

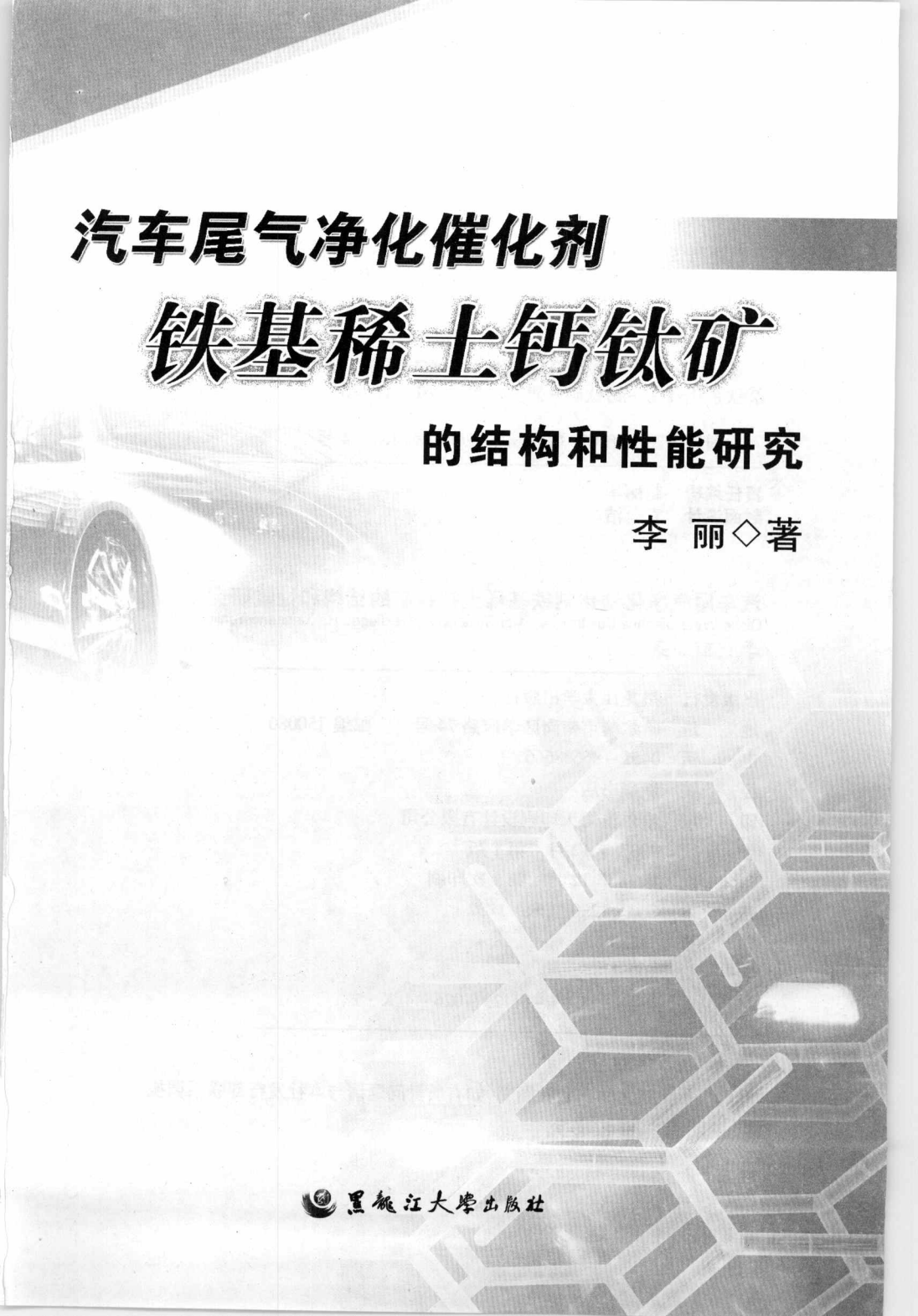
汽车尾气净化催化剂

铁基稀土钙钛矿

的结构和性能研究

李 丽◇著

 黑龙江大学出版社



汽车尾气净化催化剂

铁基稀土钙钛矿

的结构和性能研究

李丽◇著

 黑龙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

汽车尾气净化催化剂铁基稀土钙钛矿的结构和性能研究 / 李丽著. — 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2007. 12

(黑龙江大学学术文库)

ISBN 978 - 7 - 81129 - 026 - 4

I. 汽… II. 李… III. ①汽车排气 - 废气净化 - 研究
②铁系化合物 - 钙钛矿 - 研究 IV. X701 TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 187024 号

责任编辑 赵丽华

封面设计 袁洁

汽车尾气净化催化剂铁基稀土钙钛矿的结构和性能研究

Qiche Weiqi Jinghua Cuihuaji Tieji Xitu Gaitaikuang De Jiegou He Xingneng Yanjiu

李丽著

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号 邮编 150080

电 话 0451 - 86608666

经 销 新华书店

印 刷 哈尔滨海天印刷设计有限公司

版 次 2007 年 12 月 第 1 版

印 次 2007 年 12 月 第 1 次印刷

开 本 880 × 1230 毫米 1/32

印 张 4.125

字 数 102 千

书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 026 - 4/X · 1

定 价 16.00 元

凡购买黑龙江大学出版社图书, 如有质量问题请与本社发行部联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

汽车工业的发展在推动经济繁荣的同时也造成了严重的环境污染。1998年世界卫生组织列出的“世界十大污染严重城市”中我国占了7个,与国外相比,这些城市汽车保有量不大,但CO, HC, NO_x对大气污染的分担率却达到了发达国家水平。汽车排放的污染物在对人体产生极大危害的同时,也破坏了生态平衡。如何改善空气质量、控制机动车尾气的排放已成了亟待解决的环境问题。

近年来,随着全球气候变暖的加剧,世界各国更加关注温室气体的排放,因此开发非贵金属或贵金属用量少的汽车尾气净化催化剂成为研究热点。作者将自己的博士论文加工整理成书,较为详细地阐述了我国丰富的稀土资源、汽车尾气净化催化剂的生产实际,并对铁基钙钛矿型复合氧化物进行了改性研究。通过对钙钛矿化合物的A位、B位采用资源丰富的稀土元素进行双掺杂,并少量引入贵金属元素,所制备的催化剂产品,不仅大幅度降低了贵金属用量,而且实际催化效果已达到贵金属催化剂的水平,技术指标达到欧洲Ⅱ号使用标准,三效起燃温度低,催化活性高,净化效率为80%~90%。从催化剂的制备、载体涂层的改性、三效催化活性等方面深入系统地研究尾气排放净化催化剂,进一步阐明三效催化净化机理,对其理论和技术的发展都有新的贡献,具有一定的理论意义、社会意义和实用参考价值。

本书由黑龙江大学重点学科经费资助出版。在本书出版之际,我要感谢我的博士生导师姜安玺教授、付宏刚教授的指导与教诲。两位导师对学生平易近人和蔼可亲的作风,对工作一丝不苟而又乐观向上的精神,对科学博学多识而又谦虚谨慎的态度,都使我肃然起敬。

在本研究过程中还得到了黑龙江大学袁福龙教授、史克英教

授的指点和帮助,张新高级工程师、长春应用化学研究所杨向光教授的帮助和指导,在此表示诚挚的感谢。

感谢为本书的出版付出辛勤劳动的黑龙江大学出版社的所有同志。

由于作者水平有限,本书难免出现错误与不当之处,敬请各位同行专家和广大读者批评指正。

作 者

2007年10月

目 录

1	三效催化剂的研究概况	1
1.1	汽车尾气净化催化剂的现实意义	1
1.2	汽车尾气催化剂的研究概况	6
1.3	钙钛矿型复合氧化物的结构特性及催化机理	18
1.4	三效催化原理	25
2	催化剂的制备、活性评价及表征方法	27
2.1	催化剂的制备	27
2.2	催化剂的表征方法	28
2.3	催化剂三效催化活性评价	31
3	催化剂载体改性涂层的结构与性能研究	33
3.1	催化剂铝胶的制备	34
3.2	催化剂载体涂层的制备	34
3.3	铝胶的表征分析	35
3.4	载体的改性研究	45
4	铁基稀土钙钛矿复合氧化物制备条件的筛选	49
4.1	纳米晶的制备	50
4.2	焙烧工艺对比实验	50
4.3	LaFeO_3 的表征分析	51
5	Ce 改性铁酸镧的结构和催化性能研究	60
5.1	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 催化剂的制备	60
5.2	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 催化剂的三效催化活性评价	61

5.3	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 体系的表征分析	61
5.4	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 负载型催化剂的三效催化性能	67
6	Co 改性铁酸铈镧的结构和催化性能研究	69
6.1	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系列催化剂的制备	69
6.2	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系列催化剂的 三效催化活性评价	70
6.3	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系列催化剂的表征分析	70
6.4	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系列催化剂的 三效催化性能研究	73
7	Ru 改性钴铁酸铈镧的结构和催化性能研究	75
7.1	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-n}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_n\text{O}_3$ 系列催化剂的制备	75
7.2	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-n}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_n\text{O}_3$ 系列催化剂的 三效催化活性评价	76
7.3	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-n}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_n\text{O}_3$ 系列催化剂的 表征分析	76
7.4	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-n}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_n\text{O}_3$ 系列催化剂的 三效催化性能研究	87
8	多元复合铁基非贵金属复合氧化物的结构和 催化性能研究	95
8.1	多元复合三效催化剂的制备	95
8.2	多元复合铁基非贵金属的三效催化活性评价	96
8.3	多元复合三效催化剂的表征分析	96
8.4	多元复合三效催化剂的催化性能研究	104
	参考文献	111
	附录 I 实验原料与仪器	122
	附录 II 术语	124

1 三效催化剂的研究概况

1.1 汽车尾气净化催化剂的现实意义

汽车工业的发展在推动经济繁荣的同时也造成了严重的环境污染。交通部最新信息表明,2020 年中国的汽车保有量将超过 1 450 万辆,未来的交通将以公路为主。1998 年世界卫生组织列出的“世界十大污染严重城市”中,我国占了 7 个,与国外相比,这些城市汽车保有量不大,但 CO , HC , NO_x 对大气污染的分担率却达到了发达国家水平。汽车排放的污染物包括一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、硫化物、颗粒(铅化合物、黑碳、油雾等)、臭气(甲醛、丙烯醛)等,对人体的危害极大,它在增加大气污染的同时,也破坏了生态平衡,更重要的是,这些污染物在一定条件下会生成二次污染物——光化学烟雾,从而对环境造成更大的危害,因此许多城市将控制机动车尾气作为改善空气质量的重要措施^[1-2]。

从 20 世纪 90 年代后期开始,各种治理措施应运而生,尤其是在用车的排放控制更为严格。人们在制定严格法规的同时,开展了广泛的研究工作。汽车尾气治理技术主要分为机内净化和机外净化。机内净化是通过改进汽车进气系统、供油系统和汽缸结构,利用尾气再循环、延迟点火时间等措施改善发动机燃烧状况以降低有害物质的生成,但这只能减少有害气体的生成,而不能去除已经生成的有害气体。机外净化则是通过安装汽车净化器,在尾

气排出气缸进入大气前,将有害气体转化为无害气体达到净化目的。实践证明,催化净化是一项行之有效的净化技术。净化器的发展方向是三效催化剂(Three-way catalyst, TWC)^[3-5]。三效催化剂大致可分为三类:贵金属催化剂、贵金属稀土催化剂和稀土催化剂。

因为汽车尾气的排气量、排气成分以及排气温度变化范围都相当宽,所以对催化剂的要求十分苛刻,要求其活性高、选择性好、高温稳定性优良。目前已经广泛使用的贵金属三效催化剂的主要活性组分是 Pt, Pd, Rh, 但由于储量少,用量多,尤其是 Rh 仅在南非和俄罗斯具有有限矿藏,因此资源相对匮乏;另外贵金属对燃油和发动机的设计都有很苛刻的要求,如燃油中含铅或硫,催化剂就会中毒;其次,为了保持较高的三效催化效率,汽油发动机的空燃比须保持在理论空燃比附近,即 14.65 ± 0.3 的极窄范围内,而且需额外增加燃油电子喷射系统和氧传感器等部件,对汽车的设计提出了更高的要求;高温性能不够理想,800℃以上时贵金属会发生晶粒长大和烧结现象,使催化剂活性降低;抗 P, S 中毒能力低,同时贵金属尾气净化器还会对环境造成二次污染,如产生氧化二氮(N_2O)这样的温室气体等。随着全球气候变暖的加剧,世界各国将更加关注温室气体的排放,因此开发非贵金属或贵金属用量少的汽车尾气净化剂已势在必行^[6]。

将稀土元素和贵金属、过渡金属组合使用,可以改变汽车净化催化剂的电子结构和表面性质,提高催化剂的催化性能、耐久性、抗高温热裂化及抗中毒能力。

稀土钙钛矿型复合氧化物催化剂同时具有良好的消除 CO, HC 和 NO_x 的三效作用,与贵金属相比,价格低廉;与一般金属氧化物比,高温稳定性强,因此从 20 世纪 70 年代开始,对其研究日益深入,目前已达到实用水平^[7]。但它与贵金属相比,活性和稳定性等技术关键问题未能满足各国日益苛刻的法规要求,故至今未得到

广泛的商业应用^[8]。

稀土氧化物在汽车尾气催化剂中可作为促进剂、活化剂、分散剂、稳定剂以及催化剂组分^[9]。作为促进剂,在汽车行驶过程中,具有调节空燃比和储氧作用。由于实际工况总是在“稀薄燃烧”或“浓缩燃烧”之间变动,因此很难将空燃比控制在理想范围内。“浓缩燃烧”时,氧气不足,使 CO, HC 转化下降;“稀薄燃烧”时,氧气过量,造成 NO_x 的还原困难,稀土氧化物 CeO₂ 可在一定程度上解决这个问题^[10]。在“浓缩燃烧”时,即氧量不足时, Ce 从四价转变为三价,同时释放出晶格氧;“稀薄燃烧”时,即氧过量时, Ce 即从三价变为四价,同时吸收氧,为氧浓度急剧变化提供缓冲,使空燃比基本稳定在化学计量平衡附近,改善催化剂工作环境,提高催化转化活性。

稀土催化剂具有促进 H₂O 与 CO 气体发生反应的能力,即水煤气变换反应。利用汽车排气中的水蒸气进行水煤气变换反应,不仅可以在氧不足时提高 CO 的净化率,还可以利用生成的 H₂ 还原 NO_x。

加入一定量的稀土元素可以使催化剂特别是贵金属组分在高温下保持较好的弥散性和分散能力,它可以阻止催化组分与氧化铝反应形成固溶体。贵金属和活性层在高温下会发生晶粒长大和烧结现象,使实际催化接触面积下降,催化活性大大降低甚至完全丧失。添加一定量的稀土如 Ce, La 等有助于抑制贵金属及载体的晶粒长大和烧结。

稀土可以促进贵金属催化剂的均匀分布。例如在 800 ℃ 的氧化环境中, Rh 将向 Al₂O₃ 内扩散,大大减少 Rh 的催化活性中心,加入一定量的 CeO₂ 可以阻止 Rh 向活性层内迁移,保证催化剂在高温条件下的活性作用。

稀土在汽车尾气催化剂中具有协同作用。作为三元催化剂的助剂,稀土与其他催化剂组分之间的催化能力不是简单的中和,而

是具有一定的协同作用。例如,添加 Ce 后,不但可以提高分散层的热稳定性,促使贵金属组分稳定分散,还可以通过与贵金属相互作用改善催化性能来提高催化活性,改善 CO 在贵金属表面上的动力学反应性能,而氧化锆(ZrO_2)是 TWC 中典型的 Rh 稳定剂,催化剂以氧化锆为 Rh 的载体,提高了三元催化剂的稳定性;并且 Zr 还是良好的 Ce 稳定剂,引入 Zr 能更加有效地避免 CeO_2 因高温熔化而产生晶粒长大^[11-12]。

稀土在基体材料中可提高分散层的热稳定性。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温时有转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的趋势。汽车尾气发动机工作温度一般在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,最高可达 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,而构成分散层的高活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变到基本无活性的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度也在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,这种相转变结果会导致比表面积减少,并且与活性金属成分发生相互作用降低其催化活性。为保证活性层的高温稳定性,需在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入一定量的稀土成分,如 La, Ce 等抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高温相转变行为,提高相变温度,使比表面积保持稳定,从而保证分散层的高温活性。

稀土可以改善金属载体的热稳定性和机械强度。对于金属载体净化器来说,在使用期间,载体不断受到汽车颠簸震动、高温气流的冲刷及腐蚀等多种作用,造成载体的热劣化和机械损坏,稀土 La, Y, Ce 在增强金属载体热稳定性和机械强度方面发挥了至关重要的作用^[12]。

具有钙钛矿 ABO_3 结构的稀土氧化物因其本身的物理化学特性受到广泛关注,理想的钙钛矿型复合氧化物晶型结构可以在高温下保持稳定,将不同价态及不同种类的金属离子固定在其晶格上,并可以通过调节组成来改变金属离子的微环境;存在着可在晶格中迁移的氧离子,具有完全氧化 CO, HC 的性质,对 NO_x 催化还原也具有较高的活性;高温下具有较好的稳定性;抗铅、磷、硫中毒能力强,还原效率甚至比贵金属催化剂还高,并且起燃温度较

低,以适当的其他离子部分取代 A 位或 B 位离子可使催化活性显著提高。

稀土催化剂从 20 世纪 80 年代开始逐步进入市场,目前美国是稀土应用的最大市场,日本和欧洲国家次之。我国于 70 年代末期研制汽车尾气净化用的稀土催化剂获得成功,目前上海、北京、海南等地生产的稀土催化剂已进入市场,但实际稀土用量很少,只有几十吨,远比发达国家落后。从世界范围看,除美国、日本、欧洲国家和中国等推广治理汽车尾气的稀土催化剂外,还有很多国家尚未开发和实用,因此,全世界在这方面的潜力巨大。我国稀土资源丰富,随着汽车工业的发展和对大气污染控制的重视,研发新一代稀土尾气净化催化剂既可带动稀土产业的发展,又可治理城市的汽车尾气污染,对合理利用资源,保护生态环境,实现社会、经济的可持续发展具有重要意义。有专家预测,到 2015 年,稀土催化剂产业经过孕育、成长,将进入成熟发展阶段,市场运作趋于规范,因此开发稀土钙钛矿型催化剂有广阔的应用前景^[13-23]。

我国已经加入 WTO,按照有关国际公约必须在 2003 年前达到欧洲 20 世纪 90 年代初汽车尾气控制水平,2008 年达到欧洲 III 号排放标准。近几年我国在汽车用净化剂方面投入了大量的人力、物力,取得了一些成绩,但到目前为止,还未研发出起燃温度低、寿命长、催化性能达到欧洲 II 号排放标准的长效催化剂,因此研制具有更高活性、满足超低排放标准的催化剂材料已成为当务之急。纳米材料由于具有尺寸小、表面所占的体积百分数大,表面键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全导致的表面活性位置增加等特点,使得它具备了作为催化剂的基本条件,因此认为,通过掺杂改性稀土钙钛矿型氧化物,可以制备用于汽车尾气处理的具有更高活性的纳米催化剂。

1.2 汽车尾气催化剂的研究概况

自 1959 年美国加州颁布第一个汽车排放标准后,许多国家都开始了汽车尾气催化净化研究。早期的法规如 1960 年美国加利福尼亚州的“汽车污染物控制法令”、1968 年美国联邦的“空气清洁法令”等,仅限定 CO 和 HC 的排放,由于 Cu, Cr, Co, Ni, Mo 和 Mn 等能催化 CO 和 HC 的氧化反应而入选,其中尤以 Cu 及 Cu-Cr, Cu-Ni 复合组元显示了较好的催化性能,但因热稳定性差,600 ℃ 以下低温活性差,且易中毒而未被推广。随即人们发现 Pt 和 Pd 作为活性组分的贵金属催化剂对 CO 和 HC 的催化活性较好,且避免了铜系列的缺陷,之后的催化转化器中,大多数是含 Pt 或 Pt/Pd 的贵金属催化剂。这些氧化型催化剂通常与空气泵同时使用,汽车排气中的 CO 和 HC 在氧化气氛中被高效催化氧化。随着电子控制燃油喷射发动机的开发以及排放标准对大气中 NO_x 的限量逐渐严格,国外深入开展了 NO_x 的还原研究。美国加州、美国联邦和日本分别从 1971 年、1973 年、1973 年开始制定法规,限制 NO_x 的排放,此举导致三效催化剂的出现,它的主要成分是 Pt, Rh, Pd 等贵金属。将 Rh 引入到 Pt 和 Pd 氧化型催化剂上,并对其进行改性,制成 TWC,能有效地将 CO, HC, NO_x 转化为 CO₂, H₂O 和 N₂^[24]。第一辆满足 1975 年排放标准的汽车是一辆克莱斯勒 Avenger 牌轿车,它安装了一个 Johnson Matthey 公司制造的含 Pt 和 Rh 催化剂的净化器。20 世纪 80 年代中期的 TWC 充分利用 Pd 的耐高温性能和 Rh 优异的 NO_x 催化还原性能来提高催化活性。80 年代末期开发了减少贵金属含量的单 Pd 型三效催化剂。20 世纪后期,各国的排放法规对三效催化剂的冷启动特性和耐高温性能提出了更为严格的要求,为节能及改善汽车的排放性能,开始研发稀燃(Lean-burn)型三效催化剂。

贵金属 TWC 的制备一般是以蜂窝状堇青石为第一载体,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为第二载体, Pt, Pd 和 Rh (有时为 2 种或 1 种组分) 为活性组分, Ce, La 和 Ba 等为助剂, 通过浸渍而成, 这种 TWC 具有活性高, 选择性和稳定性好的特点。目前, 日、美各国的三效催化剂都已制成整体的蜂窝状催化剂, 但这种催化剂的主要缺点是贵金属消耗量大。据统计, 美国每年用于制备三效催化剂的贵金属量为 39 t 以上; 其次是价格高, 一套三效净化器售价在 1 000 美元以上, 因此各国都致力于研究添加少量或不加贵金属的 TWC。

对汽车尾气具有催化活性的金属可分为两类: 一类是 Pt, Rh, Pd 等贵金属, 另一类是 Cu, Co, Ni, Mn 等过渡金属, 虽然稀土氧化物本身在催化反应中并没有活性, 但当它与过渡金属氧化物结合时会使活性显著提高, 因此稀土复合钙钛矿型催化剂的研究备受关注。

稀土钙钛矿型汽车尾气净化催化剂主要由载体、助剂及稀土钙钛矿型复合氧化物组成。其中稀土钙钛矿型复合氧化物是起重要作用的主催化剂。自 1952 年 Parravano 发现钙钛矿型复合氧化物可用于 CO 的催化氧化反应到 1971 年 Libby 提出这类化合物用作汽车尾气催化剂的可能性后, 有关其作为汽车尾气净化催化剂的研究工作日益广泛。

钙钛矿型氧化物在维持其基本晶体结构的同时, 所具有的可变价阳离子和颇多的氧空位是其他体系难以相比的。其基本结构可派生出不同的构架, 晶格氧含量可在化学计量数附近变化。如它的 A, B 阳离子可以部分被异种金属离子取代产生氧空位、A 离子空位或 B 离子空位等而改变氧化还原性能。A, B 位同时被不同价态的元素取代时会形成 $A_{1-x}^{3+}C_x^{2+}B_{1-y}^{3+}B_y^{4+}O_3$ 或 $A_{1-x}^{3+}C_x^{4+}B_{1-y}^{2+}B_y^{3+}O_3$ 的化学式, 因混合价态热力学不稳定, 易倾向形成稳定结构并释放能量而使表面及催化性能产生改变。根据 A, B 位元素可被异种元素部分取代的特点, 人们做了大量的研究工作。研究发现,

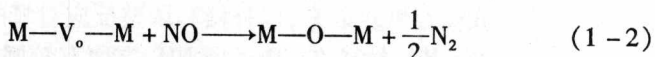
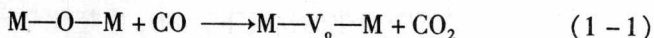
在 ABO_3 化合物中,以 A 位是稀土离子,B 位是过渡金属元素的催化剂对 CO 和 HC 表现出较好的活性。Tascon^[25]等研究 CO 的氧化活性发现,在一系列 $LaBO_3$ ($B = V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$) 上其活性主要由 B 位元素控制,稀土离子的影响不明显。随着 B 位离子 d 轨道电子数目的增加,对 CO 氧化活性呈现有规律的变化。其他一些研究者也得出了同样的结果。对完全氧化反应来说,含 Co 或 Mn 的 ABO_3 显示出相当高的催化活性。

Arai^[26]等认为稀土钙钛矿型 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 和 $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 是可以与 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 相媲美的催化剂,但钙钛矿易失活问题未能得到解决。

Voorhoeve^[27-29]等人的研究发现,在 HC 的氧化反应中,稀土或碱金属 $Sr^{2+}, Ce^{3+}, Ca^{2+}$ 部分取代 A 位离子后,活性亦明显提高。可以看出, ABO_3 很容易通过 A 位离子取代而被改性,通常 La^{3+} 被不同氧化态的 Sr^{2+} 或 Ce^{4+} 取代催化活性提高,所产生的高催化活性被认为与它们的结构缺陷和价态的改变有关^[30-31]。根据理想化学, Sr^{2+} 或 Ce^{4+} 取代 La^{3+} 时, $La_{1-x-y}Sr_x^{2+}Ce_y^{4+}M_{1-x-y}^{3+}M_x^{4+}M_y^{2+}O_3$ 理论可形成 $M^{3+}/M^{4+}/M^{2+}$ 价态。对于 $La_{0.6}Sr_xCe_yFeO_3$ 氧化取代体系用 MÖSSBAUR 研究发现,该体系具有复杂的组成和两种 Fe 的氧化价态,即 Fe^{3+} 和 Fe^{5+} 。忽略材料 $La_{0.6}Sr_xCe_yFeO_3$ 的低比表面积,发现与以前报道的 Rh/Al_2O_3 催化剂^[32]相比,催化 $NO + CO$ 反应中在比速率 ($mol \cdot g_{cat}^{-1} s^{-1}$) 和 $TOF (s^{-1})$ 方面具有较高的活性。Arai^[26]和 Ponce^[31]研究发现, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.2, 0.4$) 的活性比相应没进行取代的 $LaMnO_3$ 要高得多,同时 Sr^{2+} 取代 La 后, $LaMnO_3$ 或 $LaCoO_3$ 中 Mn^{4+} 或 Co^{3+} 含量增多,对提高催化活性产生有益的影响。Duprat 等^[33]研究了 $La_{1-x}Ba_xMnO_{3+y}$ 中 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的比值与 CO 氧化活性的关系,指出 Ba 部分取代 La 后,能引起二者比值显著变化, $x = 0.2$ 时活性最高。Palo Ciambelli^[34]研究了

AMnO_3 ($\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 和 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 钙钛矿的结构和氧化还原及催化性质, 指出随着 Sr 掺杂量的增加, 四价锰离子含量也随之增加, 同时催化性能提高。从而表明: 用价态不同的离子进行取代时, 由于电荷不平衡, 晶格会产生缺陷与空位; 当 B 位金属 M 为可变价时, M 将以多种价态存在, 且其比例会有一定的变化; 同时影响电子的自旋状态进而对其电学、磁学与催化性能产生影响。

ABO_3 中 B 位元素的价态变化与催化活性密切相关。Johnson^[35] 等在 ABO_3 中取代 B 位元素对活性的影响研究中发现, LaMnO_3 中用 Cu 部分取代 Mn 形成的 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 在 $0.4 < x < 0.7$ 时, 对 CO 的氧化活性最高。于涛等人^[36] 的深入研究发现, B 位离子的性质, 氧空位的数量, 晶格氧的活动性是控制 ABO_3 三效催化活性的主要因素。 $\text{NO} + \text{CO}$ 在 ABO_3 上的反应机理可用式 (1-1) 和式 (1-2) 表示:



式中, V_o 表示氧空位; M 为金属离子。

由于 NO 和 O_2 的电子构型接近, 易吸附氧的活性对 NO 的吸附也十分有利。众所周知, 催化剂表面的化学组成是直接影响催化作用的重要因素, 尤其是表面氧种与金属氧化物催化剂的氧化还原性能直接相关。表面氧种和体相氧离子在一定条件下可以发生交换作用, 因此, 体相过量氧或氧空位对此类催化剂活性有重要影响。许多实验事实表明, 在氧化还原型反应中, 晶格氧所起的催化作用有时比表面吸附氧更为重要。在 ABO_3 催化的某些反应中晶格氧可以从几十多到几千层, 与表面活性氧在完全均一的状态下参与反应。晶格氧离子在体相内扩散快慢直接影响向活性位提供氧的速度, 氧空位的存在, 能大大提高晶格氧的移动能力, 有利于活性位使用与再生的不断循环。

进一步研究发现,对 A, B 位同时进行调变,不仅可以改变 A 位离子价态,而且可以产生提高催化活性的各种氧空位及空位缺陷,许多稀土 ABO_3 型复合氧化物都是 CO, NO_x 反应生成 CO_2 和 N_2 的理想催化剂,如 $La_{0.4} Sr_{0.6} Co_{0.8} Mn_{0.2} O_3$ ^[36-42] 和 $La_{1-x} Sr_x Al_{1-2y} Cu_y Ru_y O_3$ ^[43] 对 NO_x 具有相当高的还原性。

Lauder 等^[44]发现含有 Pt 或 Rh 的 ABO_3 其催化活性比不含贵金属的催化剂明显提高,而且与贵金属催化剂相比,抗 Pb 中毒能力大大提高,认为贵金属取代或掺杂的 ABO_3 型复合氧化物是有效的汽车排气净化催化剂。 $LaMnO_3$ 中 Pt 取代 1% 的 Mn 后能使 $NO + CO$ 反应活化能减少一半,从而大大提高催化活性^[45]。Guilhaume^[46]和 Labhsetwar^[47]等人研究发现, Pt 取代的 $La_{1-x} Sr_x MnO_3$, Rh 取代的 ABO_3 型复合氧化物有很高的三效催化活性,原因是 Pt, Rh 为还原 NO_x 所必需的组分,而 Mn 离子的作用是氧化 CO 和 HC,在反应气组成不断变化的情况下, ABO_3 中超化学计量的氧很容易提供出来或储存恢复起来,以补偿和调整反应对氧的需求。

综上所述, Fe 基钙钛矿在 CO 还原 NO_x 方面有较好的效果, Co 基钙钛矿具有很好的 CO 和 HC 氧化性能,将二者结合,以 Fe 基为主导, A 位以 La 为主,用 Sr, Ce 调变以改变 B 位金属离子的价态; B 位以 Fe 为主,用 Ru, Co, Cu, Zn, Ni, Mn 进行多元复合,以期提高催化剂的催化活性,找到成本低廉、无二次污染的环保型尾气催化剂。目前已报道的关于钙钛矿 B 位同时少量掺杂贵金属和过渡金属元素的研究较少,在 B 位进行三取代并添加 Ru 元素的研究尚未见报道。

总之, ABO_3 型复合氧化物无论是用做催化剂、超导体、铁电体、传感器件还是燃料电池、富氧膜等功能材料,其作用本质都可能是其中过渡金属离子的氧化-还原与氧缺陷、阳离子缺陷的协同效应^[48-61]。目前,对这类化合物的理论研究还不够深入,对其离子之间的关联、过渡金属的结构以及稀土与它们之间的相互影