

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\lambda}$ 钙钛矿催化剂的涂覆 工艺及性能研究*

徐鲁华 赵宏生 李德兴 翁端**

清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

摘要 用微乳液法制备的稀土 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\lambda}$ 钙钛矿粉末作为催化活性材料, 采用催化剂浆液浸渍法、一步法、超声分散法、盐溶液浸渍法等将其负载到蜂窝陶瓷载体表面, 制成蜂窝状催化剂. 评价了几种样品对富氧条件下氮氧化物还原的催化性能, 并对表面形貌, 比表面和机械性能进行了分析. 结果表明用催化剂浆液浸渍法制得的样品比表面积大, 结合性能较好, 具有较高的催化活性, 是一种较好的涂覆方法.

关键词 稀土 催化剂 钙钛矿 涂层负载 氮氧化物

柴油机车有较好的动力性、燃油经济性和可靠性, 已经在很多场合作为工程车辆、公共交通工具、建筑车辆和运货车辆使用. 目前柴油车尾气污染问题中亟待解决的是氮氧化物气体(NO_x)和固体颗粒的排放^[1]. 由于柴油车采用的是稀薄燃烧技术, 尾气中含氧量过大, 处于氧化性环境, 不利于 NO_x 的催化还原^[2-4].

对于氮氧化物的治理问题, 我国许多研究者对稀土钙钛矿型复合氧化物进行了研究, 并获得了一定的成果. 从结果来看, 钙钛矿复合氧化物是一种很有发展前景的催化剂, 如果用其替代目前在汽车上广泛使用的贵金属催化剂, 对我国的稀土资源利用、减少贵金属消耗具有战略意义. 钙钛矿复合氧化物一般具有较好的高温稳定性, 但不容易获得比表面积较大的催化剂粉末. 实际催化剂制备时, 一般是先在堇青石蜂窝陶瓷表面负载一层比表面很大的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 再将这些催化剂活性成分负载到陶瓷载体表面^[5]. 本文在研究 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\lambda}$ 钙钛矿粉末催化剂性能的基础上^[6], 尝试选用了几种催化剂负载方法, 将微乳液法制备的纳米级稀土钙钛矿催化剂 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\lambda}$ 负载到陶瓷载体表面, 研究了不同负载工艺对样品催化活性、机械结合、表面形貌等性能的影响.

1 实验

1.1 催化剂制备方法

用微乳液 (microemulsion) 法制备粉末催化剂, 按反应物的体积比水溶液: 表面活性剂: 环己烷 = 4:9:22 来配制微乳液. 先取等质量的 $\text{O}\pi\text{-10}$ 和正己醇混和, 作为表面活性剂. 再将此表面活性剂与环己烷按体积比 9:22 混合搅拌, 制得有机相. 将 2 mol/L NaOH 和 1 mol/L Na_2CO_3 溶液等体积混合, 作为水溶液 A. 将浓度为 1 mol/L 的各种硝酸盐溶液按阳离子物质的量比 $n_{\text{La}}:n_{\text{Sr}}:n_{\text{Mn}}=0.7:0.3:1$ 混合, 作为水溶液 B. 然后将水溶液 A (或 B) 倒入有机相中, 充分搅拌, 得到透明、均一的微乳液 A (或 B). 将微乳液 A 缓慢倒入微乳液 B 中, 慢慢搅拌 10 min. 静置 12 h 后, 倒出下部絮状沉淀, 在 4℃, 15000 r/min 下离心 20 min. 所得沉淀分别用甲醇、去离子水和丙酮洗涤两遍后, 在 80℃ 下保温 2 h 去除易挥发的有机成分, 最后放入冷冻干燥机中干燥, 得到粉末催化剂母体.

1.2 催化剂负载方法

(1) 催化剂浆液浸渍法

取 10 g 催化剂粉末母体, 10 mL 铝溶胶,

2002-06-24 收稿, 2002-07-29 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50172029)

** 联系人, E-mail: duanweng@tsinghua.edu.cn

40 mL 去离子水混合. 球磨 14 h 获得均匀浆料, 将负载了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的堇青石载体浸入浆料中 15 s, 吹掉孔道中过量的浆料, 在 110℃ 烘干, 然后在 750℃ 煅烧 3 h 获得催化剂涂层.

(2) 盐溶液浸渍法

根据陶瓷载体的吸水率算得一个试样能够吸附的溶液体积, 取该体积配好的盐溶液(微乳液 B), 加到盛有负载了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的堇青石载体容器中, 溶液全部吸附后将试样反复倒置, 使吸附的溶液充分均匀分布在试样表面, 之后静置凉干, 在 110℃ 烘干, 在 750℃ 煅烧 3 h.

(3) 一步负载法

将用微乳液法制备的粉末催化剂母体分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料中球磨 14 h, 获得具有一定粘度的浆液, 将未负载 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的堇青石载体浸入浆料 15 s. 吹掉孔道中过量的浆料, 110℃ 烘干后在 750℃ 煅烧 3 h 获得催化剂涂层.

(4) 超声分散负载法

以无水乙醇为分散剂, 用超声波将钙钛矿纳米粉末在乙醇中分散开, 尽量减少团聚. 超声处理一段时间后, 将负载了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的堇青石载体浸入该浆料中, 充分浸渍后取出, 吹掉孔道中过量的浆料, 110℃ 烘干, 750℃ 煅烧 3 h.

1.3 催化剂活性评价与表征

在常压下对催化剂进行 NO_x 催化还原活性的评价, 使用的模拟配气的体积分数如下: $500 \times 10^{-6} \text{NO}_x$, $200 \times 10^{-6} \text{C}_3\text{H}_8$, 10% O_2 , 12% CO_2 , N_2 作为平衡气体, 空速 $\text{SV} = 35000 \text{h}^{-1}$. 用程序控温控制, 使催化床升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 采用日本岛津 NOA-7000 型 $\text{NO}_x\text{-O}_2$ 气体分析仪测量反应气流中 NO_x 浓度. 采用日立 S-450 型扫描电子显微镜在 20 kV 加速电压下对钙钛矿粉末进行表面形貌观察. 采用 CHEMBET-3000 型化学自动吸附仪测定比表面积, 测量时用氩气作载气, 氮气作吸附质. 用超声波震动方法检验催化剂涂层的结合性能.

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化活性评价

将不同方法负载的催化剂进行 NO_x 催化性能评价, 结果见图 1. 由图中可以看出, 随着温度升高, 所有催化剂的 NO_x 转化率的变化曲线均呈现一峰型, 在 300℃ 开始呈现催化活性, 在 400℃ 左

右达到最高, 随后开始下降, 500℃ 以后 NO_x 转化率接近于零. 其中用催化剂浆液浸渍法获得的样品催化活性最好, 在 380℃ 的氮氧化物转化率达到 47.3%, 此后依次是超声分散法、盐溶液法和一步法. 其中催化剂浆液浸渍法、超声分散法和一步法都是把已制备的催化剂沉淀粉末涂覆到载体表面, 获得样品最高转化率的温度都在 380℃ 左右, 而盐溶液法在载体表面浸渍的是复合硝酸盐溶液, 其最高转化率温度比其他方法高, 为 420℃. 前 3 种方法中的沉淀粉末为复合碳酸盐, 各元素的碳酸盐分解温度都在 400℃ 以上, 其中纯 SrCO_3 分解温度超过 1000℃, 但从粉末 X 光衍射分析结果看^[6,7], 750℃ 煅烧以后并没有发现 SrCO_3 , 热失重曲线显示主要失重过程在 500~700℃ 已经完成^[7], 可见复合碳酸盐的分解是一种协同的过程. 而 La, Sr, Mn 硝酸盐的分解温度相近, 都是 300℃ 左右. 因此在升温过程中, 碳酸盐分解与硝酸盐分解过程有所不同, 这可能对催化剂结构形成有所影响, 导致催化剂的最高转化率温度产生变化.

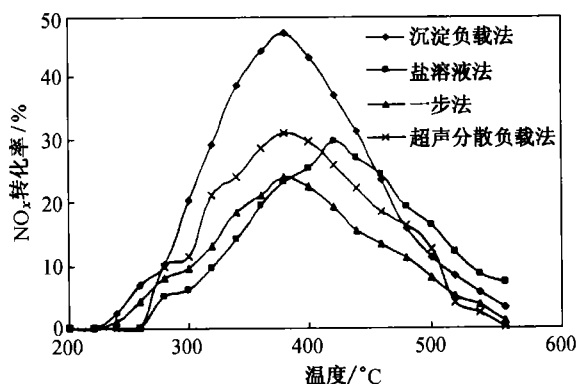


图 1 不同方法负载催化剂的 NO_x 转化率

2.2 SEM 表面形貌分析

为了研究造成不同负载催化剂性能差别的原因, 用扫描电子显微镜观察了催化剂的表面形貌, 结果如图 2 所示.

图 2(a) 是采用催化剂浆液浸渍法获得的催化剂涂层的形貌, 由图可以看出催化剂以颗粒形式均匀分布, 颗粒之间有大量微孔, 这种疏松的表面结构利于催化剂和气体充分接触, 提高催化活性. 图 2(b) 是盐溶液法获得的催化剂涂层形貌, 与催化剂浆液浸渍法相比, 盐溶液法涂层更加致密, 表面比较平整, 微孔极少, 与基体结合紧密, 使催化活性有所降低. 图 2(c) 是一步法获得的催化剂涂层

形貌, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒与催化剂颗粒在表面上夹杂在一起, 由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒具有多孔结构和较大的比表面, 这有利于气体在催化剂表层的扩散, 但这种方法获得的催化剂并不完全分布在表层, 表现为一种体分布方式, 使内层的催化剂难以与气体有效接触. 图 2(d) 是超声分散负载法获得的催化剂涂层, 催化剂颗粒在载体表面形成了一个均匀的分散表层, 这种表面形式最大程度提高了催化剂颗粒与气体接触的机会, 但由于这种方法催化剂负载量少, 催化效率并不高.

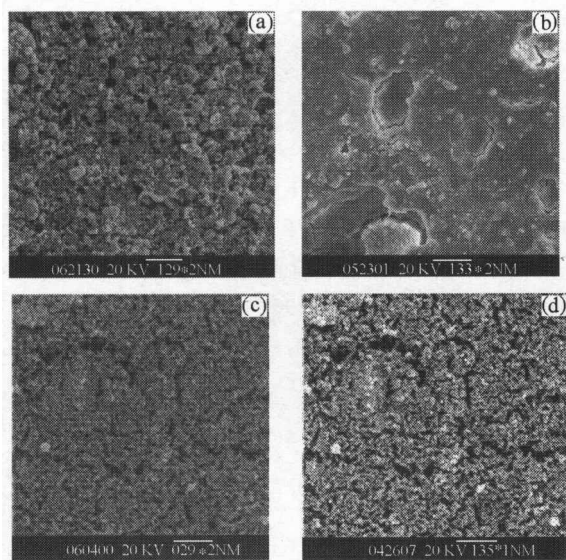


图 2 不同方法负载的催化剂表面形貌

(a) 沉淀负载法; (b) 盐溶液法;
(c) 一步法; (d) 超声分散负载法

2.3 BET 比表面测量结果与分析

将不同负载方法得到的载体催化剂用机械方法压碎, 测量比表面积, 结果如表 1 所示, 其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层比表面积是指没有负载催化剂时的比表面积, 负载了催化剂之后, 由于涂层厚度增加, 相对裸露面积减少, 此时比表面积有不同程度的下降. 试验指出, 不同的负载方法得到的催化剂比表面积差别很大, 4 种方法当中, 超声分散法负载的催化剂颗粒经过超声震动, 以分散方式沉积在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表层, 且负载量较少, 因此测得的比表面数值最大, 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的比表面接近. 用催化剂浆液浸渍法获得的催化剂比表面也较高, 为 $36.983 \text{ m}^2/\text{g}$, 由于用微乳液法制备的催化剂母体本身颗粒较小, 催化剂和氧化铝涂层在表面形成了多孔结构, 提供了足够的气体扩散通道, 因此这种

方法制备的样品比表面积大. 一步法制备的载体催化剂形成的也是一种颗粒多孔结构, 比表面积与催化剂浆液浸渍法相近. 盐溶液法制备的催化剂涂层与粉末沉淀法不同, 溶液浸渍到载体上之后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的大量微孔被复合硝酸盐液滴堵塞, 煅烧之后, 形成一层致密的催化剂涂层覆盖, 因而比表面下降较多.

表 1 不同方法负载催化剂的比表面

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层	沉淀负载法	盐溶液法	一步法	超声分散法	
比表面/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	43.754	36.983	17.768	34.360	41.530

2.4 机械结合性能对比

将负载催化剂放入装有乙醇的烧杯中, 用超声波震动 15 min, 定性观察样品从载体表面的脱落情况; 又通过称量样品在催化活性评价前后的质量, 检查在气流吹扫过程中的失重比率, 结果如表 2 所示. 可以看出, 盐溶液法获得的样品由于催化剂涂层致密, 机械结合性能较好, 经气流吹扫之后失重较小, 仅有 1% 左右. 其他 3 种方法中, 催化剂浆液浸渍法和一步法的结合性能稍差, 失重比率分别为 5% 和 7%. 超声分散负载法的结合性能最差, 失重比率也最高, 达到 30%. 后 3 种方法都是将催化剂粉末涂覆在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层表面, 总有一部分颗粒与基体或周围颗粒之间不能形成紧密的结合, 在较小的机械作用下即与载体分离.

表 2 不同负载方法的催化剂机械结合性能的比较

负载方法或成分	机械结合性能	失重比率/%
沉淀负载法	催化剂与氧化铝结合一般, 活性评价后有脱落	5
盐溶液法	盐溶液在氧化铝表面蒸发, 经烧结合合力最好	1
一步法	催化剂与氧化铝混合分布, 没有分层	7
超声分散负载法	催化剂与氧化铝结合力差, 易脱落	30

研究表明, 几种方法各具特点, 各有优势. 其中催化剂浆液浸渍法获得的催化剂涂层空隙多, 颗粒分散较好, 催化活性也最好; 盐溶液法获得的涂层机械结合性能比较理想, 涂层比较致密. 一步法将催化剂和氧化铝分散层一次制浆涂覆, 工艺较简单. 超声分散法负载的催化剂颗粒单分散性好, 但需要通过适当的方法来提高机械结合性能, 增加负

载量使催化活性提高。简言之，催化剂浆液浸渍法获得的样品催化活性最好，结合性能较高，比表面积也较大，对于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+x}$ 钙钛矿型催化剂是一种比较好的负载方法。

3 结论

(1) 用催化剂浆液浸渍法获得的样品催化活性最好，在 380°C 的氮氧化物转化率达到 47.3%，而后依次是超声分散法、盐溶液法和一步法。

(2) 催化剂浆液浸渍法获得的涂层中，催化剂以颗粒形式存在，颗粒之间有大量微孔，比表面积大，利于催化剂和气体充分接触，提高催化活性。

(3) 从结合性能来看，盐溶液法获得的样品机械结合性能较好，经气流吹扫之后失重比率也较小，但盐溶液法获得的涂层比表面下降较大，催化活性有所降低。沉淀负载法的结合性能稍差，部分催化剂颗粒容易受震动与载体分离。

致谢 本工作得到中国环境科学研究院周泽兴研究员、天津大学沈美庆副教授、中国科学院生态环境研究中心郝郑平研究员以及昆明贵金属研究所黄荣光研究员给予的帮助和支持，在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 朱 兵,等. 贫燃 NO_x 选择性催化还原技术及其研究进展. 化学世界, 1999, 6: 283
- 2 Heck R M, et al. Catalytic air pollution control. Commercial Technology, 1995, 6: 161
- 3 易红宏,等. 氮氧化物废气的治理技术. 环境科学动态, 1998, 4: 121
- 4 王乐夫,等. 贫燃条件下低碳烃催化还原 NO_x 研究进展. 天然气化工, 1998, 23: 46
- 5 李英实,等. 负载型汽车尾气催化剂简介. 环境科学进展. 1999, 7(3): 52
- 6 徐鲁华,等. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{3+x}$ 钙钛矿的制备及稀燃条件下氮氧化物的催化还原性能. 中国稀土学报, 2002, 20(4): 378
- 7 徐鲁华,等. 铈掺杂对 LaMnO_3 钙钛矿在稀燃条件下 NO 还原性能的影响. 中国稀土学报, 2002, 20(专辑): 35.



国家自然科学基金研究成果专著
《休假随机服务系统》田乃硕, 等 编著
北京大学出版社 定价: 24.00 元

休假随机服务系统是经典排队论的最新发展，在一系列高新技术领域有重要应用。本书系统地介绍了位相型分布理论，对国内外近 20 年来在休假排队领域的研究成果给出了统一的、严谨的论述，建立了以随机分解为核心的基本理论体系。书中大量的内容是作者近来的研究成果，反映了休假随机服务系统的研究概貌。全书共分 5 章，内容包括：位相型分布、M/G/1 型休假排队、GI/M/1 型休假排队、多服务台休假排队系统、休假排队在计算机通讯网络中的应用等。本书叙述深入浅出，说理清楚、论证严谨，注意系统性、先进性和实用性。

本书可供综合大学、高等理工大学随机运筹、应用概率等专业研究生、教师及研究人员阅读；也可供电讯、计算机、交通、管理等领域的工程技术人员参考。