

钙钛矿 LaMnO_3 负载贵金属在催化氧化碳烟中的作用

明彩兵^{1, 2}, 叶代启^{1*}, 刘艳丽¹, 杨力^{1, 3}

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; 2. 仲恺农业技术学院环境科学与工程系, 广州 510225; 3. 广东交通集团检测中心, 广州 510800)

摘要:采用共沉淀法制备钙钛矿 LaMnO_3 , 并用浸渍法在 LaMnO_3 上负载不同的贵金属得到系列催化剂. 利用程序升温氧化反应对催化剂催化氧化碳烟的性能进行了测试. 程序升温还原 (H_2 -TPR)、BET、XRD、SEM 和 FT-IR 等表征手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 当 Pd 的负载量在 0.5% 时, 催化剂 Pd/ LaMnO_3 的催化性能最好, 和单独的 LaMnO_3 相比, 最高燃烧速率温度降低了 40℃. 当负载量较小和较多时, 碳烟起燃温度反而会比 LaMnO_3 高. 在 5 种贵金属负载的催化剂中, 其中 Pd 催化性能最好, 依次为 Au、Ru、Pt 和 Rh. TPR 测试表明贵金属的负载有助于钙钛矿中 Mn^{4+} 的还原, 对高温时 Mn^{3+} 的还原作用不大. XRD 衍射角向低角度出现了少许偏移, 显示负载在表面的贵金属部分进入钙钛矿 LaMnO_3 的晶格结构中, 使其晶粒增大; BET 和 SEM 结果表明催化剂在反应后出现了轻微团聚现象. IR 图谱显示反应前后, 主要特征红外吸收带没有明显变化, 表明催化剂具有较好的结构稳定性. 适量的贵金属在钙钛矿 LaMnO_3 上负载, 能够有效地提高催化燃烧碳烟的活性.

关键词: LaMnO_3 ; 碳烟; 钙钛矿; 贵金属

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0576-07

Effect of Precious Metal Loaded on LaMnO_3 on Catalytic Oxidation of Soot

MING Cai-bing^{1, 2}, YE Dai-qi¹, LIU Yan-li¹, YANG Li^{1, 3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Department of Environmental Science and Technology, Zhongkai University of Agriculture and Technology, Guangzhou 510255, China; 3. Guangdong Communication Group Test Center, Guangzhou 510800, China)

Abstract: Perovskite-type LaMnO_3 catalysts were prepared by co-precipitation, and a series of precious metal-coating LaMnO_3 catalysts were obtained by impregnation. The activity of catalysts on soot was tested by temperature-programmed reaction. Catalysts were characterized by techniques such as H_2 -TPR, BET, XRD, SEM and FT-IR. The activity of Pd/ LaMnO_3 coating 0.5% (weight) Pd is the optimal, and the maximum combustion rate temperature decreases about 40℃, as compared with LaMnO_3 . When the coating amount is more or less than 0.5%, the ignition temperature is higher than that of pure LaMnO_3 . The activity of Pd/ LaMnO_3 is the highest among 5 precious metals-loading catalysts, and the sequence is Au, Ru, Pt and Rh. TPR experiments indicate precious metal can help the transformation of Mn^{4+} to Mn^{3+} , but has less influence on reduction of Mn^{3+} to Mn^{2+} of LaMnO_3 . The downshift of diffraction angle of XRD indicates some precious metals enter crystal lattice of LaMnO_3 , the crystal sizes of catalysts become larger after precious metal loading; BET and SEM results show sintering happened to catalysts after catalytic reaction. No obvious changes occur in the IR spectra of catalysts between after and before reaction, indicating catalysts have good structural stability. In conclusion, proper amount precious metal coating on LaMnO_3 effectively improve the catalytic activity of LaMnO_3 on soot.

Key words: LaMnO_3 ; soot; perovskite; precious metal

催化技术是满足日益严格机动车排放标准必不可少的技术之一, 催化剂的开发与研究也一直是报道的热点^[1-5]. 稀土钙钛矿 (ABO_3) 由于其具有较高催化燃烧碳烟的活性, 且特殊的晶体结构使得它具有良好的热稳定性, 因此使它在机动车排气催化净化中得到了较好的应用. 而在机动车排气净化催化剂中常用的贵金属, 由于其价格昂贵, 限制了它的广泛应用. 由于贵金属具有良好的低温活性, 通过在钙钛矿表面负载少量的贵金属, 来提高钙钛矿的催化燃烧碳烟的活性, 使其催化燃烧温度降低, 更好地满足柴油车排气温度范围 180 ~ 400℃, 目前在这方面

的研究还比较少. 本研究通过共沉淀法制备钙钛矿 LaMnO_3 , 并用浸渍法在 LaMnO_3 上负载贵金属, 使用程序升温氧化技术对负载不同的贵金属以及不同量的贵金属的 LaMnO_3 催化剂的催化燃烧碳烟活性进行测试, 分析了贵金属负载对钙钛矿 LaMnO_3 活性的促进作用. 同时结合 (H_2 -TPR)、BET、XRD、SEM 和 FT-IR 等表征手段探索催化剂活性同结构之间的

收稿日期: 2007-04-30; 修订日期: 2007-09-16

基金项目: 广东省科技厅项目 (20923); 广东省社会发展攻关计划项目 (2302950B)

作者简介: 明彩兵 (1974 ~), 男, 博士, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: mingcb2002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

关系.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

钙钛矿的制备: 分别配置 1 mol/L 硝酸锰溶液和硝酸铜溶液以及 2 mol/L 氢氧化钠溶液. 取等量的硝酸锰溶液和硝酸铜溶液混合, 通过加入氢氧化钠溶液, 将 pH 值调节在 10 ± 0.5 , 将所得沉淀物过滤, 用蒸馏水反复洗, 最后用无水乙醇置换至中性. 置于烘箱中, 在 110°C 温度下烘干. 然后将样品放入到马弗炉, 在 850°C 中焙烧 5 h, 即得到 LaMnO_3 钙钛矿黑色粉末.

贵金属的负载: 分别以氯铂酸、氯化钯、氯化铑、氯金酸、三氯化钨为原料配置贵金属溶液. 将 LaMnO_3 钙钛矿粉末, 加入到含一定量的贵金属离子的盐溶液中, 充分混合浸渍后, 将催化剂在 120°C 烘干后, 在 450°C 焙烧 2 h, 即制得负载贵金属钙钛矿催化剂, 分别制得 2 组催化剂, 一组: LaMnO_3 、Pd (0.1%)/ LaMnO_3 、Pd (0.3%)/ LaMnO_3 、Pd (0.5%)/ LaMnO_3 、Pd (0.7%)/ LaMnO_3 、Pd (0.9%)/ LaMnO_3 ; 二组: LaMnO_3 、Pt (0.5%)/ LaMnO_3 、Pd (0.5%)/ LaMnO_3 、Rh (0.5%)/ LaMnO_3 、Au (0.5%)/ LaMnO_3 、Ru (0.5%)/ LaMnO_3 .

贵金属的还原: 将催化剂置于石英管中, 通入 H_2 (%) + He (平衡气), 以 100 mL/min 的气速, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 200°C , 保持 4 h. 然后缓慢降温到室温, 关掉氢气.

1.2 催化剂的测试及表征

1.2.1 催化剂的活性测试

碳烟选用 Printex-U 炭黑 (德国 degussa^[6]), 在 950°C 挥发份仅为 5%, 灰份含量低于 0.02%, 平均原生粒径为 25 nm, 性质比较稳定, 为国内外实验室通用柴油车排气用模拟炭黑. 催化剂和黑炭按 9:1 的比例混合均匀, 催化剂和碳黑在坩埚内混合均匀即可装样, 即所谓的松接触^[7].

采用程序升温氧化装置 (TPO) 测试催化剂的活性. 催化剂装在石英管的微反应装置内, 每次进样 500 mg, 石英管内径为 12 mm. 加热和流量控制装置采用自动设置微反应装置, 加热采用程序升温控制, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围在 $180 \sim 650^\circ\text{C}$. 气氛: O_2 (5%) + He (95%, 平衡气), 气速 100 mL/min. 采用科创 900A 型气相色谱仪对产生的 CO_2 进行检测, 检测器为 TCD, 色谱担体为 TDX-01. 测得的 CO_2

峰面积和标准样的峰面积的比值, 转换得到 CO_2 的浓度.

程序升温还原 (TPR) 评价仪器是用 TP5000 多吸附仪, 控制条件: ①载气组成: H_2/N_2 混合气, H_2 为 10%, N_2 为 90%; ②温度条件: 在 300°C 预热 15 min 后 He 气吹扫 0.5 h, 降温到 50°C , 从 50°C 升温到 800°C , 升温速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$; ③催化剂用量: 100 mg; ④载气流速: 70 mL/min.

1.2.2 催化剂的表征

转靶 X 射线粉末衍射仪 (日本理学公司 D/max-A 型) 测定样品的 XRD 谱, 测试条件: 室温, $\text{CuK}\alpha$ 源, 30 kV, 30 mA; 红外光谱在德国布鲁克 (Bruker Vector33) 红外光谱仪上测定, 称重 1 mg, 用 KBr 压片, 仪器分辨率为 0.3 cm^{-1} ; 扫描电子显微镜 S-550 (日本日立公司) 主要技术指标: 分辨率: 0.6 nm, 放大倍率: 20 ~ 200 000 倍, 加速电压: 1 ~ 30 kV; 比表面孔径测试仪 SA3100 (美国贝克曼-库尔特公司); 高分辨透射电子显微镜 CM300 (飞利浦公司) 主要技术指标: 晶格分辨率为 0.14 nm, 放大倍率为 50 ~ 1 000 000 倍, 加速电压为 50 ~ 300 kV.

2 结果与讨论

2.1 催化剂对碳烟的催化燃烧

在图 1 中各催化剂对碳烟的催化燃烧显示, 使用催化剂和没有使用催化剂对碳烟的燃烧相比, 峰值温度几乎降低了 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右, 显然, 催化剂极大地促进了碳烟的燃烧, 显示出了催化剂较好的催化活性. 把负载不同含量 Pd 的钙钛矿催化剂进行比较, 当负载 Pd 的含量在 0.1% 和 0.3% 时, 催化剂不仅没有显示出更加优良的催化活性, 似乎还劣于纯的 LaMnO_3 , 这一原因还有待于进一步研究. 而当 Pd 含量在 0.5% 时, 则显示出最好的催化性能, 起燃温度、峰值温度以及燃烧完毕温度比纯的钙钛矿 LaMnO_3 相比降低了大概 20°C 、 40°C 和 60°C , 说明 Pd 的添加提高 LaMnO_3 的活性. 但是当含量进一步增加时, 达到 0.7% 和 0.9% Pd 时, 催化性能没有提高, 反而逐渐降低. 可能是随着负载贵金属 Pd 含量加大时, 呈自由分布状态贵金属 Pd 增多, 由 Pd 离子组成的簇的数目就会增加, 这就有可能为氧空位提供更深的陷阱, 使得氧空位的迁移能力明显降低, 降低了催化剂的催化能力^[8], 另一个原因可能是由于 Pd 的分布分散度降低所致.

在钙钛矿上负载含量为 0.5% 的不同贵金属

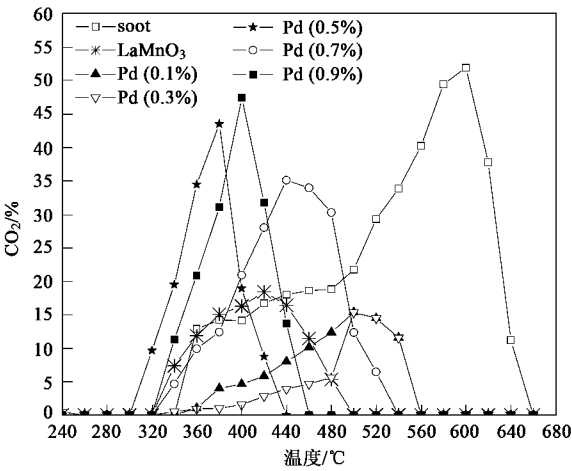


图 1 负载不同量的 Pd 的 LaMnO₃ 催化剂对碳烟的催化燃烧

Fig.1 Catalytic combustion of soot on LaMnO₃, loaded with various amount of Pd

时,发现钙钛矿 LaMnO₃ 催化氧化碳烟显示出不同的催化活性.在图 2 中显示,贵金属 Pd 的负载极大地降低了钙钛矿 LaMnO₃ 催化氧化碳烟的起燃温度,其次是 Au 也有降低钙钛矿 LaMnO₃ 起燃温度的作用,但其它 3 种贵金属 Pt、Rh 和 Ru 反而会导致碳烟的起燃温度升高.除 Rh 外,其它 4 种贵金属的负载,对钙钛矿 LaMnO₃ 催化燃烧碳烟的最高氧化率的温度都低于单纯钙钛矿 LaMnO₃ 的最高氧化率时的温度.

图 3 是各个催化剂的 H₂ 还原图谱,钙钛矿 LaMnO₃ 有 2 个还原峰,1 个在 392℃ 的低温还原峰,认为是归属于 Mn⁴⁺ 的还原为 Mn³⁺,还有 1 个在

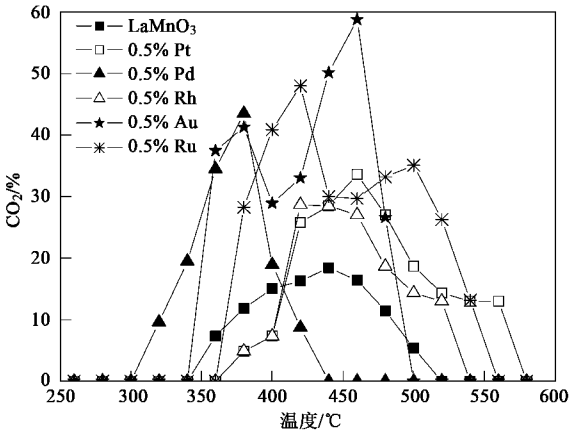
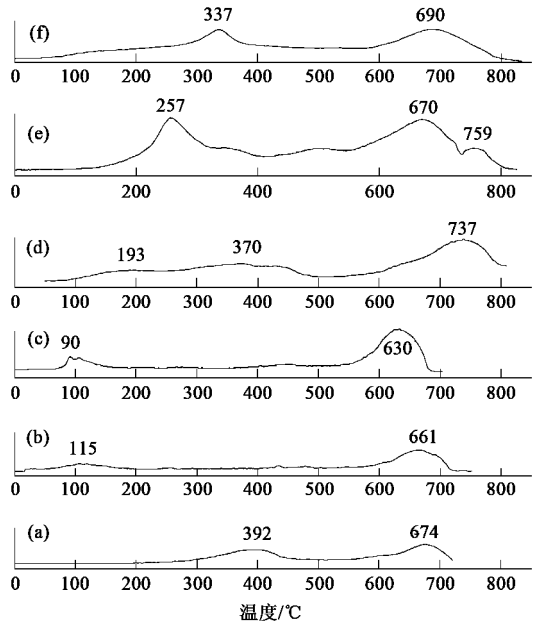


图 2 负载不同贵金属 LaMnO₃ 催化剂催化氧化碳烟的性能

Fig.2 Catalytic combustion of soot on LaMnO₃, loaded with different precious metals

674℃ 的高温还原峰可能归属于 Mn³⁺ 还原为 Mn²⁺ [9].在表面负载贵金属后的钙钛矿 LaMnO₃ 和没有负载贵金属的 LaMnO₃ 相比,可以看出,除了贵金属 Ru 有很小的变化外,钙钛矿 LaMnO₃ 在 392℃ 的低温还原峰在负载贵金属后向低温方向有很大的移动,表明催化剂在贵金属的作用下,明显地提高了催化剂的表面氧还原性.负载了贵金属 Pt、Pd 和 Rh 的钙钛矿 LaMnO₃ 分别出现了在 115℃、90℃ 和 193℃ 的低温还原峰,该还原峰可能归属于贵金属氧化物的还原 [10].但对钙钛矿 LaMnO₃ 的高温还原峰的影响不大,说明贵金属只是有助于钙钛矿 LaMnO₃ 中 Mn⁴⁺ 的还原,对 Mn³⁺ 的还原作用不大.



(a) LaMnO₃; (b) Pt/LaMnO₃; (c) Pd/LaMnO₃; (d) Rh/LaMnO₃; (e) Au/LaMnO₃; (f) Ru/LaMnO₃

图 3 负载不同贵金属的钙钛矿 LaMnO₃ 催化剂以及单独 LaMnO₃ 的 TPR 谱图

Fig.3 TPR profiles of LaMnO₃ and a series of LaMnO₃ loaded with different precious metals

2.2 催化剂反应前后的比表面积对比

表 1 是催化剂在反应前后的比表面积.在对碳烟的催化氧化反应中,催化剂的比表面积似乎和催化活性没有很大的关系,但可以看出,催化剂在反应后,催化剂的比表面积都变小了,说明催化反应中,催化剂发生了烧结和团聚现象.但烧结程度不一样,其中 LaMnO₃、Pt/LaMnO₃ 和 Pd/LaMnO₃ 的比表面缩小了近 1 倍,而 Rh/LaMnO₃、Au/LaMnO₃ 和 Ru/

表 1 催化剂的比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Table 1 BET of the catalysts/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

催化剂	反应前	反应后
LaMnO_3	28.1	15.1
Pt/LaMnO_3	23.0	11.5
Pd/LaMnO_3	23.8	12.3
Rh/LaMnO_3	23.7	20.7
Au/LaMnO_3	23.8	15.5
Ru/LaMnO_3	27.6	19.4

LaMnO_3 的比表面积相对变化较少。

2.3 XRD 表征

图 4 是各催化剂的 XRD 衍射图. 所有催化剂都显示了明显的钙钛矿衍射峰, 其 2θ 衍射角的位置在 23° 、 32° 和 40° 附近, 表明这些催化剂主要是以钙钛矿形态存在^[11, 12], 还有少量 LaO_2 存在^[13]. 在负载贵金属后, 钙钛矿 LaMnO_3 的特征峰的衍射角向低角度发生了较小的偏移, 见表 2, 晶胞参数变大, 这可能是贵金属负载在 LaMnO_3 表面时, 部分取代了 Mn 后晶面间距增大, 显示晶体粒径后变大^[14], 也表明有部分贵金属进入了 LaMnO_3 晶体结构中. 但由于贵金属在催化剂中的含量较低, 所以在 XRD 中没有检测到对应的贵金属的单质衍射峰。

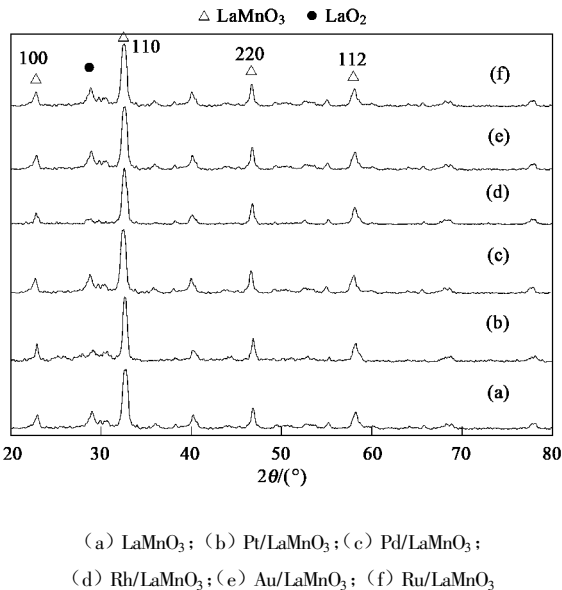


图 4 负载不同贵金属的钙钛矿 LaMnO_3 催化剂 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns of LaMnO_3 and a series of LaMnO_3 catalysts loaded with different precious metals

2.4 催化剂反应前后红外分析

图 5 是各催化剂反应前后的红外图谱. 图 5 中

表 2 催化剂的特征峰衍射角

Table 2 Characteristic diffraction angles of the catalysts

样品	钙钛矿结构特征峰衍射角/ $^\circ$		
LaMnO_3	22.94	32.74	40.18
Pt/LaMnO_3	22.90	32.62	40.19
Pd/LaMnO_3	22.86	32.61	40.18
Rh/LaMnO_3	22.80	32.56	40.12
Au/LaMnO_3	22.84	32.59	40.15
Ru/LaMnO_3	22.87	32.66	40.17

a1、b3、c5、d7、e9 和 f11 分别是 LaMnO_3 和负载了 Pt、Pd、Rh、Au 和 Ru 的 LaMnO_3 在反应前的红外谱图, 都出现了 ABO_3 所特有的红外吸收带. 其中 400 cm^{-1} 附近的归属于 Mn—O 键的弯曲振动 (ν_1); 600 cm^{-1} 附近的归属于 Mn—O 键的伸缩振动 (ν_2)^[14-16], 当负载贵金属后, 特征吸收峰的位置向低波数方向移动, 分别向低频漂移了 20、19、16、16 和 18 cm^{-1} , 说明贵金属的负载使锰离子与晶格氧之间的键强减弱. 此外在各个红外图谱中, 波数在 3400 cm^{-1} 左右的弱红外吸收带归属结晶水, 在 1640 cm^{-1} 左右为 C=C 键, 在波数 855 cm^{-1} 归属为 C—H 键, 在波数 1398 cm^{-1} 附近归属为羟基 —OH^[17]. 可见催化剂在经过 660°C 高温下对碳烟进行催化燃烧后, 反应前后的红外图谱进行对比, 除了钙钛矿特有的红外吸收带没有发生大的变化外, 其它吸收带也相近, 表明催化剂的结构具有良好的热稳定性。

2.5 扫描电子显微镜和透射电子显微镜图

图 6 是各催化剂反应前后的透射电镜图, 可以看出共沉淀法制备的钙钛矿 LaMnO_3 呈小的颗粒分布, 和扫描电镜的尺寸比较接近. 显示负载了贵金属的 LaMnO_3 和纯的 LaMnO_3 的相比, 发现颗粒有轻微变大. 这些催化剂在经过 660°C 的高温催化反应后, 催化剂颗粒也发生了较小程度的团聚现象, 和上面所测的比表面积反应前后的变化相一致. 图 7 是 LaMnO_3 催化剂的电镜扫描图, 在 20 000 倍电镜下观察, LaMnO_3 催化剂颗粒比较均匀, 显示粒径在 100 nm 左右。

3 结论

当 Pd 的负载量在 0.5% 时, 催化剂 Pd/LaMnO_3 的催化性能最好. 当负载量较小和较多时, 碳烟起燃温度反而会比 LaMnO_3 高. 在 5 种贵金属负载的催化

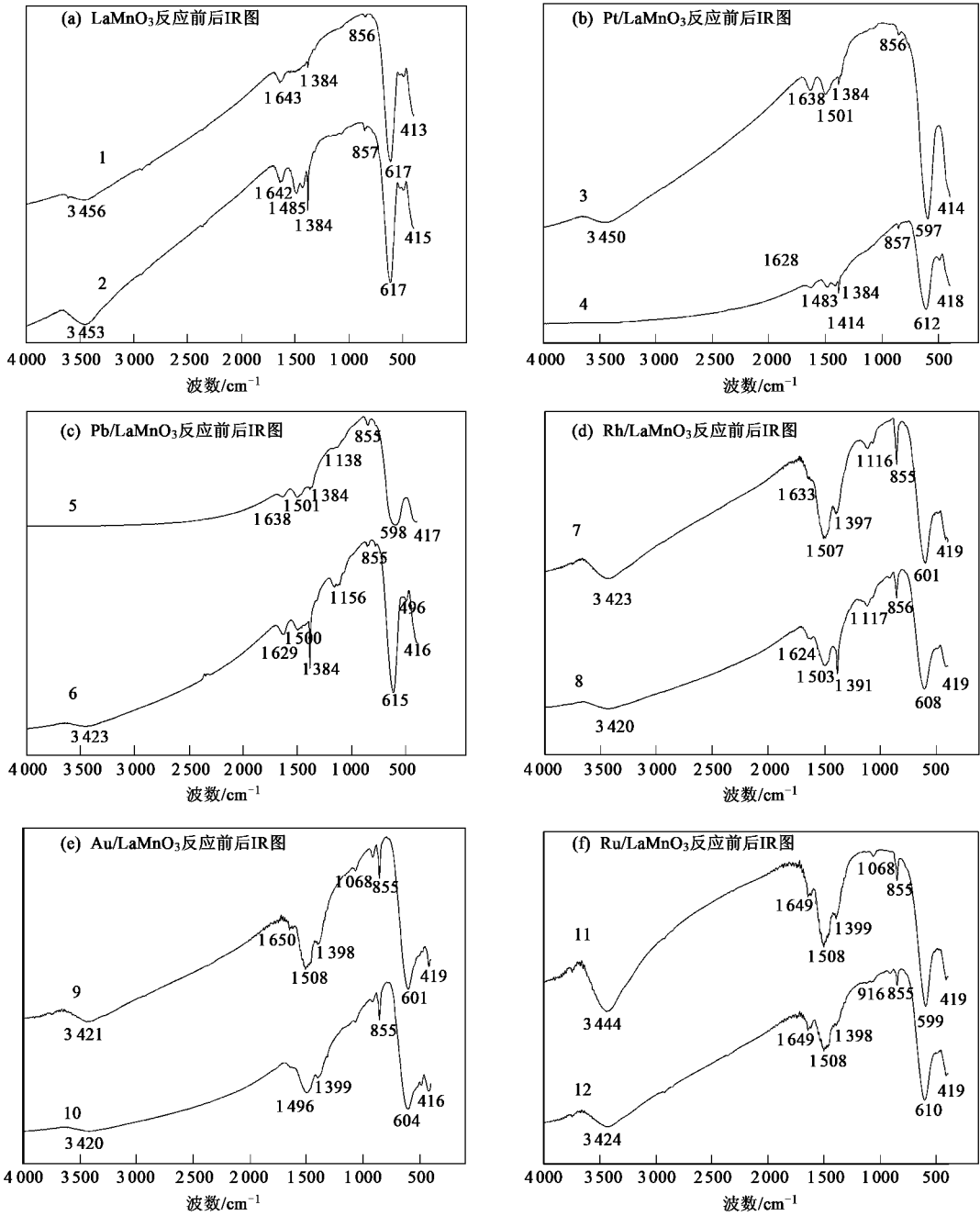


图 5 各催化剂反应前后红外图谱对比

Fig.5 IR spectra of catalyst before and after catalytic oxidation

剂中,其中 Pd 催化性能最好,依次为 Au、Ru、Pt 和 Rh. TPR 测试表明贵金属的负载有助于钙钛矿表面 Mn^{4+} 的还原,还原峰向低温方向移动,但对高温时 Mn^{3+} 还原作用不大. XRD 衍射显示负载在表面的贵金属部分进入钙钛矿 LaMnO_3 的晶格结构中,使其

晶粒增大; BET 和 SEM 结果表明催化剂经过 660°C 催化反应后出现了烧结现象. IR 图谱显示反应前后,主要特征红外吸收带没有明显变化,表明催化剂具有较好的结构稳定性.

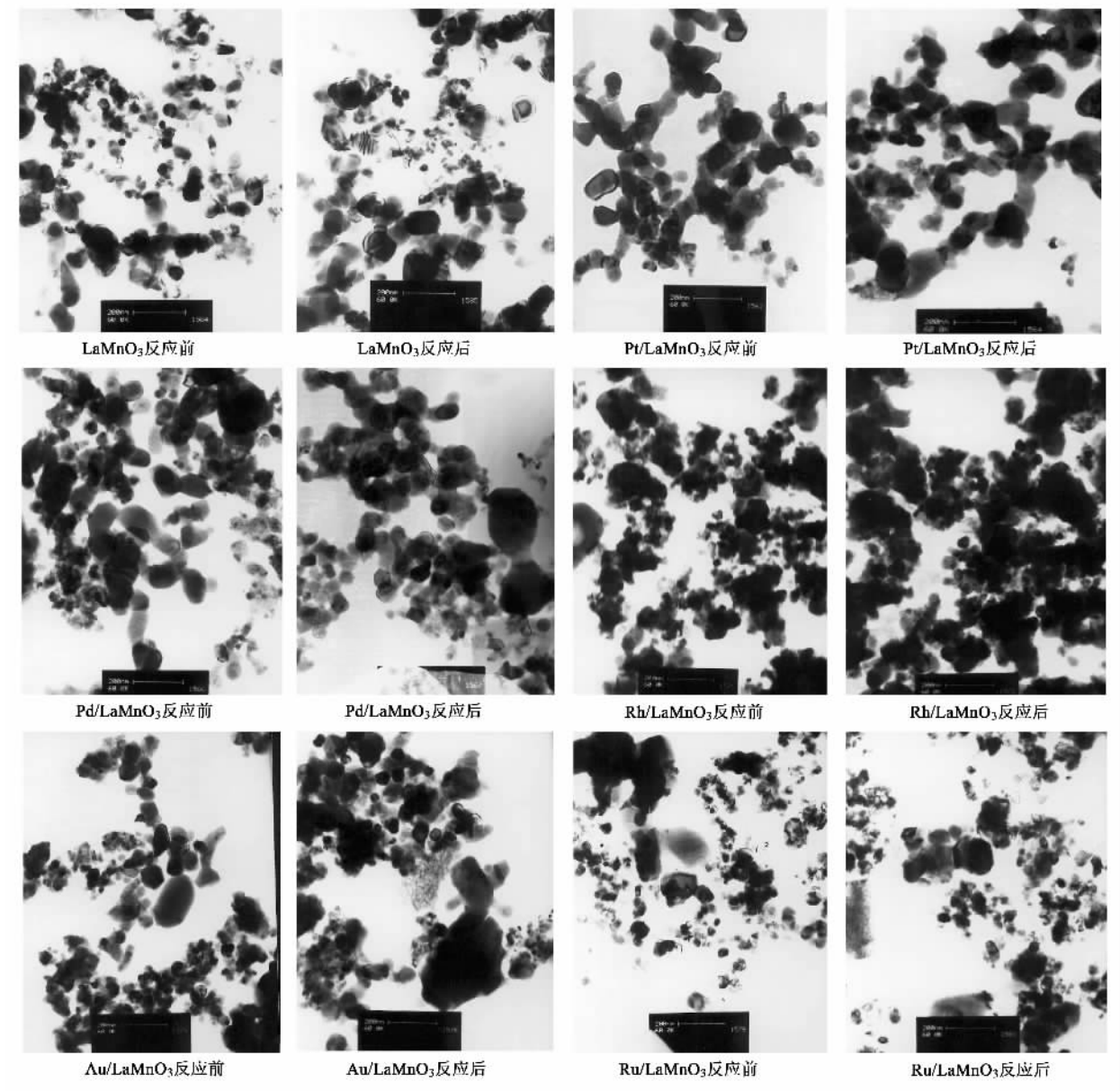


图 6 各催化剂反应前后 TEM 图
Fig.6 TEM photos of catalysts

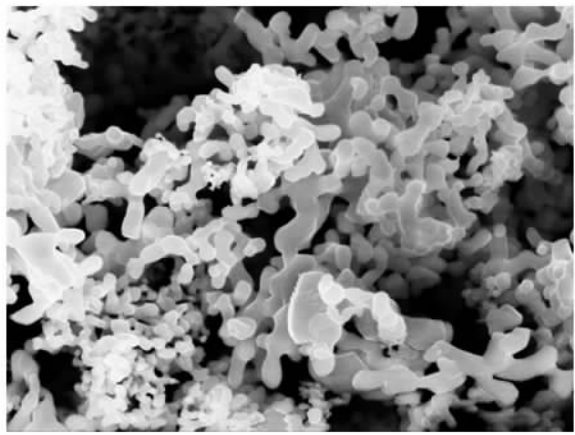


图 7 LaMnO_3 的 SEM 图
Fig.7 SEM of LaMnO_3 catalyst

参考文献:

[1] 朱玲,王学中,郝郑平. Ce/Zr 系列催化剂上碳颗粒物燃烧行为[J]. 环境科学,2005, **26**(5):7-11.
[2] 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[J]. 科学通报, 2005, **50**(4): 336-339.
[3] 彭小圣,林赫,黄震,等. 采用钙钛矿型催化剂($\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$)同时催化去除 NO_x 和碳烟的研究[J]. 环境科学学报,2006, **26**(5):779-784.
[4] 孙德华,沈岳年,贾美林,等. 负载型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 燃烧催化剂的载体效应[J].物理化学学报,1999, **15**(8): 720-725.
[5] 王宴秋,胡瑞生,武鹏,等. 镁掺杂对 LaCrO_3 催化剂的结构和性能的影响[J]. 中国稀土学报,2005, **23**:62-64.
[6] Mul G, Kapteijn F, Moulijn J A. Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides [J] . Applied Catalysis B :

- Environmental, 1997, **12**: 33-47.
- [7] Harrison P G, Ball I K, Daniell W, *et al.* Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, **95**: 47-55.
- [8] 桓源峰, 孙加林. 贵金属掺杂复合稀土氧化物的 TPR 研究[J]. 稀有金属, 2005, **29**(4): 452-454.
- [9] Cimino S, Colonna S, De Rossi S, *et al.* Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO₃ Perovskite [J]. Journal of Catalysis, 2002, **205**: 309-317.
- [10] Zhou K B, Chen H D, Tian Q, *et al.* Pd-containing perovskite-type oxides used for three-way catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, **189**: 225-232.
- [11] 牛建荣, 刘伟, 瞿学红, 等. La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} ($x = 0, 0.4$) 粒子的制备、表征及催化性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, **23**(专辑): 12-16.
- [12] 陈敏, 王幼文, 郑小明. 超细钙钛矿复合氧化物的制备和性能研究[J]. 无机化学学报, 2003, **19**(10): 1145-1149.
- [13] 翁端, 丁红梅, 徐鲁华, 等. 铈和铈对 LaMnO_{3+λ} 稀土纳米钙钛矿材料性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2001, **19**(4): 338-342.
- [14] 李丽, 姜安玺, 袁福龙, 等. Ru 改性的 Fe 基钙钛矿化合物的制备及结构表征[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, **36**(9): 1182-1186.
- [15] 王海燕, 张国, 李丽, 等. 低温燃烧法制备 La_{1-x}Cs_xFeO₃ 复合氧化物及其贫燃条件下对 NO 催化净化的活性与机理[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, **22**(1): 25-33.
- [16] Li X, Zhang H B, Li S J, *et al.* IR transmission spectra of nanocrystalline power materials of composite oxides La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO₃ with the perovskite structure [J]. Materials Chemistry and Physics, 1995, **41**: 41-45.
- [17] Ming C B, Wu P X. Structural characteristics of zeolite/TiO₂ composite and photocatalysis of toluene degradation [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2005, **24**(4): 370-376.