢量, 且与 $\text{LaCoO}_{2.94}$ 相比, 掺杂Sr后催化剂上表面吸附氧的还原温度向低温方向移动, 这与其 O_2 -TPD(图4(a))、氧空位量(表1)的结果一致. 从图4(b)曲线3和曲线4可观察到, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的低温还原峰的温度(172和371)明显低于 $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的(434和635), 其耗氢量分别为2.22 mmol/g(催化剂)和1.80 mmol/g(催化剂); 在高温还原峰处, 两个催化剂的耗氢量分别是4.87 mmol/g(催化剂)和3.57 mmol/g(催化剂). 由于催化剂表面可能含有多种吸附氧化物种(如 O_2^- , O_2^{2-} 和 O^- 等)和还原峰的复杂性, 仅以TPR实验技术难以用被还原的钴物种类型(Co^{3+} , Co^{2+} 和 Co^0)及其量来对每个还原峰进行定性和定量分析. 尽管如此, 但是通过比较图4(b)曲线1~4可知, 柠檬酸络合法所得催化剂的还原峰温度低于柠檬酸络合-水热合成联用法的. 由以上数据可以得到结论: 对于同一制备方法所得的催化剂, Sr掺杂降低了催化剂的还原温度, 促进了晶格氧的活动度, 即增加了催化剂的氧化还原能力; 对于不同制备方

法所得的催化剂, 柠檬酸络合法较柠檬酸络合-水热合成联用法更有利于催化剂氧化还原能力的提高.

2.3 催化活性

以 VOCs 之一的 EA 的氧化反应来考查催化剂的活性. 图 5(a)给出了催化剂上 EA 转化率随反应温度变化的情况($SV=20000\text{ h}^{-1}$ 和 $n(\text{EA})/n(\text{O}_2)=1/400$). EA 转化率随反应温度升高而增加, 但增加的幅度因催化剂不同而异. 我们观察到, $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法)和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)这三个催化剂在较低温度(120)下就显示活性, 而 $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的起始反应温度(160)则相对偏高. 值得指出的是, 在本文报道的 4 个催化剂上 EA 完全氧化成水和二氧化碳, 无其他部分氧化产物生成. 这一点已为体系的碳平衡等于 99.5%所证实. 从表 1 和图 5(a)的数据可知, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的催化活性最好, 其 $T_{50\%}$ 和 $T_{100\%}$ 分别为 162 和 175 ; $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的催化活性相对较差, 其 $T_{50\%}$ 和 $T_{100\%}$ 分别为 209 和 230 . 对于柠檬酸络合法制备的 $\text{LaCoO}_{2.94}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ 催化剂, 在 EA 转化率 $<50\%$ 时, 两者的催化活性相当 ($T_{50\%} \approx 181$); 在 EA 转化率 $>50\%$ 时, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ 的催化活性高于 $\text{LaCoO}_{2.94}$ 的, 其 $T_{100\%}$ 分别为 190 和 210 , 4 个催化剂的活性按照以下顺序递减: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法) $>$ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法) $>$ $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法) $>$ $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用

法). 这一结果正好与催化剂 O_2 -TPD 图中所反映的低温吸附氧量递减顺序和 H_2 -TPR 图中所反映的氧化还原能力递减顺序相符. 由表 1 数据可知, 4 个催化剂的比表面积按照以下顺序减小: $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法) $>$ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法) $>$ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法) $>$ $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法), 除了 $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)的催化活性最差外(因其氧空位量少、低温脱附的氧量少和氧化还原能力差), 其余催化剂的活性与比表面积也成线性关系. 图 5(b)示出了单位比表面积催化剂上 EA 反应速率(即比速率)随温度的变化情况. 显然, 4 个催化剂上的比速率均随温度的升高而增大, 在 175 以下比速率大小顺序与 EA 转化率的大小顺序相一致, 但在 175 以上 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ 上的比速率高于其他催化剂上的, 这是由于当 EA 转化率达到 100%时比表面积小的催化剂其比速率高的缘故. 因此, EA 完全氧化反应的催化活性不仅与比表面积有关, 而且更主要地与催化剂的低温吸附氧量(即氧空位量)和氧化还原能力(即晶格氧的活动度)有关.

因用柠檬酸络合-水热合成联用法制得的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ 的催化活性最好, 故选择此催化剂来考查类似条件下空速对 EA 转化率的影响, 其结果示于图 6 中. 显然, 在同一空速下, EA 的转化率随反应温度升高而增大; 而在不同空速下, 催化活性随空速增大而下降, 但当空速增至 4×10^4 和 $8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ 时, 催化活性变化不大, $T_{50\%}$ 和 $T_{100\%}$ 分别为 181 和 190 .

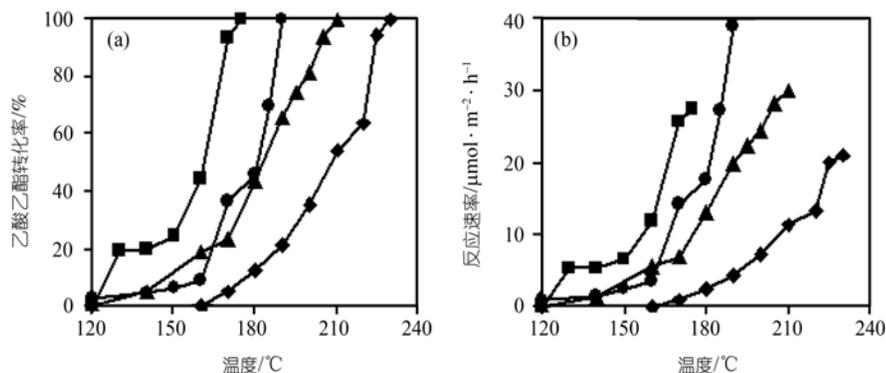


图 5 $SV=20000\text{ h}^{-1}$ 时催化剂上 EA 转化率(a)和单位比表面积催化剂上 EA 反应速率(b)随温度的变化
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.78}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$ (柠檬酸络合法),
 $\text{LaCoO}_{2.94}$ (柠檬酸络合法), $\text{LaCoO}_{2.91}$ (柠檬酸络合-水热合成联用法)

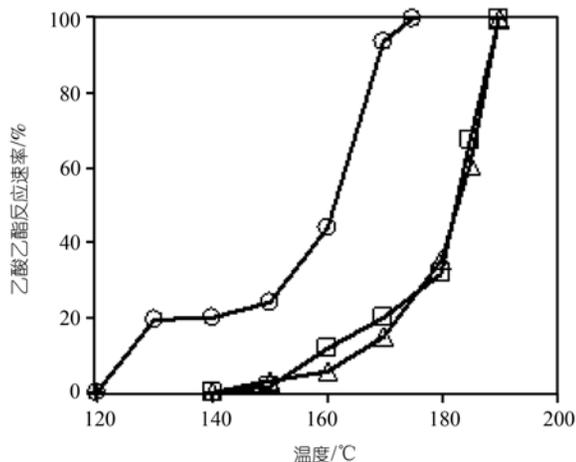


图6 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{2.78} (柠檬酸络合-水热合成联用法)催化剂在不同空速时 EA 转化率随温度的变化趋势, SV=20000 h⁻¹; , SV=40000 h⁻¹; , SV=80000 h⁻¹

3 结论

采用柠檬酸络合法和柠檬酸络合-水热合成联用法制备了单相菱方钙钛矿结构 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (x=0, 0.4) 纳米催化剂。后者所得催化剂的比表面积 (20~26 m²/g) 明显高于前者的 (16~17 m²/g), 但在 A 位掺杂部分 Sr 后, 柠檬酸络合-水热合成联用法所得催化剂的比表面积下降较多而柠檬酸络合法所得催化剂的比表面积变化甚小。柠檬酸络合-水热合成联用法所得催化剂具有较为均匀的粒径分布且由短棒状纳米粒子相互交联而成的类似多孔材料的形貌特征。XPS 和氧化态测定结果表明, 催化剂中的 Co 离子以二价态和三价态存在。Sr²⁺ 的掺杂增加了 Co³⁺ 和氧空位含量, 提高了低温活化吸附氧分子的能力, 促进了晶格氧的活动度, 以及改善了氧化还原性能。4 个催化剂的 EA 氧化反应活性大小顺序与其低温吸附氧量的递减顺序相一致。除了 LaCoO_{2.91} 外, 其他催化剂的催化活性与其比表面积呈线性关系。因此, 我们认为, La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 的催化活性除了与比表面积有关外, 还与其结构缺陷 (氧空位) 浓度和氧化还原能力相关。

致谢 本工作为北京市教委科技发展计划和北京市自然科学基金 (B 类) 重点资助项目 (批准号: KZ200610005004)。

参 考 文 献

- 1 吴永文, 李忠, 奚红霞, 等. VOCs 污染控制技术与吸附催化材料. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 88-95
- 2 Arai H, Yamada T, Eguchi K, et al. Catalytic combustion of meth-

- ane over various perovskite-type oxides. Appl Catal, 1986, 26(1-2): 265-276 [DOI]
- 3 Marchetti L, Forni L. Catalytic combustion of methane over perovskites. Appl Catal B-Environ, 1998, 15(3-4): 179-187 [DOI]
- 4 Burch R, Harris P J F, Pipe C. Preparation and characterization of supported La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x}. Appl Catal A-Gen, 2001, 210: 63-73 [DOI]
- 5 Liang J J, Weng H S. Catalytic properties of lanthanum strontium transition metal oxides (La_{1-x}Sr_xBO₃; B =manganese, iron, cobalt, nickel) for toluene oxidation. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 2563-2572 [DOI]
- 6 Seiyama T. Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides. Catal Rev-Sci Eng, 1992, 34(4): 281-300
- 7 Irusta S, Pina M P, Menéndez M, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds over La-based perovskites. J Catal, 1998, 179(2): 400-412 [DOI]
- 8 Wu Y, Yu T, Dou B S, et al. A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts A'_xA_{1-x}BO₃ (A'=Ca, Sr, A=La, B=Mn, Fe, Co) for NH₃ oxidation. J Catal, 1989, 120(1): 88-92 [DOI]
- 9 王虹, 赵震, 徐春明, 等. 纳米 La-Mn-O 钙钛矿型氧化物催化剂上柴油机尾气碳颗粒催化燃烧性能的研究. 科学通报, 2005, 50(4): 336-339
- 10 Tejuca G, Fierro J L G, ed. Properties and Applications of Perovskite-type Oxides. New York: Marcel Dekker, 1993
- 11 Wang W, Zhang H B, Lin G D, et al. Study of Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentrations. Appl Catal B-Environ, 2000, 24: 219-232 [DOI]
- 12 Papaefthimiou P, Ioannides T, Veyrkiou X E. Performance of doped Pt/TiO₂(W⁶⁺) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs). Appl Catal B-Environ, 1998, 15: 75-92 [DOI]
- 13 Barnard K R, Foger K, Turney T W, et al. High surface area chromia aerogel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion. Appl Catal B-Environ, 2004, 47(2): 111-126 [DOI]
- 14 Dai H X, Ng C F, Au C T. Hole-doped La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-δ}X_σ (X = F, Cl) and electron-doped Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}X_σ halo-oxide catalysts for the selective oxidation of ethane to ethane. J Catal, 2001, 197(2): 251-266 [DOI]
- 15 Dai H X, Ng C F, Au C T. YBa₂Cu₃O_{7-δ}X_σ (X = F, Cl): highly active and durable catalysts for the selective oxidation of ethane to ethane. J Catal, 2000, 193(1): 65-79 [DOI]
- 16 Dai H X, Ng C F, Au C T. Perovskite-type halo-oxide La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}X_σ (X = F, Cl) catalysts selective for the oxidation of ethane to ethane. J Catal, 2000, 189(1): 52-62 [DOI]
- 17 Dai H X, Au C T, Chan Y, et al. Halide-doped perovskite-type AMn_{1-x}Cu_xO_{3-δ} (A = La_{0.8}Ba_{0.2}) catalysts for ethane-selective oxidation to ethane. Appl Catal A-Gen, 2001, 213(1): 91-102 [DOI]
- 18 Fierro G, Lo Jacono M, Inversi M, et al. TPR and XPS study of cobalt-copper mixed oxide catalysts: evidence of a strong Co-Cu interaction. Top Catal, 2000, 10: 39-48 [DOI]

(2005-09-08 收稿, 2006-02-21 接受)