

非晶态配合物法制备钙钛矿型纳米粉体催化剂及其 CO 催化氧化性能

王海^a 朱永法^{*,b} 谭瑞琴^a 曹立礼^a

(清华大学^a 化学系^b 一碳化工国家重点实验室 北京 100084)

摘要 运用非晶态配合物法合成了 LaCoO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ 和 La_2CuO_4 钙钛矿型纳米粉体催化剂,研究了其 CO 催化氧化活性及 SO_2 中毒性能,初步推断了中毒机理.结果表明用该方法可以在较低温度下合成具有纯钙钛矿结构的纳米粉体催化剂,该催化剂具有很好的 CO 催化氧化活性,其中 LaCoO_3 系列的催化活性优于 La_2CuO_4 .所有催化剂经 SO_2 中毒后催化活性均有所下降.研究表明钙钛矿结构的破坏是硫中毒失活的主要原因.

关键词 非晶态配合物,钙钛矿型催化剂,CO 催化氧化, SO_2 中毒

Synthesis of Nanosized Perovskite Powder Using Amorphous Complex Method and Their CO Catalytic Oxidation Performance

WANG, Hai^a ZHU, Yong-Fa^{*,b} TAN, Rui-Qin^a CAO, Li-Li^a

(^a Department of Chemistry, ^b State Key C1 Chemical Engineering Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The nanosized perovskite powders of LaCoO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ and La_2CuO_4 were prepared *via* amorphous heteronuclear complex precursor at a fairly low temperature. The catalytic performances for CO oxidation of the catalysts have been tested. The results show that the nanosized catalysts have excellent CO catalytic abilities and the LaCoO_3 series has better performance than that of the La_2CuO_4 catalyst. The catalytic performance decreased after the catalyst was poisoned by SO_2 . The destruction of the perovskite structure was probably the main reason of deactivation.

Keywords amorphous complex, perovskite catalysts, CO catalytic oxidation, SO_2 poisoning

钙钛矿型复合金属氧化物由于具有独特的结构和性质,在催化材料、高温超导材料、巨磁阻材料等方面有着十分广泛的应用前景^[1~3].纳米尺寸的钙钛矿型催化剂具有很好的 CO, NO 及碳氢化合物的催化活性,是很有前途的治理环境污染催化剂^[4,5].

选择合适的制备方法是合成性能优良的钙钛矿型复合氧化物的关键.传统的制备方法包括共沉淀法、固相法和溶胶-凝胶法等^[6~8].固相法制备简单,但是煅烧温度较高;共沉淀法对沉淀剂的种类和沉淀条件有严格的要求;溶胶-凝胶法是普遍采用的方法,它能得到纳米级的颗粒,但是不容易得到理想的质量比的物质,而且常常出现杂相.

非晶态配合物法是近来发展起来的一种新的制备方法^[9,10].用非晶态配合物为前驱体,将该前驱体在一定温度下处理,即可得到目标产物.该前驱体具有组成确定和可调、

可溶解于水、易于成膜等特点,能够实现原子水平上的均相混合.该方法的特点还在于作为前驱体的配合物可含有多种金属元素,并且各种金属元素的比例可以根据目标产物的比例任意调整.与传统方法相比,该方法较易合成化学计量比及非整比的多元复合氧化物纳米材料.该方法还可通过配合物的设计获得不同组成、结构的前驱体,从而实现材料的相态、结构和成分的调节.

ABO_3 型钙钛矿型催化剂的性能(例如对 CO 的催化氧化性能、抗硫中毒性能等)与它的组成密切相关.通过在其 A 位或 B 位掺杂不同的过渡金属离子,可以达到改善催化剂性能的作用.因此,需要进一步研究催化剂的不同组成和性能之间的关系.该类型催化剂在催化时常常因为硫中毒而失活^[11],对其中毒机理的研究对开发此类催化剂具有指导意义.

* E-mail: zhuyf@chem.tsinghua.edu.cn

Received June 24, 2002; revised September 6, 2002; accepted October 8, 2002.

国家自然科学基金(No. 20071021)和教育部优秀青年教师资助计划资助.

本文以非晶态配合物法合成几种纳米级的稀土钙钛矿型复合氧化物 LaCoO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ 和 La_2CuO_4 . 以 XRD, TEM 等手段对其进行了结构表征, 并进行了 CO 催化氧化活性评价和 SO_2 中毒效果评价, 初步推测了其中毒机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

以分析纯的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnCO_3 为原料, 按照化学计量比采用非晶态配合物法制备前驱体^[9,10]. 在较低温度下煅烧前驱体, 即可得到所需钙钛矿型纳米粉体催化剂: LaCoO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ 和 La_2CuO_4 . 焙烧温度为 700°C , 时间为 2 h.

1.2 结构表征

XRD 定性分析采用日本理学 X 射线衍射仪 D/max-RB, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 (Ni 过滤), 衍射角 $5.00^\circ \sim 70.00^\circ$. 透射电子显微镜分析在 Hitachi-800 上进行, 晶格分辨率 0.144 nm , 点分辨率 0.40 nm , 放大倍率 $100 \sim 600000$ 倍, 加速电压为 200 kV .

1.3 CO 催化活性

选用 0.1 g 粉末催化剂样品, 在流化床中通入 50 mL/min 反应气, 升温速度为 10°C/min , 升温范围从室温到 700°C . 参考以前文献^[12], 反应气采用 He 气做载气, CO 浓度为 0.0008 mol/L , O_2 浓度为 $4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$. CO 浓度采用气相色谱分析. 选用 CO 一定转化率时的温度作为催化剂活性评价的标志.

1.4 SO_2 中毒实验

以氮气为载气, 通过两次配气, 控制 $\varphi(\text{SO}_2) = 0.01\%$ (SO_2 纯度 99.99%). 选用一定量的粉末催化剂, 于 600°C 下进行中毒实验, 反应气空速为 6000 h^{-1} , 中毒时间为 3 h. 对中毒后的样品进行催化活性评价和 XRD 分析.

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热分解

典型的非晶态配合物前驱体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}(\text{DTPA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 TGA-DTA (图 1) 显示其热分解过程分为三个阶段: 室温至 312°C 主要是脱水过程; $312 \sim 350^\circ\text{C}$ 范围内反应物彻底分解, 失重达 47% (质量分数), 属有机基团及金属酸盐的分解过程. 从 TGA 上看, 各金属酸盐的分解温度相差不大, 且分解速度很快. 在 350°C 以上即达到恒重, 这对应于纳米级复合氧化物的形成及晶化过程, 残余质量与目标产物质量相等. 从 DTA 曲线上看, $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 吸热最为明显, 但此时没有对应的失重峰, 这也说明是纳米复合氧化物的晶化阶段, 可见合成复合氧化物时, 样品的晶化温度应高于前驱体的分解温度.

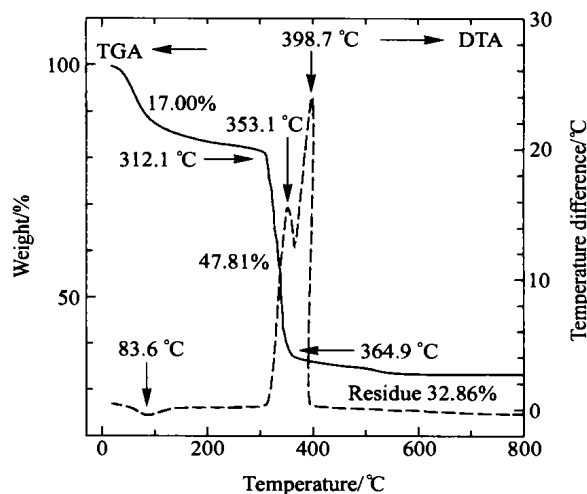


图 1 典型前驱体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}(\text{DTPA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热重-差热分析谱图

Figure 1 The TGA-DTA patterns of typical precursor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}(\text{DTPA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2.2 催化剂的物相结构

采用非晶态配合物法, 可以在较低温度下合成钙钛矿型粉末催化剂. 图 2 为 700°C 煅烧 2 h 后所得的样品的 XRD 图. 由该图可见, 在较低的温度下, 所合成的粉末催化剂均已形成单一的钙钛矿型结构. 对谱图进行晶体结构鉴定, LaCoO_3 系列的样品结构为三方晶系, 而 La_2CuO_4 的结构属于正交晶系.

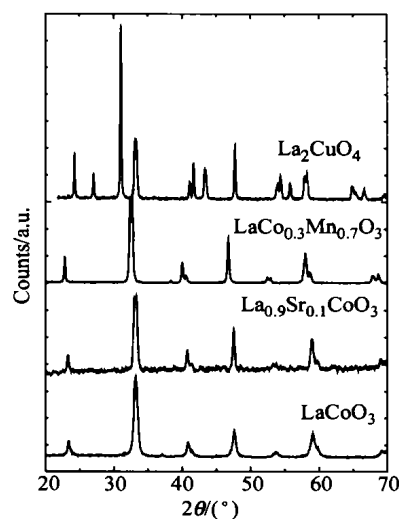


图 2 所有样品的 XRD 谱图

Figure 2 The XRD patterns of all samples

在钙钛矿型复合氧化物 (ABO_3) 的晶体结构中, B 离子位于氧离子的八面体空穴中, 它和 6 个氧离子配位生成 BO_6 , A 离子与 12 个氧离子配位生成 AO_{12} . 形成钙钛矿型结构的必要条件是 A 离子半径大于 0.09 nm , B 离子半径大于 0.05 nm , 并同时要求 Gouldshmidt 定义的宽容因子 $t [t = (r_A + r_O) / 1.414(r_B + r_O)]$ 满足 $0.75 \leq t \leq 1.0$. 当 $t = 1.0$ 时, 可形

成对称性高的立方晶系的 ABO_3 结构,随着 t 的减小,晶体的对称性逐渐降低, ABO_3 晶体结构偏离立方晶系.本文研究的两系列样品,因为 Cu^{2+} 半径比 Co^{3+} 大,因此 La_2CuO_4 宽容因子比 $LaCoO_3$ 小,偏离立方晶系更厉害,对称性进一步降低,成为正交晶系.而 $LaCoO_3$ 系列中,在 A 位和 B 位掺杂别的离子后,其宽容因子稍有变化,但仍然满足条件,形成三方晶系结构.

2.3 催化剂形貌分析

催化剂的催化活性与粒径大小直接相关.因为催化剂粒径越小,其比表面积就越大,催化活性往往就越好. TEM (图 3) 的结果表明,700 °C 煅烧 2 h 得到的催化剂颗粒大小均为纳米级.所得颗粒粒径均匀,为圆形或椭圆形,无团聚现象,没有明显的杂质.几种颗粒比较, La_2CuO_4 的粒径较大 (25 ~ 30 nm). 其他粉末粒径相差不大,都在 10 ~ 20 nm 之间.

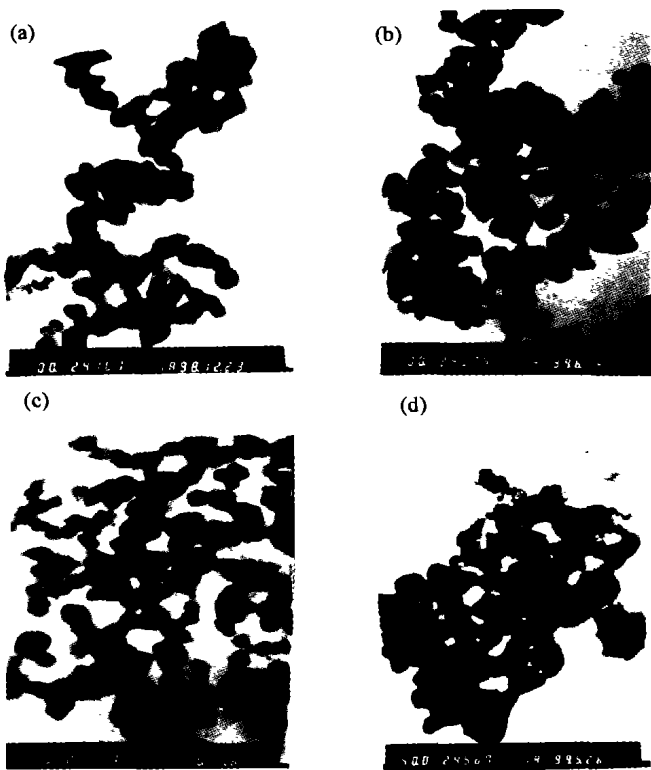


图 3 粉体样品的 TEM 谱图

Figure 3 The TEM photos of the powder samples

(a) $LaCoO_3$; (b) $LaCo_{0.3}Mn_{0.7}O_3$; (c) $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$; (d) La_2CuO_4

2.4 CO 催化活性

各种催化剂的 CO 催化氧化活性评价结果 (图 4) 表明,与用传统方法所合成的催化剂相比,所合成的纳米粉体催化剂都有很好的催化活性.相同实验条件下的反应器空白实验表明 (图 4), CO 的氧化反应在没有催化剂的情况下也能进行. CO 开始转化的温度在 350 °C 左右,在 500 °C 时转化率达到 6% 左右,即使在 600 °C 高温下转化率也只有 12% 左右.加入非晶态配合物法合成的粉体催化剂后, CO 开始转化的温度 T_0 都明显降低 (≤ 150 °C),而且 CO 完全转化温度 T_{100} 也较低 (都低于 450 °C). 其中 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 的催

化活性最好,它们的起始温度 T_0 在 100 °C 左右, CO 转化一半时的温度 T_{50} 大约在 200 °C 左右,在 280 °C 时 CO 的转化率达到了 100%. 有文献报道^[12],采用共沉淀法合成的 $LaCoO_3$ 粉体催化剂在相同的催化氧化反应条件下, T_0 为 195 °C, CO 转化一半的温度 T_{50} 为 300 °C. 该结果显示采用非晶态配合物法合成的粉体 $LaCoO_3$ 催化剂活性好于普通方法制备的催化剂. $LaCo_{0.3}Mn_{0.7}O_3$ 催化剂开始显示活性的温度较低, T_0 约为 50 °C,但是 T_{50} 和 T_{100} 相对升高,分别为 250 °C 和 400 °C. La_2CuO_4 的活性最差, T_0 (150 °C), T_{50} (320 °C) 和 T_{100} (400 °C) 都是最高. 该结果表明, $LaCoO_3$ 系列催化剂的低温 CO 催化活性优于 La_2CuO_4 . 而在 B 位掺杂了 Mn 以后,活性则有所下降.

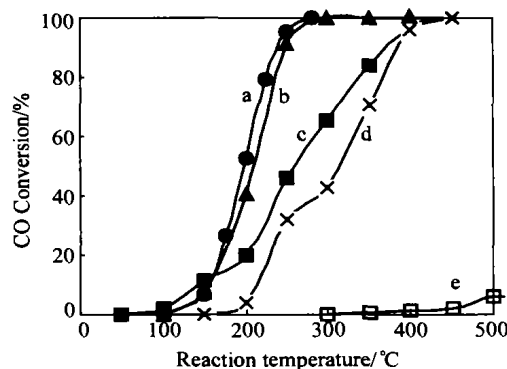


图 4 不同催化剂 CO 氧化催化活性比较

Figure 4 The activities of the different catalysts for CO oxidation
a— $LaCoO_3$; b— $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$; c— $LaCo_{0.3}Mn_{0.7}O_3$; d— La_2CuO_4 ; e—blank

Voorhoeve 曾提出:在稀土钙钛矿型 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 催化剂上 CO 低温催化氧化属于“表面上”反应,参加反应的氧化物物种是表面化学吸附氧,但反应的控制步骤是 CO 与催化剂表面金属离子的键合.按照这个理论,催化活性在很大程度上取决于催化剂 B 位离子的 d 电子结构.当 CO 在 $LaCoO_3$ 和 La_2CuO_4 催化剂上进行催化氧化时, CO 进攻表面裸露的 Co^{3+} 与 Cu^{2+} 离子,它的 σ 电子进入 Co^{3+} 或 Cu^{2+} 的 d 轨道形成 σ 配键,同时 Co^{3+} 或 Cu^{2+} 的 t_{2g} (d_{yz} , d_{xy} , d_{zx}) 电子进入 CO 的 2π 轨道形成反馈 π 键.而在 $LaCoO_3$ 中的 Co^{3+} ($3d_6$) 主要以高自旋 ($t_{2g}^4 e_g^2$) 和低自旋 ($t_{2g}^6 e_g^0$) 共存,平均效应相当于 $t_{2g}^5 e_g^1$, 容易满足 e_g 接近全空而 t_{2g} 全充满的情形,这种形式使得 CO 最易键合,所以 $LaCoO_3$ 的 CO 低温催化氧化活性大于 La_2CuO_4 .

2.5 硫中毒机理研究

图 5 是各种催化剂在 600 °C 经 SO_2 中毒 3 h 后的催化活性评价结果.催化剂在中毒之后,活性都有所下降,其中 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 的催化活性下降幅度最大.与新鲜催化剂相比, $LaCoO_3$, La_2CuO_4 和 $LaCo_{0.3}Mn_{0.7}O_3$ 的 T_{50} 都上升了 50 °C 左右,而 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 的 T_{50} 上升了近 200 °C,达到 400 °C 左右,而且其完全转化温度 T_{100} 为 600 °C. 该实验结果表明,在 $LaCoO_3$ 的 A 位掺杂 Sr 以后,它的抗硫中毒能力下降.

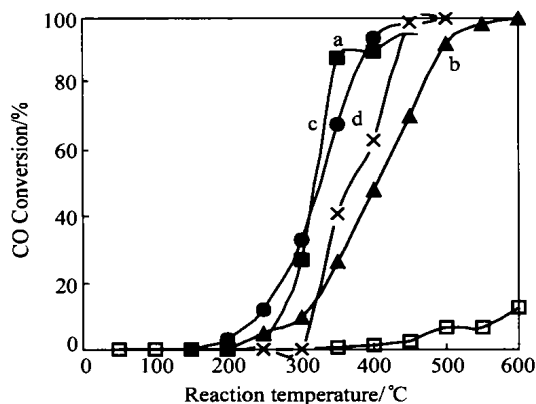
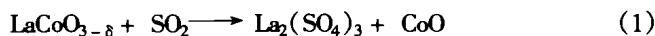


图5 不同催化剂中毒后的CO催化氧化活性比较

Figure 5 The activities of the poisoned catalysts for CO oxidation
a—LaCoO₃; b—La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃; c—LaCo_{0.3}Mn_{0.7}O₃; d—La₂CuO₄; e—blank

为了研究中毒机理,选择 LaCoO₃ 和 La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 中毒 1 h 后的样品进行 XRD 分析.图 6 为 SO₂ 中毒后 LaCoO₃ 和 La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 催化剂的 XRD 图.从图中可见,中毒后的 LaCoO₃ 与未中毒时相比,钙钛矿对应的衍射峰明显减弱,表明其钙钛矿结构被部分破坏.谱图上还出现了可归属于 La₂O₂SO₄ 和 CoO 的峰,表明经中毒反应后,S 的侵入部分破坏了催化剂的钙钛矿型结构.其晶相结构的破坏是催化剂失活的主要原因.新生成的物种主要是 La₂O₂SO₄ 和 CoO.根据稀土硫酸盐的性质,其中毒反应的机理可推测如下:



这与我们以前报道的薄膜样品的中毒现象也是一致的^[13,14].

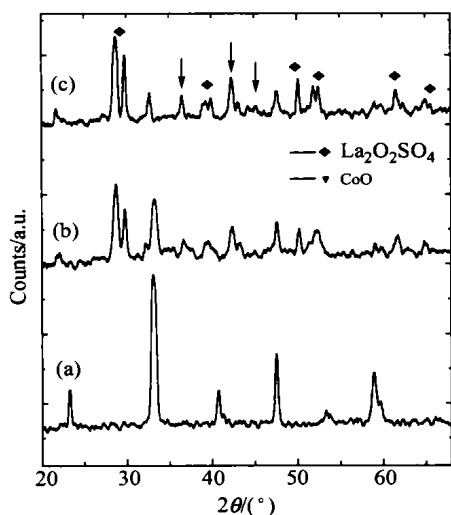


图6 硫中毒样品的XRD谱图

Figure 6 The XRD patterns of the sulfur poisoned powder
a—fresh powder with pure perovskite structure; b—poisoned LaCoO₃; c—poisoned La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃

La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 中毒后的催化剂 XRD 表明,La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 经中毒后同样生成了 La₂O₂SO₄ 和 CoO 新物种,并且钙钛矿结构的衍射峰大幅度降低.该结果表明 La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 的钙钛矿结构更容易被硫侵入而导致破坏.其原因可能是:经 Sr 掺杂到 LaCoO₃ 的 A 位后,导致部分 Co³⁺ 转变为 Co⁴⁺,加剧了晶格畸变,使 S 原子更易进入晶格形成氧硫化物从而破坏其钙钛矿型结构,导致催化剂失活.

References

- Battle, P. D.; Bell, A. M. T.; Blundell, S. J.; Coldea, A. I.; Cussen, E. J.; Hardy, G. C.; Marshall, I. M.; Rosseinsky, M. J.; Steer, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7610.
- Zhang, G.-J.; Song, Y.-W.; Xiong, H.; Zheng, J.-Y.; Jia, Y.-Q. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *73*, 101.
- Bhatt, H. D.; Vedula, R.; Desu, S. B.; Fralick, G. C. *Thin Solid Films* **1999**, *350*, 249.
- de la Cruz, R. M. G.; Falcon, H.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal., B* **2001**, *33*, 45.
- Ponce, S.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal., B* **2000**, *24*, 193.
- Cheng, F.-X.; Kuang, J.-F.; Liao, C.-S.; Xu, Z.-G.; Yan, C.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 503 (in Chinese). (程福祥, 邝峻峰, 廖春生, 徐志刚, 严纯华, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 503.)
- Aeai, H. Y.; Eguchi, T. K.; Seiyama, T. *Appl. Catal.* **1986**, *26*, 265.
- Zhang, Z.-L.; Wang, Z.-M.; Huang, Y.-H.; Liao, C.-S.; Gao, S.; Yan, C.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 665 (in Chinese). (张志力, 王哲明, 黄云辉, 程福祥, 廖春生, 高松, 严纯华, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 665.)
- Yi, T.; Gao, S.; Qi, X.; Zhu, Y.-F.; Huang, Y.-H.; Cheng, F.-X.; Liao, C.-S.; Yan, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 162 (in Chinese). (易涛, 高松, 戚星, 朱永法, 黄云辉, 程福祥, 廖春生, 严纯华, 化学学报, **2000**, *58*, 162.)
- Zhu, Y.-F.; Tan, R.-Q.; Yi, T.; Ji, S.-S.; Ye, X.-Y.; Cao, L.-L. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 5415.
- Rosso, I.; Garrone, E.; Geobaldo, F.; Onida, B.; Saracco, G.; Specchia, V. *Appl. Catal., B* **2001**, *34*, 29.
- Laure, S. T.; Francois, G.; Gilbert, M. *Appl. Catal., B* **1997**, *11*, 167.
- Zhu, Y.-F.; Tan, R.-Q.; Feng, J.; Ji, S.-S.; Cao, L.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 1733 (in Chinese). (朱永法, 谭瑞琴, 冯杰, 嵇世山, 曹立礼, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 1773.)
- Zhu, Y.-F.; Tan, R.-Q.; Feng, J.; Ji, S.-S.; Cao, L.-L. *Appl. Catal., A* **2001**, *209*, 710.