

文章编号: 1000-4734(2020)03-0330-09

钙类质同像置换对钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 热催化氧化甲苯性能的制约机制

陈汉林, 梁晓亮, 刘鹏*

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
2. 广东省矿物物理与材料开发研究重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 挥发性有机物 (VOCs) 是大气光化学臭氧 (O_3) 和细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 的重要前驱体, 其有效减排是治理大气污染的重要环节。钙钛矿型复合氧化物具有催化氧化活性好、化学组成可控、热稳定性高等优点, 在热催化氧化 VOCs 中具有较好的前景。本研究采用溶胶-凝胶法合成不同钙置换量的钙钛矿型钴酸镧 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$), 并以甲苯作为目标 VOC, 考查钙置换对钴酸镧 (LaCoO_3) 热催化氧化甲苯性能的制约机制, 结果表明, 钙置换没有明显改变钴酸镧的晶体结构, 但显著增强其热催化氧化活性。钙置换使钴酸镧颗粒尺寸减小, 比表面积和堆积孔容增加, 有利于减少气体扩散阻力。以甲苯降解率为 50% 所对应的温度 (T_{50}), 以及反应温度为 200 °C 时的比表面积归一化 CO_2 生成速率作为评价指标, 系列样品的催化活性强弱为: LaCoO_3 (260 °C, $0.094 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) < $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ (232 °C, $0.114 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) < $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ (225 °C, $0.118 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) < $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (212 °C, $0.135 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)。随钙置换量增加, 钴酸镧的单位比表面积催化活性呈现先增强后轻微减弱的趋势。系列样品的阳离子空位吸附氧密度未发生明显改变, 但晶格氧释放速率显著提高, 有利于催化氧化甲苯为 CO_2 和 H_2O 。随着钙置换量增加, 晶格氧活性呈先增加后减少的趋势, 从而导致催化活性也表现出类似的变化。

关键词: 钙钛矿; 钙置换钴酸镧; 甲苯; 热催化氧化

中图分类号: X51; P579; TB321

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.122

第一作者: 陈汉林, 男, 1988 年生, 博士研究生, 研究方向为环境矿物材料. E-mail: chenhanlin@gig.ac.cn

The mechanism of constraint on the property of thermal catalytic oxidation of toluene by calcium isomorphous substituted perovskite-type LaCoO_3

CHEN Han-lin, LIANG Xiao-liang, LIU Peng*

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As volatile organic compounds (VOCs) are important precursors of photochemical ozone (O_3) and fine particulate matters ($\text{PM}_{2.5}$), their abatement is an important step in the air pollution control process. Perovskite-type composite oxides have a relatively good application prospective in the thermal catalytic oxidation of VOCs, due to their advantages of good catalytic oxidation activity, controllable chemical composition, and high thermal stability. In this study, a series of different Ca-substituted LaCoO_3 products ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, $x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.3) were synthesized by using the sol-gel method to investigate the mechanism of constraint on the property of thermal catalytic oxidation of toluene by various Ca-substituted LaCoO_3 products. The results show that the Ca-substitution has not resulted in the obvious change of the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, but has resulted in the significant enhancement of the thermal catalytic activity of

收稿日期: 2019-08-31

基金项目: 广州市珠江科技新星项目 (编号: 201806010069); 广东省协同创新与平台环境建设 (编号: 2017A050501048)

* 通讯作者, E-mail: liupeng@gig.ac.cn

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. In addition, the Ca-substitution has resulted in the decrease of grain sizes but the increases of specific surface areas and pore capacities of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. These are beneficial to reduce the gas diffusion resistance. Putting the corresponding temperature (T50) for the 50% toluene degradation and the CO_2 generation rate normalized by using specific surface area of sample series at reaction temperature of 200 °C as the evaluation indicators, the increasing intensities of catalytic activities of the series samples are in following order: LaCoO_3 (260 °C, $0.094 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) < $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ (232 °C, $0.114 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) < $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ (225 °C, $0.118 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) < $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (212 °C, $0.135 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). With the increase of amount of the Ca-substitution, the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ per unit specific surface area initially increased and then slightly decreased. The density of cationic vacancy absorption oxygen of the series samples did not change obviously, but the release rate of lattice oxygen increased significantly. This is favorable for the catalytic oxidation of toluene to CO_2 and H_2O . With the increase of amount of Ca-substitution, The activity of lattice oxygen enhanced firstly and then decreased, leading to a similar variation trend in catalytic activity among $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

Keywords: Perovskite-type oxides; Ca-substituted LaCoO_3 ; toluene; thermal catalytic oxidation

挥发性有机物 (VOCs) 不仅是光化学臭氧 (O_3) 的前驱物, 也是 $\text{PM}_{2.5}$ 组成二次有机气溶胶的重要前驱物, 而 O_3 与 $\text{PM}_{2.5}$ 是目前最突出的空气质量问题^[1]. 因此, VOCs 的减排工作十分重要. 常见的 VOCs 治理方法包括吸附法、焚烧法、热或光催化氧化法和生物法等^[2-3]. 其中, 热催化氧化技术具有处理量大、去除效率高、成本低和无二次污染等优点, 被认为是处理中高浓度 VOCs 的有效手段^[1,4]. 常见的催化剂主要包括贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂. 虽然贵金属 (如 Au、Pt 和 Pd 等) 的活性高, 但由于价格昂贵, 易烧结和流失^[5], 其实际应用存在局限性. 过渡金属氧化物 (如 MnO_x 、 CoO_x 和 FeO_x 等) 具有热稳定性好, 可调控性强, 价格低廉等优势, 在 VOCs 热催化氧化技术中备受关注.

研究表明, 多种过渡金属元素形成的复合氧化物往往比简单混合的金属氧化物具有更强的催化活性^[6]. 钙钛矿型复合氧化物具有化学组成可控、热稳定性高等优点, 是理想的 VOCs 热氧化催化剂. 钙钛矿型氧化物的结构式为 ABO_3 , 其中, A 位离子通常为半径较大的稀土、碱金属或者碱土金属离子, B 位离子为半径较小的过渡金属离子^[4]. 含变价过渡金属离子的钙钛矿型氧化物可表现独特的氧化还原特性, 与 VOCs 反应后可通过 O_2 重新氧化^[7]. 钙钛矿结构还具有较高的热稳定性, 如钴酸镧 (LaCoO_3) 可在 1000 °C 稳定存在^[4]. 在众多的钙钛矿型氧化物中, 镧系钙钛矿 LaMO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ 和 Ni 等) 对 VOCs 具有较高的热催化氧化活性^[4], 其中, LaCoO_3 的催化活性最高^[8], 但仍低于贵金属的催化活性.

近年来, 相关研究发现类质同像置换是增强钙钛矿型氧化物催化活性的有效手段, 常见的置换金属包括 Ag, Pd, Pt, Sr 和 Ce 等^[4,9-10], 但离子半径较大的 Ag 和 Pd, 在还原气氛或高温处理下会在钙钛矿型氧化物表面形成单质或氧化物^[9-10]. 同时, 价格昂贵也限制了这些金属的广泛应用. Ca 盐来源广泛, 价格低廉, 而且 Ca^{2+} 离子半径与 La^{3+} 较为接近^[11-12], 是一种适合的置换元素. 此外, 尽管已有研究采用不同的金属元素调控镧系钙钛矿型氧化物的催化活性, 但其调控机制仍未明确. Zhang 等^[13] 发现 Ce 和 Mg 的置换增强了 LaMnO_3 对氯化烯的催化氧化活性, 主要归因于置换作用提高表面活性氧浓度以及增加 Mn 的平均氧化态, 而 Sr 置换升高了 Mn 的还原温度, 抑制了 LaMnO_3 的催化活性. Yoon 等^[14] 指出, Ag 置换增加了氧空位, 提高 LaMnO_3 的热催化氧化活性, 但是 Megarajan 等^[15] 认为, Ag 置换抑制 Mn 的还原, 从而减弱了 PrMnO_3 的催化活性.

本研究采用溶胶-凝胶法合成不同钙置换量的钙钛矿型钴酸镧 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$), 并以甲苯作为目标 VOC, 进行催化氧化活性评价. 在此基础上, 通过分析 Ca 置换对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 比表面积、堆积孔体积、颗粒大小等物理性质的影响, 以及探讨吸附氧含量与密度、晶格氧释放速率与活性等化学性质的变化, 阐明 Ca 置换对 LaCoO_3 热催化氧化甲苯性能的制约机制. 所获认识将有助于高效钙钛矿型催化剂的研发及其在热催化氧化 VOCs 中的应用.

1 实验与方法

1.1 钙置换钙钛矿型钴酸镧的制备

采用溶胶-凝胶法制备不同 Ca 置换量的钙钛矿型钴酸镧样品。以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 柠檬酸 (CA) 为络合剂, $n(\text{La}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{Co}^{3+}):n(\text{CA})$ 为 $1-x:x:1:2$, 把上述试剂溶于乙醇-水混合溶液 ($V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{Ethanol}) = 2:1$), 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌直至溶剂挥发, 制得凝胶状物质。然后在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥得到干凝胶。将研细的干凝胶粉末置于马弗炉, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧 5 h, 所得样品标记为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ 和 0.3)。

1.2 催化剂表征

粉末 X 射线衍射分析 (PXRD) 在 Bruker D8 advance 衍射仪上测定, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $4\text{ }^\circ/\text{min}$, Cu K_α 靶, 管电压为 40 kV , 管电流为 40 mA 。X 射线光电子能谱 (XPS) 在 Thermo Fisher 光电子能谱仪上测定, X 射线源为 Al-K_α (10 mA , 14 kV)。催化剂的 N_2 吸脱附曲线通过比表面积与孔径分析仪 (Micromeritics ASAP 2020) 测定。测试前, 先将样品置于仪器脱气端 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 真空脱气 12 h, 在液氮环境下 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$), 完成 N_2 等温吸附/脱附测试。La, Co 和 Ca 含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES, Agilent 700) 测定。SEM 图谱通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, ZEISS Supra 55) 拍摄, 加速电压 15 kV 。 H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 和 O_2 程序升温脱附 ($\text{O}_2\text{-TPD}$) 在化学吸附仪 (PCA-1200, 北京彼奥德电子技术有限公司) 上完成。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 100 mg 样品在 He 中吹扫 30 min, 冷却至室温后, 通入 $10\text{ vol}\%$ H_2/Ar 直至基线平稳, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率程序升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 得到 H_2 消耗量随温度的变化曲线。 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 的测试步骤与 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 类似。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 100 mg 样品在 He 中吹扫 30 min, 通入 O_2 , 吸附 30 min, 在 O_2 中降至室温, 切换至 He, 待基线平稳后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 得到 O_2 脱附量随温度的变化曲线。上述气体的流速均为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3 甲苯催化氧化实验

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 热催化氧化甲苯实验在石英固定床微型反应器中完成 (图 1)。以适宜流速的 N_2 通过甲苯溶液, 产生稳定的甲苯/ N_2 混合气, 利用 N_2 将混合气中的 O_2 浓度稀释至 20% (模拟空气组分), 甲苯稀释至 1000×10^{-6} 。将甲苯/空气混合气通入催化剂床层, 催化剂质量为 100 mg , 反应温度为 $100 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应产物 CO_2 通过非色散红外 CO_2 分析仪 (北京华云 GXH-3010E) 测定。 CO_2 生成率通过公式 (1) 计算

$$\text{CO}_2 \text{ 生成率} = c(\text{CO}_2)/c^*(\text{CO}_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中, $c(\text{CO}_2)$ 为不同反应温度下 CO_2 的浓度, $c^*(\text{CO}_2)$ 为甲苯完全氧化为 CO_2 的理论浓度。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 化学组成

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的化学组成如表 1 所示。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 体相的 $n(\text{La})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ 、 $n(\text{Ca})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ 和 $n(\text{Co})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ 与合成设计时的摩尔比值接近。图 2 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系列样品的 XPS 图谱, 在结

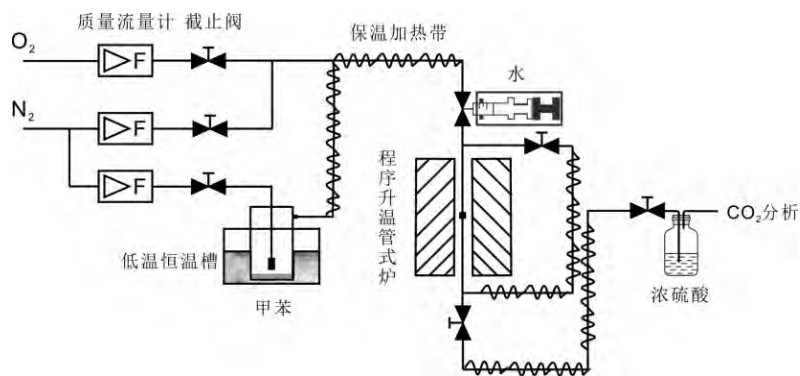


图 1 热催化氧化甲苯性能评价装置图

Fig. 1. The schematic setup for the thermal catalytic oxidation of toluene.

合能为 347.3、529.1、780.4 和 834.4 eV 处的峰分别归属于 Ca 2p、O 1s、Co 2p 和 La 3d, 不存在除污染碳以外的其他元素, 这说明在制备过程中, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 未受杂质污染。随着 Ca 置换量增加, Ca 2p 信号逐渐增强, 说明 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 表面的 Ca 含量增多。表面 $n(\text{Ca})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ 的比值要高于 ICP-AES 测定的体相平均值 (表 1), 表明 Ca 在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 表面轻微富集。Christ 等在 $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_3$ 中也发现了 Ca 在表面富集的现象^[16]。这可能归因于在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 前驱体焙烧过程中, Ca^{2+} 向外扩散比 La^{3+} 和 Co^{3+} 更快。图 3b 为 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 表面 Ca 元素的分布, 很好地对应于图 3a 的 SEM 形貌图, 表明 Ca 元素很好地分布于 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 结构中。

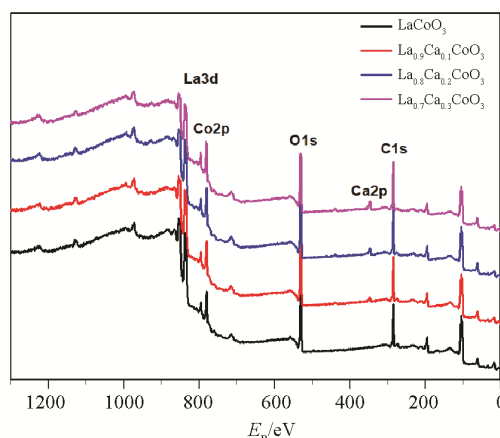


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 XPS 全谱图
Fig. 2. The XPS spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的化学组成和表面元素分布

Table 1. The chemical compositions and surface element distributions of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples

样品	$n(\text{La})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ ^①	$n(\text{Co})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ ^②	$n(\text{Ca})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ ^③	$n(\text{Ca})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ ^④	$n(\text{Ca})/n(\text{La}+\text{Ca}+\text{Co})$ ^⑤
LaCoO_3	0.49	0.51	0	0	0
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$	0.45	0.50	0.05	0.10	0.05
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$	0.39	0.50	0.11	0.17	0.10
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$	0.33	0.49	0.18	0.20	0.15

注: ①②③为 ICP-MS 测定的元素摩尔比; ④为 XPS 测定的表面元素摩尔比; ⑤为理论的摩尔比。

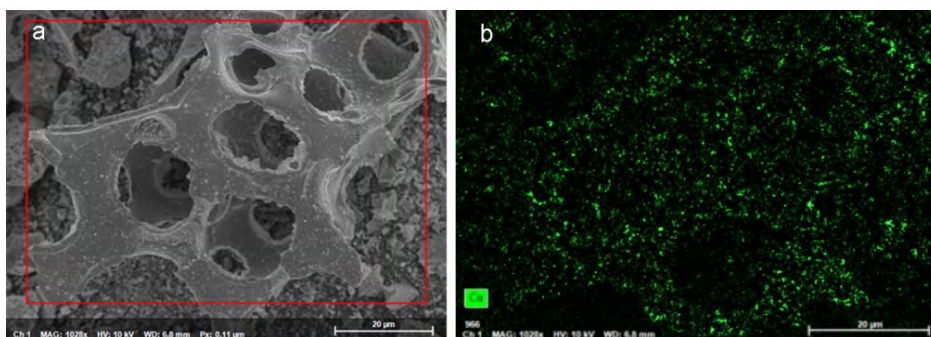


图 3 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的 SEM 图 (a) 及 Ca 元素面扫描图 (b)
Fig. 3. SEM image (a) and Ca mapping image (b) for $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$.

2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的晶体结构特征

图 4 中的 LaCoO_3 在 23.3° 、 33.0° 、 33.3° 、 47.5° 和 59.0° 的衍射峰分别对应钙钛矿型 LaCoO_3 (JCPDS: 25-1060) 的 (012)、(110)、(104)、(024) 和 (214) 晶面, 同时未出现 La_2O_3 、 CoO_x 和 CaO 等其他氧化物的衍射峰。随着 Ca 置换量的增加, 上述衍射峰逐渐向高角度偏移, 如 (024) 晶面由 47.5° 偏移至 47.6° 。经过精修计算后, 发现晶胞参数 a 从 0.5443 nm 逐渐减小为 0.5405 nm (表 2)。在钙钛矿结构中, Ca^{2+} 的离子半径 (0.118 nm) 远大于 Co^{3+} (0.063 nm), 倾向于取代 A 位的 La^{3+} 。由于 Ca^{2+} 的离子半径 (0.118 nm) 小于 La^{3+} (0.122 nm)^[11], 同时

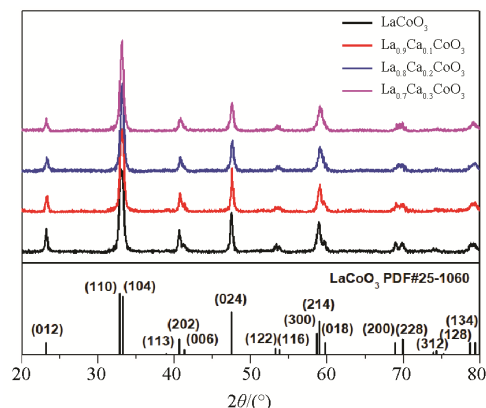


图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 XRD 图
Fig. 4. XRD patterns for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

Ca^{2+} 对 La^{3+} 的不等价替换, 导致 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 形成晶格畸变, 生成晶格缺陷, 发生晶格收缩, 使晶胞参数变小。经谢乐公式计算, 随 Ca 置换量提高, 晶粒尺寸减小 (表 2)。随 Ca 置换量增加, 比表面积呈先增大后减小的趋势, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 比表面积轻微减小。

表 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的晶体结构和宏观物性参数

Table 2. Crystal structure and macroscopic physical parameters of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples

样品	晶胞参数 a/nm	晶粒尺寸/ nm	比表面积/ (m^2/g)	总孔体积/ (cm^3/g)	平均孔径/ nm
LaCoO_3	0.5443	24.5	7.2	0.024	15.8
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$	0.5422	20.9	13.7	0.080	24.8
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$	0.5417	18.2	19.1	0.087	18.7
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$	0.5405	16.2	17.8	0.077	18.1

2.3 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的形貌与孔结构特征

图 5 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 SEM 形貌图, 系列样品均呈球状颗粒组成的不规则片状, 球状颗粒可能为单个晶粒或其聚集体组成。 LaCoO_3 的表面最粗糙 (图 5a), 这是因为球状颗粒的粒径较大。随着 Ca 置换量增加, 球状颗粒粒径减小, 使片的表面更加光滑细腻。此外, Ca 置换使得片之间形成更多的堆积介孔和大孔。在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 中, 许多小碎片堵塞在堆积孔中, 导致了比表面积轻微下降。

图 6 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 N_2 吸附-脱附曲线图, 系列样品呈现 IV 类吸附等温线, H3 型回滞环。低压区的 N_2 吸附量少, 说明 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的比表面积小, 微孔体积小。回滞环起点的比压高 (> 0.7), 说明 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 由较大的介孔和大孔组成。经 Ca 置换后, 样品的总孔体积由 $0.024 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.077 \sim 0.087 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从 SEM 结果可知, Ca 置换使得片之间形成更多堆积大孔和介孔, 从而使总孔体积增加。

2.4 甲苯催化氧化性能

图 7 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 热催化氧化甲苯生成 CO_2 曲线。不存在催化剂时, CO_2 的产率为 0, 说明甲苯在 400°C 以下不能自发受热氧化为 CO_2 。当加入 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 催化剂时, 甲苯的氧化显著加快。 CO_2 生成率为 10%、50% 和 90% 时对应的温度分别为标记为 T10、T50 和 T90。 LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 的 T50 依次为 260 、 232 、 212 和 225°C , 表明 Ca 置换显著增强热催化氧化甲苯活性。在 200°C 时, 随 Ca 置换量增加, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系列样品的比表面积归一化 CO_2 生成速率为 0.094 、 0.114 、 0.135 和 $0.118 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (表 3), 热催化活性也呈现先增强后减弱的趋势。

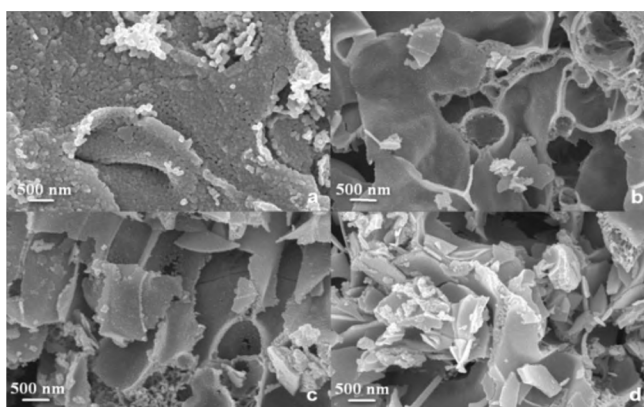


图 5 LaCoO_3 (a)、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ (b)、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (c) 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ (d) 的 SEM 图

Fig. 5. SEM images for LaCoO_3 (a), $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ (b), $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (c), and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ (d) samples.

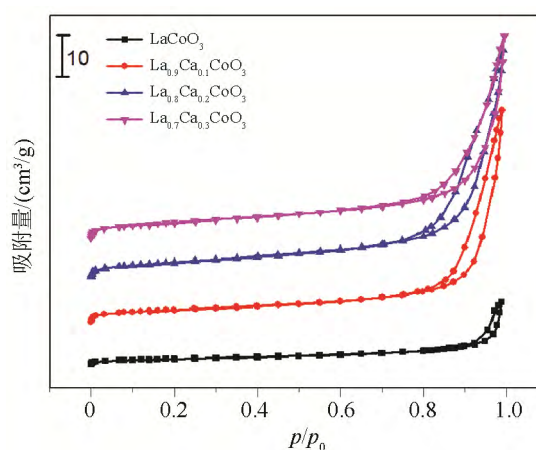


图 6 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 N_2 吸附-脱附曲线图
Fig. 6. The N_2 adsorption-desorption curves for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

表 4 总结了其他文献报道的含钴氧化物催化剂热催化氧化甲苯的活性数据。在相似的反应条件下, 本研究制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 催化性能优于尖晶石型钴氧化物 (Co_3O_4 [17-19]、掺杂型 Co_3O_4 [20, 21] 和负载型 Co_3O_4 [21-23]) 和钙钛矿型钴氧化物 (LaCoO_3 [17, 24]、掺杂型 LaCoO_3 [10, 25] 和负载型 LaCoO_3 [27]), $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的催化活性略低于贵金属 Au 修饰的三维有序大孔 LaCoO_3 (6.20Au/3DOM LaCoO_3) [26]。

工业 VOCs 通常含有水蒸气, 水蒸气可与 VOCs 发生竞争性吸附, 占据催化剂表面的活性位点, 导致催化剂活性降低。本研究考察了反应温度为 250 °C 时, 水蒸气对 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 热催化氧化甲苯活性的影响 (图 8)。在未通入水蒸气的前 4 h 内, CO_2 的产率维持 100%。在第 4~8 h, 通入 5000×10^{-6} 水蒸气, CO_2 的产率仍然维持 100%, 说明在该反应条件下, 甲苯的催化氧化不受水蒸气的干扰, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 具有优良的抗水性能。

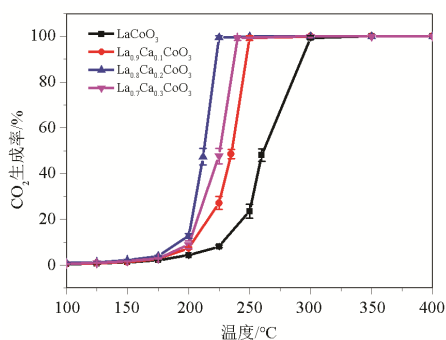


图 7 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 热催化氧化甲苯生成 CO_2 曲线

Fig. 7. The CO_2 generation curves of the thermal catalytic oxidation for toluene by $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

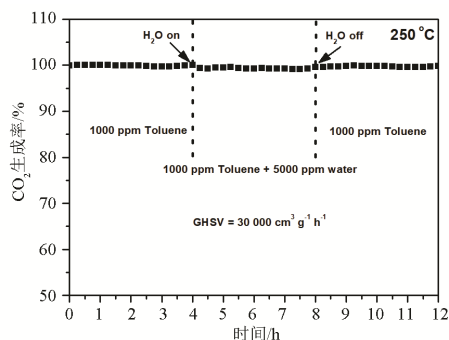


图 8 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 催化氧化甲苯的抗水性能

Fig. 8. The water-resistance performance of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ in the catalytic oxidation of toluene.

表 4 尖晶石型和钙钛矿型钴基催化剂热催化氧化甲苯活性汇总

Table 4. Summary of previous researches on the thermal catalytic oxidation of toluene by using the spinel-type and perovskite-type cobalt-based catalysts

催化剂	比表面积/(m^2/g)	浓度/ 10^6	空速/($\text{mL g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	T50/°C	T90/°C	文献
Spherical Co_3O_4	20.9	1000	20000	249	266	[17]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}^{①}$	83.1	1000	48000	240	248	[18]
3D- Co_3O_4	84.6	1000	48000	229	238	[19]
CoMn0.5	249	1200	60000	271	311	[20]
CoAlO	88.6	2000	60000	307	319	[21]
Au/ Co_3O_4	1.6	146	14690	200	300	[22]
Pd/ Co_3AlO	93	800	30000	220	230	[23]
Pt- CoAlO	81.1	2000	60000	282	289	[21]
Acid treated LaCoO_3	5.81	1000	60000	206	223	[24]
Spherical LaCoO_3	20.7	1000	20000	220	237	[17]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	21	1000	20000	220	239	[25]
6.20Au/3DOM LaCoO_3	26.8	1000	20000	193	214	[26]
$\text{La}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{CoO}_3$	7.5	1000	60000	225	251	[10]
$\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$	353	1000	20000	284	310	[27]
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$	11.2	1000	60000	212	220	本研究

注: ①三维立方堆积 Co_3O_4 微球 (3D cubes-stacked Co_3O_4 microspheres)。

2.5 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的晶格氧和吸附氧特征

在 VOCs 热催化氧化过程中, 表面氧是主要的活性位点。为了阐明 Ca 置换对 LaCoO_3 催化活性的制约机制, 研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系列样品的晶格氧和吸附氧特征。图 9 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 H_2 -TPR 图谱, 反映了 Co 被 H_2 还原的特征和相邻的晶格氧活性。 LaCoO_3 在 431 °C 和 631 °C 的还原峰分别归属于 Co^{3+} 依次还原为 Co^{2+} [26] 和 Co^0 [28]。随着 Ca 置换量增加, Co^{3+} 的还原峰逐渐向低温方向偏移, 并分裂为两个重叠的子峰, 而 Co^{2+} 的还原峰向高温方向偏移, 峰形锐化。 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 分别在 339、313 和 324 °C 处出现 Co^{3+} 的主还原峰, 远远低于 LaCoO_3 的 Co^{3+} 还原温度 (431 °C)。Ca 置换显著改变了 Co^{3+} 还原特征, 这可能因为 Ca^{2+} 置换 La^{3+} , 使得钙钛矿结构缺陷增多, 阴阳离子库仑力场受到干扰, O^{2-} 与 Co^{3+} 之间的相互作用减弱, 晶格能降低[29], Co^{3+} 容易被 H_2 还原。 Co^{3+} 的还原峰向低温方向偏移, 反映了相邻的晶格氧活性更强[12]。

图 10 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 O_2 -TPD 图谱, 反映了氧物种的脱附特征。 O_2 的脱附温度分为 3 个区间, 即 50~150、350~500 和 500~900 °C, 分别对应于物理吸附氧 ($\alpha\text{-O}$), 吸附氧 ($\beta\text{-O}$) 和晶格氧 ($\gamma\text{-O}$) 的脱附[13, 30]。吸附氧含量的高低顺序为: LaCoO_3 (92.4 $\mu\text{mol/g}$) < $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ (165.3 $\mu\text{mol/g}$) < $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ (251.6 $\mu\text{mol/g}$) < $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (217.6 $\mu\text{mol/g}$)。经比表面积标化后, LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 的吸附氧密度分别为 12.8、12.1、13.2 和 12.2 $\mu\text{mol m}^{-2}$, 说明 Ca 的置换并未显著改变钴酸镧的吸附氧密度。系列样品晶格氧释放量的高低顺序为: LaCoO_3 (134.0 $\mu\text{mol/g}$) < $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ (424.6 $\mu\text{mol/g}$) < $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ (582.7 $\mu\text{mol/g}$) < $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (640.7 $\mu\text{mol/g}$)。经比表面积标化后, LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 的晶格氧密度分别为 18.6、31.0、30.5 和 36.0 $\mu\text{mol m}^{-2}$, 表明 Ca 置换显著改变晶格氧密度, 这与 Onrubia 等的研究结果一致[31]。

2.6 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 热催化氧化甲苯反应机制

甲苯的热催化氧化过程受扩散和表面反应 2 个过程共同控制。在本研究使用的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系列催化剂中, Ca 的置换引起晶粒尺寸由 24.5 nm 减小至 16.2~20.9 nm, 比表面积由 7.2 m^2/g 增加至 13.7~19.1 m^2/g , 总孔体积由 0.024 cm^3/g 增加至 0.077~0.087 cm^3/g 。钙置换使系列钴酸镧样品的晶粒尺寸减小, 比表面积和堆积孔容增加, 使气体扩散阻力减小, 甲苯和氧气分子更加容易被催化剂表面吸附, 有利于提高总的催化反应速率。

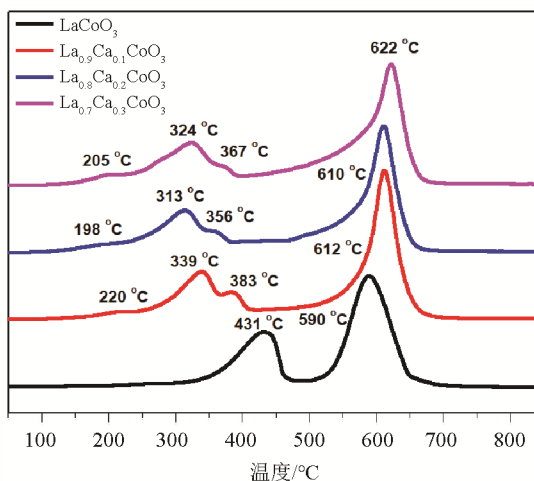


图 9 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 H_2 程序升温还原图

Fig. 9. The H_2 -TPR profiles for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

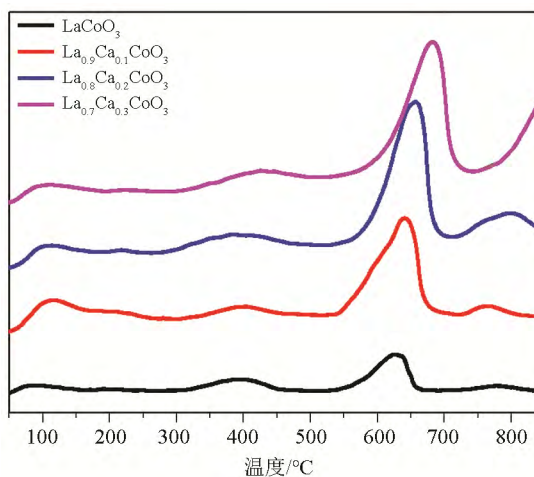


图 10 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 O_2 程序升温脱附图

Fig. 10. The O_2 -TPD profiles for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples.

在钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 中, 催化活性依赖 B 位变价 Co^{3+} , 而 A 位 La^{3+} 和 Ca^{2+} 本质上不直接参与反应, 故催化反应速率受表面 Co^{3+} 和氧物种的化学环境所控制^[12]。过渡金属氧化物热催化氧化甲苯被认为是一个氧化-还原过程, 遵循 Mars-van Krevelen 反应机理^[15], 即当甲苯吸附在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 表面时, 苯环大 π 键和甲基提供电子至 Co^{3+} , 将其还原为 Co^{2+} , 相邻的晶格氧将甲苯氧化为 CO_2 和 H_2O 。在钙钛矿结构中, 八面体共顶连接产生较大空隙, 有利于体相晶格氧传递至表面氧空位, 部分恢复表面晶格氧, 同时 Co^{2+} 也能将电子传递给吸附态 O_2 , 通过 $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2^- \leftrightarrow \text{O}_2^{2-} \leftrightarrow \text{O}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$ 的负电荷富集历程演变为吸附氧和表面晶格氧 (O^{2-})。

LaCoO_3 的 CO_2 生成速率由 $0.094 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 随着 Ca 置换量增加, 生成速率逐渐增加至 $0.135 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$), 然后减少至 $0.118 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$)。O₂-TPD 结果表明, LaCoO_3 的吸附氧密度为 $12.8 \mu\text{mol m}^{-2}$, 经 Ca 置换后, 吸附氧密度为 $12.1 \sim 13.2 \mu\text{mol m}^{-2}$, 说明 Ca 置换并未明显改变 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 吸附氧密度, 因此, Ca 置换引起的吸附氧密度变化, 并不是钴酸镧催化活性增强的元素。尽管 Ca 置换显著提高晶格氧密度, 由 $18.6 \mu\text{mol m}^{-2}$ (LaCoO_3) 增加至 $30.5 \sim 36.0 \mu\text{mol m}^{-2}$, 但是 Ca 置换钴酸镧的晶格氧密度相差不大, 表明晶格氧密度不是引起催化活性先增强后减弱的关键因素。H₂-TPR 结果表明, Ca 置换使 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 中 Co^{3+} 的还原峰向低温方向偏移, 反映了 Co^{3+} 相邻的晶格氧活性提高。 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 中 Co^{3+} 还原主峰温度分别为 339、313 和 324 °C, 晶格氧活性也呈现先增强后减弱的变化趋势, 推测晶格氧活性是制约钙置换钴酸镧催化活性的主要因素。

3 结论

本研究采用溶胶-凝胶法制备了一系列具有不同 Ca 置换量的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, 系列样品具有钙钛矿结构, 呈球状颗粒组成的不规则片状形貌, 并对甲苯具有较好的热催化氧化活性和抗水性。Ca 置换显著提高催化活性, 其中 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的活性最优, 其增强机制归因于: 一方面, Ca 置换增加了比表面积和孔容, 可为甲苯的吸附提供更多的位点; 另一方面, Ca 置换提高了晶格氧活性, 增强了甲苯的热催化氧化性能。

参考文献:

- [1] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review [J]. *Atmos Environ*, 2016, 140: 117-134.
- [2] Luengas A, Barona A, Hort C, et al. A review of indoor air treatment technologies [J]. *Rev Environ Sci Bio*, 2015, 14(3): 499-522.
- [3] Yang C T, Miao G, Pi Y H, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review [J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 1128-1153.
- [4] Royer S, Duprez D, Can F, et al. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(20): 10292-10368.
- [5] Barakat T, Rooke J C, Tidahy H L, et al. Noble-Metal-Based Catalysts Supported on Zeolites and Macro-Mesoporous Metal Oxide Supports for the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds [J]. *ChemSuschem*, 2011, 4(10): 1420-1430.
- [6] Liu P, Wei G L, Liang X L, et al. Synergetic effect of Cu and Mn oxides supported on palygorskite for the catalytic oxidation of formaldehyde: Dispersion, microstructure, and catalytic performance [J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 265-273.
- [7] Zhu J J, Li H L, Zhong L Y, et al. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis [J]. *Acs Catal*, 2014, 4(9): 2917-2940.
- [8] Musialik-Piotrowska A, Landmesser H. Noble metal-doped perovskites for the oxidation of organic air pollutants [J]. *Catal Today*, 2008, 137(2/3/4): 357-361.
- [9] Nishihata Y, Mizuki J, Akao T, et al. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control [J]. *Nature*, 2002, 418(6894): 164-167.
- [10] Chen H, Wei G, Liang X, et al. The distinct effects of substitution and deposition of Ag in perovskite LaCoO_3 on the thermally catalytic oxidation of toluene [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 489: 905-912.

- [11] Subasri R, Matusch D, Nafe H, et al. Synthesis and characterization of $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} or Ba^{2+} [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(1): 129-137.
- [12] Merino N A, Barbero B P, Grange P, et al. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane [J]. *J Catal*, 2005, 231(1): 232-244.
- [13] Zhang C H, Hua W C, Wang C, et al. The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO_3 catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 134: 310-315.
- [14] Yoon D Y, Lim E, Kim Y J, et al. NO oxidation activity of Ag-doped perovskite catalysts [J]. *J Catal*, 2014, 319:182-193.
- [15] Megarajan S K, Rayalu S, Nishibori M, et al. Effects of Surface and Bulk Silver on $\text{PrMnO}_{3+\delta}$ Perovskite for CO and Soot Oxidation: Experimental Evidence for the Chemical State of Silver [J]. *Acs Catal*, 2015, 5(1): 301-309.
- [16] Christ J M, Ngo C, Batson T, et al. Synthesis of high surface area $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{Al}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_{(3-\delta)}$ perovskite oxides for oxygen reduction electrocatalysis in alkaline media [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(21): 7744-7751.
- [17] Liu Y X, Dai H X, Deng J G, et al. Controlled Generation of Uniform Spherical LaMnO_3 , LaCoO_3 , Mn_2O_3 , and Co_3O_4 Nanoparticles and Their High Catalytic Performance for Carbon Monoxide and Toluene Oxidation [J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(15): 8665-8676.
- [18] Ren Q M, Mo S P, Peng R S, et al. Controllable synthesis of 3D hierarchical Co_3O_4 nanocatalysts with various morphologies for the catalytic oxidation of toluene [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(2): 498-509.
- [19] Ren Q M, Feng Z T, Mo S P, et al. 1D- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , 3D- Co_3O_4 for catalytic oxidation of toluene [J]. *Catal Today*, 2019, 332: 160-167.
- [20] Aguilera D A, Perez A, Molina R, et al. Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 104(1/2): 144-150.
- [21] Zhao S, Li K Z, Jiang S, et al. Pd-Co based spinel oxides derived from pd nanoparticles immobilized on layered double hydroxides for toluene combustion [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 236-248.
- [22] Wu H J, Wang L D, Shen Z Y, et al. Catalytic oxidation of toluene and p-xylene using gold supported on Co_3O_4 catalyst prepared by colloidal precipitation method [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2011, 351: 188-195.
- [23] Li P, He C, Cheng J, et al. Catalytic oxidation of toluene over Pd/ Co_3AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 101(3/4): 570-579.
- [24] Yang Q L, Wang D, Wang C Z, et al. Facile surface improvement method for LaCoO_3 for toluene oxidation [J]. *Catal Sci Technol*, 2018, 8(12): 3166-3173.
- [25] Deng J G, Dai H X, Jiang H Y, et al. Hydrothermal Fabrication and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) That Are Highly Active for the Removal of Toluene [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2618-2623.
- [26] Li X W, Dai H X, Deng J G, et al. Au/3DOM LaCoO_3 : High-performance catalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene [J]. *Chem Eng J*, 2013, 228: 965-975.
- [27] Deng J G, Zhang L, Dai H X, et al. In situ hydrothermally synthesized mesoporous $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ catalysts: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 352(1/2): 43-49.
- [28] Liang H, Hong Y X, Zhu C Q, et al. Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO_3 catalysts [J]. *Catal Today*, 2013, 201: 98-102.
- [29] Xu F, Huang Z W, Hu P P, et al. The promotion effect of isolated potassium atoms with hybridized orbitals in catalytic oxidation [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(48): 9888-9891.
- [30] Arandiyana H, Dai H X, Deng J G, et al. Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ Supported Ag Nanoparticles for the Combustion of Methane [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(27): 14913-14928.
- [31] Onrubia J A, Pereda-Ayo B, De-La-Torre U, et al. Key factors in Sr-doped LaBO_3 ($\text{B} = \text{Co}$ or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 213: 198-210.