

掺杂型烧绿石 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 逆负载 CeO_2 催化剂的甲烷催化燃烧性能

李伶俐¹, 胡瑞生¹, 白雅琴^{1*}, 李景佳¹, 唐海莲², 王军虎², 季生福³

(1. 内蒙古大学化学化工学院, 稀土材料化学与物理重点实验室, 呼和浩特 010021;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116011;

3. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要 用溶胶凝胶-浸渍法在 900 °C 煅烧 3 h 后制备了烧绿石逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$, 并用于甲烷催化燃烧反应, 显示出较好的催化燃烧活性. 催化剂还具有良好的高温热稳定性和可重复利用性能, 可使甲烷转化 90% 的温度 (T_{90}) 降到 564 °C, 与相同条件下制备的单一烧绿石型催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 与 CeO_2 机械混合的催化剂相比, T_{90} 分别降低 78 和 135 °C. X 射线衍射结果表明, 烧绿石型逆负载催化剂具有 CeO_2 和 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 2 种物相, 在逆负载型催化剂中的 CeO_2 比机械混合催化剂中的 CeO_2 分散程度更好; H_2 程序升温还原实验也证实逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的相应 3 个还原峰温度均比单一烧绿石型催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 相应 3 个还原峰温度明显降低; 透射电子显微镜和原子力显微镜结果表明, 逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 抗烧结能力强, 颗粒分散均匀, 粒径尺寸相应较小; 穆斯堡尔谱和 X 射线光电子能谱结果证明逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 结构中结晶相 Sn^{4+} 含量较高, 表面晶格氧数量较多, 这是烧绿石逆负载型催化剂具有良好甲烷催化燃烧性质的主要原因.

关键词 逆负载催化剂; 烧绿石; 二氧化铈; 甲烷催化燃烧

中图分类号 O643.36

文献标志码 A

天然气(主要成分为甲烷)作为一种清洁能源燃料, 其应用和研究领域已得到迅速扩展和深入^[1]. 作为燃料燃烧, 天然气采用的方式多为传统火焰燃烧, 火焰燃烧温度可高达 2000 °C, 能使空气中大量的 N_2 转化为 NO_x 等有害气体, 对环境造成严重污染, 同时由于火焰燃烧反应不完全, 导致火焰燃烧能效低, 并有部分未转化的温室气体甲烷的排放. 有效解决天然气火焰燃烧的固有弊端是利用催化燃烧的方式来代替火焰燃烧, 通过催化剂来降低天然气(甲烷)燃烧反应的活化能^[2], 将天然气燃烧温度控制在 1500 °C 以下^[3~7], 有效地避免 NO_x 等有害气体的生成, 使天然气燃烧更加完全, 从而使未转化甲烷的排放量达到最小. 实现此过程的关键是催化剂的选择. 目前, 研究应用较多的为贵金属催化剂, 贵金属催化剂可以有效降低天然气燃烧温度, 但由于其价格昂贵, 热稳定性较差, 限制了其应用. 廉价易得且热稳定性较好的非贵金属复合氧化物, 如六铝酸盐和钙钛矿型氧化物等备受关注, 但对于作为热稳定性较好的非贵金属复合氧化物烧绿石型氧化物作为甲烷燃烧催化剂的研究与开发的关注度还不够. 人们采用 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等未掺杂的烧绿石型氧化物作为甲烷燃烧催化剂^[8,9], 但其催化效果不够理想. 2008 年 Cheng 等^[10]考察了利用共沉淀法制备的掺杂钴的烧绿石型氧化物 $\text{La}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ 的甲烷催化燃烧性能, 发现 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的催化效果较好, 可使甲烷完全转化温度达到 597 °C, 且结构中只有烧绿石相, 因此, 掺杂型烧绿石氧化物催化剂也是一种具有较好应用前景的天然气燃烧催化剂. 目前, 有关甲烷燃烧催化剂的报道中多数为未负载的复合金属氧化物, 对负载型复合氧化物催

收稿日期: 2015-02-02. 网络出版日期: 2015-06-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21263008)和北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室开放课题(批准号: CRE-2014-C-304)资助.

联系人简介: 胡瑞生, 男, 教授, 主要从事催化材料的研究. E-mail: cehrs@imu.edu.cn

* 现工作单位为呼和浩特职业学院化学系.

化剂的研究相对较少, 且负载型催化剂主要以六铝酸盐和钙钛矿型氧化物为活性组分, 而有关负载型烧绿石复合氧化物的研究及烧绿石逆负载型催化剂的研究尚未见报道. 本文将钴掺杂型烧绿石复合氧化物 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 逆负载稀土氧化铈后作为甲烷燃烧催化剂, 探讨了逆负载烧绿石型催化剂用于甲烷催化燃烧反应的性能, 并与单一烧绿石型复合氧化物催化剂进行了比较.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

锡粉和硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 均为分析纯, 购于天津市风船化学试剂科技有限公司; 硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 浓硝酸 (HNO_3 , 质量分数为 65%), 天津市北联精细化学品开发有限公司.

D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射 (XRD, 德国 Bruker 公司); ASAP2020M 比表面孔径测定仪 (BET, 美国 Micromeritics 公司); TecnaiG2F20S-Twin200KV 型场发射透射电镜 (TEM, 美国 FEI 公司); Multimode 型原子力显微镜 (AFM, 美国 Veeco 公司); CBT-1 型程序升温还原 (H_2 -TPR, 美国 Quantachrome Instrument 公司); Topologic Systems MFD-500A 型穆斯堡尔谱测试仪 (日本 Topologic Systems 公司); Thermo EACALAB 250 型 X 光电子能谱仪 (XPS, 美国 thermo scientific 公司).

1.2 催化剂的制备

采用溶胶凝胶法制备单一烧绿石型催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$. 称取一定计量比的锡粉和柠檬酸, 放入三口烧瓶中, 加入适量的质量分数为 32.5% 的浓硝酸, 于 90 °C 水浴回流 2 h 后, 使锡粉溶解; 再向三口烧瓶中加入合适计量比的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 继续回流 4 h 后, 将溶液转移至烧杯中于 70 °C 恒温搅拌 7 h, 形成凝胶; 将前驱体在 100 °C 下干燥 24 h, 于 500 °C 马弗炉中分解 3 h, 再于 900 °C 马弗炉中焙烧 3 h, 得到未负载催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (记为样品 a).

采用溶胶凝胶-浸渍法制备烧绿石型逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$. 称取计量比的锡粉和柠檬酸, 放入三口烧瓶中, 加入适量的质量分数为 32.5% 的浓硝酸, 于 90 °C 水浴回流 2 h 后, 使锡粉溶解; 再向三口烧瓶中加入合适计量比的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 以及适量的柠檬酸溶液, 继续于 90 °C 回流反应 4 h; 将溶液转移至烧杯, 同时加入制备好的 CeO_2 粉体 (CeO_2 质量分数为 30%), 于 70 °C 恒温下搅拌 7 h, 形成凝胶; 将前驱体在 100 °C 下干燥 24 h, 于 500 °C 马弗炉中焙烧 3 h, 再于 900 °C 马弗炉中焙烧 3 h, 得到烧绿石型逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (记为样品 b).

机械混合对比样品 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 是将已经制备的 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 和 CeO_2 按照质量比 7:3 进行简单机械混合, 制备出机械混合对比样品 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (记为样品 c).

采用溶胶凝胶法制备稀土氧化物 CeO_2 . 称取计量比的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸, 加适量去离子水溶解后置于烧杯中, 于 70 °C 下搅拌 7 h, 100 °C 下烘干, 于 500 °C 马弗炉中焙烧 2 h, 再于 900 °C 马弗炉中焙烧 3 h, 制成 CeO_2 样品 (记为样品 d).

1.3 催化剂的活性测试

采用常压固定床石英反应器 (直径 10 mm) 进行催化剂活性测试. 催化剂颗粒为 40 ~ 60 目, 用量为 200 mg. 反应混合气 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 的体积比为 2:18:80. 反应时气体的总流速为 40 mL/min, 空速为 48000 h^{-1} (质量流量计控制). 用程序升温控制仪控制反应温度, 用 FQ-W 型 CH_4 红外分析仪分析不同温度下 CH_4 的转化率, 以表征催化剂的催化燃烧活性.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为催化剂经 900 °C 煅烧后的 XRD 谱图. 可见利用溶胶凝胶法制备的纯稀土氧化物 (样品 d) 为单相 CeO_2 物相 (PDF No. 34-0394). 样品 a 在 2θ 为 29.0°, 36.6° 和 57.1° 的衍射峰对应烧绿石的晶面 (222), (331) 和 (622) 的特征衍射峰, 且未检测到其它物相特征峰, 表明物相为单一的 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 烧绿石相 (PDF No. 13-0082). 对于样品 b, 除了有与烧绿石 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 相同的衍

射峰外, 还出现了 CeO_2 的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面所对应的特征衍射峰, 说明此样品由 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 和 CeO_2 2 种物相组成. 样品 c 中同样也出现了 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 和 CeO_2 2 种物相, 但值得注意的是, 机械混合样品 c 的 CeO_2 衍射峰强度比逆负载催化剂 b 的更强, 说明逆负载催化剂 b 中 CeO_2 在 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 上的分散度要好于机械混合的样品 c. 另外, 逆负载催化剂 b 较单一烧绿石型样品 a 中的 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 衍射峰位置明显向高角度方向偏移, 可见 CeO_2 的负载对 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的晶体结构产生了明显影响. 计算了相关催化剂中烧绿石的晶粒尺寸、晶胞参数和晶胞体积数据列于表 1. 由表 1 可见, 逆负载催化剂 b 与单一烧绿石型催化剂 a 相比, $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的晶粒尺寸和晶胞体积明显减小, 说明 CeO_2 的负载能够有效阻止 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 晶粒的生长, 使烧绿石型晶体颗粒分散均匀, 比表面积增大. 而机械混合的样品 c 各参数与单一烧绿石型催化剂 a 相比则没有明显变化, 表明机械混合的 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 对 CeO_2 的影响弱于烧绿石逆负载型催化剂. 通过公式^[11]: $(2\omega)^2 \cos^2 \theta = 4/\pi^2 (\lambda/D_{hkl})^2 + 32 \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle \sin^2 \theta$, 计算相关催化剂中烧绿石晶格的扭曲程度, 其中 D_{hkl} 是晶面间距; λ 为 X 射线波长 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$); θ 为晶面 (hkl) 的衍射角; 2ω 为校正的衍射峰半高宽 (FWHM); $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2}$ 为晶面扭曲度, 计算结果列于表 1. 逆负载催化剂 b 中的烧绿石晶体结构发生了较大程度的扭曲, 表明 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 晶体结构的影响符合晶格扭曲程度大及甲烷燃烧催化活性高的一般规律^[12].

Table 1 Lattice parameters and average particle size of the $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$

Sample	Catalyst	D/nm	Crystal system	Lattice parameter, a/nm	Unit cell volume/ nm^3	$\langle \varepsilon_{222}^2 \rangle^{1/2}$
a	$\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$	29.6	Cubic	1.07049	1.2267	0.1183
b	$\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$	14.1	Cubic	1.06867	1.2205	0.1813
c	$\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$	29.4	Cubic	1.07037	1.2263	0.1210

2.2 催化活性的测试

图 2(A) 为催化剂的甲烷燃烧催化活性测试结果. T_{90} 表示通过催化剂床层的甲烷气体转化 90% 时的温度, 可以看出, 烧绿石逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (样品 b) 催化活性明显高于单一烧绿石型催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (样品 a)、机械混合催化剂 (样品 c) 和纯稀土氧化物 CeO_2 (样品 d). 单一烧绿石型催化剂 (样品 a) 的 T_{90} 为 642 $^{\circ}\text{C}$, 而烧绿石逆负载型催化剂 (样品 b) 的 T_{90} 仅为 564 $^{\circ}\text{C}$, 比单一烧绿石型催化剂降低了 78 $^{\circ}\text{C}$. 同时, 与机械混合催化剂比较发现, 机械混合催化剂 T_{90} 高达 699 $^{\circ}\text{C}$, 催化活性远不如 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$. 说明烧绿石逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的甲烷燃烧催化活性大幅度提高, 原因是 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 对 CeO_2 的逆负载作用.

将催化剂分别在 900, 1000, 1100 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧, 其高温热稳定性结果如图 2(B) 所示. 烧绿石逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的 T_{90} 变化范围很小, 其在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 T_{90} 仅比 900 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧时升高了 38 $^{\circ}\text{C}$, 而单一烧绿石和机械混合催化剂的 T_{90} 变化均较大, 温度变化斜率依次递增, 在 900 ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内, T_{90} 分别升高 89 和 138 $^{\circ}\text{C}$, 可见单一烧绿石和机械混合催化剂的高温热稳定性均不如逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的耐高温性能, 说明逆负载型催化剂有较好的高温热稳定性. 图 2(C) 给出催化剂连续 5 次循环使用的活性测试结果. 可以看出, 单一烧绿石催化剂在 5 次连续测试后, 甲烷转化温度升高 21 $^{\circ}\text{C}$, 较第一次反应时的催化活性明显降低, 而逆负载型催化剂使用 5 次后的 T_{90} 却只升高了 6 $^{\circ}\text{C}$, 图 2(D) 给出烧绿石逆负载催化剂在 5 次连续反应测试前后的 XRD 谱图. 可见测试前后催化剂结构没有发生改变, 仍保留了 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 和 CeO_2 的完整结构, 且晶体出峰位置和强度大小均没有变化. 可见, 逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 经过 5 次连续循环利用其骨架结构没有任何变化, 具有较好的可重复利用性能. 上述结果说明, 烧绿石逆负载型催化剂

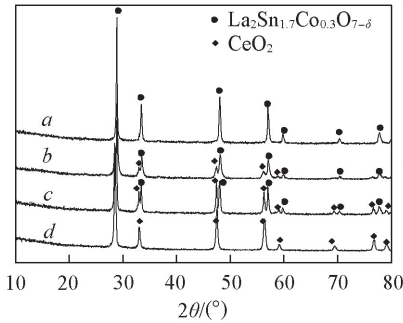


Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

- a. $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$; b. $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$;
c. $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$; d. CeO_2 .

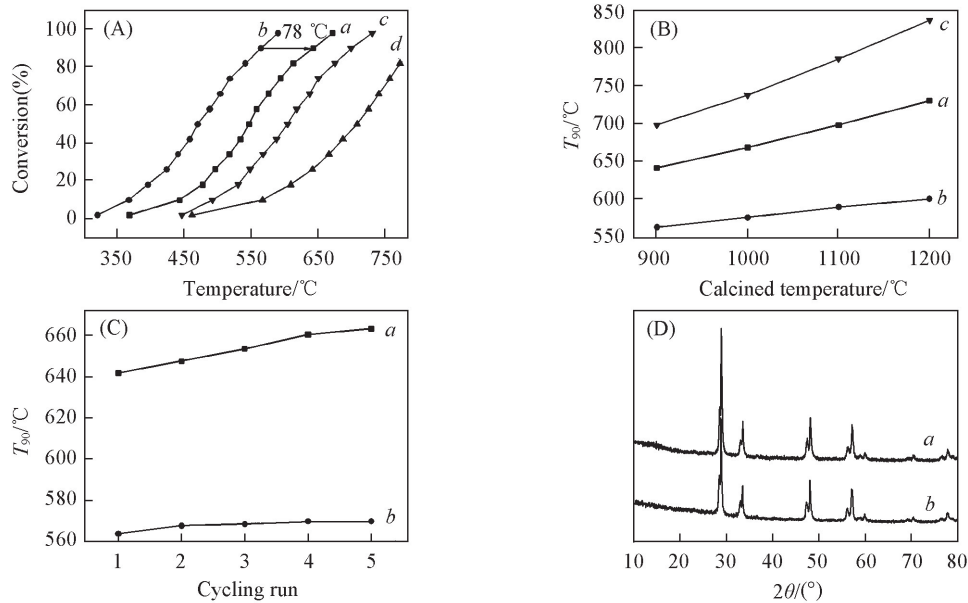


Fig. 2 Catalytic performance of catalysts (A), T_{90} of catalysts with different calcination temperature of 900, 1000, 1100 and 1200 °C (B), the cycling runs tests (C) and XRD patterns before (a) and after (b) methane oxidation reaction of inverse $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ catalyst calcined at 900 °C (D)

a. $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$; b. $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$; c. $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$; d. CeO_2 .

$\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 是一种优良的甲烷燃烧催化剂，具有一定的应用前景。

2.3 比表面积 (BET) 分析

单一烧绿石催化剂和烧绿石型逆负载催化剂的吸附-脱附曲线及孔径分布如图 3 所示. 2 个样品吸附-脱附等温线均呈现高压段上扬的趋势, 烧绿石型逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_7$ 吸附氮气的的能力较 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 明显增大, 说明 CeO_2 的添加有效改善了催化剂吸附氮气的的能力, 扩大了催化剂的孔分布范围, 同时, 增大了催化剂的孔容、孔径和比表面积(表 2), 从而有利于提高催化剂的催化性能. 此外, 表 2 中还给出了机械混合催化剂 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 以及纯 CeO_2 的比表面积、孔容和孔径大小. 单一烧绿石 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 催化剂的比表面积为 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$, 逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_7$ 的比表面积为 $6.1\text{ m}^2/\text{g}$, 而机械混合法制备的 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 催化剂的比表面积为 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$, 纯 CeO_2 的比表面积为 $7.5\text{ m}^2/\text{g}$, 显然, 机械混合法制备的 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 催化剂比表面积比逆负载 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 催化剂的小; 同时由纯 CeO_2 的比表面数据反映出机械混合法制备的 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_7$ 催化剂中, CeO_2 没有很好地发挥出增大催化剂比表面的作用.

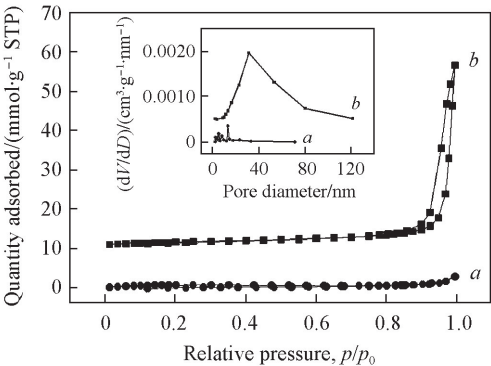


Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (a) and $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (b)

Table 2 BET surface area and pore size of the catalysts

Sample	Catalyst	BET surface/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
a	$\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$	2.4	0.0045	7.55
b	$\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$	6.1	0.0216	14.25
c	$\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$	2.5	0.0083	8.04
d	CeO_2	7.5	0.0251	16.98

2.4 透射电子显微镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 分析

图 4 为催化剂样品的透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和原子力显微镜

(AFM)照片. 图4(A)~(C)分别是单一烧绿石型催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 的 TEM, HRTEM 和 AFM 照片. 由图4(A), (C)可见, 催化剂大部分颗粒聚集在一起, 表面发生严重烧结, 颗粒分布在 40 ~ 70 nm 之间, 由图4(B)可观察到样品的几个晶面均为具有烧绿石复合氧化物 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 结构的晶面, 故可确定发生高温烧结现象的催化剂为 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$. 图4(D)~(F)为 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 的表征结果. 图4(D)中呈现出大小不同且相互交错的颗粒形貌, 由图4(E)的 HRTEM 照片可确定, 晶面间距为 0.31 nm 的晶面, 对应烧绿石型晶体 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 的 (222) 晶面, 与之晶格边缘处连接的粒子晶面间距为 0.192 nm, 对应 CeO_2 的 (220) 晶面, 故可确定具有较小粒径的颗粒为 CeO_2 粒子, 具有较大粒径的颗粒为 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 粒子, 且较小的 CeO_2 粒子负载到较大的 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 颗粒上, 这与用于富氢气氛中 CO 氧化的逆负载 CeO_2/CuO 催化剂的颗粒形貌相似^[13]. 根据 TEM 照片可测量出 CeO_2 颗粒尺寸在 5 ~ 11 nm 之间, 烧绿石样品粒径在 20 ~ 50 nm 之间, 较单一 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 催化剂粒径明显减小, 从而能够有效增加催化剂颗粒的比表面积. 此外, 通过原子力分析, 单一烧绿石型催化剂和烧绿石逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 的表面平均粗糙度分别为 2.973 和 5.298 nm, 可见, 通过 CeO_2 负载烧绿石 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 形成的烧绿石逆负载型催化剂表面粗糙度更大, 进而使催化剂的活性中心增加, 同时, 也改善提高了催化剂的比表面积, 增长了气体通过催化剂表面的停留时间.

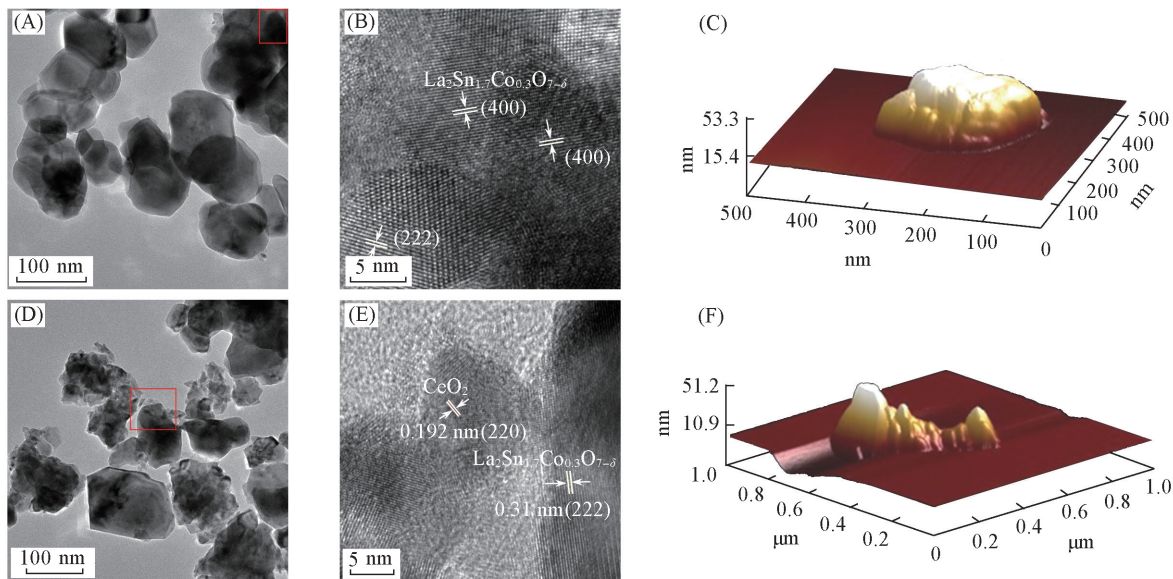


Fig. 4 TEM(A, D), HRTEM(B, E) and AFM(C, F) analyses of $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ (A—C) and $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ (D—F)

2.5 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 分析

图5给出了相关催化剂的 H_2 -TPR 曲线. 由图5可见, 单一 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 催化剂中有 3 个还原峰, 第一和第二个还原峰出现在 446 和 486 °C 左右, 分别归属为 Co^{3+} 到 Co^{2+} 及 Co^{2+} 到 Co^0 的还原^[14,15], 第三个宽且大的峰在 623 °C 左右, 归属为 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 中 Sn^{4+} 到 Sn^{2+} 的还原^[16]. 与单一烧绿石催化剂相比, 逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ 中, Co^{3+} 和 Co^{2+} 的还原峰位置向低温方向有明显偏移, 还原峰最高位置分别为 382 和 440 °C, 明显低于单一烧绿石催化剂相应还原峰的温度, 说明 CeO_2 对烧绿石结构中 Co 的还原有促进作用, 有利于降低钴离子的还原温度^[17]; 此外, 逆负载催化剂中 Sn^{4+} 到 Sn^{2+} 的还原温度也明显降低, 还原峰位置

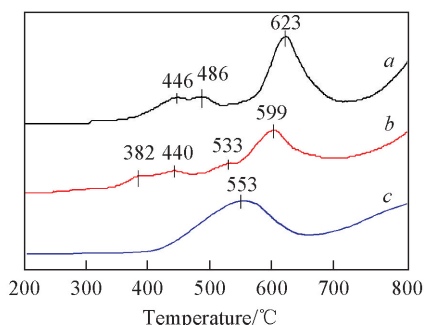


Fig. 5 TPR spectra of $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ (a), $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-8}$ (b) and CeO_2 (c)

由 623 ℃ 降到 599 ℃，降低了 24 ℃，可见 CeO_2 对烧绿石 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 中 Sn^{4+} 的还原反应有较大的促进作用，表明 CeO_2 和 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 之间存在明显的相互作用。 CeO_2 的负载可以有效降低 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的还原温度，可能是由于 CeO_2 起到降低烧绿石结构中 $\text{Sn}-\text{O}$ 和 $\text{Co}-\text{O}$ 键能的作用，进而促进催化剂中活性氧从晶格内部向材料表面的转移，提高烧绿石氧化物结构中氧的移动性。由图 5 曲线 *c* 发现 CeO_2 在 553 ℃ 处出现了 1 个还原峰，在 800 ℃ 以后出现了 1 个不完整的还原峰。普遍认为^[18,19] 500 ℃ 左右的还原峰反映了 CeO_2 表面 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 的还原，800 ℃ 左右的还原峰反映了 CeO_2 体相 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 的还原，所以，本文的实验结果与 CeO_2 的 H_2 -TPR 的还原温度基本符合。逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 中 533 ℃ 左右出现的还原峰应该归属为 CeO_2 的特征还原峰，即 CeO_2 表面 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 的还原，但逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 中 CeO_2 的第一个特征还原峰比单一 CeO_2 的还原温度降低了 20 ℃，说明烧绿石型氧化物 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 对 CeO_2 有一定的分散作用， CeO_2 很好地负载在烧绿石型氧化物上。此外， CeO_2 在 800 ℃ 以后出现的不完整还原峰由于与烧绿石 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 中 Sn^{2+} 到 Sn^0 的还原峰相重叠，因此难以辨别。

2.6 穆斯堡尔谱分析

图 6 给出了单一烧绿石催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 和逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的穆斯堡尔谱图。由图 6 可知，2 个样品中均有 2 种亚谱，化学位移均在零速度附近，且均为四极分裂双峰，可判定亚谱中的锡均为 Sn^{4+} ，故 2 种催化剂中 Sn 的价态主要以 +4 价存在。另外，根据文献[20]报道的 SnO_2 穆斯堡尔谱分析，将催化剂中的亚谱 1 归属为界面相的 Sn^{4+} ，亚谱 2 归属为结晶相的 Sn^{4+} 。表 3 列出了各样品的穆斯堡尔参数，单一烧绿石型催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的亚谱 1 和亚谱 2 所占比例分别为 27.4% 和 72.6%，逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的亚谱 1 和亚谱 2 所占比例分别为 17.1% 和 82.9%，即 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 与 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 相比，逆负载催化剂界面相的 Sn^{4+} 含量降低，结晶相 Sn^{4+} 含量升高，这可能正是甲烷燃烧催化活性提高的原因之一。此外，逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的同质异能位移 (IS) 和四级分裂 (QS) 值也均有所升高，分析原因可知，在逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 中，烧绿石中的 Sn 与 CeO_2 相互作用，致使 Sn 核处的 *s* 电子密度变小，从而导致产生的 IS 值变大；另外，逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的 QS 值升高说明在烧绿石晶体形成过程中受到了 CeO_2 的影响，致使烧绿石晶体结构发生一定程度的畸变^[21]，促进甲烷燃烧催化活性的提高。

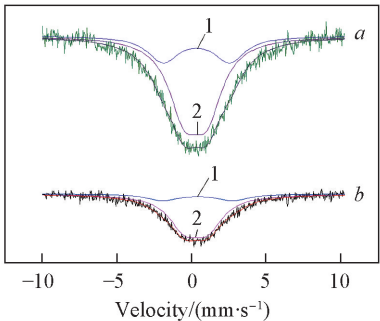


Fig. 6 Mössbauer spectra of $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (a) and $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ (b)

Table 3 Mössbauer parameters of the Sn

Sample	Subspectrum	Spectral area (%)	IS	QS	Oxidation state of Sn
a	Doublet 1	27.4	0.29	4.44	Sn^{4+}
	Doublet 2	72.6	0.24	1.52	Sn^{4+}
b	Doublet 1	17.1	0.37	4.72	Sn^{4+}
	Doublet 2	82.9	0.26	1.55	Sn^{4+}

2.7 X 射线光电子能谱及反应机理分析

图 7 为催化剂的 X 射线光电子能谱。用 C_{1s} 的 284.6 eV 的结合能作为标准。图 7(A) 给出单一烧绿石催化剂和逆负载催化剂的 O_{1s} 谱，可以发现，2 个样品的 O_{1s} 谱在 528 ~ 530 eV 和 531 ~ 533 eV 均呈双峰结构^[22~24]，通常将 528 ~ 530 eV 低结合能处的峰归属为晶格氧，531 ~ 533 eV 高结合能处的峰归属为吸附氧。单一 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 催化剂的晶格氧峰为 530.0 eV^[25]，逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 的晶格氧峰为 529.4 eV，较单一烧绿石催化剂的晶格氧峰向低结合能处偏移了 0.6 eV，超出了正常 0.5 eV 的最大误差偏移量，这说明了 CeO_2 使 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 晶体结构发生了一定程度的畸变， CeO_2 与 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 发生了相互作用；而对于吸附氧而言，逆负载催化剂

CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}的吸附氧结合能为 532.2 eV, 与单一烧绿石催化剂 La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}的吸附氧结合能一致. 综上可知, La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}逆负载 CeO₂没有明显影响到催化剂的吸附氧结合能变化, 但却使催化剂晶格氧的结合能发生了较明显的偏移. 表 4 列出了催化剂样品 O_{1s}的结合能大小及晶格氧在总体氧种类中所占比例. 可知, 逆负载催化剂 CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}的晶格氧所占比例较高, 因此其甲烷燃烧催化活性较好, 可能是由于 CeO₂负载到 La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}催化剂后产生相互作用, 逆负载催化剂晶格扭曲度变大, Ce—O, Sn—O 和 Co—O 的键能降低, 使与金属离子相邻的晶格氧结合能变小, 晶格氧活动度和迁移性变强, 更易参与甲烷氧化反应, 从而提高催化剂甲烷催化燃烧反应的活性.

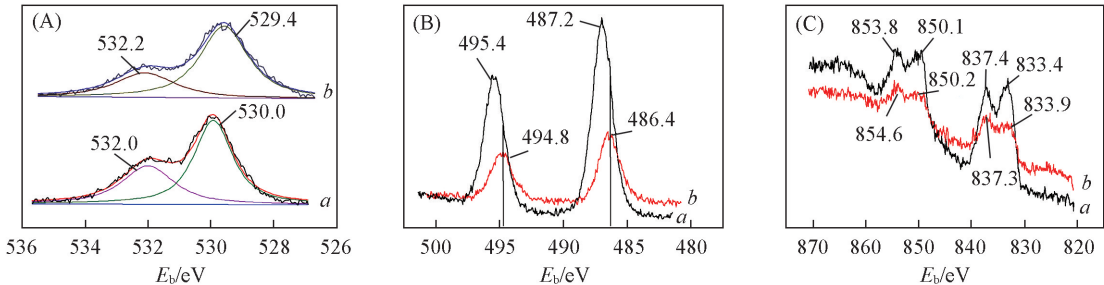


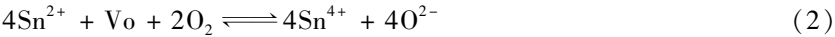
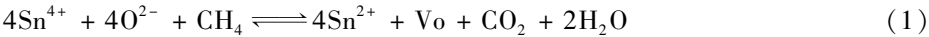
Fig. 7 XPS spectra of O_{1s}(A) , Sn_{3d}(B) , La_{3d}(C) for La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}(a) and CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}(b)

Table 4 Binding energies of O_{1s} and Sn_{3d} for the catalysts

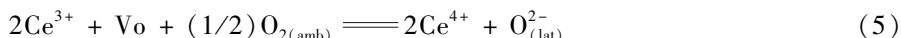
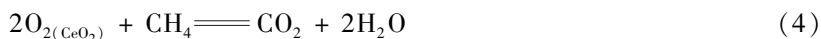
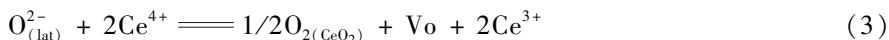
Catalyst	Binding energy of O _{1s} /eV			Binding energy of Sn _{3d} /eV		
	O _{lat}	O _{ads}	O _{lat} /(O _{lat} +O _{ads})	3d _{3/2}	3d _{5/2}	ΔE
La ₂ Sn _{1.7} Co _{0.3} O _{7-δ}	530.0	532.0	0.64	495.4	487.2	8.2
CeO ₂ /La ₂ Sn _{1.7} Co _{0.3} O _{7-δ}	529.4	532.2	0.72	494.8	486.4	8.4

图 7(B)为催化剂中 Sn_{3d}的 X 射线光电子能谱. 可以看出, 单一 La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}催化剂在结合能 495.4 和 487.2 eV 处呈现 2 个 XPS 峰, 分别归属于 Sn_{3d_{3/2}}和 Sn_{3d_{5/2}}, 为典型的 Sn⁴⁺结合能峰^[26,27], 故可确定样品中 Sn 价态主要为+4 价, 与穆斯堡尔谱测试结果相符. 逆负载催化剂 CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}的特征峰与单一烧绿石催化剂相比, 峰型相似, 比较对称, 没有出现明显宽化现象, 故认为逆负载催化剂中的 Sn 也主要以+4 价呈现. 但值得指出的是, 逆负载催化剂 CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}中的 Sn 出峰位置在 494.8 和 486.4 eV, 与单一烧绿石催化剂相比明显向低结合能方向发生偏移, 可能是 CeO₂与烧绿石型氧化物 La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}产生强相互作用, CeO₂改变了 Sn 周围的电子云密度, 使 Sn 周边的化学环境发生变化; 而且 CeO₂的负载降低了催化剂中 Sn_{3d}的结合能, 导致 Sn—O 键能变小^[28], 从而使逆负载催化剂 CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}中 Sn 的结合能发生偏移. 由表 4 可知, La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}中 Sn_{3d_{3/2}}和 Sn_{3d_{5/2}}的结合能差值为 8.2 eV, 而 CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}中 Sn_{3d}结合能差值为 8.4 eV, 相对略大, 说明 CeO₂的负载对烧绿石结构中 Sn_{3d_{3/2}}到 Sn_{3d_{5/2}}的结合能也产生了影响. La_{3d}的特征峰见图 7(C), La_{3d_{3/2}}的双峰出现在 854.0 和 850.2 eV 左右, La_{3d_{5/2}}的峰大约为 837.4 和 833.4 eV, 2 个样品的出峰位置大致相同, 可见催化剂中的 La³⁺的结合能没有受到 CeO₂的影响. 由于添加的钴含量过少, 在 XPS 测试中钴的结合能较微弱, 因此, 不能明确确定 CeO₂的影响.

在没有添加催化剂的情况下, 甲烷燃烧反应的机理为自由基反应机理, 自由基剧烈运动, 会导致甲烷反应温度的急剧上升, 高达 2000 ℃ 以上. 加入催化剂后, 甲烷燃烧反应机理变得十分复杂, 此时, 不但会发生自由基反应, 而且还会发生表面氧化反应. 对于耐高温性较好的烧绿石型复合氧化物催化剂, 催化剂表面吸附氧和晶格氧是影响催化剂活性的主要因素, 通常将甲烷催化燃烧反应分为“面上反应(suprafacial)”和“面内反应(intrafacial)”两种反应机制^[29], 在温度较低时一般是吸附氧起主要作用, 属于“面上反应”机制, 在温度较高时一般是晶格氧起主要作用, 属于“面内反应”机制. 用耐高温性较好的烧绿石复合氧化物 La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}作甲烷燃烧反应的催化剂, 若起燃温度高于 350 ℃, 则提出如下反应机理:



式中, Vo 代表氧空穴, 此时 O^{2-} 主要与催化剂中的晶格氧有关^[30,31], 式(1)为 Sn^{4+} 的还原反应, 此过程中催化剂先与晶格氧中可迁移的活性氧作用, 转化甲烷并生成氧空穴; 式(2)为 Sn^{2+} 的氧化反应, 新鲜的氧气填充到氧空穴, 与催化剂接触, 将催化剂中 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} , 如此循环, 以达到甲烷催化转化的目的. 由反应机理可知, 催化剂表面氧空穴 Vo 和氧种类 O^{2-} 的多少, 对催化剂的催化活性起重要作用. 上述 XPS 表征显示出逆负载催化剂结构发生畸变, 晶格氧结合能降低, 这可能对氧空穴的产生有影响^[32], 氧空穴能吸收大部分氧并将之转化成 O_2^{2-} , O_2^- , O^- 等氧离子^[33], 进而促进催化剂表面氧种类的增多^[34], 因此, 逆负载催化剂具有良好催化活性很有可能与表面氧空穴和氧种类的增多有关. 对 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 中的钴离子而言, 也具有与上述锡类似的反应机理, 但是 CeO_2 应用于甲烷燃烧反应时, 反应机理则稍有一些差别, 其反应过程可写为



式中, $\text{O}_{2(\text{CeO}_2)}$ 为 CeO_2 自身释放出来的 O_2 . 由于 CeO_2 具有较强的储放氧功能^[35], 将 CeO_2 应用于甲烷催化燃烧反应, CeO_2 中的部分氧可以释放出来用于氧化甲烷, 而自身变成 Ce_2O_3 , Ce_2O_3 在反应气提供的 O_2 过剩的条件下又恢复成 CeO_2 . 因此, 我们认为逆负载催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 在甲烷燃烧中的催化机理可能是 2 种机理的结合.

综上所述, 通过溶胶凝胶-浸渍法制备了烧绿石逆负载型催化剂 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$, 并用于甲烷燃烧催化, 与单一烧绿石催化剂 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 相比, 催化活性明显提高, 并具有一定的可重复利用性能及热稳定性能, 因此, 通过在烧绿石结构上逆负载 CeO_2 可实现甲烷燃烧催化剂的优化.

参 考 文 献

- [1] Hayes R. E., *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59(19), 4073—4080
- [2] Pan X. Q., Zhang Y. B., Zhang B., Miao Z. Z., Wu T. X., Yang X. G., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2013**, 29(5), 952—955
- [3] Lee J. H., Trimm D. L., *Fuel Process. Technol.*, **1995**, 42(2/3), 339—359
- [4] Müller C. A., Maciejewski M., Koeppl R. A., Baiker A., *Catal. Today*, **1999**, 47(1—4), 245—252
- [5] Spinicci R., Tofanari A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 227(1/2), 159—169
- [6] Eguchi K., Arai H., *Catal. Today*, **1996**, 29(1), 379—386
- [7] Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **1984**, 26(1), 1—58
- [8] Park S., Hwang H. J., Moon J., *Catal. Lett.*, **2003**, 87(3/4), 219—223
- [9] Sohn J. M., Kim M. R., Woo S. I., *Catal. Today*, **2003**, 83(1—4), 289—297
- [10] Cheng J., Wang H., Hao Z., Wang S., *Catal. Commun.*, **2008**, 9(5), 690—695
- [11] Niu X., Li H., Liu G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 232(1/2), 89—93
- [12] McCauley R. A., *J. Appl. Phys.*, **1980**, 51(1), 290—294
- [13] Hornés A., Hungria A. B., Bera P., Cámara A. L., Fernández-García M., Martínez-Arias A., Barrio L., Estrella M., Zhou G., Fonseca J. J., Hanson J. C., Rodriguez J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(1), 34—35
- [14] Chmielarz L., Kuśtrowski P., Rafalska-Łasocha A., Dziembaj R., *Thermochim. Acta*, **2002**, 395(1/2), 225—236
- [15] Jiang Z., Yu J., Cheng J., Xiao T., M. O. Jones, Hao Z., Edwards P. P., *Fuel Process. Technol.*, **2010**, 91(1), 97—102
- [16] Lee J. G., Lee C. M., Park M., Shul Y. G., *RSC Adv.*, **2013**, 29(3), 11816—11822
- [17] Liu J., Zhao Z., Wang J., Xu C., Duan A., Jiang G., Yang Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, 84(1/2), 185—195
- [18] Yao H. C., Yao Y. F. Y., *J. Catal.*, **1984**, 86(2), 254—265
- [19] Scirè S., Minicò S., Crisafulli C., Satriano C., Pistone A., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, 40(1), 43—49
- [20] Shek C. H., Lin G. M., Lai J. K. L., *Nanostruct. Mater.*, **1999**, 11(7), 831—835
- [21] Du Z., Dunlap R. A., Obrovac M. N., *J. Alloys Compd.*, **2014**, 617, 271—276
- [22] Zhang-Steenwinkel Y., Beckers J., Blik A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 235(1/2), 79—92
- [23] Yokoi Y., Uchida H., *Catal. Today*, **1998**, 42(1), 167—174
- [24] Lin X. M., Zhu L. L., Han J., Liu X. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(1), 61—66(林晓敏, 朱丽丽, 韩健, 刘晓梅. 高等学校化学学报 **2015**, 36(1), 61—66)

- [25] Xu X., Zhang R., Zeng X., Han X., Li Y., Liu Y., Wang X., *Chem. Catal. Chem.*, **2013**, 5(7), 2025—2036
- [26] Sujatha Lekshmy S., Joy K., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2014**, 25(4), 1664—1672
- [27] Ansell R. O., Dickinson T., Povey A. F., Sherwood P. M. A., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1977**, 11(3), 301—313
- [28] Sun M., Su Y., Du C., Zhao Q., Liu Z., *RSC Adv.*, **2014**, 4(58), 30820—30827
- [29] Choudhary T. V., Banerjee S., Choudhary V. R., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 234(1/2), 1—23
- [30] Zhang C., Grass M. E., McDaniel A. H., DeCaluwe S. C., El Gabaly F., Liu Z., McCarty K. F., Farrow R. L., Linne M. A., Hussain Z., *Nature Materials*, **2010**, 9(11), 944—949
- [31] Popescu A. M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2014**, 30(5), 800—805
- [32] Sutthiumporn K., Kawi S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, 36(22), 14435—14446
- [33] Liu Q. Y., He S. G., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(4), 665—688 (刘清宇, 何圣贵. 高等学校化学学报, **2014**, 35(4), 665—688)
- [34] Ren C., Zhou L., Duan Y., Chen Y., *J. Rare Earths*, **2012**, 30(11), 1106—1111
- [35] Deng J. G., He S. N., Xie S. H., Yang H. G., Liu Y. X., Dai H. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(6), 1119—1129 (邓积光, 何胜男, 谢少华, 杨黄根, 刘雨溪, 戴洪兴. 高等学校化学学报, **2014**, 35(6), 1119—1129)

Inverse CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} Catalyst for Methane Catalytic Combustion[†]

LI Lingcong¹, HU Ruisheng^{1*}, BAI Yaqin¹, LI Jingjia¹, TANG Hailian², WANG Junhu², JI Shengfu³

(1. Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Physics, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China;

3. State Key Laboratory of Beijing University of Chemical Industry Chemical Effective Utilization of Resources,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The inverse CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} catalyst was prepared by sol-gel and impregnation method calcined at 900 °C and investigated in the methane catalytic combustion. The catalytic activity evaluated for methane combustion showed that the methane conversion temperature of T_{90} was 564 °C, compared with the pure La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} prepared in the same condition and mechanical mixing of La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} and CeO₂, T_{90} decreased by 78 °C and 135 °C, respectively, and the inverse CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} catalyst not only had the excellent methane combustion activity, but also had the well thermal stability and reusable performance. The excellent performance of the inverse CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} catalyst was represented by the characterizations of XRD, TEM, AFM, TPR, BET, XPS and Mössbauer spectra. XRD characterization showed that the inverse CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} catalyst not only had the La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} structure, but also had the CeO₂ phase, and the CeO₂ had been well disperse on the La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} composite oxide; TPR indicated that the CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} had lower reduction temperature compared to La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}, XPS and Mössbauer spectra indicated that the Sn⁴⁺ is the main valence state in the inverse catalyst, and the lattice oxygen play an important role in catalytic activity; TEM and BET tests showed that the CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} particles had better dispersed and larger surface area than La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ}. All above explained the reasons of the CeO₂/La₂Sn_{1.7}Co_{0.3}O_{7-δ} catalyst had excellent catalytic activity toward methane combustion.

Keywords Inverse catalyst; Pyrochlore; Ceric oxide; Methane catalytic combustion

(Ed.: V, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21263008), the State Key Laboratory Open Project of the Chemical Resources Effective Utilization of Beijing University of Chemical Technology, China (No. CRE-2014-C-304).