

DOI:10.11784/tdxbz202310004

La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂对 NO 选择性生成 NH₃ 的影响

宋崇林, 郑庆贺, 吕 誉, 崔立峰, 李云强, 吕 刚
(先进内燃动力全国重点实验室(天津大学), 天津 300072)

摘要: 为了实现碳中和目标, 降低内燃机碳排放, 稀薄燃烧技术成为了当前重要的研究方向. 该技术不仅能提高发动机燃油热效率, 还能有效降低 CO₂ 排放. 但是稀薄燃烧往往会伴随着大量氮氧化物的产生, 为了解决该问题, 采用 LNT-SCR 耦合的 NO_x 净化技术, 此时 LNT 的作用是将排气中部分 NO_x 转化为 NH₃, 为下游的 SCR 提供还原剂. 基于此, 制备了 LNT 催化剂, 研究催化剂对 NO 选择性生成 NH₃ 的影响. 采用溶胶-凝胶法制备了 La_{1-x}Ce_xMnO₃ 系列钙钛矿氧化物, 并通过分步浸渍法得到了 La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ 负载型催化剂. 利用 XRD、H₂-TPR、NO-TPD 等表征手段研究了钙钛矿氧化物的晶相结构, 以及负载型催化剂的还原特性、NO_x 吸附-脱附性能等物化性质, 并且通过 H₂ 选择性催化还原 NO 实验探究了催化剂掺杂 Ce 对 NO 转化成 NH₃ 的影响. 结果表明, Ce 掺杂催化剂具有良好的 NH₃ 产物选择性, 并且显著提高了 NO 转化率. 温度是 NO 转化和 NH₃ 产物选择性生成的决定性因素, 而 H₂ 和 NO 体积比是 NO 转化和 NH₃ 产物选择性生成的关键性因素. 其中, La_{0.95}Ce_{0.05}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 在低温下催化活性表现最佳, 在 350 °C、H₂ 和 NO 体积比为 5.0 时 NH₃ 产物选择性为 65%, NO 转化率为 100%. 此外, 所制备的 La_{1-x}Ce_xMnO₃ 都形成了钙钛矿型结构, 而且 Ce 掺杂催化剂的大部分 Ce 离子可以进入到 LaMnO₃ 结构中. 在催化剂适量掺杂 Ce 后, H₂ 消耗总面积增大、还原峰的峰值温度降低, 表明掺杂 Ce 改善了催化剂的还原特性; 同时 NO 吸附和脱附面积增大, 表明 Ce 掺杂改变了催化剂的 NO_x 吸附-脱附性能.

关键词: La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂; H₂ 选择性催化还原 NO; NH₃ 产物选择性; NO 转化率; 晶相结构; 还原特性; NO_x 吸附-脱附

中图分类号: TK421.5

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2024)10-1053-09

Effect of La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ Catalysts on the Selective Formation of NH₃ from NO

Song Chonglin, Zheng Qinghe, Lü Yu, Cui Lifeng, Li Yunqiang, Lü Gang
(State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: To achieve the goal of carbon neutrality and reduce the carbon emissions of internal combustion engines, lean burn technology has currently become an important research direction. This technology can improve the thermal efficiency of engine fuels and effectively reduce CO₂ emissions. However, lean burn is often accompanied by large amounts of nitrogen oxides. To address this problem, the LNT-SCR coupled NO_x purification technology is adopted. LNT converts part of NO_x in the exhaust gas into NH₃, providing reducing agents for the downstream SCR. Based on this, LNT catalysts were prepared herein to analyze the effect of catalysts on the selective formation of NH₃ from NO. Several La_{1-x}Ce_xMnO₃ perovskite oxides were prepared using the sol-gel method, and La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ supported catalysts were obtained through consecutive impregnation. The crystal phase structure of the perovskite oxides and the reduction characteristics and NO_x adsorption-desorption performance of the supported catalysts were charac-

收稿日期: 2023-10-07; 修回日期: 2023-11-16.

作者简介: 宋崇林 (1965—), 男, 博士, 教授.

通信作者: 宋崇林, songchonglin@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51921004).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51921004).

terized using the X-ray diffraction (XRD), H_2 -temperature-programmed reduction (H_2 -TPR), and NO-temperature-programmed desorption (NO-TPD) methods. The effects of Ce-doped catalysts on the selective formation of NH_3 from NO were also investigated through experiments on the H_2 selective catalytic reduction of NO. Results showed that after Ce doping, the supported catalysts exhibited good NH_3 product selectivity and a notable improvement in NO conversion. Temperature was the decisive factor for NO conversion and selective generation of NH_3 products, whereas the volume ratio of H_2 and NO was the key factor for NO conversion and selective generation of NH_3 products. Among the catalyst samples, $La_{0.95}Ce_{0.05}MnO_3$ -Ba/ Al_2O_3 exhibited the best catalytic activity at low temperatures, and NH_3 product selectivity was 65% and NO conversion was 100% when the volume ratio of H_2 and NO was 5.0 at 350 °C. Furthermore, the $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ samples had a perovskite-type structure, and most Ce ions were incorporated into the $LaMnO_3$ structure. For the catalyst samples, doping an appropriate amount of Ce could increase the total area of H_2 consumption and decrease the peak temperature of the reduction peak, indicating an enhancement in the reduction characteristics. The NO_x adsorption-desorption performance of the catalysts was also altered because the areas of NO adsorption and desorption increased with Ce doping.

Keywords: $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ -Ba/ Al_2O_3 catalysts; H_2 selective catalytic reduction of NO; NH_3 product selectivity; NO conversion; crystal phase structure; reduction characteristics; NO_x adsorption-desorption

稀薄燃烧技术因能提高发动机燃油热效率和有效降低 CO_2 排放,而被广泛应用研究^[1-5]。但是由于该技术在富氧环境中运行,排放尾气中会含有大量 NO_x 。目前,成熟应用的稀薄燃烧 NO_x 脱除技术有两种^[2]: ① 选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR); ② 稀燃 NO_x 捕集 (lean NO_x trap, LNT), 也称为 NO_x 存储还原 (NO_x storage and reduction, NSR)。其中, SCR 技术需要额外添加氨源,而且 NH_3 -SCR 在低温条件下还具有尿素结晶风险^[3], 该技术主要限制因素是低温下有限的 NO_x 净化效率和 NH_3 流失。LNT 技术也有如下不足之处: ① 发动机稀燃和富燃工况的频繁切换会降低燃油经济性; ② 在稀燃工况下会有少量 NO_x 逸出,而在富燃工况下会生成副产物 NH_3 和 N_2O ^[4]。鉴于 SCR 和 LNT 技术的缺点, LNT-SCR 耦合的 NO_x 净化技术成为了当前研究热点。此时, LNT 的作用是将排气中部分 NO_x 转化为 NH_3 , 为下游的 SCR 提供还原剂,同时提高了 NO_x 转化效率,降低了外部存储氨源的使用量和尿素结晶的风险^[5]。

在富燃阶段,发动机排放尾气中会含有 H_2 、CO 和碳氢化合物 (HC) 等气体,因此利用这些气体作为还原剂与 NO_x 反应生成 NH_3 ^[6]。目前,针对 Pt-BaO/ Al_2O_3 作为 LNT 催化剂,催化 NO_x 选择性生成 NH_3 的反应条件已经取得了一些研究进展。Masdrag 等^[2]研究了还原剂种类对 NH_3 选择性的影响,发现在 400 °C 下, H_2 作为还原剂时,对 NH_3 的选择性最高。Xu 等^[7]研究了 H_2 和 NO 体积比对产物选择性的影响,发现在低温下,NO 还原为 N_2O 具有较高的选择性;在中间温度范围内,反应产物的选择性主要由

H_2 和 NO 体积比决定, NH_3 是 H_2 和 NO 体积比大于 1.5 时的主要产物。由此可知,贵金属 Pt 作为 LNT 催化剂的活性组分,在较高温度、 H_2 作为还原剂且 H_2 和 NO 体积比大于 1.5 时,对 NH_3 的选择性较好,但是贵金属的使用成本高昂。因此,开发价格低廉且高效催化 NO 生成 NH_3 的催化剂显得尤为重要。

钙钛矿型氧化物因其成本低、热稳定性好、掺杂能力和氧化还原能力强,被认为是最有可能替代贵金属的催化剂^[8-11]。鉴于此,在本研究中 LNT 催化剂选用 Ce 掺杂 $LaMnO_3$ 作为活性组分、BaO 作为储存组分、 Al_2O_3 作为载体的负载型催化剂。采取以柠檬酸为络合剂的溶胶-凝胶法^[12]制备了一系列 $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ 钙钛矿氧化物,并通过分步浸渍法得到了 $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ -Ba/ Al_2O_3 负载型催化剂。通过 XRD、 H_2 -TPR、NO-TPD 等表征手段研究了钙钛矿氧化物的晶相结构,负载型催化剂的还原特性、NO 吸附-脱附性能等物化性质。在活性评价实验中选用 H_2 作为还原剂,研究在不同温度和 H_2 浓度下, LNT 催化剂对产物 NH_3 的选择性以及 NO 的转化率。对比未掺杂和 Ce 掺杂催化剂的理化特性和催化活性,探讨了 LNT 催化剂掺杂 Ce 对 NH_3 产物选择性与 NO 催化转化的影响机制,为今后 LNT 催化剂的优化设计以及 LNT-SCR 净化技术的应用提供了理论指导。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

1.1.1 溶胶-凝胶法制备钙钛矿氧化物

按照化学计量比,称取相应质量的硝酸镧

($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锰($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等试剂,使得金属离子物质的量与柠檬酸物质的量比为 1:1. 取适量去离子水于坩埚中,并将称量好的试剂倒入. 在上述试剂溶液中加入氨水,调整溶液 pH 值至 7.0. 然后,将盛有试剂溶液的坩埚放入恒温旋转蒸发水浴锅中,调整水浴温度为 80°C . 在溶液蒸发成凝胶时,将其放入干燥箱中,在 110°C 下干燥 12 h. 随后将凝胶放入马弗炉中,在 400°C 时焙烧 2 h. 最后再以 800°C 焙烧 3 h, 得到 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 钙钛矿氧化物.

1.1.2 分步浸渍法制备负载型催化剂

按照一定的质量比,称取适量的乙酸钡($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)和 γ -氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). 将称量好的试剂倒入坩埚中,并取适量去离子水溶解试剂,在超声振动^[13]中充分搅拌 15 min. 然后,将坩埚放入恒温旋转蒸发水浴锅中,在 80°C 下水浴蒸干,随后在 110°C 下干燥 12 h, 最后在 600°C 下焙烧 4 h, 得到 20% (质量分数,下同) $\text{BaO/Al}_2\text{O}_3$. 采用同样的操作方法,将已制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 钙钛矿氧化物负载至 20% $\text{BaO/Al}_2\text{O}_3$ 上. 最后,制备得到了 15% $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-20%BaO/Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 负载型催化剂,记作 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$).

1.2 催化剂活性评价实验

在固定反应床上进行催化剂活性评价实验,采用石英玻璃管作为气体流动反应器. 设定气体总流速为 $1\ 134\ \text{mL/min}$. 采用 D08-7 型质量流量控制仪控制模拟气体的进气浓度,并利用 AirSense 离子分子在线质谱仪进行各种气体的标定,以及记录模拟气体催化反应后的浓度. 为了模拟发动机处于稀燃阶段时所产生的 NO 浓度,设定 NO 体积分数为 500×10^{-6} ^[14]. 根据文献[7]可知,反应产物的选择性由 H_2 浓度和 NO 浓度的比例(即 H_2 和 NO 体积比决定, NH_3 是 H_2 和 NO 体积比大于 1.5 时的主要产物. 为了探究具体 H_2 和 NO 体积比对 NH_3 产物选择性生成量的影响,以及探究最为合理且经济的 H_2 和 NO 体积比,设定 H_2 和 NO 体积比分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 和 5.0, 当 NO 体积分数为 500×10^{-6} 时, H_2 体积分数分别对应 100×10^{-6} 、 200×10^{-6} 、 300×10^{-6} 、 400×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 750×10^{-6} 、 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 、 $1\ 250 \times 10^{-6}$ 、 $1\ 500 \times 10^{-6}$ 、 $2\ 000 \times 10^{-6}$ 、 $2\ 500 \times 10^{-6}$, 其中 Ar 气作为平衡气体. 通过在不同反应温度(250°C 、 350°C 和 500°C)下,改变 H_2 浓度,检测反应后各气体的出口体积分数,研究 H_2 和 NO 体积比对

催化剂 NH_3 产物选择性和催化 NO 转化的影响. 由式(1)和式(2)分别计算出催化剂的 NO 转化率和 NH_3 产物选择性:

$$X_{\text{NO}} = \frac{\varphi_{\text{NO},\text{in}} - \varphi_{\text{NO},\text{out}}}{\varphi_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{\varphi_{\text{NH}_3,\text{out}}}{\varphi_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_{NO} 为 NO 转化率; S_{NH_3} 为 NH_3 产物选择性; $\varphi_{\text{NO},\text{in}}$ 、 $\varphi_{\text{NO},\text{out}}$ 和 $\varphi_{\text{NH}_3,\text{out}}$ 分别为 NO 进气体积分数、NO 出口体积分数和 NH_3 出口体积分数.

1.3 催化剂表征

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 晶相结构是采用日本理学智能 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测得. 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源, X 射线波长为 $0.154\ 06\ \text{nm}$, 工作电压为 $30\ \text{kV}$, 工作电流为 $20\ \text{mA}$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内扫描. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 晶格常数结合以下布拉格方程计算得到^[15]:

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

式中: d 为面间距离; λ 为辐射源的波长; θ 为布拉格衍射角; h 、 k 和 l 分别为面间距离对应的 Miller 指数; a 、 c 为晶格常数. 式(3)和式(4)用于确定立方结构钙钛矿的晶格常数,而式(3)和式(5)用于确定菱面体结构钙钛矿的晶格常数.

H_2 程序升温还原实验(temperature-programmed reduction, TPR)和 NO 程序升温脱附实验(temperature-programmed desorption, TPD)均在美国康塔公司 ChemBET Pulsar TPR/TPD 型化学吸附分析仪上进行. H_2 -TPR 实验用于分析催化剂的还原性能, NO-TPD 实验用于分析催化剂的 NO 吸附-脱附性能.

在 H_2 -TPR 实验中,首先在 U 型石英管底部装入石英棉,然后填入 $50\ \text{mg}$ $40 \sim 60$ 目的催化剂样品,再用石英棉固定催化剂样品. 随后在 400°C 下通入 Ar 气,预处理 60 min. 待冷却至室温后,切换成 $1\% \text{H}_2 + 99\% \text{Ar}$ 气混合气体,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C .

在 NO-TPD 实验中,首先将 $50\ \text{mg}$ $40 \sim 60$ 目样品颗粒装入 U 型石英管中,两端位置采用石英棉进行固定. 随后在 400°C 下,通入 Ar 气 60 min. 待冷却至 50°C 后,切换成 $5\% \text{NO} + 95\% \text{Ar}$ 气混合气体,持续通入 30 min,直至催化剂吸附饱和. 之后再切换成

Ar 气, 吹扫样品颗粒 60 min, 吹去催化剂表面弱吸附的 NO. 最后, 再以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C.

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂掺杂 Ce 对 NO 转化成 NH₃ 的影响

图 1 ~ 图 3 分别是 La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ 在 250 °C、350 °C 和 500 °C 下, 催化 H₂-NO 反应过程中 NH₃ 产物选择性和 NO 转化率.

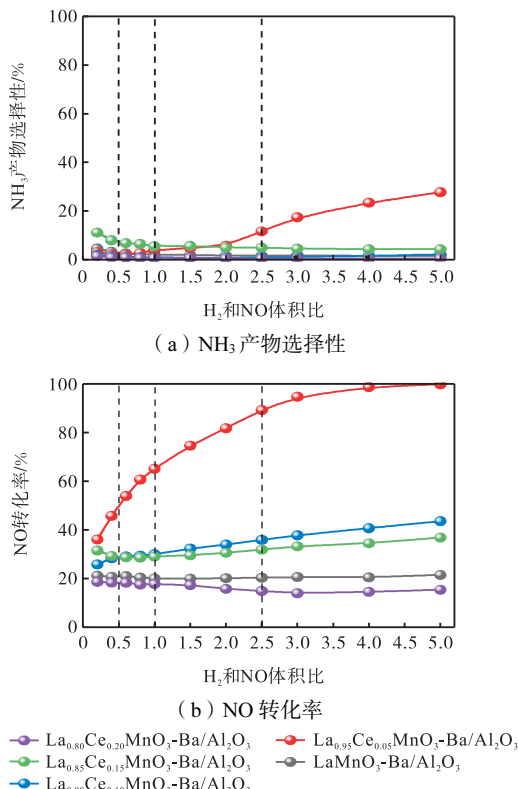


图 1 La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ 在 250 °C 催化 H₂-NO 反应过程中 NH₃ 产物选择性和 NO 转化率

Fig.1 Selectivity of NH₃ products and conversion of NO in the H₂-NO reaction over the La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ catalysts at 250 °C

在 250 °C 时, 不同 Ce 取代量催化剂的 NH₃ 产物选择性(图 1(a))均低于 30%. 随着 H₂ 和 NO 体积比增大, La_{0.95}Ce_{0.05}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂的 NH₃ 产物选择性逐渐升高, 而其他催化剂的 NH₃ 产物选择性缓慢下降并趋近于 0. 不同 Ce 取代量催化剂的 NO 转化率(图 1(b))随着 H₂ 和 NO 体积比增大, 变化趋势有所不同, 其中 La_{0.95}Ce_{0.05}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂的 NO 转化率随着 H₂ 和 NO 体积比增大, 升高趋势最为明显, 在 H₂ 和 NO 体积比为 2.5 时达到 85% 以上; 在 H₂ 和 NO 体积比为 5.0 时达到 100%. 然而, La_{0.80}Ce_{0.20}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂的 NO 转化率随着 H₂ 和 NO 体积比增大略有下降趋势. 此外, 其他催化

剂的 NO 转化率随着 H₂ 和 NO 体积比增大均未超过 50%.

在 350 °C 时, 不同 Ce 取代量催化剂的 NH₃ 产物选择性(图 2(a))随着 H₂ 和 NO 体积比增大, 先保持平缓后大幅升高, 并且 Ce 掺杂后 NH₃ 产物选择性升高, 其中 La_{0.95}Ce_{0.05}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂 NH₃ 产物选择性表现最好, 在 H₂ 和 NO 体积比为 2.5 时达到了 50% 以上. 不同 Ce 取代量催化剂的 NO 转化率(图 2(b))随着 H₂ 和 NO 体积比增大, 先明显升高后趋于平缓. Ce 掺杂后明显提高了 NO 转化率, 其中 La_{0.95}Ce_{0.05}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂升高趋势最为明显, 在 H₂ 和 NO 体积比为 1.0 时达到 100%.

在 500 °C 时, 不同 Ce 取代量催化剂的 NH₃ 产物选择性(图 3(a))随着 H₂ 和 NO 体积比增大, 先缓慢下降后显著提升. 其中 La_{0.80}Ce_{0.20}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂在 H₂ 和 NO 体积比大于 2.0 之后, NH₃ 产物选择性保持最佳; 在 H₂ 和 NO 体积比为 5.0 时, NH₃ 产物选择性达到了最高, 约为 75%. 不同 Ce 取代量催化剂的 NO 转化率(图 3(b))随着 H₂ 和 NO 体积比增大, 先迅速升高后趋于稳定, 且均高于未掺杂催化剂. 其中 La_{0.95}Ce_{0.05}MnO₃-Ba/Al₂O₃ 催化剂的 NO 转

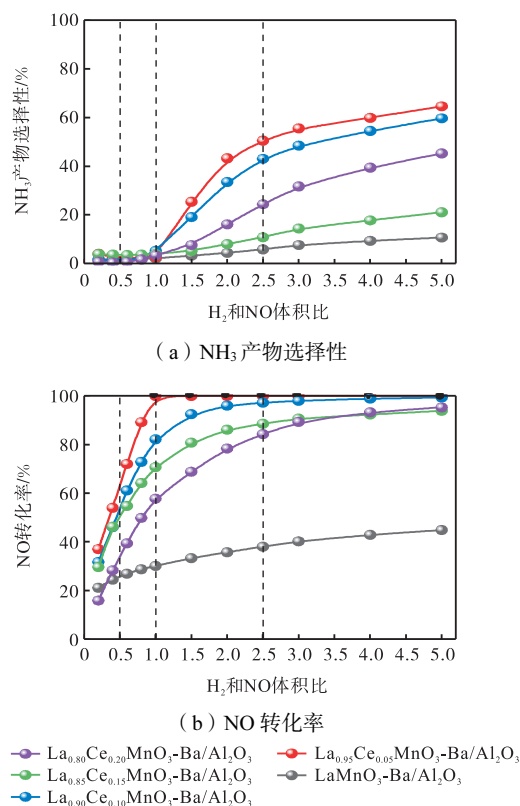


图 2 La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ 在 350 °C 催化 H₂-NO 反应过程中 NH₃ 产物选择性和 NO 转化率

Fig.2 Selectivity of NH₃ products and conversion of NO in the H₂-NO reaction over the La_{1-x}Ce_xMnO₃-Ba/Al₂O₃ catalysts at 350 °C

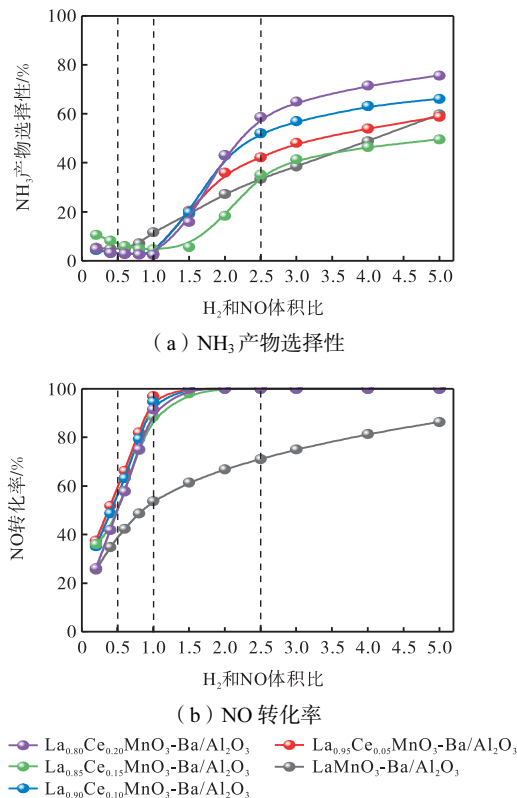
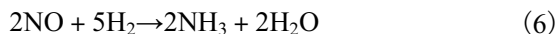


图3 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 催化 $\text{H}_2\text{-NO}$ 反应过程中 NH_3 产物选择性和 NO 转化率

Fig.3 Selectivity of NH_3 products and conversion of NO in the $\text{H}_2\text{-NO}$ reaction over the $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ catalysts at $500\text{ }^\circ\text{C}$

化率随着 H_2 和 NO 体积比增大, 升高趋势最为明显, 在 H_2 和 NO 体积比为 1.0 时, 达到了 95% 以上。

上述结果表明, 催化剂掺杂 Ce 后 NH_3 产物选择性升高, 同时 NO 转化率也得到了提高, 其中 $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 3 个温度下催化活性表现最好. 通过观察 3 个温度下 NH_3 产物选择性及 NO 转化率, 可以发现在 H_2 和 NO 体积比小于 0.5 时, 对 NH_3 产物选择性较低, NO 转化率在 15% ~ 55% 范围内; 当 H_2 和 NO 体积比为 1.0 时, 对 NH_3 产物选择性仍比较低, 但 NO 转化率明显提升, 在 15% ~ 100% 范围内; 在 H_2 和 NO 体积比大于 2.5 时, 对 NH_3 产物选择性大幅度提升. 综合上述结果, 发现与化学计量方程式 (6) 相符合:

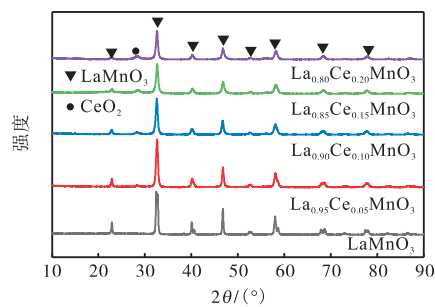


由此可知, 随着 H_2 浓度增大, 即 H_2 和 NO 体积比增大, NO 转化率呈线性增加, 当 H_2 和 NO 体积比大于 1.0、温度在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, NO 几乎完全转化; 在 H_2 和 NO 体积比大于 2.5 之后, 即 H_2 与 NO 达到相应的化学计量比之后, H_2 能够有效地将 NO 还原为 NH_3 , 从而 NH_3 产物选择性较高, 这与文献 [16-17] 的结论相似。

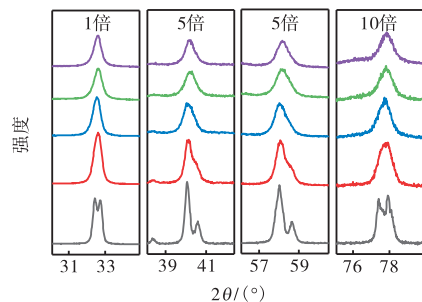
2.2 催化剂表征结果分析

2.2.1 晶相结构

通过 X 射线衍射分析, 研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 的晶相结构. 图 4(a) 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 钙钛矿氧化物的 XRD 谱图, 图 4(b) 是图 4(a) 在 2θ 为 32.5° 、 40.1° 、 58.1° 和 77.8° 处的放大衍射峰. 未掺杂 Ce 的 LaMnO_3 表现出了典型的钙钛矿晶相, 并且没有其他金属氧化物杂质的衍射峰. LaMnO_3 主要的衍射峰在 2θ 为 22.9° 、 32.5° 、 40.1° 、 46.9° 、 52.7° 、 58.1° 、 67.8° 和 77.8° , 与 $\text{LaMnO}_{3.15}$ 钙钛矿 (PDF#50-0298) 的特征峰一致, 对应着 R-3c 空间群的菱面体钙钛矿型结构^[18]. 在 LaMnO_3 掺杂 Ce 之后, 随着 Ce 取代量增多, 在 2θ 为 28.4° 处出现了微弱的衍射峰, 对比发现是立方萤石 CeO_2 (PDF#34-0394) 的特征峰, 说明 Ce 离子并未完全进入到 LaMnO_3 结构中, 而是在 LaMnO_3 表面形成了部分聚集^[11]. 另外, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \neq 0$) 的 XRD 谱图在 2θ 为 32.5° 、 40.1° 、 58.1° 和 77.8° 处 (图 4(b)), 邻近的两个衍射峰合成了一个衍射峰, 经对比其与 LaMnO_3 钙钛矿 (PDF#75-0440) 的特征峰吻合, 表明 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \neq 0$) 形成了 Pm-3m 空间群的立方钙钛矿型结构^[15], 意味着掺杂 Ce 改变了 LaMnO_3 原有的晶体结构. 通过 Ce 掺杂后 LaMnO_3 晶体结构的改变, 能够提供更多的活性位点, 验证了活性评价实验中 Ce 掺杂催化剂对 NH_3 产物选择性及 NO 催化转化活性明显优于未掺杂催化剂。



(a) XRD 谱图



(b) 图(a)的局部放大

图4 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$

在图 4(a)XRD 谱图中,通过采用 Scherrer 公式^[15]和布拉格方程,分别得到了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 钙钛矿氧化物的晶粒尺寸和晶格常数,见表 1.

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 的晶粒尺寸、晶体结构和晶格常数
Tab.1 Crystallite size, crystal structure, and cell parameters of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$

样品种类	晶粒尺寸/nm	晶体结构	晶格常数		
			a/nm	b/nm	c/nm
LaMnO_3	21.5	菱面体结构	0.551 5	0.551 5	1.331 0
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3$	15.7	立方结构	0.388 2	0.388 2	0.388 2
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{MnO}_3$	14.5	立方结构	0.388 8	0.388 8	0.388 8
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_3$	10.4	立方结构	0.388 0	0.388 0	0.388 0
$\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{MnO}_3$	12.5	立方结构	0.388 3	0.388 3	0.388 3

通过计算得到钙钛矿氧化物的晶粒尺寸在 10 ~ 22 nm 范围内,Ce 掺杂后晶粒尺寸从 21.5 nm 减小到 10.4 nm,表明了掺杂 Ce 可以有效抑制钙钛矿氧化物的晶体生长. 另外,计算得到钙钛矿氧化物的晶格常数 a 在 0.388 0 ~ 0.551 5 nm 范围内,Ce 掺杂后晶格常数 a 从 0.551 5 nm 减小到 0.388 0 nm,可归因于 La 离子被 Ce 离子部分取代,由于 Ce^{3+} 的离子半径($r = 0.103 4 \text{ nm}$)小于 La^{3+} 的离子半径($r = 0.106 1 \text{ nm}$),从而 Ce 掺杂钙钛矿氧化物的晶格常数减小,表明 Ce 掺杂钙钛矿氧化物中的 Ce 离子成功进入到钙钛矿结构中,进而提高了催化剂对 NH_3 产物选择性及 NO 转化率.

2.2.2 还原特性

催化剂的还原性是影响 NO 选择性生成 NH_3 的关键因素. 对于 ABO_3 钙钛矿型催化剂,B 位离子的还原性和表面可用氧的种类是影响氧化活性的关键因素^[19]. 通过 H_2 -TPR 实验,研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的氧化还原性能,其图谱如图 5 所示. 每个样品催化剂在 250 ~ 550 °C 都展现出了两个明显的还原峰. 该区域还原峰的出现是由于样品催化剂中的 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 离子,以及少量 Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+} 离子^[20],其中 $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温氧化还原性能较好,在 250 ~ 550 °C 内的峰值温度分别为 245 °C 和 385 °C,优于其他催化剂. 因此,证实了活性评价实验中 $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 250 °C 和 350 °C 时的催化活性表现最好. 另外,每个样品催化剂在 780 °C 以上的温度区域内,也出现了一个明显的还原峰,该峰则是由于样品催化剂中的 Mn^{3+} 离子大量还原为 Mn^{2+} 离子^[8].

在 H_2 -TPR 实验中,样品催化剂的 H_2 消耗总面积有所不同,即 H_2 消耗量有区别. 通过积分得到 H_2 消耗总面积,结果列于表 2. $\text{LaMnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂通过引入适量 Ce 后, H_2 消耗总面积增大、还原峰的峰值温度降低,表明掺杂 Ce 改善了样品催化剂的还原性,降低了还原温度,对于提高催化剂活性起到

了显著作用. 同时,也解释了活性评价实验中 $\text{LaMnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 NH_3 产物选择性及 NO 转化率不及 Ce 掺杂催化剂.

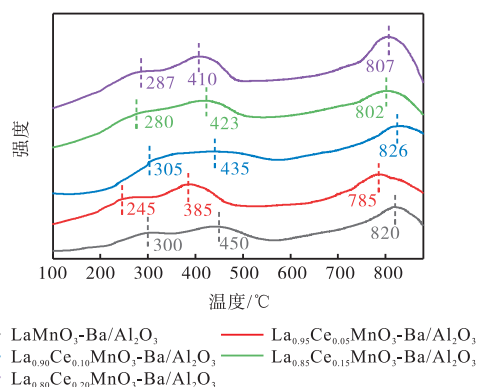


图 5 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 的 H_2 -TPR 谱图
Fig.5 H_2 -TPR patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$

表 2 H_2 -TPR 实验中 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 的还原峰温度和 H_2 消耗总面积

Tab.2 Reduction peak temperatures and H_2 consumption total areas of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ during H_2 -TPR experiments

样品种类	还原峰温度/°C	H_2 消耗总面积/ 10^{-6}
$\text{LaMnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	300, 450, 820	3.167
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	245, 385, 785	3.474
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	305, 435, 826	4.560
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	280, 423, 802	4.679
$\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	287, 410, 807	4.846

2.2.3 NO_x 吸附-脱附性能

催化剂表面吸附 NO 能力以及吸附物种的热稳定性也是影响 NO 选择性生成 NH_3 的关键因素. NO 氧化为 NO_2 是 NO 储存过程中的主要步骤,因此催化剂的氧化能力对 NO 储存十分重要^[21]. H_2 -TPR 实验结果表明,掺杂 Ce 能明显提高样品催化剂的氧化还原能力. 因此, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ ($x \neq 0$) 催化剂更能有效实现 NO 存储,其中 $\text{Ba/Al}_2\text{O}_3$ 提供了稳定的 NO 存储位点,而 LaMnO_3 掺杂 Ce 则能更好地催化 NO 氧化为 NO_2 ^[22],从而促进 NO 快速存储. 图

6(a)为样品催化剂在 50°C 下等温 NO 吸附储存曲线,从图中可以看出样品催化剂都可以及时吸附 NO 并迅速储存至饱和,但 NO 相对吸附面积(图 6(a)中阴影部分)不一样,即 NO 相对吸附量有区别.通过积分得到样品催化剂的 NO 相对吸附面积,计算结果列于表 3.其中, $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO 吸附面积最大,而 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO 吸附面积最小,表明调整 Ce 的取代量可以改善催化剂对 NO 的吸附能力,进一步证明了活性评价实验中适量 Ce 掺杂催化剂表现较好.

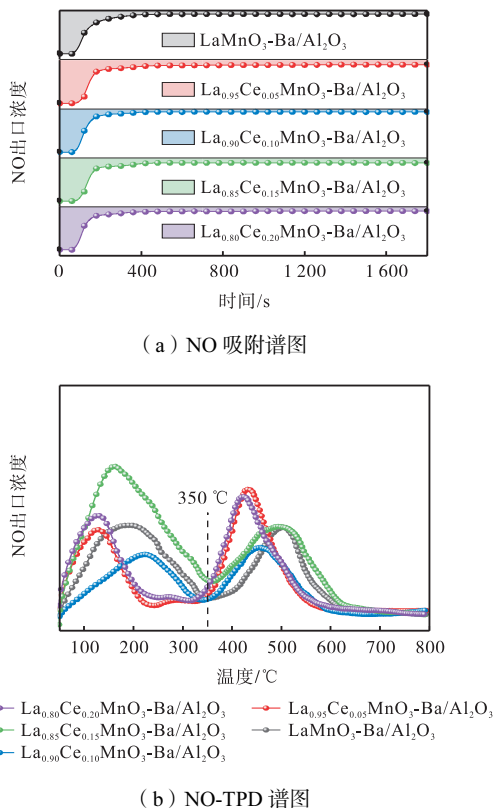


图 6 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 的 NO 吸附谱图和 NO-TPD 谱图

Fig.6 NO adsorption and NO-TPD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$

图 6(b)为样品催化剂的 NO-TPD 谱图.结果表明, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上存储的 NO_x 物种主要在 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $350\sim 700^\circ\text{C}$ 的温度范围内脱附分解.在 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 内的脱附峰是由于物理吸附的 NO_x 分解,以及单齿状亚硝酸盐/硝酸盐分解过程中 NO 的脱附;而在 $350\sim 700^\circ\text{C}$ 内的脱附峰则对应于具有高热稳定性的双齿硝酸盐和桥接硝酸盐物种分解^[23].

通过积分得到 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $350\sim 700^\circ\text{C}$ 温度范围内 NO 脱附的相对面积,计算结果列于表 3.在 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $350\sim$

700°C 范围内, $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO 脱附面积均最大,而其他 Ce 掺杂催化剂的 NO 脱附面积都小于未掺杂催化剂.以上结果表明催化剂适量掺杂 Ce 不仅能提高对单齿状亚硝酸盐/硝酸盐的存储能力,还能提升对双齿硝酸盐和桥接硝酸盐物种的存储能力^[24],同时促进了 NO 脱附,从而有助于催化剂活性位点的更新,加快催化剂对 NO 的吸附与活化^[25].

表 3 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 的 NO 吸附和脱附面积
Tab.3 NO adsorption and desorption areas of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$

样品种类	NO 吸附面积/ 10^{-4}	NO 脱附面积/ 10^{-6}	
		50 ~ 350 $^\circ\text{C}$	350 ~ 700 $^\circ\text{C}$
$\text{LaMnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	1.052 79	1.493 05	1.327 25
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	1.301 64	0.769 76	0.972 31
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	0.929 93	0.748 58	0.742 48
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	1.289 65	2.067 81	1.606 76
$\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$	1.142 19	1.124 72	1.261 31

综合可知,适量掺杂 Ce 能够改变催化剂的 NO_x 吸附-脱附性能.此外,催化剂的 NO 吸附和脱附面积大小与催化活性顺序并不完全一致,说明 NO_x 吸附-脱附性能可以影响催化剂的催化活性,但不是决定活性的唯一因素.

3 结论

本文制备了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂,探究了温度和 H_2 和 NO 体积比对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化 NO 选择性生成 NH_3 的影响,得出以下主要结论.

(1) 在 250°C 、 350°C 和 500°C 下,掺杂 Ce 可以显著提高催化剂催化 NO 转化性能,并且随着温度的提升,NO 转化率也呈现出进一步升高的趋势;在 350°C 和 500°C 时,Ce 掺杂催化剂对 NH_3 产物选择性有较大优势.其中, $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 3 个温度下的催化活性均表现最好,在 350°C 、 H_2 和 NO 体积比为 5.0 时 NH_3 产物选择性为 65%,NO 转化率为 100%.

(2) 温度是 NO 转化和 NH_3 产物选择性生成的决定性因素,而 H_2 和 NO 体积比是 NO 转化和 NH_3 产物选择性生成的关键性因素,催化剂掺杂 Ce 则有利于 NH_3 大量生成和 NO 完全转化.

(3) 所制备的钙钛矿氧化物都形成了钙钛矿型结构.Ce 掺杂催化剂的大部分 Ce 离子可以进入 LaMnO_3 结构中,小部分在样品催化剂的表面形成了氧化物.另外,掺杂 Ce 改变了 LaMnO_3 原有的晶体

结构,由 R-3c 空间群的菱面体结构变成了 Pm-3m 空间群的立方结构,并且掺杂 Ce 可以有效减小钙钛矿氧化物的晶粒尺寸和晶格常数。

(4) Ce 掺杂改善了催化剂的还原性能,并且改变了催化剂的 NO_x 吸附-脱附性能。其中, $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温氧化还原性能较好,优于其他催化剂。而 $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_3\text{-Ba/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO_x 吸附-脱附性能表现最好,表明了适量掺杂 Ce 可以使催化剂具有较好的 NO_x 吸附-脱附性能。

参考文献:

- [1] Onofri M, Bernabeo R A, Webster K. Health and environmental impacts of NO_x : An ultra low level of NO_x (oxides of nitrogen) achievable with a new technology[J]. *Global Journal of Engineering Sciences*, 2019, 2(3): 1-6.
- [2] Masdrag L, Courtois X, Can F, et al. Effect of reducing agent (C_3H_6 , CO , H_2) on the NO_x conversion and selectivity during representative lean/rich cycles over monometallic platinum-based NSR catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 12-23.
- [3] Ryou Y S, Lee J, Kim Y, et al. Effect of reduction treatments (H_2 vs. CO) on the NO adsorption ability and the physicochemical properties of Pd/SSZ-13 passive NO_x adsorber for cold start application[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 569: 28-34.
- [4] Sedlmair C, Seshan K, Jentys A, et al. Studies on the deactivation of NO_x storage-reduction catalysts by sulfur dioxide[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75: 413-419.
- [5] Zheng Y, Liu Y, Harold M P, et al. LNT-SCR dual-layer catalysts optimized for lean NO_x reduction by H_2 and CO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 311-321.
- [6] 李锋丽, 郭丽, 贤晖, 等. 碱土元素掺杂的 BaFeO_3 钙钛矿型催化剂的 NO_x 储存性能[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(3): 605-611.
Li Fengli, Guo Li, Xian Hui, et al. NO_x storage performance of alkaline earth-doped perovskite-type BaFeO_3 catalysts[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(3): 605-611 (in Chinese).
- [7] Xu J, Robert C, Vemuri B, et al. Experimental and microkinetic modeling of steady-state NO reduction by H_2 on Pt/BaO/ Al_2O_3 monolith catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3/4): 395-408.
- [8] Onrubia-Calvo J A, Pereda-Ayo B, De-La-Torre U, et al. Key factors in Sr-doped LaBO_3 (B = Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 198-210.
- [9] Hirohisa T, Makoto M. Advances in designing perovskite catalysts[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, 5(5): 381-387.
- [10] Royer S, Duprez D, Can F, et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10292-10368.
- [11] Zhang C H, Hua W C, Wang C, et al. The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO_3 catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 134/135: 310-315.
- [12] 纪庆玲, 邹正光, 龙飞, 等. 溶胶凝胶法合成钙钛矿型稀土锰氧化物 LaMnO_3 [J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(6): 947-950, 1019.
Ji Qingling, Zou Zhengguang, Long Fei, et al. Synthesis of perovskite type rare earth manganese oxide LaMnO_3 by sol-gel method [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2016, 34(6): 947-950, 1019 (in Chinese).
- [13] 梁新义, 张黎明, 丁宏远, 等. 超声促进浸渍法制备催化剂 $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(7): 666-669.
Liang Xinyi, Zhang Liming, Ding Hongyuan, et al. Supported catalyst $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by impregnation under ultrasound[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, 19(7): 666-669 (in Chinese).
- [14] Heywood J B. *Internal Combustion Engine Fundamentals* [M]. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2018.
- [15] Flores-Lasluisa J X, Huerta F, Cazorla-Amoros D, et al. Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO_3 perovskites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556: 658-666.
- [16] Dasari P, Muncrief R, Harold M. Elucidating NH_3 formation during NO_x reduction by CO on Pt-BaO/ Al_2O_3 in excess water[J]. *Catalysis Today*, 2012, 184: 43-

- 53.
- [17] Clayton R, Harold M, Balakotaiah V. Selective catalytic reduction of NO by H_2 in O_2 on Pt/BaO/ Al_2O_3 monolith NO_x storage catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 81: 161-181.
- [18] Zhang C H, Zeng K, Wang C, et al. LaMnO_3 perovskites via a facile nickel substitution strategy for boosting propane combustion performance[J]. Ceramics International, 2020, 46(5): 6652-6662.
- [19] Wang L, Wang C, Xie H K, et al. Catalytic combustion of vinyl chloride over Sr doped LaMnO_3 [J]. Catalysis Today, 2019, 327: 190-195.
- [20] Li C L, Lin Y C. Methanol partial oxidation over palladium-, platinum-, and rhodium-integrated LaMnO_3 perovskites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3/4): 284-293.
- [21] You R, Zhang Y X, Liu D S, et al. A series of ceria supported lean-burn NO_x trap catalysts $\text{LaCoO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ using perovskite as active component[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 357-367.
- [22] Qi G S, Li W. NO_x adsorption and reduction over LaMnO_3 based lean NO_x trap catalysts[J]. Catalysis Letters, 2013, 144(4): 639-647.
- [23] Fan A D, Jing Y, Guo J X, et al. Investigation of Mn doped perovskite La-Mn oxides for NH_3 -SCR activity and $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ resistance[J]. Fuel, 2022, 310: 122237.
- [24] Zhang R D, Yang W, Luo N, et al. Low-temperature NH_3 -SCR of NO by lanthanum manganite perovskites: Effect of A-/B-site substitution and $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ support[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 146: 94-104.
- [25] 孙锦昌, 任翠涛, 赵明新, 等. Cu/H β 催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO 性能研究[J]. 燃料化学学报, 2023, 51(6): 823-831.
- Sun Jinchang, Ren Cuitao, Zhao Mingxin, et al. Catalytic performance of Cu/H β catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(6): 823-831 (in Chinese).

(责任编辑: 田 军)