

掺 Mn 对镧基复合氧化物合成及 CO + NO 活性的影响

钟 华^{1,2*}, 曾锡瑞^{1,2}

(1 井冈山学院 配位化学省级重点实验室 江西 吉安 343009;

2 井冈山学院 化学化工学院 江西 吉安 343009)

摘 要: 采用分解无定形柠檬酸和乙二胺四乙酸聚合体法, 合成了 $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 催化材料, 以 CO + NO 为探针反应, 运用 XRD、BET、TG-DTA、XPS 等手段进行表征. 结果表明: 低于 650 °C, 样品的前驱体分解为组成 $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 复合氧化物的物种, 950 °C 焙烧 8 h 后, 均形成类钙钛矿型结构; 随着掺入锰的量增多, Co^{2+} 的特征峰强度减弱; 锰主要以 Mn^{3+} 形式存在, 锰的含量对 Mn 2p_{3/2} 影响甚微; 对 CO + NO 反应, 完全转化温度低于 400 °C, 催化活性随 x 的增加而增大, 且催化活性与 $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 的 B 位正 3 价离子、氧空位及比表面积有密切联系.

关 键 词: 复合氧化物; $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$; 前驱体; CO + NO

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

氮氧化物(NO_x)严重污染了大气环境, 是酸雨的主要来源之一^[1]. 目前, 用于消除 NO_x 的催化剂有金属复合氧化物、负载型氧化物和离子交换分子筛等^[2~11], 而由 ABO_3 钙钛矿和 AO 岩盐层交叠而成的类钙钛矿型 A_2BO_4 复合氧化物, 具有更高的氧化-还原催化活性. 我们已报道了 LnSrBO_4 催化材料的研究^[12~15], 但镧基 A_2BO_4 复合氧化物的 B 位部分取代后对其合成、结构及催化性能的影响仅有 $\text{LaSrCo}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_4$ 被报道^[16]. 因此, 对镧基类钙钛矿型复合氧化物作进一步探讨是很有必要的. 采用分解无定形柠檬酸和乙二胺四乙酸聚合体法合成了 $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物, 运用 XRD、BET、TG-DTA、XPS 等手段进行表征, 得到了一些有价值的结果.

1 实验部分

1.1 催化材料的合成

采用分解无定形柠檬酸和乙二胺四乙酸聚合体法制备系列 $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物. 将镧、锶、钴及锰离子的硝酸盐按一定化学计量比在不断搅拌下溶解于柠檬酸和乙二胺四乙酸(EDTA)混合透明溶液中, 用浓氨水将溶液 pH 值调至 7.0~9.0, 搅拌加热至 80 °C, 随后生成胶

体, 于 110 °C 蒸干, 得前驱体. 将所得前驱体在空气气氛下以 $8\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 500 °C 并恒温焙烧 100 min 至有机成分完全分解, 然后以同样的速率分别升至 950 °C, 恒温焙烧 8 h, 冷却后, 粉碎至粒径 0.250~0.177 mm.

1.2 催化材料的表征

样品的 XRD 分析采用 D8 ADVNCE X 射线衍射仪, 电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K α 靶(Ni 过滤), 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$; 样品组成分析采用 ZSX100 型 X 射线荧光光谱仪; XPS 分析采用 PHI 5000C ESCA X 射线光电子能谱仪, Al K α 射线, 工作电压 14 kV, 电流 20 mA, 表面电荷效应对结合能的影响用污染的碳峰 $\text{C}_{1s} = 285.00\text{ eV}$ 进行校正; BET 测定采用 ST-2000 型比表面积与孔径测定仪, 在液氮温度下, 以 N_2 为吸附质测定样品比表面积; 差热-热重分析采用 CRY-2P 和 WRT-2P 分析仪, 升温速率为 $8\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测温精度 $\pm 5\text{ °C}$, 测温范围从 50 °C 至 950 °C.

1.3 CO + NO 活性测定

反应在流动微反色谱装置上进行. 催化剂粒度为 0.250~0.177 mm, 用量 80 mg, 原料气组成为 5 000 ppm NO, CO 5.0%, He 为平衡气, W/F 为 $0.16\text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mL}^{-1}$. CO 和 N_2 用 0.5 nm 分子筛填充柱

分离, NO, CO₂和 N₂O 用 Porapark Q 填充柱分离. 层析室温度 50 ℃, 检测室温度为 75 ℃, 反应温度 150 - 400 ℃. 测得不同反应时的峰面积, 由下式分别计算催化活性和 N₂选择性:

$$X_{NO} = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100\%$$

(1)

$$S_{N_2} = \frac{2[N_2]}{[NO]_{in} - [NO]_{out}} \times 100\%$$

(2)

用下列方程求算速率常数 k 并进行动力学分析(其中 V_0 表示气体流量, m 为催化剂质量, X_{NO} 为 NO 的转化率):

$$k = \frac{-V_0}{m} \ln(1 - X_{NO})$$

(3)

根据线性化 Arrhenius 图求算活化能 E_a 和指前因子 A :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

(4)

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热性能

图 1 表示 La-Sr-Co-Mn($x = 0.5$)前驱体的 TG-DTA 谱. TG-DTA 结果表明, 前驱体的热分解过程是由多步组成. TG 谱中 50 ~ 150 ℃ 区域的轻微失重和 DTA 谱中约 120 ℃ 处出现小的吸热峰是由于失水引起的; 脱水后, 150 至 320 ℃ 区域内的失重及大概 200 ℃ 处出现强的吸热峰可能是碳氢化合物和氨基有机化合物的分解^[17]; 320 ℃ 以上的失重和 500 至 650 ℃ 区域内两个吸热峰归属于各种金属配合物的分解或熔化所引起的. 650 ℃ 后没有热现象出现, 表明焙烧温度高于 650 ℃, 样品中的有机成分都已分解.

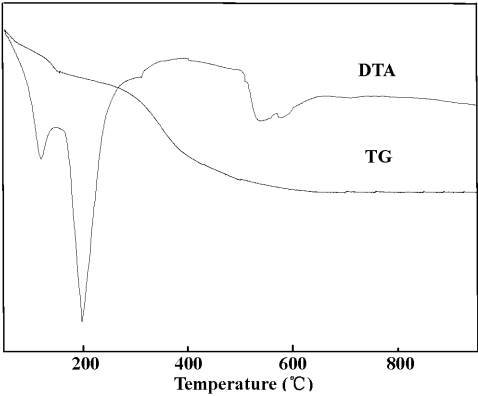


图 1 La-Sr-Co-Mn 前驱体的 TG-DTA 曲线
Fig.1 TG-DTA curve of the La-Sr-Co-Mn precursor.

2.2 XRD 研究

一般地说, K₂NiF₄型 A₂BO₄复合氧化物可分为空间群为 F/mmm 的正交相和 I4/mmm 的四方相, 四方 K₂NiF₄型 A₂BO₄复合氧化物又可分为 3 种晶相 (T, T*, T'), 其中 T* 和 T' 相由氧缺陷过多所致^[5]. 图 2 显示不同锰含量的 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 样品及 LaSrCo_{0.5}Mn_{0.5}O₄ 前驱体和 650 ℃ 焙烧样品的

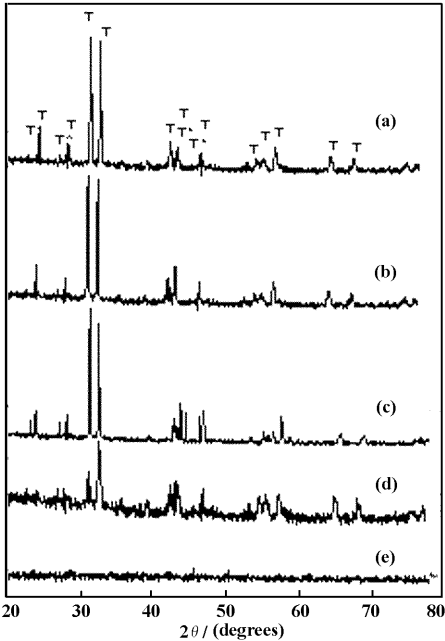


图 2 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 催化材料的 XRD 谱图
Fig. 2. XRD patterns of the LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ catalytic materials. T: T phase, T*: T* phase, a-c: $x = 0.1, 0.3, 0.5$; d: LaSrCo_{0.5}Mn_{0.5}O₄ (650 ℃); e: the precursor.

XRD 谱, 表明前驱体是无定形的; 650 ℃ 焙烧后, 样品已形成类钙钛矿型 A₂BO₄ 的特征峰, 只是峰的强度比较弱; 950 ℃ 焙烧 8 h 后形成了类钙钛矿型 A₂BO₄ 的单一晶相, 包括 T 相和 T* 相, 且其特征峰强度较大. 随着锰含量的增多, 类钙钛矿晶相中的 T* 相变的越来越多, 说明氧空位越多. 在 950 ℃ 焙烧 8 h 制得 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复合氧化物的参数列于表 1. 按照 Scherrer 方程

$$L = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$$

(5)

(L : 平均晶粒度, λ : 衍射波长 (0.154 nm), β : 半峰宽, θ : 布拉格角), 依从 XRD 参数计算出的复合氧化物平均晶粒度, 及样品各金属元素理论含量和实际含量(圆括号中)也均列于表 1. 从表 1 可知, 各金属元素的实际含量与理论含量相吻合; 晶粒度大小在 14.7 ~ 16.0 nm 范围内变化, 其值反映晶相变化趋势.

表 1 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄催化材料的结构参数
Table 1 Structure parameter of the LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ catalytic materials

Catalysts	Cell parameter			V (nm) ³	L (nm)	La content ^a	Sr content	Co content	Mn Content
	a (nm)	b (nm)	c (nm)						
LaSrCo _{0.9} Mn _{0.1} O ₄	0.3875	0.3881	1.2433	0.187	147.1	39.80(39.82)	25.10(25.08)	15.20(15.18)	1.57(1.58)
LaSrCo _{0.7} Mn _{0.3} O ₄	0.3879	0.3882	1.2452	0.1875	153.5	39.89(39.88)	25.16(25.17)	11.85(11.87)	4.73(4.76)
LaSrCo _{0.5} Mn _{0.5} O ₄	0.3866	0.3862	1.2457	0.1859	159.2	39.99(40.03)	25.22(25.19)	8.48(8.51)	7.91(7.93)

V; crystal cell volume; L; average crystalline size; a; metal nominal content, wt. % (experimental values in parentheses).

2.3 XPS 研究

图 3 显示 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物的 Co 2p XPS 谱, 表明所有复合氧化物均有两个主峰, 779.9 eV 的 2p_{3/2} 峰和 796.2 eV 的 2p_{1/2} 峰, 及一个位于 793.0 eV 的卫星峰. 779.9 eV 的 Co 2p_{3/2} 峰和卫星峰分别表明 Co³⁺ 和 Co²⁺ 的存在, 卫星峰归属于 Co²⁺ 离子的特征峰^[18]. 从图 4 还可知, 随着掺入锰的量增多, 卫星峰的强度减弱, 表明随着嵌入 A₂BO₄ 结构 B 位的锰含量增多, Co²⁺ 的含量减少, 同时 Co³⁺ 的含量增加. 文献报道, Mn₂O₃ 及 MnO₂ 的 Mn 2p_{3/2} 结合能分别为 641.7 和 642.2 eV^[19]. LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物的 Mn 2p_{3/2} 结合能非常接近 641.7 eV, 表明锰元素主要以 Mn³⁺ 状态存在. 因此, 锰的含量对 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复合氧化物 Mn 2p_{3/2} 结合能的影响很弱.

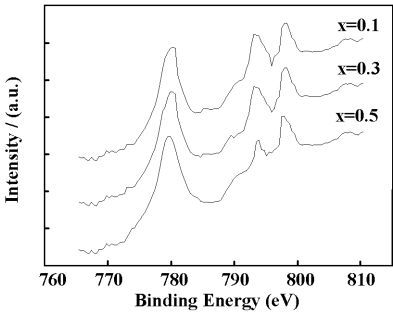


图 3 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 催化材料的 Co_{2p} 谱

Fig.3 Co 2p XPS spectra of the LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ catalytic materials

2.4 催化活性研究

图 4 表示的是 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复合氧化物在 CO 还原 NO 反应中催化活性和 N₂ 的选择性与反应温度的关系, 结果表明所有样品的 NO 完全转化温度低于 400 °C, 且掺入不同量的锰, 对 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复合氧化物的活性有所影响. 在 CO 还原 NO 催

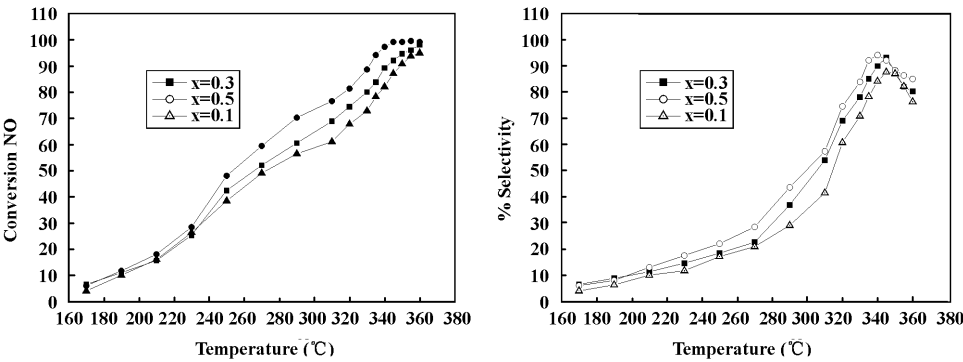


图 4 温度对 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 催化材料 CO 还原 NO 反应的 NO 转化率和 N₂ 选择性的影响

Fig. 4 Variation of NO conversion and N₂ selectivity versus reaction temperature in the NO reduction by CO over the LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ catalytic materials.

化反应中, B³⁺ 是氧空位再生的必要条件之一, 且原子态的氧将 2 价离子氧化成 3 价, 促使催化反应过程中氧空位的循环, 形成新的活性中心, 活性中心数的提高必能提高催化剂的催化活性. XPS 分析结果表明, 随着掺入锰的量增多, LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复

合氧化物中的 3 价离子 Co³⁺ 的含量增加, 且氧空位浓度增大, 有利于 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 催化材料的 CO 还原 NO 活性提高. 图 4 还表明, 随着反应温度的提高, N₂ 的选择性逐渐升高, 340 °C 后, N₂ 的选择性都有所下降, 表明低温区域有利于 N₂ 的生成, 高

温区域活性增大,但不利于 N₂ 的选择性.

比表面积的大小对催化活性的高低有很大程度的影响. LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 的比表面积分别为 5.0, 5.2 和 5.6 m²·g⁻¹, $x = 0.1$ 的样品晶粒虽然小,但该样品团聚现象较严重,引起比表面积减小. 另外,图 5 表示锰的含量和温度对 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物固有活性的影响,结果表明,考察温度范围内,LaSrCo_{0.5}Mn_{0.5}O₄ 的固有活性最好,说明在其 B 位的 Co³⁺ 活性中心数多;同时,LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1$ 和 0.3) 的固有活性均低于 LaSrCo_{0.5}Mn_{0.5}O₄ 的,且相交 270 °C,之后,LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.3$) 的固有活性比 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1$) 要高. 这表明催化活性的高低不仅与比表面积有关,而且还与活性中心数有关.

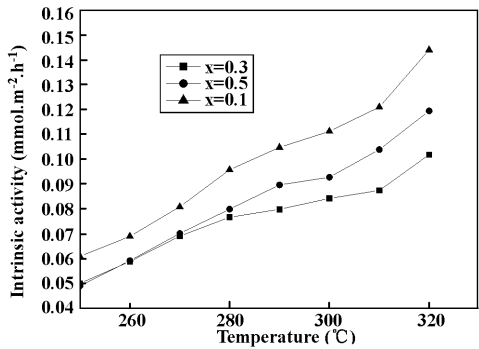


图 5 在 250 至 320 °C 反应温度区间内 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 催化材料的固有活性

Fig. 5 Intrinsic activity of the LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ catalytic materials at reaction temperatures range from 250 to 320 °C.

从动力学角度分析,图 6 表示在以 NO 为一级反应^[20](CO 看作零级,因其浓度远远大于 NO 的浓度)条件下样品所得 Arrhenius 图,反应温度在 250 至 320 °C 范围内,Arrhenius 图成线性趋势,并计算出 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物活化能在 30.7 至 34.0 kJ·mol⁻¹ 之间,变化不大. 随掺入锰的量增多,比表面积增大,k 值也逐渐增大,与反应速率变化顺序一致,表明比表面积是决定 CO 还原 NO 反应速率的重要因素之一. 此外,图 6 还显示,样品的速率常数曲线非常相似,说明样品表现出固有相似的活化能和 CO 还原 NO 反应发生在相同的活性位上.

3 结 论

采用分解无定形聚合体法合成了具有类钙钛矿

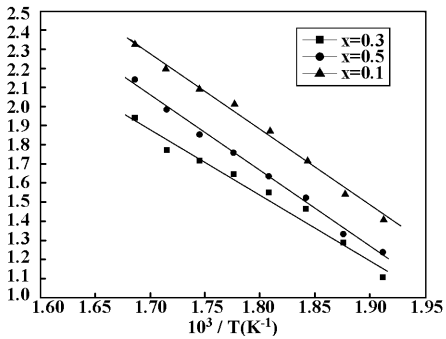


图 6 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 催化材料催化活性的 Arrhenius 图
Fig. 6 Arrhenius plots of catalytic activity for the LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ catalytic materials.

型结构的 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 复合氧化物. 低于 650 °C 下,La-Sr-Co-Mn 前驱体能完全分解为组成 LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复合氧化物的物种,且于 950 °C 焙烧 8 h 后,均形成了类钙钛矿型的结构. 掺入锰的量越多,LaSrCo_{1-x}Mn_xO₄ 复合氧化物中 Co²⁺ 的特征峰减弱,Mn 2p_{3/2} 的结合能显示锰元素主要以 Mn³⁺ 形式存在;B 位正 3 价离子成分越多,氧空位浓度越大,CO 还原 NO 活性越高.

参考文献:

[1] John N A. *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 1992, **1**: 221 ~ 227

[2] Hu Da-wei(胡大为), Qin Yong-ning(秦永宁), Ma Zhi(马 智), *et al. Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学) [J], 2003, **20**(5): 452 ~ 457

[3] Misono M, Lombardo E A. *Catal. Today* [J], 1990, **8** (2): 239 ~ 245

[4] Xu Xiu-feng(徐秀峰), Tang Yan-ling(唐艳玲), Suo Zhang-huai(索掌怀), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化(China)) [J], 2004, **18**(3): 194 ~ 197

[5] Zhao Feng(赵 峰), Liu Ying-jun(刘英骏), Li Neng(李 能), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化(China)) [J], 2001, **15**(3): 161 ~ 164

[6] Chen Guang-xin(陈广新), Yu Lin(余 林), Lin Yong-qiang(林永强), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化(China)) [J], 2005, **19**(4): 260 ~ 265

[7] Wei Ji-ying(尉继英), Ma Jun(马 军), Zhu Yue-xiang(朱月香), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化(China)) [J], 2001, **15**(1): 1 ~ 5

[8] Wang Shuan-jin(王拴紧), Xue Jin-zhen(薛锦珍), Hou Run-ling(侯瑞玲), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化(China)) [J], 1999, **13**(2): 147 ~ 150

[9] Chen Ying-hong(陈英红), Xue Jin-zhen(薛锦珍),

- Hou Run-ling(侯瑞玲), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化(*China*)) [J], 2000, **14**(4): 270 ~ 274
- [10] Meng Ming(孟 明), Lin Pei-yan(林培琰), Fu Yi-lu(伏羲路). *J. Mol. Catal.* (分子催化(*China*)) [J], 2000, **14**(2): 87 ~ 92
- [11] Chen Ying-hong(陈英红), Liu Yu(刘 育), Li Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化(*China*)) [J], 2000, **14**(5): 392 ~ 399
- [12] Yang Xiao-mao(杨小毛), Luo Lai-tao(罗来涛), Zhong Hua(钟 华). *J. Chem. Indus. Engineer.* (*China*) (化工学报) [J], 2004, **55**(11): 1 799 ~ 1 802
- [13] Yang X M, Luo L T, Zhong H. *Catal. Communications* [J], 2005, **6**: 13 ~ 17
- [14] Zhong Hua(钟 华), Zeng Xi-rui(曾锡瑞), Luo Lai-tao(罗来涛). *J. Mol. Catal.* (分子催化(*China*)) [J], 2005, **19**(5): 356 ~ 360
- [15] Zhong Hua(钟 华), Zeng Xi-rui(曾锡瑞), Luo Lai-tao(罗来涛). *J. Chem. Indus. Engineer.* (*China*) (化工学报) [J], 2005, **56**(10): 1 887 ~ 1 891
- [16] Shao Guang-xin(邵光新), Luo Lai-tao(罗来涛), Duan Zhan-hui(段战辉). *Acta. Phys. Chim. Sinica.* (物理化学学报) [J], 2005, **21**(3): 328 ~ 332
- [17] Tan R Q, Zhu Y F, Feng J. *J. Alloys. Compounds* [J], 2002, **337**: 282 ~ 288
- [18] He H, Dai H X, Au C T. *Appl. Catal. B: Environmental* [J], 2001, **33**: 65 ~ 80
- [19] Wang W, Zhang H B, Lin G D. *Appl. Catal. B: Environmental* [J], 2000, **24**: 219 ~ 224
- [20] Ladavos A K, Pomonis P J. *Appl. Catal. A: General* [J], 1997, **165**: 73 ~ 85

Influence of Mn Addition on Synthesis of Lanthanum Based Mixed Oxides and its Properties for CO + NO Reaction

ZHONG Hua^{1,2*}, ZENG Xi-rui^{1,2}

(1. Provincial key laboratory of coordination chemistry, Jinggangshan College, Jian, 343009, PR China;

2. College of chemistry and chemical engineering, Jinggangshan College, Jian, 343009, PR China)

Abstract: A series of $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) catalytic materials were successfully synthesized by amorphous citric and ethylene diamine tetraacetic acid complexes decomposition and characterized by means of XRD, BET, TG-DTA, XPS. The catalytic performance for CO + NO was investigated. The results show that the precursor can completely decompose into oxide at temperature below 650 °C. The decomposed species is composed of $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ mixed oxides and a perovskite-type structure is formed after being calcined at 950 °C for 8 h. The intensity of the XRD characteristic peak of Co^{2+} decreases as the manganese element content is increased. The binding energies of Mn 2p_{3/2} in those mixed oxides reveal that manganese element is mainly in Mn^{3+} state, which indicates that the influence of Mn content on the binding energies of Mn 2p_{3/2} is very weak. For the NO reduction by CO, catalytic activity shows complete conversion below 400 °C and the order of activity increases with the increase of x. The catalytic activity for CO + NO is closely correlated with specific surface area, oxygen vacancy and trivalent ions at B-site.

Key words: Mixed oxide; $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$; precursor; CO + NO.