

文章编号 1000-5013(2000)04-399-05

# 镧锰系钙钛矿可脱附氧与催化氧化活性

肖益鸿 詹瑛瑛 蔡国辉 魏可镁

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

**摘要** 用热分解法合成  $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{MnO}_3$  ( $\text{Me}: \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 和  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$  ( $\text{M}: \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 系列的钙钛矿型复合氧化物, 用 TPD 方法研究部分取代对样品的氧吸-脱附性能的影响. 对于  $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{MnO}_3$  系列, 氧的吸-脱附特性由 A 位的离子半径、价态和物化性质决定. 对于 B 位取代基活性与可脱  $\alpha$  氧量并不成比例关系, 其活性的决定因素可能是 B 位离子的自氧化还原循环能力.

**关键词** 钙钛矿型复合氧化物, TPD, 取代, 氧化活性

**中图分类号** O 614.33<sup>+</sup>6.2 : O 614.71<sup>+</sup>6.2 : O 643.36<sup>+</sup>1

**文献标识码** A

钙钛矿型复合氧化物作为一种具有特殊性能的通用催化材料, 在许多方面得到广泛的应用<sup>[1~4]</sup>. 特别是 B 位含 Co, Mn 的钙钛矿型复合氧化物, 它们具有很高的完全氧化活性, 有望代替 Pt, Pd 等贵金属成为新型的汽车尾气净化催化剂. 用钙钛矿型复合氧化物取代或部分取代贵金属的研究, 始终是一个热门的课题<sup>[5]</sup>. 钙钛矿型化合物具有非常稳定的晶体结构, 其 A 位或 B 位都可以用不同金属离子取代, 使物性发生变化. 一般认为, A 位离子主要是通过控制活性组分原子价态和分散状态发挥作用. B 位离子才是活性部位, 易受 A 位取代的影响, 引起异常价态和晶体缺陷.  $\text{LaMnO}_3$  是一种活性很好的催化剂, 其 A 位由  $\text{Sr}^{2+}$  部分取代后, 对  $\text{CH}_4$  的氧化能力与 Pt 催化剂相当<sup>[6]</sup>. 本文通过研究  $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{MnO}_3$  ( $\text{Me}: \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 和  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$  ( $\text{M}: \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 两系列钙钛矿型复合氧化物的氧脱附特性和催化反应性, 探索 A, B 位部分取代对镧锰系钙钛矿化合物活性影响的原因.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

将相应的金属硝酸盐, 按化学计量配制成混合水溶液, 热分解后得到混合金属氧化物. 经球磨机碾磨 12 h 后, 压片, 在空气中于 1 000 ℃ 下焙烧 12 h 制得样品. 样品的物相在 Rigaku D/MAX-3CX 射线衍射仪上测定.

### 1.2 TPD 实验

在一定的升温速率下, 以 He 为载气, 将各样品从室温吹扫至 850 ℃ 后, 恒温于 800 ℃ 并

抽空 30 min, 用含氧气氛(20 kPa) 处理样品 10 min. 在该气氛下降至室温, 用 He 吹扫至基线走平后, 再从室温开始程序升温脱附, 升温速率为  $20 \cdot \text{min}^{-1}$ , He 的气流速为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 用 TPD 作检测品. 各样品的氧吸脱附特性, 可用流通式程控升温脱附装置来测定.

### 1.3 催化剂活性测定

在实验室的小型装置上, 用石英微型反应管作反应器, 催化剂用量为 500 mg, 粒度为 40~80 目, 流速为  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (相当于空速  $20\,000 \text{ h}^{-1}$ ). 采用配气法, 原料气中 CO 的体积分数为 0.034,  $\text{O}_2$  的体积分数为 0.024, 其余为  $\text{N}_2$ , 它们均为钢瓶气. 所测样品均用同一气源. 检测仪为佛山分析仪器厂的 FGA 4000 四组分汽车排气分析仪.

## 2 结果和讨论

### 2.1 物相

从各样品的 XRD 谱图(图 1)可以看出, 所有谱图都显示属于正交晶系钙钛矿结构的特征

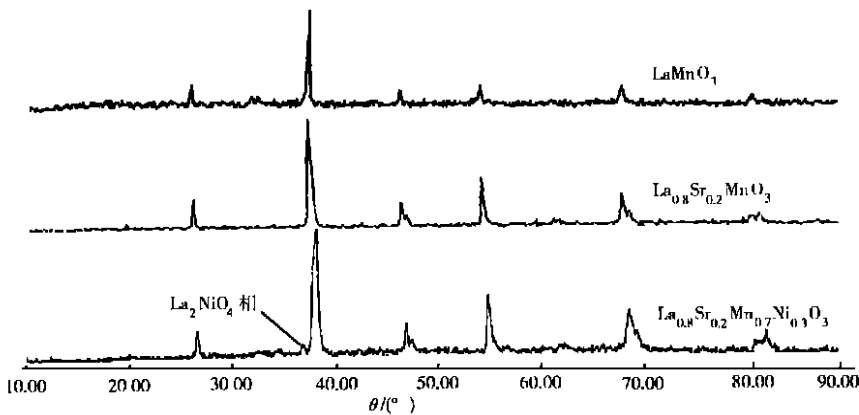


图 1 部分样品的 XRD 谱图

X-ray 衍射峰<sup>[7]</sup>. 除  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  样品存在少量的  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  相外, 其余样品均未检测到明显的杂相峰. 表明所合成的样品均为钙钛矿型化合物.

### 2.2 氧的 TPD 实验

2.2.1  $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{MnO}_3$  系列 在钙钛矿型化合物中, 存在两种不同性质的氧,  $\alpha$  氧和  $\beta$  氧<sup>[8]</sup>. 由 TPD 谱图(图 2)可以看出, 从较低温度到 700 °C 附近, 有很宽温度范围内的  $\alpha$  氧和高温区较窄范围内的  $\beta$  氧. 图中  $E$ ,  $t$  分别表征为响应值和温度.  $\text{LaMnO}_3$  的  $\text{La}^{3+}$  被低价离子取代时, 体系为维持电中性平衡将进行必要的调整. 这种调整有两种途径, 一种是形成氧缺陷, 另一种是使骨架中的  $\text{Mn}^{4+}$  转变成  $\text{Mn}^{3+}$ . 这两种途径一般是同时发生的<sup>[9]</sup>. 从 A 位部分取代样品的

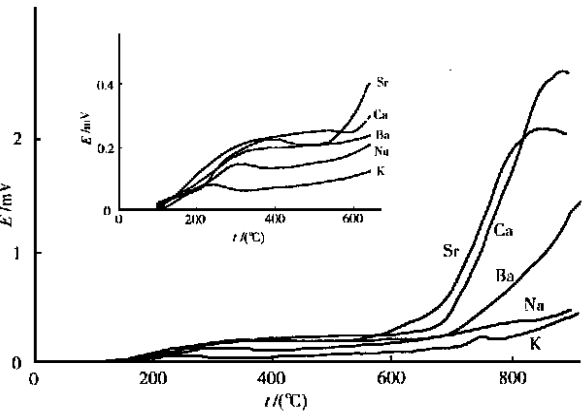


图 2  $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{MnO}_3$  程序升温脱附谱

TRD 谱图分析可知, Ca, Sr, Ba 取代样品无论是  $\alpha$  氧或是  $\beta$  氧的脱附都较 Na, K 取代样品要多. 造成 A 位取代样品脱附特性差异, 可能是电荷的差异.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  为一价离子, 它们取代  $\text{La}^{3+}$  后会造成较大的电荷不平衡. 为了补偿这种不平衡,  $\text{Mn}^{4+}$  变得更加稳定, 同时使得吸附的氧及晶格氧也更加稳定. 因此, 它们取代样品的  $\alpha$  氧和  $\beta$  氧都较难脱出. 另一方面, Me 取代  $\text{La}^{3+}$ , 受 Me 扩散于催化剂体相溶解能的限制<sup>[10]</sup>. 当 A 位取代离子半径与  $\text{La}^{3+}$  相差较小时, 其位阻小而易于进入体相取代  $\text{La}^{3+}$  的位置, 形成的氧缺陷较多, 分布较广.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  与  $\text{La}^{3+}$  离子半径差别较大<sup>[11]</sup>, 故不利于扩散的进行, 体相中形成的氧缺陷相对较少. 碱金属氧化物聚集在催化剂的表面, 易于烧结. 从样品烧成后的硬度来看,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  取代样品的硬度大, 难于粉碎表面烧结, 使得体相中的氧也难于扩散到体表而脱附. 这是  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  取代样品可脱附氧变少的一部分原因.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{La}^{3+}$  离子半径相差较少, 易于扩散取代, 形成的氧缺陷较多. 因此, 它们取代  $\text{La}^{3+}$  后的样品可脱附氧较  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  取代样品多.  $\text{Sr}^{2+}$  取代样品  $\beta$  氧脱附较其它样品都靠前, 可能是因为  $\text{Sr}^{2+}$  与  $\text{La}^{3+}$  离子半径相关最小,  $\text{Sr}^{2+}$  在体相中分布均匀, 氧缺位分布广,  $\beta$  氧活动度增大的缘故.

2.2.2  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$  系列 B 位取代系列样品的氧脱附谱图(图 3)形状与 A 位取代的大体相同, B 位取代样品较低温度范围内的脱氧量较 A 位取代样品多. 铜取代样品在 800 附近出现一极尖锐的  $\beta$  峰, 且信号极强, 可认为是  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$

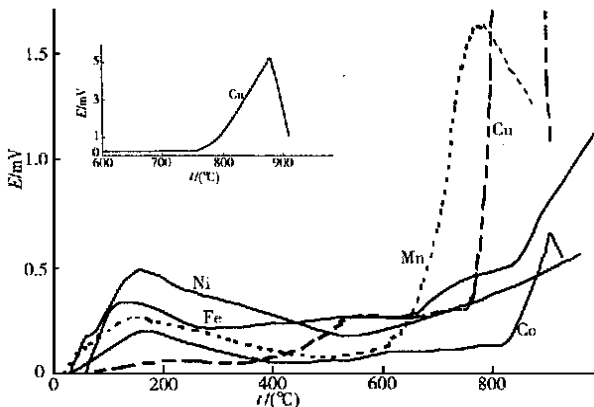


图 3  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$  程序升温脱附谱

$\text{Cu}^0$  时氧的脱附过程. 因为该样品脱附至高温后, 在反应管壁上会析出少量的红色物质, 认为是铜. 这也说明  $\beta$  氧含晶格氧, 与晶体的稳定性有关系.

### 2.3 催化氧化活性

图 4 给出了  $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{MnO}_3$  系列催化剂的催化氧化活性. 图中 CO 的变化量表征为  $\eta$  (下同). 从效果看, Sr, Ca 取代样品的活性较好, Ba, Na 和 K 取代样品的活性较差. 这与前面讨论的可脱附氧量变化趋势一致. 说明钙钛矿型复合氧化物的完全氧化活性, 与  $\alpha$  氧量、可脱附氧的活动度密切相关.

图 5 给出了  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$  系列样品的氧化活性. 未经 N 位取代前,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  对 CO 的起燃温度( $t_0$ )约为 290 (图 4), 经 B 位取代后, 其中 Ni 取代样品的  $t_0$  值约为 190, 活性提高较大. 将 B 位取代样品的氧化活性与 TPD 谱图结合, 发现其氧化活性与可脱附氧量的变化并非一致.

许多多相反应都遵循氧化还原机理(Redox 机理)<sup>[12]</sup>, 即通过催化剂的往复氧化还原实现催化反应. 例如对 CO 的氧化(反应式 a), 是通过反应式 b, c 的往复实现的.





$M^{n+}$  表示 B 位原子的高(异常)价态,而  $M^{(n-i)+}$  表示低(正常)价态. A 位部分取代使得 B 位出

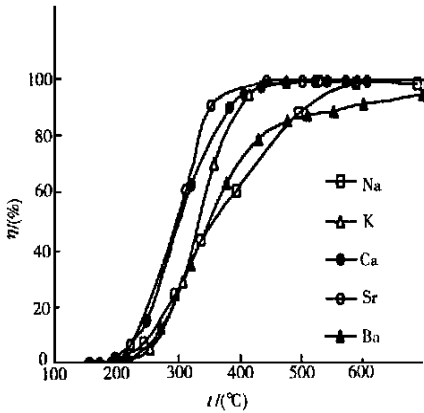


图 4 La<sub>0.8</sub>Me<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的氧化活性

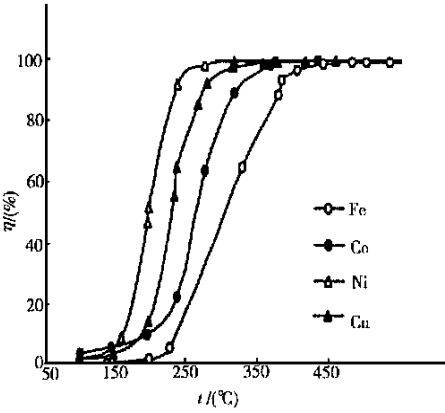


图 5 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>M<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 样品氧化活性

现异常价态和氧空位<sup>[9]</sup>. 这种异常价态的稳定存在和可变性可能使得催化剂上的电子易于转移,易于实现  $M^{n+}$ 、 $M^{(n-i)+}$  之间自氧化还原循环而有利于活性氧的再生.  $\alpha$  氧的存在只是活性的前提条件,而活性的好坏可能与这种自氧化还原循环的能力有关.

对于 LaMO<sub>3</sub> (M 为过渡元素) 型稀土复合氧化物,其活性主要取决于 B 位过渡元素离子,对 CO 氧化的催化活性与 MO<sub>x</sub> 氧化物的催化活性顺序一致<sup>[3]</sup>. 从研究结果看,曾被认为对 CO 催化氧化活性最好的 CO 与 Mn 复合后,并没有显示为最高活性. 说明 B 位多离子共存,相互之间存在作用,而并非简单的加和.

3 结束语

(1) A 位取代研究表明,可脱附氧与氧化活性密切相关. 对 A 位部分取代,应充分考虑取代元素的离子半径、价态和物化性质,以便达到最佳的调变结果. 对镧锰系钙钛矿, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 较适合作为 A 位调变离子.

(2) B 位取代对样品性能的影响较 A 位取代复杂,可脱附氧不是 B 位取代样品活性的决定性原因. B 位离子之间存在相互作用,活性的好坏可能取决于化合物 B 位离子氧化还原循环的能力. 进一步理解 B 位取代对活性影响的原因,有必要弄清表面价态情况及 B 位复合作用的机制.

(3) B 位 Ni 部分取代样品的活性提高很大,这一点 against 高性能钙钛矿型催化剂的设计很有实际意义.

本文得到陈天明老师的热情指导,特此致谢.

参 考 文 献

1 Woorhoeve R J H. Perovskite-related oxides as oxidation-reduction catalyst [A]. In: Burton J J, Carlen R L, eds. Advanced materials in catalysis [C]. New York: Academic Press, 1977. 129 ~ 180

- 2 刘 钰, 杨向光, 吴 越. 层状复合氧化物  $\text{La}_{0.4}\text{BaCu}_{5-x}\text{MxO}_{13+ \lambda}$  的制备、表征及对 CO 还原 NO 的活性[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 59~63
- 3 杨秋华, 傅希贤, 王俊珍等. 钙钛矿型复合氧化物  $\text{LaFeO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  的光催化活性[J]. 催化学报, 1999, 20(5): 521~524
- 4 王 鹏, 姚立广, 王明贤等.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  钙钛矿在碱性溶液中的析氧电催化[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 23~26
- 5 李英实, 陈宏德, 田 群等. 稀土复合氧化物添加少量贵金属的汽车尾气催化剂的初步研究[J]. 环境科学, 1999, 18(3): 193~197
- 6 Gunasekaran N, Saddawi S, Carberry J J. Effect of surface area on the oxidation of methane over solid oxide solution catalyst  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . J. Catal., 1996, 159: 107~111
- 7 郑 起, 詹瑛瑛, 魏可镁等. 烧结温度对  $\text{LaMnO}_3$  晶胞常数影响[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1997, 25(2): 106~108
- 8 Zhang H M, Yamaza N. Effect of partial substitution of perovskite-type  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  on oxygen desorption[J]. Journal of Materials Science Letters, 1989, (2): 995~995
- 9 魏 诠, 崔 魏, 龙 骧等.  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  表面状态的 XPS 研究[J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(11): 1227~1231
- 10 Island M S, Cherry M, Winch L H. Defect chemistry of  $\text{LaBO}_3$  (B= Al, Mn or Co) perovskite-type oxides [J]. Chem. Soc. Faraday Trans, 1996, 92(3): 479~482
- 11 鲍 林. 化学键的本质[M]. 卢嘉锡等译. 上海: 上海科学技术出版社, 1966. 504~505
- 12 清山哲郎著. 金属氧化物及其催化作用[M]. 黄明敏译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991. 1~3
- 13 李 琬, 王 道. 稀土钙钛矿型催化剂与 Hopcalite[J]. 环境化学. 1985, 4(2): 1~6

## Activity of Oxygen Desorption and Complete Catalysis and Oxidation Showing by La and Mn Series Composite Oxides of Perovskite Type

Xiao Yihong Zhan Yingying Cai Guhui Wei Kemei

(National Research Center of Chemical Fertilizer Catalysts, Fuzhou Univ., 350002, Fuzhou)

**Abstract**  $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{MnO}_3$  (Me: Na, K, Ca, Sr, Ba) and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$  (M: Fe, Co, Ni, Cu) as two series of perovskite type composite oxides were synthesized by thermolysis. The effect of partial substitution on the oxygen adsorption-desorption performance of the specimens was studied by temperature programmed desorption (TPD). Concerning to  $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{MnO}_3$  series, radius and valence state and physicochemical property of A site component inos decide their oxygen and adsorption-desorption property. Concerning to Bsite componentions, the ability of auto redox and circulation may be the decisicve factor of activity; the substitution of their activities does not proportional to the amount of  $\alpha$  oxygen desorption.

**Keywords** perovskite type composite oxides, TPD, substitution, oxidation, activation