

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 钙钛矿催化剂制备及其 甲烷催化燃烧性能研究

晏耀宗, 郭谨玮, 陈亚中*, 王琪*, 崔鹏

(合肥工业大学 化学与化工学院, 可控化学与材料化工安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用柠檬酸配合法制备了系列 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$) 催化剂, 采用低温 N_2 物理吸附, 氢程序升温还原 (H_2 -TPR)、氧程序升温脱附 (O_2 -TPD), X-射线衍射 (XRD) 和 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究了其物理化学性质, 并考察了甲烷催化燃烧活性. 结果表明, 当 Ca 摩尔掺杂量为 0.1 时, 催化活性最好. XRD 和 BET 表征结果表明 Ca 可以进入钙钛矿结构中, Ca 掺杂对催化剂的比表面积无显著影响. H_2 -TPR 和 XPS 表征结果表明 Ca 掺杂增加了 Mn^{4+} 的含量. O_2 -TPD 表征结果表明适量 Ca 掺杂可以降低晶格氧脱出温度. Mn^{4+} 具有较强氧化性, 因此提高了催化活性, 但随着 Ca 掺杂量增加, 催化剂表面吸附氧含量有所减少, 表明气相中氧难以迅速补充消耗的晶格氧, Ca 掺杂量继续增加又会使催化活性有所下降. 依据反应机理, Ca 掺杂一方面可以促进 Mn^{4+} 含量增加, 有利于催化活性; 另一方面会使催化剂表面吸附氧含量有所下降, 降低了催化活性.

关键词: 钙钛矿; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$; Ca 掺杂; 甲烷催化燃烧

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

甲烷催化燃烧技术应用广泛, 在较低温度下可使甲烷与氧气发生反应生成 CO_2 、 H_2O 并放出能量, 既能提高利用效率, 还能解决甲烷以传统方式燃烧时的环境污染问题^[1-3], 因此近年来倍受关注. 甲烷催化燃烧催化剂体系主要包括贵金属、过渡金属氧化物、六铝酸盐以及钙钛矿型催化剂^[4-7]. 贵金属催化剂虽然活性高, 但价格昂贵, 高温下易失活且抗硫性较差. 过渡金属氧化物催化剂价格较低, 但活性较低, 对氯、硫和水蒸气的耐受性较差. 六铝酸盐制备时需要在 800 °C 以上高温焙烧, 制备条件苛刻^[8-9]. 钙钛矿具有良好的热稳定性、催化活性而在诸多催化领域得到广泛关注, 主要包括制备方法、掺杂和负载的研究. Wang 等^[10] 利用 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 负载在氧化石墨上来提高比表面积, 增大吸附氧, 进而提高催化活性. 明彩兵等^[11] 将 LaCoO_3 负载在 YSZ 固溶体上, 提高了催化剂中表面活性氧物种的含量, 从而提高了催化活性. 钙钛矿制备方法主要有沉淀法、共沉淀法、溶胶凝胶法、燃烧法、水热合成法和柠檬酸配合法. 柠檬酸配合法具有工艺简单, 得到的催化剂比表面积较大、晶型单一等优点^[12-13]. 掺杂主要是对钙钛矿 A

位和 B 位进行掺杂, 主要是为了提高催化剂稳定性、抗毒性和催化活性^[14]. A 位掺杂的原子有 Pr、Eu、Sr、Ce 和 Ca 等^[14-16]. Ivanov 等^[17] 研究了 Sr 掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.3, 0.5$) 催化剂活性, 结果显示 Sr 的掺杂能够提高催化剂中氧的迁移率, 从而改善催化活性. A 位掺杂可以影响 B 位元素价态, 同时影响钙钛矿晶型, 所以 A 位的掺杂对钙钛矿型催化剂的活性有着重要影响.

由于 Mn 可以呈现出 +3 价和 +4 价两种价态, 而 Mn^{4+} 具有强氧化性, Ca 呈现 +2 价, 因此 Ca 掺杂在 LaMnO_3 中可以影响 B 位 Mn 的价态以及催化剂中氧的非化学计量比, 进而影响催化剂的活性. 通过柠檬酸配合法制备了系列 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0 \sim 0.2$) 催化剂, 并用低温 N_2 物理吸附、XRD、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和 XPS 对催化剂进行了表征, 讨论了 Ca 掺杂量对催化剂的结构、性能以及甲烷催化燃烧活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用柠檬酸配合法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0$,

收稿日期: 2014-11-28; 修回日期: 2015-01-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21106027).

作者简介: 晏耀宗 (1988-), 男, 硕士. E-mail: yzydyxqq@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: chenyzhong@hfut.edu.cn; wangqi@hfut.edu.cn.

0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2) 钙钛矿型催化剂. 以 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$ 为例, 其制备过程如下: 称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 固体 9.65 g、50% 硝酸锰溶液 11.81 g、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体 0.78 g、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (水合柠檬酸) 13.87 g (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯). 将 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 固体分别用 50、10 和 40 mL 的去离子水溶解, 将所得溶液混合并加入 50% 的硝酸锰溶液, 然后转移到三口烧瓶中. 在搅拌条件下, 90 ℃ 水浴蒸发直至溶液呈粘稠状, 取出放入烧杯中, 然后放入烘箱中 120 ℃ 干燥直至成块状固体. 将所得样品放入马弗炉中焙烧, 以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 700 ℃, 恒温焙烧 6.0 h, 然后自然冷却, 取出样品压片, 筛分, 取粒径 0.45 ~ 0.28 mm 的颗粒备用.

1.2 催化剂表征

采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司生产的 Tristar II 3020 分析仪测定催化剂的比表面积, 以 N_2 为吸附质, 样品为 0.45 ~ 0.28 mm 的催化剂颗粒, 用 BET 方法计算催化剂的比表面积.

氢程序升温还原 (H_2 -TPR) 采用自制的 TPR 装置进行测试, 称取样品 50.0 mg, 颗粒度为 0.45 ~ 0.18 mm. 将样品装入装置中, 通入 5% H_2 -Ar 混合气, 气体流速为 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 先在 50 ℃ 下处理 30 min, 然后以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 50 ℃ 升至 850 ℃, 采用热导池 (TCD 检测器) 监测氢气浓度变化, 给出 TPR 谱图.

氧程序升温脱附 (O_2 -TPD) 在自制装置上进行, 称取样品 200 mg, 颗粒度为 0.45 ~ 0.18 mm. 将样品装入装置中, 通入 O_2 , 流量 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 700 ℃, 保温 30 min, 然后降温至 50 ℃, 通入 He 气吹扫, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 50 ℃ 升至 750 ℃, 采用热导池 (TCD 检测器) 监测 O_2 浓度变化, 得到 O_2 -TPD 谱图.

采用日本理学 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪对催化剂样品进行物相分析. 测定条件为 Cu $\text{K}\alpha$ 射线源, 加速电压 40 kV, 发射电流 40 mA, 扫描速率 $0.02^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$.

用美国 Thermo 公司制造的 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行 XPS 分析. 测试条件为: 室温, 压力 $< 5 \times 10^{-8}\text{ Pa}$, 采用 Al $\text{K}\alpha$ (1486.6 eV) 作为激发源, 所测定的样品结合能都用 C 1s 的结合能 (284.6 eV) 进行校正.

1.3 催化活性测定

活性测试在自行设计的常压固定床反应器上进行, 催化剂粒径 0.45 ~ 0.28 mm, 用量 500 mg. 反应气体组成 (体积分数): 1% CH_4 、99% 混合空气, 空速为 $24\text{ }000\text{ mL g}^{-1}\text{h}^{-1}$. 反应物及产物的组成用 GC9790 气相色谱在线分析, 以 TDX-01 分子筛为色谱柱, 高纯 Ar 为载气, TCD 作为检测器. 催化剂的活性用甲烷转化率表示, T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别表示甲烷转化率在 10%、50% 和 90% 时的反应温度.

2 结果与讨论

2.1 BET

从表 1 中可知催化剂比表面积在 $16.5 \sim 20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 之间, 平均孔径则分布在 $18.5 \sim 21.0\text{ nm}$ 之间, 柠檬酸配合法可以得到典型的中孔结构. 而其他方法制备的 LaMnO_3 比表面积主要分布在 $1.0 \sim 11.0\text{ m}^2/\text{g}$ ^[18-19], 柠檬酸配合法制备的 LaMnO_3 及其 Ca 掺杂样品比表面积分布在 $16.5 \sim 20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 之间. 柠檬酸配合法, 700 ℃ 焙烧制备 LaMnO_3 及其 Ca 掺杂样品的比表面积要比其他方法制备的比表面积高. 在实验范围内, 即 Ca 摩尔掺杂量为 0 ~ 0.2 时, 掺杂对催化剂的比表面积影响不大.

表 1 不同 Ca 摩尔掺杂量的催化剂比表面积
Table 1 Specific surface area of the catalysts with different calcium molar doping

The molar doping amount of Ca	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	The average pore size/nm
0	18.2	19.7
0.03	18.0	20.6
0.05	16.5	20.0
0.07	16.8	20.0
0.1	18.2	21.2
0.15	19.3	18.5
0.2	16.9	19.4

2.2 XRD

图 1(a) 为催化剂的 XRD 谱图. 在 $2\theta = 32.5^\circ$ 处出现了强衍射峰, 样品中未见 CaO 和 MnO_2 的特征衍射峰. 由此可见采用柠檬酸配合法, 700 ℃ 焙烧后很可能制得单一钙钛矿型催化剂. 在理想钙钛矿中,

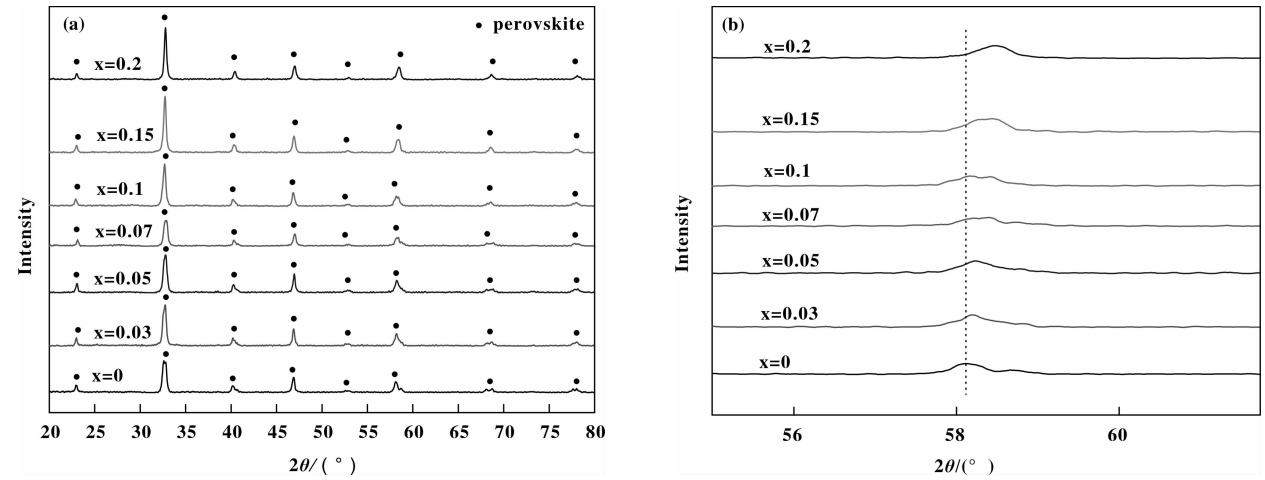


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 催化剂的 X 射线衍射谱图
Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ catalysts; (b) XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ catalysts 2 theta value of around 58°

各离子半径间应满足关系式： $(R_A + R_O) = \sqrt{2}(R_B + R_O)$ 其中 R_A 、 R_B 、 R_O 分别表示 A、B 和 O 的离子半径。但形成钙钛矿结构并不需要严格遵循此规则。可由 Goldschmidt 容限因子^[20-21] $t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O)$ ，来判断形成钙钛矿的可能性。当 $0.89 \leq t \leq 1.02$ 时，复合氧化物以钙钛矿结构存在^[21]。假设 Ca 掺杂进入 B 位，经计算容限因子为 0.813，不能形成稳定钙钛矿结构。当 Ca 掺杂进入 A 位时，其容限因子为 0.947，可以形成钙钛矿结构。因此 Ca 摩尔掺杂量小于 0.2 时，Ca 进入 A 位，而不是取代 Mn 进入 B 位。图 1(b) 中给出了催化剂在 $2\theta = 58^\circ$ 附近的 X 射线衍射谱图，从中可以看出，随着 Ca 含量增加，衍射峰有规律的向大角度移动，这表明 Ca 掺杂促进了部分 Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 转变^[18]。经 Scherrer 公式计算出平均粒径，结果列于表 2 中。

表 2 催化剂的平均粒径	
Table 2 Average crystallite size of the catalysts	
The molar doping amount of Ca	Average crystallite size/nm
0	18.6
0.03	19.1
0.05	19.0
0.07	19.0
0.1	20.3
0.15	21.5
0.2	23.3

Ca 掺杂导致催化剂平均粒径增加，Ca 掺杂能促进催化剂焙烧过程中晶粒烧结，控制合适的焙烧温度是关键。

2.3 H₂-TPR

图 2 是催化剂 H₂-TPR 谱图，主要可分为 550 ℃ 以上的高温区和 550 ℃ 以下的低温区两个部分。

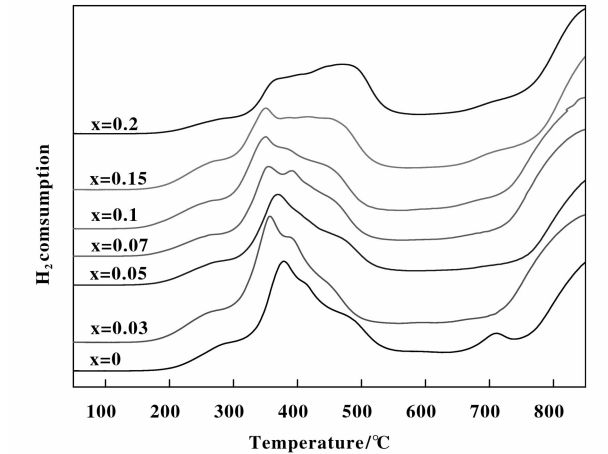


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig. 2 H₂-TPR profiles of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ catalysts

低温区包含 3 个峰，200 ~ 300 ℃，300 ~ 450 ℃ 和 450 ~ 550 ℃ 还原峰。随着 Ca 掺杂量增加，300 ~ 450 ℃ 的峰面积在减少，而 450 ~ 550 ℃ 峰面积在增加。参照 CuO 还原峰面积计算催化剂化学式，根据电中性原理可获得公式(1)。

$$\delta = \frac{m_{\text{CuO}}AC + 3m_{\text{CuO}}AM_{\text{O}} - (3 - b)m_{\text{A}}M_{\text{CuO}}M_{\text{CuO}}}{m_{\text{A}}M_{\text{CuO}}M_{\text{CuO}} - m_{\text{CuO}}AM_{\text{O}}} \quad (1)$$

其中 δ : 催化剂中的氧非化学计量比, m_{CuO} : 氧化铜质量, A_{CuO} : CuO 的 H_2 -TPR 还原峰面积, M_{CuO} : 氧化铜摩尔质量, A : 催化剂还原峰面积, 即 $300 \sim 550^\circ\text{C}$ 范围内的峰面积, C : 催化剂中减去氧后剩余物质的摩尔质量, 即 $C = (1-x) M_{\text{La}} + xM_{\text{Ca}} + M_{\text{Mn}}$, b : 假设掺杂 Ca 后, Mn 化合价假定为 +3 价时

催化剂中氧的含量, m : 催化剂的用量, M_o : 氧原子摩尔质量. 假设低温区耗氢无关 Mn^{3+} 还原成 Mn^{2+} , 全部是由非化学计量比氧的还原和 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} 引起的, 则可用公式 (1) 来推算化学式, 结果见表 3, 与文献结果相近^[7]. 随着 Ca 掺杂量增加, δ 值减小, 而 $3-b$ 值增加 ($3-b$ 是指催化剂中

表 3 各催化剂的非化学计量比氧含量及计算化学式
Table 3 The content of non-stoichiometric oxygen and the calculated chemical formula of the catalysts

The molar doping amount of Ca	3-b	δ	3-b+ δ	The calculated chemical formula of the catalysts
0	0	0.1653	0.1653	$\text{LaMnO}_{3.1653}$
0.03	0.015	0.1509	0.1659	$\text{La}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_{3.1509}$
0.05	0.025	0.1414	0.1664	$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_{3.1414}$
0.07	0.035	0.1324	0.1674	$\text{La}_{0.93}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_{3.1324}$
0.1	0.05	0.1186	0.1686	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.1186}$
0.15	0.075	0.0830	0.1580	$\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.083}$
0.2	0.1	0.0484	0.1484	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3.0484}$

Mn^{3+} 转变为 Mn^{4+} 时的耗氧量), 当 $x=0.15$ 时 δ 值和 $3-b$ 的值基本相等, 两低温区峰面积也接近, 对于其它催化剂来说, 两低温区峰面积变化与计算结果吻合. 这表明两低温区分别是由非化学计量比氧的去除和 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} 引起的. $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 还原峰是催化剂中非化学计量比氧还原引起的, 可用式 (2) 表示. $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 还原峰是 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} 引起的, 可用式 (3) 表示^[18].

$$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta} + \delta\text{H}_2 = \text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 + \delta\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3 + \frac{x}{2}\text{H}_2 = \text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3-\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

计算结果和还原峰面积的变化说明, Ca 掺杂可以促进 Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 转化, 但是 Ca 掺杂却使催化剂中非化学计量比氧含量有所降低, 这是因为 Ca^{2+} 取代 La^{3+} 弥补了由 Mn^{4+} 引起的电荷不平衡, 从而减少了催化剂中非化学计量比氧含量. 从图中也可看出随着 Ca 掺杂量增加, 催化剂的还原温度先向低温区移动, 然后又向高温区移动, 当 Ca 摩尔掺杂量为 0.1 时催化剂的还原温度最低. 其原因是 Ca^{2+} 离子半径小于 La^{3+} 离子半径^[18, 22], 当 Ca 掺杂进入催化剂中时, 会使钙钛矿发生一定程度晶格畸变, 降低 $\text{Mn}-\text{O}$ 键能, 从而使还原温度向低温区移动, 但是随着 Ca 掺杂量增加, 催化剂烧结性能有所增

加, 粒径增大, 还原温度又会移向高温区.

2.4 O_2 -TPD

图 3 给出了催化剂的 O_2 -TPD 谱图, 主要可分为 230°C 的低温峰和 660°C 的高温峰, 低温峰主要

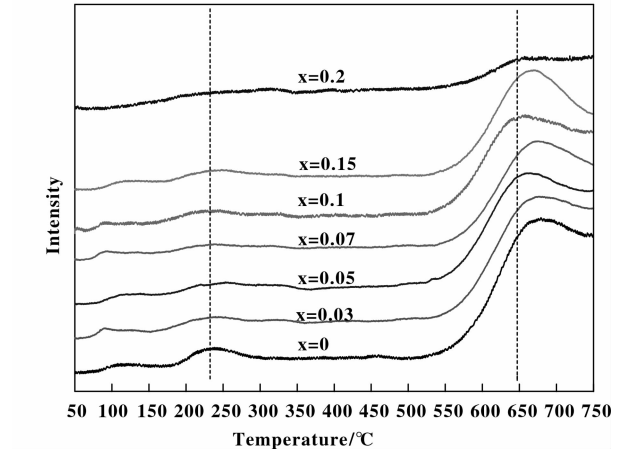


图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图
Fig. 3 O_2 -TPD profiles of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ catalysts

是由催化剂表面吸附氧脱附引起的, 高温峰是由催化剂中非化学计量比氧的脱附引起的^[15, 18, 23]. 根据峰面积的变化及峰位置可知, 随着 Ca 掺杂量增加, 高温区的峰面积有所减小, 所以 Ca 掺杂量的增加催化剂中非化学计量比氧的量会减小, 这与催化剂 H_2 -TPR 表征结果基本吻合. 依据氧开始脱出

的温度可知,当Ca掺杂量为0.1时,催化剂中非化学计量比氧的脱附温度最低,为630℃左右.这表明当Ca的掺杂量为0.1时,催化剂中活性氧物种最容易形成,因此其催化活性最好.

2.5 XPS

图4(a)和(b)分别给出了不同Ca掺杂量时催化剂中O 1s和Mn 2P_{3/2}的XPS谱图.从图4(a)中可知O 1s在529.35 eV和531.26 eV附近出现两个峰,分别为晶格氧和表面吸附氧所形成的峰,这表明催化剂中同时存在晶格氧、吸附氧^[22-25].图4(b)给出了催化剂中Mn 2P_{3/2}的XPS谱图,在642 eV附近出现

一个较大峰,其是由两个位于641.6 eV和642.9 eV附近的两个小峰叠加形成.641.6 eV处的峰是由Mn³⁺引起的,而642.9 eV处的峰则是由Mn⁴⁺所形成的,这说明催化剂中含有Mn³⁺, Mn⁴⁺^[26-28].对催化剂的XPS数据进行分析,发现随着Ca掺杂量增加,催化剂表面吸附氧的含量有所下降, Mn⁴⁺含量增加.根据峰面积的变化,得到催化剂表面上Mn³⁺和Mn⁴⁺的相对含量、催化剂表面吸附氧和晶格氧的相对含量,其结果列于表4中.这一结果与催化剂的H₂-TPR表征结果一致.由此可见,Ca掺杂有助于Mn⁴⁺形成,但不利于吸附氧含量增加.

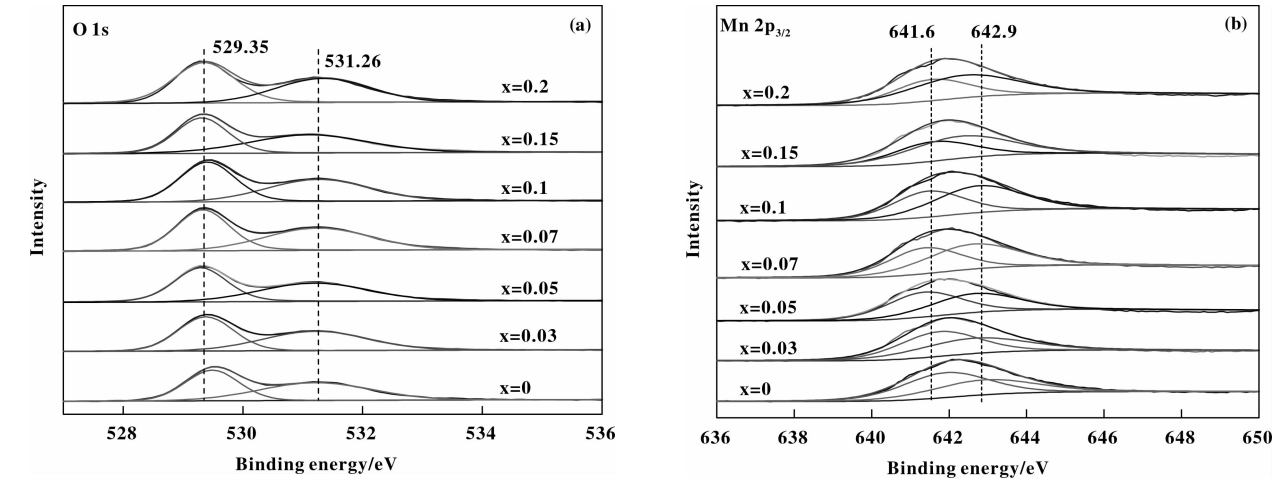


图 4 La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ} 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 (a) XPS spectra for O1s of La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ} catalysts; (b) XPS spectra for Mn 2P_{3/2} of La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ} catalysts.

表 4 不同 Ca 掺杂时催化剂表面上 Mn ⁴⁺ 和 Mn ³⁺ 的比值、吸附氧和晶格氧的比		
Table 4 The ratio of Mn ⁴⁺ and Mn ³⁺ , adsorbed oxygen species and lattice oxygen on the surface of catalysts with different calcium doping		
The molar doping amount of Ca	$n_{\text{Mn}^{4+}}/n_{\text{Mn}^{3+}}$	The ratio of adsorbed oxygen species and lattice oxygen
0	0.691	1.186
0.03	0.849	1.048
0.05	0.906	0.994
0.07	1.237	0.973
0.1	1.277	0.956
0.15	1.438	0.857
0.2	1.508	0.834

2.6 催化性能

表 5 给出了各催化剂的 T₁₀、T₅₀ 和 T₉₀ 的值.

从中可以看出,当Ca掺杂量为0.1时,其T₁₀、T₅₀和T₉₀的值均为最小.据报道^[12, 17, 29-31],钙钛矿催

化剂在甲烷催化燃烧反应过程中的机理如下: (1) 催化剂表面 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} , 此时表面部分晶格氧被消耗, 甲烷被氧化; (2) 催化剂中非化学计量比氧转化成晶格氧; (3) 气流中的氧被催化剂吸附并转化成非化学计量比氧. 以 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$ 为例其反应如 (4)、(5)、(6) 所示. 根据表征

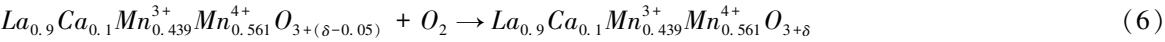
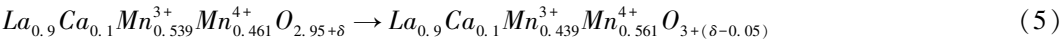
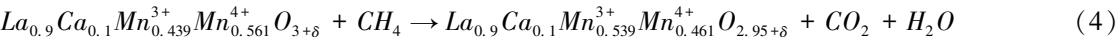


表 5 催化剂催化甲烷燃烧的活性
Table 5 Catalytic activity for methane combustion of the catalysts

Thecatalysts	Catalytic activity for methane combustion of the catalysts		
	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	389.0	505.9	—
$\text{La}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_{3+\delta}$	373.0	478.5	615.0
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$	359.7	484.5	614.5
$\text{La}_{0.93}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_{3+\delta}$	358.0	486.7	609.8
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$	353.5	467.2	586.9
$\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$	367.3	481.8	598.5
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$	374.3	495.0	681.5

3 结论

采用柠檬酸配合法, 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧制备 A 位掺杂 Ca 的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 钙钛矿催化剂时, 当 $x \leq 0.2$ 时, 可制得钙钛矿型催化剂. 当 Ca 摩尔掺杂量是 0.1 时催化剂活性最好, 其 T_{50} 和 T_{90} 分别是 467.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 586.9 $^{\circ}\text{C}$. 未掺杂 Ca 时, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 就具有一定的氧空位和 Mn^{4+} 离子. 钙钛矿催化剂上甲烷燃烧遵循表面氧化机理, 表面晶格氧与甲烷反应, 形成氧空位, 然后气相中的氧进入氧空位. 当 Ca 的取代量从 0 增加到 0.1 时, 晶格氧同甲烷的反应速率, 与气相氧进入氧空位的速率达到了很好匹配, 此时获得了最高的催化活性. 随着 Ca 摩尔掺杂量增加, 催化活性呈现先上升然后再下降的趋势.

参考文献:

[1] Zou Guo-jun, Wang Zhong-lai, Sun Ming-juan, *et al.* A novel solid-gas process to synthesize LaMnO_3 perovskite with high surface area and excellent activity for methane combustion [J]. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20** (3): 294–

结果可知, Ca 掺杂量同时影响了 Mn^{4+} 含量和表面吸附氧浓度, 两者对催化活性均有重要影响, 在掺杂量为 0.1 时, 反应 (4) 和 (6) 的速率达到了最佳匹配, 从而得到了最好的催化活性. 因此催化活性随着 Ca 掺杂量增加, 呈现先上升然后再下降的趋势.

298.
[2] Ding Jia(丁佳), Luo Lai-tao(罗来涛). Study on Co-based mixed oxides with spine-l type structure for catalytic combustion of methane(钴系尖晶石型复合氧化物的甲烷催化燃烧性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2009, **23**(1): 48–52.
[3] Maryam Abdolrahmani, Matin Parvari, Mehdi Habibpoor. Effect of copper substitution and preparation methods on the $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ structure and catalysis of methane combustion and CO oxidation [J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**(4): 394–403.
[4] Yang Jian(杨建), Chou Ling-jun(丑凌军), Zhao Jun(赵军), *et al.* Methane catalytic combustion over cobalt doped cerium zirconium solid solution (Co 掺杂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体催化剂甲烷催化燃烧性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 114–118.
[5] Liu Xin-mei(刘欣梅), Wu Shao-liang(吴韶亮), Yan Zi-feng(阎子峰), *et al.* Synthesis of ceria-zirconia solid solutions and their application in catalytic combustion reaction of CH_4 and CO(钪锆固溶体的合成及其在 CH_4

- 和 CO 催化燃烧反应中的应用)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(4): 344–350.
- [6] Deng Ji-guang (邓积光), Lin Yu-xi (刘雨溪), Zhang Lei (张磊), *et al.* Advancements in catalysts for catalytic combustion of natural gas(天然气催化燃烧催化剂的研究进展)[J]. *Petrochem Tech*(石油化工), 2013, **42**(2): 125–133.
- [7] Zhu Yu-jun, Sun Yue-qiu, Niu Xiao-yu, *et al.* Preparation of La-Mn-O perovskite catalyst by microwave irradiation method and its application to methane combustion [J]. *Catal Lett*, 2010, **135**(1): 152–158.
- [8] a. Li Yong-feng(李永峰), Li Yu(李宇), Yu Lin(余林), *et al.* Catalytic combustion of toluene over manganese-substituted hexaaluminate catalysts (锰掺杂六铝酸镧催化剂上甲苯催化燃烧净化研究)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2012, **40**(1): 100–104.
b. Shi Shao-fei, Wang Yu-qi, Ma Jin-cheng, *et al.* Shi Shao-fei, Wang Yn-qi, Ma Jin-cheng, *et al.* The preparation and performance of Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for coupled methane partial oxidation/CH₄-CO₂ reforming to syngas[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 539–547.
- [9] Zhou Ying(周瑛), Lu Han-feng(卢晗锋), Liu Can(刘灿), *et al.* Activity and thermal stability of LaMnO₃ monolithic catalysts for catalytic combustion of toluene (结构型 LaMnO₃ 钙钛矿催化剂的催化燃烧活性和热稳定性)[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62**(7): 1885–1890.
- [10] Wang Sai-fei, Xue Gang, Liang Jin-sheng, *et al.* Promotional effect of graphite oxide on surface properties and catalytic performance of La_{1-x} Sr_xMnO₃ ($x = 0, 0.1$) for methane combustion [J]. *Catal Commun*, 2014, **45**: 39–43.
- [11] Ming Cai-bing(明彩兵), Ye Dai-qi(叶代启), Liu Hui(刘晖), *et al.* EPR study and catalytic performance of supported LaCoO₃ (负载型 LaCoO₃ 的催化性能与 EPR 研究)[J]. *J Wuhan Univer Technol*(武汉理工大学学报), 2010, **32**(8): 37–41.
- [12] a. Hend Najjar, Jean-Francois Lamonier, Olivier Mentre, *et al.* Optimization of the combustion synthesis towards efficient LaMnO_{3+y} catalysts in methane oxidation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **106**(1): 149–159.
b. Lin Jun-min, Fu Ming-li, Zhu Wen-bo, *et al.* An investigation of surface reactive species on MnO_{x(0.4)}-CeO₂ catalyst towards soot oxidation[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 165–173.
- [13] Gao Zhi-ming, Wang Rui-yan. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type La_{1-x} Sr_xCoO_{3-δ} oxide prepared by the urea decomposition method [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **98**(3): 147–153.
- [14] Li Wei-bin(黎维彬), Gong Hao(龚浩). Recent progress in the removal of volatile organic compounds by catalytic combustion(催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展)[J], *Acta Phys -Chim Sin*(物理化学学报), 2010, **26**(4): 885–894.
- [15] Hend Najjar, Habib Batis, Jean-Francois Lamonier, *et al.* Effect of praseodymium and europium doping in La_{1-x}Ln_xMnO_{3+δ} (Ln: Pr or Eu, $0 \leq x \leq 1$) perovskite catalysts for total methane oxidation [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2014, **469**: 98–107.
- [16] Xiang Xian-Ping, Zhao Lei-Hong, Teng Bo-Tao, *et al.* Catalytic combustion of methane on La_{1-x}Ce_xFeO₃ oxides [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **276**: 328–332.
- [17] Ivanov D V, Sadovskaya E M, Pinaeva L G, *et al.* Influence of oxygen mobility on catalytic activity of La-Sr-Mn-O composites in the reaction of high temperature N₂O decomposition [J]. *J Catal*, 2009, **267**(1): 5–13.
- [18] Stege W P, Cadus L E, Barbero B P. La_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds [J]. *Catal Today*, 2011, **172**(1): 53–57.
- [19] Zhi-Jun Sui, Leonid Vradman, Ieudit Reizner, *et al.* Effect of preparation method and particle size on LaMnO₃ performance in butane oxidation [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(15): 1437–1441.
- [20] Dai Xiao-ping(代小平), Yu Chang-chun(余长春). LaBO₃ oxygen carrier for synthesis gas generation by chemical-looping reforming(化学循环重整甲烷制合成气 LaBO₃ 钙钛矿型氧载体研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(5): 423–429.
- [21] Dhahri Ah, Jemmali M, Taibi K, *et al.* Structural, magnetic and magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}Mn_{1-x}Cr_xO₃ compounds with $x = 0, 0.05$ and 0.1 [J]. *J Alloys Compd*, 2015, **618**: 488–496.
- [22] Narjes Harrouch Batis, Pierre Delichere, Habib Batis. Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of La_{1-x}Ca_xMnO_{3+y} ($0 \leq x \leq 1$; $-0.04 \leq y \leq 0.24$) perovskite-type oxide [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **282**(1): 173–180.
- [23] Andrzej Machocki, Theophilos Ioannides, Beata Stasinska, *et al.* Manganese-lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane [J]. *J Catal*, 2004, **227**(2): 282–296.

- [24] Alifanti M, Kirchnerova J, Delmon B. Effect of substitution by cerium on the activity of LaMnO_3 perovskite in methane combustion [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **245** (2): 231–243.
- [25] Chen Shu-xia, Wang Yu, Jia Ai-ping, *et al.* Enhanced activity for catalytic oxidation of 1, 2-dichloroethane over Al-substituted LaMnO_3 perovskite catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **307**: 178–188.
- [26] Ramzi Hammami, Salwa Ben Aissa, Habib Batis. Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y} [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **353**(2): 145–153.
- [27] Hamidreza Arandiyan, Dai Hong-xing, Deng Ji-guang, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane [J]. *J Catal*, 2013, **307**: 327–339.
- [28] Chen Jia-hao, Shen Mei-qing, Wang Xin-quan, *et al.* The influence of nonstoichiometry on LaMnO_3 perovskite for catalytic NO oxidation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **134/135**: 251–257.
- [29] Gianluca Landi, Paola Sabrina Barbato, Almerinda Di Benedetto, *et al.* High pressure kinetics of CH_4 , CO and H_2 combustion over LaMnO_3 catalyst [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **134/135**: 110–122.
- [30] Zhang Chuan-hui, Hua Wen-chao, Wang Chao, *et al.* The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO_3 catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **134/135**: 310–315.
- [31] Corneliu Doroftei, Popa P D, Elena Rezlescu, *et al.* Nanocrystalline SrMnO_3 powder as catalyst for hydrocarbon combustion [J]. *J Allo Compd*, 2014, **584**: 195–198.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ Perovskite Catalysts Preparation and Their Catalytic Performance for Methane Combustion

YAN Yao-zong, GUO Jin-wei, CHEN Ya-zhong, WANG Qi, CUI Peng

(Anhui Key Laboratory of Controllable Chemical Reaction and Material Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract: A series of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$) catalysts were prepared by citrate complexing method. The catalysts were characterized by low temperature N_2 absorption, H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR), O_2 -temperature programmed desorption (O_2 -TPD), X-ray powder diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), as well as catalytic performance measurement for methane combustion. The results showed that the catalyst gave best catalytic activity for when molar doping amount of Ca was 0.1. The result of XRD and BET showed that Ca can be doped into perovskite structure without significant effect on specific surface area. H_2 -TPR and XPS showed that the Ca doping increased the content of Mn^{4+} in the catalyst and thus could improve catalytic activity for methane combustion. However, with continuous increase of Ca doping, the content of adsorbed surface oxygen species decreased. Therefore, the increase of Ca doping decreased catalytic activity. Thus, based upon the reaction mechanism for methane combustion over perovskite catalysts, on one hand, calcium doping increased Mn^{4+} content and improved activity; on the other hand, high content doping of calcium decreased the content of adsorbed oxygen species, which resulted in negative impact on catalytic activity.

Key words: perovskite; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$; calcium doping; catalytic combustion of methane