



Y1887489

原创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除本文已经注明引用的内容外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的成果，也不包含为获得内蒙古大学及其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示感谢。

学位论文作者签名: 陈健

指导教师签名: 胡锦光

日 期: 2011.6.1

日 期: 2011.6.1

在学期间研究成果使用承诺书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：内蒙古大学有权将学位论文的全部内容或部分保留并向国家有关机构、部门送交学位论文的复印件和磁盘，允许编入有关数据库进行检索，也可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编学位论文。为保护学院和导师的知识产权，作者在学期间取得的研究成果属于内蒙古大学。作者今后使用涉及在学期间主要研究内容或研究成果，须征得内蒙古大学就读期间导师的同意；若用于发表论文，版权单位必须署名为内蒙古大学方可投稿或公开发表。

学位论文作者签名: 陈健

指导教师签名: 胡锦光

日 期: 2011.6.1

日 期: 2011.6.1

稀土双钙钛矿型铜系催化剂的制备 及其甲烷催化燃烧性能研究

摘要

作为天然气主要成分的甲烷因含碳量低、燃烧时产生的温室气体 CO₂ 量少，成为一种较为理想的清洁燃料，但传统火焰燃烧方式存在效率低和污染物排放水平高等问题，催化燃烧是解决这些问题的有效途径，而催化剂是天然气实现催化燃烧的关键。

本论文采用溶胶-凝胶法制备了 La₂CuBO₆(B=Mn、Ni、Co)稀土双钙钛矿型催化剂；并用不同方法制备了 La₂CuMnO₆ 催化剂，相同条件下与对应的单钙钛矿 LaMnO₃ 进行了比较，同时探索了 A 位 Ba 不同的取代量对 La₂CuMnO₆ 的影响。采用 XRD、H₂-TPR、BET、SEM、TEM、XPS 和磁性测试等表征手段对样品的结构、表面形貌和离子价态等进行了研究，并考察了这些材料的甲烷催化燃烧性能。得到如下结果：

- (1) 采用溶胶-凝胶法在空气气氛中 1100℃焙烧 3h 后，La₂CuBO₆(B=Mn、Ni、Co) 均形成稳定的单相稀土双钙钛矿化合物，其中 La₂CuMnO₆ 表现出较好的甲烷催化燃烧活性，T₁₀ 和 T₉₀ 分别为 437.5℃ 和 649.2℃，结合 XRD 和 H₂-TPR 结果发现，与其晶体结构完善和较低的还原峰温有关。
- (2) 采用溶胶-凝胶法、非晶态合金法和离子液体法均形成了单相的 La₂CuMnO₆ 双钙钛矿结构。其中溶胶-凝胶法制备的 La₂CuMnO₆ 催化剂表面形貌主要

呈球形，颗粒相对较小，晶体结构发育完善，氢气还原峰温度较低，甲烷催化燃烧活性最好。

(3) 对双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6\text{A}$ 位进行 Ba 取代后发现，少量 Ba 取代可以提高样品的催化活性，其中 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 的催化活性最好，其 T_{10} 和 T_{90} 分别为 400.1°C 和 618.9°C 。

(4) 在相同条件下将双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 与对应的单钙钛矿型催化剂 LaMnO_3 相比，其起燃温度和完全转化温度分别降低了 53.1°C 和 116.5°C 。XPS 测试结果显示 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 氧空位浓度相对较大。此外，两种催化剂的 TPR 谱、SEM、TEM 和磁性结果具有明显的不同，与其甲烷催化燃烧活性有一定的对应关系。

关键词： 双钙钛矿；单钙钛矿；稀土；甲烷催化燃烧

SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITIES OF COPPER SERIES RARE EARTH DOUBLE PEROVSKITE-TYPE CATALYSTS FOR METHANE COMBUSTION

Abstract

Due to low carbon content and small amount of greenhouse gas CO₂ generated during the combustion process, methane, the main component of natural gas, has become into a promising clean fuel. But there is a problem of inefficiency and lots of pollution in the conventional flame combustion. It is an efficient pathway to resolve the question by catalytic combustion, in which the catalysts used are the key factor in carrying out the combustion process.

In this thesis, the rare-earth double perovskite-type catalysts La₂CuBO₆(B=Mn、Ni、Co) were prepared successfully by the sol-gel method using citric acid as a complex agent and La₂CuMnO₆ was also synthesized by other methods as comparison. Furthermore, compared with the corresponding single perovskite-type catalyst LaMnO₃ under the same conditions and a series of perovskite oxide catalysts La_{2-x}Cu_xMnO₆ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) which replaced with Ba on the performance of methane combustion was tested. The XRD, H₂-TPR, BET, SEM, TEM, XPS and

magnetic properties techniques were used to determine the structures, surface morphology, valence of ions of these materials. In addition, We also evaluated the catalytic activity of the samples toward methane combustion. The results obtained are followed below:

(1) La_2CuBO_6 (B=Mn、Ni、Co) forms a single-phase rare-earth double perovskite-type oxide by the sol-gel method at 1100°C under air atmosphere for 3h. During the three catalysts, The $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ reveals the best catalytic activity for methane combustion. It shows light off temperature T_{10} of 437.5°C and T_{90} of 649.2°C. Combined with the results of XRD and H₂-TPR, the excellent catalytic activity for methane combustion which the $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ shows could be probably related to its perfect crystal structure and the lower reduction temperature.

(2) It shows that $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ forms a single-phase rare-earth double perovskite-type oxide by the sol-gel method, morphous alloy and ionic liquids method at 1100°C under air atmosphere for 3h. The basic surface morphologies of $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ which prepared by the sol-gel method are spherical, the particles are relatively smaller. Moreover it reveals the lower hydrogen reduction temperature and perfect crystal structure. These results are in the accord with its best catalytic activity of methane combustion.

(3) A series of perovskite oxide catalysts $\text{La}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) which replaced La with Ba on the performance of methane combustion was tested. The results shows that, double perovskite $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ has the best activity for methan combustion, its light off temperature T_{10} and T_{90} were 400.1°C and

618.9°C, respectively.

(4) Compared with the single perovskite-type oxide LaMnO₃ under the same conditions, The La₂CuMnO₆ reveals the better catalytic activity for methane combustion. The lower light-off temperature T₁₀ decreases 53.1°C and total conversion T₉₀ decreases 116.5°C, respectively. The results of FT-IR show that the synthesized oxides all possess perovskite-type structures and H₂-TPR indicate that an increasing in the oxygen mobility existe in La₂CuMnO₆. Furthermore, The SEM、TEM and the magnetic properties results also tesfited that, the two catalysts have different surface feature and magnetic property, In addition, XPS shows that La₂CuMnO₆ have more oxygen vacancies than LaMnO₃. These results are in accord with its catalytic activity of methane combustion.

KEYWORDS: double perovskite; single perovskite; rare-earth; methane catalytic combustion

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 研究背景和意义	1
1.2 甲烷燃烧催化剂的研究现状	2
1.2.1 贵金属催化剂	2
1.2.2 过渡金属氧化物催化剂	2
1.2.3 六铝酸盐催化剂	3
1.2.4 钙钛矿型催化剂	3
1.3 本论文研究思路与主要内容	6
第二章 实验部分	7
2.1 试剂及仪器	7
2.2 钙钛矿型催化剂的制备	8
2.2.1 溶胶凝胶法制备 La-Cu-B-O (B= Mn 、 Ni、 Co)系列催化剂	8
2.2.2 非晶态合金法及离子液体法制备 La-Cu-Mn-O 催化剂	9
2.2.3 双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ 的制备	10
2.3 催化剂的活性测试	11
2.4 催化剂的性质表征	12
2.4.1 X-射线衍射表征 (XRD)	12
2.4.2 红外光谱测试 (FT-IR)	12
2.4.3 比表面积和孔径的测定 (BET) 及粒径分析	12
2.4.4 程序升温还原测定 ($\text{H}_2\text{-TPR}$)	12
2.4.5 扫描电镜测试 (SEM)	12
2.4.6 透射电镜测试 (TEM)	12
2.4.7 X-光电子能谱测定 (XPS)	12
2.4.8 磁性测定 (Magnetism techniques)	13
第三章 La_2CuBO_6 (B=Mn、 Ni、 Co)催化剂的制备及其甲烷催化燃烧性能比较研究	14

3.1 La_2CuBO_6 (B= Mn、Ni、Co)催化剂的制备	14
3.2 三种催化剂 La_2CuBO_6 (B=Mn、Ni、Co)的表征	14
3.3 结果与讨论	14
3.3.1 催化剂的 XRD 分析	14
3.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试	16
3.3.3 催化剂的比表面积及孔结构分析	17
3.3.4 催化剂的傅里叶红外吸收光谱分析	19
3.3.5 催化剂的 H_2 -TPR 分析	20
3.3.6 扫描电镜分析	21
3.3.7 XPS 分析	23
3.3.8 磁性分析	30
3.4 小结	32
第四章 制备方法对 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 甲烷燃烧催化性能及其物理化学性能的影响	33
4.1 甲烷燃烧催化剂的制备	33
4.2 甲烷燃烧催化剂的表征	33
4.3 结果与讨论	33
4.3.1 催化剂的 XRD 分析	33
4.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试	35
4.3.3 比表面积 (BET) 及粒径分析	36
4.3.4 催化剂的 FT-IR 表征	38
4.3.5 催化剂的 TPR 分析	39
4.3.6 催化剂的扫描电镜分析	40
4.3.7 催化剂的磁性分析	41
4.4 小结	44
第五章 A 位 Ba 取代对 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 结构和性能的影响研究	45
5.1 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)催化剂的制备	45
5.2 甲烷燃烧催化剂的表征	45
5.3 结果与讨论	45
5.3.1 催化剂的 XRD 分析	45

5.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试	47
5.3.3 比表面积 (BET) 及粒径分析	48
5.3.4 催化剂的 FT-IR 表征	49
5.3.5 催化剂的 TPR 分析	50
5.3.6 扫描电镜分析	51
5.4 小结	54
第六章 La₂CuMnO₆ 和 LaMnO₃ 的甲烷催化性能比较	55
6.1 La ₂ CuMnO ₆ 和 LaMnO ₃ 两种催化剂的制备	55
6.2 甲烷燃烧催化剂的表征	55
6.3 结果与讨论	55
6.3.1 催化剂的 XRD 分析	55
6.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试	57
6.3.3 比表面积 (BET) 及粒径分析	58
6.3.4 催化剂的 FT-IR 表征	60
6.3.5 催化剂的 TPR 分析	61
6.3.6 扫描电镜分析(SEM)	62
6.3.7 透射电镜分析(TEM)	63
6.3.8 催化剂的 XPS 图谱分析	64
6.3.9 催化剂的磁性测试结果及分析	68
6.4 小结	70
参考文献	71
攻读硕士学位期间发表论文	78
致谢	79

第一章 绪论

1.1 研究背景和意义

伴随人类社会经济持续快速的发展，能源消耗不断增加，带来了日益严重的能源短缺和环境问题，使得全球对于能源的关注与日俱增，节能减排以及清洁替代能源应用技术成为世界各国关注的焦点。长期以来，煤炭、石油在世界能源消费结构中占据着主导地位。然而，人们一直非常青睐的石油资源也日益枯竭，价格上涨同时也带来了日趋严重的环境问题；煤炭资源尽管丰富，但是在燃烧的过程中污染十分严重。因此，寻找其他能源，解决能源枯竭和环境污染危机，成为一个急需要解决的重大课题。以甲烷为主要成分的天然气由于储量丰富，价格低廉，污染较小，热效率高，使用方便而被认为是最具潜力的替代能源。世界天然气协会的资料显示，世界天然气的总资源量至少在 21 世纪中期以前可以保障稳定供应。国际权威机构预测 2010-2020 年间天然气在能源结构中的比例将达到 35-40%^[1]。在我国，已探明地质资源储量约为 $(38-47) \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，有关专家预测，21 世纪中叶是以天然气为主要能源和化工原料的时代^[2-3]，尤其是“西气东输”工程的进一步实施，天然气作为发电、化工、工业和民用燃料将受到重视，其利用程度将会显著提高。据专家估计，其中用于发电的天然气将占总量的一半左右。

到目前为止，天然气大部分仍采用火焰燃烧的方式。火焰燃烧存在着严重的缺点：一是能量利用率低，在火焰燃烧中部分能量以不能被利用的可见光形式释放出而损失掉；二是在火焰燃烧中，空气中的 N₂ 参与反应生成 NO_x，造成环境污染^[4]，且 1500℃ 以后，温度每增加 40℃，NO_x 的生成速度增加一倍^[5]；三是甲烷燃烧不完全的温室效应是 CO₂ 的 22 倍，本身也会造成环境污染^[6]。可见，若采用传统火焰燃烧方式，天然气仍同其它燃料一样，具有燃烧效率低、易产生污染物等问题^[7]。为了降低天然气的燃烧温度和提高其燃烧效率，上世纪八十年代 Pfefferle 等^[8]提出了“多相催化气相燃烧过程”，即现在的催化燃烧过程。所谓催化燃烧，就是在催化剂的作用下，使燃料和空气在固体催化剂表面进行非均相的完全氧化反应。与一般的火焰燃烧相比，催化燃烧有着可以降低燃烧温度、提高燃烧效率、燃烧缓和、适应氧的浓度范围大等不可比拟的优越性^[9]，这样就可以在保证燃烧效率的前提下，降低燃烧温度，减少 CO、NO_x 的生成，达到保护环境和提高能源利用率的目的。

1.2 甲烷燃烧催化剂的研究现状

尽管甲烷催化燃烧是一个简单的氧化过程，但对相关催化材料的要求十分苛刻，一方面要求催化剂有高活性(即低的起燃温度)；另外，还必须具备一定的高温热稳定性和水热稳定性(可满足在燃烧温度>1000℃时长期使用)；其次，要有良好的耐压、耐磨损等机械性能^[10]。然而，通常情况下，催化剂的活性与稳定性是相互矛盾的，所以高性能催化剂仍是天然气催化燃烧的技术瓶颈。到目前为止，甲烷催化燃烧的研究热点主要集中在高效催化剂的研发方面，其中贵金属、过渡金属氧化物、六铝酸盐及钙钛矿型氧化物催化剂研究得较多。

1.2.1 贵金属催化剂

在甲烷催化燃烧所用催化剂体系中，贵金属催化剂因具有较高的低温起燃特性和抗硫中毒能力^[11]，成为研究最多、应用最为广泛的催化剂。由于活化 H₂、O₂、C-H 和 O-H 键的出色能力，铂族元素金属在烃类、H₂ 和 CO 的氧化反应中均表现出非常高的活性，其催化氧化的活性顺序一般为 Ru<Rh<Pd<Os<Ir<Pt。另外，由于其稀有性以及高温挥发性方面的原因，贵金属催化剂的使用一般仅限于 Rh、Pd、和 Pt。对甲烷的完全氧化反应，Pd 是活性最高的物种^[12]。当几种贵金属一起使用时，表现出比单一贵金属更高的活性^[13]。另外，Pt 和 Pd 还容易在许多载体上形成高分散。但是，在温度超过 500℃时，Pt 和 Pd 容易烧结或挥发导致催化剂失活，再加上昂贵的价格，使这类催化剂的应用受到一定限制，一般用在燃烧器中的低温起燃阶段。

1.2.2 过渡金属氧化物催化剂

由于金属氧化物催化剂具有低温高活性的吸附氧和高温高活性的晶格氧，其燃烧活性接近于贵金属，且热稳定性更高、原料廉价易求，因而引起人们的广泛关注^[14-15]。一般来说，高活性的金属氧化物催化剂需要金属原子具有多价态并且能参加氧化还原反应。许多研究表明，过渡金属氧化物，例如 Co₃O₄、Cr₂O₃、Fe₂O₃、MnO₂ 等对甲烷燃烧具有较高的催化活性^[16-19]。当两种或三种氧化物混合使用时，表现出更高的活性。然而，这些氧化物在超过 800℃ 使用时，会因表面或体相铝酸盐的生成而失活，且当温度超过 1000℃ 使用时，大多数单氧化物催化剂还易烧结。在此基础上，一些研究者^[20-21]采用将金属氧化物负载到载体上的方法，

以提高催化剂的热稳定性，但由于甲烷催化燃烧一般都在较高温度下进行，活性组分与载体之间容易反应，导致活性明显下降。

1.2.3 六铝酸盐催化剂

六铝酸盐是通过碱金属、碱土金属或稀土离子掺杂的氧化铝，是一种具有 $B_2Al_2O_3$ 或磁铅石结构的复合氧化物，基本形式可表示为 $AAI_{12}O_{19}$ ，其中 A 为碱金属、碱土金属或稀土金属。六铝酸盐是由层状的尖晶石相构成的疏松结构，在层间的镜面上，由于大离子如 Ba、Sr、La 等的支撑作用，提供了氧扩散的通道，而尖晶石相内取代部分 Al 的 A 离子则通过还原-氧化机制提供活性物种，来促进甲烷氧化反应的进行。虽然六铝酸盐燃烧催化材料具有很高的高温稳定性能，但其活性与贵金属与钙钛矿材料相比仍较低，只能用于甲烷多级催化燃烧中的最后一级。因此目前研究的重点是努力提高其催化活性。通过引入过渡金属离子或调配镜面大离子，可提高六铝酸盐催化剂的甲烷燃烧活性，相关研究多集中在 Ba、Sr-La、La 六铝酸盐上。在所采用的过渡金属氧化物中，Mn 取代的六铝酸盐活性较高^[22]，且采用 Sr 取代 Ba 并适当引入部分 La 可以提高催化剂的比表面积并提高其甲烷燃烧活性。此外，制备方法对六铝酸盐材料的高热稳定性、比表面积和甲烷燃烧活性有较大影响^[23-24]。

1.2.4 钙钛矿型催化剂

钙钛矿型催化材料与贵金属催化材料相比，成本低廉，高温热稳定，且有与其可相比拟的氧化活性。通式为 ABO_3 ，通常认为 A 为半径大的阳离子（如碱土金属或稀土类元素等），B 为半径较小的阳离子（如过渡族金属）时活性较好^[25]。其催化性能主要取决于 A、B 离子的本质和过渡金属 B 的价态。通常 A 离子为催化活性较低但起稳定效用的元素，而 B 离子起主要活性作用。B 位阳离子与六个氧离子形成八面体配位，A 位阳离子位于由八面体构成的空穴内呈 12 配位结构。如果 A、B 位发生低价阳离子的取代，则产生氧空穴或由于过渡金属氧化物价态变化而形成缺陷，由此可以改变氧的吸脱附性质，提高催化剂活性^[26]，其中含锰催化剂是对 CO 和烃类活性最高的钙钛矿材料^[27]。

作为与单钙钛矿型 ABO_3 氧化物紧密相关的独特一族，双钙钛矿型氧化物早在 50 年代末就相继被人们发现和制备。双钙钛矿氧化物是相应于单钙钛矿 ABO_3 而命名的，通式可以表示为： $A_2B'B''O_6$ ，一般情况下 B' 和 B'' 是不同的过渡金属离子。图 1.1 和图 1.2 分别是 ABO_3 和 $A_2BB'O_6$ 的三维骨架结构。多数情况下双钙钛矿氧化物结构会发生畸变，形成偏离的立方

晶系的氧化物。双钙钛矿的结构类型一般决定于离子大小，电子组态和离子间相互作用的大小等，其结构与单钙钛矿化合物 ABO_3 相比较既有相似之处又有不同点，相同点是它们都是在高温下才可形成的物质，都有稳定的骨架结构，骨架结构中的阳离子具有一定的可取代性，过渡金属氧化物价态变化或发生电荷的补偿作用都会产生氧空穴而形成缺陷，从而改善催化剂催化性能，提高催化反应的效率。同时，由于其价态的多变性使其成为决定钙钛矿结构类型材料很多物理化学性质的重要组成部分^[28]。双钙钛矿结构和单钙钛矿结构最大的差别是在双钙钛矿结构中，B位原子的八面体结构由 $\text{B}'\text{O}_6$ 和 $\text{B}''\text{O}_6$ 交替排列而成，各个 B' 和 B'' 离子被氧离子隔开形成 $\text{B}'\text{-O-B}''$ 的结合，具有超交换作用，而这种 $\text{B}'\text{-O-B}''$ 的 180° 超交换作用在钙钛矿结构中起主导作用。

另外，离子的几何因素在钙钛矿结构的形成中具有重要的作用，当参与钙钛矿结构的各阴、阳离子半径 r_0 和 r_A 、 r_B 之间存在一定的几何关系时，才能形成这一结构。Gold-Schmidt 引入了容忍因子， $t = (r_A + r_0) / \sqrt{2}(r_B + r_0)$ ，理想的钙钛矿结构 $t=1.0$ ，而当 $0.7 < t < 1.0$ 时， ABO_3 化合物具有稳定的钙钛矿结构^[29]。对于双钙钛矿来说 $R_B = 0.5(R_B + R_{B'})$ ^[30]。

进入 20 世纪 90 年代在巨磁电阻效应广泛被研究的带动下，双钙钛矿型氧化物重新为人们所关注，特别是日本东京大学的 Kobayashi 等^[31]人 1998 年在《Nature》上报道，在室温下双钙钛矿结构多晶材料 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 有巨磁电阻以后，双钙钛矿型氧化物立刻被视为最有可能在室温下应用的磁电阻材料之一。在随后的短短几年内，物理学界对其相关体系材料的电^[32]、磁性质及输运性质展开了大量广泛的研究^[33-34]。然而，相比之下，在化学界对双钙钛矿型氧化物的研究相对较少，2004 年 H.Falcon 等人^[35]首次报道了利用柠檬酸分解法合成了 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 并作为甲烷高温燃烧催化剂，在 800K (527°C) 下其甲烷转化率高达 80%。与此同时，稀土单钙钛矿型化合物作为甲烷催化燃烧^[36-38]和尾气净化催化剂^[39-40]研究在国内外已经有多年的历史，也取得了比较显著的成果，但稀土双钙钛矿型化合物作为甲烷燃烧催化剂研究目前在国内外文献报道中还尚不多见^[41]。因此，开展双钙钛矿型催化剂的制备和物理化学性能研究特别是催化性能研究，不但对甲烷催化燃烧等反应有一定的意义，而且还可拓宽双钙钛矿型化合物的应用范围，揭示探讨双钙钛矿型化合物固体物理、固体化学和催化性能之间的关系。

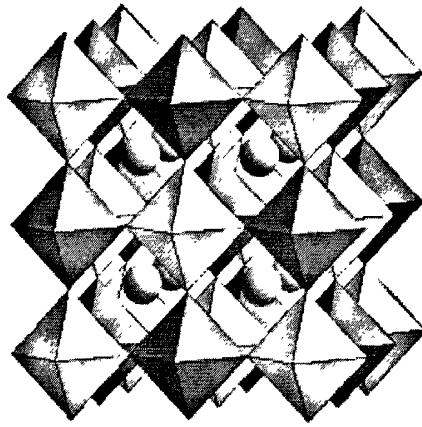
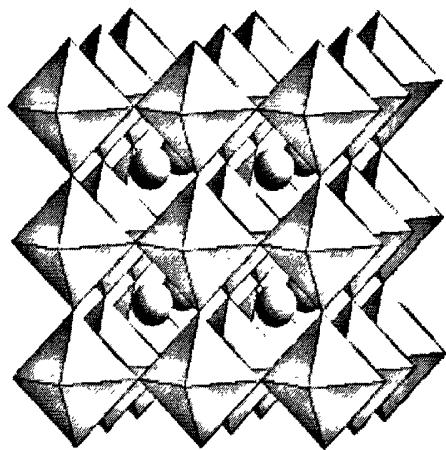
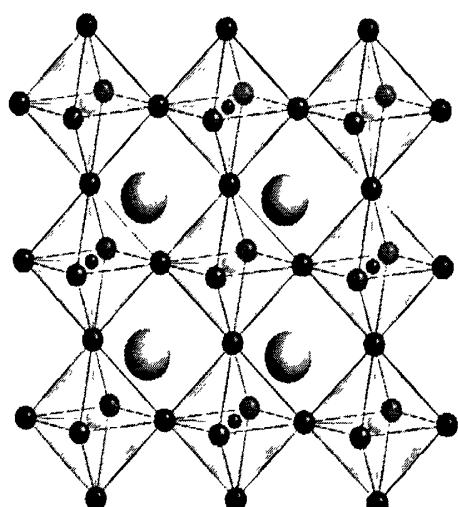
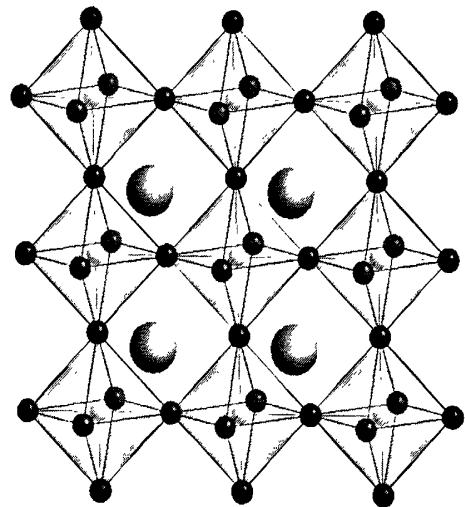


图 1.1 ABO_3 的八面体三维骨架结构

图 1.2 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 的八面体三维骨架结构

● A位原子 ● B位原子 ● B'位原子 ● O原子

1.3 本论文研究思路与主要内容

天然气由于储量丰富，价格低廉，热效率高，使用方便而被认为是最具潜力的清洁能源。但天然气高温燃烧（氧化）会产生有害气体 NO_x。天然气催化燃烧是降低 NO_x 排放的一种有效途径。而催化剂是天然气催化燃烧的关键。双钙钛矿型氧化物可以提供比较丰富的变换组合，有着更丰富的物理化学内涵，这给了理论研究者广泛的建模空间。由于 B''、B'位离子具有不同的电子组态，不同的离子半径以及相互间存在着不同类型的交换作用，因此可以通过改变它们的元素组合来实现人们对多种不同类型的问题的探究。

制备钙钛矿复合氧化物最常用的方法包括：水热合成法^[42-43]、化学共沉淀法^[44-45]、非晶态合金法^[46-47]和溶胶-凝胶法^[48-49]等。溶胶-凝胶法是目前制备钙钛矿型氧化物时使用较多的方法，可以获得纯度高、粒度分布均匀的材料。其原理是使金属醇盐或无机盐水解形成溶胶，再聚合生成凝胶，最后经干燥焙烧得到目的产物。其中以柠檬酸为配体的溶胶凝胶法即柠檬酸法是现今制备纳米级催化剂的主要手段。

本论文主要内容有以下四个方面：

- (1) 采用柠檬酸溶胶凝胶法制备了三种稀土双钙钛矿催化剂 La-Cu-Mn-O、La-Cu-Ni-O 和 La-Cu-Co-O，以甲烷催化燃烧反应作为探针考察它们的催化活性，并比较了它们物理化学性能。
- (2) 比较了不同制备方法（柠檬酸络合法、非晶态合金法法、离子液体法）对双钙钛矿复合氧化物 La₂CuMnO₆ 的结构、形貌、比表面积及甲烷燃烧催化活性等性能的影响。
- (3) 通过A位上Ba取代La，研究改善双钙钛矿型催化剂La₂CuMnO₆活性最好的掺杂量，并比较了它们的结构、比表面及表面形貌等物理化学性能。
- (4) 采用溶胶-凝胶法制备了双钙钛矿La₂CuMnO₆和及相应的单钙钛矿LaMnO₃，以甲烷催化燃烧反应作为探针考察它们的催化活性，并探讨单双钙钛矿不同的结构、表面形貌、离子价态和磁性等物理化学性能。

第二章 实验部分

2.1 试剂及仪器

实验所用仪器设备及药品见表 2.1 和表 2.2。

表 2.1 实验所用主要仪器
Table 2.1 Experimental instruments and equipments

名称	规格	产地/厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
电子分析天平	赛多利斯	美国
电阻炉	DRZ	天津市天骄工业有限公司
硅钼棒高温电炉	1GME-4QB-16W	上海康太高温元件电路
电热恒温干燥箱	ZG-5710	天津争光真空仪器厂
X-射线衍射	D8ADVANCE 型	德国 BRUKER 公司
多用吸附仪	TP-5000-II	天津先权仪器有限公司
比表面孔径测定仪	ASAP2020	Micromeritics 公司
红外分光光度计	Nexus 型 FT-IR670	美国 Nicolet 公司
扫描电镜	S3400 型	日立公司
高分辨透射电镜	JEM-2010 型	日本电子株式会社
X-光电子能谱	AMICUS 型	岛津国际贸易有限公司
振动催化剂磁强针	LareShore7407-型	美国

表 2.2 实验用药品试剂表
Table 2.2 Experimental materials and reagents

名称	分子式	规格	产地/厂家
硝酸镧	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	A.R	北京化学试剂公司
硝酸钡	Ba(NO ₃) ₂	A.R	北京市红星化工厂
硝酸锰	Mn(NO ₃) ₂ (50%)	A.R	北京化工厂
硝酸镍	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	A.R	上海试剂厂
硝酸钴	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	A.R	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铜	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	A.R	天津凯通特种试剂有限公司
碳酸氢铵	NH ₄ HCO ₃	A.R	天津市北联精细化学品开发有限公司
柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	A.R	天津市凯通化学试剂有限公司
氨水	NH ₄ OH	A.R	天津市北联精细化学品开发有限公司
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	A.R	天津市北联精细化学品开发有限公司
二乙三胺五乙酸	DTPA	A.R	北京市化学试剂有限公司

2.2 钙钛矿型催化剂的制备

2.2.1 溶胶凝胶法制备 La-Cu-B-O (B= Mn 、 Ni、 Co)系列催化剂

按目标产物配比准确称取 La(NO₃)₃·6H₂O 、 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Mn(NO₃)₂(50%) (Ni(NO₃)₂·6H₂O、 Co(NO₃)₂·6H₂O) 溶于去离子水，搅拌得透明溶液，向烧杯中加入 2 倍金属离子物质的量的柠檬酸以使其充分络合，70℃水浴热缩、100℃干燥，将制备好的前驱物500℃分解后1100℃焙烧3h，制备出双钙钛矿型 La-Cu-B-O (B= Mn 、 Ni、 Co)系列催化剂。为了进行比较，我们以同种方法合成了单钙钛矿型 La-Mn-O 体系催化剂。

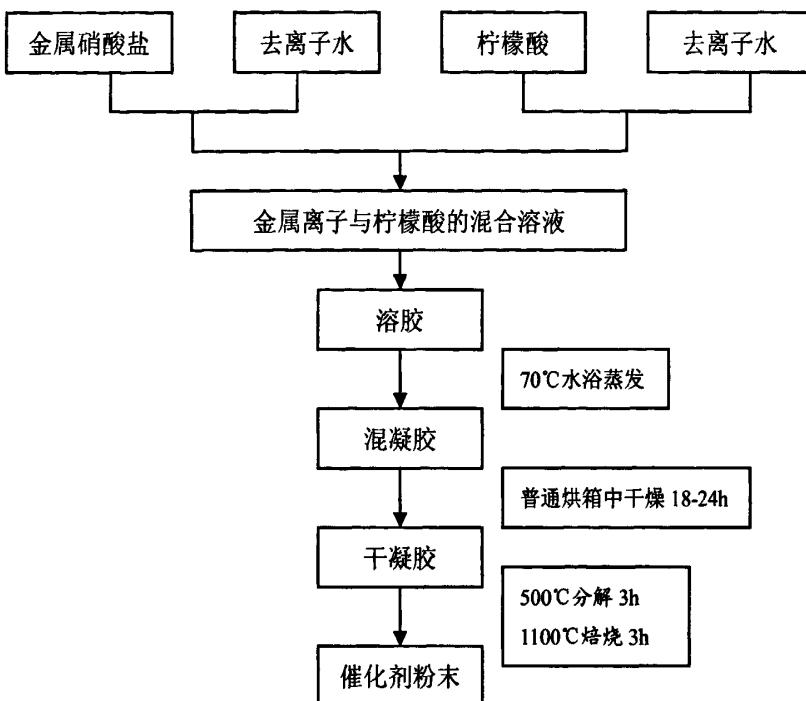


图 2.1 溶胶凝胶法制备催化剂的工艺流程图

Fig. 2.1 schematic flow chart of sol-gel method

2.2.2 非晶态合金法及离子液体法制备 La-Cu-Mn-O 催化剂

按目标产物配比准确称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%)溶于去离子水，加入稍过量的碳酸氢铵，充分溶解后加入适量的二乙三胺五乙酸。热缩 30 分钟后室温干燥 2-3d，得到玻璃态前驱物。将制备好的前驱物 500°C 分解后 1100°C 焙烧 3h，制备出稀土双钙钛矿型 La-Cu-Mn-O 催化剂粉末。（详细操作见图 2.2）

按目标产物配比准确称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%)溶于去离子水，加入适量氨水，室温搅拌 1h，超声 0.5h，得悬浊液；同时将 0.1molN-甲基咪唑与 50ml 甲苯混合，85°C 水浴溶解，降温至 70°C 后滴加 0.1mol(13ml)硫酸二乙酯，室温搅拌 2h 分层，取下层离子液体。将此离子液体同上述悬浊液混合，搅拌 1h，超声 0.5h，得沉淀物悬浊液，离心，并加入去离子水、乙醇洗涤数次，得纯净的沉淀，普通烘箱干燥后得催化剂前驱物。将制备好的前驱物 500°C 分解后 1100°C 焙烧 3h，制备出稀土双钙钛矿型 La-Cu-Mn-O 催化剂粉末。（详细操作见图 2.3）

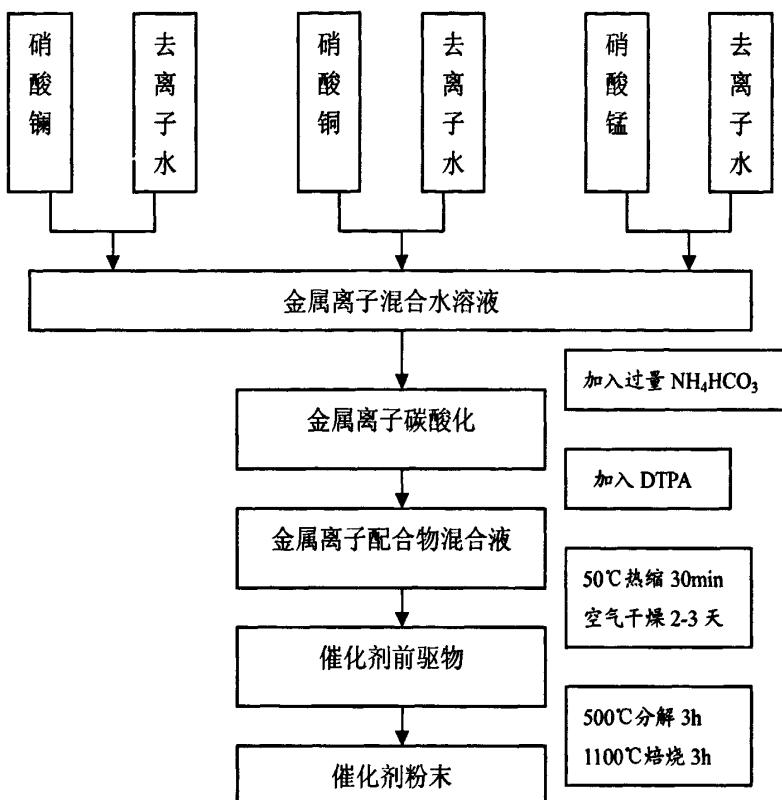


图 2.2 非晶态合金法制备流程图

Fig. 2.2 Schematic flow chart of the amorphous alloy method

2.2.3 双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ 的制备

按目标产物摩尔配比 $\text{La: Ba: Cu: Mn} = 2-x: x: 1: 1$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(50\%)$ 溶于去离子水，搅拌得透明溶液，向烧杯中加入 2 倍金属离子物质的量的柠檬酸以使其充分络合，70℃水浴热缩、100℃干燥，将制备好的前驱物 500℃分解后 1100℃焙烧 3h，制备出双钙钛矿型 La-Ba-Cu-Mn-O 系列催化剂。

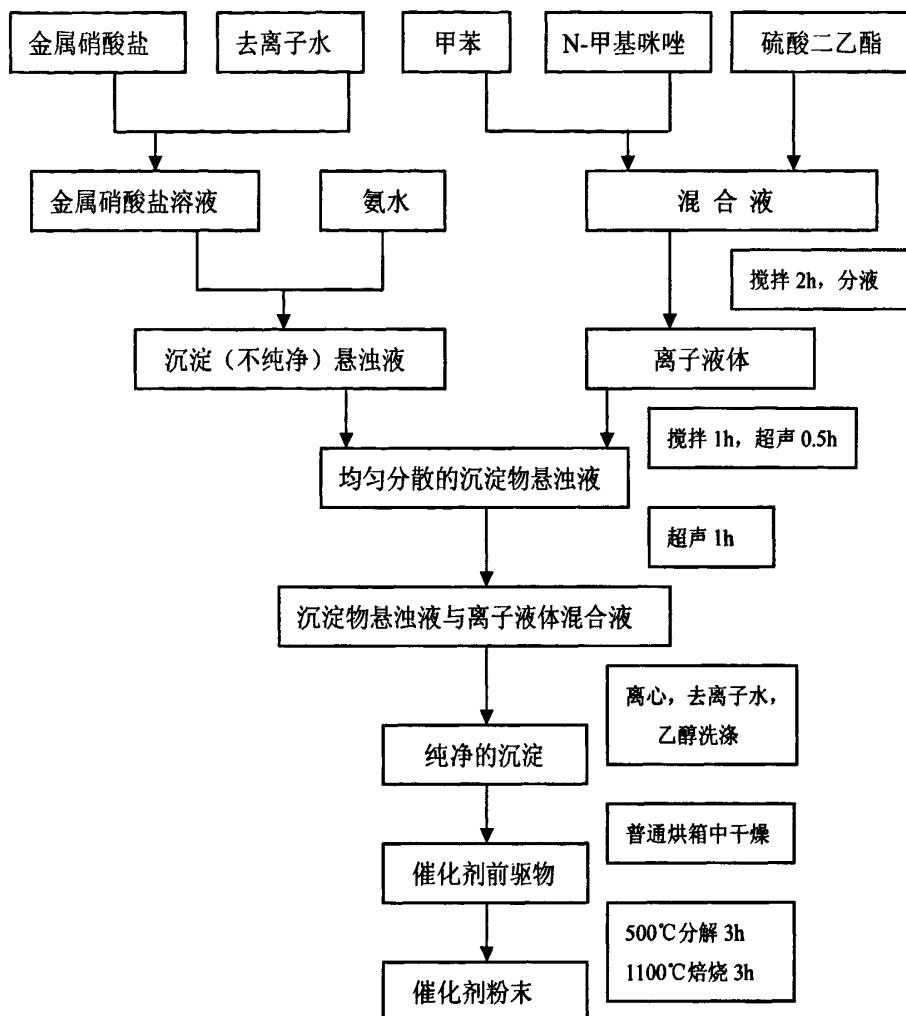


图 2.3 离子液体法制备流程图

Fig. 2.3 Schematic flow chart of the ionic liquids method

2.3 催化剂的活性测试

以甲烷完全燃烧为探针反应，采用固定床石英反应器(直径 10mm)，反应气组成(体积百分比)为 $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:18:80$ 的混合物，质量流量计控制气体流速，空速为 48000h^{-1} ，催化剂颗粒为 40-60 目，用量为 200 mg，程序升温控制仪控制反应温度，采用 FQ-W 型 CH_4 红外分析仪分析与计算该反应在不同温度下达到稳定后的 CH_4 转化率，用来表征样品甲烷燃烧活性的大小。

2.4 催化剂的性质表征

2.4.1 X-射线衍射表征 (XRD)

采用德国 D8ADVANCE 型粉末 X-射线衍射仪, CuK_{α} ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 辐射, 工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

2.4.2 红外光谱测试 (FT-IR)

采用美国 Nicolet Nexus FT-IR670 型红外分光光度计, KBr 压片。

2.4.3 比表面积和孔径的测定 (BET) 及粒径分析

使用 Micromeritics 公司 ASAP2020 比表面孔径测定仪, 以高纯氮 (99.999%) 为吸附气体。平均粒径(D)可由谢乐公式求得: $D=K\lambda/B\cos\theta$, 其中, θ 为衍射角, λ 为波长, K 为一固定常数, 数值为 0.9, B 为经校正后的催化剂衍射线半高宽, 从 XRD 图中分别取主相物质的三强峰计算对应的粒径, 再取平均值。

2.4.4 程序升温还原测定 (H₂-TPR)

催化剂经压片、破碎和筛分后, 取颗粒直径为 40-60 目的催化剂试样 50 mg, 进行程序升温还原实验, 以 H₂ 和 N₂ 的体积比为 5:95 的混合气为还原气, 流量为 50 ml/min, 热导池检测器检测耗氢量, 升温速率 10 °C/min, 最高还原温度 900 °C。

2.4.5 扫描电镜测试 (SEM)

扫描电镜测试(SEM)使用日立公司 S-3400N 型扫描电镜。

2.4.6 透射电镜测试 (TEM)

透射电镜测试(TEM)使用日本电子株式会社的 JEM-2010 型高分辨透射电镜。高分辨透射电镜(HRTEM)照片由 JEOL JEM 2100 型电子显微镜得到。

2.4.7 X-光电子能谱测定 (XPS)

使用岛津国际贸易（上海）有限公司，英国 KRATOS 生产的 AMICUS 型 X-光电子能谱仪进行测试。

2.4.8 磁性测定 (Magnetism techniques)

本论文工作使用了美国 LareShore7407-型振动样品磁强计，测定样品的磁化强度。振动样品磁强计的最大磁场为 1.5 T，测量温度为 295 K，控温精度为 0.1 K，测量精度为 10^{-7}Am^2 。

第三章 La_2CuBO_6 (B=Mn、Ni、Co)催化剂的制备

及其甲烷催化燃烧性能比较研究

引言

双钙钛矿复合氧化物的通式可表示为 $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ ，通常 A 离子为催化活性较低但起稳定效用的元素，如：稀土元素、碱金属等；而 B 离子是过渡金属元素，起主要活性作用。Wise 等^[50]考察了不同 B 位阳离子对催化剂催化活性的影响，认为 B 位阳离子的改变比 A 位阳离子的改变对催化剂活性的影响更大。此外，由于当 B' 和 B 位离子具有不同的电子组态时，不同的离子半径以及相互间存在着不同类型的交换作用，进而可以通过变换它们的组合来实现人们想探究的多种不同类型的问题。因此我们可以通过置换部分 B 位的阳离子，调节构晶离子的种类，获得更为活泼的钙钛矿型金属氧化物催化剂。本章拟采用柠檬酸络合法制备了 La_2CuBO_6 (B=Mn、Ni、Co)催化剂，通过不同元素离子间的交互作用来研究双钙钛矿甲烷催化燃烧性能，并比较了它们的物理化学性能。

3.1 La_2CuBO_6 (B=Mn、Ni、Co) 催化剂的制备

采用柠檬酸为络合剂的溶胶-凝胶法制备三种稀土双钙钛矿型复合氧化物，具体方法见第二章 2.2.1。

3.2 三种催化剂 La_2CuBO_6 (B=Mn、Ni、Co)的表征

详见第二章 2.3 节催化剂的活性评价部分和 2.4 节催化剂的表征部分。

3.3 结果与讨论

3.3.1 催化剂的 XRD 分析

通常表征形成标准钙钛矿型结构的稳定性可由 Gold-Schmidt 容忍因子 $t = (R_A + R_O)$

$/\sqrt{2}(R_B+R_O)$ 来度量。其中 R_A 为 A 位离子的半径, R_B 为 B 位离子的半径, R_O 为 O 原子的半径。当 $t=1.0$ 时, 对应的是理想立方晶系的钙钛矿结构; 当 $0.75 < t < 1$ 时, ABO_3 化合物也能具有稳定的钙钛矿结构^[51], 但此时多为六方或正交结构^[29]。对于双钙钛矿结构来说 $R_B=0.5(R_B+R_B'')$ ^[30]。由上述两公式计算三种催化剂的容忍因子分别为 0.872、0.825、0.814(表 3.1), 可见从容忍因子角度看, 它们均具备生成稳定钙钛矿化合物的能力。

表 3.1 催化剂容忍因子、平均粒径及晶胞参数

Table 3.1 Tolerrance factor、Crystallite and Lattice constants of catalysts

Catalysts	Phase	Tolerance Factor	Crystallite/ nm	Lattice Parameters					
				a/Å	b/Å	c/Å	α	β	γ
1#	La_2CuMnO_6	0.872	37.1	5.54	5.54	13.36	90°	90°	120°
2#	La_2CuNiO_6	0.825	48.1	5.50	5.50	13.33	90°	90°	120°
3#	La_2CuCoO_6	0.814	47.9	5.44	5.44	13.09	90°	90°	120°

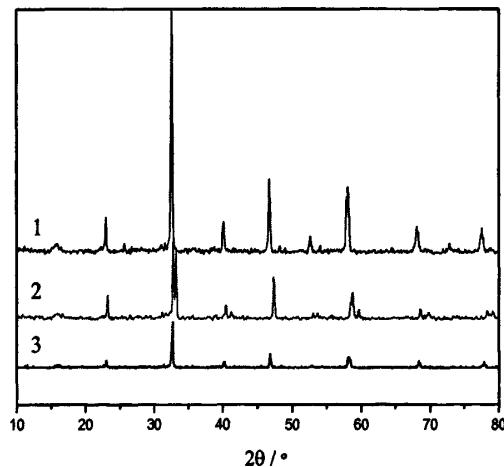


图3.1 1100℃下焙烧制得三种催化剂的XRD图谱

Fig. 3.1 X-ray diffraction spectrum of three catalysts after culminations at 1100°C for 3 h in air

1— La_2CuMnO_6 2— La_2CuNiO_6 3— La_2CuCoO_6

图3.1为三种稀土催化剂经1100℃焙烧3小时后的XRD谱图, 其平均粒径和晶胞参数见表 3.1。从图中可以看出, 经过1100℃焙烧后, 三种稀土催化剂均在 2θ 为 23° 、 32° 、 40° 、 46° 、 52° 、 58° 、和 68° 处出现了钙钛矿结构的特征衍射峰, 没有杂相峰的出现, 结合J. Roa-Rojas 等文献报道^[52], 我们认为经1100℃焙烧3h后 $La-Cu-Mn-O$ 、 $La-Cu-Ni-O$ 和 $La-Cu-Co-O$ 三种稀土

催化剂均形成了单相的稀土双钙钛矿复合金属氧化物。由图3.1可以看出1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 衍射峰峰型尖锐，强度也明显高于另外两个样品，说明1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 晶体结构发育较完善。结合表3.1可知1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的t值也较大，由此判断双钙钛矿结构中B位离子间的交互作用、协同效应可能是影响其晶体结构的主要因素。另外，从表3.1中催化剂的晶胞参数可知，三种双钙钛矿型氧化物的结构均为六方晶系，偏离理想的立方晶系，这可能是由于其容忍因子t值偏离1所致^[53]。三种稀土双钙钛矿催化剂的平均粒径通过Scherrer方程计算得到：

$$D = k\lambda / \beta_{hkl} \cos \theta$$

式中，D为晶粒尺寸（nm）；k为晶体形状因子或称Scherrer常数，一般取0.89； λ 为X射线波长（nm）； θ 为Bragg衍射角； β 为已校正的衍射峰半高宽。利用此方程可计算粒径小于200 nm的晶粒直径。

3.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试

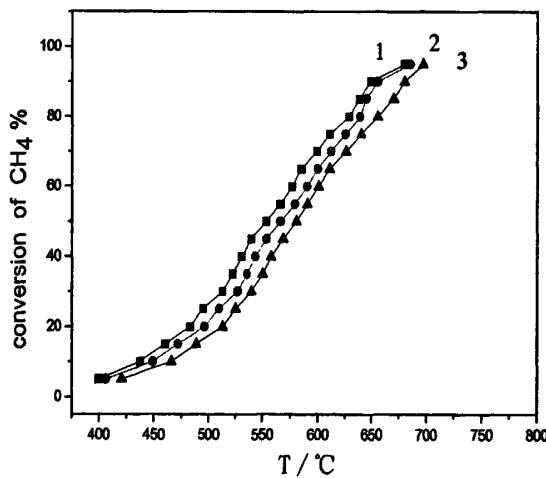


图3.2 三种催化剂的甲烷燃烧催化活性图谱

Fig. 3.2 Catalytic performance of three catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

图3.2是三种催化剂的甲烷催化燃烧活性曲线，通常甲烷转化10%时的温度（我们通常称为起燃温度，用 T_{10} 表示）、甲烷转化50%的温度（用 T_{50} 表示）和甲烷转化100%温度（用 T_{100} 表示，有时也用 T_{90} 来近似地表示完全转化温度），转化温度越低其甲烷催化燃烧活性越好。三种催化性能指标列于表3.2中。结合图3.2和表3.2可知，三种双钙钛矿结构催化剂的活性顺序近似为： $\text{La}_2\text{CuMnO}_6 >$

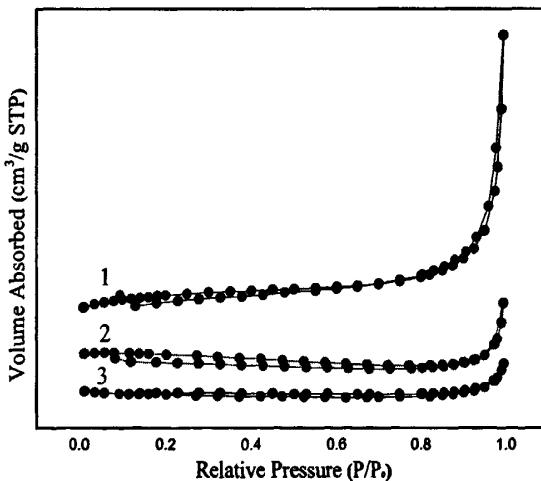
$\text{La}_2\text{CuNiO}_6 > \text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 。1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的甲烷燃烧活性明显好于2#和3#样品，其起燃温度 T_{10} 和完全转化温度 T_{90} 分别为437.5°C和649.2°C，结合三种催化剂的XRD表征结果来看，1#样品双钙钛矿型氧化物 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 晶型结构发育最完善，平均粒径较小，2#样品 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 次之，3#样品 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 平均粒径较大，且衍射峰较弱，可见形成的双钙钛矿结构越单一、晶形越完善，越有利于甲烷催化燃烧反应。

表3.2 催化剂的甲烷催化燃烧性质

Table 3.2 Catalytic properties of catalysts

Catalysts	Phase	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
1#	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	437.5	553.5	649.2
2#	$\text{La}_2\text{CuNiO}_6$	449.1	566.5	655.7
3#	$\text{La}_2\text{CuCoO}_6$	465.6	580.6	679.9

3.3.3 催化剂的比表面及孔结构分析

图 3.3.1 三种催化剂 N_2 吸脱附等温线Fig.3.3.1 N_2 Adsorption/Desorption isotherms of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

表 3.3 为三种催化剂比表面及孔结构的测试表，其中孔容和平均孔径由 BJH 脱附分支计算得出，三种铜系双钙钛矿催化剂比表面均较小。由图 3.3.1 可见： La_2CuBO_6 ($B=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 三种催化剂都呈现典型的 IV 型 N_2 吸脱附等温线，说明样品均具有孔结构。三种催化剂在相对压力 P/P_0 低于 0.1 发生的吸附是由 N_2 在孔壁上发生单分子层吸附引起的；而在相对压力

$P/P_0=0.1$ 后是多分子层的吸附。根据 N_2 吸附量的变化大小可以作为衡量介孔均一性的信息。变化幅度大，且斜率高，介孔的孔径分布越均一，即孔径分布窄，且孔容大^[54]。从吸附、脱附两个分支来看，三种催化剂在相对压力 P/P_0 分别为 0.8-1.0、0.9-1.0 和 0.95-1.0 之间时，吸附/脱附量变化非常陡峭，这说明材料的孔径分布非常均匀。 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃，是由于样品的介孔直孔道内毛细管凝聚所引起的^[55]。介孔材料在 N_2 吸附等温线的低压部分，在介孔的孔壁上先形成多分子层吸附膜，因此表现在吸附等温线的低压部分随着压力的增加，吸附量增加，当压力增加到一定的数值时吸附质在由吸附膜围成的空腔内发生凝聚，此时随着压力的增加吸附量显著增加，在吸附等温线上发生突跃。在中等压力段的突跃位置与样品的孔径大小有关，发生突跃的 N_2 分压值越大，则样品的孔径越大。由图 3.3.1 可知，3#样品 N_2 吸附量发生突跃的相对压力最大，可知其孔径最大，与表 3.3 测试结果一致。

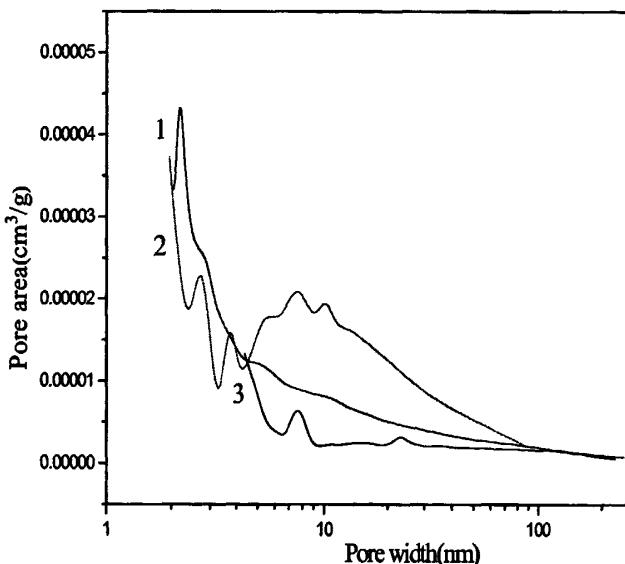


图 3.3.2 三种催化剂的孔径分布图

Fig.3.3.2 Pore diameter distribution of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

图 3.3.2 是 La_2CuBO_6 ($B=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 三种催化剂的孔径分布图。1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的孔径分布曲线在 2-3nm 之间出现一个尖锐的峰，说明 1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 中 2-3nm 的孔含量相对较多，对应于其比表面相对较大。2#样品 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 分别在 2-3nm 及 3-60nm 出现了峰，且 3-60nm 的峰非常宽大，可见这两种催化剂的孔主要是由介孔组成。3#样品 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 虽然在 2-3nm 和 20-50nm 分别出现了峰，但是孔径分布曲线的强度较低，说明此催化剂中介孔结构受到了破坏，仅存在少量的介孔。

表 3.3 催化剂的比表面积及孔结构

Table 3.3 BET surface area and pore structure of the catalysts

Catalysts	Phase	BET surface (m ² /g)	Pore Volume (mm ³ /g)	Average Pore Size (nm)
1 [#]	La ₂ CuMnO ₆	0.608	2.842	22.47
2 [#]	La ₂ CuNiO ₆	0.218	0.538	41.95
3 [#]	La ₂ CuCoO ₆	0.274	0.287	96.99

3.3.4 催化剂的傅里叶红外吸收光谱分析(FT-IR)

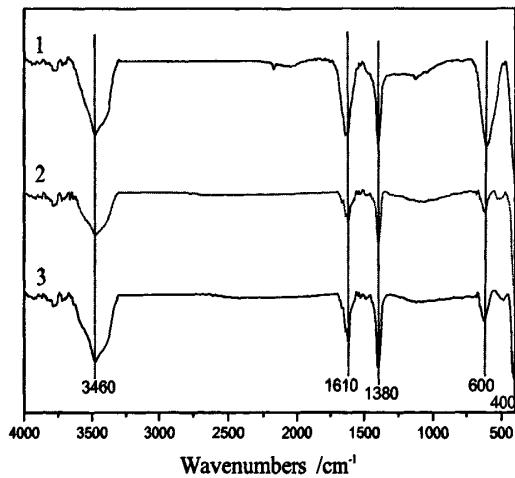


图 3.4 1100 °C焙烧后三种催化剂的 FT-IR 光谱

Fig. 3.4 FT-IR spectra of catalysts after calcination at 1100 °C

1—La₂CuMnO₆ 2—La₂CuNiO₆ 3—La₂CuCoO₆

傅里叶红外吸收光谱(FT-IR)技术是检验和判断催化剂中的特征组分和基团的比较灵敏的表征手段之一，因此，我们对所合成的单相稀土双钙钛矿化合物进行了傅里叶红外吸收光谱表征，结果如图 3.4 所示。通常理想的 ABO_3 钙钛矿结构属于 O_h 群，在红外光谱中主要出现 r_1 和 r_2 谱带，其中， r_1 为 B-O 键的伸缩振动，在这一振动中 O^{2-} 离子的位移是沿 B-O-B 轴线的； r_2 属于 B-O 键的弯曲振动， O^{2-} 离子的位移垂直于 B-O-B 轴线。对 ABO_3 型复合氧化物，其基本框架是 BO_6 八面体，有六个简正振动模式，只有 ν_3 和 ν_4 振动是红外活性的^[56]，其中 B-O 的伸缩振动 r_1 在 600 cm^{-1} 左右，弯曲振动 r_2 在 400 cm^{-1} 左右^[57]，我们认为双钙钛矿结构骨架与单钙钛矿结构具有相似之处。由测试结果可以看出过，三种双钙钛矿催化剂的 FT-IR

图谱基本相似，均在 600cm^{-1} 和 400cm^{-1} 附近均有红外吸收峰，这从侧面也说明合成的样品形成了钙钛矿结构^[58]，与 XRD 测试结果一致。我们将样品在 600cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 La_2CuBO_6 稀土双钙钛矿化合物中 B-O 和 Cu-O 键的伸缩振动吸收峰；将 400cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 B-O 和 Cu-O 键的弯曲振动吸收峰。我们把谱图上 3400cm^{-1} 和 1620cm^{-1} 附近的宽吸收峰分别归属为水分子 O-H 键的伸缩和弯曲振动吸收峰，认为是合成的粉末样品吸潮所致，图中 1384cm^{-1} 处左右出现的吸收峰归属为硝酸盐 NO_3^- 的 N-O 对称伸缩振动吸收峰，我们认为产生此峰是硝酸盐分解吸附在样品表面所致，这与一些文献报道的单钙钛矿红外光谱是一致的^[59]。

3.3.5 催化剂的 H₂-TPR 分析

程序升温还原 (H₂-TPR) 技术广泛用于催化剂还原性质的研究，可以方便地分析催化剂中氧物种的数量和类型^[60-61]，因此，我们对所合成的单相稀土双钙钛矿化合物进行了 H₂-TPR 表征，结果如图 3.5 所示。对比图中三种催化剂发现：1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 在 279°C 、 356°C 、 401°C 、 560°C 和 804°C 出现五个还原峰；2#样品 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 在 410°C 、 512°C 和 588°C 出现三个还原峰；3#样品 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 在 266°C 、 362°C 、 476°C 和 570°C 出现四个还原峰。通常在 H₂-TPR 条件下， La^{3+} 是不会被还原的，图中出现的还原峰应是金属元素离子 Cu 和 B 位元素 Mn、Ni、Co 的还原。理论上钙钛矿中 Mn^{4+} 完全还原至 Mn^0 是不可能发生的^[62]， $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 对应的还原峰在 400°C 至 580°C 之间^[63]， $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 峰在 800°C 附近^[64]；根据文献报道非晶态的 CuO 存在 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ 的两步还原，温度分别为 310°C 附近和 500°C 附近^[65]。但当 Cu 形成 $\text{La}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 之后，因为 B' 和 B 的相互作用，其还原峰温度会发生较大变化^[66]。因此，我们将图中 1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 在 279°C 、 356°C 和 401°C 附近出现的耗氢峰分别归属为分散在催化剂表面上 Cu 的 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ 的还原峰， 560°C 和 804°C 附近出现的耗氢峰分别归属为催化剂表面上 Mn 的 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 的还原峰。文献报道^[67] LaNiO_3 在 332°C 和 462°C 有两个还原峰，分别对应 $\text{Ni}^{3+}\rightarrow\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^0$ 的还原，因此我们将 2#样品 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 在 410°C 和 588°C 附近出现的耗氢峰分别归属为分散在催化剂表面上 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ 的还原峰， 410°C 和 512°C 附近出现的耗氢峰分别归属为 $\text{Ni}^{3+}\rightarrow\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^0$ 的还原，样品可能在 410°C 附近出现还原峰叠加。钙钛矿 LaCoO_3 中 Co 经历 $\text{Co}^{3+}\rightarrow\text{Co}^{2+}\rightarrow\text{Co}^0$ 两个还原过程^[68-69]，分别在 400°C 附近和 650°C 附近，因此我们将 3#样品 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 在 266°C 和 476°C 附近出现的耗氢峰分别归属为分散在催化剂表面上 Cu 的 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ 的还原峰， 362°C 和 570°C

℃附近出现的耗氢峰分别归属为 $\text{Co}^{3+}\rightarrow\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+}\rightarrow\text{Co}^0$ 的还原，可以看出由于 B 位两元素之间相互作用，还原峰均向前移动。

众所周知，TPR 谱线上的还原峰温度的高低表征了样品中氧的移动性，还原峰温度越低说明氧的移动性越高。此外，峰面积越大，耗氢量越多，在氧化反应中可以提供更丰富的氧。由图可以看出：1#样品还原峰位置比 2#样品和 3#样品均向前移动，另外，峰面积也较大，说明 1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 具有比较丰富的表面氧活性中心数，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。

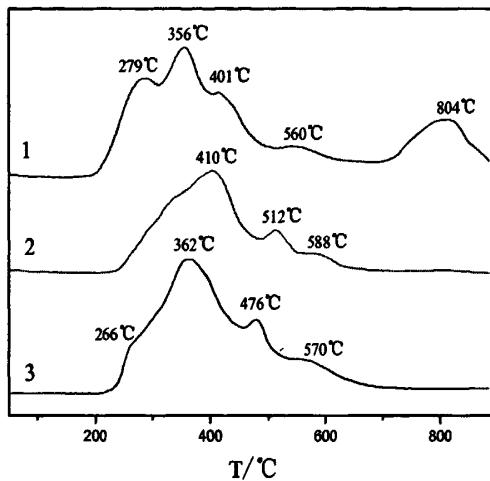


图3.5 三种催化剂的H₂-TPR图谱

Fig. 3.5 H₂-TPR patterns of the catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

3.3.6 扫描电镜分析(SEM)

催化剂的颗粒尺寸及其分布、表面形貌等是影响其催化性能的重要因素。通常情况下，经高温焙烧后的催化剂易烧结成块，比表面积降低，从而影响其催化活性。然而，在烧结的同时催化剂的结构也更为完善，其热稳定性会大大提高，更符合实际应用。图3.6是稀土双钙钛矿催化剂经1100℃焙烧3h后的扫描电镜照片。由SEM结果看出：三种催化剂颗粒均呈多面体结构形貌，没有明显的孔结构，有不同的烧结现象。其中3#样品 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 烧结最为严重，已烧结成大块状；2#样品 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 也部分烧结为块状，1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 颗粒相对最小，与比表面测试结果一致。一般来说，颗粒尺寸越小催化剂比表面积越大，活性越好。另外，1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表面存在许多游离态的颗粒，这可能也是导致它有高催化活性的一个因素。

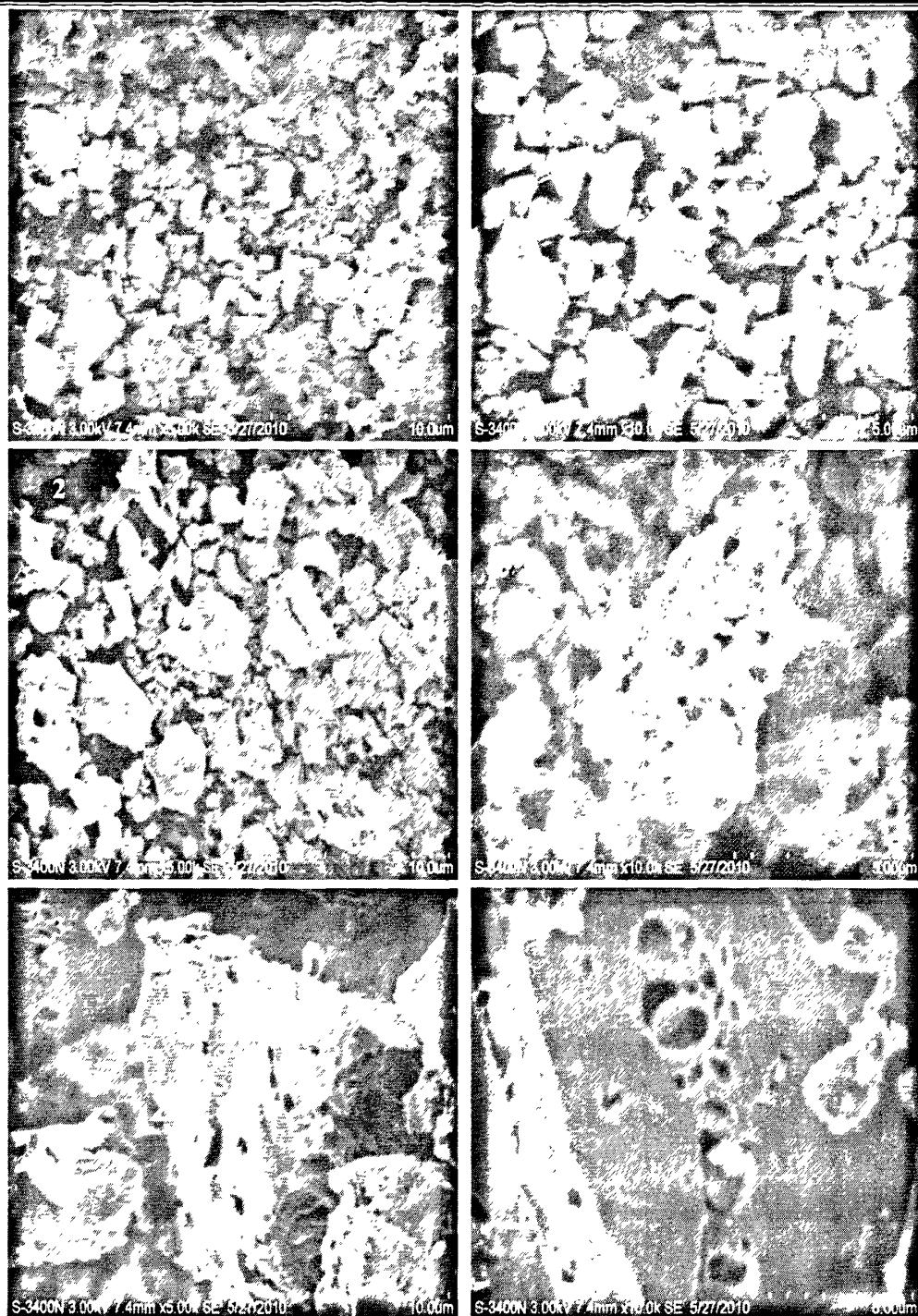


图 3.6 三种催化剂的扫描电镜照片

Fig. 3.6 SEM images of the catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

3.3.7 XPS 分析

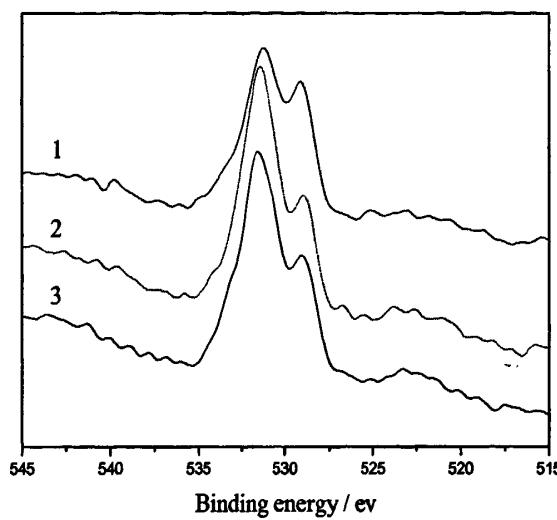


图3.7.1 三种催化剂的O1sXPS图谱

Fig. 3.7.1 O1s XPS spectras of three catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

为了检测样品的表面元素组成及其化学态，利用XPS对催化剂样品进行了测试分析。图3.7.1是三种甲烷燃烧催化剂O1s的XPS图谱。催化剂的La3d、Cu2p、Mn2p、Ni2p、Co2p、和O1s的XPS峰值及对分峰积分所得的吸附氧含量和晶格氧含量分别列于表3.4中。如图3.7.1所示，三种催化剂的表面都有两类氧物种，其中结合能位于527.5-530.0eV的峰对应催化剂的晶格氧(O_L)，结合能位于530.0-531.5eV的峰对应催化剂表面的吸附氧($O_{C,A}$)^[70-71]。图3.7.2分别是三种甲烷燃烧催化剂O1s分峰拟合后XPS图谱，对分峰积分所得的吸附氧含量和晶格氧含量分别列于表3.4。从表中数据的可以看出，从Mn、Ni到Co吸附氧的含量逐渐增加，而晶格氧的含量Mn的最多。由于Co、Ni原子序数在Mn后面，Co、Ni比Mn更易形成共价键，同时Co、Ni的电离势也大于Mn，因此在结晶中会产生更大的晶格畸变，这就有可能引起表面吸附大量的氧物种，导致高能端氧的峰增高。

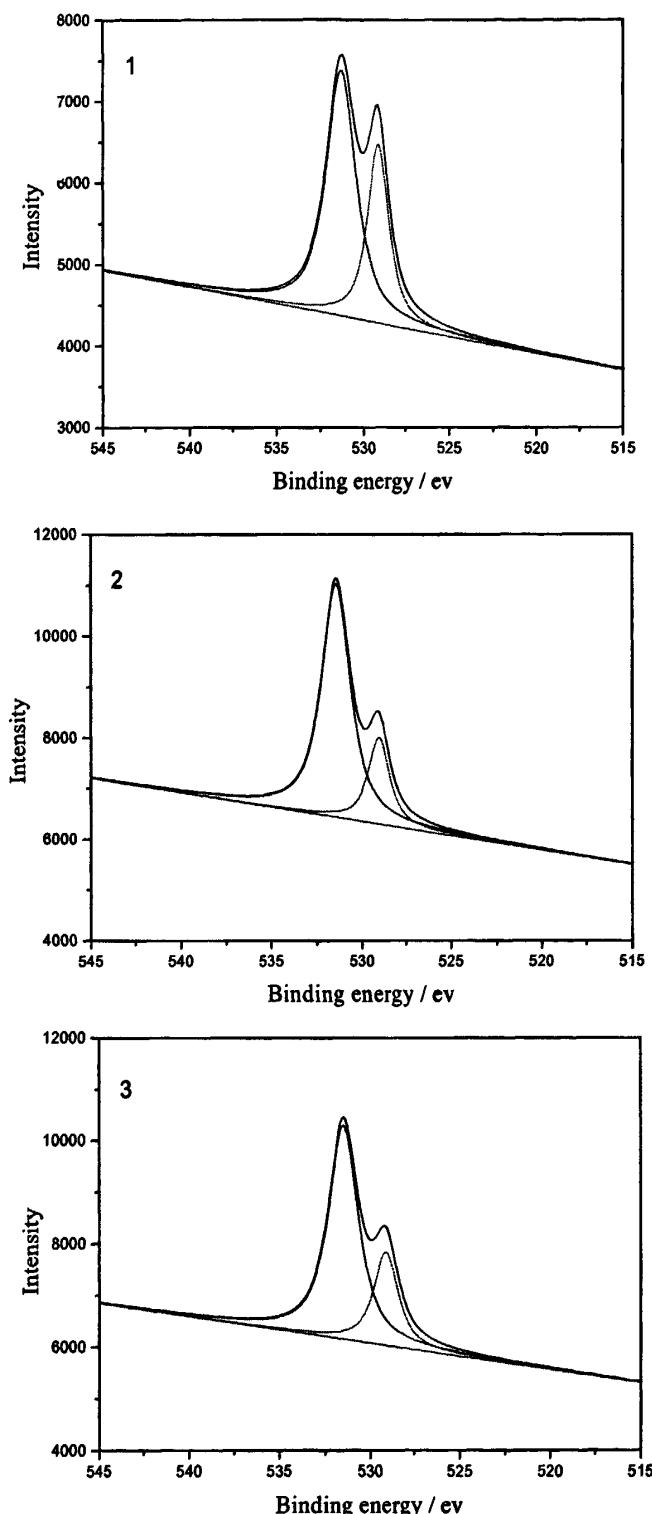


图3.7.2 三种催化剂的O1s分峰拟合后XPS图谱

Fig. 3.7.2 O1s XPS spectras of three catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

表3.4 催化剂XPS分析结果

Table 3.4 Analyzing results of X-ray photoelectron spectra

Catalysts	BE of La3d/	BE of Cu2p/	BE of B2p /	BE of O1s/	Surface
	eV	eV	eV	eV	percentage%
$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	851.8	942.3	653.6	531.2	69.9
	834.6	933.5	642.0	529.3	30.1
$\text{La}_2\text{CuNiO}_6$	852.2	943.0	871.9	531.4	65.5
	835.6	934.0	854.5	529.0	34.5
$\text{La}_2\text{CuCoO}_6$	852.0	943.3	796.5	531.5	97.1
	834.9	933.6	780.7	529.1	2.9

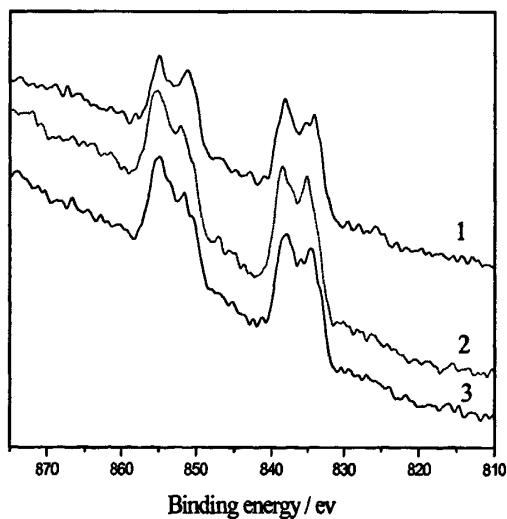


图3.7.3 三种催化剂的La3d XPS图谱

Fig. 3.7.3 La3d XPS spectras of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

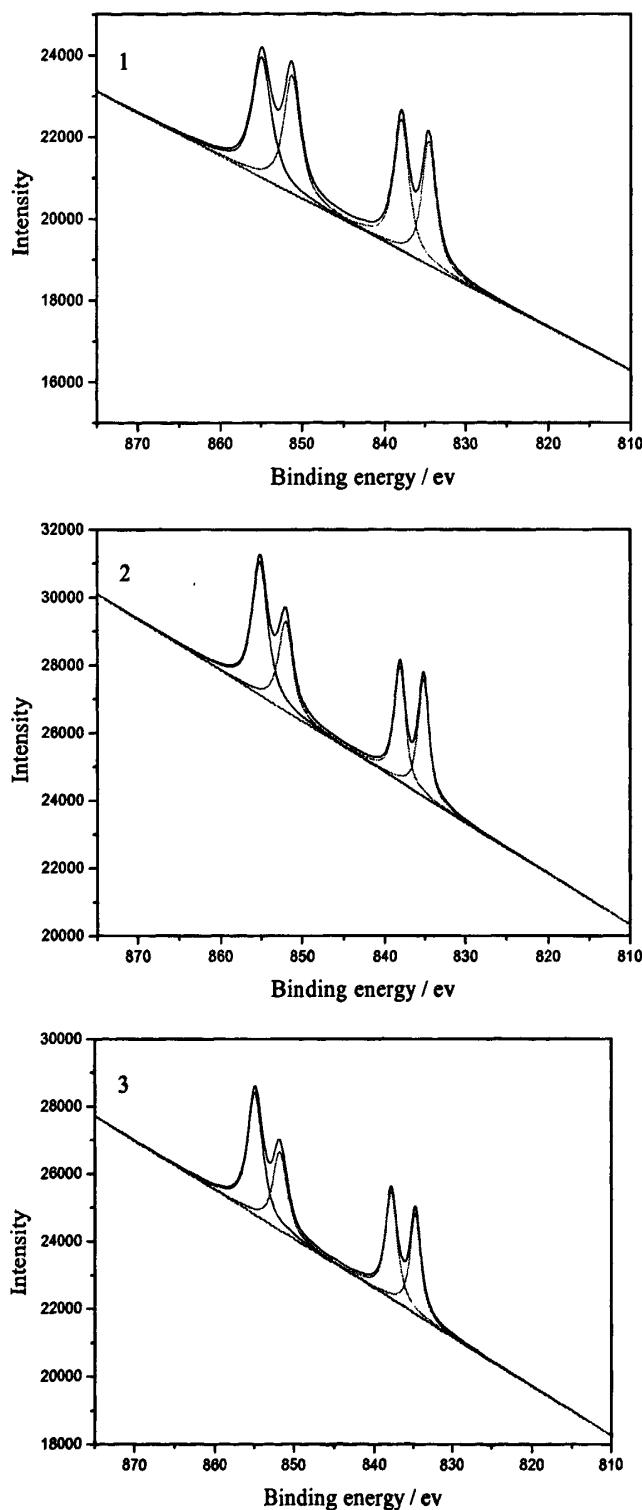


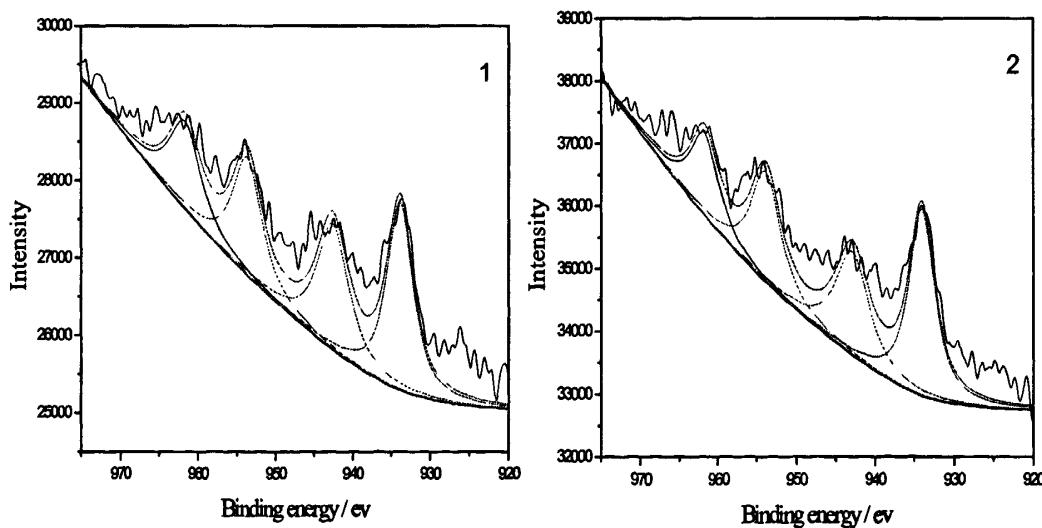
图3.7.4 三种催化剂的La3d分峰拟合后XPS图谱

Fig. 3.7.4 La3d XPS spectra of three catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

图3.7.3为三种催化剂La3d的XPS谱图，杨立滨等^[72]人报道在LaCo_{0.5}Ti_{0.5}O₃和LaCoO₃的La3dXPS谱图中，约在835.6 eV (La3d_{5/2}) 和852.6 eV (La3d_{3/2}) 分别出现XPS双峰结构，认为La以La³⁺形式存在。由图可见三种催化剂中La3d均在852.0eV和835.0eV附近出现双峰，认为三种催化剂中的La比较稳定，均以La³⁺形式存在的，但其结合能均小于手册中La₂O₃的835.8 eV。对此我们认为主要是双钙钛矿A₂B'B''O₆结构中的B位离子严重影响A位离子的电子结构，当B位原子的电负性高于A位原子时，化合物内存在3d轨道上的离域电子使得A-O键间的电子密度增大，从而导致A位原子的结合能向较低方向移动^[70]。其旁边的震激峰为La3d_{5/2}、La3d_{3/2}产生劈裂后形成了的shake-up峰^[73]，这主要是因为当La形成双钙钛矿复合氧化物时，在La的3d电子电离后，分子的电荷出现不平衡，与之配位的O、Mn、Ni、Co的价电子转移到空着的La的4f轨道，由于这一原因使La3d_{5/2}特征峰劈裂，产生Shake-up伴峰，表现出很强的携上效应。因此我们认为三种甲烷燃烧催化剂中的La均以La³⁺存在。

图3.7.5是三种催化剂中Cu2p分峰拟合后的XPS图谱。据文献报道，Cu2p_{3/2}及其Shake-up伴峰的结合能分别为 933.75eV和 942.87eV，与CuO的结合能933.7eV接近，认为Cu是以CuO形式存在^[74]。另外，由图3.7.5和表3.4可见三种甲烷燃烧催化剂均在933.8eV和942.8eV附近出现了Cu2p_{3/2}峰及Cu2p_{3/2}的震激峰，因此我们认为三种催化剂中的Cu均以Cu²⁺形式存在。



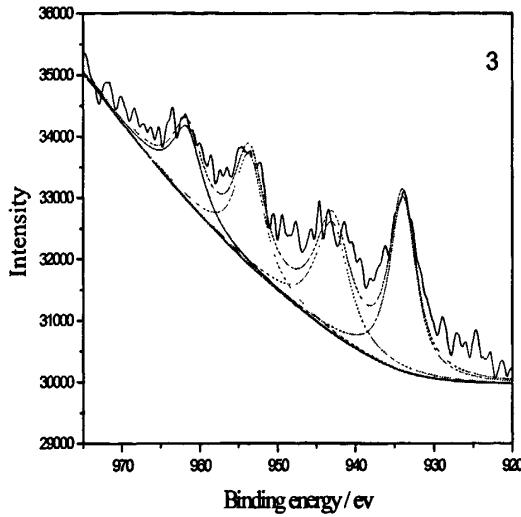


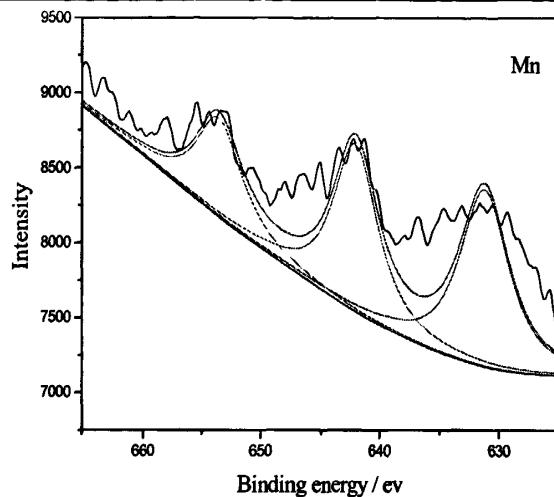
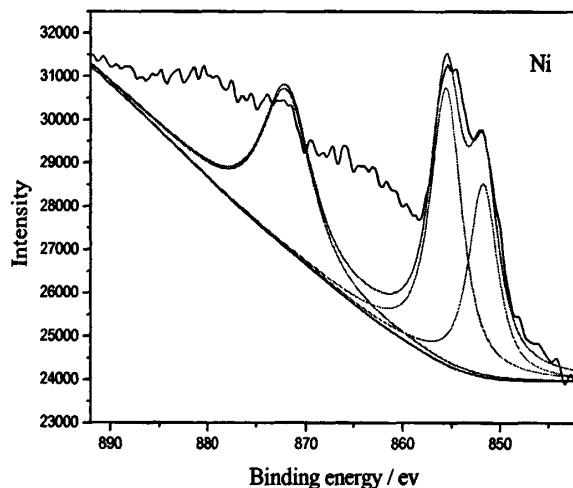
图3.7.5 三种催化剂的Cu2p分峰拟合后XPS图谱

Fig. 3.7.5 Cu2p XPS spectra of three catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 3— $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$

图3.7.6为 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂中B位Mn2p分峰拟合后的XPS图谱。E.Arendt等^[75]人报道在 LaMnO_3 的Mn2p XPS图谱中，结合能位于641.9 eV的峰对应于 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ ，结合能位于653.6 eV的峰对应于 $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$ 。结合Mn2p拟合后的XPS图谱，我们将图中低结合能642.0 eV处的峰归属于 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ ，高结合能653.6 eV处的峰归属于 $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$ 。一般结合能位于641.7-642.1eV的峰应归属于催化剂表面的 Mn^{3+} ^[76]，位于642.6eV和654.4eV的两个峰应归属于 Mn^{4+} ^[77]，因此， $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表面上的Mn以 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 形式同时存在，分峰积分计算峰面积可知， Mn^{4+} 占Mn物种的比例为48.9%， Mn^{3+} 稍多。催化剂样品价态的改变必然会引起电荷不平衡，形成氧缺陷，从而增加样品中的氧空穴，这也是 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 甲烷燃烧催化活性相对最好的原因之一。

结合Ni2p拟合后的XPS图谱和手册，图3.7.7中854.5eV处应 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ ，Rosa Pereniguez^[78]等人报道 LaNiO_3 中871.5eV处出现的谱峰主要对应 Ni^{3+} ，我们所测结合能871.9eV与报道接近。另外图中854.5eV的结合能与手册中 Ni_2O_3 结合能854.0 eV相对应，因此我们认为其中的Ni是以 Ni^{3+} 形式存在的。

图3.7.6 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂的Mn2p分峰拟合后XPS图谱Fig. 3.7.6 Mn2p XPS spectras of $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ catalyst图3.7.7 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 催化剂的Ni2p分峰拟合后XPS图谱Fig. 3.7.7 Ni2p XPS spectras of $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ catalyst

由图3.7.8Co2p拟合后的XPS图谱可以看出，Co2p在780.7eV和796.5eV处存在两个较强的信号谱峰，其中，780.7eV处对应 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ ，796.5eV处对应 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 。根据报道^[79] $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 催化剂中的 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 结合能为780.4 eV，并认为其中的Co是以+3/+4价混合的形式存在。我们所测结合能与780.4 eV接近，因此我们推断 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 催化剂中的Co应该是以+3和+4价的混合型式存在。

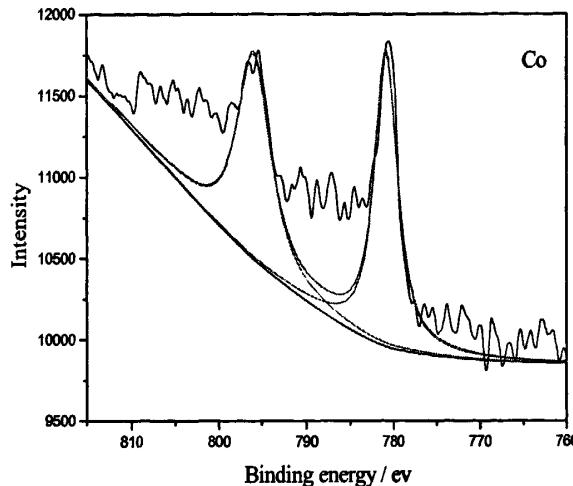


图 3.7.8 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 催化剂的 Co 2p 分峰拟合后 XPS 图谱

Fig. 3.7.8 Co 2p XPS spectra of $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ catalyst

3.3.8 磁性分析

图 3.8 是三种甲烷燃烧催化剂在室温下测得的磁滞回线。通常，铁磁性样品的磁化强度 (M) 随外磁场 H 的增加迅速增加，增加到一定程度，继续增加外磁场 H ，磁化强度 M 也不再增加，这时磁化已达饱和，饱和磁化强度我们用 M_s 表示^[80]。达 M_s 后，磁化强度 M 随外磁场 H 的减小而减小，但不沿原来曲线返回，形成了磁滞回线。我们合成的样品也符合上述规律，但形成的滞后环面积较小，磁滞损耗较小。如图所示，三种稀土双钙钛矿型催化剂均为铁磁性样品，当磁场强度达到 1.5T 时 1# 样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的磁场强度早已达到饱和，而 2# 样品 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 和 3# 样品 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 磁滞回线较为特殊。在磁化强度已趋于饱和时，随着外磁场的增加磁化强度突然上升，达到一定值后又迅速下降之后趋于平缓，在 1.5T 时均达到了饱和，然后按照原趋势返回，形成了在两端带有倒 V(V)字型的磁滞回线，认为可能是 Cu 与 Ni 或 Co 共同作用的结果。

在双钙钛矿型复合氧化物 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 晶体内，由于磁性金属离子 (Ni、Co、Mn 等) 被非磁性氧离子隔开，而且金属离子之间的距离拉大，所以磁性离子之间的交换作用不是通过直接交换作用而是通过隔在中间的非磁性氧离子为媒介来实现的，也就是说 B' 离子与 B'' 离子通过 $\text{B}''-\text{O}-\text{B}'$ 进行一个键角为 180° 的超交换作用。所以 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 的磁性是通过氧桥来进行的。因此，氧空穴的存在，会影响 $\text{B}'-\text{O}-\text{B}''$ 之间的交换作用，从而改变样品的饱和磁化强度。但是，我们看到三种双钙钛矿饱和磁化强度都远小于其它常见的 Co, Ni 基磁性材料，对此我们认为

为这主要是由于三种双钙钛矿型催化剂的B"位元素都为Cu，而Cu本身为抗磁性物质，本身并没有净磁距，所以B'-O-Cu基本上没有超交换作用，催化剂的铁磁性可能只来源于不同配位的B'元素间的超交换作用。除此之外，氧空位的存在破坏了催化剂内B'-O-B"间的超交换作用，因此也会降低样品的饱和磁化强度^[81]。另外，氧空位浓度与其甲烷燃烧催化活性又是密切相关的，氧空位浓度越大，甲烷燃烧催化活性越好，这也是我们研究催化剂磁性的主要原因。

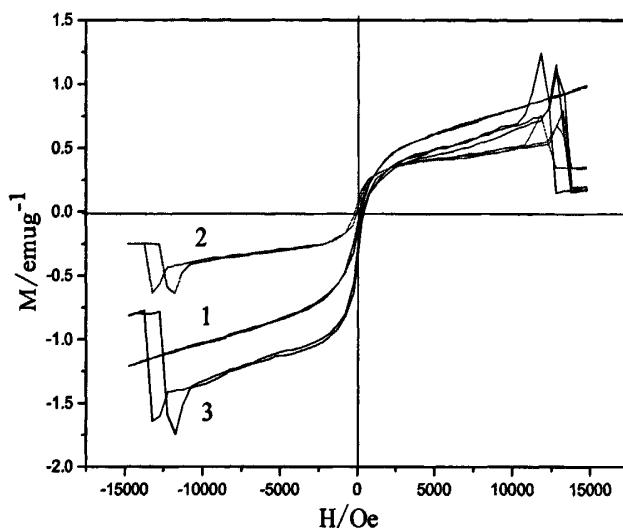


图 3.8 室温下催化剂的磁滞回线

Fig. 3.8 The hysteresis loop at room temperature of catalysts

1—La₂CuMnO₆ 2—La₂CuNiO₆ 3—La₂CuCoO₆

3.4 小 结

- (1) 样品 XRD 的表征结果显示，采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的 La_2CuBO_6 ($\text{B}=\text{Mn}$ 、 Ni 、 Co) 体系催化剂均形成了单相的稀土双层钙钛矿结构，其中 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 衍射峰峰型尖锐，晶体结构发育完善。通过晶胞参数数值计算可知，三种双钙钛矿型氧化物的结构均为六方晶系。
- (2) 甲烷催化燃烧性能评价结果表明， $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表现出较好的甲烷催化燃烧活性，其起燃温度 T_{10} 和完全转化温度 T_{90} 分别为 437.5°C 和 649.2°C ， $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 次之， $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 最差。
- (3) 三种催化剂的 H_2 -TPR 谱图显示： $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 还原峰位置比 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 和 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 均向前移动，另外，峰面积也较大，说明 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂具有比较丰富的表面氧活性中心数，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。
- (4) 由 XPS 测试结果可知，表面各元素的主要存在形式分别为： La^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 和 Co^{4+} 、 O^{2-} 。比表面及孔结构测试结果显示，三种催化剂均出现了滞后环，呈现典型的 IV 型 N_2 吸脱附等温线，在孔中发生毛细凝聚现象。
- (5) 磁性测试的结果说明，三种双钙钛矿催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 、 $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 、 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 均是铁磁性材料，当磁场强度达到 1.5T 时 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的磁场强度早已达到饱和， $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ 和 $\text{La}_2\text{CuCoO}_6$ 磁滞回线较为特殊，形成了在两端带有倒 V(V) 字型的磁滞回线。我们认为三种催化剂磁性大小的不同是钙钛矿体系中不同配位的 B' 元素间的超交换作用与氧空位浓度大小共同导致的结果。

第四章 制备方法对 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 甲烷燃烧催化性能

及其物理化学性能的影响

引言

金属复合氧化物的物理化学性质除了与金属元素种类有关外，还与其粒子形貌、粒径尺寸及分布、晶体结构、缺陷性质及催化性能等有关，而这些影响因素又与它们的制备方法紧密相关。因此，通过筛选钙钛矿复合氧化物的制备方法，人们可以“剪裁”这类材料的物化性质，从而达到能满足特定用途的目的。钙钛矿型氧化物一般通过柠檬酸盐法、共沉淀法、冷冻干燥法、喷雾干燥法、离子液体法等途径制备。溶胶-凝胶法是目前制备钙钛矿型氧化物使用较多的方法，相对于传统的氧化物固相反应法，用溶胶-凝胶法制备复合氧化物材料具有多方面的优势^[82]：（1）高纯度；（2）化学均匀性好；（3）低温便可形成通常难以制得的复合材料，而在溶胶-凝胶法中使用的络合剂多集中在柠檬酸上。本章采用三种方法（柠檬酸溶胶凝胶络合法、非晶态合金法和离子液体法）制备 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂，探讨制备方法对催化剂的形貌、结构、表面等物理化学性能及其甲烷燃烧催化活性的影响。

4.1 甲烷燃烧催化剂的制备

柠檬酸溶胶凝胶法、非晶态合金法和离子液体法制备 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 型甲烷燃烧催化剂的具体步骤见第二章 2.2.2 节催化剂的制备部分。

4.2 甲烷燃烧催化剂的表征

详见第二章 2.3 节催化剂的活性评价部分和 2.4 节催化剂的表征部分。

4.3 结果与讨论

4.3.1 催化剂的 XRD 分析

图 4.1 是三种方法制备甲烷燃烧催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 经 1100°C 烧烧 3 小时后的 XRD 谱图，其平均粒径和晶胞参数见表 4.1。从图中可以看出，经过 1100°C 烧烧后，三种制备方法所得稀土催化剂均在 2θ 为 23° 、 32° 、 40° 、 46° 、 52° 、 58° 和 68° 处出现了钙钛矿结构的特征衍射峰，没有杂相峰的出现，结合 J. Roa-Rojas 等文献报道^[52]，我们认为采用柠檬酸溶胶凝胶法、非晶态合金法和离子液体法三种制备方法经 1100°C 烧烧 3h 后均形成了单相的稀土双钙钛矿复合金属氧化物 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 。由图 4.1 可以看出柠檬酸溶胶凝胶法制备出的 1# 样品衍射峰峰型尖锐，强度也明显高于另外两个样品，说明 1# 样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6(\text{sol-gel})$ 晶体结构发育较完善。从表 4.1 中催化剂的晶胞参数可知，溶胶凝胶制备的 1# 样品属六方晶系，非晶态合金法和离子液体法所得样品分别属正交晶系和四方晶系，说明不同方法制备的催化剂结构发生不同程度的畸变。三种催化剂均偏离理想的立方晶系，这可能是由于其容忍因子 t 值偏离 1 所致^[53]。稀土双钙钛矿催化剂的平均粒径通过 Scherrer 方程计算得到：

$$D = k\lambda / \beta_{hk} \cos\theta$$

式中， D 为晶粒尺寸 (nm)； k 为晶体形状因子或称 Scherrer 常数，一般取 0.89； λ 为 X 射线波长 (nm)； θ 为 Bragg 衍射角； β 为已校正的衍射峰半高宽。利用此方程可计算粒径小于 200 nm 的晶粒直径。

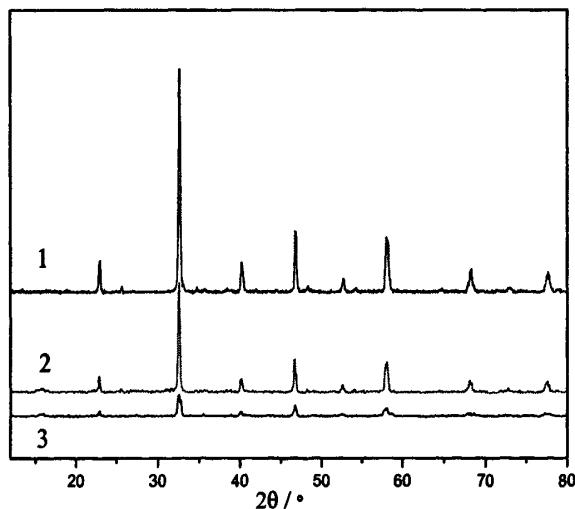


图4.1 三种方法制得催化剂的XRD图谱

Fig. 4.1 X-ray diffraction spectrum of catalysts prepared by three methods

1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

表 4.1 催化剂容忍因子、平均粒径及晶胞参数

Table 4.1 Crystallite and Lattice constants of catalysts

Catalysts	prepared methods	Phase	Crystallite/n m	Lattice Parameters				
				a/Å	b/Å	c/Å	α	β
1 [#]	sol-gel	La ₂ CuMnO ₆	37.1	5.54	5.54	13.36	90°	90°
2 [#]	alloy	La ₂ CuMnO ₆	39.5	5.52	5.49	7.79	90°	90°
3 [#]	ionic liquids	La ₂ CuMnO ₆	41.9	5.42	5.42	7.79	90°	90°

4.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试

表4.2 催化剂的甲烷催化燃烧性质

Table 4.2 Catalytic properties of catalysts

Catalysts	prepared methods	Phase	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1 [#]	sol-gel	La ₂ CuMnO ₆	437.5	553.5	649.2
2 [#]	alloy	La ₂ CuMnO ₆	453.6	573.0	660.9
3 [#]	ionic liquids	La ₂ CuMnO ₆	466.5	583.2	710.1

图4.2是三种制备方法所得La₂CuMnO₆催化剂的甲烷催化燃烧活性曲线，通常甲烷燃烧催化剂的活性可以用三个性能指标进行初步评价，即甲烷转化10%时的温度（我们通常称为起燃温度，用T₁₀表示）、甲烷转化50%的温度（用T₅₀表示）和甲烷转化100%温度（用T₁₀₀表示，有时也用T₉₀来近似地表示完全转化温度），转化温度越低其甲烷催化燃烧活性越好。三种催化性能指标列于表4.2中。结合图4.2和表4.2可知，柠檬酸溶胶凝胶法所得1[#]样品La₂CuMnO₆的甲烷燃烧活性明显好于非晶态合金法和离子液体法所得样品，其起燃温度T₁₀和完全转化温度T₉₀分别为437.5°C和649.2°C，结合三种催化剂的XRD表征结果来看，柠檬酸溶胶凝胶法所得1[#]样品晶型结构发育最完善，平均粒径较小，非晶态合金法所得2[#]样品次之，离子液体法所得3[#]样品平均粒径较大，且衍射峰较弱，可见形成的双钙钛矿结构越单一、晶形越完善，越有利于甲烷催化燃烧反应。

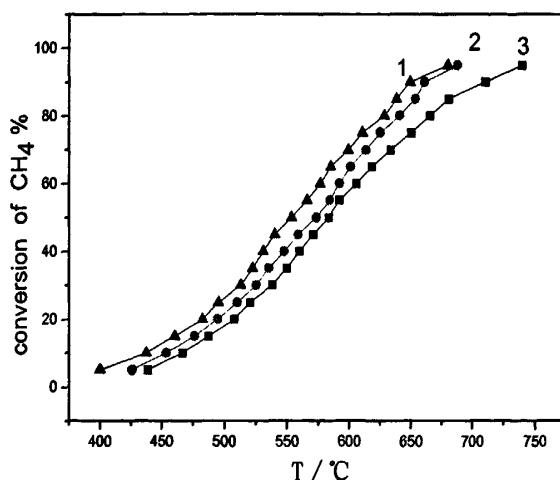


图 4.2 三种方法制得催化剂的甲烷燃烧催化活性图谱

Fig. 4.2 Catalytic performance of three catalysts prepared by three methods

1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

4.3.3 比表面积 (BET) 及粒径分析

表 4.3 催化剂的比表面积及孔结构

Table 4.3 BET surface area and pore structure of the catalysts

Catalysts	prepared methods	Phase	BET surface (m^2/g)	Pore Volume (mm^3/g)	Average Pore Size (nm)
1 [#]	sol-gel	La_2CuMnO_6	0.608	2.842	22.47
2 [#]	alloy	La_2CuMnO_6	0.422	1.563	26.49
3 [#]	ionic liquids	La_2CuMnO_6	0.259	1.309	51.35

表 4.3 为三种制备方法所得 La_2CuMnO_6 催化剂比表面及孔结构的测试结果，其中孔容和平均孔径由 BJH 脱附分支计算得出。比表面积由大到小 La_2CuMnO_6 (sol-gel) > La_2CuMnO_6 (morphous alloy) > La_2CuMnO_6 (ionic liquids)。由图 4.3.1 可以看出三种制备方法所得 La_2CuMnO_6 催化剂都呈现典型的 IV 型 N_2 吸脱附等温线，为介孔材料所具有的等温线类型，说明样品均具有介孔结构。三种催化剂在相对压力 P/P_0 低于 0.1 发生的吸附是由 N_2 在孔壁上发生单分子层吸附引起的；而在相对压力 $P/P_0=0.1$ 后是多分子层的吸附。从吸附、脱附两个分支来看，三种催化剂在相对压力 P/P_0 0.9-1.0 附近时，吸附/脱附量变化非常陡峭，这说明催化剂材料的孔径分布非常均匀。 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃，是由于样品的介孔直孔道内

毛细管凝聚所引起的^[55]。介孔材料在中等压力段的突跃位置与样品的孔径大小有关，发生突跃的 N₂ 分压值越大，则样品的孔径越大。由图 4.3.1 可以看出，溶胶凝胶法和非晶态合金法制得的 La₂CuMnO₆ 催化剂 N₂ 吸附量发生突跃的相对压力相近，则其孔径大小也应该相近；而离子液体法所得 La₂CuMnO₆ 催化剂 N₂ 吸附量发生突跃的相对压力较大，对应其孔径也较大，与表 4.3 测试结果一致。

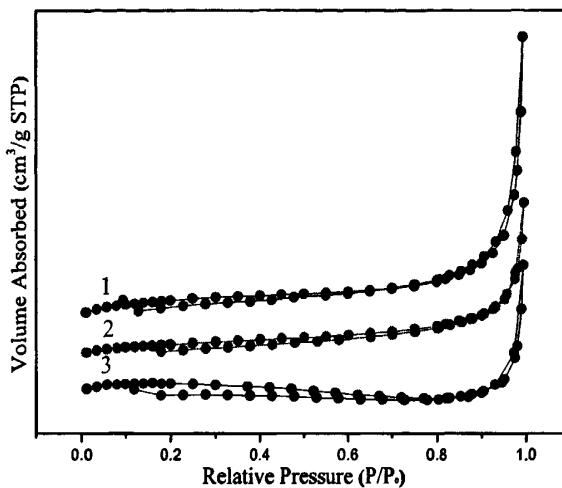


图 4.3.1 三种催化剂 N₂ 吸脱附等温线

Fig.4.3.1 N₂ Adsorption/Desorption isotherms of catalysts
1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

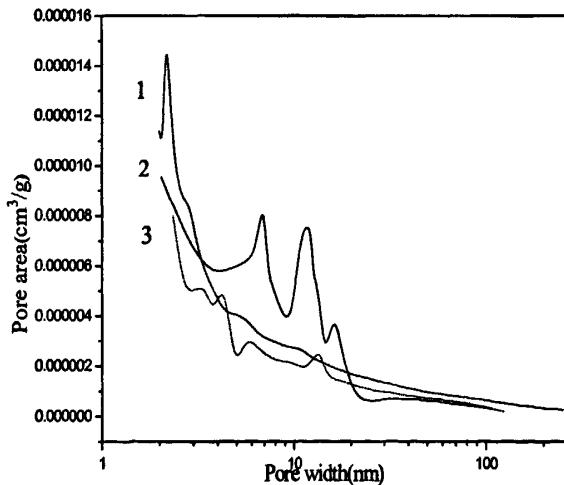


图 4.3.2 三种催化剂的孔径分布图

Fig.4.3.2 Pore diameter distribution of catalysts
1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

图 4.3.2 是三种制备方法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂的孔径分布图。1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (sol-gel) 的孔径分布曲线在 2-3nm 之间出现一个尖锐的峰，说明 1#样品中 2-3nm 的孔含量相对较多，对应于其比表面相对较大。2#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (morphous alloy) 分别在 5-6nm 及 10-20nm 出现了峰，且两峰强度均较大，说明这两种催化剂的孔主要是由介孔组成。3#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (ionic liquids) 虽然在 2-6nm 和 10-20nm 分别出现了峰，但是孔径分布曲线的强度较低，说明此催化剂中介孔结构受到了破坏，仅存在少量的介孔。结合甲烷燃烧催化活性测试结果，我们认为 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (sol-gel) 催化剂的孔越多，孔容积越大，甲烷燃烧活性越好。

4.3.4 催化剂的 FT-IR 表征

傅里叶红外吸收光谱 (FT-IR) 技术是检验和判断催化剂中的特征组分和基团的比较灵敏的表征手段之一，因此，我们对所合成的单相稀土双钙钛矿化合物进行了傅里叶红外吸收光谱表征，结果如图 4.4 所示。通常理想的 ABO_3 钙钛矿结构属于 O_h 群，在红外光谱中主要出现 r_1 和 r_2 谱带，其中， r_1 为 B-O 键的伸缩振动，在这一振动中 O^{2-} 离子的位移是沿 B-O-B 轴线的； r_2 属于 B-O 键的弯曲振动， O^{2-} 离子的位移垂直于 B-O-B 轴线。对 ABO_3 型复合氧化物，其基本框架是 BO_6 八面体，有六个简正振动模式，只有 v_3 和 v_4 振动是红外活性的^[56]，其中 B-O 的伸缩振动 r_1 在 600 cm^{-1} 左右，弯曲振动 r_2 在 400 cm^{-1} 左右^[57]，我们认为双层钙钛矿骨架与单层钙钛矿具有相似之处。由测试结果可以看出过，三种制备方法所得双钙钛矿催化剂的 FT-IR 图谱基本相似，均在 600 cm^{-1} 和 400 cm^{-1} 附近均有红外吸收峰，这也从侧面说明合成的样品形成了钙钛矿结构^[58]，与 XRD 测试结果一致。我们将样品在 600 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 稀土双钙钛矿化合物中 Mn-O 和 Cu-O 键的伸缩振动吸收峰；将 400 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 Mn-O 和 Cu-O 键的弯曲振动吸收峰。将谱图上 3400 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 附近的宽吸收峰分别归属为水分子 O-H 键的伸缩和弯曲振动吸收峰，认为是合成的粉末样品吸潮所致，图中 1384 cm^{-1} 处左右出现的吸收峰归属为硝酸盐 NO_3^- 的 N-O 对称伸缩振动吸收峰，我们认为产生此峰是硝酸盐分解吸附在样品表面所致，这与一些文献报道的单钙钛矿红外光谱是一致的^[59]。

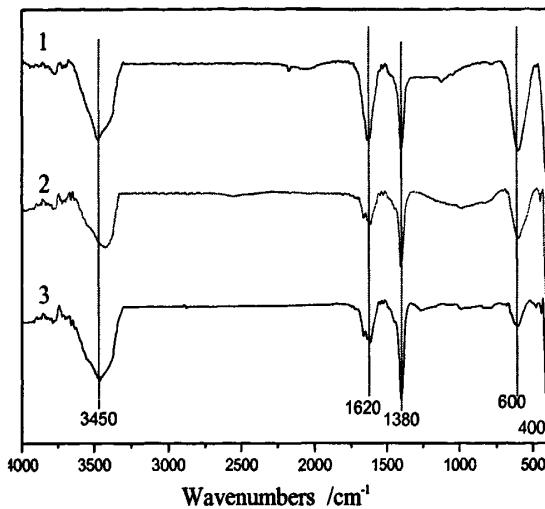
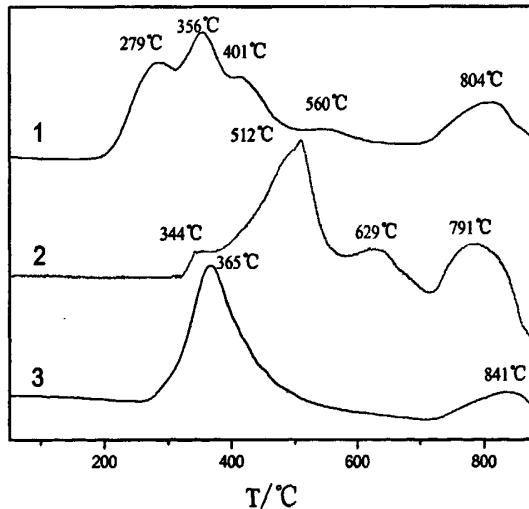


图4.4 三种方法制得催化剂的FT-IR图谱

Fig. 4.4 FT-IR Spectras of catalysts prepared by three methods

1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

4.3.5 催化剂的 TPR 分析

图4.5 三种不同方法制得催化剂的H₂-TPR图谱Fig. 4.5 H₂-TPR patterns of catalysts prepared by three different methods

1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

通常来说，材料的还原温度和过程强烈的依赖于催化剂的化学组成、结构及表面形态^[83-84]。在甲烷催化燃烧反应中，催化剂的氧化还原性能与催化剂活性密切相关。图4.5为三种制备方法所得稀土双钙钛矿催化剂La₂CuMnO₆的H₂-TPR谱图。从图中可以看出，溶胶凝胶法

制备的1#样品在279℃、356℃、401℃、560℃和804℃出现五个还原峰；非晶态合金法制备的2#样品在344℃、512℃、629℃和791℃出现四个还原峰；离子液体法所得的3#样品在365℃和841℃出现两个还原峰。通常在H₂-TPR条件下，La³⁺是不会被还原的，图中出现的还原峰应是金属元素离子Cu和Mn元素的还原。理论上钙钛矿中Mnⁿ⁺完全还原至Mn⁰是不可能发生的^[62]，Mn⁴⁺→Mn³⁺对应的还原峰在400℃至580℃之间^[63]，Mn³⁺→Mn²⁺峰在800℃附近^[64]；根据文献报道非晶态的CuO存在Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰的两步还原，温度分别为310℃附近和500℃附近^[65]，但当Cu形成La₂B'B''O₆之后，因为B'和B''的相互作用，其还原峰温度会发生较大变化^[66]。因此，我们将图中在279℃-512℃之间出现的耗氢峰分别归属为分散在催化剂表面上的Cu的Cu²⁺→Cu⁺和Cu⁺→Cu⁰的还原峰，560℃-841℃之间的耗氢峰分别归属为催化剂表面上的Mn的Mn⁴⁺→Mn³⁺和Mn³⁺→Mn²⁺的还原峰。

一般来说，H₂-TPR 谱线上的还原峰温度的高低表征了样品中氧的移动性，还原峰温度越低说明氧的移动性越高。此外，峰面积越大，耗氢量越多，在氧化反应中可以提供更丰富的氧。由图可以看出：三样品还原峰温出现的顺序为：La₂CuMnO₆ (sol-gel) < La₂CuMnO₆ (morphous alloy) < La₂CuMnO₆ (ionic liquids)，另外，1#样品峰面积也较大，说明柠檬酸溶胶凝胶法制备所得 1#样品具有比较丰富的表面氧活性中心数，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。

4.3.6 催化剂的扫描电镜分析 (SEM)

催化剂的颗粒尺寸及其分布、表面形貌等是影响其催化性能的重要因素。图 4.6 是三种不同方法制备的催化剂 La₂CuMnO₆ 的扫描电镜照片。由图可见三种制备方法所得催化剂均没有明显的孔结构。其中溶胶凝胶法所得 1#样品表层存在着颗粒尺寸较小的粒子，分散较好，放大图片可见，颗粒近似于球形结构，粒子堆积的较致密。非晶态合金法所得 2#样品和离子液体所得 3#样品结构相类似，均有部分烧结，且表面存在少许游离态的颗粒，相比之下 3#样品烧结较严重，单独颗粒基本显示不清楚，颗粒间的间隙极少，分散性差，很多粒子都已烧结成密实的大块，这表明其没有较多的空隙和表面来与反应气体接触，这也与它们的甲烷催化燃烧活性相一致。

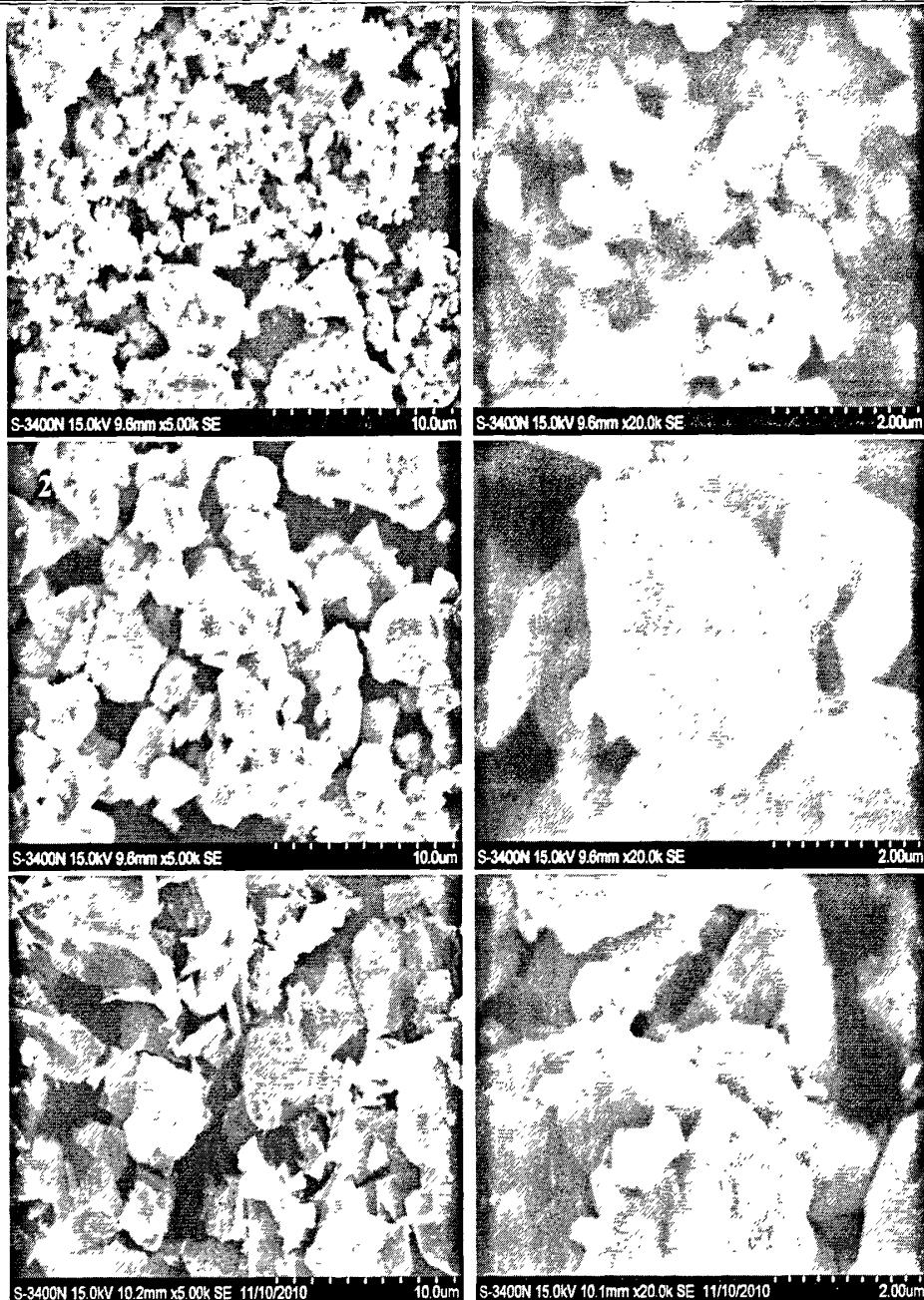


图 4.6 三种不同方法制得催化剂的 SEM 图片

Fig. 4.6 SEM images of catalysts prepared by three different methods

1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

4.3.7 催化剂的磁性分析

图 4.7 是三种制备方法所得甲烷燃烧催化剂在室温下测得的磁滞回线。通常，铁磁性样品的磁化强度 (M) 随外磁场 H 的增加迅速增加，增加到一定程度，继续增加外磁场 H，磁

化强度 M 也不再增加, 这时磁化已达饱和, 饱和磁化强度我们用 M_s 表示^[80]。达 M_s 后, 磁化强度 M 随外磁场 H 的减小而减小, 但不沿原来曲线返回, 形成了磁滞回线。我们合成的样品也符合上述规律, 但形成的滞后环面积较小, 磁滞损耗较小。由实验数据计算所得样品的饱和磁化强度 (M_s)、剩磁强度 (M_r) 和矫顽力 (H_c) 的数值分别列于表 4.5 中。

如图所示, 三种制备方法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂均为铁磁性样品, 当磁场强度达到 1.5 T 时三样品的磁场强度均已达到饱和。结合表 4.5 可知, 三种样品的饱和磁化强度大小为 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (sol-gel) > $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (morphous alloy) > $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (ionic liquids)。根据文献报道^[85], 氧空穴的浓度和金属离子的占位比例是影响物质磁化强度的主要因素, 氧空穴的浓度越高, 磁化强度越弱; 双层钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 中的 B 位元素 Cu, 通常铜的添加会和锰产生相互作用, 导致产生更多的氧空位, 影响样品磁性^[86]; 但 Cu 本身为抗磁性物质, 而且氧空位的存在又破坏了催化剂内 Cu-O-Mn 间的超交换作用, 因此也会降低样品的饱和磁化强度^[81]。而氧空位浓度与其甲烷燃烧催化活性又是密切相关的, 氧空位浓度越大, 甲烷燃烧催化活性越好, 这也是我们研究催化剂磁性的主要原因。

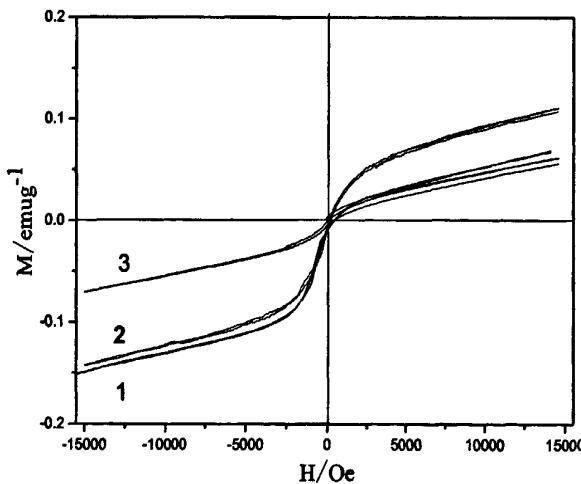


图 4.7 室温下三种不同方法制得催化剂的磁滞回线

Fig. 4.7 The hysteresis loop at room temperature of catalysts by three different methods

1—sol-gel method 2—morphous alloy 3—ionic liquids

表 4.4 催化剂的饱和磁化强度(emu/g)、剩磁强度(emu/g)和矫顽力比较

Table 4.4 The saturation magnetization intensity、remanence
magnetization intensity and coercive force of three catalysts

Catalysts	prepared methods	Phase	Ms /emu·g-1	Mr /emu·g-1	Hc /Oe
1#	sol-gel	La ₂ CuMnO ₆	0.04	0.001	-42.19
2#	alloy	La ₂ CuMnO ₆	0.11	0.012	-38.88
3#	ionic liquids	La ₂ CuMnO ₆	0.03	0.006	-32.36

4.4 小结

- (1) XRD表征结果显示，采用柠檬酸溶胶凝胶法、非晶态合金法和离子液体法三种制备方法经1100℃焙烧3h后均形成了单相的稀土双钙钛矿复合金属氧化物 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 。其中溶胶凝胶法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 衍射峰峰型尖锐，晶体结构发育完善。催化剂的晶胞参数显示，溶胶凝胶制备的样品属六方晶系，非晶态合金法和离子液体法所得样品分别属正交晶系和四方晶系，说明不同方法制备的催化剂结构发生不同程度的畸变。
- (2) 甲烷催化燃烧性能评价结果表明，溶胶凝胶法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表现出较好的甲烷催化燃烧活性，其起燃温度 T_{10} 和完全转化温度 T_{90} 分别为437.5℃和649.2℃，非晶态合金法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 次之，离子液体法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 最差。
- (3) 三种催化剂的H₂-TPR谱图显示： $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (sol-gel)还原峰温度比 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (morphous alloy)和 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (ionic liquids)均向前移动；另外，峰面积也较大，说明溶胶凝胶法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂具有比较丰富的表面氧活性中心数，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。
- (4) 三种制备方法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂在相对压力大于0.1后，均出现了较小的滞后环，呈现典型的IV型N₂吸脱附等温线，在孔中发生毛细凝聚现象。溶胶凝胶法所得 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂中2-3nm的孔含量相对较多，对应于其比表面相对较大。
- (5) SEM结果显示，以溶胶凝胶法制备的 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表层存在着颗粒尺寸较小的粒子，放大图片可见，颗粒近似于球形结构，分散较好，利于同反应气体接触，与其较好的甲烷催化活性相对应。磁性测试的结果说明，三种制备方法所得催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 均是铁磁性材料，当磁场强度达到1.5T时，磁场强度均达到饱和。其饱和磁化强度的大小为 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (sol-gel) > $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (morphous alloy) > $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (ionic liquids)，我们认为不同制备方法所得催化剂磁性大小的不同与钙钛矿体系中氧空位浓度大小有关。

第五章 A 位 Ba 取代对 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 结构和性能的影响研究

引言

一般认为，钙钛矿中A位离子可能是通过调节B位离子的微环境，通过影响B-O键键能而影响活性：B-O键键能小则对应催化剂的活性高。由于钙钛矿在晶格构成上对组成离子半径有较宽的容许范围，因此可以采用离子半径适当的阳离子对其A位离子进行部分或全部的替换，而不会对原钙钛矿结构造成很大的破坏^[87]。低价离子（如 Sr^{2+} 、 K^+ 、 Ba^{2+} ）对A位的取代，会提高体相氧缺陷的浓度，使低温脱氧量增加，对应较好的低温起燃活性^[88-89]；高价或变价离子（如 Ce^{4+} 、 Sr^{2+} ）将减少氧缺陷的浓度^[90]，影响其催化燃烧活性。白雪等^[91]采用共沉淀法研究了 LaMnO_3 中部分A位阳离子La被 Ba^{2+} 及稀土离子 Dy^{3+} 或 Y^{3+} 取代制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{RE}_y\text{MnO}_3$ ($\text{RE}=\text{Dy}$ 或 Y)钙钛矿型复合氧化物的催化活性，发现该催化剂具有较大的比表面积和良好的热稳定性，并具有高的催化活性。因此我们通过A位上Ba取代La，研究改善前期工作中发现的有较好甲烷催化燃烧活性的双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 活性最好的掺杂量，并比较了它们的结构、比表面及表面形貌等物理化学性能。

5.1 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)催化剂的制备

采用柠檬酸为络合剂的溶胶-凝胶法制备这五种催化剂，具体制备方法见第二章 2.2.3 节催化剂的制备部分。

5.2 甲烷燃烧催化剂的表征

详见第二章 2.3 节催化剂的活性评价部分和 2.4 节催化剂的表征部分。

5.3 结果与讨论

5.3.1 催化剂的 XRD 分析

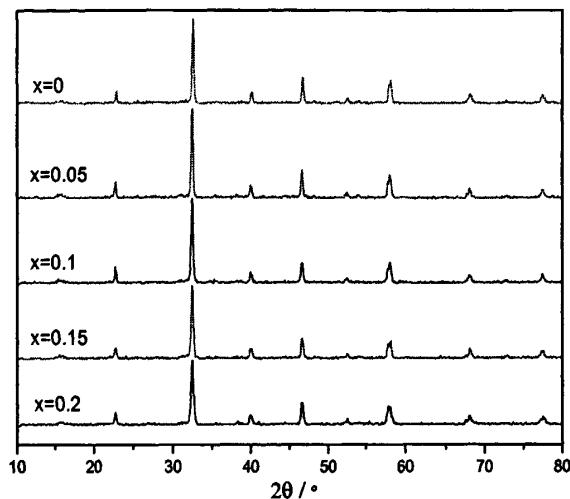
图 5.1 催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的 XRD 图谱Fig. 5.1 X-ray diffraction spectrum of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) catalysts

表 5.1 催化剂容忍因子及晶胞参数

Table 5.1 Tolerrance factor and Lattice constants of catalysts

Catalysts	Phase	Tolerance	Lattice Parameters					
		Factor	a/Å	b/Å	c/Å	α	β	γ
1 [#]	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	0.872	5.537	5.537	13.363	90°	90°	120°
2 [#]	$\text{La}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CuMnO}_6$	0.875	5.530	5.530	13.648	90°	90°	120°
3 [#]	$\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$	0.877	5.522	5.522	13.333	90°	90°	120°
4 [#]	$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuMnO}_6$	0.880	5.520	5.520	13.136	90°	90°	120°
5 [#]	$\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$	0.882	5.537	5.741	7.694	90°	90°	90°

图 5.1 是 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 催化剂经 1100°C 烧烧 3 小时后的 XRD 谱图，其容忍因子和晶胞参数见表 5.1。由表 5.1 可以看出，随着 A 位钡取代量的增大， $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ 的容忍因子 t 也逐渐接近于 1，说明钡取代有助于提高催化剂样品的稳定性。从图中可以看出，四种 A 位上 Ba 取代 La 的催化剂均在 2θ 为 23°、32°、40°、46°、52°、58°、和 68° 处出现了钙钛矿结构的特征衍射峰，没有杂相峰的出现，我们认为均形成了单相的稀土双钙钛矿复合金属氧化物，且当 $x=0.05$ 或 0.1 时， $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ 峰强度均高于 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ ，但随着 x 的增大，衍射峰又逐渐变小，说明 A 位适量钡取代可使晶体结构发育更完善。同时对比图中五种催化剂的 XRD 图谱我们发现，由于钡的掺入，使得

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)这四种催化剂的衍射峰均向小角度方向偏移大约 1° , 我们认为是 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 中半径较大的 Ba^{2+} 离子(1.35\AA)取代 La^{3+} 离子(1.061\AA)产生的, 另外, 结合表 5.1 中催化剂的晶胞参数可知, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)均为六方晶系, 而 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$ 为正交晶系, 可见随着 Ba 掺杂量的增大, 催化剂晶系发生改变, 推测钡取代掺入 A 位。

5.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试

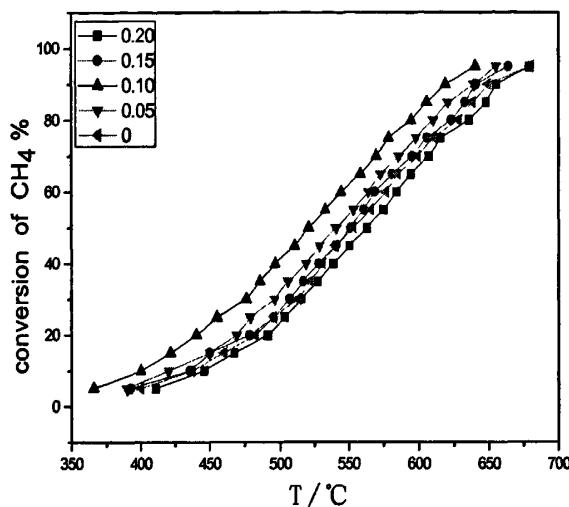


图 5.2 催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的催化活性图谱

Fig. 5.2 Catalytic performance of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) catalysts

表 5.2 催化剂的催化性质

Table 5.2 Catalytic properties of samples

Catalysts	Phase	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
1 #	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	437.5	553.5	649.2
2 #	$\text{La}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CuMnO}_6$	420.3	540.7	639.1
3 #	$\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$	400.1	520.8	618.9
4 #	$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuMnO}_6$	435.9	551.3	640.3
5 #	$\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$	445.9	563.3	655.3

图 5.2 是 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 催化剂的甲烷催化燃烧活性曲线, 其甲烷起燃温度 T_{10} 、转化 50% 的温度 T_{50} 和完全转化温度 T_{90} 分别列于表 5.2 中。结合图 5.2

和表 5.2 可知, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂的活性顺序近似为: $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6 > \text{La}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CuMnO}_6 > \text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuMnO}_6 > \text{La}_2\text{CuMnO}_6 > \text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$ 。其中, $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 与 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 相比, 起燃温度 T_{10} 和接近完全转化温度 T_{90} 分别降低了 37.4°C 和 30.3°C , 此催化剂活性明显高于 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$, 而 $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuMnO}_6$ 与 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化活性相似, 可见, A 位上适量的 Ba 取代 La 可以提高其甲烷催化燃烧活性。当 Ba 的取代量在一定范围内, 随着 Ba 的添加, 催化剂的活性相应提高; 而 Ba 的取代量过多, 催化活性反而会下降。结合催化剂的 XRD 表征结果来看, 双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 的衍射峰峰型尖锐, 强度较高, 晶型结构发育较完善, 表现出较好的甲烷催化燃烧活性。可见形成的双钙钛矿结构越单一、晶形越完善, 越有利于甲烷催化燃烧反应。

5.3.3 比表面积 (BET) 及粒径分析

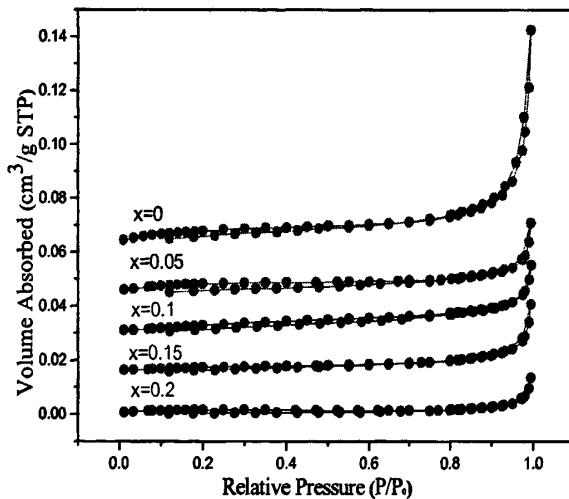


图 5.3 催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) N_2 吸脱附等温线

Fig.5.3 N_2 Adsorption/Desorption isotherms of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) catalysts

表 5.3 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂比表面及孔结构的测试表, 其中孔容和平均孔径由 BJH 脱附分支计算得出, 由表 5.3 可知, 催化剂 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 的比表面积较大, 且随着钡掺杂量的增大, 比表面积降低, 与甲烷催化燃烧活性相一致。从图 5.3 可以看出, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂的 N_2 吸脱附等温线相似, 都呈现典型的 IV 型, 说明样品均具有孔结构。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ 系列催化剂在相对压力 P/P_0 低于 0.1 发生的吸附是由 N_2 在孔壁上发生单分子层吸附引起的; 而在相对压力 $P/P_0=0.1$ 后是

多分子层的吸附，且催化剂在相对压力 $P/P_0=0.9$ 附近时，吸附/脱附量变化非常陡峭，这说明材料的孔径分布非常均匀。 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃，是由于样品的介孔直孔道内毛细管凝聚所引起的^[55]。介孔材料在 N_2 吸附等温线的低压部分，在介孔的孔壁上先形成多分子层吸附膜，因此表现在吸附等温线的低压部分随着压力的增加，吸附量增加，当压力增加到一定的数值时吸附质在由吸附膜围成的空腔内发生凝聚，此时随着压力的增加吸附量显著增加，在吸附等温线上发生突跃。在中等压力段的突跃位置与样品的孔径大小有关，发生突跃的 N_2 分压值越大，则样品的孔径越大。根据 N_2 吸附量的变化大小可以作为衡量介孔均一性的信息。变化幅度大，且斜率高，介孔的孔径分布越均一，即孔径分布窄，且孔容大^[54]。从吸附、脱附两个分支来看， $La_{1.8}Ba_{0.2}CuMnO_6$ 催化剂的 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃的相对压力 P/P_0 较大，且趋势平缓，推测其孔径较大，与表 5.3 测试结果一致。

表 5.3 催化剂的比表面积及孔结构

Table 5.3 BET surface area and pore structure of the catalysts

Catalysts	Phase	BET surface (m ² /g)	Pore Volume (mm ³ /g)	Average Pore Size (nm)
1 [#]	La_2CuMnO_6	0.608	2.842	22.47
2 [#]	$La_{1.95}Ba_{0.05}CuMnO_6$	0.325	0.869	19.24
3 [#]	$La_{1.9}Ba_{0.1}CuMnO_6$	0.725	0.836	14.35
4 [#]	$La_{1.85}Ba_{0.15}CuMnO_6$	0.208	0.869	18.53
5 [#]	$La_{1.8}Ba_{0.2}CuMnO_6$	0.133	0.459	31.36

5.3.4 催化剂的 FT-IR 表征

图5.4是 $La_{2-x}Ba_xCuMnO_6$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 催化剂经1100℃焙烧3小时后的FT-IR 谱图。通常理想的 ABO_3 钙钛矿结构属于 O_h 群，在红外光谱中主要出现 r_1 和 r_2 谱带，其中， r_1 为B-O键的伸缩振动，在这一振动中 O^{2-} 离子的位移是沿B-O-B轴线的； r_2 属于B-O键的弯曲振动， O^{2-} 离子的位移垂直于B-O-B轴线。对 ABO_3 型复合氧化物，其基本框架是 BO_6 八面体，有六个简正振动模式，只有 v_3 和 v_4 振动是红外活性的^[56]，其中B-O的伸缩振动 r_1 在600 cm⁻¹左右，弯曲振动 r_2 在400 cm⁻¹左右^[57]，我们认为双层钙钛矿骨架与单层钙钛矿具有相似之处。由图可以看出，这五种催化剂的FT-IR图谱基本相似，均在400 cm⁻¹、600 cm⁻¹、1380 cm⁻¹、1620 cm⁻¹

和 3400 cm^{-1} 附近出现了红外光谱特征吸收峰。我们将样品在 600 cm^{-1} 附近和 400 cm^{-1} 附近的吸收峰分别归属于稀土双钙钛矿化合物中Mn-O和Cu-O键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰，这从侧面也说明合成的样品形成了钙钛矿结构^[58]，与XRD测试结果一致。对比图中五种催化剂的FT-IR图谱我们发现，随着钡的掺入，样品的伸缩振动吸收峰出现少许偏移，我们推测是钡进入钙钛矿晶格A位所致。另外，我们将谱图上 3400 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 附近的宽吸收峰分别归属为水分子O-H键的伸缩和弯曲振动吸收峰，认为是合成的粉末样品吸潮所致。图中 1384 cm^{-1} 处左右出现的吸收峰归属为硝酸盐 NO_3^- 的N-O对称伸缩振动吸收峰，我们认为产生此峰是硝酸盐分解吸附在样品表面所致，这与一些文献报道的单层钙钛矿红外光谱是一致的^[59]。

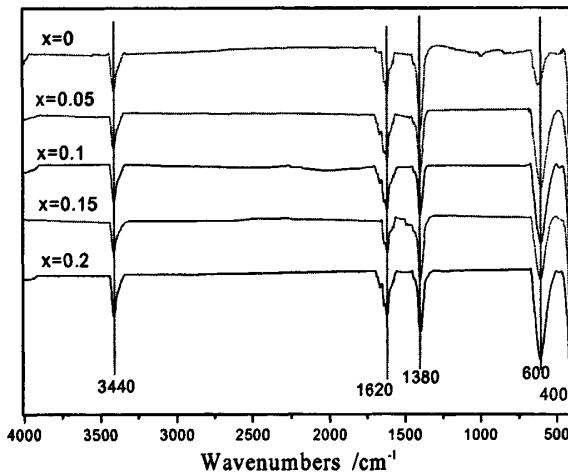


图5.4 催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的FT-IR图谱

Fig. 5.4 FT-IR Spectras of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) catalysts

5.3.5 催化剂的TPR分析

在甲烷催化燃烧反应中，催化剂的氧化还原性能与催化剂活性密切相关。图 5.5 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 系列催化剂的 H₂-TPR 谱图。通常在 H₂-TPR 条件下，La³⁺和 Ba²⁺是不会被还原的，图中出现的还原峰应是金属元素离子 Cu 和 Mn 元素的还原。理论上钙钛矿中 Mn⁴⁺完全还原至 Mn⁰ 是不可能发生的^[62]，Mn⁴⁺→Mn³⁺对应的还原峰在 400℃至 580℃之间^[63]，Mn³⁺→Mn²⁺峰在 800℃附近^[64]；根据文献报道非晶态的 CuO 存在 Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰ 的两步还原，温度分别为 310℃附近和 500℃附近^[65]，但当 Cu 形成 La₂B'B''O₆ 之后，因为 B' 和 B'' 的相互作用，其还原峰温度会发生较大变化^[66]。因此，我们将图中 279℃~478℃之间出现的耗氢峰分别归属为分散在催化剂表面上的 Cu 的 Cu²⁺→Cu⁺和 Cu⁺→Cu⁰的还

原峰, 560℃-855℃之间的耗氢峰分别归属为催化剂表面上的 Mn 的 $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ 和 $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 的还原峰。一般来说, H₂-TPR 谱线上的还原峰温度的高低表征了样品中氧的移动性, 还原峰温度越低说明氧的移动性越高。此外, 峰面积越大, 耗氢量越多, 在氧化反应中可以提供更丰富的氧。由图可以看出, La_{1.9}Ba_{0.1}CuMnO₆ 催化剂还原峰强度较高, 峰面积较大, 可以在氧化反应中可以提供更丰富的氧, 与其具有较好的甲烷催化活性相对应。

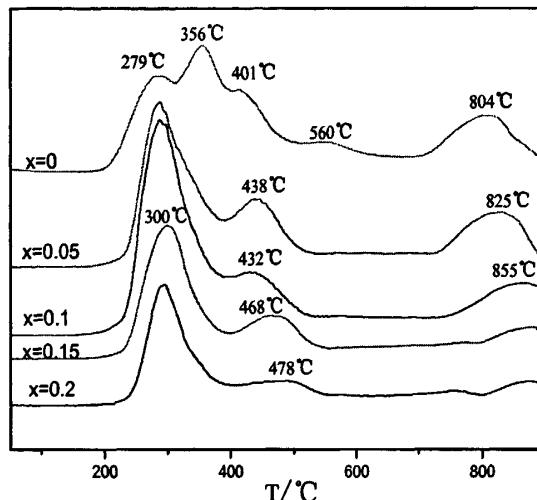
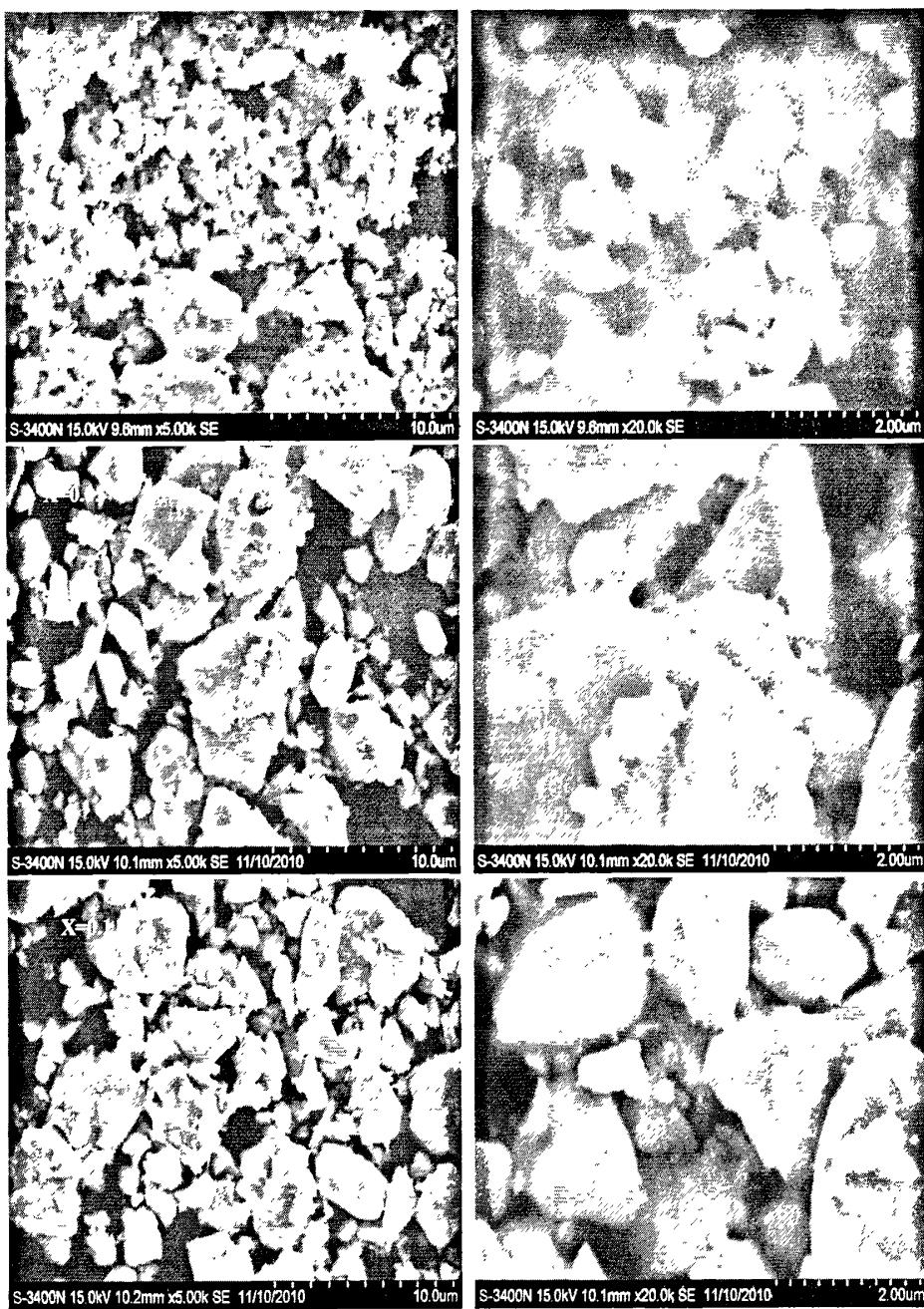


图 5.5 催化剂 $La_{2-x}Ba_xCuMnO_6$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)的 H₂-TPR 图谱

Fig. 5.5 H₂-TPR spectra of $La_{2-x}Ba_xCuMnO_6$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) catalysts

5.3.6 扫描电镜分析 (SEM)

催化剂的颗粒尺寸及其分布、表面形貌等是影响其催化性能的重要因素。通常情况下, 经高温焙烧后的催化剂易烧结成块, 比表面积降低, 从而影响其催化活性。然而, 在烧结的同时催化剂的结构也更为完善, 其热稳定性会大大提高, 更符合实际应用。图 5.6 是 $La_{2-x}Ba_xCuMnO_6$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 催化剂经1100℃焙烧3小时后的扫描电镜照片。观察SEM照片发现, $La_{2-x}Ba_xCuMnO_6$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)催化剂颗粒均呈多面体结构形貌, 没有明显的孔结构, 有不同的烧结现象, 且随着Ba取代量的增加, 样品烧结现象增大, 尤其是当x=0.2时, 形成了较大的块体, 看不到明显的粒子, 这表明其没有较多的空隙和表面来与反应气体接触, 可见当取代量太大时, 影响催化剂的表观形貌, 这也与它们的甲烷催化燃烧活性相一致。同时 $La_{2-x}Ba_xCuMnO_6$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15)表面存在游离态的颗粒, 这可能也会影响其甲烷催化活性。



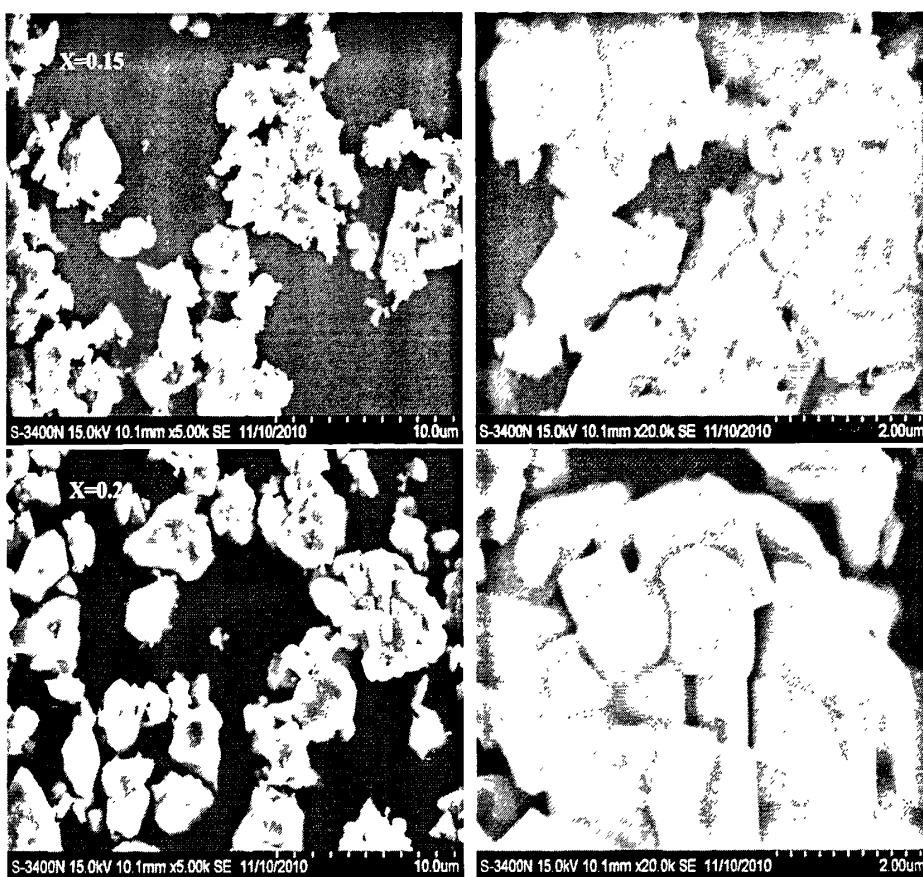


图 5.6 催化剂 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的 SEM 图片
Fig. 5.6 SEM images of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) catalysts

5.4 小结

- (1) XRD 的表征结果显示，采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂均形成了单相的稀土双钙钛矿结构，由于钡的掺入，使得 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)这四种催化剂的衍射峰均向小角度方向偏移大约 1° ，推测钡取代掺入 A 位。其中 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 衍射峰峰型尖锐，晶体结构发育完善。根据晶胞参数数值可知，双钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)的结构为六方晶系，而 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$ 为正交晶系，可见随着 Ba 掺杂量的增大，催化剂晶系发生改变。
- (2) $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂的活性顺序近似为： $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6 > \text{La}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CuMnO}_6 > \text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuMnO}_6 > \text{La}_2\text{CuMnO}_6 > \text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$ 。其中， $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 与 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 相比，催化剂活性明显高于 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ ，起燃温度 T_{10} 和接近完全转化温度 T_{90} 分别降低了 37.4°C 和 30.3°C 。可见当 A 位上 Ba 的取代量在一定范围内，催化剂的活性会明显提高，而 Ba 的取代量过多，催化活性反而会下降。
- (3) 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图显示： $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂中 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 催化剂还原峰强度较高，峰面积较大，说明在氧化反应中可以提供更丰富的氧，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。
- (4) 比表面及孔结构测试结果显示， $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuMnO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)系列催化剂均出现了滞后环，呈现典型的 IV 型 N_2 吸脱附等温线，在孔中发生毛细凝聚现象。其中 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuMnO}_6$ 催化剂的 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃的相对压力 P/P_0 较大，且趋势平缓，可知其孔径较大。另外，催化剂 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuMnO}_6$ 的比表面较大，且随着钡掺杂量的增大，比表面降低，与甲烷催化燃烧活性相一致。

第六章 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 的甲烷催化性能比较

引言

钙钛矿型复合氧化物催化性能主要取决于 A、B 离子的本质和过渡金属 B 的价态。双层和单层钙钛矿结构最大的差别是在双层钙钛矿结构中，B 位原子的八面体结构由 $\text{B}'\text{O}_6$ 和 $\text{B}''\text{O}_6$ 交替排列而成，各个 B' 和 B'' 离子被氧离子隔开形成 $\text{B}'-\text{O}-\text{B}''$ 的结构，具有超交换作用，而这种 $\text{B}'-\text{O}-\text{B}''$ 的 180° 超交换作用在钙钛矿结构中起主导作用。此外，B 位元素的取代替换会影响 B 离子与 O 离子的相互作用及配位，从而对钙钛矿材料的物理化学性质产生重要的影响。单钙钛矿型化合物(ABO_3)具有高的热稳定性、化学可裁剪性以及氧化还原等性质，近年来作为甲烷高温燃烧催化剂得到了广泛的关注，并取得了一些成果^[37-38]。Ciambelli^[92]等考察不同 B 位元素对催化剂甲烷燃烧活性的影响时认为， AMnO_3 和 ACoO_3 具有最好的活性。因此本章主要讨论双钙钛矿 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和单钙钛矿 LaMnO_3 两种催化剂的物理化学性能及其甲烷燃烧催化活性的差异。

6.1 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 两种催化剂的制备

采用柠檬酸为络合剂的溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 两种钙钛矿型复合氧化物，具体方法见第二章 2.2.1。

6.2 甲烷燃烧催化剂的表征

详见第二章 2.3 节催化剂的活性评价部分和 2.4 节催化剂的表征部分。

6.3 结果与讨论

6.3.1 催化剂的 XRD 分析

钙钛矿型化合物是一种在高温下具有较好稳定性的复合氧化物，其单层钙钛矿化合物通式表示为 ABO_3 ，A 通常是碱土金属元素或稀土类元素，B 是过渡金属元素，O 是氧元素。双

层钙钛矿氧化物是相应于单层钙钛矿 ABO_3 型氧化物而命名的，通式可以表示为： $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ，通常表征形成的标准钙钛矿型结构的稳定性可由 Gold-Schmidt 容忍因子 t 来度量 $t=(R_A+R_O)/2^{1/2}(R_B+R_O)$ 。其中 R_A 为 A 位离子的半径， R_B 为 B 位离子的半径， R_O 为 O 原子的半径。对于双钙钛矿结构来说 $R_B=0.5(R_{B'}+R_{B''})$ ^[93]。理想的钙钛矿结构 $t=1.0$ ，而当 $0.75 < t < 1.0$ 时，化合物具有稳定的钙钛矿结构。由上述两公式计算我们合成的两种催化剂的容忍因子分别为 0.87、0.94（表 6.1），可见从容忍因子角度看，它们均具备生成稳定钙钛矿化合物的能力。

表 6.1 催化剂容忍因子、平均粒径及晶胞参数

Table 6.1 Tolerrance factor、Crystallite and Lattice constants of catalysts

Catalysts	Phase	Crystallite/ nm	Tolerance Factor	Lattice parameters					
				a/Å	b/Å	c/Å	α	β	γ
1 [#]	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	37.1	0.87	5.54	5.54	13.36	90°	90°	120°
2 [#]	LaMnO_3	50.4	0.94	5.532	5.722	7.699	90°	90°	90°

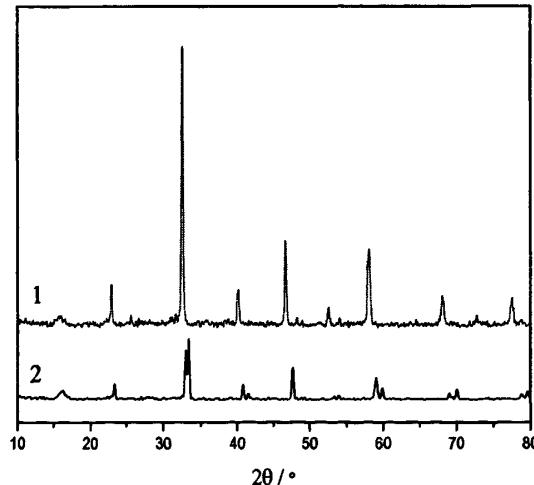


图 6.1 催化剂的 XRD 谱图

Fig 6.1 XRD Spectra of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

图 6.1 为催化剂经 1100℃焙烧 3 小时后的 XRD 谱图，其平均粒径和晶胞参数见表 6.1。由图可以看出，1[#]样品在 2θ 为 23° 、 32° 、 40° 、 46° 、 52° 、 58° 和 68° 附近出现了钙钛矿结构的特征衍射峰，与 2[#]样品单层钙钛矿 LaMnO_3 相比较，其部分衍射峰发生了些偏移，结合文献报道^[52]，说明 1[#]样品经 1100℃焙烧 3 h 后形成了单相 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 稀土双层钙钛矿结构，而且衍射峰峰型尖锐，强度较高，说明它们的晶体结构发育完善。同时，由图可知，2[#]

样品经 1100℃焙烧 3 小时后也形成了单相稀土单层钙钛矿结构 LaMnO_3 ，但衍射峰峰型较弱，强度较低，可知它的晶体结构发育不如 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 催化剂完善，且在 32° 等处出现分裂，说明与 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 形成不一样的晶型。这一结果我们从表 6.1 中催化剂的晶胞参数计算也得到了证明， $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 为六方晶系， LaMnO_3 为正交晶系，它们属于不同的晶型。

6.3.2 催化剂的甲烷燃烧活性测试

图6.2.1是两种催化剂的甲烷催化燃烧活性曲线，通常甲烷燃烧催化剂的活性可以用三个性能指标进行初步评价，即甲烷转化10%时的温度（我们通常称为起燃温度，用 T_{10} 表示）、甲烷转化50%的温度（用 T_{50} 表示）和甲烷转化100%温度（用 T_{100} 表示，有时也用 T_{90} 来近似地表示完全转化温度）。由图6.2.1和表6.2可知，1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的起燃温度 T_{10} 和完全转化温度 T_{90} 分别为437.5℃和649.2℃，值得注意的是，1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 与2#样品 LaMnO_3 相比，起燃温度 T_{10} 和接近完全转化温度 T_{90} 分别降低了53.1℃和116.5℃，可见此催化剂活性明显高于2#样品 LaMnO_3 ，同时500-630℃之间斜率较大，说明对应的转化速率较快，高温焙烧后活性仍类似于贵金属催化剂，这也是双层钙钛矿催化剂的主要优点之一。

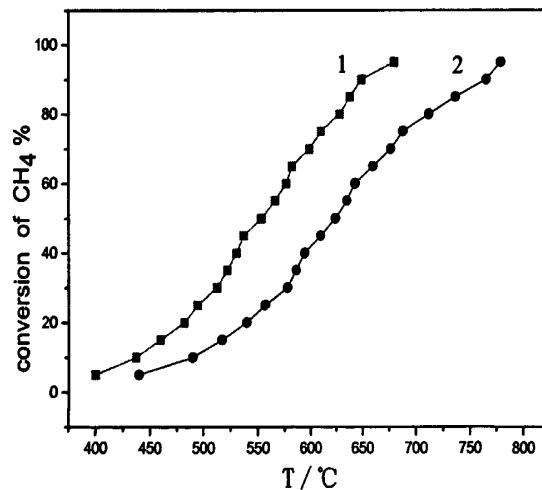


图 6.2.1 催化剂的活性曲线图

Fig 6.2.1 Catalytic performance of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

为了更好地理解稀土双层钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ （1#样品）的性能，我们按照制备 LaMnO_3 和 LaCuO_3 的方法分别制出上述两种产物，再将两种产物按照1:1的摩尔比进行机械混合后相同条件下测试其催化活性（3#样品），如图6.2.2所示：从图中可明显看出，稀土双层

钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (1#样品)的甲烷燃烧催化活性明显高于3#样品,可见3#样品虽然有着和双层钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (1#样品)相同的元素组成,但其活性却远远不及1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 。由此可见,双层钙钛矿结构 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ (1#样品)可以有效的使锰、铜元素结合在一起发挥作用。

表6.2 催化剂的催化性质

Table 6.2 Catalytic properties of catalysts

Catalysts	Phase	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
1 #	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	437.5	553.5	649.2
2 #	LaMnO_3	490.6	624.3	765.7
3 #	$\text{LaMnO}_3+\text{LaCuO}_3$ (主相)	486.2	614.0	745.2

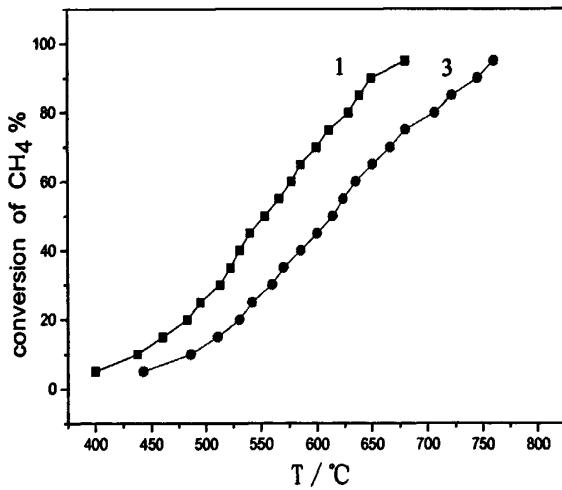


图6.2.2 催化剂的活性曲线图

Fig 6.2.2 Catalytic performance of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 3— $\text{LaMnO}_3+\text{LaCuO}_3$ (主相)

6.3.3 比表面积(BET)及粒径分析

表6.3为单双钙钛矿催化剂比表面及孔结构的测试表,其中孔容和平均孔径由BJH脱附分支计算得出,由表6.3可知,催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的比表面积较大,与甲烷催化燃烧活性相一致。另外,从图6.3可以看出,单双两种催化剂都呈现典型的IV型,说明样品均具有孔结构。催化剂在相对压力 P/P_0 低于0.1发生的吸附是由 N_2 在孔壁上发生单分子层吸附引起的;而在

相对压力 $P/P_0=0.1$ 后是多分子层的吸附，且在相对压力 $P/P_0=0.9$ 附近时，吸附/脱附量变化非常陡峭，这说明材料的孔径分布非常均匀。 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃，是由于样品的介孔直孔道内毛细管凝聚所引起的^[55]。介孔材料在 N_2 吸附等温线的低压部分，在介孔的孔壁上先形成多分子层吸附膜，因此表现在吸附等温线的低压部分随着压力的增加，吸附量增加，当压力增加到一定的数值时吸附质在由吸附膜围成的空腔内发生凝聚，此时随着压力的增加吸附量显著增加，在吸附等温线上发生突跃。在中等压力段的突跃位置与样品的孔径大小有关，发生突跃的 N_2 分压值越大，则样品的孔径越大。根据 N_2 吸附量的变化大小可以作为衡量介孔均一性的信息。变化幅度大，且斜率高，介孔的孔径分布越均一，即孔径分布窄，且孔容大^[54]。从吸附、脱附两个分支来看， LaMnO_3 催化剂的 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃的相对压力 P/P_0 较大，且趋势平缓，推测其孔径较大，与表 6.3 测试结果一致。

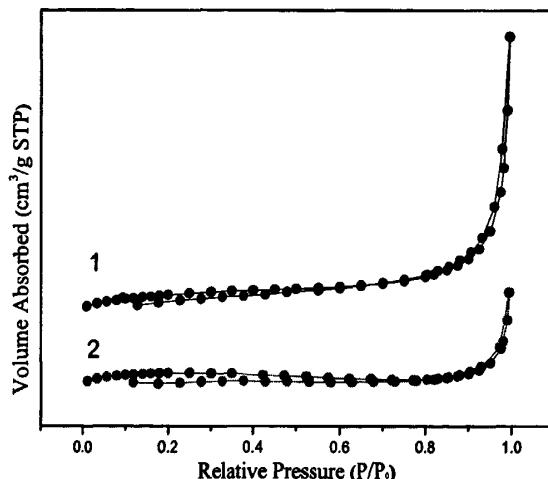
图 6.3 催化剂的 N_2 吸脱附等温线Fig.6.3 N_2 Adsorption/Desorption isotherms of catalysts1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

表 6.3 催化剂的比表面积及孔结构

Table.6.3 BET surface area and pore structure of the catalysts

Catalysts	Phase	BET surface (m^2/g)	Pore Volume (mm^3/g)	Average Pore Size (nm)
1 [#]	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	0.608	2.842	22.47
2 [#]	LaMnO_3	0.365	0.953	30.24

6.3.4 催化剂的 FT-IR 表征

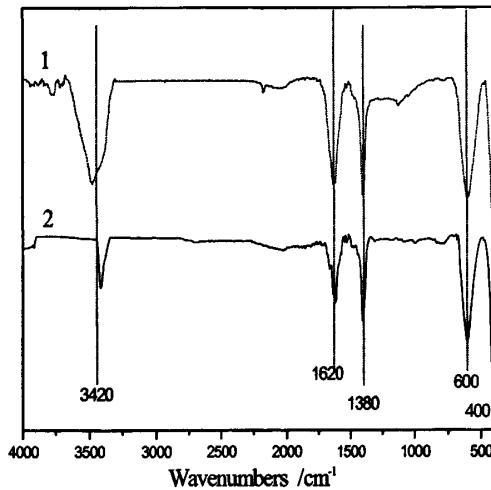


图 6.4 催化剂的红外谱图

Fig 6.4 FT-IR spectra of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

傅里叶红外吸收光谱(FT-IR)技术是检验和判断催化剂中的特征组分和基团的比较灵敏的表征手段之一,但目前有关双钙钛矿型催化剂傅里叶红外吸收光谱报道并不多见,因此,我们对所合成的单相 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 稀土双钙钛矿化合物进行了傅里叶红外吸收光谱表征,结果如图 6.4 所示。通常理想的 ABO_3 钙钛矿结构属于 O_h 群,在红外光谱中主要出现 r_1 和 r_2 谱带,其中, r_1 为 B-O 键的伸缩振动,在这一振动中 O^{2-} 离子的位移是沿 B-O-B 轴线的; r_2 属于 B-O 键的弯曲振动, O^{2-} 离子的位移垂直于 B-O-B 轴线。对 ABO_3 型复合氧化物,其基本框架是 BO_6 八面体,有六个简正振动模式,只有 v_3 和 v_4 振动是红外活性的^[56],其中 B-O 的伸缩振动 r_1 在 600 cm^{-1} 左右,弯曲振动 r_2 在 400 cm^{-1} 左右^[57],我们认为双层钙钛矿骨架与单层钙钛矿具有相似之处。测试结果表明在 600 cm^{-1} 和 400 cm^{-1} 附近均有红外吸收峰,这从侧面也说明合成的样品形成了钙钛矿结构^[58],我们将样品在 600 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 稀土双钙钛矿化合物中 Mn-O 和 Cu-O 键的伸缩振动吸收峰;将 400 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 Mn-O 和 Cu-O 键的弯曲振动吸收峰。另外,从图中可以看出,1#样品的伸缩振动频率 (603.6 cm^{-1}) 比 2#样品 (590.1 cm^{-1}) 低,这主要与 1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 稀土双钙钛矿化合物晶体结构的改变和 Mn-Cu 之间的相互作用有关^[57]。我们把谱图上 1620 cm^{-1} 附近的宽吸收峰归属为水分子 O-H 键的弯曲振动吸收峰,我们认为是合成的粉末样品吸潮所致。另外,图中 1384 cm^{-1} 处左

右出现的吸收峰归属为硝酸盐 NO_3^- 的 N-O 对称伸缩振动吸收峰，我们认为产生此峰是硝酸盐分解吸附在样品表面所致，这与一些文献报道的单层钙钛矿红外光谱是一致的。

6.3.5 催化剂的 TPR 分析

程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 技术广泛用于催化剂还原性质的研究，可以方便地分析催化剂中氧物种的数量和类型^[60-61]，因此，我们对所合成的单相 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 稀土双钙钛矿化合物进行了 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 表征，结果如图 6.5 所示。对比图中两种催化剂发现：1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 在 279 °C、356 °C、401 °C、560 °C 和 804 °C 出现五个还原峰，与之对应，2#样品 LaMnO_3 在 585 °C 和 835 °C 出现两个还原峰。通常在 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 条件下， La^{3+} 是不会被还原的，图中出现的还原峰应是金属元素离子 Mn 和 Cu 的还原。理论上钙钛矿中 Mn^{n+} 完全还原至 Mn^0 是不可能发生的^[62]， $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 对应的还原峰在 400 °C 至 580 °C 之间^[63]， $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 峰在 800 °C 附近^[64]，根据文献报道非晶态的 CuO 存在 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ 的两步还原，温度分别为 310 °C 附近和 500 °C 附近^[65]，但当 Cu 形成 $\text{La}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 之后，因为 B' 和 B'' 的相互作用，其还原峰温度会发生较大变化^[66]。因此，我们将图中 1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 在 279 °C、356 °C 和 401 °C 附近出现的耗氢峰分别归属为分散在催化剂表面上的 Cu 的 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ 的还原峰，560 °C 和 804 °C 附近出现的耗氢峰分别归属为催化剂表面上的 Mn 的 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 的还原峰；同样将 2#样品 LaMnO_3 在 585 °C 和 835 °C 附近出现两个耗氢峰归属为催化剂表面上的 Mn 的 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 的还原峰。

众所周知，TPR 谱线上的还原峰温度的高低表征了样品中氧的移动性，还原峰温度越低说明氧的移动性越高。此外，峰面积越大，耗氢量越多，在氧化反应中可以提供更丰富的氧。由图可以看出：不论在低温区还是高温区，1#样品还原峰位置均比2#样品还原峰位置向前移动，可见在 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 结构中，由于铜和锰离子之间的超交换作用，增强了其活性氧的活泼程度。另外，从图中样品中的峰面积来看，1#样品的峰面积明显大于2#样品，说明1#样品具有比较丰富的表面氧活性中心数，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。上述结果说明，稀土双层钙钛矿复合氧化物 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表面存在比较活泼的低温活性氧物种，铜和锰产生相互作用，会使其还原峰温度发生较大变化，是导致其有较好活性的因素之一。

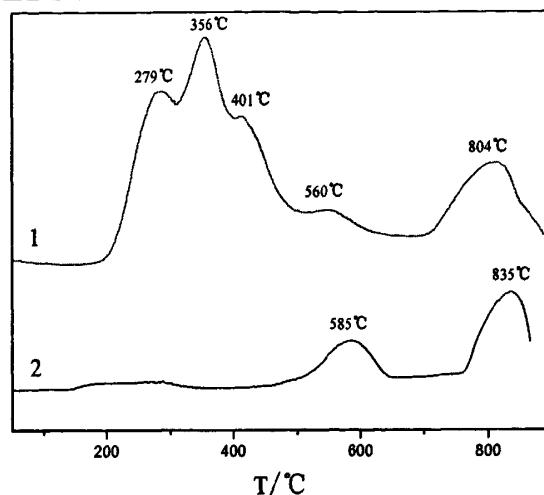
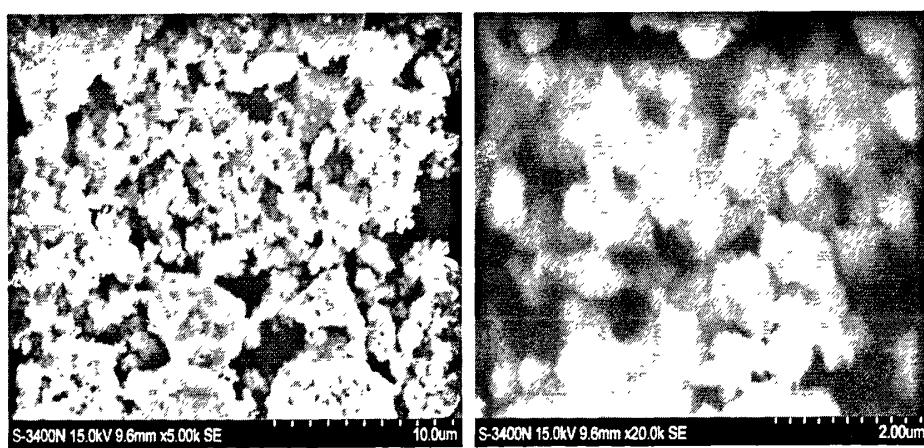


图 6.5 催化剂的 TPR 谱图

Fig 6.5 H₂-TPR spectra of catalysts1—La₂CuMnO₆ 2—LaMnO₃

6.3.6 扫描电镜分析(SEM)

图 6.6 为催化剂样品的 SEM 图像。观察电镜图片发现，两种样品有不同的形貌特征。1# 样品 La₂CuMnO₆ 表层存在着颗粒尺寸较小的粒子，分散较好，这可能是导致它有高催化活性的一个因素，放大图片可见，表面颗粒近似于球形结构，粒子堆积的较致密。2# 样品 LaMnO₃ 其形貌均为致密的小颗粒堆积而成，但颗粒绝大部分均烧结在一起，间隙极少，分散性差，不利于反应物与催化剂接触。



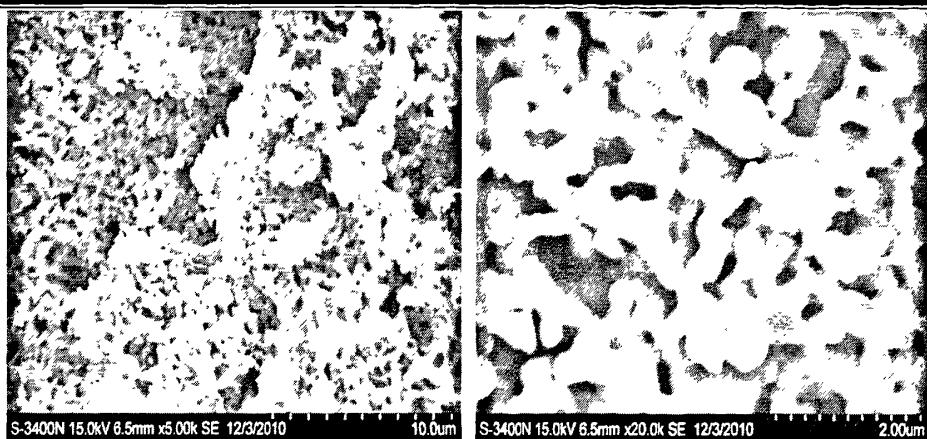


图 6.6 催化剂的扫描电镜照片

Fig. 6.6 SEM images of the catalysts

1—La₂CuMnO₆ 2—LaMnO₃

6.3.7 透射电镜分析(TEM)

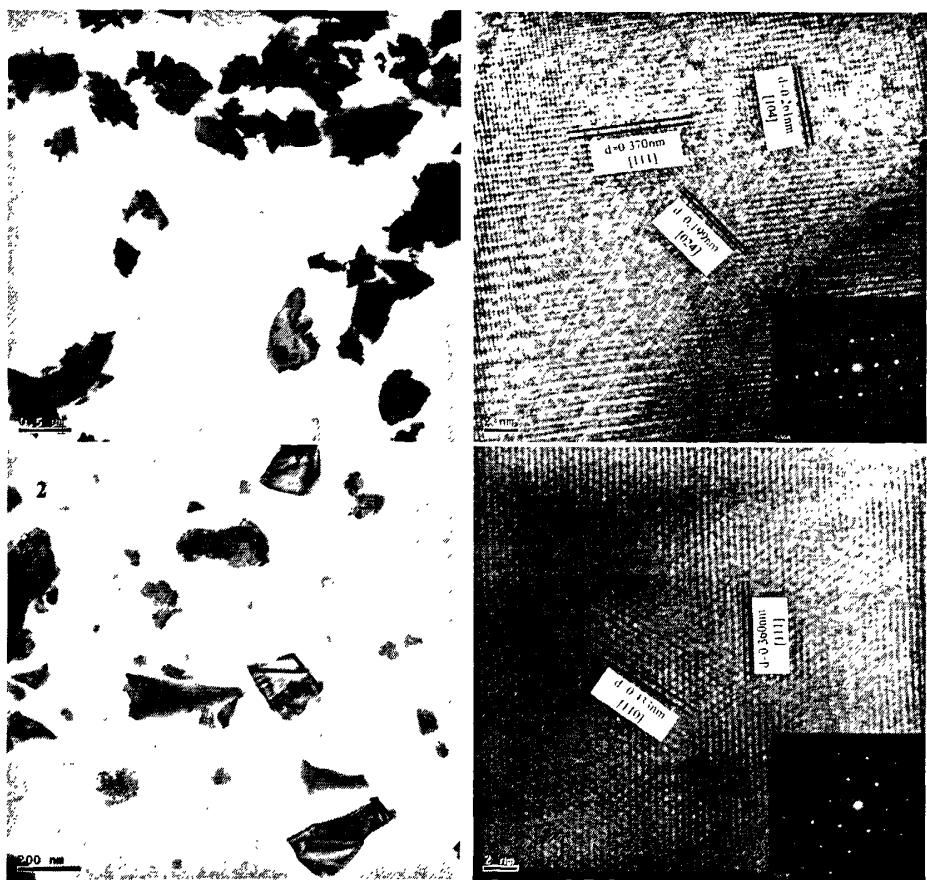


图 6.7 催化剂的透射电镜照片

Fig. 6.7 TEM images of the catalysts

1—La₂CuMnO₆ 2—LaMnO₃

利用透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌和尺寸分布进行观察，并进行选区电子衍射，结果示于图 6.7。从图中可以看到，所制备的两样品多为颗粒状，分散性好，颗粒大小不一，同时在产物中存在一些形状并不规则的片状结构。^{1#}样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 与 ^{2#}样品 LaMnO_3 的晶粒尺寸分别在 300nm 和 200nm 左右，与谢乐公式计算出的 271nm 和 189nm 的结果相符合。另外，通过原子像可以直观地观测到晶格的排列情况，并且得到某一晶面间距的数据。我们采用量取 20 列原子列距离后取平均值的方法，量得 ^{1#}样品和 ^{2#}样品晶格条纹间距分别为 0.370 nm 和 0.360 nm，对应钙钛矿的 (111) 晶面。从表 2 活性数据可知，^{1#}样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的催化活性明显优于 ^{2#}样品 LaMnO_3 样品，可见在此催化体系中晶粒尺寸不是影响催化活性的唯一因素。

6.3.8 催化剂的 XPS 图谱分析

为了检测样品的表面元素组成及其化学态，利用 XPS 对催化剂样品进行了测试分析。图 6.8.1 是单双钙钛矿催化剂 O1s 的 XPS 图谱。催化剂的 La3d、Cu2p、Mn2p 和 O1s 的 XPS 峰值分别列于表 6.4 中。如图 6.8.1 所示，两种催化剂的表面都有两类氧物种，其中结合能位于 527.5-530.0 eV 的峰对应催化剂的晶格氧 (O_L)，结合能位于 530.0-531.5 eV 的峰对应催化剂表面的吸附氧 ($\text{O}_{\text{C.A.}}$)^[71]。图 6.8.2 分别是单双钙钛矿催化剂 O1s 分峰拟合后 XPS 图谱，对分峰积分所得的吸附氧含量和晶格氧含量分别列于表 6.4。Palmqvist^[94] 等认为通过比较吸附氧的 XPS 峰强度可以比较氧空位的量。通常吸附氧与晶格氧的 XPS 面积比越大，表明其氧空位越多^[95]。从表中数据分析可以看出，^{1#}样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 吸附氧与晶格氧的峰面积比明显高于 ^{2#}样品 LaMnO_3 ，说明 ^{1#}样品表面氧空位浓度高于 ^{2#}样品。氧空位影响催化剂的活性并与它们的甲烷燃烧活性顺序相一致。

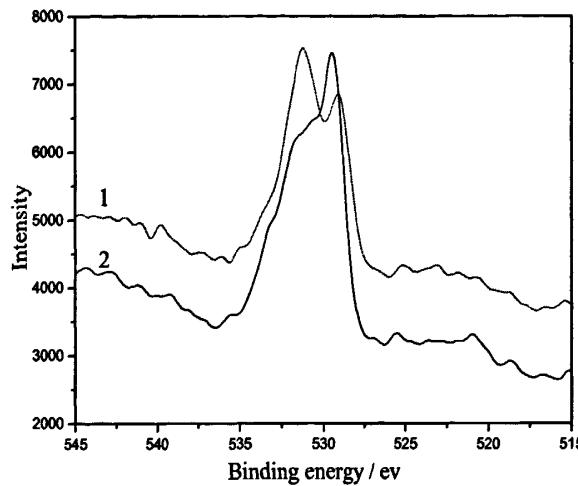


图6.8.1 催化剂的O1sXPS图谱

Fig. 6.8.1 O1s XPS spectras of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

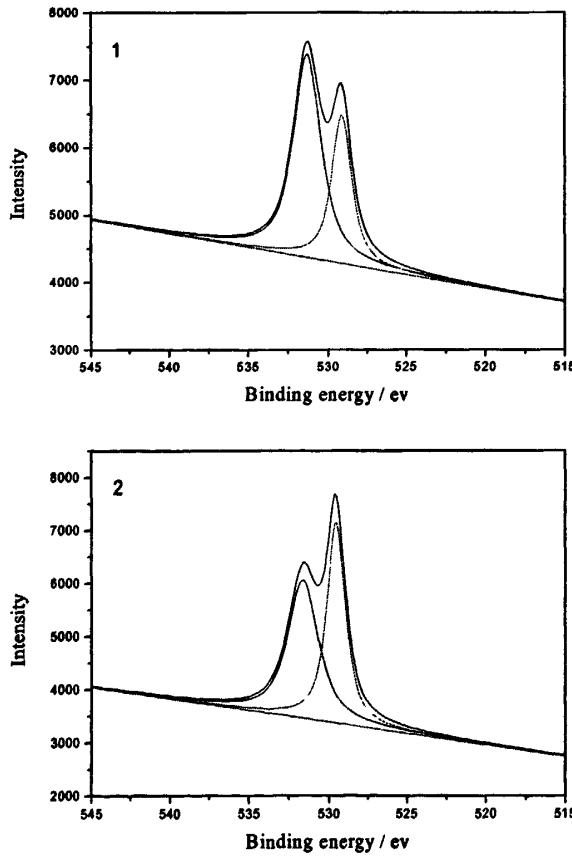


图6.8.2 催化剂的O1s峰拟合后XPS图谱

Fig6.8.2 O1s XPS spectras of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

表6.4 催化剂XPS分析结果

Table 6.4 Analyzing results of X-ray photoelectron spectra

Catalysts	BE of O1s/eV	Area percentage	BE of Mn2p/eV	BE of Cu2p/eV	BE of La3d/eV
$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	531.2	69.9%	642.0	942.3	851.8
	529.3	30.1%	653.6	933.5	834.6
LaMnO_3	531.5	51.5%	641.8	—	851.7
	529.4	48.5%	653.9	—	834.8

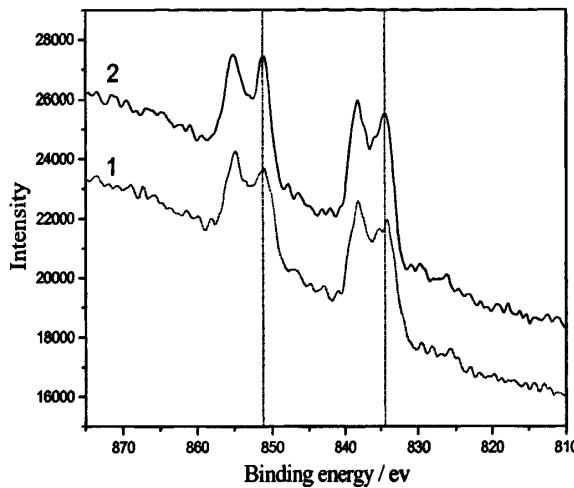


图6.8.3 催化剂的La3d XPS图谱

Fig. 6.8.3 La3d XPS spectras of catalysts

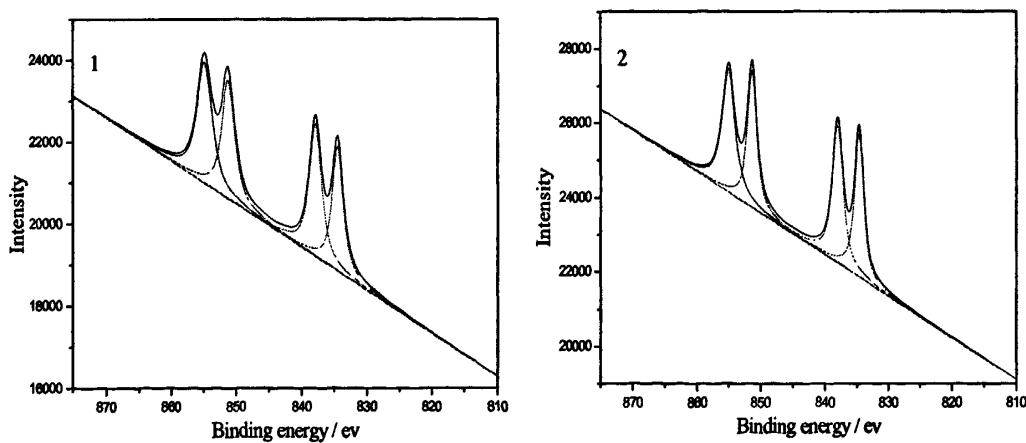
1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3 

图6.8.4 催化剂的La3d分峰拟合后XPS图谱

Fig. 6.8.4 La3d XPS spectras of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

图6.8.3为单双钙钛矿催化剂La3d的XPS谱图，杨立滨^[72]等人报道在LaCo_{0.5}Ti_{0.5}O₃和LaCoO₃的La3dXPS谱图中，约在835.6 eV (La3d_{5/2}) 和852.6 eV (La3d_{3/2}) 分别出现XPS双峰结构，认为La以La³⁺形式存在。由图可见两种催化剂中La3d均在852.0eV和835.0eV附近出现双峰，我们认为两种催化剂中的La比较稳定，均以La³⁺形式存在的。

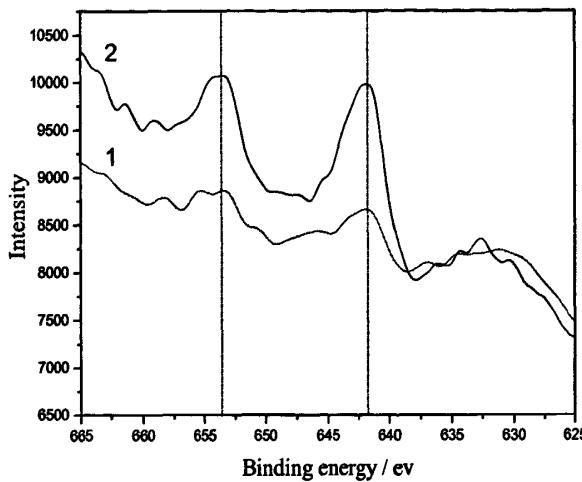


图6.8.5 催化剂的Mn2p XPS图谱

Fig. 6.8.5 Mn2p XPS spectras of catalysts

1—La₂CuMnO₆ 2—LaMnO₃

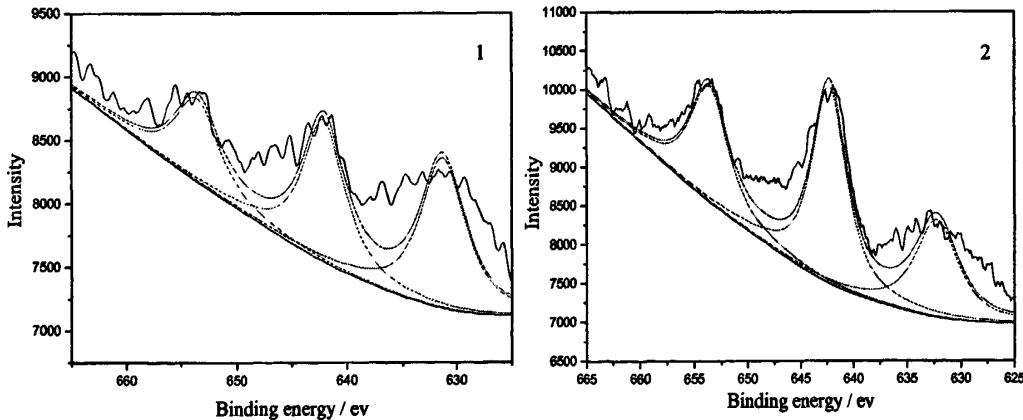


图6.8.6 催化剂的Mn2p分峰拟合后XPS图谱

Fig. 6.8.6 Mn2p XPS spectras of catalysts

1—La₂CuMnO₆ 2—LaMnO₃

图6.8.5为单双钙钛矿催化剂中Mn2p的XPS图谱。E.Arendt等^[75]人报道在LaMnO₃的Mn2p XPS图谱中，结合能位于641.9 eV的峰对应于Mn2p_{3/2}，结合能位于653.6 eV的峰对应于Mn2p_{1/2}。结合Mn2p拟合后的XPS图谱，我们将图中低结合能642.0 eV处的峰归属于Mn2p_{3/2}，高结合能

653.6 eV处的峰归属于Mn2p_{1/2}。一般结合能位于641.7-642.1eV的峰应归属于催化剂表面的Mn³⁺^[76]，位于642.6eV和654.4eV的两个峰应归属于Mn⁴⁺^[77]，因此，单双钙钛矿表面上的Mn均以Mn³⁺和Mn⁴⁺形式同时存在，分峰积分计算峰面积可知，1#样品La₂CuMnO₆中Mn⁴⁺占Mn物种的比例为48.9%，而2#样品LaMnO₃中Mn⁴⁺占Mn物种的比例为44.7%，结合甲烷燃烧催化活性，我们推测Mn⁴⁺对甲烷催化燃烧有促进作用^[96]。

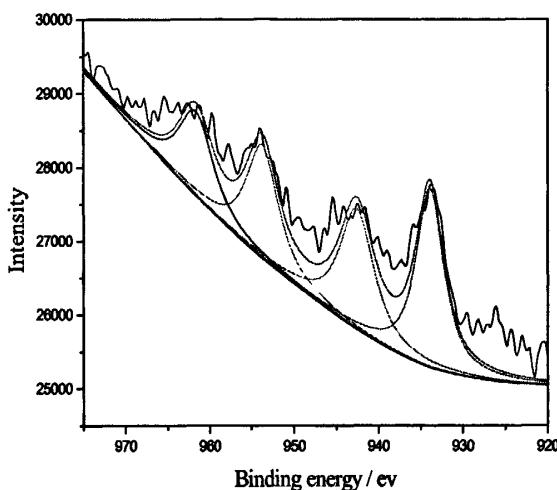


图6.8.7 La₂CuMnO₆催化剂的Cu2p分峰拟合后XPS图谱

Fig. 6.8.7 Cu2p XPS spectras of La₂CuMnO₆ catalyst

1—La₂CuMnO₆ 2—LaMnO₃

图6.8.7是La₂CuMnO₆催化剂中Cu2p分峰拟合后的XPS图谱。据文献报道，Cu2p_{3/2}及其Shake-up伴峰的结合能分别为933.75eV和942.87eV，与CuO的结合能933.7eV接近，认为Cu应以CuO形式存在^[74]，由图6.8.7和表6.4可见La₂CuMnO₆催化剂在933.8eV和942.8eV附近出现了Cu2p_{3/2}峰及Cu2p_{3/2}的震激峰，因此我们认为La₂CuMnO₆催化剂中的Cu主要均以+2价形式存在。

总结催化剂的XPS表征结果得出：La₂CuMnO₆和LaMnO₃表面各元素的主要存在形式分别为La³⁺、Cu²⁺、Mn³⁺ / Mn⁴⁺和O²⁻。

6.3.9 催化剂的磁性测试结果及分析

图6.9为催化剂样品的室温磁滞回线。通常，铁磁性样品的磁化强度（M）随外磁场H的增加迅速增加，增加到一定程度，继续增加外磁场H，磁化强度M也不再增加，这时磁化已达饱和，饱和磁化强度我们用M_S表示。达M_S后，磁化强度M随外磁场H的减小而减小，

但不沿原来曲线返回，形成了磁滞回线。我们合成的两样品也符合上述规律，但形成的滞后环面积较小，磁滞损耗较小。由实验数据计算得到样品的饱和磁化强度(M_s)、剩磁强度(M_r)和矫顽力(H_c)的数值分别列于表6.5中。如图所示，当磁场强度达到1.5T时1#样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的磁场强度早已达到饱和，而2#样品 LaMnO_3 的磁性线接近为直线，远远未达到完全饱和，说明1#样品与2#样品磁性是有区别的。对此我们认为导致它们的磁性区别主要是由于1#样品双层钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 中的B位元素Cu，通常铜的添加会和锰产生相互作用，导致产生更多的氧空位，影响样品磁性^[86]；同时根据文献报道^[85]，氧空穴的浓度和金属离子的占位比例是影响物质磁化强度的主要因素，氧空穴的浓度越高，磁化强度越弱；但Cu本身为抗磁性物质，而且氧空位的存在又破坏了催化剂内Cu-O-Mn间的超交换作用，因此也会降低样品的饱和磁化强度^[81]。同时氧空位也促进了甲烷催化燃烧活性，与其具有较好的甲烷催化活性相对应。

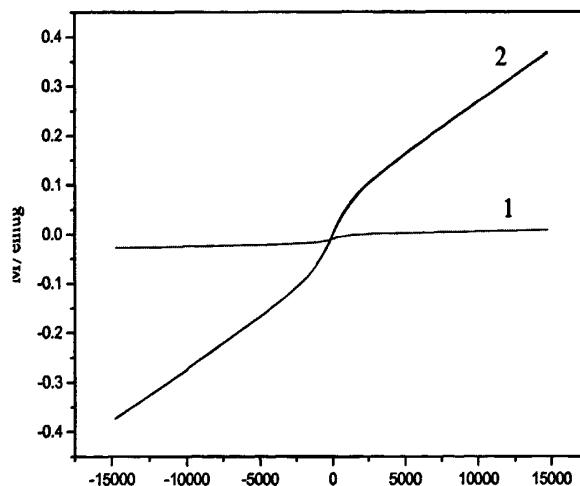


图 6.9 室温下催化剂的磁滞回线

Fig. 6.9 The hysteresis loop at room temperature of catalysts

1— $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 2— LaMnO_3

表 6.5 催化剂的饱和磁化强度、剩磁强度及矫顽力

Table 6.5 saturation magnetization, residual magnetization and coercivity of catalysts

Catalysts	Phase	M_s /emu·g ⁻¹	M_r /emu·g ⁻¹	H_c /Oe
1 #	$\text{La}_2\text{CuMnO}_6$	0.040	0.001	-42.19
2 #	LaMnO_3	0.367	0.071	-24.54

6.4 小 结

- (1) 样品 XRD 的表征结果显示，采用柠檬酸络合法制备的 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 催化剂在 23° 、 32° 、 40° 、 46° 、 52° 、 58° 和 68° 附近出现了钙钛矿结构的特征衍射峰，分别形成了单相的双钙钛矿和单钙钛矿结构。与单钙钛矿相比，双钙钛矿的特征峰整体向低角度偏移，衍射峰峰型尖锐，强度较高，说明它们的晶体结构发育完善。通过晶胞参数计算 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 为六方晶系， LaMnO_3 为正交晶系。
- (2) 催化剂活性评价结果表明，稀土双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 与稀土单钙钛矿型催化剂 LaMnO_3 相比，起燃温度 T_{10} 和接近完全转化温度 T_{90} 分别降低了 53.1°C 和 116.5°C 。另外，稀土双钙钛矿型催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的甲烷燃烧催化活性明显高于将 LaMnO_3 和 LaCuO_3 (主相) 机械混合的产物，可见，双层钙钛矿结构 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 可以有效的使锰、铜元素结合在一起发挥作用。
- (3) 催化剂的 H_2 -TPR 谱图显示：稀土双钙钛矿复合氧化物 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表面存在比较活泼的低温活性氧物种，铜和锰产生相互作用，会使其还原峰温度发生较大变化，是导致其有较好活性的因素之一。比表面及孔结构测试结果显示，单双钙钛矿催化剂均出现了滞后环，呈现典型的 IV 型 N_2 吸脱附等温线，在孔中发生毛细凝聚现象。其中 LaMnO_3 催化剂的 N_2 吸附量随 P/P_0 增加发生突跃的趋势平缓，可知其孔径较大。另外，催化剂 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的比表面较大，与甲烷催化燃烧活性相一致。
- (4) SEM结果显示： $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表层存在着颗粒尺寸较小的粒子，分散较好， LaMnO_3 形貌均为致密的小颗粒堆积而成，但颗粒绝大部分均烧结在一起，分散性差。通过XPS的测试得出， $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 催化剂表面各元素的主要存在形式分别为： La^{3+} 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 Cu^{2+} 、和 O^{2-} 。 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 吸附氧与晶格氧的峰面积比明显高于 LaMnO_3 ，说明 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 表面氧空位浓度高于 LaMnO_3 ，氧空位影响催化剂的活性并与它们的甲烷燃烧活性顺序相一致。
- (5) 磁性测试表明，单双钙钛矿催化剂均为铁磁性材料。当磁场强度达到 1.5T 时 $1^\#$ 样品 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 的磁场强度早已达到饱和，而 $2^\#$ 样品 LaMnO_3 的磁性线接近为直线，远远未达到完全饱和，我们认为磁性区别主要与氧空位的浓度和金属离子的占位比例有关。

参考文献

- [1] 门存贵, 胡徐滕. 炼油设计[J], 1999, 29(9): 3-6
- [2] Junchen Li, Xiucheng Dong, Jianxin Shangguan, et al., Forecasting the growth of China's natural gas consumption. Energy[J], 2011, 36(3): 1380-1385
- [3] 江怀友, 钟太贤, 宋新民等. 世界天然气资源现状与展望. 中国能源[J], 2009, 31(3): 40-42
- [4] A. Caldeira-Pires, D. P. Correia, P. Maia, et al., Influence of burner-port geometry in hydrocarbon oxidation and NO_x formation mechanisms in methane/air flames. Fuel[J], 2002, 81: 771-783
- [5] 徐金光, 田志坚, 王军威等. 超临界干燥方法对甲烷燃烧催化剂 LaMnAl₁₁O₁₉ 结构及活性的影响. 催化学报[J], 2002, 23(5): 477-480
- [6] J. K. Lampert, M.S. Kazi, R. J. Farrauto. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. Applied Catalysis B[J], 1997(14): 211-223
- [7] 吕宏缨, 胡瑞生, 沈岳年等, 稀土型高温燃烧催化剂在天然气发电中的应用. 稀土[J], 2001, 22(3): 63-67
- [8] L. D. Pfefferle, W. C. Pfefferle. Catalysis in combustion. Catal. Rev-Sci[J], 1987, 29(2): 59-64
- [9] 杨玉霞, 肖利华, 徐贤伦. 负载型钯催化剂上甲烷催化燃烧的研究进展. 工业催化[J], 2004, 12(3): 1-5
- [10] J. G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe, et al., Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts. Catalysis Today[J], 1999, 47: 5-17
- [11] W. A. Daniel, J. T. Wentworth. March meeting of the society of automotive engineers[M], 1962: 486
- [12] P. Briot, M. Primet. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina-effect of aging under reactants. Applied Catalysis[J], 1991, 68(1): 301-314
- [13] D. L. Trimm, Catalytic combustion (review). Applied Catalysis[J], 1983, 7(3): 249-282
- [14] 张鑫, 陈耀强, 史忠华等, 过渡金属氧化物催化剂上甲烷催化燃烧的研究. 化学研究与应用[J], 2002, 14(3): 352-354
- [15] P. Ciambelli, V. Palma, S. F. Tikhov, et al., Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion. Catalysis Today[J], 1999, 47: 199-207
- [16] Jon G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe, et al., Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts. Catalysis Today[J], 1999, 47: 5-17
- [17] S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, et al., Catalytic combustion of methane over transition metal oxides.

- Natural gas conversion V[J], 1998, 119: 65-70
- [18] Hiroki Sadamori. Application concepts and evaluation of small-scale catalytic combustors for natural gas. Catalysis Today[J], 1999, 47: 325-338
- [19] 王翔, 马军, 段连运等, 甲烷的催化燃烧 La, Ce 和 Y 离子对高比表面 MnO₂ 的改性作用. 催化学报[J], 1998, 19(4): 325-328
- [20] 王月娟, 周仁贤, 蒋晓原等, ZrO₂ 负载过渡金属催化剂的结构和催化性能. 石油化工[J], 1999, 28(9): 588-592
- [21] L. L. Kuznetsova, E. A. Paukshtis, G. P. Shkurina, et al., Chromium catalysts for hydrocarbons destruction. Catalysis Today[J], 1993, 17(1): 209-216
- [22] R. Kikuchi, Y. Tanaka, K. Sasaki, et al., High temperature catalytic combustion of methane and propane over hexaaluminate catalysts: NO_x emission characteristics. Catalysis Today[J], 2003, 83: 223-231
- [23] A. J. Zarur, J. Y. Ying. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. Nature[J], 2000, 403: 65-67
- [24] A. J. Zarur, H. H. Hwu, J. Y. Ying. Reverse microemulsion-mediated synthesis and structural evolution of barium hexaaluminate nanoparticles. Langmuir [J], 2000, 16: 3042-3049
- [25] P. Ciambelli, S. Cimino, S. D. Rossi, et al., AMnO₃(A=La, Nd, Sm) and Sm_{1-x}sr_xMnO₃ Perovskites as combustion catalysts: structural, redoxalld eatalytic properties. Appl.Catal.B [J], 2000, 24: 243-253
- [26] Koichi Eguchi, Hiromichi Arai. Recent advances in high temperature catalytic combustion Catalysis Today [J], 1996, 29: 379-386
- [27] 崔梅生, 张顺利, 彭新林等, 甲烷燃烧催化材料发展概况. 稀有金属[J], 2003, 27(6): 764-768
- [28] 康振晋, 孙尚梅, 郭振平. 钙钛矿结构类型的功能材料的结构单元和结构演变. 化学通报[J], 2000, 4: 23-26
- [29] 邓积光, 王国志, 张玉娟等, 钙钛矿型氧化物的制备与光催化性能研究进展, 中国稀土学报[J], 2006, 24(6): 80-93
- [30] H. Falcón , J.A. Barbero , G. Araujo, et al., Double perovskite oxides A₂FeMoO_{6-δ} (A = Ca, Sr and Ba) as catalysts for methane combustion. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2004, 53: 37-45
- [31] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, et al., Room-temprtture magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. Nature[J], 1998, 395: 677-680

- [32] G. Anurag, G. D. Varma. Enhanced magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ through SrMoO_4 tunneling barriers. *Materials Science and Engineering B*[J], 2007, 143: 64-69
- [33] 韩红梅,王锦辉,钟伟等, 磁性双钙钛矿材料的研究进展. *功能材料*[J], 2001, 32(6): 568-571
- [34] Y. H. Huang, R. I. Dass, J. B. Goodenough, et al., Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. *Science*[J], 2006, 312: 254-257
- [35] H.Falcon, J. A. Barbero, G.Araujo, et al., Double perovskite oxides $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) as catalysts for methane combustion. *Applied Catalysis B*[J], 2004, 53: 37-45
- [36] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, et al., Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. *Appl. Catal.*[J], 1986, 26: 265-276
- [37] D.Ferri, L. Forni. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B*[J], 1998, 16: 119-126
- [38] L. Fabbrini, A. Kryukov, S. Cappelli, et al., $\text{Sr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ ($x=0.01$) perovskite-Structured catalysts for the flameless combustion of methane. *Journal of Catalysis* [J], 2005, 232: 247-256
- [39] 王虹, 赵震, 徐春明等, LaBO_3 钙钛矿型复合氧化物同时消除柴油机尾气炭颗粒和 NO. *催化学报*[J], 2008, 29(7): 649-654
- [40] 朱永法, 谭瑞琴, 冯杰等, LaCoO_3 模型催化剂 SO_2 中毒机理的研究. *高等学校化学学报*[J], 2000, 21(11): 1733-1737
- [41] Y.Xiong, H. Liang. Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{FeNiO}_{6-\delta}$. *Applied Catalysis A: General*[J], 2009, 371: 153-160
- [42] J. Q. Li, W. A. Sun, W. Q. Ao, et al., Hydrothermal synthesis and Magnetocaloric effect of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2006, 302(2): 463-466
- [43] L. Y. Wu, X. Y. Mei, Wenjun Zheng. Hydrothermal synthesis and characterization of double perovskite Ba_2YSbO_6 . *Materials Letters*[J], 2006, 60(19): 2326-2330
- [44] Lihong X., Qiang L., Yiling Z.,et al., Microstructure and dielectric properties of PLZST ceramics prepared by a modified coprecipitation. *Materials Science and Engineering:B*[J], 2006, 132(3): 253-257
- [45] S.Nakayama. LaFeO_3 Perovskite-type oxide prepared by oxide-mining,co-precipitation and complex synthesis method. *Journal Science*[J], 2001, 36: 5643-5648
- [46] 王海, 朱永法, 谭瑞琴等,非晶态配合物法制备钙钛矿型纳米粉体催化剂及其 CO 催化氧化性能. *化学*

学报[J], 2003, 61(1): 13-16

- [47] 易涛, 高松, 戚星等, 非晶态分子合金低温制备纳米复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. 化学学报[J], 2000, 58(2): 162-166
- [48] M.Leticia, M. Torres, A. Cruz-López, et al., Methylene blue degradation by NaTaO_3 sol-gel doped with Sm and La. Journal of Hazardous Materials[J], 2009, 165: 774-779
- [49] K.Roman, T. Janusz. Secondary ketonization of primary alcohol over LaMn-based mixed oxides with perovskite-like structure. Applied Catalysis A: General[J], 2009, 360: 199-204
- [50] J. G. McCarty, H. Wise, Perovskite catalysts for methane combustion, Catalysis Today[J], 1990, 8: 231-248
- [51] 冯长根, 张江山, 王亚军. 钙钛矿型复合氧化物用于汽车尾气催化净化的研究进展(一), 安全与环境学报[J], 2004, 4(3): 81-84
- [52] J. Roa-Rojas, C. M.Salazar, D. P.Llamosa, et al., Magnetoelectric response of new $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ manganite-like material, Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2008, 320: e104-e106
- [53] 秦善, 王汝成. 钙钛矿(ABX_3)型结构畸变的几何描述及其应用. 地质学报[J], 2004, 78(3): 345-351
- [54] P. L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schuth, et al., Effect of pore size on adsorbate condensation and hysteresis within a potential model adsorbent: M41S[J].Microporous Materials[J], 1994, 3(3): 345-349
- [55] D. Y. Zhao, J.Y. Sun, Q. Z. Li, et al., Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. Chem. Mater.. [J], 2000, 12(2): 275-279
- [56] Ichio N.(中本一雄). Translated by Huang De-Ru(黄德如), Wang Ren-Qing(汪仁庆). Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganics and Complexes(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 155
- [57] 刘社田, 于作龙, 吴越. 钙钛矿型复合氧化物 $\text{LaM}_y\text{M}'_{1-y}\text{O}_3$ 的结构与红外光谱研究. 无机材料学报 [J], 1994, 9(2): 184-190
- [58] 胡瑞生, 阿山, 吕宏缨等, 焙烧温度对稀土钴系复合氧化物催化剂结构与性能的影响. 分子催化[J], 2002, 16(2): 127-130
- [59] 魏坤, 石燕, 彭珊珊等, 纳米晶稀土复合氧化物 $\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 低温形成机理研究. 稀土[J], 1998, 19(5): 33-36
- [60] 李然家, 余长春, 沈师孔, et al., 钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 中的晶格氧用于甲烷选择氧化制取合成气. 催化学报, [J], 2002, 23(6): 549-554

- [61] 徐秀峰, 索掌怀, 李大力, et al., $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备、表征及其对甲烷低温燃烧的催化活性. 分子催化[J], 2001, 15(4): 259-262
- [62] B. Levasseur, S. Kaliaguine. Methanol oxidation on LaBO_3 ($B = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding. Applied Catalysis A: General[J], 2008, 343: 29-38
- [63] S.Cimino, L. Lisi, S. D. Rossi et al., Methane combustion and CO oxidation on $\text{LaAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxide solid solutions. Appl. Catal. B: Environmental[J], 2003, 43: 397-406
- [64] 王磊, 曾少华, 张丽娟等, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\delta}$ 材料的制备及其催化甲烷部分氧化性能. 催化学报[J], 2009, 30(3): 247-253
- [65] C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, et al., NO-TPD and H_2 -TPR studies for characterisation of CuMOR catalysts the role of Si/Al ratio, copper content and cocation. Applied Catalysis B: [J], 1997, 14: 261-272
- [66] Nguyen Tien-Thao, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine. Characterization and reactivity of nanoscale $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation, Journal of Solid State Chemistry [J], 2008, 181: 2006-2019
- [67] Hongqing Chen, Hao Yu, Guangxing Yang, et al., Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO_3 . Chemical Engineering Journal [J], 2010, 160: 333-339
- [68] A. M. Nora, P. B. Bibiana, E. Pierre, et al., $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. Applied Surface Science[J], 2006, 253: 1489-1493
- [69] H. Lin, B. Mahbod, K.Serge. Reducibility of Co^{3+} in perovskite-type LaCoO_3 and promotion of copper on the reduction of Co^{3+} in perovskite-type oxides. Applied Surface Science[J], 2005, 243: 360-375
- [70] X. Zhao, Q. H.Yang, J. J.Cui. XPS study of surface absorbed oxygen of ABO_3 mixed oxides, Journal of rare earths[J], 2008, 26(4): 511-514
- [71] H.Xue, Z. H. Li, X. X. Wang, et al., Studies on nanocrystalline $(\text{Sr,Pb})\text{TiO}_3$ solid solutions prepared via a facile self-propagating combustion method, Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2007,68: 2326-2331
- [72] 杨立滨, 井立强, 李姝丹等, ABO_3 型钙钛矿结构的可见光光催化剂 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的设计与合成. 高等学校化学学报[J], 2007, 28(3): 415-418
- [73] 于亚莉, 张瑞峰, 刘社田等, $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3+\lambda}$ 催化剂的 XPS 研究. 中国稀土学报[J], 1992, 10(2): 134-137

- [74] 李欣, 边疆, 朱学多等. CuO/MnO₂/Al₂O₃ 催化臭氧化催化剂的制备、结构表征及性能. 高等学校化学学报[J], 2007, 28(6): 1115-1119
- [75] E.Arendt, A. Maione, A. Kłosińska, et al. Structuration of LaMnO₃ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterization and catalytic activity in methane combustion, Applied Catalysis A: General[J], 2008, 339: 1-14
- [76] M. V. Bukhtiyarova, A. S. Ivanova, L. M. Plyasova, et al., Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on Mn(Fe)-substituted Sr(La) aluminates. Applied Catalysis A [J], 2009, 357: 193-205
- [77] J. R. Niu, J. G. Deng, H. X. Dai, et al., Nanosized perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xMO_{3-δ} (M=Co, Mn; x=0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate. Catalysis Today[J], 2007, 126: 420-429
- [78] Rosa Pereniguez, Victor M. Gonzalez-DelaCruz, Juan P.Holgado, et al., Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. Applied Catalysis B: Environmental [J], 2010, 933: 46-53
- [79] Genira Carneiro de Araujo, Sania Lima, Maria do Carmo Rangel. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane. Catalysis Today[J], 2005, 107: 906-912
- [80] 贾起民, 郑永令, 陈暨耀. 电磁学[M]第二版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 423-427
- [81] D. Stoeffler, S. Colis. Ab initio study of the electronic structure of Sr₂FeMoO₆ double perovskites presenting oxygen vacancies or/and antisite imperfections. Materials Science and Engineering B[J], 2006, 126: 133-138
- [82] 熊兆贤等. 无机材料研究方法-合成制备、分析表征与性能检测[M]. 第一版. 厦门: 厦门大学出版社, 2001: 30-31
- [83] Luciana Lisi, Giovanni Bagnasco, Paolo Ciambell, et al., Perovskite-Type Oxides: II. Redox properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃ and LaCo_{1-x}Cu_xO₃ and Methane Catalytic Combustion. Journal of Solid State Chemistry[J], 1999, 146: 176-183
- [84] L.Bedel, A. C. Roger, C. Estournes et al., Co⁰ from partial reduction of La(Co,Fe)O₃ perovskites for Fischer-Tropsch synthesis. Catal.Today. [J], 2003, 85: 207-218
- [85] 石旺舟. 过渡金属掺杂 BaTiO₃ 的磁性研究进展. 上海师范大学学报[J], 2009, 38(2): 210-214
- [86] 陈静, 金国钧, 马余强. 氧空位对钴掺杂氧化锌半导体磁性能的影响. Acta Physica Sinica(物理学报)[J], 2009, 58(4): 2707-2711
- [87] G.Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, et al., Methane combustion on Mg-doped LaCoO₃ perovskite catalysts.

- Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 8: 229-244
- [88] Keita Taniguchia, Noriyuki Okinakab, Tomohiro Akiyamab. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-1$) by self-propagating high-temperature synthesis for use as soot combustion catalyst. Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509: 4084-4088
- [89] Zhiming Gao, Ruiyan Wang. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ oxide prepared by the urea decomposition method. Applied Catalysis B[J], 2010, 98: 147-153
- [90] 翁端, 丁红梅, 徐鲁华等, 锶和铈对 LaMnO_{3+x} 稀土纳米钙钛矿材料性能的影响, 中国稀土学报[J], 2001, 19(4): 338-342
- [91] 白雪, 刘源, 王晓燕等, $\text{La}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{RE}_y\text{MnO}_3$ 复合氧化物的制备及其对甲烷燃烧的催化性能. 催化学报[J], 2004, 25(7): 577-580
- [92] P.Ciambelli, S. Cimino, S. D. Rossi, et al., AMnO_3 (A=La, Nd, Sm)and $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties. Appl.Catal.B[J], 2000, 24: 243-253
- [93] R.Shaheen, J. Bashir. $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$: A new monoclinically distorted perovskite. Solid State Sciences[J], 2010, 12: 1496-1499
- [94] A. E. C. Palmqvist, M. Wirde, U. Gelius, et al., Surfaces of doped nanoparticle cerium oxide catalysts. NanoStructured Materials[J], 1999, 11(8): 995-1007
- [95] 叶青, 王瑞璞, 徐柏庆. 柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$: 结构及其氧移动性. 物理化学学报[J] 2006, 22(1): 33-37
- [96] R.Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, et al., Structure and redox properties of $\text{MnO}_x/\text{Yttrium-stabilized zirconia(YSZ)}$ catalyst and its used in CO and CH_4 oxidation. Applied Catalysis A[J], 2003, 243: 67-79

攻读硕士学位期间发表论文

1. 陈婕, 胡瑞生, 胡佳楠, 卢天竹. 新型 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 催化剂甲烷催化燃烧性能比较, 高等学校化学学报 (已接收)
2. 陈婕, 胡瑞生, 高官俊, 卢天竹. 稀土双层和单层钙钛矿型催化剂甲烷催化燃烧性能比较. 第 15 届全国催化会议, 2010
3. 张慧敏, 胡瑞生, 白雅琴, 陈婕. 稀土钙钛矿 $\text{La}_2\text{BAI}_6(\text{B}=\text{Ni}, \text{Mn})$ 与 La_2AlO_3 的制备及甲烷催化燃烧性能的比较, 第 17 届全国稀土催化学术会议, 2010
4. 卢天竹, 白雅琴, 胡瑞生, 陈婕. 能源化工节能减排过程中存在的问题及对策分析, 第二届中国能源科学家论坛论文集, 2010
5. 卢天竹, 白雅琴, 胡瑞生, 陈婕. 化石燃料催化燃烧现代技术, 第二届中国能源科学家论坛论文集, 2010



地址: 长春市吉林大学内高等学校化学学报编辑部
邮编: 130021
电话: (0431) 88499870
电传: (0431) 88925344
电子邮箱: cjcu-c@mail.jlu.edu.cn

Add.: Editorial Department of Chemical Journal of Chinese Universities, Jilin University, Changchun.
P. R. China 130021
Tel.: (0431) 88499870, Fax: (0431) 88925344
Email: cjcu-c@mail.jlu.edu.cn

《高等学校化学学报》论文录用证明

陈婕, 胡瑞生, 胡佳楠, 卢天竹等同志共同完成的论文
“新型 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ 和 LaMnO_3 催化剂甲烷催化燃烧性能比较”编号
20101000 经评审, 拟修改后以“研究论文”的形式发表, 特此
证明。



致 谢

本论文是在内蒙古大学化学化工学院胡瑞生教授的精心指导下完成的。从课题研究方案的确定及实施的全过程都倾注了恩师的心血和汗水。恩师治学严谨、孜孜不倦、学识广博、平易近人，无论是工作研究，还是生活处世，恩师那种认真执著、积极乐观与不懈追求的精神，都深深地影响着我，给予我莫大的启迪与帮助，为我树立了终生学习的榜样。在此，对恩师的辛勤培育表示最崇高的敬意和最衷心的感谢！

感谢所有评委老师和评审老师的给予我的帮助，感谢内蒙古大学为我提供良好的学习环境。学习期间，通过苏海全教授、杨绪壮教授、曾尚红副教授、刘鹰副教授等所有任课教师的谆谆教导，使我更好、更多的掌握了新知识，既丰富了我的专业知识，学到了很多实验操作技能，也丰富了我的阅历，为我将来的工作奠定了良好的基础；论文中的测试得到了本院高官俊高级实验师的帮助，样品 BET 数据的测试得到伶俐老师的帮助，XPS 由内蒙古大学尚涛老师测试，磁性测试由内蒙古师范大学特古斯教授、松林教授帮助完成，作者在此一并对他们的付出和帮助致以诚挚的感谢。

感谢在论文的完成中给予我帮助的徐娜师姐、李森师兄，同时感谢同窗张慧敏、贾海霞，武君、刘贵丽及我的师妹王欣、谭立志、卢天竹，师弟张喆等，在三年的学习和工作中，能够与你们在同一个实验室里朝夕相处，相互关心和鼓励，共同度过忙碌而难忘的时刻，我感到非常庆幸。在此，祝愿大家一切顺利！

借此机会，我要衷心的感谢我的父母。父母的辛劳、疼爱、理解、支持，是我人生成长的源泉和前进的动力，同时感谢我的挚友一直以来对我的支持和帮助。

最后，感谢国家自然科学基金(批准号：NO.20763003)和教育部春晖计划与内蒙古自然科学基金资助。