

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1580 - 05

钙钛矿催化材料 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 的制备、 表征及甲烷燃烧催化性质^①

崔梅生, 李明来, 张顺利, 龙志奇, 崔大立, 黄小卫
(北京有色金属研究总院 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088)

摘要: 采用柠檬酸发泡法制备了钙钛矿 LaCoO_3 催化材料; 研究了 Ce 对 La 进行掺杂替代对催化材料性能的影响; 通过 BET、XRD、SEM 等手段对催化材料进行了物性表征; 以甲烷完全燃烧为目标反应, 研究了钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 的催化性能。结果表明: 铈掺杂对材料晶相有较大影响, 当掺杂量 x 小于 0.3 时, 粉体晶型基本不变, 而当掺杂量达到 0.5 时, 有明显 Co_3O_4 晶相出现, LaCoO_3 钙钛矿晶相完整性遭到破坏, 当掺杂量大于 0.7 时, 钙钛矿晶相大大弱化甚至消失; LaCoO_3 是一种性能优良的甲烷燃烧催化材料, Ce 的掺杂替代对催化材料活性有明显影响, 并增强了催化材料的高温稳定性能, 铈最佳掺杂量为 0.3; 前驱体经 700 °C 焙烧形成了较为完整的钙钛矿晶型, 经 800 °C 焙烧后, 催化材料最高活性为: $t_{10\%} = 390$ °C, $t_{90\%} = 603$ °C。

关键词: 柠檬酸; 钙钛矿; 甲烷; 催化燃烧; 稀土

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Preparation and physico-chemical characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ perovskite catalyst and its methane catalytic combustion

CUI Mei-sheng, LI Ming-lai, ZHANG Shun-li, LONG Zhi-qi, CUI Da-li, HUANG Xiao-wei
(Griem Advanced Materials Co. Ltd,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Perovskite oxides LaCoO_3 methane catalytic materials were prepared with citrate complexation and bubbling method. The cerium doping effect was studied in series $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ materials by BET, XRD and SEM techniques. And their catalytic behaviours were also studied with methane catalytic complete combustion as probe reaction. The results show that doped cerium has great effects on the crystal phase formed. When doped cerium content x is less than 0.3, the phases of powders are little changed. When doped cerium x is up to 0.5, obvious Co_3O_4 phase is discovered, and the integrity of LaCoO_3 perovskite crystal phase is broken. When x is over 0.7, perovskite crystal phase is greatly weakened or completely disappeared. Considering the crystal phase of powders, the optimum cerium doping content is about 0.3. Perovskite oxides LaCoO_3 are good methane catalytic materials. Doping cerium has some positive activity effect and the thermal stability of the material is also enhanced. The perovskite oxide can be formed at lower calcination temperature, about 700 °C, and when x is 0.3, the best catalytic activity is acquired as $t_{10\%} = 390$ °C and $t_{90\%} = 603$ °C in series of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ materials calcinated at 800 °C.

Key words: citric acid; perovskite; methane; catalytic combustion; rare earth

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA324050)

收稿日期: 2003-12-12; 修订日期: 2004-05-31

作者简介: 崔梅生(1971-), 男, 高级工程师。

通讯作者: 崔梅生, 高级工程师; 电话: 010-82241187; E-mail: cuimsh@hotmail.com

催化燃烧由于具有节能、环保、高效、稀薄状态下长时间稳定燃烧等特点而倍受人们关注^[1-3]。由于操作温度低于氮氧化物形成温度, 因此催化燃烧可以大幅抑制有害气体的排放^[4, 5]。甲烷是最难氧化的碳氢化合物, 是天然气的主要组成成分, 甲烷催化燃烧材料的成功开发及利用对解决当前环境和能源问题具有重要意义。

贵金属材料是活性最高的催化剂, 但由于成本和稳定性问题, 其在甲烷催化燃烧中的应用受到很大限制^[6]。有人首次报道钙钛矿催化材料, 对于汽车尾气净化其催化活性可与贵金属材料相比, 引起人们极大兴趣^[7]。钙钛矿具有特殊稳定的晶体结构, 使得材料稳定性很好, 而且原料来源广泛、成本低廉, 是贵金属催化材料的有益补充。人们开发了多种不同钙钛矿材料用于甲烷或天然气的催化燃烧, 但是钙钛矿材料比表面较低, 人们发现加入稀土、过渡金属或碱金属可以提高钙钛矿材料比表面、活性和稳定性^[8], 而且由于加入了稀土, 增强了材料的抗中毒能力^[9]。稀土元素与其它元素具有协同效应, 对于材料催化活性的提高具有重要提升作用。

本文作者以稀土元素为主, 制备并研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 系列甲烷燃烧催化材料, 以甲烷完全氧化为目标反应, 研究了稀土 Ce 对于钙钛矿材料的掺杂改性作用以及对于催化活性的影响。

1 实验

1.1 催化剂的制备

将 1.08 mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 1.22 mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 柠檬酸等按一定比例进行溶解, 其中柠檬酸与 $\text{La} + \text{Ce} + \text{Co}$ 的摩尔比为 1。均匀混合后, 置入 80 °C 水浴锅中, 不断搅拌, 缓慢蒸发, 搅拌到一定程度后, 取出置入 100160 °C 烘箱中进行发泡干燥。最后研磨, 并在一定温度下焙烧, 得到催化剂样品, 标记为 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}$ 。

1.2 催化剂的表征

采用氮吸附法(BET)测定样品的比表面积, 测试在北京分析仪器厂 ST-08 自动物理吸附仪上进行; 采用日本理学(Rigaku)公司 Dmax-RB 12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪分析样品的结构, 辐射源 Cu 靶($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 工作电压 40 kV, 工作电流 150 mA, 扫描范围 10110°; 采用日本 JSM-840 型扫

描电子显微镜观察试样的显微结构, 其工作条件为: 加速电压(ACC) 25 kV, 吸收电流 $3 \times 10^{-10}\ \text{A}$ 。

催化活性测试在常压微型固定床反应器中进行, 催化剂用量约 300 mg, 反应气组成(体积分数): CH_4 1%, O_2 20%, 其余为氮气, 空速 $5.0 \times 10^4\ \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。反应产物用 GC-900 型气相色谱仪在线分析, 氢火焰(FID)检测。催化剂活性用甲烷转化率在 10%, 50% 和 90% 时所对应的温度 $t_{10\%}$, $t_{50\%}$ 和 $t_{90\%}$ 表示, 其中 $T_{10\%}$ 定义为甲烷催化燃烧的起燃温度。

准确称取定量的催化剂和等量的石英砂, 均匀混合后装入直径为 8 mm 的石英管微型反应器中, 通入反应气一定时间达到平衡后, 再以 4 °C/min 速度进行程序升温, 考察不同温度下的甲烷燃烧催化活性。

2 结果与讨论

2.1 比表面分析

由表 1 可看出, 样品经过 800 °C, 3 h 焙烧后, 得到了较高的比表面, 而且随着铈掺杂量 x 的增加, 比表面逐渐增大, 说明掺杂铈对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 钙钛矿材料有一定高温稳定作用。另一方面, 由图 1 中 XRD 谱可以看出, 随着掺杂铈量的增加, 催化材料晶相中 CeO_2 晶相逐渐增多, 特别是当掺杂量超过 0.7 时, 氧化铈晶相更加明显, 而钙钛矿晶型大大减弱。由于氧化铈比表面较钙钛矿大些, 因此当掺杂氧化铈量过大时, 材料的高比表面主要是高比表面氧化铈作用的结果, 此时催化材料晶相为较多氧化物及少量钙钛矿混合相。

表 1 样品 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 比表面及甲烷燃烧活性

Table 1 Surface area and methane catalytic activity of different $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ samples

Catalyst samples (800 °C, 3 h)	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Catalytic activity for methane combustion		
		$t_{10\%} / \text{°C}$	$t_{50\%} / \text{°C}$	$t_{90\%} / \text{°C}$
LaCo	4.30	415	529	664
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}$	3.59	402	511	627
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Co}$	8.22	390	497	603
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}$	11.69	409	504	600
$\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{Co}$	9.37	383	513	617
$\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Co}$	13.10	376	489	605

2.2 XRD 谱

图 1, 2 所示为样品 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 的 XRD 结

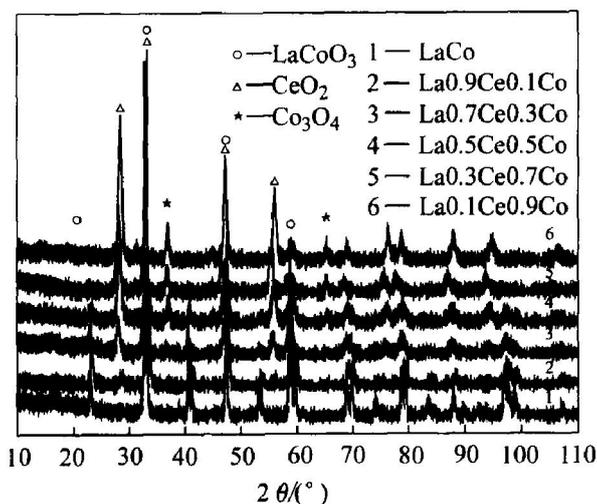


图1 样品 $La_{1-x}Ce_xCo$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different $La_{1-x}Ce_xCo$ samples calcinated at 800 °C for 3 h

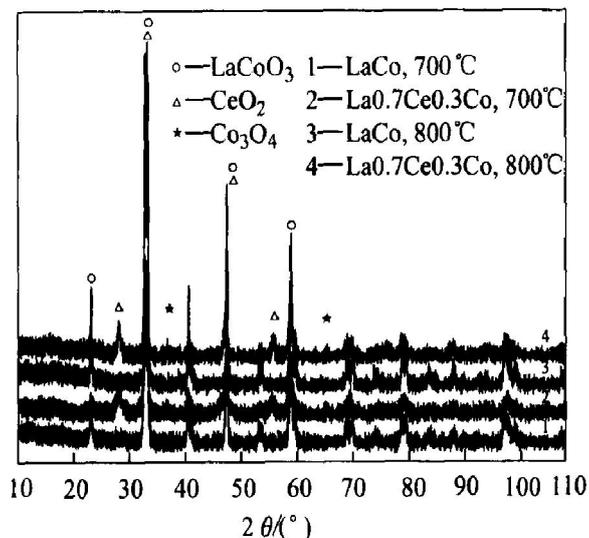


图2 样品 $La_{1-x}Ce_xCo$ 不同温度下的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $La_{1-x}Ce_xCo$ samples at different calcination temperatures

构表征分析。由图 2 可知，前驱体经过 700 °C 焙烧后，可以得到较好的钙钛矿晶型结构，而通常情况下(如由金属氧化物或醋酸盐等制备)，形成良好钙钛矿晶型需 1 000 °C 以上的高温焙烧，这将导致比表面很小，只有 $5\text{ m}^2/\text{g}^{[10]}$ 。为了确保钙钛矿晶型形成温度，将前驱体都经过 800 °C，3 h 焙烧，所得到的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见，不同铈掺杂替代的 $La_{1-x}Ce_xCoO_{3+\delta}$ 样品得到的晶型结构有所不同，对于 LaCo 样品形成了十分完美的钙钛矿晶型， 2θ 在 23、33、47、58° 附近都出现了明显的 $LaCoO_3$ 钙钛矿特征衍射峰。但是随着铈掺杂量的增加，催化材料中逐渐出现了 CeO_2 晶相，说明铈掺杂是有

一定限度的。当铈掺杂量小于 0.3 时，粉体晶型基本不变，而当铈掺杂量达到 0.5 时，明显出现了 Co_3O_4 晶相，钙钛矿晶型完整性遭到破坏。当掺杂量达到 0.7 以上时，钙钛矿晶型大大弱化，甚至消失，而氧化铈和氧化钴晶型逐渐增多。而当铈掺杂量为 0.9 时， $LaCoO_3$ 钙钛矿晶相基本消失，此时 CeO_2 为主要晶相。从钙钛矿晶型考虑，铈掺杂量最佳为 0.3 左右。

2.3 扫描电镜分析

图 3 所示为样品 $La_{0.7}Ce_{0.3}Co$ 的扫描电镜像。由图 3 可见，该催化材料表面含有十分丰富的类似蜂窝状的孔道结构，这是由于该发泡制备方法中添加了有机络合剂柠檬酸。样品孔道形成原因：一方面是在制备过程中发泡形成的蓬松多孔结构；另一方面是在焙烧阶段柠檬酸被燃烧而留下较多的孔道结构。

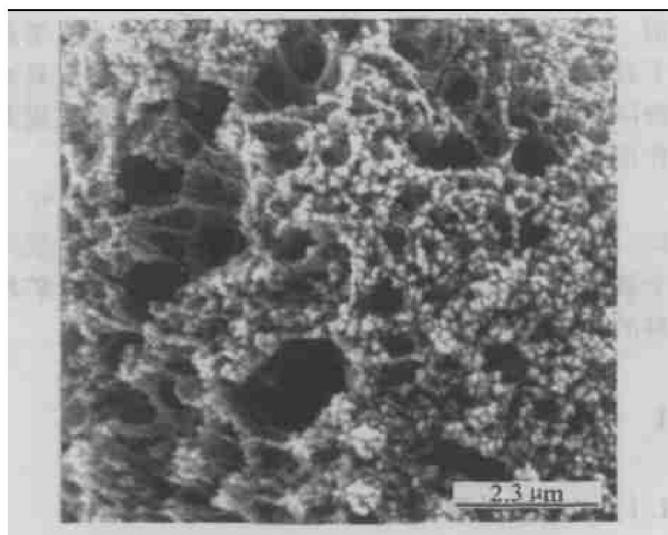


图3 样品 $La_{0.7}Ce_{0.3}Co$ 的扫描电镜像(800 °C，3 h)

Fig. 3 SEM image of $La_{0.7}Ce_{0.3}Co$ calcinated at 800 °C for 3 h

2.4 粉体催化剂活性评价

将所有 $La_{1-x}Ce_xCoO_{3+\delta}$ 样品进行压片，过筛取 0.8500.425 mm 样品在微型固定床反应器评价装置上进行甲烷燃烧催化活性评价。评价结果如表 1 和图 4 所示。由表 1 可知，所有样品对甲烷催化燃烧都表现出高活性，除样品 $La_{0.1}Ce_{0.9}Co$ 外，其中最佳催化活性为 $t_{10\%} = 390\text{ °C}$ ， $t_{90\%} = 603\text{ °C}$ ，这说明稀土与其它金属元素具有良好的协同作用^[11]。由图 4 可见，铈掺杂对催化活性有一定改善，主要是由于铈具有一定的储放氧功能^[12, 13]，而且铈掺杂是对钙钛矿 ABO_3 中 A 位进行替代，非化学计量平衡破坏

使得氧空位及缺陷增加, 亲电子物种增加, 并对 B 位原子价态起到稳定作用^[14]。但铈不能无限掺杂, 铈掺杂量与甲烷燃烧催化活性关系类似抛物线, 呈先升后降趋势, 有一最佳掺杂量为 0.3, 即最佳配方为 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_{3+\delta}$ 。由图 1 可知, 过量掺杂会使较多氧化铈微晶析出, 从而影响催化活性。

由图 4 可看出, 掺杂铈对催化材料活性虽有一定影响, 但几条活性曲线比较接近, 说明铈掺杂对催化活性影响不是特别大。这主要是由于本研究中掺杂的 Ce 是对于钙钛矿 $\text{LaCoO}_3(\text{ABO}_3)$ 中的 La 进行 A 位替代, Ce 和 La 同属稀土, 从而性质相近。从图 4 中又可看出, 当 $x = 0.9$ 时, 活性也很高, 但是由图 1 中 XRD 分析可知, 此时粉体中除 CeO_2 主相外, 还含有较多 Co_3O_4 晶相, 而其中 Co_3O_4 是一种对甲烷氧化活性较高的氧化物^[6], 但此时材料为氧化物混合相, 钙钛矿已不再是主要晶相, 因此其稳定性能有所不足。

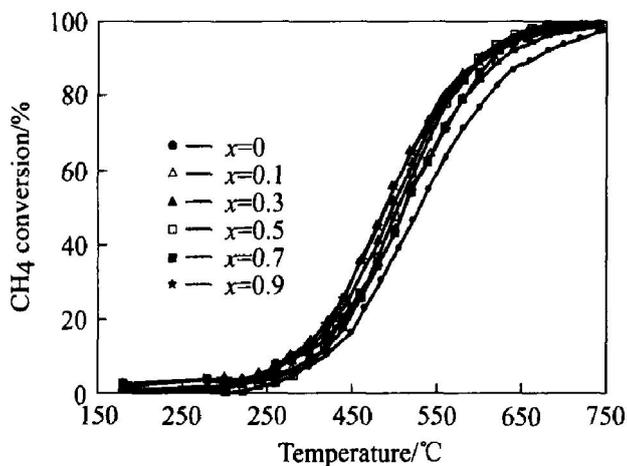


图 4 掺杂铈对甲烷燃烧催化活性的影响

Fig. 4 Effect of doped cerium content on methane combustion catalytic activity

2.5 蜂窝催化剂活性评价

根据粉体催化剂活性评价数据挑选配方, 采用铝溶胶真空涂附技术, 制备了不同蜂窝陶瓷催化材料, 并对其性能评价及考核。表 2 所示为测试条件(氧含量、空速)对 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Co}$ 蜂窝催化剂甲烷燃烧催化活性的影响。图 5 所示为对应甲烷催化燃烧评价曲线。图中 20% O_2 、5% O_2 分别表示测试反应气氛中的氧含量, GHSV 表示空速, 低空速为 $2.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; 另一条曲线测试反应气氛为 5% O_2 , 高空速为 $4.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 。由表 2 和图 5 可见, 蜂窝催化剂比粉体催化材料催化活性虽有所下降, 但是也保持了较好的甲烷燃烧催化性能, 90% 蜂窝催化剂燃烧温度为 710740 °C。

反应气氛中氧含量、空速等因素对催化剂活性

表 2 氧含量与空速对催化活性影响

Table 2 Catalytic effect of oxygen content in reaction gas mixture and GHSV (gas hourly space velocity)

Test conditions	$t_{10\%}/^\circ\text{C}$	$t_{50\%}/^\circ\text{C}$	$t_{90\%}/^\circ\text{C}$
20% O_2 , low GHSV	552	653	707
5% O_2 , low GHSV	580	679	730
5% O_2 , high GHSV	600	692	744

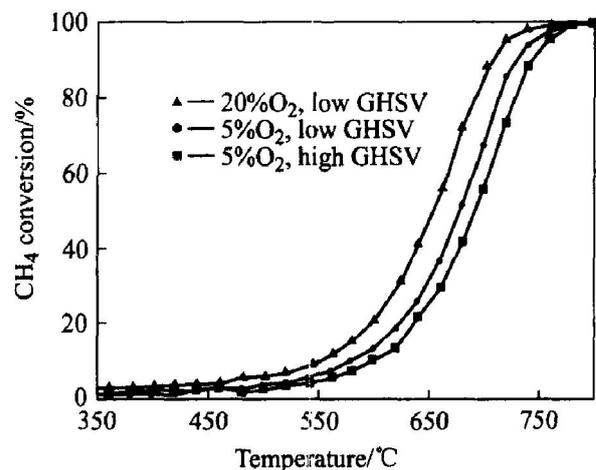


图 5 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Co}$ 蜂窝催化剂性能

Fig. 5 Catalytic activity of honeycomb supported $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Co}$ catalyst for methane combustion

有一定影响, 特别是在高温反应区, 当反应气氛中氧含量升高(如 20%), 催化活性有些升高, 这主要是高温反应区晶格氧为活性物种, 反应受活性氧传输能力所控制^[15]; 当空速由 $2.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 增至 $4.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 时, 催化活性有所下降, 同样道理, 高温反应受晶格氧传输所控制, 空速越大, 反应气与催化剂接触时间越短, 晶格氧不能得到及时补充。因此对于高温甲烷燃烧催化材料, 提高催化材料的活性氧传输能力十分重要, 即增加活性涂层或催化材料的储放氧能力。

3 结论

1) 柠檬酸络合发泡是一种较好的钙钛矿制备方法, 可以在较低焙烧温度下形成钙钛矿晶型,

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 系列催化材料焙烧温度为 700800 °C。

2) 随着铈掺杂量的增加, 催化材料中出现了越来越多的 CeO_2 晶相, 说明铈掺杂是有一定限度的。当铈掺杂量小于 0.3 时, 粉体晶型基本不变; 当掺杂量达到 0.5 时, 明显 Co_3O_4 晶相出现, 钙钛矿晶型完整性遭到破坏; 当铈掺杂量达到 0.7 以上时, 钙钛矿晶相大大弱化, 甚至消失。从钙钛矿晶型考虑, 铈掺杂最佳量为 0.3 左右。

3) LaCoO_3 是一种性能优良的甲烷燃烧催化材料, Ce 的掺杂替代对催化材料活性有一定影响, 并增强了催化材料的高温稳定性能。

4) 反应气氛中氧含量、空速等因素对催化剂活性有一定影响, 特别是在高温反应区, 这主要是高温反应区晶格氧为活性氧物种, 反应受活性氧传输速度所控制。因此对于高温甲烷燃烧催化材料, 提高催化材料的活性氧传输能力十分重要。

REFERENCES

- [1] GUO Yun, SHU Yong-hua, CUI Mei-sheng, et al. Effect of BaO on the methane catalytic combustion of Pd/Al₂O₃[J]. The Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(Catalysis Special Issue): 79-81.
- [2] McCarty J G, Gusman M, Lowe D M, et al. Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts [J]. Catalysis Today, 1999, 47: 5-17.
- [3] Cimino S, Pirone R, Russo G. Thermal stability of perovskite-based monolithic reactors in the catalytic combustion of methane[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 80-85.
- [4] Pengpanich S, Meeyoo V, Rirksomboon T. Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 234: 221-233.
- [5] Artizzu P, Garbowski E, Primet M, et al. Catalytic combustion of methane on aluminate-supported copper oxide [J]. Catalysis Today, 1999, 47: 83-93.
- [6] XIAO Tiarr cun, JI Sheng-fu, WANG Hai-tao, et al. Methane combustion over supported cobalt catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 175: 111-123.
- [7] Song K S, Cui H X, Kim S D, et al. Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ perovskites [J]. Catalysis Today, 1999, 47: 155-160.
- [8] Saracco G, Geobaldo F, Baldi G. Methane combustion on Mg-doped LaMnO₃ perovskite catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20: 277-288.
- [9] Auer R, Alifanti M, Delmon B, et al. Catalytic combustion of methane in the presence of organic and inorganic compounds over La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃ catalyst [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2002, 39: 311-318.
- [10] Marchetti L, Forni L. Catalytic combustion of methane over perovskites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 15: 179-187.
- [11] HUO Yu-li, GE Shu-qin. Application of nanomaterial of rare earth for the purification of automobile exhaust gases [J]. New Chemical Materials, 2002, 30(8): 29-31.
- [12] Baoro M, Vicario M, de Leitenburg C, et al. The use of temperature programmed and dynamic/transition method in catalysis: Characterization of cerium based, model three way catalysts [J]. Catalysis Today, 2003, 77: 407-417.
- [13] Bozo C, Guillaume N, Garbowski E, et al. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts [J]. Catalysis Today, 2000, 59: 33-45.
- [14] Martinez-ortega F, Batiot-Dupeyrat C, Valderrama G, et al. Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts [J]. Surface Chemistry and Catalyst, 2001, 4: 49-55.
- [15] Forni L, Rossetti I. Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 38: 29-37

(编辑 李向群)