

低浓度甲烷甲醇深度氧化 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂*

王伟 林国栋 张鸿斌 熊智涛

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 用柠檬酸溶胶-凝胶法制备钙钛矿型 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 氧化物, 并用 Ag 对其进行修饰, 制得 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 系列催化剂. 结果表明, 6% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂上甲烷或甲醇氧化转化 95% 时的反应温度 T_{95} 可低至 735K (对 CH₄) 或 421K (对 CH₃OH); 适量 Ag 的负载修饰并不改变催化剂基质氧化物 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 的纳米级钙钛矿型结构; Ag 的掺杂诱使催化剂中部分 Mn³⁺ 氧化为 Mn⁴⁺; Ag 组分与钙钛矿型氧化物基质 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 表面的相互作用促使该催化剂对甲烷或甲醇的完全氧化表现出高而稳定的催化活性.

关键词: Ag, Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, 钙钛矿型氧化物基催化剂, CH₄, CH₃OH, 催化完全氧化

学科代码: B030301

现代工业生产中排放的有机废气及汽车尾气对大气环境造成极大污染, 人们常采用催化燃烧的方法对这些气体在排入大气之前作完全氧化处理. 目前较为成熟的催化剂是负载型贵金属 (Pt, Rh, Pd 等) 催化剂. 它们具有活性高的优点, 但贵金属活性组分易于聚集和流失, 并由于价格昂贵, 使其应用受一定限制. 寻找非贵金属燃烧催化剂一直是环境催化研究领域的努力方向, 其中, 钙钛矿 (ABO₃) 型氧化物是较具应用前景的催化剂之一. 四十多年来, 这一领域的基础研究已取得长足进展^[1]. Arai 等^[2] 曾对甲烷在 LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 和部分取代的 La_{1-x}A_xMO₃ (M = Mn, Fe, Co; A = Sr, Ca, Ba, Ce; 0 ≤ x ≤ 0.4) 钙钛矿型氧化物催化剂上的催化燃烧作了研究, 并与 Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂作对比. 结果表明, 在甲烷转化率低于 80% 时, La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂的活性几乎与 Pt/γ-Al₂O₃ 的一样高. 文献^[3] 曾报导纳米级钙钛矿型氧化物催化剂对甲烷的完全氧化活性温度可低于 773K. 文献^[4-6] 报导负载型 Ag 催化剂对甲醇和 CO 的氧化有较高催化活性, 但所用载体多为 γ-Al₂O₃, 负载 Ag 组份容易聚集, 导致催化剂活性下降. 其它载体负载的 Ag 催化体系迄今鲜见报导. 本文以钙钛矿型氧化物 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 为基, 将其与 Ag 组份组合, 先由柠檬酸溶胶-凝胶法制备钙钛矿型纳米级 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 氧化物基质催化剂, 然后用 Ag 组份对其进行修饰, 制得负载型 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂; 以低浓度甲烷和甲醇的完全氧化作为探针反应, 考查这些催化剂的催化性能, 并与负载型贵金属催化剂 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pt/γ-Al₂O₃ 作比较; 利用 TEM, XRD, XPS, H₂-TPR, O₂-TPD 和 TG-DTA 等谱学方法对催化剂进行表征, 对深入了解钙钛矿型氧化物负载

1999-04-23 收到初稿, 1999-09-13 收到修改稿. 联系人: 张鸿斌. * 福建省自然科学基金资助项目 (9830001)

Ag 催化剂的作用本质及相应实用型催化剂的设计和研制有重要意义。

1 实验部分

La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 试样用柠檬酸为配体的溶胶-凝胶法制备^[7,8]。干凝胶在两种不同温度 873K 和 1173K 下焙烧 4h, 分别得到两种粉末试样, 记为 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 和 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173)。将上述二基质氧化物试样分别浸渍计算量的 AgNO₃ 溶液, 陈放 10h, 393K 烘干, 后令前一种浸渍样在空气中 773K 温度下焙烧 4h, 后一种浸渍样在空气中 973K 下焙烧 2h, 分别得到相应两种 Ag 修饰的催化剂试样, 记为 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 和 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173), 后经压片, 再破碎, 筛分出 70-100 目试样备用。

低浓度甲烷或甲醇催化氧化的活性评价在固定床常压连续流动反应器-气相色谱仪 (102GD 型) 组合装置上进行。每次试验催化剂用量为 300mg, 原料混合气组成分别为 CH₄/O₂/N₂=2/12/86(摩尔比) 和 CH₃OH/O₂/N₂=0.2/1.0/98.8(摩尔比), 相应空速(GHSV) 分别为 45000 h⁻¹ 和 58000 h⁻¹。甲烷氧化反应产物由气相色谱仪热导检测器(TCD) 作在线分析, 色谱柱担体为 TDX-601 碳分子筛, 柱长 2m; 甲醇氧化反应产物由氢焰检测器(FID) 作在线分析, 色谱柱担体为 GDX-103, 柱长 3m; 均以碳基物料归一化法定量。

TEM 观察在 JEOL JEM-100CX 型透射电子显微镜上进行。XRD 谱由 Rigaku D/Max-C 型 X 射线衍射仪测试, 以 Cu-Kα 为辐射源, 扫描速度为 8°·min⁻¹。XPS 谱由 VG ESCA-LAB MK-II 型光电子能谱仪作记录, 以污染碳 C(1s) 电子结合能 284.7eV 作为内标。BET 比表面积用氮吸附法由 Sorptomatic 1900 吸附仪测定。

表 1 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂上低浓度甲烷氧化活性评价结果

Table 1 Activity assay of oxidation of CH₄ at low concentration on the Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts *

Catalysts	T ₅₀ /K	T ₉₅ /K
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	765	813
2% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	683	743
4% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	685	735
6% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	680	745
8% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	693	750
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (1173)	863	973
1% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (1173)	793	875
2% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (1173)	778	853
4% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (1173)	793	863
6% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (1173)	803	898
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (1123)**	755	813
0.1% Pd/γ-Al ₂ O ₃	773	828
0.1% Pt/γ-Al ₂ O ₃	843	888

* Reaction condition: 0.1MPa, feed-gas composition CH₄/O₂/N₂=2/12/86(V/V), GHSV=45000h⁻¹. ** Quoted from Ref. [2], reaction condition: 0.1MPa, feed-gas composition CH₄/O₂/N₂=2/19/79(V/V), GHSV=50000h⁻¹

H₂-TPR 试验每次催化剂用量为 20mg。测试前先令催化剂在 673K 温度下经 Ar 气吹扫以净化其表面, 后降至室温直接用 N₂ 载低 H₂ 混合气(H₂/N₂=5/95, V/V) 作为原料气-载气进行程序升温还原, 升温速率为 10K·min⁻¹, 以 102GD 型气相色谱仪 TCD 跟踪记录 H₂ 组份的信号变化。O₂-TPD 测试在 Omnistar GSD 3000 MS 仪上进行, 催化剂用量为 20mg, 测试前将催化剂试样置于反应管中, 在纯 O₂ 气氛下升温至 773 K, 后降至室温, 经 He 气吹扫 3 h, 然后以 10K·min⁻¹ 速率进行程序升温脱附。催化剂及参比试样的热重-差热(TG-DTA) 分析在 STA 409EP 型仪器上进行。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对低浓度甲烷和甲醇深度氧化的催化活性

催化剂催化甲烷或甲醇深度氧化活性以甲烷或甲醇的转化率达 50% 和 95% 时所需

表 2 Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂上低浓度甲醇氧化活性评价结果

Table 2 Activity assay of oxidation of CH₃OH at low concentration on the Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts*

Catalysts	T ₅₀ /K	T ₉₅ /K
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	465	437
1% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	428	445
4% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	411	432
6% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	408	421
10% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ (873)	413	421
0.1% Pd/γ-Al ₂ O ₃	460	512
0.1% Pt/γ-Al ₂ O ₃	442	468

* Reaction condition: 0.1MPa, feed-gas composition CH₃OH/O₂/N₂ = 0.2/1.0/98.8(molar ratio), GHSV = 58000 h⁻¹

反应温度 T₅₀ 和 T₉₅ 来表示, 活性评价结果示于表 1 和表 2。由表 1 可见, 经 873K 焙烧制备的钙钛矿型氧化物 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂对低浓度甲烷的深度氧化显示出较高的催化活性, 并明显优于 1173K 焙烧制得具有相同金属元素组成的同类催化剂; 反应尾气中含碳氧化产物几乎为 CO₂, 其它可能的部分氧化产物, 如 CH₃OH, HCHO, CO 等的含量均在 GC 检测极限以下。Ag 对 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 基质催化剂的修饰明显地提高其对甲烷完全氧化的催化活性, 4% (质量分数, 下同), Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 的 T₉₅ 温度比 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 的下降约 78K; 2% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173) 的 T₉₅ 较 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173) 的下降约 120K。Ag 负载量高低对催化剂活性有显著影响; 在 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 上以 4% Ag 负载量的催化剂活性最高; 而在 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173) 上则以 2% Ag 的为佳。Ag 的修饰同样显著地提高了原基质氧化物 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 催化剂对甲醇深度氧化的催化活性, 以 6% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 体系为佳, 其 T₅₀ 和 T₉₅ 温度比未经 Ag 修饰的原基质体系分别下降 44K 和 29K; 氧化产物几乎为 CO₂, 可能的部分氧化产物 HCHO 和 CO 的含量均在 GC 检测极限以下。

2.2 催化剂的 TEM 和 XRD 观测

图 1a 和 1b 分别为 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 和 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173) 两试样的 TEM 显微图像。

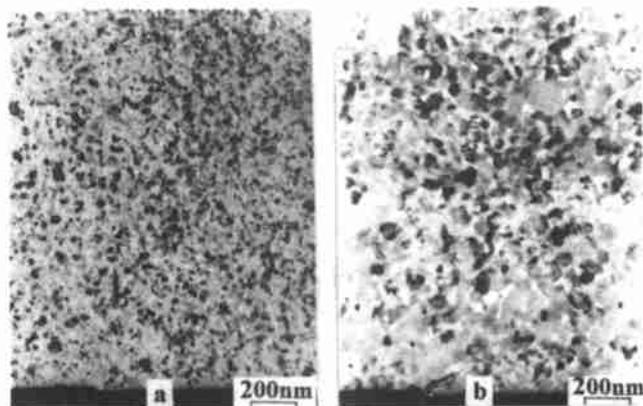


图 1 不同灼烧温度制备催化剂的 TEM 图像

Fig. 1 TEM images of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts prepared by calcination at different temperature a)873K; b) 1173K

从图中可见, 经 873K 焙烧的试样形成均匀的超细微粒, 粒径在 20-40nm 范围, 而经 1173K 焙烧的试样则形成粒径较大 (~100 nm) 的均匀颗粒。N₂-BET 比表面积测定结果表明, 经 873K 焙烧的基质氧化物试样比表面为 26.1 m²·g⁻¹, 是经 1173K 焙烧的相同金属元素组成试样(11.2

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 2.3 倍. 由此可以认为, 上节所述两种试样最佳 Ag 负载量之所以有别 (前者为 4%, 后者为 2%) 主要是由于比表面积大小明显不一所致. 文献[2]曾报导用柠檬酸作为配体用溶胶-凝胶法合成 LaFeO_3 纳米($\sim 20\text{nm}$)晶; 文献[9]曾报导用 Na_2CO_3 和 NaOH 的混合溶液作为沉淀剂, 经超临界干燥法合成纳米级 LaMnO_3 ($\sim 30\text{nm}$)及 Sr 掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\sim 25\text{nm}$)复合氧化物. 本文的实验结果则表明利用溶胶-凝胶法同样可以制得纳米级的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 微晶材料, 并以 873K 焙烧制得的试样为佳.

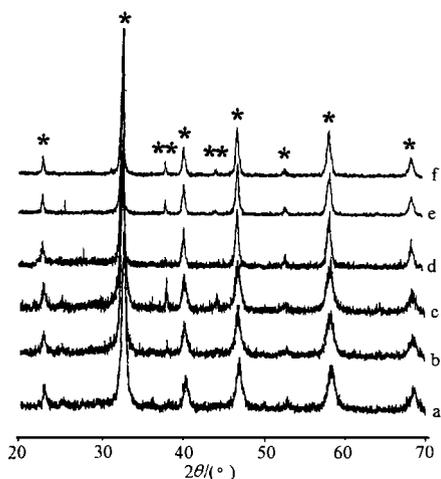


图 2 不同 Ag 负载量经不同灼烧温度制备催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the different catalysts

- a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (873);
- b) 4% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (873);
- c) 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (873);
- d) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (1173);
- e) 4% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (1173);
- f) 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (1173);

* peaks ascribed to the perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ -phase,

** peaks due to metallic Ag crystallite phase

图 2a 和 2d 分别示出上述两种 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 试样的 XRD 图. 它们均显示出钙钛矿型 (ABO_3) 结构的特征衍射峰, 表明两试样都具钙钛矿型的晶相结构. 前者属 ABO_3 型相的 XRD 特征峰 (标注* 号者) 峰形明显宽化, 表明其长程有序度较低; 后者相应特征峰峰形较尖削, 表明其 ABO_3 型相微晶粒度较大, 长程有序度较高; 这些与上述 TEM 观察结果一致.

图 2b, 2c, 2e 和 2f 示出四种 Ag 修饰试样的 XRD 谱, 它们基本上保持原钙钛矿型基质微晶相的主体特征. 此外, 在 2θ 等于 38.14° 和 44.34° 处还出现两个强度甚弱并随 Ag 负载量增加而稍微增强的衍射峰, 它们显然是金属 Ag 微晶相. 另一方面, 已知纯 Ag_2O 相的 XRD 特征峰位于 2θ 等于 32.8° 和 38.0° 处. 然而, 对于所观测的这些 Ag 修饰体系, 前一个峰即便存在也很可能被该处附近属钙钛矿型主体相的强峰所遮掩而无法辨认; 后一个峰则与金属 Ag 微晶相 $2\theta =$

38.14° 处的特征峰紧密相邻, 而在图 2b, 2c, 2e 和 2f 中该处谱峰总的强度原本就相当弱, 因此, 从这些 XRD 图找不到据以推断 (至少是) 微晶相形态的 Ag_2O 存在的证据.

2.3 催化剂表面 Mn, Ag 物种的 XPS 表征

催化剂表面 Mn, Ag 物种的 $\text{Mn}(2p_{3/2})$ 和 $\text{Ag}(3d_{5/2})$ XPS 分别示于图 3 和图 4. 两种元素相应电子的 XPS 结合能及文献参照值示于表 3. 图 3 中 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的 $\text{Mn}(2p)$ -XPS 峰位于 641.7eV 处, 与文献 [10, 11] 指认为 Mn_2O_3 的 $\text{Mn}^{3+}(2p_{3/2})$ 相一致, 表明在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂中 Mn 系以 +3 价存在. 当 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上负载 Ag 后, $\text{Mn}(2p)$ -XPS 出现双峰, 相应结合能分别为 641.4 和 642.1eV , 前者可归属于 $\text{Mn}^{3+}(2p_{3/2})$, 而后者与文献 [10, 11] 指认为 MnO_2 在 642.2eV 的特征峰基本一致, 可归属于 $\text{Mn}^{4+}(2p_{3/2})$. 如图 4 所示, 催化剂的 $\text{Ag}(3d)$ -XPS 主峰结合能实验值为 367.5eV , 并在 367.9eV 处有一个弱的肩峰, 当 Ag 负载量由 2% 增加至 6% 时, 367.9eV 处肩峰强度有所增加. 根据上文所述在 Ag 修饰体系观测到强度甚弱可归属

于金属 Ag 微晶 XRD 信号的结果, 并参考文献[10, 11] 对 $Ag^0(3d_{5/2})$ 结合能为 367. 9 eV 所作的指认, 本文观测到的 367. 9 eV 肩峰可归属于表面浓度甚低的金属 Ag 物种的 $Ag^0(3d_{5/2})$. 鉴于图 4 中 367. 5 eV 处强的 $Ag(3d)$ -XPS 主峰与文献[10, 11] 指认为纯 Ag_2O 的 $Ag^+(3d_{5/2})$ 相一致, 可以推断在 XPS 可测深度的表面层 Ag 物种的价态主要是 Ag^+ . 由于 Ag^+ 的离子半径 (0. 126nm) 与 La^{3+} (0. 106nm) 和 Sr^{2+} (0. 113nm) 的相近, 它可以部份取代占据 ABO_3 晶格(尤其是表面晶格) 中原系 La^{3+} 或 Sr^{2+} 占据的 A 位位置, 并借助于晶体场的作用, 使其被稳定在 + 1 价态. 与此同时, 作为对低价阳离子 Ag^+ 取代高价阳离子 La^{3+} 或 Sr^{2+} 的价态补偿, 既在 ABO_3 型晶格中产生一定数量的阴离子缺位, 也可能诱使处于 B- 位的部分 Mn^{3+} 离子氧化到 + 4 价态, 或两种可能性兼而有之. 于是, 在催化剂表层共存着两种价态的 Mn^{n+} 离子: Mn^{3+} 和 Mn^{4+} . 这从实验观察到的 $Mn(2p_{3/2})$ -XPS (图 3b) 出现分裂的双峰可获支持.

表 3 催化剂及相关体系中 Mn(2p)和 Ag(3d)的结合能

Table 3 Binding energies of Mn(2p) and Ag(3d) in the Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalyst and related systems(eV)

Sample	Mn ³⁺ (2p _{3/2})	Mn ⁴⁺ (2p _{3/2})	Ag ⁰ (3d _{5/2})	Ag ⁺ (3d _{5/2})
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	641. 7			
6% Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	641. 4	642. 1	367. 9	367. 5
MnO*	640. 9			
Mn ₂ O ₃ *	641. 7			
MnO ₂ *		642. 2		
Ag*			367. 9	
Ag ₂ O*				367. 5

* Data quoted from Ref. [10, 11]

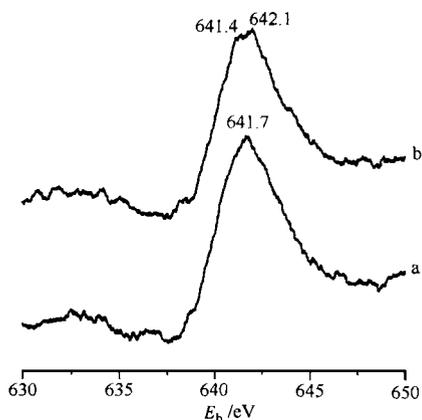


图 3 不含 Ag 与含 Ag 催化剂的 Mn(2p)-XPS 谱
Fig. 3 Mn(2p)-XPS spectra of the different catalysts

- a) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873);
b) 6% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873)

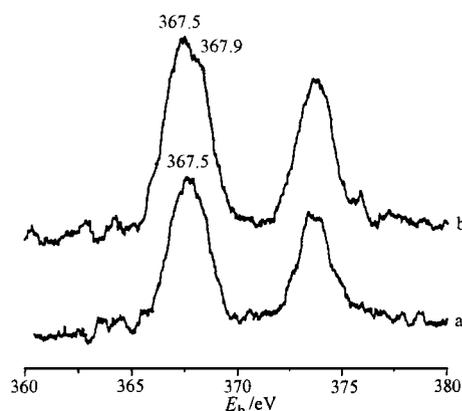


图 4 不同 Ag 负载量催化剂的 Ag(3d)-XPS 谱
Fig. 4 Ag(3d)-XPS spectra of the different catalysts

- a) 2% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873);
b) 6% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873)

2.4 催化剂的 H₂-TPR 研究

在 H₂-TPR 实验条件下, 催化剂中的 La³⁺ 和 Sr²⁺ 均为不可能被还原的组份, 故氧化态试样的 H₂-TPR 谱(示如图 5) 可反映试样中可还原 Mnⁿ⁺ 物种的数量及还原难易程度; 从另一意义上说, 这也间接反映体相及表面氧物种失去的难易程度。

由图 5a 可见, La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 的 H₂-TPR 谱出现三个氢还原峰, 其峰温分别约为 623、

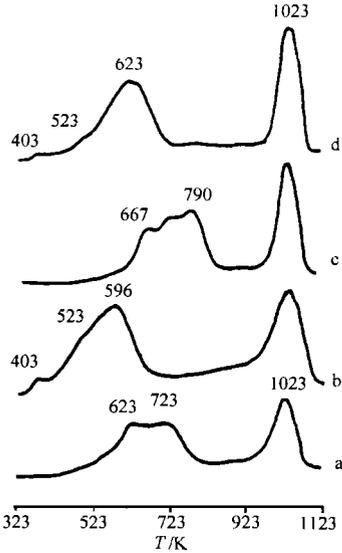


图 5 不同催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 5 H₂-TPR spectra of the different catalysts

- a) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873);
- b) 2% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873);
- c) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173);
- d) 2% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173)

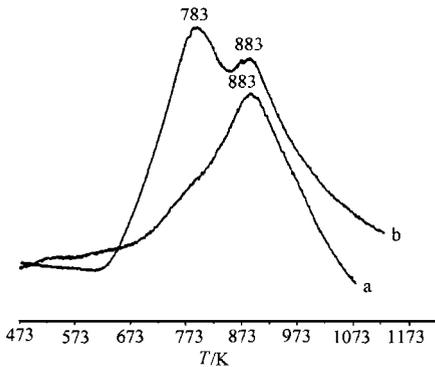


图 6 不同催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig. 6 O₂-TPD spectra of the different catalysts

- a) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873);
- b) 6% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873)

723 和 1023 K. 前二峰很可能对应于 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 中部分较高价态 Mnⁿ⁺ 物种(主要是配位不饱和的 Mn³⁺, 也不排除有少量 Mn⁴⁺) 还原至 Mn²⁺, 并产生相应数量氧阴离子缺位的还原中间态, 即, La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃+ x H₂ → La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-x}+ x H₂O; 所生成具有晶格氧阴离子缺位的中间态 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-x} 仍大体上保持钙钛矿型相结构. 1023K 附近的高温还原峰则对应于最终导致钙钛矿型相结构坍塌并生成分立的 La₂O₃, SrO 和 MnO 等氧化物的过程. 对于经 1173K 焙烧的试样 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(1173), 其 H₂-TPR 谱(图 5c) 的峰形变化趋势与图 5a 大体相似, 但低温还原峰向高温方向移动约 50K, 这可能是由于较高温度焙烧制备的试样晶粒粒度较大, 有序度较高, 其 Mnⁿ⁺ 物种的还原变得稍为困难所致.

当在 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 催化剂上负载 Ag 后, 与未负载 Ag 的相比, 导致这一掺杂钙钛矿型氧化物 2% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 最终坍塌的高温还原峰的峰形和峰温位置无明显变化, 但低温还原峰的峰形和峰温位置则变化明显, 在 403K 处出现的小峰可归属于负载 Ag₂O 组份的还原, Ag₂O + H₂ → 2Ag + H₂O; 523K 处的肩峰可能源于 Mn⁴⁺ 物种还原至 Mn³⁺, 596K 处的低温还原峰系对应于部分 Mn³⁺ 物种还原至 Mn²⁺. 由图 5b 和 5d 所示 H₂-TPR 谱的比较可以看出, Ag 的负载并在表面层的掺杂使其邻近的 Mnⁿ⁺ 物种变得较容易还原; 从另一角度也意味着与其相邻接的氧物种较容易失去.

2.5 催化剂的 O₂-TPD 表征

图 6 示出两种试样上 O₂ 吸附的 TPD 谱. 在未经 Ag 修饰的基质试样 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 上, 吸附氧物种的 TPD 谱(图 6a) 呈现一个强而略显不对称的 O₂ 脱附峰: 从 673 K 附近始有可检测量的氧物种脱附, 主峰峰温位于 883 K, 并在 783K 附近似还包含一不甚突出的肩峰. 在 Ag 修饰的试样 6% Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 上, 相应的 TPD 谱(图 6b) 出现两个强的氧脱附峰, 峰温分别为 783 和 883 K. 后者与未经 Ag 修饰的原基质试样 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(873) 上 O₂-TPD 主峰的峰形和峰温位置大

体相同,它们很可能源于同一类氧物种的脱附.前者则显然与低价金属离子 Ag^+ 在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上掺杂有关.已知纯 Ag_2O 在高于 573K 的温度下就能分解为金属 Ag 和 O_2 .TG-DTA 结果表明,纯 Ag_2O 的失重峰出现在 623~ 753K,并伴随出现一吸热峰;而经 773K 热处理过的 Ag_2O 试样在从室温至 1073K 升温过程中,无观测到任何失重峰.上述 XPS 结果则已表明,在经 773K 焙烧制备的 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 表面仍保留着一类不能热分解为金属 Ag 和 O_2 的 Ag_2O 物种.于是我们认为,在 783K 处强的 O_2 -TPD 峰系源于另一类弱吸附氧物种的脱附,而非 Ag_2O 组份的热分解峰.这一类氧物种或吸附在 Ag^+ 掺杂(A 位部分取代)而诱生的阴离子缺位上,或直接吸附在表面 Ag^+ 离子上,吸附量较大,脱附温度较低温吸-脱附性能的氧物种.这意味着在反应条件下可参与反应的表面吸附氧以及非化学计量氧数量增多.这种变化趋势与两种试样对甲烷或甲醇完全氧化催化活性的变化趋势相一致,即 Ag 修饰的体系催化甲烷或甲醇完全氧化的低温活性比不经 Ag 修饰的体系高得多.

3 结 论

1) 本文制备的 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂对低浓度甲烷和甲醇的低温完全氧化均具高的催化活性;在本实验条件下相应的 T 95 温度分别可低至 735K (对 CH_4) 和 421K (对 CH_3OH).

2) 适量 Ag 的负载修饰并不改变催化剂基质氧化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的纳米级钙钛矿型结构;Ag 组分与具纳米级钙钛矿型结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 表面的相互作用一方面有利于提高 Ag 组分的分散度及分散负载稳定程度,另一方面可诱使催化剂中部分 Mn^{3+} 物种氧化为 Mn^{4+} ,既增加可还原 Mn^{n+} 物种的数量并降低其还原所需温度,同时也明显地提高催化剂对 O_2 的低温吸-脱附能力.

3) Ag 修饰催化剂高的催化甲烷和甲醇完全氧化活性与 Ag 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的掺杂修饰,使相应催化剂在较低温度下的氧还性能及其对氧的吸附活化能力明显提高,密切相关.

参 考 文 献

- 1 Tejuca L G, Fierro J L G, Tascon J M D. *Adv. Catal.*, **1989**, **36**: 237
- 2 Arai H, Yamada T, Eguchi K, Seiyama T. *Appl. Catal.*, **1986**, **26**: 265
- 3 Zhong Ziyi, Chen Ligang, Yan Qijie, Fu Xiancai. *Chin. Sci. Bull.*, **1995**, **40**: 1279 [钟子宜, 陈立刚, 颜其洁, 傅献彩. 科学通报. (*Kexue Tongbao*) **1995**, **40**: 1279]
- 4 McCabe R W, Mitchell P J. *Appl. Catal.*, **1986**, **27**: 83; *J. Catal.*, **1987**, **103**: 419; *Appl. Catal.*, **1988**, **44**: 73
- 5 Plummer H K, Watkins Jr. W L H, Gandhi H S. *Appl. Catal.*, **1987**, **29**: 261
- 6 Song K S, Kang S K, Kim S D. *Catal. Lett.*, **1997**, **49**: 65
- 7 Wang Wei, Zhang Hongbin, Lin Guodong. Proc. 9th CN CC, Eds. Duan Qiwei, et al., Beijing: Haichao Press, 1998, 332p [王伟, 张鸿斌, 林国栋. 第九届全国催化会议论文集, 段启伟等编, 北京: 海潮出版社, 1998, 332p]
- 8 Wang Wei, Lin Guodong, Zhang Hongbin. *J. Xiamen University(Nat. Sci.)*, **1999**, **38**: 61 [王伟, 林国栋, 张鸿斌. 厦门大学学报(自然科学版) *Xiamen Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)*, **1999**, **38**: 61]
- 9 Liu Yuan, Qin Yongning, Han Sen. *J. Catalysis*, **1998**, **19**: 172 [刘源, 秦永宁, 韩森. 催化学报(*Cuihua Xuebao*), **1998**, **19**: 172]
- 10 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. (Eds.). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 74p and 112p
- 11 Hammond J S, Gaarenstroon S W, Winograd N. *Anal. Chem.* **1983**, **47**: 2193

Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Catalysts for Deep Oxidation of CH₄ and CH₃OH at Low Concentrations*

Wang Wei Lin Guodong Zhang Hongbin Xiong Zhitao

(Department of Chemistry & State Key Lab of Phys.Chem.f or the Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Ag-modified La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts were prepared and their catalytic performance for deep oxidation of CH₄ and CH₃OH at low concentrations were investigated. The results showed that the La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ host catalyst with the perovskite-type nanocrystallite structure displayed considerably high catalytic activity for deep oxidation of CH₄ and CH₃OH at low concentrations. Ag-modification to the La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ host catalyst resulted in significant enhancement of the catalyst activity, making the T^{95} (the reaction temperature needed for conversion of 95% of CH₄ or CH₃OH) lowered down to 735K (for CH₄) and 421K (for CH₃OH) from 813 and 465 K over the Ag-free system under the reaction conditions: 0.1MPa, CH₄/O₂/N₂= 2/12/86(molar ratio), GHSV= 45000 h⁻¹ and CH₃OH/O₂/N₂= 0.2/1.0/98.8 (molar ratio), GHSV = 58000 h⁻¹, respectively. The carbon-containing product was almost CO₂ and the contents of HCHO and CO in the reaction-exit gas were both under GC-detectable limit in both cases.

The results of spectroscopic characterization indicated that modification by proper amount of Ag-dopant did not change the perovskite structure of the La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ host catalyst as a whole. Interaction of Ag-dopant with the surface of the host catalyst, La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, was in favor of high dispersion of the Ag component at the catalyst surface and led to the oxidation of part of the Mn³⁺ species to Mn⁴⁺, resulting in an increase of amounts of the reducible Mnⁿ⁺ species and a decrease of their reduction temperature. On the other hand, this interaction led also to enhancement of adsorption ability of the catalyst toward O₂ at relatively low temperature. High activity of the Ag-modified La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalyst for CH₄ and CH₃OH complete oxidation was closely related to high redox-activity of the catalyst and its prominent adsorption-activation ability to O₂ at relatively low temperatures.

Keywords: Ag, Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, Perovskite oxide-based catalyst, CH₄, CH₃OH, Complete oxidation

Received 1999-04-23, revised 1999-09-13. Correspondent: Zhang Hongbin. * The Project Supported by NSFC