

Study on the Catalytic Combustion of Styrene with $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ Catalyst

Song Xin, Gang Xiao, Runjie Zhang

School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei
Email: 397906946@qq.com

Received: Nov. 6th, 2019; accepted: Nov. 20th, 2019; published: Nov. 27th, 2019

Abstract

In this paper, modified perovskite catalyst $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) was prepared by sol-gel method. The catalytic combustion performance of the modified perovskite catalyst LaMnO_3 ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) was investigated, and the physical and chemical properties of perovskite catalyst LaMnO_3 were studied by means of XRD, BET, XPS and H_2 -TPR characterization. Doping Cu in LaMnO_3 catalyst will change the crystal structure of the catalyst, reduce the specific surface area of the catalyst, and modify the valence state of Mn atoms. The results of H_2 -TPR showed that doping Cu in LaMnO_3 perovskite catalyst could significantly improve the low-temperature redox performance of the catalyst. When $y = 0.4$, the low-temperature redox performance of the catalyst was the best. Doping Cu in LaMnO_3 catalyst can improve the catalytic combustion performance of styrene, among which $\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ($y = 0.4$) catalyst has the highest catalytic combustion efficiency of styrene, T_{50} and T_{90} are 290°C and 308°C respectively.

Keywords

$\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, Doping, Styrene, Catalytic Combustion, Performance

$\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂对苯乙烯催化燃烧的性能研究

辛松, 肖岗, 张润洁

华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉
Email: 397906946@qq.com

收稿日期: 2019年11月6日; 录用日期: 2019年11月20日; 发布日期: 2019年11月27日

摘要

本文采用溶胶凝胶法制备了改性钙钛矿催化剂 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)，结合XRD、BET、XPS和 H_2 -TPR表征手段研究了在 Mn^{3+} 位掺杂不同量的Cu对钙钛矿型催化剂 LaMnO_3 ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)的物理化学性质的影响，并考察了其催化燃烧苯乙烯的催化性能。在 LaMnO_3 催化剂中掺杂Cu会改变催化剂的晶体结构，使催化剂的比表面积减小，Mn原子的价态发生转变。 H_2 -TPR的结果表明在 LaMnO_3 钙钛矿催化剂中掺杂Cu能显著提高催化剂的低温氧化还原性能，当 $y = 0.4$ 的时候，催化剂的低温氧化还原性能最好。 LaMnO_3 催化剂中掺杂Cu能提高催化剂的催化燃烧苯乙烯的性能，其中 $\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ($y = 0.4$)催化剂催化燃烧苯乙烯的效率最高， T_{50} 和 T_{90} 分别为 290°C 和 308°C 。

关键词

钙钛矿，掺杂，苯乙烯，催化燃烧，性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来，随着我国工业化、城市化、区域经济一体化进程的快速推进，各种化工原料以及煤炭、石油等化石能源的消费量不断增长，推动了我国经济快速发展的同时，也给我国的大气环境造成了严重的负担。特别是近年来，在我国许多地区频繁出现了严重的雾霾天气，大气污染严重，这不仅威胁着我国人民的身体健康，而且对我国社会经济的可持续发展造成了一定的影响[1]。

挥发性有机物(VOCs)是我国当前常见的大气污染物之一，是形成臭氧和PM_{2.5}等二次污染物的重要参与物。大多数的挥发性有机物(VOCs)具有毒性和刺激性的气味，并且容易挥发，长期接触会损害人体的神经系统、血液循环系统、肝脏等，引发各种疾病[2]。挥发性有机物(VOCs)的种类非常多，苯乙烯就是其中比较常见的一种。苯乙烯是化学工业中最为重要的单体之一，主要用于橡胶、塑料、绝缘材料、染料、农药等行业[3]。近几年，特别是在橡胶、塑料、绝缘材料等行业，苯乙烯废气污染问题非常突出，苯乙烯废气的治理备受关注[4]，因此本文选择苯乙烯作为研究对象。

随着我国特色社会主义道路的不断推进，全社会对空气质量的要求不断提高，挥发性有机物(VOCs)的治理工作迫在眉睫。目前治理挥发性有机物(VOCs)的方法有很多，比较常见的有吸附法、热力燃烧法、催化燃烧法等。其中由于催化燃烧法的燃烧温度比较低，通常为 200°C ~ 400°C ，净化效率高，选择合适的催化剂，净化效率能够超过95%，不会产生二次污染物，燃烧后的产物一般为无毒害或低毒害的二氧化碳、水、氯化氢等小分子化合物，引起了人们的重点研究[5][6]。在催化燃烧法中，催化剂的选择至关重要。目前，国内外对采用催化燃烧法处理苯乙烯废气的研究比较少，并且在采用催化燃烧法处理苯乙烯废气的过程中，研究的催化剂主要集中在贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。贵金属催化剂虽然具有优良的催化性能和抗硫性能，但是该类催化剂的自然资源有限、成本很高、热稳定性比较差，并且容易中毒失活，其大规模应用受到了一定限制[7]。过渡金属氧化物催化剂虽然有较好的催化性能和丰富的自然资源，但其热稳定性也不好，并且催化效率容易受水蒸气等因素的影响[8][9]。钙钛矿催化剂的自然资源丰富、成本比较低、催化活性高，并且其热稳定性和水热稳定性优良，使用过程中不容易中

毒失活[10][11], 很适合用于催化燃烧苯乙烯废气。在钙钛矿晶体结构(ABO_3)中, A 位金属阳离子不具备催化活性, 主要起着稳定钙钛矿晶体结构的作用, 催化剂的催化活性主要由 B 位金属阳离子的性质决定。本文将研究在 B 位掺杂不同量的 Cu 对钙钛矿催化剂 $LaMn_{1-y}Cu_yO_3$ 的催化性能以及其他物理化学性质的影响。

2. 催化剂的制备和表征

本文采用溶胶-凝胶法制备钙钛矿催化剂 $LaMn_{1-y}Cu_yO_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)。首先根据催化剂的化学计量比分别称取相应质量的硝酸镧($La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$)、50% 硝酸锰溶液($Mn(NO_3)_2$)和硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)充分溶解于 100 mL 的去离子水中。然后按照柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)与总的金属阳离子摩尔比为 1.5:1 的比例称取对应质量的柠檬酸充分溶解于前面的溶液中。接着将最后配置好的溶液放入恒温磁力搅拌器中, 在 $80^\circ C$ 恒温条件下搅拌至形成绿色凝胶。将得到绿色凝胶置于烘箱中, 在 $120^\circ C$ 恒温条件下干燥 12 h 形成蓬松的绿色干凝胶。接着将绿色干凝胶研磨均匀后放置在马弗炉中升温至 $800^\circ C$ 煅烧 5 h, 就可以得到所需要的钙钛矿催化剂。最后, 将制得钙钛矿催化剂经压片、筛分后得到 40~60 目的催化剂颗粒备用。硝酸镧, 硝酸锰, 硝酸铜, 柠檬酸等化学试剂购于国药集团化学试剂有限公司, 纯度为分析纯 AR。本文采用的 X 射线衍射(荷兰帕纳科公司 x'pert powder 型 X 射线衍射仪, XRD)、低温(77 K)氮气吸附(日本拜耳 Belsorp-max 型全自动多站比表面、微孔和介孔空隙分析仪, BET)、X 射线光电子能谱(日本岛津—Kratos 公司 AXIS-ULTRA DLD-600W 型, XPS)以及程序升温还原(美国康塔仪器公司的 ChemBet TPR/TPD 型化学吸附仪, H_2 -TPR)等表征手段。

3. 结果分析

3.1. XRD 结果分析

图 1 显示的是钙钛矿催化剂 $LaMn_{1-y}Cu_yO_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的 XRD 图谱。

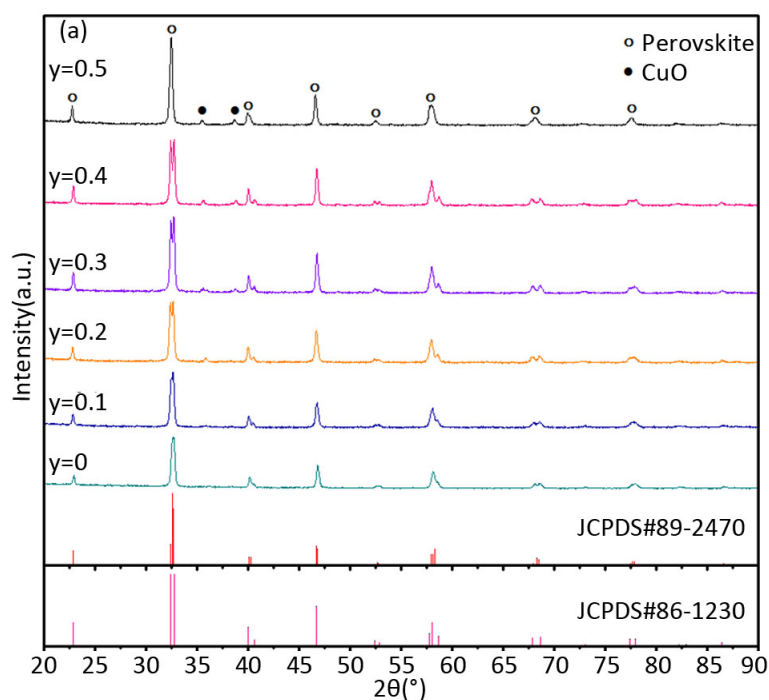


Figure 1. XRD spectra of $LaMn_{1-y}Cu_yO_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) catalysts

图 1. $LaMn_{1-y}Cu_yO_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的 XRD 图谱

由图 1 可以看到, LaMnO_3 ($y = 0$) 催化剂和 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ ($y = 0.1$) 催化剂的 XRD 图谱基本一致, 在 $2\theta = 22.9^\circ$ 、 32.5° 、 40.0° 、 46.7° 、 58.1° 、 67.9° 、 78.9° 附近出现了非常明显的属于正交晶格结构(orthorhombic)的钙钛矿晶相(JCPDS#89-2470)特征衍射峰, 并且在这两个催化剂的 XRD 图谱中并未出现属于其他晶相的特征衍射峰, 表明这两种催化剂形成的钙钛矿晶相比较完整并且纯度很高。随着 Cu 掺杂量的增加, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4$) 催化剂在 $2\theta = 32.5^\circ$ 、 40.0° 、 58.1° 和 67.9° 的特征衍射峰的峰顶发生了分裂, 并且随着 Cu 掺杂量的增加, 分裂现象也越来越明显, 表明催化剂的晶格结构发生改变[12], 结合 ICDD PDF 标准数据库可知, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4$) 催化剂属于斜方六面体晶格结构(Rhombohedral) (JCPDS#86-1230) [13]。当 $x = 0.5$ 的时候, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ ($y = 0.5$) 催化剂在 $2\theta = 32.5^\circ$ 、 40.0° 、 58.1° 和 67.9° 的特征衍射峰的峰顶并未发生分裂, 其 XRD 图谱和 LaMnO_3 ($y = 0$) 催化剂的 XRD 图谱基本一致, 属于正交晶格结构(orthorhombic) (JCPDS#89-2470) [14]。 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂在 $2\theta = 35.8^\circ$ 和 38.8° 附近出现了属于 CuO (JCPDS#89-5899) 的特征衍射峰, 表明 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂中产生了 CuO 杂质。上述现象表明, 由于 Mn^{3+} (0.70 \AA) 和 Cu^{2+} (0.73 \AA) [15] 的离子半径非常接近, 在 LaMnO_3 催化剂中掺杂 Cu 能形成晶体结构比较完整的钙钛矿催化剂, 但是随着 Cu 掺杂量的增加, 钙钛矿催化剂的晶体结构发生了改变, 当 $y = 0, 0.1$ 的时候, 钙钛矿催化剂为正交晶格结构(orthorhombic), 当 $y = 0.2, 0.3, 0.4$ 的时候, 钙钛矿催化剂为斜方六面体晶格结构(Rhombohedral), 当 $y = 0.5$ 的时候, 钙钛矿催化剂又变成正交晶格结构(orthorhombic)。这也证明了掺杂元素 Cu 确实进入了 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂的晶格中。

3.2. BET 结果分析

$\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、孔体积($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和平均孔径(nm)如表 1 所示。可以发现催化剂的比表面积随着 Cu 掺杂量的增加先减小后增大。其中, 未掺杂 Cu 的钙钛矿催化剂 LaMnO_3 ($y = 0$) 的比表面积最大, 为 $20.390 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ ($y = 0.1$) 催化剂的比表面积最小, 为 $9.406 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。比表面积由大到小的顺序是: $\text{LaMnO}_3 > \text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3 > \text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3 > \text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 。上述现象说明在 LaMnO_3 催化剂中掺杂 Cu 会使催化剂的比表面积减小。

Table 1. The specific surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), pore volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), and average pore diameter (nm) of $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

表 1. $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、孔体积($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和平均孔径(nm)

催化剂	比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径(nm)
LaMnO_3	20.390	0.046477	9.1177
$\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	9.406	0.028009	11.9120
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	12.588	0.036559	11.6180
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	10.666	0.035451	13.2950
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	14.826	0.044149	11.9120
$\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	16.391	0.040680	9.9272

3.3. XPS 结果分析

为了研究在 B 位掺杂不同量的 Cu 对钙钛矿催化剂 LaMnO_3 的表面元素组成和各元素的价态的影响, 本文对所制备的钙钛矿催化剂进行了 XPS 表征。La 3d、Cu 2p_{3/2}、Mn 2p、O 1s 的 XPS 图谱如图 2 所示。

图 2(a)所示的是 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的 La 3d XPS 图谱。结合能位于 834.3 eV 和 838.5 eV 的峰属于 La 3d_{5/2}, 结合能位于 851.1 eV 和 855.3 eV 的峰属于 La 3d_{3/2}, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催

化剂的 La 3d 轨道的自旋轨道分裂能基本上都为 16.8 eV, 这些值和纯的 La_2O_3 对应的值一致, 表明所有催化剂中 La 的价态为+3 价。

图 2(b)所示的是 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)催化剂的 Cu 2p_{3/2} XPS 图谱。通过分峰处理, Cu 2p_{3/2} 的峰可以分为 4 个峰, 大致位于 933.0 eV、934.6 eV、941.3 eV 以及 943.6 eV 附近, 其中位于 933.0 eV 附近的峰属于 Cu^{2+} , 结合能位于 940~948 eV 之间的两个峰为 Cu^{2+} 的卫星峰[16] [17]。上述现象表明, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂中存在 Cu^{2+} , 这和前面 XRD 的结果大致上一致。

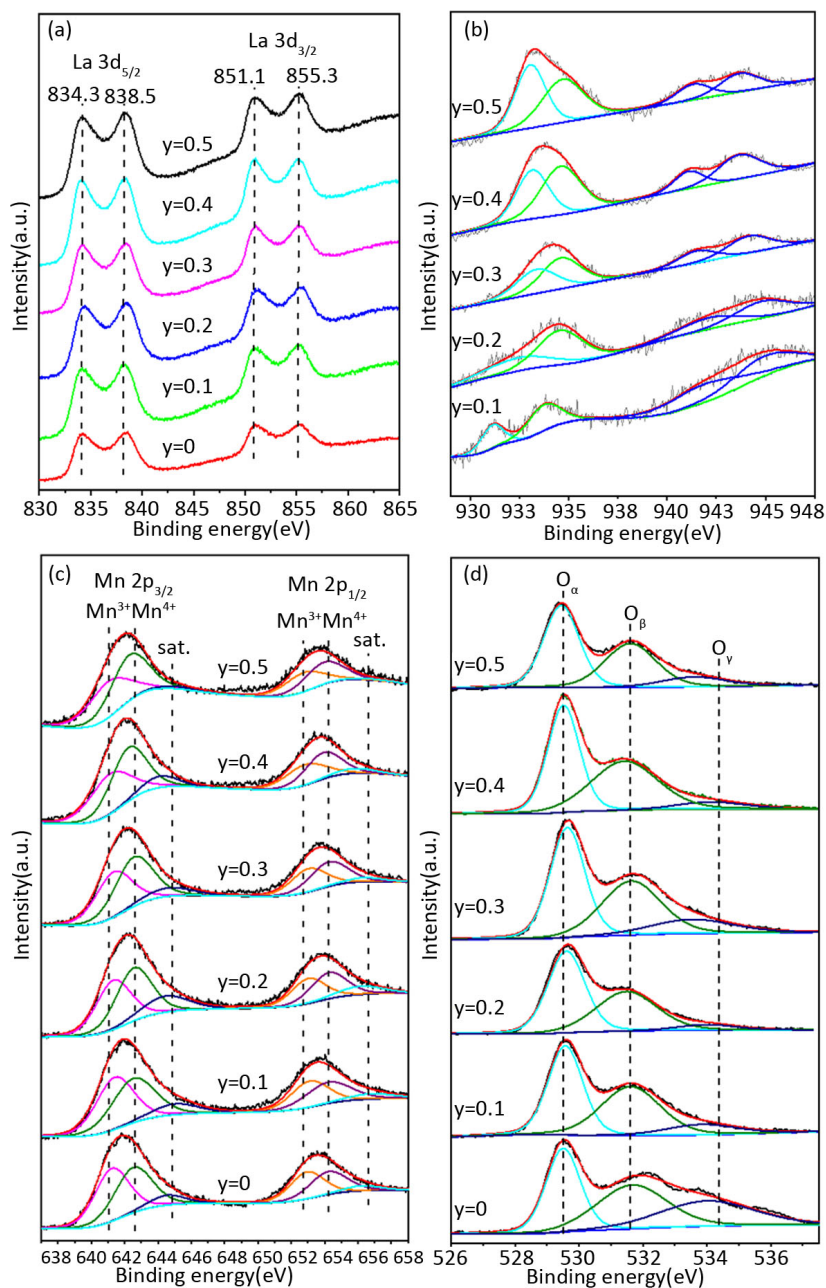


Figure 2. XPS spectra of $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$): (a) La 3d; (b) Cu 2p_{3/2}; (c) Mn 2p; (d) O 1s

图 2. $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)催化剂的 XPS 图谱: (a) La 3d; (b) Cu 2p_{3/2}; (c) Mn 2p; (d) O 1s

图 2(c)所示的是 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的 Mn 2p XPS 图谱。和前面第三章一样, 这里主要讨论结合能位于 642.1 eV 的 Mn 2p_{3/2} 峰。经过分峰处理, Mn 2p_{3/2} 峰可以分为三个峰, 其中结合能位于 641.0 eV 的峰属于 Mn^{3+} , 结合能位于 642.2 eV 的峰属于 Mn^{4+} , 结合能位于 644.9 eV 的峰为 Mn^{3+} 的卫星峰, 上述现象说明在 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂中, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 是共同存在的。由图 2(b) 可以知道, 在 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂中存在 Cu^{2+} , 并且随着 Cu 掺杂量的增加, Cu^{2+} 的浓度也增加, 为了保持电荷平衡, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的值随着 Cu 掺杂量的增加而变大。

图 2(d)所示的是 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的 O 1s XPS 图谱。O 1s 的 XPS 图谱可以分为三个峰, 其中, 结合能位于 529.3 eV 的峰代表晶格氧 $\text{O}_a(\text{O}^{2-})$, 结合能位于 531.9 eV 的峰代表表面吸附氧 $\text{O}_\beta(\text{O}^-, \text{O}^{2-} \text{ 或 } \text{O}_2^-)$, 结合能位于 534.1 eV 的峰代表表面含氧官能团如羟基或碳酸盐 O_γ 。

3.4. H_2 -TPR 结果分析

$\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的 H_2 -TPR 图谱如图 3 所示。可以发现, LaMnO_3 催化剂在掺杂 Cu 之后, 催化剂的 H_2 -TPR 图谱发生了明显且有规律性的变化。 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱主要可以分为 2 个温度段: 低温段 a ($200^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$) 和高温段 b ($T > 740^\circ\text{C}$)。

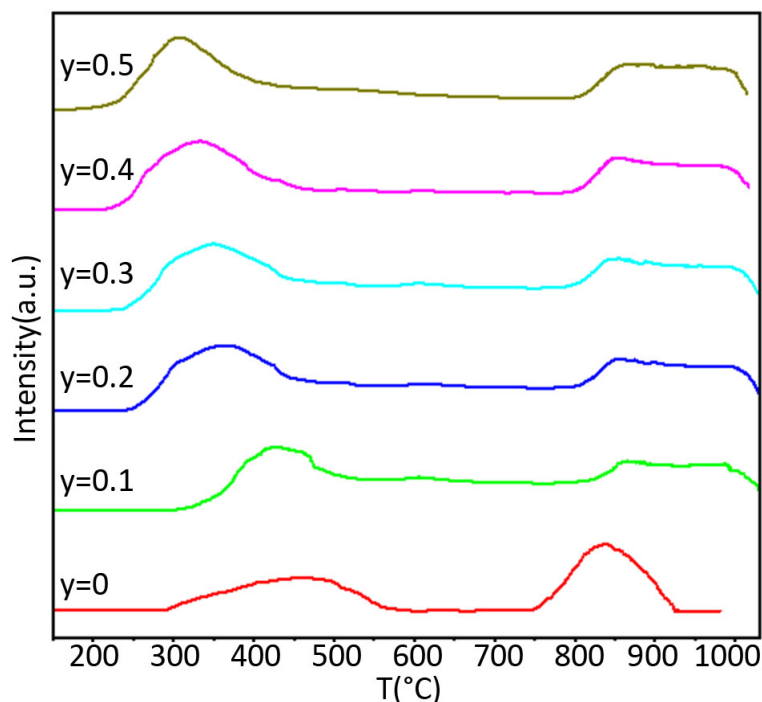


Figure 3. H_2 -TPR spectra of $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

图 3. $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

未掺杂 Cu 的钙钛矿催化剂 LaMnO_3 ($y = 0$) 在低温段出现还原峰主要是由催化剂表面微量的吸附氧物种还原和催化剂中的 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} 造成的。对于掺杂 Cu 的钙钛矿催化剂 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), 在低温段出现还原峰主要是由 Cu^{2+} 还原成 Cu 和 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} 造成的[18] [19]。由图 3 可以发现, 随着 Cu 掺杂量的增加, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ 催化剂的起始还原温度明显逐渐降低, 并且还原峰的温度也明显逐渐降低。

3.5. 催化燃烧苯乙烯的性能分析

T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 来评价 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的活性, 结果

如表 2 所示。

由表 2 可以看到, LaMnO_3 催化剂在掺杂 Cu 之后, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的性能明显提高, T_{50} 和 T_{90} 得值明显减小, 表明在 LaMnO_3 催化剂中掺杂 Cu 能提高催化剂的催化燃烧苯乙烯的性能。随着 Cu 掺杂量的增加, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂燃烧苯乙烯的性能先增大后减小, 其中 $\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ($y = 0.4$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的效率最高, T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别为 290°C 和 308°C 。

比表面积、B 位阳离子的低温氧化还原性能、表面吸附氧等是影响催化剂催化燃烧性能的几个主要原因之一。本文中, LaMnO_3 催化剂在掺杂 Cu 之后, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的性能明显提高, 其中 $\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ($y = 0.4$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的效率最高。其原因可能是, 首先, 由前面的 XRD 结果可知, 掺杂 Cu 之后钙钛矿催化剂 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的晶格结构比较完整, 并且在催化剂中形成了微量的 CuO, 晶体结构完整的 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂和表面微量的 CuO 发生协同作用, 增强了催化剂的催化燃烧性能。其次由于本文中的催化燃烧是在较低温度下进行的, 催化剂的低温氧化还原性能对催化剂催化燃烧苯乙烯性能的影响比较大。由前面 H_2 -TPR 表征的结果可知, 在 LaMnO_3 钙钛矿催化剂中掺杂 Cu 能显著提高催化剂的低温氧化还原性能, 并且当 $y = 0.4$ 的时候, 催化剂的低温氧化还原性能最好。

Table 2. The catalytic performance of $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) for styrene oxidation

表 2. $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的性能测试结果

催化剂	对苯乙烯的催化燃烧性能		
	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
空白实验	295	-	-
LaMnO_3	267	328	358
$\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	264	303	321
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	262	300	319
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	260	296	317
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	250	290	308
$\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	255	292	310

4. 本章小结

本文采用溶胶凝胶法制备了改性钙钛矿催化剂 $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), 考察了其对于苯乙烯的催化燃烧的性能, 并结合 XRD、BET、XPS 和 H_2 -TPR 表征手段研究了在 Mn^{3+} 位掺杂不同量的 Cu 对钙钛矿型催化剂 LaMnO_3 的物理化学性质的影响。XRD 的结果表明, 在 LaMnO_3 催化剂中掺杂 Cu 会改变催化剂的晶体结构。BET 和 ESEM 的结果表明, 在 LaMnO_3 催化剂中掺杂 Cu 会使催化剂的比表面积减小。XPS 的结果表明, Mn 原子的价态发生转变。 H_2 -TPR 的结果表明在 LaMnO_3 钙钛矿催化剂中掺杂 Cu 能显著提高催化剂的低温氧化还原性能, 当 $y = 0.4$ 的时候, 催化剂的低温氧化还原性能最好。催化燃烧苯乙烯的结果表明, 在 LaMnO_3 催化剂中掺杂 Cu 能提高催化剂的催化燃烧苯乙烯的性能, 其中 $\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ($y = 0.4$) 催化剂催化燃烧苯乙烯的效率最高, T_{50} 和 T_{90} 分别为 290°C 和 308°C 。

参考文献

- [1] Tarjomannejad, A., Farzi, A., Niaei, A. and Salari, D. (2016) An Experimental and Kinetic Study of Toluene Oxidation

- over $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_3$ (A=Sr, Ce and B=Cu, Fe) Nano-Perovskite Catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**, 2628-2637. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0108-4>
- [2] 牛茜, 李兵, 徐校良, 等. 催化燃烧法处理挥发性有机化合物研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(11): 19-23.
- [3] Pan, H.Y., Xu, M.Y., Li, Z., Huang, S. and He, C. (2009) Catalytic Combustion of Styrene over Copper Based Catalyst: Inhibitory Effect of Water Vapor. *Chemosphere*, **76**, 721-726. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.019>
- [4] Ding, Y., Wang, S., Zhang, L., et al. (2017) A Facile Method to Promote LaMnO_3 Perovskite Catalyst for Combustion of Methane. *Catalysis Communications*, **97**, 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.022>
- [5] Rezsescu, N., Rezsescu, E., Popa, P.D., Doroftei, C. and Ignat, M. (2016) Partial Substitution of Manganese with Cerium in SrMnO_3 Nano-Perovskite Catalyst. Effect of the Modification on the Catalytic Combustion of Dilute Acetone. *Materials Chemistry and Physics*, **182**, 332-337. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.040>
- [6] Organisation, W.H. (1989) The Definition Relates to Indoor Air Quality.
- [7] Wei, W., Wang, S., Chatani, S., et al. (2008) Emission and Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds from Anthropogenic Sources in China. *Atmospheric Environment*, **42**, 4976-4988. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.044>
- [8] Zheng, J., Zheng, Z., Yu, Y. and Zhong, L. (2010) Temporal, Spatial Characteristics and Uncertainty of Biogenic VOC Emissions in the Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*, **44**, 1960-1969. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.001>
- [9] Pan, H., Li, Z., Xia, Q., Xi, H. and He, C. (2009) Catalytic Activity of Copper Based Catalysts Pretreated with H_2 Reduction for Catalytic Combustion of Styrene. *Catalysis Communications*, **10**, 1166-1169. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.12.062>
- [10] Chung, J.K., Yuan, W., Liu, G. and Zheng, J. (2006) Investigation of Bioactivation and Toxicity of Styrene in CYP_{2E1} Transgenic Cells. *Toxicology*, **226**, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.06.001>
- [11] Pan, H.Y., He, Z.Y., Lin, Q., Liu, F. and Li, Z. (2016) The Effect of Copper Valence on Catalytic Combustion of Styrene over the Copper Based Catalysts in the Absence and Presence of Water Vapor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **24**, 468-474. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.020>
- [12] 张宏. 苯乙烯废气治理技术应用实例比较[J]. 环境工程, 2014, 32(S1): 576-577.
- [13] Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A. (2005) Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations. *Carbon*, **43**, 1758-1767. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.023>
- [14] 吴国平, 王伟州. 挥发性有机物(VOCs)污染空气的防治技术分析[J]. 环境与发展, 2018, 30(3): 46-48.
- [15] 梁晶, 王世朋, 柯冬冬. VOCs 危害及其处理技术[J]. 科技创新与应用, 2018(27): 148-152.
- [16] 郑顺兴. 涂装车间废气的治理[J]. 涂料工业, 2006(10): 32-35.
- [17] Arulneyam, D. and Swaminathan, T. (2004) Biodegradation of Mixture of VOCs in a Biofilter. *Journal of Environmental Sciences-China*, **16**, 30-33.
- [18] 李柏志. 挥发性有机物治理技术研究进展[J]. 江西化工, 2018(3): 16-18.
- [19] 余平. 挥发性有机化合物(VOCs)控制措施探讨[J]. 广东化工, 2018, 45(16): 168-170.