

Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ 尖晶石型复合氧化物的制备、表征与催化性能

刘 坚 赵 震* 徐春明 王 虹 段爱军

(石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 用柠檬酸配位燃烧法合成了 Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ 系列尖晶石型复合氧化物催化剂, 使用 FTIR 和 XRD 方法对催化剂结构进行表征, 通过程序升温氧化反应(TPO)技术对这些催化剂在模拟柴油机尾气条件下进行同时消除 NO_x 和柴油碳黑反应的活性评价。结果表明, 掺杂 Li 或 Ti 后的 Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ 系列催化剂仍然保持了完整的尖晶石型复合氧化物结构, 这些催化剂对同时消除柴油机尾气中的碳黑颗粒和 NO_x 具有良好的催化性能, 其中 Li 或 Ti 的掺杂量为 $x=0.05$ 较佳, 结合碳黑燃烧与 NO_x 还原总的催化效果, Mn_{0.95}Li_{0.05}Co₂O₄ 具有最好的催化活性。

关键词: 尖晶石型复合氧化物; 催化剂; 碳黑; 同时消除; 氮氧化物(NO_x)

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1306-05

Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ Spinel-type Complex Oxides

LIU Jian ZHAO Zhen* XU Chun-Ming WANG Hong DUAN Ai-Jun

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract: The Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ spinel-type complex oxides were prepared by citric acid-ligand combustion method. The structures of these complex oxides were characterized by XRD and FTIR. Their catalytic performance for simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates were investigated by using temperature-programmed oxidation reactions. The results demonstrate that the Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ still retains intact spinel-type structure after Li or Ti are doped into MnCo₂O₄. The better substitution amount of Li or Ti x is equal to 0.05. Mn_{0.95}Li_{0.05}Co₂O₄ has the best catalytic performance for simultaneously catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates.

Key words: spinel-type complex oxide; catalyst; soot; simultaneous removal; nitrogen oxide(NO_x)

碳黑颗粒物和氮氧化物(NO_x)是柴油机尾气排放中最主要的两种污染物。过滤器和高活性催化剂的结合被认为是最有前途的柴油机尾气后处理技术之一^[1]。利用柴油机自身排放的 NO_x 和碳黑颗粒在富氧条件下发生氧化还原反应, 生成无害的 N₂ 和 CO₂ 将是一种非常重要和具有发展前途的柴油机尾气处理技术, 有很高的实用价值^[2]。尖晶石型复合氧化物(AB₂O₄)有稳定的结构和良好的高温性能, 其 A、B 位元素可被其他不同氧化态的元素取代, 造成

结构缺陷。上官文峰等已经对 Cu_{1-x}K_xFe₂O₄ 系列尖晶石型复合氧化物催化剂同时消除柴油机尾气中的碳黑颗粒和 NO_x 进行了很好的研究^[3,4]。本工作采用柠檬酸络合燃烧法合成了 Mn_{1-x}(Li,Ti)_xCo₂O₄ 系列尖晶石型复合氧化物催化剂, 使用 TPO 技术考察它们对同时消除碳黑与 NO_x 的催化性能, 并利用 X 射线衍射分析(XRD)和傅立叶红外光谱(FTIR)对催化剂进行表征, 探讨催化剂的内在结构与催化性能的相互关系。

收稿日期: 2005-02-22。收修改稿日期: 2005-06-08。

国家自然科学基金(No.20407353)及教育部支持留学归国人员科学研究及实验室建设重点基金。

*通讯联系人。E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn。

第一作者: 刘 坚, 男, 31 岁, 博士生, 工程师; 研究方向: 催化化学。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 4.473 8 g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7.275 8 g 和 LiNO_3 0.043 1 g 以及有机配位剂柠檬酸 7.89 g, 柠檬酸的量为金属离子物质的量之和。将它们溶于 30 mL 的三次蒸馏去离子水中混合均匀, 加热蒸干水分使其燃烧得到化学计量为 $\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ 的催化剂前驱体。将前驱体在马弗炉中, 700 °C 静止空气下煅烧 4 h 制得 $\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂。按照化学计量比称量, 也都遵从同样的制备步骤, 得到其它系列 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 尖晶石型复合氧化物催化剂。

1.2 催化剂的表征

XRD 使用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪对各样品进行 X 射线衍射分析, 实验条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 管压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描角度 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。FTIR 使用天美公司 FTS-3000 傅立叶红外光谱仪(美国 Digilab 公司), 扫描范围 $6\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $2\ \text{cm}^{-1}$, 催化剂样品被压成薄片, 催化剂与 KBr 的重量比为 1:100。

1.3 催化剂的活性评价

在程序升温仪控制的固定床石英管式反应器上进行催化剂的活性测试, 石英管内径 6 mm。碳黑颗粒为 Degussa 公司生产的 Printex U 商业模拟柴油

碳黑, 其主要颗粒尺寸为 25 nm, BET 比表面积 $100\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。活性测试的样品由催化剂与碳黑颗粒重量比按 10:1 混合而成, 每次活性测试取 100 mg 样品。反应气体由 5% 的 O_2 , $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO 和 He 平衡气组成, 气体流量为 $200\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。TPO 活性测试的温度范围为 $200\sim 600\ ^\circ\text{C}$, 升温速率 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应尾气由北京分析仪器厂生产的 SP-3420 气相色谱仪进行检测, TCD 热导池检测器和 FID 氢火焰离子检测器, 并附有甲烷转化器, 色谱柱采用 Porapak N 填充柱(分离 CO 和 CO_2)和 5A 分子筛填充柱(分离 O_2 、 N_2 、CO、NO), 甲烷转化器的操作温度为 380 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

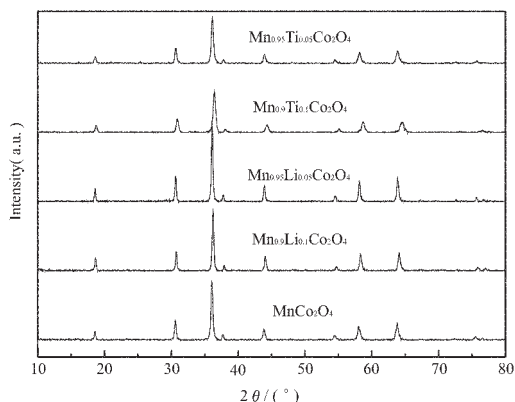
2.1.1 XRD 表征的结果

图 1 是本职工作制备的 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂 XRD 图。由图 1 可以看到 XRD 图上在 36.08° , 30.60° , 63.80° 出现了归属于尖晶石型晶相结构的特征衍射峰, 与 MnCo_2O_4 的标准 XRD 卡片比较, 没有杂相生成, 表明 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂都形成了完整的尖晶石结构^[56]。用宽化法根据谢乐公式 $D_{(hkl)} = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算各样品的平均晶粒大小。式中 $D_{(hkl)}$ 是引起该衍射晶面的法线方向上的晶粒尺寸(nm), λ 为辐射靶的波长(nm), θ 为掠射角, β 为衍射峰半高宽, 单位为弧度。由表 1 结果可知, 采用柠檬酸配位燃烧法合成的 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系列尖晶石型复合

表 1 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体的 XRD 参数

Table 1 XRD parameters of the $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ catalysts

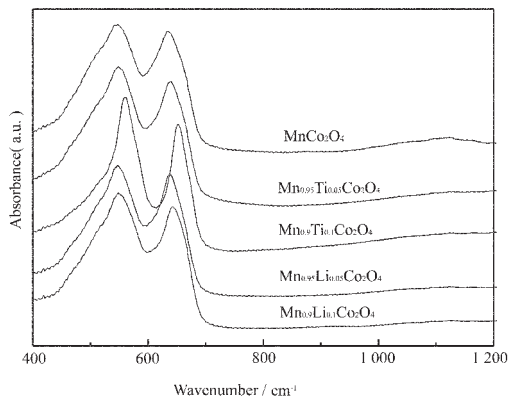
Catalyst	Crystal surface	I / II	$2\theta / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	β / rad	$\theta / (^\circ)$	Grain size / nm	$\langle\epsilon^2\rangle^{1/2} \times 10^{-3}$
MnCo_2O_4	311	100	36.08	0.3309	0.00578	18.04	24.99	3.54
	220	34	30.60	0.2862	0.00500	15.30	28.48	3.65
	440	29	63.80	0.3876	0.00676	31.90	23.89	2.17
$\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$	311	100	36.11	0.2377	0.00415	18.06	34.79	2.54
	220	31	30.65	0.2415	0.00421	15.33	33.76	3.06
	440	29	63.88	0.3147	0.00549	31.94	29.44	1.76
$\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$	311	100	36.23	0.2777	0.00485	18.12	29.79	2.96
	220	31	30.74	0.2385	0.00416	15.37	34.19	3.02
	440	29	64.11	0.3670	0.00641	32.06	25.28	2.04
$\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$	311	100	36.14	0.3652	0.00637	18.07	22.65	3.89
	220	34	30.67	0.3227	0.00563	15.34	25.26	4.09
	440	27	63.86	0.5033	0.00878	31.93	18.41	2.81
$\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$	311	100	36.45	0.4333	0.00756	18.23	19.10	4.58
	220	33	30.91	0.3880	0.00677	15.46	21.02	4.88
	440	24	64.18	0.6333	0.01105	32.09	14.65	3.52

图 1 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂的 X 射线衍射图Fig.1 XRD diffraction patterns of $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ catalysts

氧化物催化剂中,平均晶粒粒度为 15~35 nm。又由公式 $\beta=2(2\pi)^{1/2}<\varepsilon^2>^{1/2}\tan\theta$ 计算尖晶石晶体的晶格畸变率 $<\varepsilon^2>^{1/2}$,由表 1 的计算结果可知,用 Li 或 Ti 取代 Mn 后对 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系列尖晶石型复合氧化物晶体的结构产生了较大的影响。用低价的 Li^+ 取代 Mn^{2+} ,在取代量少时($x=0.05$)使晶格畸变率减小,随着取代量的进一步增加,晶格畸变率增大。而用高价的 Ti^{4+} 取代 Mn^{2+} ,即使少量的取代也使晶格畸变率增大。

2.1.2 红外光谱表征的结果

FTIR 光谱图给出了 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂的结构信息。由图 2 可以看出两个明显的吸收峰,对应的波数分别是 638 cm^{-1} 和 548 cm^{-1} 附近,与处在四面体间隙和八面体间隙的 M-O 键的振动频率一致,表明合成的样品具有尖晶石型结构化合物所应有的红外光谱特性^[7]。对于 MnCo_2O_4 催化剂而言,其结构应为反式尖晶石,虽然其化学式和常式一样,可以写作 AB_2O_4 ,但结构式却为 $[\text{B}^{3+}]_4[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]_4\text{O}_4$,其中一部分 Co^{3+} 处于尖晶石晶格的四面体间隙中,而另一部分

图 2 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂的红外光谱Fig.2 FTIR spectra of $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ catalysts

Co^{3+} 和 Mn^{2+} 则处于尖晶石晶格的八面体间隙中。在反式尖晶石 MnCo_2O_4 中存在很多缺陷结构,引入 Ti 或 Li 都可以取代八面体位置上的 Mn^{2+} 而形成组成可变的相。用低价的 Li^+ 取代 Mn^{2+} ,由于 Li-O(II)-Co 的键强小于 Mn-O(II)-Co 的,因此使红外光谱向低频移动;而用 Ti^{4+} 取代 Mn^{2+} ,由于 Ti^{4+} 的价态比 Mn^{2+} 高,半径比 Mn^{2+} 小,故 Ti-O(II)-Co 的键强大于 Mn-O(II)-Co 的,因此使红外光谱向高频移动。对于 $\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂,由于 Ti 的加入量较大,M-O 键的振动频率升高,其四面体间隙和八面体间隙的 M-O 键红外吸收波峰分别升高到 652 cm^{-1} 和 558 cm^{-1} 。

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 催化剂的活性评价方法

实验室研究碳黑的催化燃烧时,对于碳黑与催化剂的混合物,有两种制备方法:一种方法是紧密接触,这是为了研究在最佳条件下催化剂的内在本质活性;另一种方法是松散接触,这是接近于实际柴油车排气条件下的催化剂活性研究。催化剂在松散接触时的活性总是低于紧密接触时的活性,但是降低的程度随催化体系的不同而有很大的差别,选择合适的催化体系,能使催化剂在松散接触时的催化活性接近于在紧密接触时的催化活性^[8]。本工作研究在紧密和松散两种接触条件下 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂对同时消除柴油机尾气中的碳黑颗粒和 NO_x 的催化性能。采用碳黑颗粒的起燃温度(T_{ig})、 CO_2 生成曲线的峰值温度(T_{m})和整个 TPO 反应中 N_2 的生成量(V_{N_2})来评价催化反应的性能。 T_{ig} 是 CO_2 生成曲线最大斜率的切线与零浓度相交的温度点,其它参数的物理意义如下: C_{CO} 、 C_{CO_2} 和 C_{N_2} 分别指 CO 、 CO_2 和 N_2 的生成浓度, CO_2 的选择性 $S_{\text{CO}_2}=C_{\text{CO}_2}/(C_{\text{CO}}+C_{\text{CO}_2})$, V_{N_2} 是 TPO 反应中产生的总 N_2 量,通过积分整个 C_{N_2} 曲线而得。

2.2.2 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂对同时消除柴油机尾气中的碳黑和 NO_x 的催化性能

由表 2 可以看出, $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂对同时消除柴油机尾气中的碳黑颗粒和 NO_x 具有很好的效果。没有催化剂时碳黑颗粒的燃烧 T_{ig} 、 T_{m} 和 S_{CO_2} 分别为 $499\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $604\text{ }^\circ\text{C}$ 、55%,而且不能够还原 NO_x 。对比于没有催化剂时碳黑颗粒的燃烧结果,在碳黑与 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂松散接触条件下 T_{ig} 和 T_{m} 都降低了 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, S_{CO_2} 提高了 15 个百分点以上;而在紧密接触条件下 T_{ig} 和 T_{m} 都降低了 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 以

上, S_{CO_2} 则进一步再提高了 10 个百分点以上。更令人满意的结果是在 TPO 过程中还产生了大量的 N_2 , 这对于将柴油机尾气中的碳黑颗粒和 NO_x 一次净化为 CO_2 和 N_2 , 实现一步环保达标是非常有益的。由表 2 还可以看出, 对于碳黑的燃烧来说, MnCo_2O_4 掺杂 Li 后催化剂的活性提高, 而掺杂 Ti 后催化剂的活性则有所下降; 对于 NO_x 的还原来说, 无论掺杂 Li 或 Ti 后催化剂的活性都明显提高, 而掺杂 Li 比掺杂 Ti 后的活性增加幅度要大。这是由于添加 Li 或 Ti

后, 尖晶石中的缺陷增多, NO_x 和氧的吸附中心增加的结果。结合碳黑的催化燃烧与 NO_x 的还原, $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂的掺杂量为 $x=0.05$ 较佳, x 值超过 0.05 后催化剂的活性则稍有下降, 这可能与尖晶石中的缺陷容量有关, 过多 Li 或 Ti 的掺入超过了尖晶石中的缺陷容量限度, 反而减少了缺陷数量, 因而催化剂的活性反而下降。对于碳黑燃烧与 NO_x 还原活性最佳的 $\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂在紧密与松散两种接触条件下的 TPO 曲线如图 3(a)和(b)所示。

表 2 在紧密和松散接触条件下 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂对同时消除碳黑颗粒和 NO_x 的催化性能

Table 2 Catalytic performance for simultaneous removal of NO_x and soot particulates over $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ catalysts under tight or loose contact conditions between the catalyst and soot						
Catalyst	Blank	MnCo_2O_4	$\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$
Loose contact						
$T_{\text{ig}} / ^\circ\text{C}$	490	412	397	399	412	414
$T_{\text{m}} / ^\circ\text{C}$	604	499	496	497	504	507
$S_{\text{CO}_2} / \%$	55	85	72	71	85	85
$V_{\text{N}_2} / \text{mmol}$	—	2.29	3.24	3.15	2.78	2.75
Tight contact						
$T_{\text{ig}} / ^\circ\text{C}$		325	314	316	363	366
$T_{\text{m}} / ^\circ\text{C}$		406	399	401	430	431
$S_{\text{CO}_2} / \%$		95.7	96.4	96.3	96.2	96.0
$V_{\text{N}_2} / \text{mmol}$		3.34	5.48	5.29	5.07	5.05

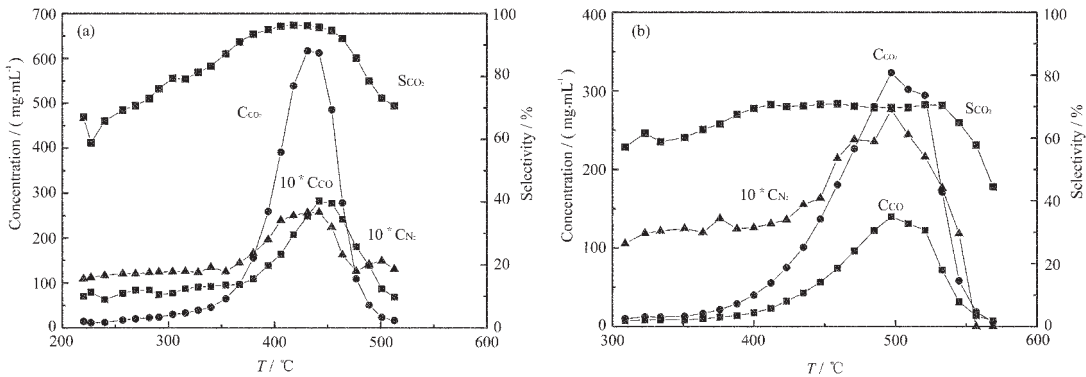


图 3 碳黑与 $\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂在松散接触和紧密接触时的 TPO 曲线

Fig.3 TPO profiles of $\text{Mn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ catalyst under tight or loose contact conditions between the catalyst and soot
(a) tight contact; (b) loose contact

3 结 论

(1) $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系列尖晶石型复合氧化物催化剂对同时消除柴油机尾气中的碳黑颗粒和 NO_x 具有很好的催化性能, 相对于碳黑的非催化燃烧, 其燃烧温度都降低了 100 $^\circ\text{C}$ 以上。

(2) 对于碳黑的燃烧来说, MnCo_2O_4 掺杂 Li 后催化剂的活性提高, 而掺杂 Ti 后催化剂的活性则有所下降; 对于 NO_x 的还原来说, 无论掺杂 Li 或 Ti, 催化剂的活性都明显提高, 而掺杂 Li 比掺杂 Ti 后的活性增加幅度要大。Li 或 Ti 在 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li,Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂中的取代量都为 $x=0.05$ 时较佳。

参考文献:

- [1] LIU Jian(刘 坚), ZHAO Zhen(赵 震), XU Chun-Ming(徐春明). *Cuihua Xuebao(Chin. J. Catal.)*, **2004**, **25**(8):673~680
- [2] WANG Hong(王 虹), ZHAO Zhen(赵 震), XU Chun-Ming(徐春明). *Huagong Jinzhan(Chem. Indus. and Engin. Progress)*, **2004**, **23**(7):723~726
- [3] LIU Guang-Hui(刘光辉), HUANG Zhen(黄 震), SHUANG GUAN Wen-Feng(上官文峰). *Kexue Tongbao(Chin. Sci. Bull.)*, **2002**, **47**(21):1620~1623
- [4] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. *Appl. Catal. B*, 1996, 8(2):217~227
- [5] LIU Bai-Jun(刘百军), PAN Xiu-lian(潘秀莲), SHENG Shi-Shan(盛世善) et al. *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal. (China))*, **1999**, **13**(6):429~434
- [6] Zhao Z, Yang X G, Wu Y. *Appl Catal B*:**1996**, **8**(3):281~297
- [7] ZHANG Ke-Li(张克立), YUAN Ji-Jing(袁继兵), ZHU Gao-Feng(朱高锋), et al. *Wuhan Daxue Xuebao(J. Wuhan Univ.)*, **1997**, **43**(4):428~432
- [8] Neeft J P.A, Michiel M, Jacob A. *Appl. Catal. B*, **1996**, **8**(1):57~78