

LaCeCuMn/ γ - Al_2O_3 纳米稀土催化剂的 制备及性能研究

李玉静 张鹏远 陈建峰*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 以纳米纤维状 γ - Al_2O_3 为载体, 采用工艺路线简单的浸渍法制备了 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CuMn}$ 纳米稀土催化剂, 并应用微反活性评价装置测试了对 CO 和 C_3H_8 的氧化活性。利用 XRD, TEM, BET 等手段, 分析了产品的结构和粒子形貌。实验结果表明, 催化剂活性组分在载体上分散比较均匀, 平均粒径在 15 ~ 20 nm 之间, 为纳米级催化剂。La 物质的量为 0.4 mol、活性组分质量分数为 15.04 % 时, 制得了较为纯净的钙钛矿催化剂, CO 和 C_3H_8 氧化反应中起燃温度分别可以达到 161, 186 °C, 且二者的最终转化率均在 99 % 以上。

关键词: 钙钛矿型催化剂; 纳米; CO 和 C_3H_8 的氧化

中图分类号: TQ133.3

60 年代以来, 由汽车排气造成的空气污染已引起世界各国的重视。目前, 汽车尾气催化净化器上所用的是以 Pt, Pd 和 Rh 为活性成分的催化剂, 但贵金属资源有限, 价格昂贵^[1-3]。不含贵金属的 ABO_3 型钙钛矿复合氧化物催化剂, 由于结构稳定, 组成明确, 具有良好的氧化还原特性和耐高温性能, 一直受到人们的重视^[4-5]。同时, 纳米催化剂具有大比表面积和高表面活性, 因此, 结合纳米材料和 ABO_3 型钙钛矿复合氧化物催化剂的特性, 开发成本低廉、催化效果好的纳米钙钛矿催化剂引起人们广泛关注。韩巧凤^[6]等研究了纳米钙钛矿 LaMnO_3 催化剂的汽车尾气净化作用, 发现纳米晶活性组分的催化效率比溶液浸渍法制得的催化剂好; 卢艳^[7]等用溶胶凝胶法制备了纳米 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂, 结果表明该催化剂具有很好的催化氧化活性。但是, 纳米复合氧化物催化剂仍然存在着制备成本较高、易烧结等缺点^[8]。本文在前人研究的基础上, 采用制备成本低、性能良好的纳米纤维状 γ - Al_2O_3 为载体, 以制备路线简单的浸渍法制取了 La-Ce-Cu-Mn 系钙钛矿型纳米催化剂, 并考察了催化剂

的结构、分散性能以及在汽车尾气净化中对 CO, C_3H_8 的氧化性能, 为进一步拓展纳米纤维状 γ - Al_2O_3 的应用, 开发经济实用的汽车尾气净化催化剂奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂

纳米纤维状 γ - Al_2O_3 , 自制, 具体制备方法及性能参照文献[9]。硝酸铜、硝酸锰, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司。硝酸铈, 分析纯, 山东淄博兆亿实业有限公司。硝酸镧, 天津市津科精细化工研究所。

1.2 催化剂制备

将等体积的纳米纤维状 γ - Al_2O_3 粉体, 浸渍在阳离子摩尔比为 $n(\text{La}) : n(\text{Ce}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Mn}) = x : (1-x) : 0.4 : 0.6$ 的混合溶液中, 然后用超声波分散 0.5 h, 形成乳状液后在 100 °C 下干燥 3 h, 最后在 800 °C 高温下焙烧 2 h, 制得一系列不同活性组分质量分数的催化剂样品。样品组成 (实验值) 见表 1。

表 1 样品组成

Table 1 Composition of the samples

样品编号	Cat2	Cbt1	Cbt2	Cbt3	Cct2	Cdt2
La 的物质的量 $n(\text{La})/\text{mol}$	0.2	0.4	0.4	0.4	0.6	0.8
活性组分质量分数/ %	15.04	9.1	15.04	16.67	15.04	15.04

收稿日期: 2005-01-19

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA302605)

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lyj0409@163.com

1.3 催化剂表征

采用日本 Rigaku 公司 D/max2500VB2 + / PC 型 X 射线衍射仪测定试样的晶相结构, 以确定 ABO_3 的形成。Cu K α 射线, 电压 40 kV, 电流 200 mA; 采用日本 HITACHI 公司 H-800 型电子显微镜观察颗粒形貌、粒径大小以及活性组分在载体上的分散情况; 采用美国 MICROMERITICS 公司的 AS-AP2010M 比表面分析仪测试催化剂的比表面积 (BET) 和孔结构参数, 用液氮法测量吸附量。

1.4 活性评价

反应装置如图 1 所示。采用常压微反活性评价装置, 以内径为 6 mm 的石英玻璃管为反应器, 采用程序升温装置以检测催化剂对 CO 和 C_3H_8 的氧化

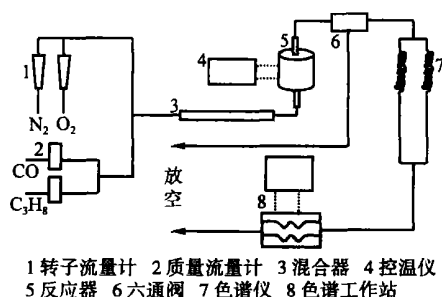


图 1 催化活性实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of catalytic activity measurement

活性。将 1 mL 催化剂样品装入反应器内, 通入氢气使催化剂分别在 400 和 500 下活化 1~2 h, 然后在氮气保护下降温到 80, 随后通入反应气。反应气组成 (摩尔分数) 为 CO 为 7%, C_3H_8 为 2%, O_2 为 12.5%, N_2 为平衡气。反应气空速为 $12\,000\text{ h}^{-1}$ 。反应后的气体组成用 GC4000A 气相色谱仪热导池检测器在线分析检测。催化剂活性用 CO, C_3H_8 的转化率 X 表示, $X = ((c_0 - c_1)/c_0) \times 100\%$ (c_0, c_1 : 反应前后反应物的浓度)。

2 结果与讨论

2.1 ABO_3 物相的确定

图 2 为不同 x 样品的 XRD 谱图。由图 2 可以看出, $x = 0.4\text{ mol}$ (Cbt2) 时, 催化剂 XRD 谱图中出现了完整的 ABO_3 的特征衍射峰 (图中标 * 的峰), 说明此条件下制得了较为纯净的钙钛矿结构的催化剂, 另外活性氧化铝的特征峰明显减弱, 说明活性组分已经负载在载体上, 覆盖的也比较完全; $x = 0.6\text{ mol}$ (Cct2) 及 0.2 mol (Cat2) 有 Cu_4O_3 衍射峰出现, 并伴有 Mn_2O_3 的衍射峰; $x = 0.8\text{ mol}$ (Cdt2) 时无 Mn_2O_3 的衍射峰, Cu_4O_3 的衍射峰强度也较弱。说明当 $x = 0.4\text{ mol}$ 时, 能够制备出具有较纯净 ABO_3 结构的催化剂。对于 Cbt2 的 ABO_3 特征衍射峰, 根据 Scherrer 公式^[10] 计算可得其平均晶粒粒径约为 15 nm。

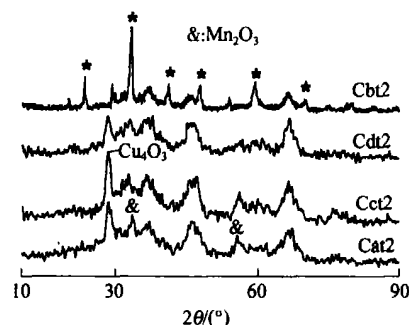


图 2 试样的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the samples

2.2 TEM 结果分析

图 3 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和试样的电镜照片 (TEM)。从图 3 可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为纤维网状, Cbt1、Cbt2 样品的活性组分比较均匀地分散在纳米纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的网状结构上, 形貌大致为球形, 粒径约为 15

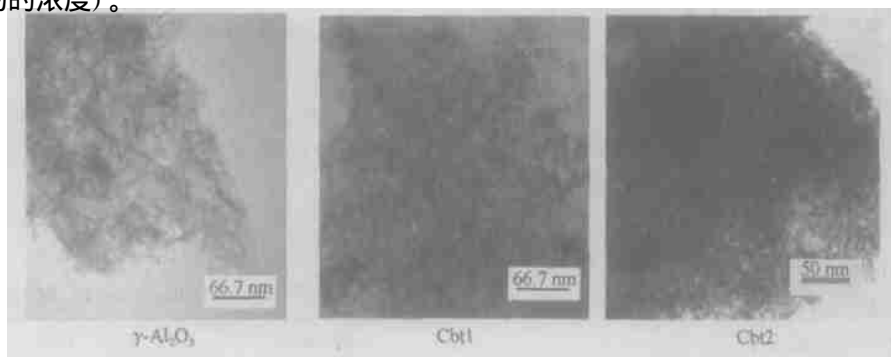


图 3 试样的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of the samples

nm,说明所制备的催化剂为纳米级;对于负载量较小的样品 Cbt1,可以看到裸露的纳米 γ - Al_2O_3 纤维网状。

2.3 比表面(BET)结果分析

催化剂的表面积中绝大部分为内表面积,且催化活性中心一般分布在内表面上^[11]。因此,研究孔结构对催化反应的影响具有重要意义,不同的制备方法和条件所制的催化剂的孔结构有所不同。图4为质量不同的样品孔径分布曲线图。对于 Cbt1,样品孔径比较集中地分布在 5 nm 左右,说明活性组分在载体上高度分散,比表面积可达到 $185 \text{ m}^2/\text{g}$,但是质量较小,未能完全覆盖载体,活性较小;对于 Cbt2,样品孔径主要分布在 4.7 和 8 nm 附近,说明

活性组分完全覆盖载体,分散的比较均匀,但没有 Cbt1 分散的均匀,比表面积为 $131 \text{ m}^2/\text{g}$;对于 Cbt3,孔径分布出现了四个高峰:2.5,4,9.3 和 45 nm,其中孔径在 4 nm 附近的微孔所占体积最大,由此可以推测催化剂活性组分在载体上主要还是单层分布,有少部分为多层叠加分布,可能还有部分载体上没有活性组分,所以质量较大时不能使活性组分均匀分散在载体表面,比表面积下降为 $119 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此可以得出结论,质量越小分散性越好,比面积也越大。作为载体的纳米纤维状 γ - Al_2O_3 是非孔固体,而且它所堆积形成的孔在 15 nm 左右^[9],所以这些孔是由催化剂负载在载体表面上形成的。

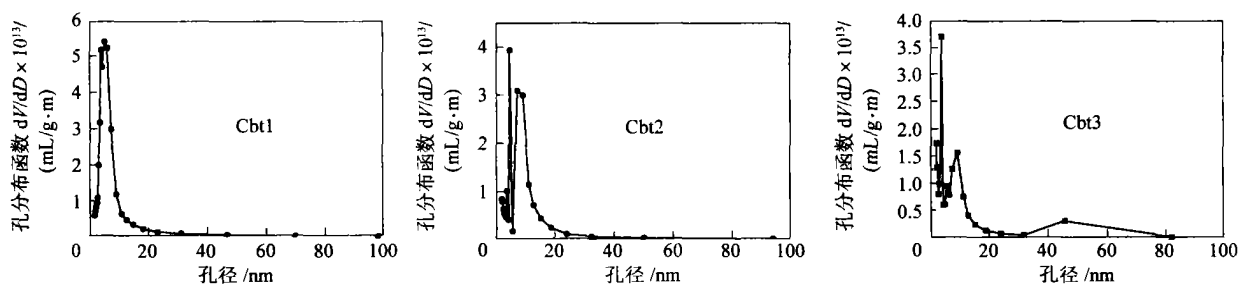


图 4 试样的孔分布曲线

Fig. 4 Pore diameter distribution plots of the samples

2.4 活性测试结果分析

图5为不同 x 值催化剂样品对 CO 、 C_3H_8 的转化率曲线图。从图5可以看出,对于 CO ,催化剂均能使其最终转化率达到 99% 以上,但低温活性有所差异。当 x 为 0.2 (Cat2), 0.4 mol (Cbt2) 时, CO 的起燃温度 T_{50} (转化率为 50% 所对应的温度) 与完全转化温度 T_{99} (转化率 99%) 均差别不大,分别为 164, 161, 300 (两条曲线重合); 当 x 为 0.6 (Cct2), 0.8 mol (Cdt2) 时, CO 的 T_{50} 增幅较大,分别

为 194, 240, 但是 T_{99} 差别较大, Cct2 的 T_{99} 为 270, 而 Cdt2 的 T_{99} 则升高到了 315。对于 C_3H_8 , x 不同,起燃温度和最终转化率的差别较为明显。其中,当 $x = 0.4 \text{ mol}$ 时, T_{50} 和 T_{99} 最低,分别为 186, 410, 最终转化率也最高,为 99%; 当 $x = 0.2 \text{ mol}$ 时,催化剂活性略有下降, T_{50} 升高了 34, 最终转化率也下降为 96%; 当 $x = 0.6, 0.8 \text{ mol}$ 时,催化剂活性大大降低, T_{50} 升高了将近一倍,最终转化率也下降到最低 78.7%。这是因为, La 在以

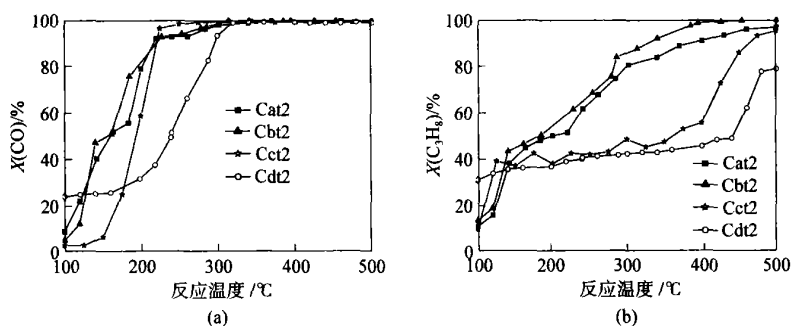


图 5 不同 x 值时转化率随温度的变化曲线

Fig. 5 Dependence of conversion on temperature at different x values

Al_2O_3 为载体的催化剂中主要起稳定载体晶型结构和阻止体积收缩的作用,而 Ce 主要是储氧及使得金属分散均匀的作用。因为氧化铈在高温下具有强烈的分散作用,可以阻止 Cu 和 Mn 的集聚,使催化剂发挥最大的催化活性,由于 Cu 和 Mn 的集聚不利于催化剂活性的发挥,但是添加 Ce 也有降低抗热性能和低温活性的缺点。由图 2 可知, x 为 0.4 mol 时,催化剂结构为较纯净的 ABO_3 钙钛矿结构,此时活性最好, Cu, Mn 的分散达到最佳; x 为 0.2, 0.6 mol 时,催化剂 XRD 谱图较为相似,但活性差别很大,这是因为随着 Ce 含量的降低, Cu 和 Mn 的分散程度降低,活性随之降低;当 $x = 0.8$ mol 时, XRD 谱图上没有出现 Mn 氧化物的特征衍射峰, Cu, Mn 的分散程度最差,活性也最低。因此从活性方面考虑 x 的最佳值为 0.4 mol。

活性组分负载量对反应物的转化率影响也是比较明显的。由图 6 可以看出, Cbt1 没有 Cbt2 的活

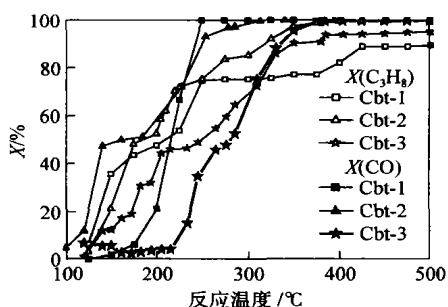


图 6 不同活性组分质量分数催化剂转化率随温度变化曲线

Fig. 6 Dependence of conversion on temperature at different active component loadings

性高,但相差不大,结合前面的 TEM 和 BET 结果可知,当负载量较小时,活性组分虽不能完全覆盖载体表面,但活性组分在载体上高度分散,比面积较大,因此活性降低不大;当负载量太大时,由于载体为非孔固体,活性组分多层负载在载体表面上,比面积大幅下降,活性也随之下降低,这在 CO 的反应上表现的比较明显。因此,比面积对催化剂的活性影响是比较显著的,最佳活性质量分数为 15.04 %。

3 结论

(1) 采用工艺路线简单的浸渍法能够制备出纳米级催化剂,活性组分比较均匀地分散在纳米纤维

状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的网状结构上,粒径约在 10 ~ 20 nm 之间,比表面积可以达到 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上;

(2) x 为 0.4 mol 时的催化剂结构为较纯净的 ABO_3 型钙钛矿结构;当 x 为 0.2 和 0.6, 0.8 mol 时,催化剂结构为无定型结构, XRD 谱图上只出现了 Cu 和 Mn 氧化物的特征峰,此时的催化剂活性也比较低;

(3) 活性组分质量分数越小,在载体上分散的越均匀,但当质量分数较小时,催化剂活性中心也比较少。当活性质量分数为 15.04 %, x 为 0.4 mol 时,催化剂活性最好,对 CO, C_3H_8 的起燃温度分别为 161, 186 °C, 最终转化率均能达到 99 % 以上。对于催化剂的其它性能如抗毒性及寿命有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Anna Holmgren, Bengt Andersson. Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂ catalysts[J]. J Catal, 1998, 178:14
- [2] Granger P, Lecomte J J, Dathy C. Kinetics of the CO + NO reduction over rhodium and platinum-rhodium on alumina[J]. J Catal, 1998, 175:194
- [3] Rogemond E, Essayem N, Frety R. Characterization of model three-way catalysts[J]. J Catal, 1999, 186:414
- [4] 冯长根, 张江山, 王亚军. 钙钛矿型复合氧化物用于汽车尾气催化净化的研究进展(二)[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(4):56 - 59
- [5] 梁珍成, 秦永宁, 乔冠东, 等. La-Ce-Mn 系钙钛矿型催化剂性能研究[J]. 化学物理学报, 1997, 10(1):60 - 67
- [6] 韩巧凤, 魏国宝, 汪信. 纳米钙钛矿型 LaMnO₃ 的制备与汽车尾气处理[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(4):148 - 150
- [7] 卢艳, 匡洞庭, 刘立新. 纳米钙钛矿负载型催化剂 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Mn_{0.2}O₃/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备与评价[J]. 大庆石油学院学报, 2003, 27(1):29 - 31
- [8] 李海霞, 李大光, 李铁虎. 纳米复合氧化物催化剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2004, 36(4):1 - 4
- [9] 张立岩, 张鹏远, 陈建峰. 纳米纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的制备与表征[J]. 石油化工, 2004, 33(3):240 - 243
- [10] 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2003, 248 - 253
- [11] 向德辉, 翁玉攀, 张钰, 等. 固体催化剂[M]. 北京:化学工业出版社, 1983, 111 - 116

(下转第 35 页)

Preparation , morphology , rheology and properties of thermoplastic polyurethane/ low melt point polyester blends used as moisture vapor permeable films

LUO Xin¹ WANG Xin-feng² WANG Xiao-dong²

(1. Film Division , R & D Center , China Textile Academy , Beijing 100025 ; 2. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : Blends of Estane thermoplastic polyurethane (TPU) and low melt point polyester were prepared via melt blending and the blend films were prepared via blow molding. The morphology , thermal properties and rheology of the blends , and the properties as moisture vapor permeable films were studied. Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transformed infrared (FTIR) investigation indicated that the hard segments of the TPU was compatible with the low melt point polyester. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs exhibited a particle-dispersed type of the morphology , in which the low melt point polyester was finely dispersed as regular spherical particles in the TPU matrix when the content of the low melt point polyester was below 30 % . Evaluations on the properties of the blend films demonstrated that the incorporation of the low melt point polyester could enhance significantly the adhesive strength of the TPU film , but it deteriorated the moisture vapor permeability and the waterproofness. The blend films will still balance the comfort and the laminating processability as long as the content of the low melt point polyester is controlled to an appropriate level , i. e. below 20 % .

Key words : thermoplastic polyurethane ; low melt point polyester ; blend ; waterproof and moisture vapor permeable films (责任编辑 朱晓群)

(上接第 30 页)

Preparation of nano-catalyst of LaCeCuMn rare earth oxides on γ -Al₂O₃ and its catalytic activity

LI Yu-jing ZHANG Peng-yuan CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : A series of rare-earth oxides La_xCe_{1-x}CuMn/ γ -Al₂O₃ supported catalysts were prepared by impregnation methods. Taking CO and C₃H₈ oxidation as a probe reaction , the different x values and active component loadings on the catalyst for CO and C₃H₈ oxidation were investigated. The experimental results demonstrate that the catalysts ($x = 0.4$ and amount of active component = 15.04 %) have a lower light-off temperature , and the CO and C₃H₈ conversion is above 99 % . These catalysts were characterized by means of XRD , TEM and BET techniques to verify the species present in the catalysts. The results show that this catalyst has a high surface area , and the size of the active component is much smaller than nanoscale , and is highly dispersed on the nanofibrous γ -Al₂O₃.

Key words : perovskite catalyst ; nanoscale ; oxidation of CO and C₃H₈ (责任编辑 云志学)