

SO₂ 对 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 钙钛矿催化剂氧化碳烟的影响

乐向晖¹ 张 栖¹ 付名利¹ 黄碧纯¹ 梁 红² 叶代启^{*,1}

(¹ 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

(² 广州大学化学化工学院, 广州 510006)

摘要: 采用柠檬酸配位法制备 K、Cu 掺杂的 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 钙钛矿催化剂, 运用程序升温氧化(TPO)考察在不同浓度 SO₂ 气氛下 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂催化氧化模拟碳黑的性能, 并用 XRD、FTIR 和 XPS 等进行表征。结果表明, 催化剂在 0~0.1% 的 SO₂ 气氛中呈现出不同活性, $\varphi_{\text{SO}_2} \leq 0.05\%$ 的气氛可促进催化剂催化氧化碳黑的活性, 当 $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.03\%$ 时, 催化剂活性最高; 引入 $\varphi_{\text{SO}_2} \geq 0.06\%$ 时催化剂活性明显下降。XPS 说明表面活性氧的增加是低浓度的 SO₂ 促进催化活性的原因, 同时 XRD、FTIR 结果表明高浓度的 SO₂ 所产生的大量 SO₄²⁻ 是抑制催化剂活性的原因。

关键词: 二氧化硫; 钙钛矿催化剂; 碳烟氧化; 表面活性氧

中图分类号: O614.33⁺1; O614.113; O614.121; O614.7⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1170-07

Effect of SO₂ on Soot Oxidation over La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ Perovskites-type Catalyst

YUE Xiang-hui¹ ZHANG Xi¹ FU Ming-Li¹ HUANG Bi-Chun¹ LIANG Hong¹ YE Dai-Qi^{*,1}

(¹ College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006)

Abstract: La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ catalysts were prepared using the citrate acid-complex combustion method. Catalysts were characterized with XRD, FTIR, XPS. Temperature programmed oxidation(TPO) tests were performed to evaluate the catalytic activity for soot oxidation in a feed gas containing various concentrations of SO₂. The TPO results revealed that the catalysts exhibited different activities with 0~0.1% SO₂ in feed gas. The performance of the catalyst was enhanced with SO₂ concentration below 0.05%, and 0.03% SO₂ resulted in the highest activity. However, the soot oxidation rate decreased when the SO₂ feed concentration was above 0.06%. The results of XPS indicated that the increase of weakly chemisorbed O⁻ surface species was responsible for the excellent performance of La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ with lower concentration of SO₂. The XRD and FTIR results revealed that plentiful SO₄²⁻ was produced on the catalyst surface when SO₂ concentration was high, which could account for the loss of activity of the La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ catalyst.

Key words: sulfur dioxide; perovskites-type catalyst; soot oxidation; superficial oxygen

我国柴油车排气中含量较高的 SO₂ 对排气净化催化剂的活性有很大影响, 即使高品质的成品油中仍不可避免含有一定量的硫, 因此, 研究 SO₂ 对柴油车排气净化催化剂的影响仍具有应用价值。目前, 国内外研究者关于 SO₂ 对催化剂的影响作用有不同发

现和认识, 有些认为硫对催化剂的活性起抑制作用^[1], 而部分研究者则发现一定浓度的 SO₂ 促进了催化剂的活性^[2,3]。因此, 硫对催化剂活性的抑制或促进作用及其发生条件均需进一步研究。钙钛矿型复合氧化物(ABO₃)是一类可以同时去除柴油车排气中碳

收稿日期: 2009-03-13。收修改稿日期: 2009-05-25。

广东高校科技成果转化项目[No.粤教科(2009)13 号(cgzhd0803)]、广东省自然科学基金(No.8151009101000025)、广东省社会发展科技项目(No.2007B030102006)、广州市属高校科技项目(No.62008)资助。

*通讯联系人。E-mail: cedqye@scut.edu.cn

第一作者: 乐向晖, 女, 26 岁, 硕士在读; 研究方向: 大气污染控制工程。

烟和NO_x的高催化活性的催化剂,其活性主要取决于A位和B位离子,碱金属离子在A位的部分取代能显著提高活性。研究表明^[4-6]同时用K和Cu分别部分取代LaMnO₃上的La和Mn制备La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃催化剂,其催化氧化碳烟的起燃温度比LaMnO₃、La_{0.8}K_{0.2}MnO₃催化剂低,同时NO向N₂的转化率增加。K和Cu的部分取代使催化剂的氧空位增加,促进了催化剂表面氧的吸附与活化,加快晶格氧的活动性,提高催化剂的氧化活性,同时能诱导产生一定量的阴离子空位形式的Schottky缺陷,从而提高了催化剂的氧化还原能力。有研究^[7]表明LaCoO₃催化剂在1%SO₂气氛中强化中毒后催化剂表面生成La₂(SO₄)₃、La₂(SO₃)₃以及CoO,催化剂的钙钛矿型结构遭到破坏;贾立山等^[8]重点研究了LaCoO₃钙钛矿催化剂用于贫燃含氧烟气CO还原SO₂,发现在含氧气氛下硫化LaCoO₃的过程中,SO₂预中毒为进一步硫化提供硫物种,吸附氧物种保证硫化过程中钙钛矿结构不会被完全破坏,但关于低浓度SO₂对钙钛矿型催化剂催化氧化碳烟的研究却少见报道。本工作以La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃为研究对象,通过TPO考察了不同SO₂体积分数对La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃催化剂氧化碳烟过程的影响,利用XRD、FTIR、XPS等表征手段研究催化剂反应前后的结构和表面物种的变化,探讨SO₂对催化剂催化氧化碳烟的影响机制。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以La(NO₃)₃·6H₂O(国药集团化学试剂有限公司,A.R.),Cu(NO₃)₂·3H₂O(广州化学试剂厂,A.R.),KNO₃(天津永大化学试剂开发中心,AR),50%Mn(NO₃)₂溶液(天津福晨化学试剂厂,A.R.),C₆H₈O₇·H₂O(成都联合化工试剂研究所,A.R.)为原料,按化学式计量比称取所需化学试剂。用液相法使各组分混合均匀,在恒温磁力搅拌器下恒温100℃搅拌将溶液蒸干,直至溶胶状物质自燃,置于烘箱在100℃下干燥12h,冷却后研磨,于焙烧炉中在空气气氛下250℃分解30min,300℃焙烧30min,升温至500℃继续焙烧30min,最后在800℃高温煅烧8h,随炉冷却后即得La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃催化剂,同法制得LaMnO₃作参比。

1.2 催化剂的表征

X-射线衍射(XRD):采用北京普析MSAL XD-3

衍射仪在室温下进行表征。采用Cu Kα为辐射源(λ=0.154 18 nm),Ni滤波,管压为36 kV,电流为20 mA,扫描范围(2θ):20°~80°,扫描速率为4°·min⁻¹。

傅立叶红外光谱(FTIR):采用德国布鲁克Bruker Vector33红外光谱仪,波数范围400~4 000 cm⁻¹。测试时将催化剂研磨成粉末(1wt%)与KBr混合后压片。

X-射线光电子能谱分析(XPS):采用X-射线光电子能谱仪VG Multilab 2000对催化剂表面的元素成分进行定性、半定量检测及元素价态分析。测试条件Mg Kα(hν=1 253.6 eV)射线,全谱(0~1 000 eV),C1s校准结合能284.6 eV。

1.3 催化剂活性评价

程序升温氧化(TPO)评价装置与文献^[2]相同。实验选用Degussa公司生产碳黑模拟柴油机尾气中的碳烟。模拟柴油车实际排气中催化剂与碳黑的松散接触方式,将质量比为9:1,总质量为300 mg的催化剂和碳黑在坩埚中搅拌混合后,装入反应管的恒温段,催化剂两端装填石英棉。反应气组成为10%O₂、0~0.1%SO₂、He(平衡气)。在250℃下用He吹扫0.5 h,然后按比例通入反应气,总流速为100 mL·min⁻¹;进行程序升温,从250升到700℃,升温速率为2.5℃·min⁻¹。反应后的气体组成通过GC-900A型气相色谱检测,检测器为TCD,填充柱(固定相为TDX-01),载气为H₂,载气流速为40 mL·min⁻¹,柱箱温度110℃,TCD检测器温度150℃,色谱工作站为N2000色谱工作站。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性测试

图1为钙钛矿型催化剂La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃与LaMnO₃的TPO活性测试图。图2为LaMnO₃、La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃以及无催化剂存在的条件下,碳烟的燃烧情况(起燃温度T_i,CO₂浓度达到最大值时峰值温度T_m和燃尽温度T_e)的对比图。La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃催化剂在353℃出峰,与LaMnO₃催化剂相比降低了90℃,与碳黑(将近530℃出峰)相比降低了170℃,表现出优异的催化性能。用K和Cu分别部分取代LaMnO₃中的La和Mn,由于K⁺与La³⁺以及Cu²⁺与Mn³⁺之间离子半径和价态存在差别,生成更多的晶体缺陷和氧空位,有利于氧气分子在催化剂上的吸附和脱附以及气体分子在晶格内运动,从而促进整个催化反应的进行,提高

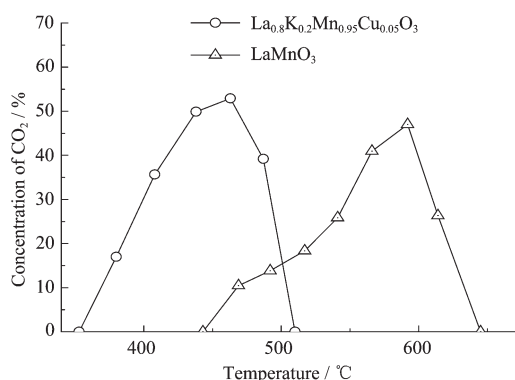
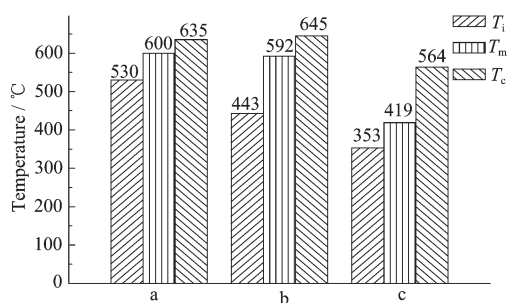


图 1 钙钛矿催化剂 LaMnO_3 与 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 氧化碳黑的 TPO 活性

Fig.1 Activity of perovskite catalysts LaMnO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ in TPO



(a) Blank(soot); (b) LaMnO_3 ; (c) $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$

图 2 钙钛矿催化剂存在/不存在时碳黑燃烧的 T_i 、 T_m 和 T_c

Fig.2 T_i , T_m and T_c for soot combustion with/without perovskite catalysts

催化剂的性能^[6]。

2.2 不同浓度 SO_2 气氛下 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 催化剂的活性测试

图 3 为 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 催化剂在 φ_{SO_2} 为 0~

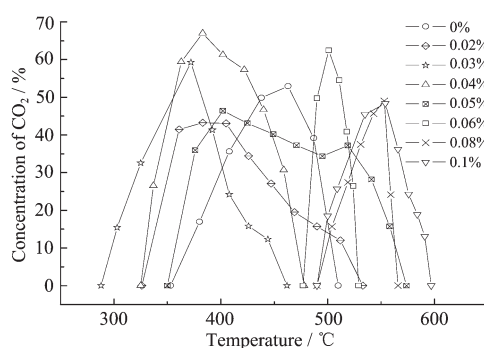


图 3 不同 SO_2 浓度下 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 的 TPO 活性图

Fig.3 TPO profiles for soot oxidation over $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ with various SO_2 concentrations

0.1% 气氛下催化氧化碳烟的 TPO 活性图, 表 1 为不同 SO_2 气氛下 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 催化剂的 T_i 、 T_m 和 T_c 以及燃烧区间 $\Delta T (\Delta T = T_c - T_i)$ 。由表 1 可知当通入不同浓度的 SO_2 后, 低浓度的 SO_2 促进了 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 催化氧化碳烟的活性, 在 $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.03\%$ 气氛下呈现出最佳的催化活性, T_i 降低到 288°C , 比不含 SO_2 气氛下降了近 80°C , 大大促进了碳黑的燃烧; 而 φ_{SO_2} 达到 0.05% 时, T_i 升高至 350°C , T_c 为 574°C , 比未引入 SO_2 条件下时的 T_c 还高 10°C , 燃烧区间增大, 燃烧速率变慢, 表明此时催化活性开始下降; 而 φ_{SO_2} 达到 0.06% 时, 活性呈现出明显的下降, T_i 升至 477°C , 比无 SO_2 时增加了近 130°C , 此时因为温度的升高, 催化剂反应速率加快, 碳烟迅速被氧化, 因此 CO_2 浓度随温度的变化范围很窄; φ_{SO_2} 增加到 0.08% 和 0.1% 时, 催化活性进一步下降, T_i 均为 490°C , φ_{SO_2} 为 0.1% 时, T_c 高达 600°C 。

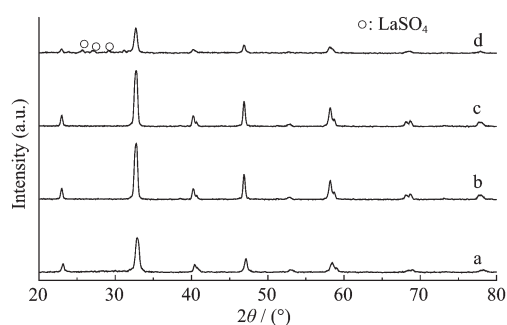
表 1 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ 催化剂在通入不同浓度 SO_2 时碳黑氧化的 T_i 、 T_m 、 T_c 和 ΔT

Table 1 T_i , T_m , ΔT and T_c for soot oxidation via $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ with various SO_2 concentrations

$\varphi_{\text{SO}_2} / \%$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
0	353	419	564	211
0.02	326	383	533	207
0.03	288	372	462	174
0.04	332	392	478	146
0.05	350	402	574	224
0.06	477	501	529	52
0.08	490	553	566	76
0.10	490	554	597	107

2.3 不同 φ_{SO_2} 反应后 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 的表征

图 4 中 a、b 分别为 LaMnO₃ 和 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 的 XRD 图,可以看出,在 2θ 为 23°、32°、40°、47°、58° 出现了衍射峰,与标准 PDF No.48-0123 特征峰一致,表明催化剂形成了稳定的钙钛矿型复合氧化物结构斜方六面体结构^[9]。曲线 c 为 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂经过 TPO 反应后的 XRD 图,各晶面所对应的特征峰位置没有改变,但在 0.1%SO₂ 气氛中 TPO 反应后,催化剂衍射峰强度有所减弱,并且在 26°~30° 之间中有少量新物质生成,可能是 La₂SO₄ 和 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O_{3-y}S_y^[10,11]。

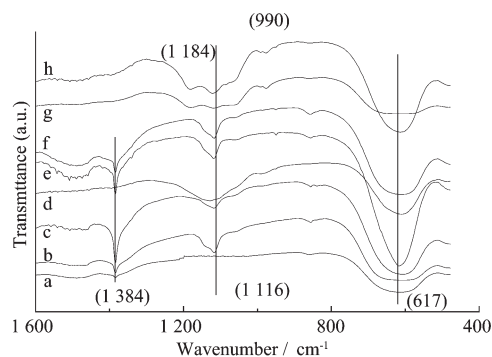


(a) LaMnO₃; (b) La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃; (c) TPO reaction without SO₂ over La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃; (d) TPO reaction with 0.1% SO₂ over La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃

图 4 TPO 前后 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ before and after TPO(with/without SO₂)

为了鉴别反应后表面生成的物种,对不同浓度 SO₂ 气氛下 TPO 反应后 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂进行了 FTIR 研究。由图 5 可以看出 TPO 反应后 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂在 617 cm⁻¹ 附近均出现



(a) 0; (b) 0.02%; (c) 0.03%; (d) 0.04%; (e) 0.05%; (f) 0.06%; (g) 0.08%; (h) 0.1%

图 5 不同 SO₂ 浓度下 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ TPO 反应后的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ catalyst after TPO reaction with various SO₂ concentrations

明显的吸收峰,与钙钛矿晶体结构中处在八面体间隙的 B-O 伸缩振动模 ν_3 一致^[12],表明合成的催化剂具有钙钛矿型化合物所应有的红外光谱特性,这与 XRD 结果共同说明了催化剂是钙钛矿型化合物。

FTIR 谱图中 990 cm⁻¹ 附近的峰对应的是对称收缩的硫酸盐,在 1116 cm⁻¹ 附近对应的是反对称收缩 S-O 键,在 1090 cm⁻¹ 和 1190 cm⁻¹ 之间的峰是硫酸盐物种的特征峰^[13-15]。由谱图可以看出,随着 SO₂ 浓度的增大,硫酸盐特征峰面积变大,说明了反应后催化剂表面生成了 SO₄²⁻ 且其累积量随 SO₂ 浓度的增加而增加。当 $\varphi_{\text{SO}_2} \geq 0.08\%$,催化剂表面出现对称收缩的硫酸盐。当 $\varphi_{\text{SO}_2} \geq 0.05\%$ 时,反应后催化剂表面生成 SO₄²⁻,其累积量随 SO₂ 浓度的增加而增加。

当 $\varphi_{\text{SO}_2} \leq 0.06\%$,La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂在 1384 cm⁻¹ 附近出现吸收峰,众多研究者认为其归属于反对称收缩的 N-O 键的吸收峰^[16-18],也有文献将 1384 cm⁻¹ 附近的吸收峰归属为吸附在催化剂表面的 SO₂ 形成的 S=O 键的吸收峰^[19,20]。本文推测此峰可能为催化剂表面反对称收缩的 N-O 键的吸收峰^[18],当 $\varphi_{\text{SO}_2} < 0.03\%$ 时,SO₂ 和催化剂表面作用较弱,表面游离出的 NO₃⁻ 较少,因此 N-O 键的吸收峰较小。随着 φ_{SO_2} 升高到 0.03%,SO₂ 和催化剂表面作用加强,表面的 NO₃⁻ 增多,N-O 键的吸收峰最大。但当 φ_{SO_2} 继续升高,大量的 SO₂ 和 NO₃⁻ 作用,硝酸盐在 SO₂ 气氛下转化为硫酸盐,N-O 键的吸收峰逐渐减弱;当 $\varphi_{\text{SO}_2} \geq 0.08\%$,硝酸盐在 SO₂ 气氛下全部转化为稳定的硫酸盐,N-O 键的吸收峰消失。硫酸盐的生成,阻塞或占据了催化剂表面的活性位,使催化剂活性降低。为了进一步研究低浓度 SO₂ 对催化剂活性的影响,采用预硫化法对催化剂进行研究,选取经恒温 400 °C,含 0.02% SO₂ 气氛硫化 4 h 的 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂和未经任何处理的 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂进行 XPS 表征。如图 6 所示,在硫化前后的 XPS 全谱上,发现了 La、Mn、O 和 K 4 种元素,XPS 没有检测到 Cu 和 S。原因可能是 Cu 含量很小,在钙钛矿晶体结构中与其他元素 La、Mn、O 和 K 发生复杂的作用,La、Mn、O 和 K 元素占据了表面位置,游离的 Cu 元素不容易产生和在表面分布造成的。XPS 结果显示 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂在 400 °C,含 0.02% SO₂ 气氛硫化 4 h 后并没有硫物种积累在催化剂表面。

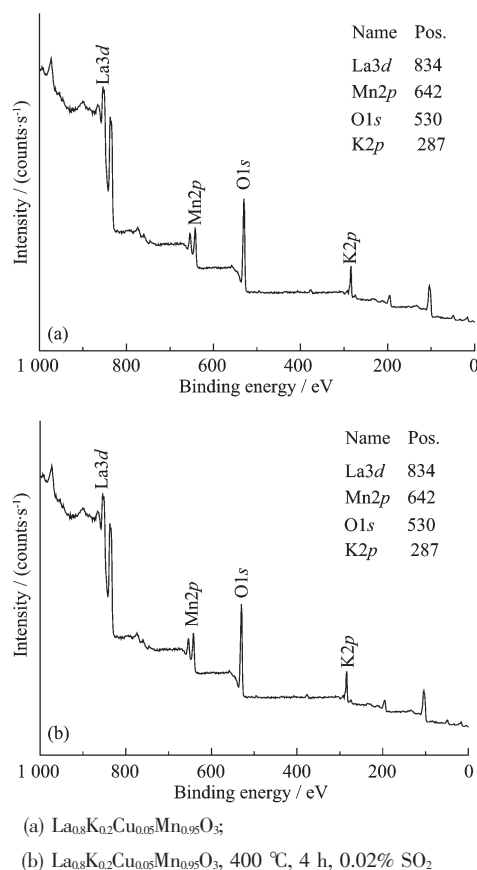


图 6 催化剂硫化前后的 XPS 全谱

Fig.6 XPS spectra for catalyst pre- and post-sulfuration

图 7 为经过 400 °C, 含 0.02% SO₂ 气氛硫化 4 h 处理后的 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂和未经任何处理的 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂的 O1s 的 XPS 图谱, 一般认为催化剂表面存在 3 类氧物种: 结合能在 528.8~529.7 eV 之间, 属于晶格氧 O²⁻(O_L) 的特征峰, 结合能在 (531.0±0.5) eV 之间归属于表面弱吸附的氧 O⁻(O_{C,A}), 结合能在 (532.6±0.5) eV 之间属于分子吸附氧 O₂⁻(O_{P,A})^[21-24]。

如图 7 所示, 硫化前后均出现的 3 个拟合峰对应着上述 3 种不同的氧物种。各氧种的结合能和所占原子百分比数据列于表 2。

由表 2 可看出, 经过 400 °C, 含 0.02% SO₂ 气氛硫化 4 h 后催化剂表面氧物种的含量发生了变化,

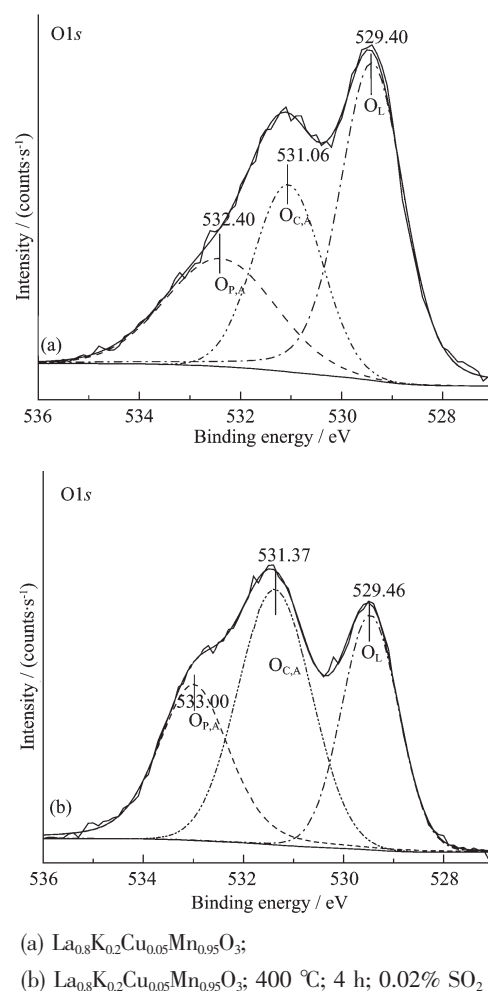


图 7 硫化前后催化剂的 O1s 的 XPS 图谱

Fig.7 O1s XPS spectra from fresh and sulfated catalysts

晶格氧的百分含量减少了约 18%, 而表面化学吸附氧物种却增加了约 15%, 在碳烟氧化过程中, 催化剂表面弱化学吸附的氧物种 O⁻起着关键作用, 其含量越大, 催化剂的活性越高^[21,25,26]。催化剂经过低浓度的 SO₂ 气氛处理后, SO₂ 的作用使晶格氧与金属离子之间的作用减弱^[27], 晶格氧向外扩散所形成 O⁻。晶格氧的外溢导致了催化剂体相的氧空位, 这是有利于氧气分子在催化剂上的吸附和脱附以及气体分子在晶格内运动, 从而促进整个催化反应的进行, 提高催化剂的性能。

表 2 硫化前后催化剂表面氧物种的百分含量

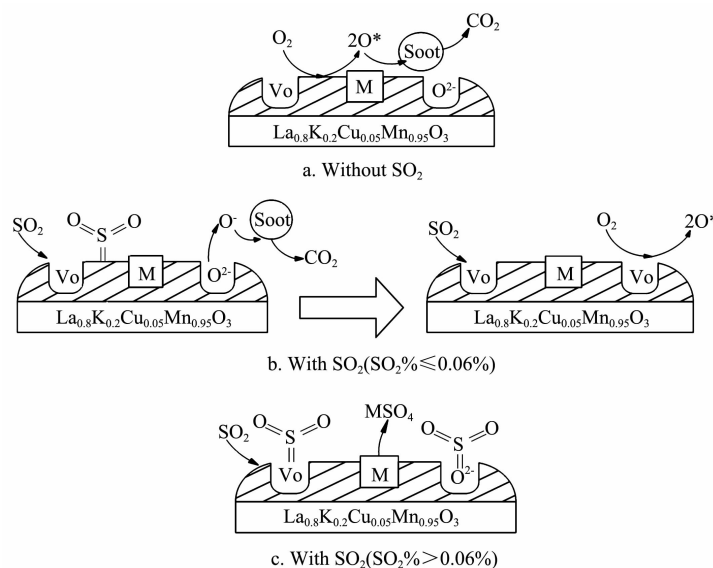
Table 2 Surface oxygen species detected from fresh and sulfated catalysts

Sample	BE(O _L) / eV	BE(O _{C,A}) / eV	BE(O _{P,A}) / eV	O _L / %	O _{C,A} / %	O _{P,A} / %
La _{0.8} K _{0.2} Cu _{0.05} Mn _{0.95} O ₃	529.4	531.1	532.4	48	27	25
La _{0.8} K _{0.2} Cu _{0.05} Mn _{0.95} O ₃ 400 °C, 4 h, 0.02% SO ₂	529.5	531.4	533.0	30	42	28

2.4 SO₂ 对 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂催化氧化碳烟的作用机理分析

依据预硫化前后 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂的 XPS 图谱及分析,当 $\varphi_{\text{SO}_2} < 0.06\%$ 时,具有还原作用的 SO₂ 首先吸附于催化剂表面,其吸附造成金属离子

价键严重的不饱和,导致晶格氧外溢,使催化剂表面的氧空位浓度增大。氧空位增多,催化剂表面的弱化学吸附的氧物种 O⁻ 亦增多^[28],促进了催化反应的进行。



(M=metals; O*=active oxygen species; Vo=oxygen vacancy; O²⁻=lattice oxygen; O⁻=suprafacial oxygen)

图 8 SO₂ 气氛下 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化氧化碳烟的可能反应路径

Fig.8 Probable reaction pathway of soot combustion over La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ with/without SO₂

随着 SO₂ 浓度的增加,大量的 SO₂ 占据氧空位,与氧空位的弱吸附氧结合,反应生成更多的 SO₄²⁻ 累积在催化剂表面上,阻塞或占据了催化剂表面的活性位,抑制了催化反应的进行。

3 结 论

(1) SO₂ 的体积分数在 0~0.1% 范围内,不同 SO₂ 浓度对 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化氧化碳烟的活性影响不同。 $\varphi_{\text{SO}_2} < 0.03\%$ 的气氛中,SO₂ 促进了催化剂催化活性,尤其 SO₂=0.03% 时,La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂催化活性最佳;当 $\varphi_{\text{SO}_2} > 0.03\%$,催化活性随 SO₂ 浓度的增加而下降,当 $\varphi_{\text{SO}_2} > 0.06\%$,催化活性急剧下降。

(2) XPS 测试结果表明,La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化剂预硫化后,低浓度 SO₂ 的引入增加了表面弱吸附的氧物种 O⁻ 的含量,因而提高催化剂的催化活性。

(3) FTIR 图谱显示,当 SO₂ 的体积分数增加到 0.08%,催化剂表面生成并积累的硫酸盐,阻塞了催化剂的活性位,是 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 催化氧化碳烟

活性的抑制因素。

参考文献:

- [1] Peralta M A, Milt V G, Cornaglia L M, et al. *J. Catal.*, **2006**, **242**:118~130
- [2] CHEN Yu(陈 瑜), YE Dai-Qi(叶代启), FU Ming-Li(付名利), et al *Acta Scientiae Circumstantiae(Huanjing Kexue Xuebao)*, **2008**,**28**(11):2167~2174
- [3] LIANG Hong(梁 红), LI Shu-Hua(李树华), ZHONG Zhi-Jian(钟志剑), et al. *J. Guangzhou Univ.(Guangzhou Daxue Xuebao)*, **2006**,**5**(5):30~32
- [4] Teraoka Y, Hanada H, Hagawa S. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**34**:73~78
- [5] WANG Hong(王 虹), ZHAO Zheng(赵 震), LIU Jian(刘 坚), et al. *Chin. Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **2005**,**50**(4):336~339
- [6] PENG Xiao-Sheng(彭小圣), LIN He(林 赫), SHANG GUAN Wen-Feng(上官文峰), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(9):767~771
- [7] ZHU Yong-Fa(朱永法), TAN Rui-Qin(谭瑞琴), FENG Jie(冯 杰), et al. *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao*

- Huaxue Xuebao*), **2000**,**21**(11):1733~1737
- [8] JIA Li-Shan(贾立山), QIN Yong-Ning(秦永宁), MA Zhi(马智), et al. *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2004**,**25**(1): 19~22
- [9] CHEN Ming(陈敏), WANG You-Wen(王幼文), ZHENG Xiao-Ming(郑小明). *Chinese. J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2003**,**19**(10):1145~1148
- [10] Machida M, Ochiai K, Ito K. *J. Catal.*, **2006**,**238**:58~66
- [11] ZHAO Xiao-Ming(赵晓明), QIN Yong-Ning(秦永宁), MA Zhi(马智). *Chem. Ind. Eng.*(*Huaxue Gongye Yu Gongcheng*), **2004**,**21**(5):34~33
- [12] Li K B, Li X J, Zhu K G, et al. *J. Appl. Phys.*, **1997**,**81**(10): 69~43
- [13] Luo T, Gorte R J. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**,**53**:77~85
- [14] Mosconi S, Lick I D, Carrascull A, et al. *Catal. Today*, **2006**,**117**:584~587
- [15] Rohr F, Göbel U, Kattwinkel P, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**,**70**:189~197
- [16] Mosconi S, Lick I D, Carrascull A, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**:1755~1758
- [17] Bueno-López A, García-García A. *Energy Fuels*, **2005**,**19**(1): 94~100
- [18] Weng D, Li J, Wu X D, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**9**:1898~1901
- [19] Wu X D, Lin F, Weng D, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, DOI 10.1007/s10562-009-9916-z
- [20] Ou Yang F, Zhu R S, Sato K, et al. *Appl. Sur. Sci.*, **2006**, **252**:6390~6393
- [21] Nunzio R, Fino D, Saracco G, et al. *J. Catal.*, **2005**,**229**: 459~468
- [22] Bueno-López A, Krishna K, Makkee M, et al. *J. Catal.*, **2005**,**230**:237~248
- [23] MING Cai-Bin(明彩兵), YE Dai-Qi(叶代启), LIANG Hong(梁红). *Vehicle Engine*(*Cheyong Fadongji*), **2008**,**1**:14~18
- [24] MING Cai-Bin(明彩兵), YE Dai-Qi(叶代启), LIU Yan-Li(刘艳丽), et al. *Chin. J. Environ. Sci.*(*Huanjing Kexue*), **2008**,**3**:576~582
- [25] Fino D, Nunzio R, Saracco G, et al. *J. Catal.*, **2003**,**217**: 367~375
- [26] Setiabudi A, Chen J L, Mul G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**,**51**:9~19
- [27] HUANG Xing-Liang(黄星亮), YING Hui-Ling(殷慧龄). *J. Petrochem. Univ.*(*Shiyou Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao*), **1996**,**25**(12):817~821
- [28] LIU Jue(刘珏), YANG Xiang-Guang(杨向光), WU Yue(吴越). *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2000**,**21**(1):59~63