

金属 Sr、Fe 掺杂对 LaCoO_3 催化氧化碳烟及抗硫性能影响

魏 炜[#] 吴艾纯[#] 乔智威 李树华 梁 红^{*} 彭 峰^{*}

(广州大学化学化工学院, 能源与催化研究所, 广州 510006)

摘要: 利用柠檬酸-EDTA(乙二胺四乙酸)配位法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂, 展现出较好的催化氧化碳烟(soot)活性和抗硫性能。通过 X 射线衍射(XRD)、傅利叶红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、 H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)、X 射线光电子能谱(XPS)和 SO_2 程序升温脱附(SO_2 -TPD)等研究了 Sr、Fe 掺杂对催化剂物理化学性质及抗硫能力影响。当 Sr 掺杂 LaCoO_3 时有利于形成较多的表面吸附氧(O_2^- 、 O^-)和氧空位, 且低温氧化还原性能亦有较大改善, 提高了催化氧化碳烟活性, 其 T_i (起燃温度)和 T_m (最大碳烟燃烧速率温度)分别为 284 和 347 °C。当催化剂同时掺杂 Sr、Fe 时, 其低温氧化还原性能进一步改善, 并形成较多 Fe^{4+} 离子, 有利于提高催化氧化碳烟活性。催化剂 SO_2 中毒失活主要来源于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和表面吸附氧的硫酸化(SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})。XPS 和 SO_2 -TPD 结果表明, LaSrCoFeO_3 抗硫性主要来源于 Fe^{3+} 与 SO_2 结合形成的硫酸盐物种, 降低了 SO_2 对活性组分表面吸附氧和 Fe^{4+} 毒化。TPO(程序升温氧化)结果表明, 硫化后的 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 仍具有较好的催化氧化碳烟活性, 其 T_m 仅为 361 °C, 表明 Sr、Fe 同时掺杂具有较好的低温催化氧化碳烟活性和良好的抗硫性能。

关键词: 催化氧化; 抗硫; 掺杂; 移动源; 钙钛矿; 碳烟

中图分类号: TQ132.3⁺³; TQ138.1⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0087-10

DOI: 10.11862/CJIC.2020.031

Effect of Sr and Fe Doped LaCoO_3 on Catalytic Oxidation of Soot and Sulfur Resistance

WEI Wei[#] WU Ai-Chun[#] QIAO Zhi-Wei LI Shu-Hua LIANG Hong^{*} PENG Feng^{*}

(Institute for Energy & Catalysis, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A series of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts were successfully prepared by the citric acid-EDTA complexation. The catalysts exhibited excellent catalytic oxidation soot activity and sulfur resistance. The characterization of X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectra (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), H_2 -temperature-programmed reduction (H_2 -TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and SO_2 -temperature programmed desorption (SO_2 -TPD) were used to reveal the effect of Sr and Fe doping on the physicochemical properties and sulfur tolerance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts. Experimental results demonstrated that when the Sr doped with LaCoO_3 , it was beneficial for the catalyst to form more surface adsorption oxygen (O_2^- or O^-) and oxygen vacancies, thereby improving both the low-temperature redox ability and catalytic oxidation soot activity of catalyst. T_i (ignition temperature of soot) and T_m (complete conversion temperature of soot) are only 284 and 347 °C. Furthermore, with the doping of Fe, the low-temperature redox performance of catalyst was further improved, because the high-valent ions (Fe^{4+}) were formed in the surface of catalyst, the Fe^{4+} ion could enhance the oxidation soot activity of catalyst. Moreover, the poisoning of SO_2 was mainly attributed to the sulfation (SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) of $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ and surface adsorbed oxygen, leading to deactivating the active site (O_2^- or O^- and Fe^{4+}) of catalyst. Simultaneous doping of Sr and Fe can form a strong interaction, which can effectively inhibit

收稿日期: 2019-06-23。收修改稿日期: 2019-12-05。

国家自然科学基金(No.21576058)资助项目。

[#]共同第一作者。

*通信联系人。E-mail: lhong@gzhu.edu.cn; fpeng@gzhu.edu.cn

the deposition of sulfur species on the catalyst surface and reduce the poisoning of SO₂ into the catalyst. Both XPS and SO₂-TPD characterizations showed that the sulfur resistance of catalyst was mainly attributed to the competitive adsorption of metal ions (Fe³⁺) on SO₂, which could effectively reduce the poisoning of SO₂ on the surface adsorption oxygen and Fe⁴⁺. TPO (temperature programmed oxidation) activity characterization showed that LaSrCoFeO₃-S still maintained good catalytic oxidation soot activity. T_i and T_m were 320 and 361 °C, respectively, indicating that the simultaneous doping of Sr and Fe has excellent low-temperature catalytic soot activity and good sulfur poisoning ability.

Keywords: catalytic oxidation; sulfur resistance; doping; mobile source; perovskite; soot

0 引言

柴油机以其良好的燃料利用率、耐久性和CO₂排量低等优点,广泛应用于轮船、汽车、货车、发电厂等大型设备^[1]。然而,由于油品燃烧不完全导致柴油机尾气中含有大量碳烟(soot)颗粒,对环境和人体健康造成较大危害^[2-3]。随着国家对移动源尾气排放法规的日趋严格,仅机内净化技术已难以达到当前的排放标准,因此,开发一种性能优良的柴油机尾气净化技术显得势在必行。目前针对尾气中碳烟去除主要安装堇青石DPF(颗粒过滤器)过滤^[4],但随着碳烟在DPF壁内积累易导致发动机排气背压增加,使柴油机运行工况恶化并产生更多污染物,降低其运行寿命,而碳烟在发动机(200~400 °C)中极难自身氧化分解,因此针对这一难题研究一种催化氧化碳烟的高效催化剂显得势在必行。另一方面,由于当前原油炼制中脱硫的不完全性导致柴油机尾气中含有一定SO₂,易使催化剂中毒失活,且有关催化剂抗硫性能和中毒机理亦是当前环境催化领域一大热点。因此,研究催化氧化碳烟性能和抗硫中毒机理对设计、指导高效催化剂开发具有较大的理论和实际意义。

目前在各类移动源尾气催化剂中,主要有金属氧化物^[5]、贵金属^[6]、尖晶石^[7]和钙钛矿型^[8]催化剂。其中钙钛矿催化剂相较其它催化剂具有价格便宜、热稳定性好,催化活性高等优点,被广泛应用于环境催化领域^[9-10]。钙钛矿命名来源于稀土金属氧化物CaTiO₃,其分子式为ABO₃^[11];通过金属离子掺杂可使催化剂性能得到较好调变,通常钙钛矿A位可被碱金属或碱土金属取代,B位可被过渡金属取代而保持其晶体结构不变;其中,碱土金属掺杂对钙钛矿催化剂性能调变至关重要。Dai等^[12]通过模板法制备Sr掺杂的Eu_{1-x}Sr_xFeO₃催化剂,研究表明Sr掺杂能增加催化剂表面吸附氧浓度和低温还原性能;Liu等^[13]

采用共沉淀法制备La_{1-x}Sr_xMnO₃,通过SEM表征发现Sr掺杂能形成超细纳米颗粒,对催化氧化CH₄表现出较高催化活性;Gao等^[14]制备纳米钙钛矿催化剂La_{1-x}Sr_xTiO₃,并用于催化氧化碳烟具有较好的催化活性,表明金属Sr掺杂钙钛矿催化剂具有较好的性能调变潜力。另一方面,Fe基氧化物催化剂在环境催化领域也有广泛应用,如FeTiO_x^[15]、Fe₂O₃-SiO₂^[16]、WO_x/Fe₂O₃^[17];Li等^[18]利用柠檬酸配位法制备了La_{0.9}K_{0.1}Co_{1-x}Fe_xO₃,研究表明Fe掺杂能提高晶格氧活性,极大促进对碳烟的催化氧化,这表明Fe调变催化剂性能有较好应用前景。催化剂抗硫性能也是工业尾气催化剂的重要指标,研究表明SO₂易使催化剂中毒失活,且有关抗硫机理也是当前热点。Jin等^[19]制备了Mn/TiO₂和Mn-Ce/TiO₂催化剂,研究表明当SO₂引入Mn/TiO₂时其NO转化率从90%降低至30%;Yu等^[20]制备了PrO_x(0.2)-MnO_x/SAPO-34催化剂,研究表明当SO₂气氛出现时NO转化率降低81.0%;Li等^[21]制备了CeO₂-MnO_x催化剂,研究表明当通入SO₂时NO转化率降低至75%,即使停止通入SO₂时其催化活性也未能恢复,表明SO₂对催化剂活性有较大影响,且较难活化恢复。Liu等^[22]利用Sm掺杂CeO₂-TiO₂催化剂,通过XPS和DFT(密度泛函理论)计算表明,SmCeTi催化剂抗硫性来源于Sm²⁺+Ce⁴⁺↔Sm³⁺+Ce³⁺氧化还原反应,有效地抑制了电子从SO₂向Ce⁴⁺迁移,使催化剂具有较好的抗硫能力;Jiang等^[23]制备了V₂O₅共掺杂Mn-Ce(0.4)-V/AC催化剂,研究表明催化剂抗硫性来源于V₂O₅掺杂形成的酸性和Mn-Ce固溶体的分散,有效抑制了SO₂对Mn-Ce的硫酸化;Yu等^[24]制备的M_xCe_{1-x}O_δ/3DOM-mSiO₂催化剂表现出良好的催化燃烧碳烟活性,通过XRD、Raman、DFT等证明,SO₂中毒主要由于催化剂吸附SO₂与活性氧及金属原子反应形成硫酸盐物种,导致催化活性降低,这表明SO₂对催化剂

活性有较大影响,且有关催化剂抗硫性能优化和机理也未十分清晰,这也是当前催化剂抗硫研究一大热点。因此,针对催化剂性能优化及抗硫机理研究对未来移动源尾气净化具有较好借鉴意义。

本工作采用柠檬酸-EDTA 配位法制备 4 种性能较佳的钙钛矿催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0, 0.1; y=0, 0.3$), 分别研究金属 Sr、Fe 掺杂对催化剂物理化学性能调变和抗硫中毒机理,以期对未来机动车尾气催化剂的设计、开发提供有效理论支撑。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

通过柠檬酸-EDTA 配位法制备钙钛矿催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, 分别记为 LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ (LaSrCoO_3)、 $\text{LaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (LaCoFeO_3)、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (LaSrCoFeO_3)。即按化学计量比称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸和 EDTA, 保持总金属离子、柠檬酸、EDTA 的物质的量之比为 1:1:0.2, 并用 20 mL 去离子水溶解使上述金属硝酸盐充分混合。将混合溶液置于 80 ℃恒温水浴锅中加热搅拌, 至溶液逐渐形成粘稠状凝胶; 后转移至 150 ℃恒温油浴中保温 2 h 使凝胶充分膨胀得到疏松多孔的干凝胶, 再转移至 120 ℃恒温干燥箱中干燥过夜得催化剂前驱体。经破碎、研磨转移至真空管式炉中, 在空气气氛下以 5 ℃·min⁻¹ 升温至 400 ℃焙烧 2 h, 再升温至 750 ℃焙烧 5 h, 得黑色催化剂粉体。将上述催化剂于 300 ℃下在以 N_2 为平衡气的 0.08%(V/V) SO_2 中硫化处理 2 h, 空速(GHSV)为 10 000 h⁻¹^[25]。硫化后的催化剂分别记为 $\text{LaCoO}_3\text{-S}$ 、 $\text{LaSrCoO}_3\text{-S}$ 、 $\text{LaCoFeO}_3\text{-S}$ 、 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 。使用后的催化剂分别记为 $\text{LaCoO}_3\text{-U}$ 、 $\text{LaSrCoO}_3\text{-U}$ 、 $\text{LaCoFeO}_3\text{-U}$ 、 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-U}$ 。

1.2 催化剂的表征

1.2.1 XRD 分析

催化剂的 XRD 分析使用荷兰 PANalytical 公司生产的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪。采用 $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda=0.179\text{03 nm}$) 辐射源, 管电压 40 kV, 管流 40 mA, 衍射角 $2\theta=10^\circ\text{--}90^\circ$, 扫描步长 0.02°。

1.2.2 FT-IR 表征

傅利叶红外光谱测试(FT-IR)在 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus FT-IR 红外光谱仪上进行。光谱分辨率 4 cm⁻¹, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。催化剂样品与 KBr 按质量比 1:100 混合并充分干燥研磨并

压片测试。

1.2.3 SEM 表征

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜对催化剂表面形貌进行 SEM 分析。测试前对样品进行喷金处理以增强其导电性, 扫描电镜工作电压为 10 kV。采用能量分散谱仪(EDS)分析样品的元素组成。

1.2.4 程序升温还原(H₂-TPR)表征

程序升温还原使用天津先权公司 TP 5080 型催化剂评价装置, 50 mg 催化剂在 N_2 气氛下从室温以 10 ℃·min⁻¹ 程序升温至 400 ℃保持 1 h, 后降至室温混氢 30 min 待稳定基线, 气氛为 95% N_2 和 5% H_2 (V/V), 升温速率为 30 ℃·min⁻¹。程序升温至 900 ℃, 使用 TCD 检测器记录, 水气使用干燥分子筛吸附。

1.2.5 XPS 表征

催化剂的元素价态扫描在 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)上进行, 采用 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu=1\text{486.6 eV}$)作为光源, 真空度为 $5\times 10^{-8}\text{ Pa}$, 以污染碳(C1s: 284.8 eV)用于校准作为能量标准, 结合能误差为 $\pm 0.2\text{ eV}$ 。采用 Gaussian-Lorentzian 法及 Shirley 扣除背景, 计算表面原子含量和价态分布。

1.2.6 程序升温脱附(SO₂-TPD)表征

程序升温脱附使用天津先权公司 TP 5080 型催化剂评价装置, 取 150 mg 催化剂在 He 气氛下从室温以 10 ℃·min⁻¹ 程序升温至 400 ℃保持 1 h, 后降至室温切换 3%(V/V) SO_2 气氛吸附 30 min, 再切换为 He 气充分吹扫表面物理吸附的 SO_2 至基线稳定。在 30 mL·min⁻¹ 纯 He 气氛中程序升温至 900 ℃, 使用 TCD 检测器记录信号。

1.2.7 热重表征

实验使用 PerkinElmer 公司生产的 TGA 4000 型热重分析仪, 取 30 mg 催化剂在 N_2 气氛下从室温以 10 ℃·min⁻¹ 程序升温至 800 ℃。

1.3 催化剂活性评价

采用天津先权公司生产的连续气固相反应装置(WFS-3015)评价催化氧化碳烟活性。采用紧密接触以克服反应中不均匀传热和传质, 按 1:9 质量比称取碳烟和催化剂, 充分研磨并搅拌, 置入干燥箱干燥, 以保持各催化剂具有相同接触条件, 碳烟选用 Degussa 公司生产的 Printex-U 碳代替柴油机尾气中碳烟颗粒。反应使用 180 mg 催化剂, 气氛为 0.15% (V/V) $\text{NO}+5\% (V/V)\text{O}_2+\text{N}_2$ 平衡气, 混合气总流量为 100 mL·min⁻¹, 反应空速(GHSV)为 15 000 h⁻¹, 在温

度为200~500℃内评价其催化氧化碳烟活性。碳烟氧化产生的CO₂及气氛中O₂的浓度采用安捷伦科技有限公司生产的GC 7820A型气相色谱检测。本工作中,碳烟开始燃烧温度定义为起燃温度(T_i),碳烟最大燃烧速率时温度定义为(T_m),碳烟燃尽温度定义为(T_f)。式(1)为碳烟燃烧产生的CO₂在气氛中所占的浓度(C_{CO_2}),该浓度越大表明催化燃烧碳烟速率越快,一般用于评价催化氧化碳烟活性;其 T_i 、 T_m 和 T_f 越低,表明催化剂活性越高。

$$CO_2 \text{ concentration}(\%) = \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{CO_2} + \alpha_{O_2}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, α_{CO_2} 为反应器出口气体中的CO₂浓度; α_{O_2} 为反应器出口气体中的O₂浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化氧化碳烟活性与抗硫性能

图1为催化剂催化氧化碳烟活性曲线,碳烟燃烧在无催化剂时 T_m 为586℃,在柴油机尾气中(200~400℃)极难自身氧化分解。当反应引入LaCoO₃催化剂时,碳烟催化氧化温度降低33.8%,其 T_m 为387℃;当进一步掺杂金属Sr后,发现LaSrCoO₃具有较高的催化燃烧碳烟活性(碳烟氧化温度降低40.6%),其 T_m 仅为347℃,表明Sr掺杂有利于提高对碳烟催化活性。当催化剂同时掺杂Sr、Fe时,催化氧化碳烟活性并未进一步提高(T_m 为368℃),表明Sr、Fe掺杂抑制了催化氧化碳烟活性提高。另一方面,催化剂抗硫性能也是重要评价指标。表1表明催化剂经过SO₂硫化后,SO₂对LaCoO₃活性有较大影响(T_m 升高24.5%),其 T_m 为482℃;而当LaCoO₃同时掺杂Sr、Fe后,其催化氧化碳烟活性($T_i=320$ ℃, $T_m=361$ ℃, $T_f=460$ ℃)变化较小,表明同

时掺杂Sr、Fe有利于改善LaCoO₃抗硫中毒能力。综上所述,采用柠檬酸-EDTA配位法制备的催化剂具有较好的催化氧化碳烟活性,其中Sr掺杂有较好的催化碳烟活性;同时掺杂Sr、Fe虽未使活性进一步提高,但有利于提高其抗硫性能。

表1 催化剂硫化前后催化氧化碳烟活性对比

Table 1 Comparison of catalytic oxidation soot activity before and after catalyst vulcanization

Sample	T_i / °C	T_m / °C	T_f / °C
LaCoO ₃	312	387	426
LaSrCoO ₃	284	347	404
LaCoFeO ₃	323	407	475
LaSrCoFeO ₃	307	368	421
LaCoO ₃ -S	421	482	500
LaSrCoO ₃ -S	321	381	461
LaSrCoFeO ₃ -S	320	361	460
Soot	400	586	675

2.2 XRD 分析

为研究金属掺杂和SO₂对催化剂结构影响,对硫化前后的La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃催化剂进行XRD表征。图2(A)表明各催化剂主要特征衍射峰与LaCoO₃(PDF No.75-0279)标准卡一致,表明LaCoO₃催化剂掺杂Sr、Fe后仍保持完整钙钛矿结构。值得注意的是,La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃-S的特征峰与新鲜催化剂基本一致,无明显硫酸盐衍射峰出现,表明硫化后对钙钛矿晶型无明显破坏。由图2(B)可知,催化剂掺杂Sr、Fe后,衍射峰向低角度偏移。根据Bragg's Law,由于Sr²⁺(0.118 nm)、Fe³⁺(0.065 4 nm)离子半径大于La³⁺(0.103 2 nm)、Co³⁺(0.061 nm),使Sr、Fe能成功进入钙钛矿晶格结构。而相较新鲜催化剂,硫化后衍射峰进一步向低角度偏移,这可能由于SO₂与掺杂金属或表面吸附氧结合而引起的晶格膨胀;当催化剂同时掺杂Sr、Fe时,La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃-S衍射峰向高角度偏移,这可能由于SO₂与掺杂金属结合导致的晶格收缩。图2(C)为使用前后催化剂XRD图对比,使用前后催化剂晶型结构无明显变化,表明各催化剂具有较好结构稳定性。

2.3 FT-IR 分析

为进一步研究金属掺杂对La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃催化剂的结构影响,对各催化剂的FT-IR图谱进行研究(图3)。钙钛矿ABO₃基本结构为BO₆八面体,八面体之间的间隙原子是A位阳离子,BO₆红外谱图

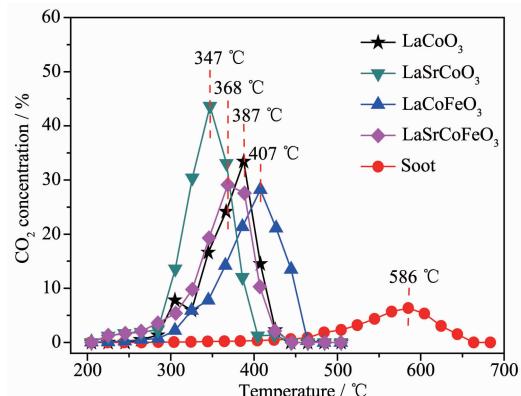
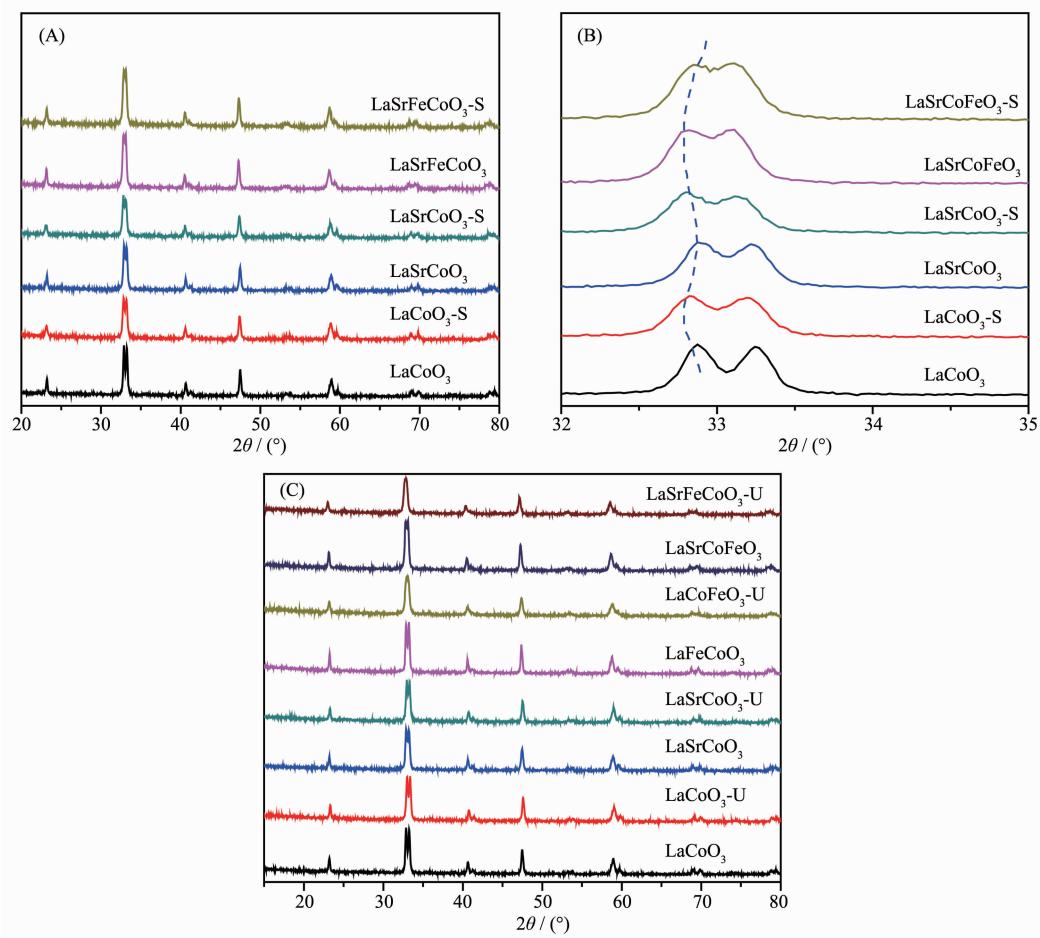
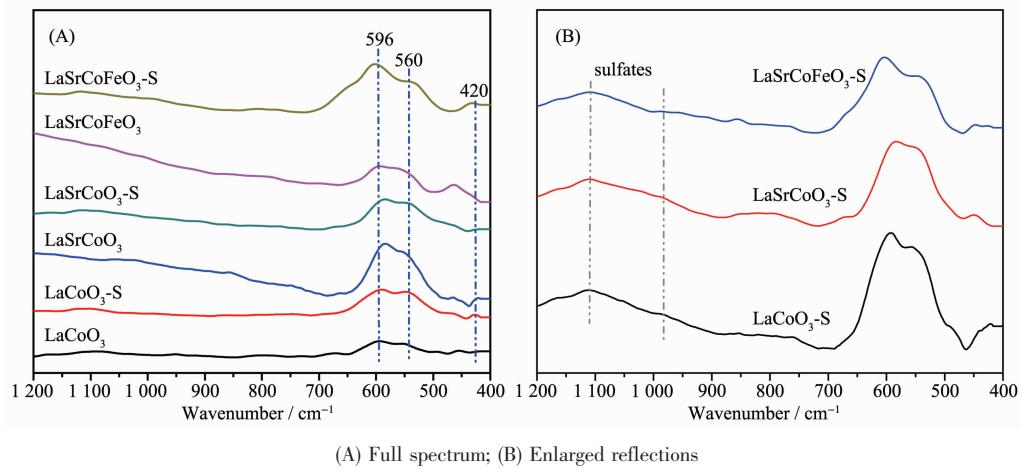


图1 催化氧化碳烟活性曲线

Fig.1 Catalytic oxidation activity curve of soot



(A) Full pattern; (B) Enlarged (110) plane; (C) Full pattern before and after use

图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts

(A) Full spectrum; (B) Enlarged reflections

图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂的 FT-IR 谱图Fig.3 FT-IR spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts

有 6 种振动模式。如果 3 对 B-O 键具有相同键长, 即 BO_6 八面体具有高对称性时, 伸缩振动(ν_3)是非红外活性的; 当 BO_6 八面体对称性较低时, B-O 键伸缩

振动(ν_3)则具有红外活性^[26]。由图可知, 所有样品主要存在 3 种红外振动, 分别在 596、560 和 420 cm^{-1} 处。研究表明波数在 596 和 560 cm^{-1} 处振动峰归属

于 CoO_6 八面体中的 2 种 Co-O 伸缩振动, 而 420 cm^{-1} 处的振动归属于 CoO_6 中 Co-O 键的弯曲振动^[9]; 该结果进一步证明制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂样品具有明显钙钛矿型氧化物(ABO₃)结构。此外, 由图 3(B)可知, 催化剂硫化后在 $975\text{、}1\,074\text{、}1\,137\text{ cm}^{-1}$ 处形成明显混合峰, 这主要归属为硫酸盐物种(SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-})在催化剂表面的沉积^[27]。综上所述, Sr、Fe 掺杂仍能保持完整钙钛矿结构, 且 SO_2 对钙钛矿结构无明显影响, SO_2 主要以硫酸盐形式存在。

2.3 结构分析

为研究金属掺杂及 SO_2 对催化剂微观形貌影响, 对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂进行 SEM 表征。 LaCoO_3 颗粒形状大小不均且出现一定程度团聚; 当样品掺杂 Sr 后, 其颗粒分散度较好, 无明显烧结现

象, 且颗粒呈球形分布, 尺寸大小在 110 nm 左右, 其催化剂颗粒尺寸与真实碳烟颗粒 ($70\text{~}100\text{ nm}$) 处于同一量级^[28], 这使得两者可达到较大接触面积, 为反应提供必要气-固-固接触位点。而同时掺杂 Sr、Fe 时, 颗粒尺寸有一定变大趋势, 这可能是导致催化氧化碳烟活性下降原因之一。当催化剂硫化后, $\text{LaCoO}_3\text{-S}$ 颗粒进一步团聚在一起, 且颗粒之间呈无规则堆叠, 这不利于催化剂与气相接触, 而 $\text{LaSrCoO}_3\text{-S}$ 、 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 与新鲜催化剂相比, 颗粒分布和尺寸无明显变化, 表明 SO_2 对催化剂表面颗粒状态及形貌没有明显破坏, 故 Sr、Fe 掺杂提高了催化剂对 SO_2 的耐受性。图 5 为催化剂硫化后的 EDS-mapping 照片, 发现硫化后催化剂 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 中 S 原子百分含量少于 LaCoO_3 催化剂(XPS 将进一步确定 S 的

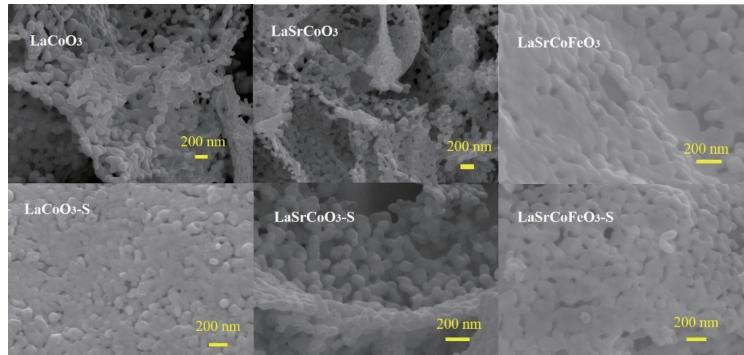


图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂的 SEM 图

Fig.4 SEM images of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts

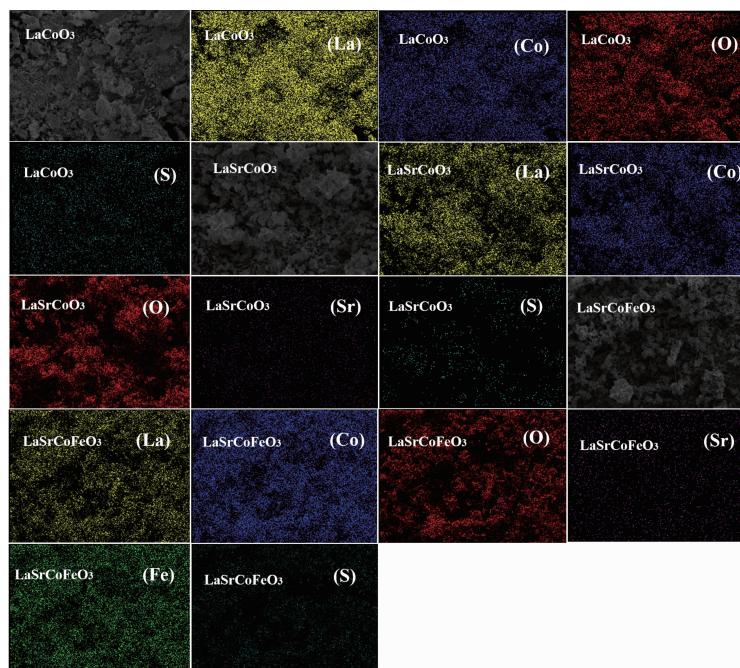


图 5 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂硫化后的 EDS-mapping 照片

Fig.5 EDS-mapping photographs of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts after vulcanization

相对含量),表明 Sr、Fe 掺杂有利于抑制 SO_2 在催化剂表面沉积,降低 SO_2 对催化剂毒化;其它各元素(La、Co、O、Sr、Fe)在催化剂中亦有较好分布,表明元素间可能存在一定相互作用,有利于催化活性提高和抗硫性能改善。

2.4 H₂-TPR 表征

为研究金属掺杂和 SO_2 对催化剂氧化还原性能影响,测定了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂 H₂-TPR 谱图(图 6)。研究表明 H_2 不仅能还原催化剂中变价金属离子,其表面氧物种亦能参与还原反应,这在一定程度上可反映催化剂中表面氧物种活性^[29]。 LaCoO_3 有 2 个主要的还原峰,在 440 °C 处还原峰归属为 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 和表面吸附氧物种,622 °C 处还原峰归属为 Co^{2+} 还原为 Co 和晶格氧物种^[1]。当 Sr 掺杂 LaCoO_3 后还原峰向低温偏移,表明 Sr 掺杂有利于提高催化剂低温还原性能和表面氧物种活性。当催化剂同时掺杂 Sr、Fe 时,其高温还原峰消失,低温还原峰并向左偏移,表明 Sr、Fe 存在较强的相互作用,这导致催化剂中价态环境变化,有利于增加低温还原性能和表面氧物种活性。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 硫化后

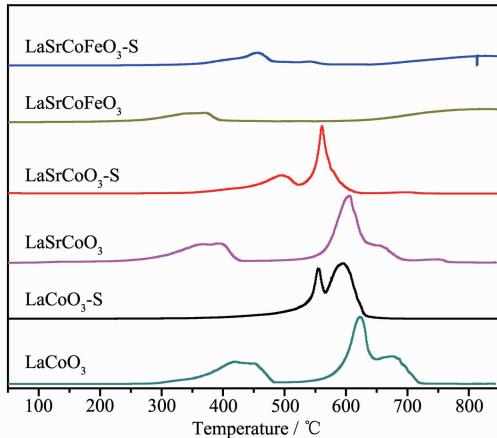


图 6 催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 的 H₂-TPR 谱图

Fig.6 H₂-TPR profiles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts

的还原性能有一定程度的降低,其中硫化对 LaCoO_3 还原性能影响较大(低温还原峰温升高 130 °C),表明 SO_2 可能减少催化剂中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 及表面氧物种含量;而 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 低温还原性能虽有一定降低(低温还原峰温为 455 °C),但低温还原性能仍优于 LaSrCoO_3 (低温还原峰温 500 °C)和 LaCoO_3 (低温还原峰温为 556 °C),表明 Sr、Fe 同时掺杂对低温还原性能和抗硫性能有较大改善。综上所述,催化剂低温还原性能和抗硫能力顺序为: $\text{LaSrCoFeO}_3 > \text{LaSrCoO}_3 > \text{LaCoO}_3$, 催化剂中毒可能主要来源于 SO_2 对 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和表面吸附氧的硫酸化。

2.5 XPS 分析

为进一步研究催化剂中硫物种价态及各元素化学环境,研究了 S2p 的 XPS 价态分布(图 7(A))。研究表明,168.4 和 169.6 eV 处的谱峰分别归属为 S^{6+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$;在~168.9 和 170.1 eV 处分别归属为 S^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ ^[30,31]。当 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 硫化后,S2p 的分峰拟合图表明催化剂中 SO_2 主要以 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 形式存在,这也与 FT-IR 结果一致。表 2 表明 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 表面硫的原子百分含量(3.18%)少于 LaSrCoO_3 (4.00%)和 LaCoO_3 (4.06%),表明同时掺杂 Sr、Fe 有利于抑制 SO_2 在催化剂表面沉积,这也与 EDS-mapping 结果一致。综上所述,同时掺杂 Sr、Fe 有利于减少 SO_2 在催化剂表面的沉积,且 SO_2 在催化剂上以硫酸盐(SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-})形式存在。

图 7(B) 为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂硫化前后 O1s 的 XPS 谱图,其结合能及表面吸附氧含量列于表 3 中,研究表明,低结合能(~529.5 eV)处的 O1s 峰归属为晶格氧物种 $\text{O}_\beta(\text{O}^{2-})$,高结合能(~532.0 eV)处归属为表面吸附氧物种 $\text{O}_\alpha(\text{O}_2^-)$ 和 O^- 。 O_α 和 O_β 通常存在于缺陷型氧化物中^[32-33],且表面吸附氧相对晶格氧具有较好的活性和移动性,这对碳烟催化氧化至关重要。当 LaCoO_3 掺杂 Sr 后形成较多表面吸附氧

表 2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂硫化前后各元素相对原子百分含量

Table 2 Relative atomic contents of elements for catalyst $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ after vulcanization

Sample	La	Co	O	S	Sr	Fe	C	%
LaCoO_3	53.21	12.23	18.81	—	—	—	—	14.5
LaSrCoO_3	53.15	15.87	18.09	—	2.13	—	—	10.77
LaSrCoFeO_3	9.72	6.86	46.05	—	2.53	4.69	—	30.15
$\text{LaCoO}_3\text{-S}$	4.62	3.74	33.21	4.06	—	—	—	54.37
$\text{LaSrCoO}_3\text{-S}$	4.47	3.96	32.81	4.00	0.91	—	—	53.86
$\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$	4.32	3.23	33.76	3.18	1.76	2.18	—	51.85

(58.30%)，表明 Sr 掺杂有利于形成丰富的表面吸附氧和氧空位，有利于提高催化氧化碳烟活性，这也与图 1 的活性结果一致。当 Sr、Fe 同时掺杂时其表面吸附氧含量(60.60%)增加，结合 H₂-TPR 结果可知，这主要是因为金属掺杂导致的电荷转移使表面吸附氧含量增加。值得注意的是，当各催化剂硫化后，表面吸附氧的含量增加，这主要由于 SO₂ 与催化剂中

金属离子及表面吸附氧反应形成硫酸盐物种导致^[23]。当 LaCoO₃ 硫化后，会形成较多的硫酸盐物种(S 元素的原子百分含量 90.29%)，表明 LaCoO₃ 硫化后对表面吸附氧有较大消耗；而同时掺杂 Sr、Fe 时表面吸附氧含量相对于新鲜催化剂变化较小，表明 Fe 掺杂对表面吸附氧有一定保护，这也与 EDS-mapping 和表 3 结果一致。综上所述，催化剂中毒可

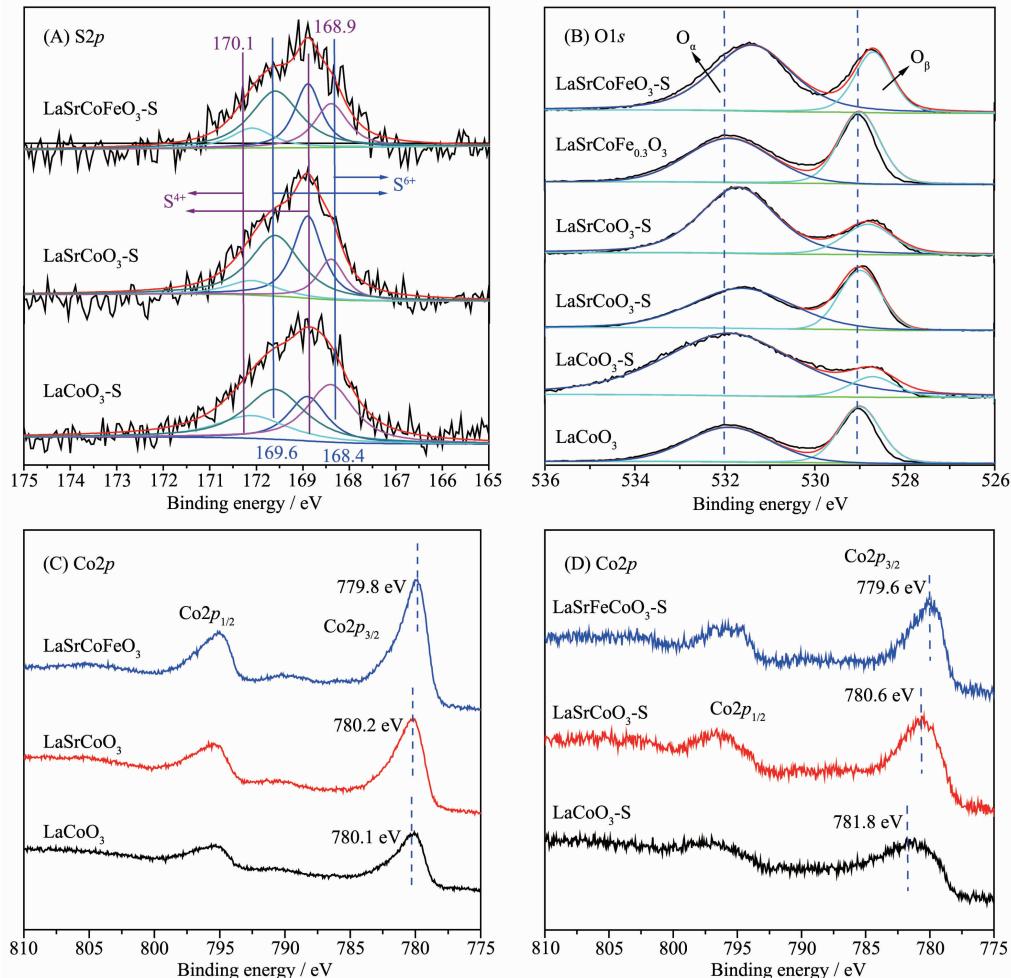


图 7 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ 硫化前后的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ catalysts

表 3 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ 催化剂硫化前后 Co2p_{3/2}、O1s 结合能和 Fe³⁺、O_α 百分含量

Table 3 Binding energies (BE) of Co2p_{3/2} and O1s, and the content of Fe³⁺ and O_α for the La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ catalysts

Sample	BE of Co2p _{3/2} / eV	BE of O1s / eV		$n_{\text{Fe}^{3+}}/n_{\text{Fe}} / \%$	$n_{\text{O}_\alpha}/(n_{\text{O}_\alpha}+n_{\text{O}_\beta}) / \%$
		O _β	O _α		
LaCoO ₃	780.1	529.05	532.00	—	53.80
LaSrCoO ₃	780.2	528.90	531.55	—	58.30
LaSrCoFeO ₃	779.8	528.85	531.20	42.5	60.60
LaCoO ₃ -S	781.8	528.70	531.75	—	90.29
LaSrCoO ₃ -S	780.6	528.70	531.85	—	77.39
LaSrCoFeO ₃ -S	779.6	528.75	531.45	14.5	70.96

能主要来源于 SO_2 对催化剂中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 及表面吸附氧的硫酸化。

图 7(C, D) 为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂硫化前后 $\text{Co}2p$ 的 XPS 谱图。各催化剂均明显表现出 2 个 $\text{Co}2p$ 肩峰, 分别归属为 $\text{Co}2p_{1/2}$ 和 $\text{Co}2p_{3/2}$ 。 LaCoO_3 催化剂 $\text{Co}2p_{3/2}$ 的结合能为 780.10 eV, 而同时掺杂 Sr、Fe 后, $\text{Co}2p_{3/2}$ 向低结合能移动至 779.85 eV, 这是由于 Fe 掺杂改变了钙钛矿的电荷平衡, 而为补偿钙钛矿氧化物使其电中性, 催化剂会形成更多高价 Fe^{4+} 和氧空位以平衡电荷, 这有利于催化氧化碳烟反应。值得注意的是, LaCoO_3 和 LaSrCoO_3 硫化后, $\text{Co}2p_{3/2}$ 向高结合能偏移, 表明 SO_2 对催化剂 $\text{Co}2p$ 价态环境有一定影响, 结合 H_2 -TPR 可知, 这是由于 SO_2 对 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 及表面吸附氧的硫酸化, 导致催化剂结合能偏移。进一步由表 3 可知, $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ (14.5%) 相对新鲜的 LaSrCoFeO_3 (42.5%) 中的 Fe^{3+} 含量下降 65.8%, 表明 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 抗硫性可能由于 Fe^{3+} 与表面吸附氧及 SO_2 共同作用形成了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。另一方面, $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 中 $\text{Co}2p_{3/2}$ 结合能也相对新鲜催化剂 LaSrCoFeO_3 变化较小, 表明 Fe 掺杂有利于对 $\text{Co}2p$ 价态环境的保护, 即同时掺杂 Sr、Fe 形成的 Fe^{3+} 有助于减少 SO_2 对活性位点表面吸附氧和

Fe^{4+} 毒化。

2.5 SO_2 -TPD 和热重-微商热重分析

为进一步研究金属掺杂对吸脱附 SO_2 的影响及硫酸盐的形式, 对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂的 SO_2 -TPD 曲线进行研究(图 8(A))。在 50~200 °C 为 SO_2 物理吸附态, 250~500 °C 为中度硫酸盐物种分解, 大于 650 °C 为强粘结硫酸盐物种的分解^[34-35]。 LaCoO_3 催化剂中的 SO_2 在整个温度范围内主要呈物理及中度吸附, 即 SO_2 与表面吸附氧形成弱或中度硫酸盐覆盖催化剂活性位点, 导致催化剂失活, 这也和 XPS 结果一致。当催化剂同时掺杂 Sr、Fe 时, 在低温范围内对 SO_2 吸附减少, 有利于降低 SO_2 对表面吸附氧的毒化, 并在高温形成 2 个脱附峰, 即 670~800 °C 和 800~860 °C, 这主要归属为 SO_2 与 Fe^{3+} 及表面吸附氧反应形成的强粘结硫酸盐 $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。图 8(B) 为 $\text{LaSrCoFeO}_3\text{-S}$ 催化剂的热重-微商热重分析(TG-DTG) 曲线, 其在 480 °C 处出现一个 DTG 失重峰, 这主要归属为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的分解^[36], 表明 LaSrCoFeO_3 催化剂抗硫性主要来源于形成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 保护了活性位点的表面吸附氧和 Fe^{4+} 。

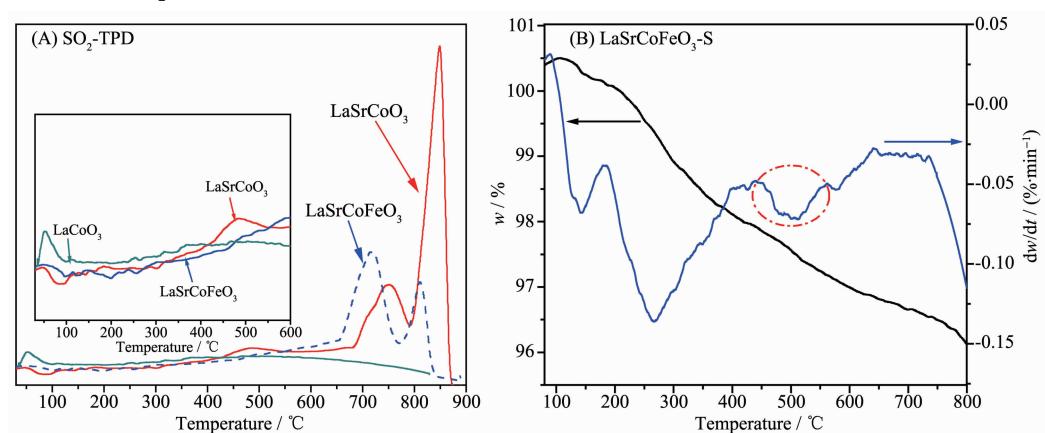


图 8 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 催化剂的(A) SO_2 -TPD 和(B) TG-DTG

Fig.8 (A) SO_2 -TPD and (B) TG-DTG profiles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ catalysts

3 结 论

本研究利用柠檬酸-EDTA 配位法制备了一系列钙钛矿催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, 展现出了较好的催化氧化碳烟活性。Sr 掺杂 LaCoO_3 有利于形成更多的表面吸附氧(O_2^- 、 O^-)和氧空位, 改善了低温氧化还原性能, 提高了低温催化氧化碳烟活性, 其 T_i 和 T_m 仅为 284 和 347 °C。掺杂 Sr、Fe 后低温氧化还原

性能进一步提高, 并形成更多的 Fe^{4+} 离子, 这有利于改善催化氧化碳烟活性。催化剂 SO_2 中毒主要由于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和表面吸附氧的硫酸化(SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}); 同时掺杂 Sr、Fe 后两者之间形成的相互作用能有效抑制硫酸盐在催化剂表面的沉积, 减少 SO_2 对催化剂的毒化。通过 XPS 和 SO_2 -TPD 发现, 催化剂抗硫性主要来源于金属离子 Fe^{3+} 与 SO_2 结合形成硫酸盐($\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 使 SO_2 减少对活性组分表面

吸附氧和 Fe^{4+} 的毒化。通过TPO发现硫化后的 LaSrCoFeO_3 仍具有较好的催化氧化碳烟活性，其 T_i 和 T_m 分别为320和361℃，表明Sr、Fe同时掺杂具有较好的低温催化氧化碳烟活性和良好的抗硫性能。

参考文献：

- [1] Li Z Q, Meng M, Zha Y Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, *121*: 65-74
- [2] WANG Shi-Dan(王世丹), ZHU Yi(朱艺), ZHANG Hai-Long(张海龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(8):1827-1833
- [3] RAO Cheng(饶成), LIU Rui(刘瑞), FENG Xiao-Hui(冯小辉), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2018**, *39*(10):1683-1694
- [4] Van Setten B A A L, Makkee M, Moulijn J A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2001**, *43*(8):489-564
- [5] MOU Yi-Meng(牟一蒙), LIANG Hong(梁红), LI Shu-Hua(李树华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, *32*:602-608
- [6] Matarrese R, Castoldi L, Lietti L, et al. *Top. Catal.*, **2009**, *52*: 2041-2046
- [7] Shangguan W, Teraoka Y, Kagawa S. *Appl. Catal. B*, **1998**, *16*:149-154
- [8] Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W, et al. *Catal. Today*, **1996**, *27*:107-113
- [9] Fang S Q, Wang L, Sun Z C, et al. *Catal. Commun.*, **2014**, *49*:15-19
- [10] Li S X, Kato R, Wang Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**, *93*:383-386
- [11] Yi Y N, Liu H, Chu B X. et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *369*: 511-521
- [12] Ji K M, Dai H X, Deng J G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, *214*: 262-271
- [13] Liu Y A, Zheng H T, Liu J R, et al. *Chem. Eng. J.*, **2002**, *89*:213-221
- [14] GAO Yong-Hua(高永华), GAO Li-Zhen(高利珍), CUI Jia-Li(崔佳丽), et al. *Journal of Taiyuan University of Technology*(太原理工大学学报), **2017**, *48*:747-752
- [15] Liu F D, He H, Zhang C B. *Chem. Commun.*, **2008**, *164*: 2043-2045
- [16] Fabrizioli P, Burgi T, Baiker A. *J. Catal.*, **2002**, *206*:143-154
- [17] Liu F D, Shan W P, Lian Z H, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, *230*:165-176
- [18] Li Z Q, Meng M, Li Q A, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *164*:98-105
- [19] Jin R B, Liu Y, Wang Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**, *148*: 582-588
- [20] Yu C L, Huang B C, Dong L F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**, *316*:1059-1068
- [21] Li S H, Huang B C, Yu C L, et al. *Catal. Commun.*, **2017**, *98*:47-51
- [22] Liu H, Fan Z X, Sun C Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**, *244*: 671-683
- [23] Jiang L J, Liu Q C, Ran C J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *370*: 810-821
- [24] Yu X H, Wang L Y, Chen M Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**, *254*:246-259
- [25] Liang H, Mou Y M, Zhang H W, et al. *Catal. Today*, **2017**, *281*:477-481
- [26] Li K B, Li X J, Zhu K G, et al. *J. Appl. Phys.*, **1997**, *81*: 6943-6947
- [27] Yamaguchi T, Jin T, Tanabe K. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*: 3148-3152
- [28] Kostoglou M, Housiada P, Konstandopoulos A G. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*:3273-3283
- [29] Liang H, Hong Y X, Zhu C Q, et al. *Catal. Today*, **2013**, *201*: 98-102
- [30] Li W, Zhang C, Li X, et al. *Chin. J. Catal.*, **2018**, *39*(10): 1653-1663
- [31] Li B, Ren Z Y, Ma Z X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *6*: 1719-1725
- [32] Tan R Q, Zhu Y F. *Appl. Catal. B*, **2005**, *58*:61-68
- [33] Zhao Z, Yang X, Wu Y. *Appl. Catal. B*, **1996**, *8*:281-298
- [34] Chen L Q, Li R, Li Z B, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*: 3243-3257
- [35] Peng Y, Wang D, Li B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, *51*:11943-11949
- [36] Machado L C, Marins A A L, Muri E J B, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2009**, *97*(1):289-296