

中国科学院 长春应用化学研究所集刊

第十七集

COLLECTED PAPERS

OF THE

CHANGCHUN INSTITUTE

OF APPLIED CHEMISTRY

ACADEMIA SINICA

吉林人民出版社

中国科学院
长春应用化学研究所集刊

第十七集

中国科学院长春应用化学研究所集刊编审委员会

※

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行
长春应用化学研究所印刷厂印刷

※

787×1092毫米16开本 9 $\frac{1}{2}$ 印张 201,000字

1981年6月第1版 1981年6月第一次印刷

印数：1—1,700册

统一书号：15091·178 定价：1.00元

复 刊 词

《应化集刊》创刊于一九五八年九月，到一九六六年九月，共出版十六集，对技术交流和科学发展曾起过积极的作用。可是，“文化大革命”以来它停刊近十三年。今天，在吉林人民出版社的支持下，正式复刊了。

《应化集刊》为不定期的自然科学刊物。其宗旨是：介绍中国科学院长春应用化学研究所在物理化学、近代无机与分析化学、高分子化学与高分子物理等学科领域的新进展、新动向和新成就，交流科研成果和工作经验，为实现我国的四个现代化服务。

鉴于我们的工作尚不够成熟，因此，热切地希望广大科学工作者和有关读者，不断提出批评和指导意见，以便提高我们的工作水平和刊物质量，使《应化集刊》在促进科学发展中起到应有的作用。对于吉林人民出版社给予我们复刊和发行方面的帮助，表示衷心的感谢！

吴 学 周

中国科学院长春应用化学研究所集刊

第十七集

目 录

La _{1-x} Ca _x MnO ₃ 催化剂用于氨氧化为NO的研究.....	
.....钙钛矿型催化剂研制小组 (1)	
锌阳极在中性介质中小孔腐蚀机理的探讨.....	谭正、许顺子、刘纯楷 (10)
锌在碱性溶液中的阳极溶解动力学.....	朱荣昭、薛祚霖 (19)
锌电极在碱性溶液中代汞缓蚀剂的研究.....	林兆勤、成凤英、李长志 (27)
稀土顺丁橡胶的粘弹性能及链缠结.....	张延寿、钱保功 (36)
用辐射化学法合成聚丙烯酰胺水凝胶.....	
.....张自成、李东辉、李 谦、董宝城、高淑贤、田宝河 (47)	
裂解色谱在芳杂环高分子研究中的应用.....	吴庸烈 (53)
FS-46 树脂的流变行为与耐应力开裂性能之间的相互关系.....	
.....贾广志、傅铁垣、宫秀芬 (62)	
用凝胶渗透色谱法求乙丙共聚物的分子量.....	于 旻、张桂珊、张素清 (70)
在 LnCl ₃ · 3 ROH-AlEt ₃ 二元体系中不同稀土及醇类对双烯烃定向聚合的影响	
.....扈晶余、杨继华、逢束芬、欧阳均 (78)	
由二异氰酸酯合成的聚酰胺-酰亚胺与环氧树脂的反应.....	陈天禄、刘克静 (85)
电容放电电流加热热丝裂解器及其与色谱-质谱的联用.....	
.....景遐斌、刘淑莹、杨吉坡、张 杰 (94)	
RE ₂ Nd _{1-x} P ₅ O ₁₄ 晶体的研究.....	
.....于亚勤、刘玉珍、苗秀琴、王庆元、程广金、孙长英 (103)	
用叔碳酸溶剂萃取稀土离子的平衡研究.....	沈春雷、戴桢容 (112)
用2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯萃取矿物酸的研究.....	李德谦、王忠怀 (122)
一种新型碘离子选择电极的研制.....	吕文英、李文红、章咏华 (128)
电子计算机用于电位法测定络合物稳定常数的计算程序.....	胡震山、詹瑞云 (133)

· 研 究 简 报 ·

低合金钢在人造海水中“闭塞”阳极区 pH 值的变化.....	
.....侯文涛、吕 明、曹楚南 (140)	
拉曼散射方法测量同位素比.....	王黛青、赵永年、王文韵 (145)
双端乙炔芳醚酮的成环三聚.....	沈文建、李平生、刘克静 (149)
水、土、粮中铈的阳极溶出伏安分析.....	张寿松、陈 丹 (153)

COLLECTED PAPERS OF THE CHANGCHUN INSTITUTE
OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE
ACADEMY OF SCIENCES

NO. XVII

CONTENTS

La _{1-x} Ca _x MnO ₃ Catalysts for the Oxidation of Ammonia to Nitrogen Oxide	Research Group of Perovskite-type Catalysts (1)
An Approach to the Mechanism of Pitting Corrosion of Zinc Anode in Neutral Medium.....	Tan Zheng, Xu Shun-zi and Liu Chun-kai (10)
Kinetics of Anodic Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions.....	Zhu Rong-zhao and Xue Zuo-lin (19)
A Study of Some Substitutes for Mercury to Inhibit the Corrosion of Zn Electrode in Alkaline Solutions	Lin Zhao-qin, Cheng Feng-ying and Li Chang-zhi (27)
Viscoelasticity and Entanglement Network of Lanthanide-Catalytically Polymerized Cis-1,4-Polybutadiene Raw Rubber	Zhang Yan-shou and Qian Bao-gong (36)
Preparation of Polyacrylamide Hydrogels by Means of Ionizing Radiation	Zhang Zi-cheng, Li Dong- hui and Li qian, Dong Bao-cheng, Gao Shu-xian and Tian Bao-he (47)
Application of Pyrolysis Gas Chromatography to the Investigation of Aromatic-Heterocyclic Polymers.....	Wu Yong-lie (53)
The Correlation Between the Rheological Properties and Environmental Stress Cracking Resistance of FEP Resin	Jia Guang-zhi, Fu Tie-yuan and Gong Xiu-fen (62)
Determination of the Molecular Weight of Ethylenepropylene Copolymer with Gel Permeation Chromatography.....	Yu Min, Zhang Gui-shan and Zhang Su-qing (70)
Effect of Rare-earth Elements and Alcohols on Stereospecific Polymerization of Dienes with LnCl ₃ · 3ROH-AlEt ₃ Binary System	Hu Jing-yu, Yang Ji-hua, Pang Shu-fen and Ouyang Jun (78)

Reaction of Polyamide-Imide from Trimellitic Anhydride and Diisocyanate with Bisphenol A Epoxy Resin	Chen Tian-lu and Liu Ke-jing (85)
A Capacitive Boosted Filament Pyrolyzer and Its Use with GC-MS Analysis.....	Jing Xia-bin, Liu Shu-ying, Yang Ji-bo and Zhang Jie (94)
Studies on $RE_xNd_{1-x}P_5O_{14}$ Crystals.....	Yu Ya-qin, Liu Yu-zhen Miao Xiu-qin, Wang Qing-yuan, Cheng Guang-jin and Sun Chang-ying (103)
Study of the Solvent Extraction Equilibrium of Rare Earth Ions with Versatic Acid	Shen Chun-lei and Dai Zhen-rong (112)
Extraction of Mineral Acids with Mono(2-Ethyl Hexyl) 2-Ethyl Hexyl Phosphonate(P_{507}).....	Li De-qian and Wang Zhong-huai (122)
A New Iodide Ion-Selective Electrode.....	Lü Wen-ying, Li Wen-hong and Zhang Yong-hua (128)
The Use of Electronic Computing Techniques in the Calculation of Complexes Stability Constants.....	Hu Zhen-shan and Zhan Rui-yun (133)
A Study of the Variation of pH Value of the Anolyte of Occluded Anodic Area of Lowalloy Steels in Artificial Sea-water	Hou Wen-tao, Lü Ming and Cao Chu-nan (140)
Isotope Ratio Measurement By Raman Scattering.....	Wang Dai-qing, Zhao Yong-nian and Wang Wen-yun (145)
Cyclotrimerization of Aromatic Ether-Sulfones with End Acetylene Groups	Shen Wen-jian, Li Ping-sheng and Liu Ke-jing (149)
Determination of Thallium in Natural Water, Soil and Corn.....	Zhang Shou-song and Chen Dan (153)

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 催化剂用于氨氧化为NO的研究

钙钛矿型催化剂研制小组

摘 要

以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 钙钛矿型催化剂于 700—900℃ 用流动法进行氨氧化为 NO 的研究, NO 的产率一般随 x 而增加, 并在 $x = 0.8-0.9$ 处达到最大值。而组成为 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 的催化剂具有较高的 NO 选择率和稳定性。化学分析结果表明, 在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列中同时存在着阳离子缺位和氧离子缺位的氧化物。当 Mn^{4+} 的含量随催化剂的 Ca^{2+} 取代量 x 而变动时, 催化剂上氧的吸附速度和表面过剩氧亦起相应的变化, 它们对氨的氧化为 NO 有重要影响。

钙钛矿型亚锰酸盐 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Si}, \text{K}, \text{Na}, \text{Pb}$ 等) 作为催化剂, 在 CO 的氧化和 NO 的还原方面已有不少的研究工作^[1-4]。近年, 对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 上 CO 催化氧化, 研究了催化剂结合 Sr 引起的氧缺位对 CO 活性的影响问题^[5]。Vrieland^[6]曾用 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 作氨氧化催化剂, 于 350—400℃ 研究其中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 对 NH_3 催化氧化为 N_2 , N_2O 和 NO 的活性和选择性。

本报告试验了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列催化剂于 700—900℃ 的氨氧化催化性能。如所周知, 温度较高时, NH_3 在 Pt 和一些氧化物催化剂上氧化的产物主要是 NO, $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 反应是生产硝酸的重要基础。除在工业生产上已使用铂网催化剂外, 很早以来就用 Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni 等过渡金属氧化物进行了许多生产应用试验和基础研究工作^[7-11]。这些氧化物在较高的温度条件下, 往往缺乏热稳定性, 或活性较低。已知钙钛矿型氧化物作氧化-还原催化剂, 能够借助 A 位离子的取代作用, 以调制其中 B 位催化活性离子如 Co, Mn 等的混合价态, 并具有稳定这种价态的能力和良好的热稳定性, 这些特点使它们可能在温度较高的氨氧化中应用而显出一定的优点。本文将在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列催化剂的组成变化及相应变化的锰价态等与 NO 选择率的关系, 以及催化剂上氧的吸附行为和表面活性氧对 NO 产率的影响等方面进行研究。

实 验 方 法

(一) 催化剂样品的制备及 NO 产率测定, 催化剂用 La, Ca 和 Mn 的硝酸盐标定溶液按适当配比混合, 以 NH_4OH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂进行共沉淀制备。得到的碳酸

盐热分解后压片成型, 在 900℃ 空气中焙烧 5 小时, 以 10 毫升 18—20 目催化剂及 10% 氨和 90 % 空气混合的反应气体在流动法装置中操作。反应产物中 NO 及反应气体中 NH_3 的分析采用常规的真空瓶取样, 以标准的稀 NaOH 和 H_2SO_4 溶液吸收及滴定, 转化为 NO 的氨除以反应气体中的氨克分子数即为 NO 选择率 (与 NO 产率等同)。

(二) 用空气吸附法^[12]测定催化剂表面积。

(三) 通过试样中 La, Ca, Mn, Mn^{4+} 及 Mn^{3+} 的分析测定催化剂样品的化学计量。样品溶于盐酸后, 以离子交换法分离 La^{3+} , Ca 及 Mn^{2+} , 得到的各部分溶液分别用 EDTA 滴定。样品中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的定量采用 Brist 的方法^[13]。

(四) 用 x -射线衍射测定晶体结构。用岛津 VD-1A 型 x -射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, Ni 滤波片。

(五) ESR 测定用 ЭПР-2 型顺磁共振仪。

(六) 用 KI (pH_2) 法^[14]测定表面过剩氧。

(七) 氧的吸附实验用通常的高真空吸附装置 (容量法)。石英样品管置于能自动控制温度的电炉中, 样品使用前预先在 800℃ 真空中脱气, 保持 10^{-5} 毫米汞柱 2 小时, 然后在不同温度下进行氧的吸附量的测定。

实 验 结 果

(一) 催化剂性质

本实验所用各催化剂的组成和有关性质的分析结果列入表 1。 x -射线衍射分析证明, 这些催化剂属于钙钛矿结构, 除 $\text{LaMnO}_{3.11}$ 为斜方晶系外, 其余皆为立方晶系。它们的 Mn^{4+} 价态与 Ca^{2+} 含量有关, 但是并不严格的互相一致。在富镧区 Mn^{4+} 的含量比由 Ca^{2+} 含量计算的要高, 而在富钙区则 Mn^{4+} 比计算的偏低, 因此可以表示出催化剂组成的非化学计量。显然在富 La^{3+} 区出现阳离子缺位以及在富 Ca^{2+} 区 ($x \geq 0.8$) 出现氧缺位。在采用的焙烧条件下, 催化剂的表面积亦随 Ca^{2+} 含量而增大, 于 $x = 0.7$ 处达到最大, 到 $x = 1$ 时明显缩小。

形成钙钛矿型氧化物需要的温度随制备方法而不同。以共沉淀得到而后在不同温度焙烧的 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 样品进行 ESR 测定, 结果如图 1 所示。当焙烧温度达到 600—700℃ 时, Mn^{2+} 信号完全消失, $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 双交换作用信号在 800℃ 开始增强, 于 1000℃ 达到最大, 900℃ 的信号强度与峰值已相接近。这种关系表明, 混合碳酸盐向钙钛矿型氧化物的转化在 900℃ 左右基本完成。

(二) 催化剂的组成与 NO 选择率的关系

不同焙烧温度 (各保持两小时) 得到的催化剂样品, 其 NO 选择率见图 2。800—1000℃ 焙烧者效果较好。图 2 还指出, 测定 $\text{pH} = 7.5$ 时活性的表面过剩氧的结果, 超过 800℃ 后, 焙烧温度越高, 每克催化剂所含表面过剩氧越低。

表1 钙钛矿型La_{1-x}Ca_xMnO₃催化剂的组成和性质

催 化 剂 (x)	组 成 La _{1-x} Ca _x MnO _{3±λ}	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺ %	表 面 积 (米 ² /克)	结 构	参 数 a(Å)b(Å)c(Å)
x = 0	LaMnO _{3.110}	21.95	4.31	O	5.33 5.79 8.05
x = 0.3	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO _{3.056}	41.17	4.79	C	7.62
x = 0.5	La _{0.5} Ca _{0.5} MnO _{3.026}	55.23	5.79	C	7.60
x = 0.7	La _{0.3} Ca _{0.7} MnO _{3.014}	72.82	6.22	C	7.59
x = 0.8	La _{0.2} Ca _{0.8} MnO _{2.997}	79.30	5.18	C	7.47
x = 0.9	La _{0.1} Ca _{0.9} MnO _{2.997}	89.33	5.17	C	7.45
x = 1.0	CaMnO _{2.941}	88.14	3.31	C	7.42

* Mn = Mn³⁺ + Mn⁴⁺

** O: 斜方晶系, C: 立方晶系

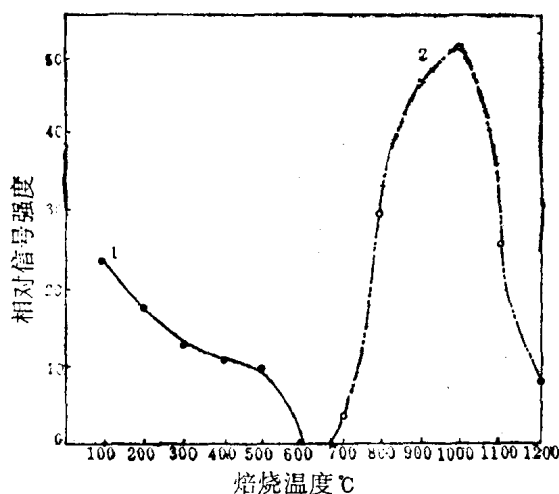


图1 La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ ESR 相对信号
强度与焙烧温度的关系
1——Mn²⁺信号
2——Mn⁴⁺-O-M³⁺信号

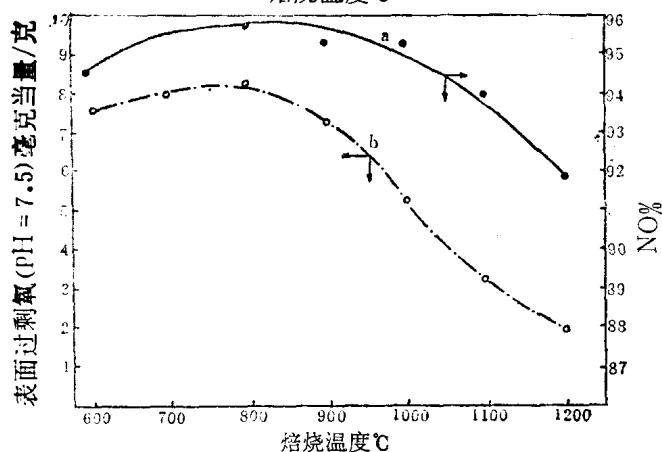
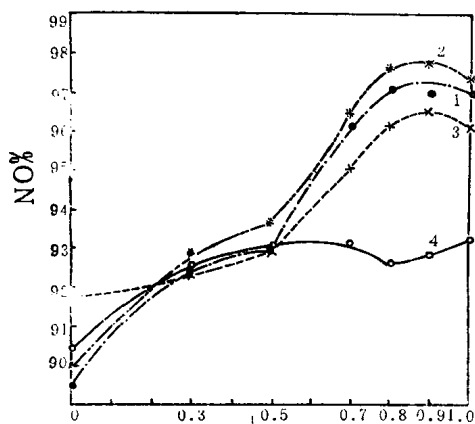


图2 催化剂焙烧温度对NO产率
及表面过剩氧量的影响
催化剂: La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃
a——NO产率
b——表面过剩氧量

表2 表面过剩氧量

催 化 剂 (x)	0.0	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0
PH = 7.5, 表面过剩氧 (毫克当量/米 ² × 10 ⁻⁴)	4.50	5.30	5.80	12.7	15.7	14.2	15.3
PH = 9.0, 表面过剩氧 (毫克当量/米 ² × 10 ⁻⁴)	2.11	1.69	1.65	2.68	3.51	5.07	3.00

700—900℃时, 氨在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 上氧化为NO的结果示于图3。随 x 的增加NO产率逐步提高, 在 $x=0.8-0.9$ 处达到最高, $x<0.5$ 的富铜区, NO产率下降, 由于反应中 NH_3 几乎定量地转化, 这里应该产生部分的 N_2 和 N_2O 〔8〕。



La_{1-x}Ca_xMnO₃中 x
图3 NO产率与催化剂的组成

空速: 50000时⁻¹
1—700℃ 2—800℃
3—850℃ 4—900℃

最佳反应温度约在 700—800℃, 850℃时NO产率有所降低, 到900℃下降很多, 显然发生了副反应, 如NO的分解等〔8〕。但在850—900℃范围内, 当提高反应的空速时, NO产率仍能重新提高。

(三) 催化剂组成对锰价态和表面过剩氧的影响

假定催化剂的(100)表面暴露, 于图4中表示了表面上 Mn^{4+} , Mn^{2+} , Mn和pH=7.5时有活性的表面过剩氧等原子数和催化剂组成的关系。由图4可见, Mn^{4+} 随 Ca^{3+} 含量而增加, 表面过剩氧增加的趋势亦如此, 尤其在 $0.5 \leq x \leq 1$ 区, 两者极为一致, 它们都在 $x=0.8$ 附近有最大值。 $x=1$ 的催化剂 CaMnO_3 , 由于表面积显著减小, 表面 Mn^{4+} 量和表面过剩氧量也随之下降。

此外, CaMnO_3 在使用条件下是颇不稳定的, 在数日之内逐渐失去活性。

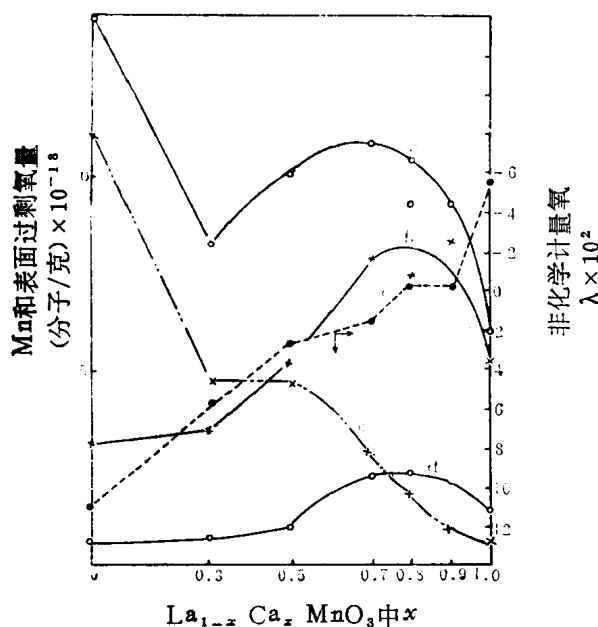


图4 Ca^{2+} 含量对 Mn 和表面过剩氧量的影响

a—Mn; b— Mn^{4+} ; c— Mn^{3+}
d—表面过剩氧(pH=7.5)
e—非化学计量氧

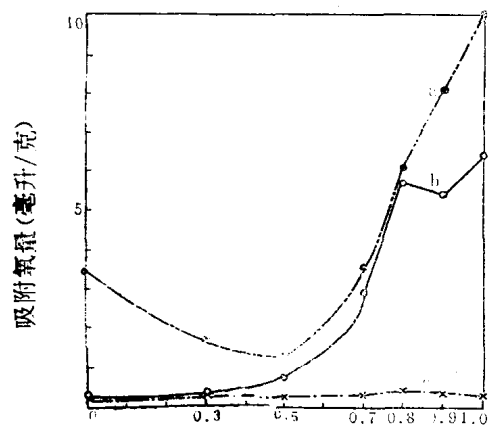
(四) 氧在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 上的吸附

不同温度下氧的吸附量与催化剂组成的关系示于表3和图5。600℃时, 氧的吸附量

在富钙区随 x 而增大。富镧区的各个催化剂氧的吸附量都较低,在 $x=0$ 反而有所升高,似与可逆吸附氧多有关系(见表4)。200℃时,氧的吸附量大致随 x 值的增大而增加。在室温下,氧的吸附量和 x 值的关系亦与表面过剩氧的每平方米表面含量随 x 的变化有相似的规律,表面过剩氧高的区域也是室温吸附氧高的区域,存在对应关系,见图6。

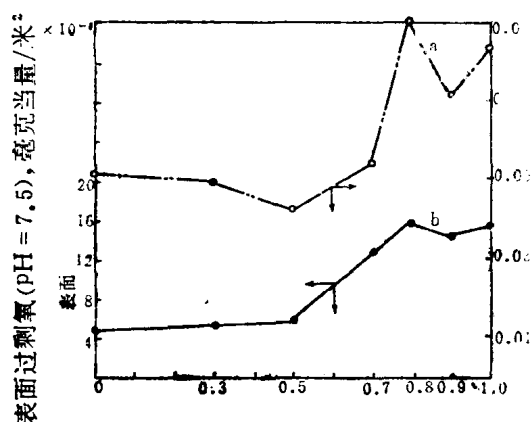
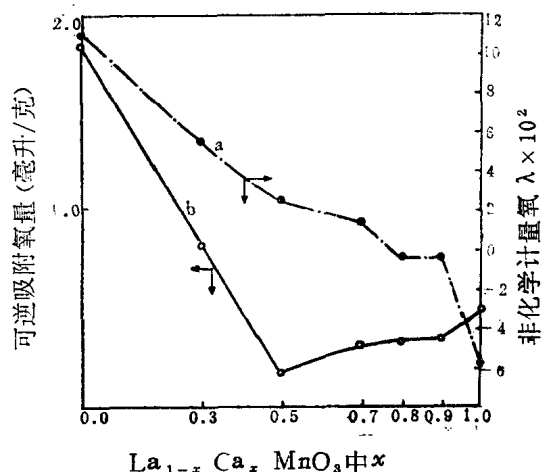
表3 不同温度下氧的吸附量

催化剂 (x)	氧的平衡吸附量(毫升/克)		
	600℃	200℃	室温
0.0	3.50	0.276	0.226
0.3	1.73	0.312	0.238
0.5	1.36	0.780	0.248
0.7	3.60	2.99	0.338
0.8	6.11	5.78	0.470
0.9	8.14	5.47	0.572
1.0	10.1	6.42	0.278

La_{1-x}Ca_xMnO₃中 x 图5 不同温度时吸附氧量与 x 关系

a—600℃; b—200℃; c—室温

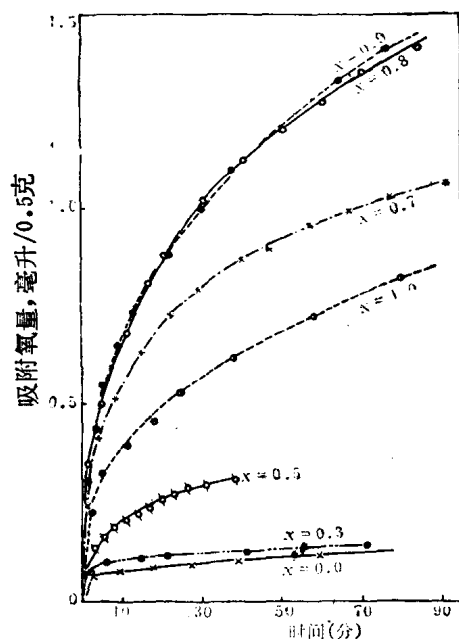
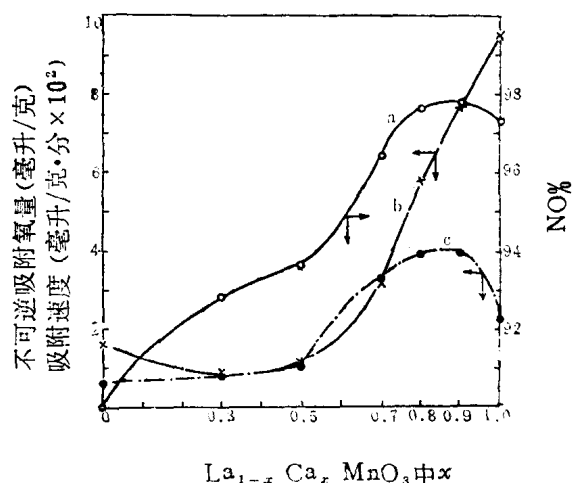
可逆吸附氧和不可逆吸附氧的测定结果列入表4。可逆吸附氧是催化剂于600℃吸氧及脱气反复进行测得的平衡吸附量,总吸附氧量扣除可逆吸附氧量后得到不可逆吸附氧。由图7可见,在 $x < 0.5$ 的催化剂中, x 减小时可逆氧增多,与非化学计量氧的变化规律颇为一致。但在富钙区并非如此。

La_{1-x}Ca_xMnO₃中 x 图6 La_{1-x}Ca_xMnO₃室温吸附氧量及表面过剩氧量La_{1-x}Ca_xMnO₃中 x 图7 La_{1-x}Ca_xMnO₃的可逆吸附氧和非化学计量氧

催化剂吸氧速度对其活性和选择性极为重要,在200℃测量的吸附速度见图8。由图8计算2分钟的吸附速度示于表5及图9。吸附速度大致上随 x 值的增加而加快。

表4 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 催化剂可逆吸附氧及不可逆吸附氧量 (600℃)

催 化 剂 x	0.0	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0
可逆吸附氧量 (毫升/克)	1.83	0.814	0.180	0.310	0.340	0.350	0.500
不可逆吸附氧量 (毫升/克)	1.67	0.916	1.18	3.29	5.77	7.79	9.58

图8 200℃时 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 上氧的吸附速度图9 不可逆吸附氧量和氧吸附速度与 x 关系

a—NC产率(800℃)
b—不可逆吸附氧量(600℃)
c—200℃时氧的吸附速度

根据在200℃附近的吸附动力学结果,求得 $x=0.5, 0.7, 0.8, 0.9$ 和 1.0 的各种催化剂的活化能 E 值都在28—30 仟卡/克分子范围,其中 $x=0.5$ 的催化剂是以吸附量为0.9毫升/克的速度值求得的,其余的催化剂都以0.3毫升/克的速度求得(表5)。

表5 200℃时氧的吸附速度和活化能

催 化 剂 (x)	0.0	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0
吸附速度 (毫升/克·分钟)*	0.065	0.085	0.110	0.300	0.380	0.270	0.230
活 化 能 (E) kcal/M			28.7	28.3	30.0	28.5	28.0

* 在2分钟时计算的速度

讨 论

La_{1-x}Ca_xMnO₃ 系列催化剂上氨氧化为 NO 的选择率在 $0 \leq x \leq 1$ 的范围内随 Ca²⁺ 含量而增加, 约为 90%—97%, 可以看到, 以 $x = 0.5$ 附近为界, 大致区分为 NO 选择率较高的富钙区和选择率较低的富镧区两个部分。Vrieland^[6] 在 350℃—400℃ 研究氨的氧化时, 则观察到 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 氧化物系列以 $x = 0.3—0.4$ 为界, 分为选择性不同的两类催化剂, 在富镧区域主要氧化产物为 N₂O 和 N₂, NO 占少量。显然在本实验条件下, 高的温度使整个体系的 NO 选择率都提高了。

实验表明, 在 ABO₃ 式亚锰酸盐中以 Ca⁺ 取代一部分 La⁺ 以调制和稳定 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 混合价态的方法, 应用于高温的氨氧化上是有意义的。个别催化剂如 La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃, 于 800—900℃ 使用一千小时前后, Mn⁴⁺ 价态基本上保持稳定, 这种热稳定性是 MnO₂ 和 Co₃O₄ 等氧化物不能相比的。但另一方面, 活性和 NO 选择率都较高的 CaMnO₃, 使用几天就丧失活性, 这说明只由离子缺位引起的 Mn 混合价态, 在高温氧化还原条件下, 其稳定性不如 Ca²⁺ 部分由 La³⁺ 取代的催化剂。

分析结果指出, 这系列催化剂生成两类非化学计量氧化物, 在富镧区以 LaMnO_{3+x} 为例, 形成阳离子缺位, 而在富钙区以 CaMnO_{3-x} 为例, 形成氧离子缺位, 由于分析方法精确度的限制, 两类氧化物之间分界线不明确。Vrieland^[6] 提到这个体系中阳离子缺位不起重要作用。从我们的工作结果来看, 阳离子缺位的减少和氧离子缺位的增加促进 NO 的生成, 但是确切的相互关系尚不清楚。

图 6 说明, 室温下氧的吸附量和催化剂组成变化的关系, 它与表面过剩氧含量的相应变化有类似的规律。可以认为, 在室温下吸附氧的部位是催化剂最活性的部分, 表面活性氧的生成应在这部分氧当中。

可逆吸附氧在富镧区的变化与非化学计量氧的规律颇为一致, 它们与 x 值的趋向相反。看来对氨的高温氧化不会是有效的氧 (图 7)。而不可逆吸附氧量在富钙区催化剂上则随着 x 而增加, 它和 NO 选择率的上升有较好的对应关系, (图 9)。

由图 5 (b) 和图 9 (c) 的比较, 可以看到氧吸附速度的影响。 $x = 1$ 的催化剂虽然在 200℃ 吸附氧的量超过 $x = 0.8—0.9$ 的催化剂, 但是后者的氧吸附速度却比前者快, 这说明了 $x = 1$ 的催化剂上不能有更高的 NO 产率的一个原因。

总的看来, 随着 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 体系组成的改变, 催化剂表面上 Mn⁴⁺ 数量有所不同, 发现氧的吸附速度和表面过剩氧的含量亦相应地变化, 并对氨氧化为 NO 发生影响。在整个系列中, 则 NO 选择率的变化因数不超过 0.1。由氧的吸附求得的活化能在 $0.5 \leq x \leq 1$ 范围内为 28—30 仟卡/克分子, 可见这部分催化剂表面与氧结合的活性中心性质上没有明显的不同。

近年来, Il'chenko 等^[11] 通过动力学研究提出了 Co, Mn, Cu, Fe 等氧化物催化剂上氨氧化的反应机理, 它包含了氧的吸附作用及表面由氨还原以形成反应产物, 后一步骤有几个阶段, 包括亚胺和硝酰等中间产物的生成。该作者等发现随着氧的表面复盖度的增加, 深度氧化的选择性增加。

本工作的结果证明, 催化剂上氧的吸附速度和表面过剩氧量的增加对于提高 NO 产率有密切关系, 这与上述机理是相符的。Voorhoeve^[16] 根据 Vrieland 的工作把 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 上氨的氧化 (350—400℃ 时) 看作主要是面上催化反应, 其中表面吸附物之间的作用和吸附-脱附作用都比那些包含移动晶格氧的反应要快得多。但是中村悌二等^[16] 报告钙钛矿型氧化物, 如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的表面吸附氧, 通过扩散与晶格氧快速进行交换, 两者在完全氧化反应中具有同样的重要性。我们的实验结果, 尽管表面过剩氧量和氧吸附速度的变化因数在 4—6 范围内, 而 NO 产率在整个系列内的变化因数仅为 0.1, 因此认为晶格氧可能在此过程中起作用。由以上情况可见, 研究钙钛矿型氧化物的氧的状态和行为, 对于氨的氧化仍是一个有兴趣的问题。

参 考 文 献

- [1] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, P. E. Freeland and B. T. Matthias, *Science*, 177, 354 (1972).
- [2] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika and D. W. Johnson, Jr., *Science*, 180, 62 (1972).
- [3] Yung-Fang Yu Yao, *J. Catal.*, 36, 266 (1975).
- [4] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo and P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, 14, 395 (1975).
- [5] 清水崇, 森若幸弘, 日本化学会誌, 11, 1462 (1978).
- [6] E. G. Vrieland, *J. Catal.*, 32, 415 (1974).
- [7] W. W. Scott and W. D. Leech, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 170 (1927).
- [8] J. Zawadski, *Trans. Faraday Soc. Discussions*, No. 8, 140 (1950).
- [9] J. K. Dixon, J. E. Longheld, "Catalysis VII" (P. H. Emmett ed.,) Chapt. 4. P. 281, Reinhold, New York, 1960.
- [10] A. H. Бутенко, Н. П. Левшин, *Катал. Катал.*, 14, 3 (1976); *ibid.*, 14 6 (1976).
- [11] N. I. Il'chenko and G. I. Golodets, *J. Catal.*, 39, 57 (1975).
- [12] В. М. Самоилов, А. Н. Рябов, *Кин и Кат.*, 19, 250 (1978).
- [13] C. Brist, C. M. Boitera, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2129 (1965).
- [14] Toshio Uchijima, Masamichi and Yokio Yoneda, *J. Catal.*, 9, 403 (1967).
- [15] R. J. H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysis", (J. J. Burton and R. L. Garten Eds.) Academic Press, New York, (1977).
- [16] 中村悌二, 御园生诚, 米田幸夫, 触媒, 21, 310 (1979).

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF AMMONIA TO NITROGEN OXIDE

Research Group of Perovskite-type Catalysts

ABSTRACT

The oxidation of ammonia to NO at 700–900°C on Perovskite-type catalysts $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) was carried out in a flow system. NO yield was increased with x in general and reached a maximum value at $x = 0.8$ – 0.9 . It was proved that the catalyst with a composition of $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ gave high NO selectivity and stability. Results of chemical analysis showed the simultaneous presence of cation vacancies and oxygen vacancies in this series. As the amount of Mn^{4+} varies with the composition of the catalysts, the rate of oxygen adsorption and the amount of surface excess oxygen change accordingly, which plays an important role in the oxidation of ammonia to NO.

锌阳极在中性介质中小孔腐蚀机理的探讨

谭 正 许顺子 刘纯楷*

摘 要

应用扫描电子显微镜和电子探针,结合双层电容-电位曲线的测量,考察了锌阳极在中性介质中的小孔腐蚀,提出了小孔腐蚀的机理。研究表明,锌阳极上的贫镉区是发生小孔腐蚀的敏感点,很可能,Cl⁻离子在敏感点的富集引起金属首先在这些点上溶解。经实验确定,锌阳极中添加少量的合金组分铝,能够抑制腐蚀小孔的发展。

由于锌的平衡电位较负,它在化学电源中,被广泛地用做阳极。通常使用的锌-锰干电池,就是用熔有少量铅、镉的合金锌皮制成锌筒做阳极的,电解液是 pH = 5—6 的 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$ 。但是在锌-锰干电池的放电和贮存过程中,常常在锌筒内壁发生微孔腐蚀,随着时间的推移,微孔逐渐发展,形成宏观可见的小孔,最后穿透锌筒,致使电池无法继续工作。常规的锌-锰干电池为有汞电池,汞能抑制小孔腐蚀,但汞是一种有毒物质。

本工作的目的,就是研究锌-锰干电池中锌阳极小孔腐蚀发生、发展的机理以及采用非汞缓蚀剂抑制小孔腐蚀的机理。

实 验 方 法

(一) 扫描电子显微镜和电子探针实验

实验所用锌筒是由四川省国营万县电池厂熔炼制成的,按该厂的生产工艺条件组装成无汞锌-锰干电池,贮存一定时间后进行解剖。在自来水的强力冲洗下,用毛刷将锌筒内表面长时间刷洗干净,然后在高倍的光学体视显微镜下仔细地寻找腐蚀小孔。为了缩短研究时间,也可以在 $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温下,将锌皮浸在用醋酸酸化了的 3% NaCl 溶液中,特别注意到了锌皮浸入前和浸蚀后的表面处理,经 24—48 小时的浸泡,在高倍光学体视显微镜下可以找到加速腐蚀小孔。

裁剪选定的存在腐蚀小孔的锌皮,在蒸馏水中浸泡 24 小时以上,晾干后用扫描电子

* 四川省国营万县电池厂技术科。

显微镜观察小孔的腐蚀形态,用电子探针对蚀孔微区进行表面成分分析。

(二) 金相显微镜实验

实验用的锌和锌合金,均熔炼成圆柱体,它的一个圆面受到严格的金相抛光处理后,在新配制的 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 混合液中进行金相显示浸蚀,然后在XJL-1型金相显微镜下进行金相结构观察并拍摄金相图。

(三) 双层电容-电位曲线的测量

采用恒电流方波法,测取纯锌电极和锌-镉合金电极在 $0.6N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液中的双层电容-电位曲线。实验中注意到所用试剂和溶液的提纯、净化和除氧,也注意到电极表面的预处理。

(四) 腐蚀速度的测量

采用重量法测定了锌和锌合金在 $3N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液中的腐蚀速度。

实 验 结 果

用只含有铅、镉的锌筒组装的无汞电池,常温贮存半年后进行解剖,在锌筒内壁上,用肉眼就可以明显地看到许多腐蚀坑,有些腐蚀坑已经穿透。图1是用扫描电子显微镜拍摄下来的一个尚未穿透的小孔腐蚀形态象,图2是孔内之一角放大。如用加有适量铅、镉、

