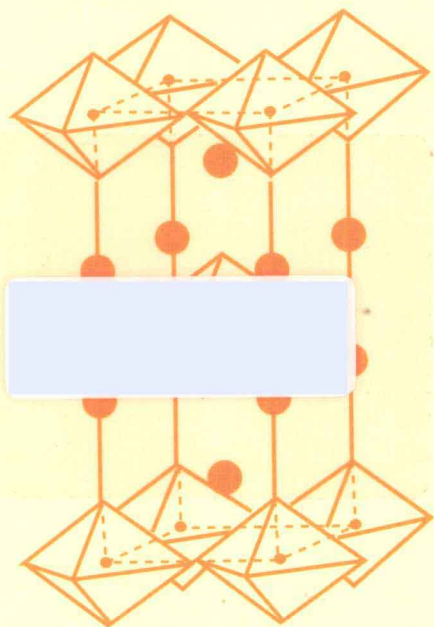


钴基稀土复合材料 应用研究

杨小毛 著



上海大学出版社

钴基稀土复合材料应用研究

杨小毛 著

图书在版编目 (CIP) 数据

钴基稀土复合材料应用研究/杨小毛著. —上海: 上海大学出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-81118-957-5

I. ①钴… II. ①杨… III. ①钴基合金—稀土金属—复合材料—研究 IV. ①TG146. 1②TB331

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 266930 号

责任编辑 王悦生

封面设计 柯国富

技术编辑 金鑫

章斐

钴基稀土复合材料应用研究

杨小毛 著

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路 99 号 邮政编码 200444)

(<http://shangdapress.com> 发行热线 021-66135112)

出版人: 郭纯生

*

上海华教印务有限公司印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 5.25 字数 118 千

2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1~1100

ISBN 978-7-81118-957-5/TG·003 定价: 28.00 元

前 言

环境问题是人类不能回避的现实问题，如何消除、减轻或根除因人类的生产活动而产生的一系列有害污染物质，是人类面临的一个重要课题。长期以来，贵金属三效催化材料作为汽车尾气处理催化材料的主要活性组分受到广泛的研究和采用，其对一氧化碳(CO)、未燃烃(HC)、氮氧化物(NO_x)同时具有很高的催化转化效率。然而，世界贵金属资源成本高而且供应不足，因此低成本、高活性催化材料的研究日显重要。

近年来，复合氧化物催化材料引起了很大关注。一是由于它具有多种优异的物理化学性能与催化性能；二是由于它非氧化学计量，催化组分可变性，使得可通过选择合适替代物(如碱土金属 Sr)来控制金属离子的价态。这些催化材料广泛用于烃类的完全氧化，CO 的氧化，氮氧化物直接分解，NO 的还原，并具有很好的活性。由钙钛矿 (ABO_3) 与岩盐层 (AO) 交叠而成的具有 K_2NiF_4 结构的稀土 A_2BO_4 复合氧化物在汽车尾气处理反应和其他一些环保化学反应中显示出高活性，它是一种符合催化性能要求的、具有更低成本、来源广泛而又易于制备的催化材料。在 A_2BO_4 中的 A 位稀土由碱土金属 Sr 部分取代生成 LnSrBO_4 ，可以控制 B 位离子价态，并制造出更多的氧空穴，从而提高 A_2BO_4 复合氧化物的催化性能。

目前国内外有一些关于 LnSrCuO_4 和 LnSrNiO_4 的研究报道，

但对 LnSrCoO_4 的研究较少。B 位离子是骨架离子，能大大影响催化材料的活性，故进一步对 LnSrCoO_4 的结构和性能进行研究很有意义。目前科学界对 LnSrCoO_4 的研究仅限于 K_2NiF_4 型结构的 LaSrCoO_4 、 DySrCoO_4 的合成及 LaSrBO_4 (B 为 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等) 中 B 位离子对 CO 氧化反应催化活性影响，对 LnSrCoO_4 并未进行深入、系统的研究，特别是对纳米 LnSrCoO_4 材料未见报道。Co 是一种催化活性较高的元素，在许多催化反应中被广泛的应用，因此对 LnSrCoO_4 复合氧化物这种新型材料的研究就显得很有必要。对稀土 LnSrCoO_4 复合氧化物作系统而深入的研究，不但对环境保护有着重要意义，而且对搞清楚稀土、碱土金属及 Co 之间的相互作用也有较大的理论与学术价值。

本书的研究工作是在罗来涛教授的精心指导下完成的，研究过程中，李凤仪教授、黎先财教授以及催化研究室的老师们给予了很大的支持和帮助。在此谨向这些老师表达深深的谢意！

由于作者水平有限，书中疏漏之处在所难免，欢迎读者批评指正。

杨小毛

2011 年 12 月 18 日

作者联系方式：(手机) 13576947458, 13732988914;

(电子邮箱) yang_xiaomao@163.com

目 录

第一章 研究背景	1
1.1 催化材料概述	1
1.2 复合氧化物催化材料的催化性能	3
1.2.1 N_2O 的分解	3
1.2.2 汽车尾气催化技术	6
1.2.3 烟气还原脱硫	7
1.3 A_2BO_4 复合氧化物催化材料的结构及催化性能	9
1.3.1 A_2BO_4 复合氧化物材料的结构	9
1.3.2 A_2BO_4 复合氧化物材料的催化性能	13
1.4 A_2BO_4 复合氧化物催化材料的制备	14
1.4.1 柠檬酸络合法	14
1.4.2 蒸发分解法	15
1.4.3 固相反应法	15
1.4.4 聚乙二醇凝胶法	15
1.4.5 聚丙烯酰胺高分子凝胶法	16
1.4.6 DTPA 络合法	16
1.5 催化材料的表征	16
1.5.1 X 射线法	17
1.5.2 扩展 X 射线精细结构吸收谱	18
1.5.3 X 射线光电子能谱	18
1.5.4 光谱法	20
1.5.5 透射电子显微镜/扫描隧道显微镜/原子力显微镜	21

1.5.6	有机质谱法	22
1.5.7	差热-热重	23
1.5.8	H ₂ 吸附法或氢氧滴定法	23
1.5.9	程序升温脱附、程序升温还原、程序升温氧化和程序升温表面反应	23
1.6	本书的研究目的和意义	24
1.7	本书的创新之处	26
第二章	实验方法与数据处理	42
2.1	实验仪器和药品	42
2.1.1	实验药品	42
2.1.2	实验气体	44
2.1.3	主要实验仪器	44
2.2	催化材料的制备	45
2.2.1	原料的制备	45
2.2.2	催化材料的制备	46
2.3	催化材料氧化活性评价	48
2.4	催化材料的结构表征	50
2.4.1	X 射线衍射的测定	50
2.4.2	比表面积测定	50
2.4.3	透射电子显微镜	51
2.4.4	红外光谱	52
2.4.5	X 光电子能谱	52
2.4.6	程序升温脱附(TPD)和程序升温还原(TPR)	53
2.4.7	碘量法标定 Co ³⁺ 实验	55
第三章	LnSrCoO₄(Ln = La、Pr、Nd、Sm、Eu)催化材料结构与性能分析	57

3.1	LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 催化材料的物相分析	58
3.2	LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 催化材料的 H_2 -TPR 研究	62
3.3	LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 催化材料的脱附性能	64
3.4	LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 催化材料的催化活性比较	65
3.5	小结	67
第四章 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) 催化材料结构与性能的研究		
4.1	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) 物相分析	71
4.2	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) IR 光谱研究	74
4.3	Co 离子平均价态分析	76
4.4	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) H_2 -TPR 研究	77
4.5	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) 脱附性能	78
4.6	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0, 0.6, 1.0$) XPS 研究	80
4.7	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) 催化活性	83
4.8	小结	87
第五章 制备方法对 LaSrCoO_4 催化材料结构与性能的影响		
5.1	物相分析	93
5.2	LaSrCoO_4 的脱附性能	97
5.3	LaSrCoO_4 的催化活性比较	99
5.4	小结	103

第六章 掺杂、负载对 LaSrCoO_4 催化材料结构与性能的影响	106
6.1 B 位掺 Pd 的 $\text{LaSrCo}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ 与负载型 Pd/ LaSrCoO_4 催化材料的结构与性能	107
6.1.1 物相分析	107
6.1.2 LaSrCoO_4 与 $\text{LaSrCo}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ 的 IR 光谱研究	109
6.1.3 LaSrCoO_4 , $\text{LaSrCo}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ 与 Pd / LaSrCoO_4 的脱附性能	110
6.1.4 Pd 的掺入对 LaSrCoO_4 催化材料元素价态与 表面含量的影响	112
6.1.5 LaSrCoO_4 , $\text{LaSrCo}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ 与 Pd / LaSrCoO_4 的催化活性	115
6.2 B 位掺 Cu 对 LaSrCoO_4 催化材料结构与性能的影响	118
6.2.1 物相分析	119
6.2.2 $\text{LaSrCo}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ 的脱附性能	120
6.2.3 Cu 的掺入对 LaSrCoO_4 催化材料元素价态与 表面含量的影响	122
6.2.4 $\text{LaSrCo}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ 的催化活性	125
6.3 O 位掺 F 对 LaSrCoO_4 催化材料结构与性能的影响	126
6.3.1 物相分析	126
6.3.2 LaSrCoO_4 与 $\text{LaSrCo}_{0.36}\text{F}_{0.4}$ 复合氧化物的脱 附性能	128
6.3.3 F 的掺入对 LaSrCoO_4 催化材料元素价态与表 面含量的影响	129
6.3.4 F^- 离子的位置	133
6.3.5 LaSrCoO_4 与 $\text{LaSrCo}_{0.36}\text{F}_{0.4}$ 复合氧化物的催 化活性	133

6.4 载体 γ - Al_2O_3 对 LaSrCoO_4 催化材料结构与性能的影响	136
6.4.1 LaSrCoO_4 与 $\text{LaSrCoO}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的脱附性能	136
6.4.2 LaSrCoO_4 与 $\text{LaSrCoO}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的催化活性	137
6.5 小结	140
第七章 结论	144

第一章 研究背景

1.1 催化材料概述

化学工业的变革和发展，催化材料的研究与进展起着重大的作用。20 世纪初，煤化学工业的发展，就是由于发明了合成氨的铁催化材料得到推动的。50 年代石油化学工业的兴起，与发现了 Ziegler-Natta 聚合催化材料体系是分不开的。60 年代到 70 年代，是世界石油化学工业发展的全盛时期，其速度之快，经济效益增长之大，为各工业部门之首，这也是与催化技术进展，各类新型催化材料的出现密不可分的。现今化工生产过程和炼油过程约 90% 是催化过程。

催化材料的研制通常要考虑以下几个方面：活性、选择性、稳定性和寿命、机械强度、导热性能和比热、形貌和粒度大小及再生性等，作为工业应用的催化材料还要考虑原料的来源与价格。在着手选择设计催化材料之前，先要考虑它在反应条件下面临的问题：首先作热力学分析，指明反应的可行性，最大的平衡产率和所要求的最佳的反应条件；其次考虑反应条件参数，如温度范围、压力高低、原料配比等；再次是主产物之外的副反应，包括目的产物的分解等；作为工业应用的催化材料还要考虑生产中可能遇到或者出现的实际问题，如设备材质及其对催化材料和



催化反应的要求,氧化反应可能出现的爆炸范围、腐蚀问题等;最后是经济性考虑,包括催化材料的经济性和催化反应的经济性等。

常见催化材料主要有以下几大类:金属,非金属,金属氧化物,非金属氧化物,复合氧化物,固体酸、碱、盐等。目前各类催化材料层出不穷,如贵金属 Pt, Rh, Pd 及其负载型催化材料^[1-3],贵金属 Au 及其负载型催化材料^[4,5],硅铝催化材料^[6,7],稀土钙钛矿型氧化物催化材料^[8,9],尖晶石型复合氧化物催化材料^[10],过渡金属氧化物催化材料^[11-13],固体超强酸催化材料^[14-16],杂多酸及其负载型催化材料^[17,18],分子筛催化材料^[19,20],海泡石及其负载型催化材料^[21]等。这些催化材料广泛应用于炼油、化学品生产及环保等领域。其中复合氧化物催化材料不仅本身具有催化活性,而且被广泛地用作负载型金属催化材料的载体材料。它不仅兼备两种氧化物优点,并具备两种氧化物未具备的新优点,使复合氧化物的开发成为当今催化领域的一个重要研究方向。以钙钛矿及类钙钛矿复合氧化物为例,由于它们具有独特的物理化学性质,逐渐受到固态物理、固态化学和催化领域科技工作者的重视。近年来,该类复合催化材料对汽车尾气处理的研究是热点之一,引起了催化工作者的极大兴趣。一方面,钙钛矿及类钙钛矿复合氧化物对汽车尾气处理反应的活性较高,是最有希望取代贵金属成为尾气处理催化材料的;另一方面,钙钛矿及类钙钛矿复合氧化物具有确定的结构,不仅其组成、元素、原子价等可以在很宽的范围内改变,而且还能在很大程度上通过调变 A、B 离子的价态来控制阳离子的氧化还原性能及缺陷的种类和浓度。由于该类化合物的多种物化性质具有高度的可调性,因此它们是一类非常理想

的催化材料模型化合物, 通过对其固态物理、化学性质与催化性能的关联, 可以找出许多催化作用的变化规律来认识催化作用的本质。

1.2 复合氧化物催化材料的催化性能

复合氧化物催化材料在许多反应中都是高效催化材料, 如烃类的完全氧化^[22-26], 烷烃的选择性氧化, 部分氧化制烯烃、制醛^[27-34], CO 的氧化^[35-38], H₂ 的氧化^[38], 苯酚的湿氧化^[39], 二甲苯完全氧化^[40], 醇类的氧化^[41, 42], H₂O₂ 分解^[43, 44], 合成气制轻烯烃^[45], 氮氧化物直接分解^[46, 47], NO 的还原^[48-53], NO/H₂/O₂ 反应^[54], 甲烷的重整^[55, 56], CO₂/H₂/NH₃ 合成甲胺^[57], 乙苯脱氢制苯乙烯^[58]等。

1.2.1 N₂O 的分解

Nagasubramanian 等人^[59]通过对 N₂O 在钛酸盐 MTiO₃ (M = Ca, Sr, Ba) 上分解的研究, 发现催化材料的表面对 N₂O 的吸附起了模板作用^[60]。因为 O₂ 的脱附受活性过渡金属离子的空 d² 轨道的可利用性控制, Ti⁴⁺ 的 d 空轨道有效地降低了它在近距离对 d 方向的占有从而便于 O₂ 的脱附。当 M²⁺-Ti⁴⁺ 距离增加, 阳离子-阳离子间的相互作用减弱, O₂ 的脱附便减慢, 从而活化能增加^[61]。Nagasubramanian 等人^[62]报道了 MTiO₃ (M = Mn, Mg, Ca, Sr, Ba) 对 N₂O 的分解速率与 ΔH 的关系。在 200 torr N₂O 下, ΔH 与 $\log k$ 图形呈一火山形关系。然而在 50 torr N₂O 条件下, 却没有得到 ΔH



与 $\log k$ 类似的关系。 N_2O 气压较高条件下, 金属-氧键的键能决定了被吸附氧的脱附速率。在简单氧化物上 N_2O 的分解也有类似的关系曲线^[63]。

Louisray 等人^[64]研究了 LaMnO_3 对 N_2O 分解动力学中氧物种的作用, 发现 N_2O 分解产生的氧物种 O^- 的吸附与阻碍反应的分子氧 O_2 的吸附是截然不同的。分解速率依赖于被吸附氧物种的性质。众所周知, 钙钛矿物质 ABO_3 中 B 离子扮演了控制固熔体性质的重要角色, 而 A 离子起修饰作用^[65, 66]。Muralidhar 等人^[67]通过研究 LaMO_3 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}$) 对 N_2O 的分解来考察 B 离子对催化材料活性的影响, 结果与丙稀加 CO 氧化是一致的, 即含有低自旋 M^{3+} 离子的钙钛矿物质具有较高的活性。同时 O_2 同位素交换能 E_a 与 N_2O 分解能 E_a 间的线性关系, 表明了氧气的脱附是速控步骤^[68]。另外, 氧的结合能与催化活性间的关系强调了表面氧键能是决定钙钛矿物质催化活性的重要因素。Louisray 等人通过研究 LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Na}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 对 N_2O 的分解观察 A 位稀土元素的作用^[69]。该反应中 Mn-O-Mn 族被认为是活性位。可以观察到 E_a 和晶胞参数 “a”、“c” 间存在线性关系。当晶胞参数增大时, Mn—O 键能增加, Mn 离子周围的 d 电子密度增大, 从 $\text{La} \rightarrow \text{Gd}$, Mn 周围的净电荷密度增加, 结果是 O^- 在 Mn 位上的停留时间减少, O_2 的脱附愈容易, 因而从 $\text{La} \rightarrow \text{Gd}$, 活化能下降。Ramanujachary 等人^[70]研究了 LnNiO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$) 中稀土元素对催化活性的影响, 所有的催化材料中, 产生的 O_2 对 N_2O 分解动力学起了弱禁阻作用。Larsson^[71]建立了数据分割直方图, 发现 E_a 值间隔通常接近 $3.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这与设想一系列相关催化材料在一个或相同的反应中 E_a 的改变是以分段方式进行的是

一致的。利用这种模式，建立了 LnMnO_3 系列催化材料补偿效应的定量描述。

具有 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 结构的化合物更稳定，易调节的特性便于研究固态催化材料的催化反应，从而了解催化中固态化学的作用。Sastri 等人^[72]研究了在 La_2TiMO_6 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 上压力对 N_2O 分解动力学的影响。在 N_2O 分别为 50、100、200 torr 时， N_2O 的分解动力学表达式分别对应于氧的无禁阻、弱禁阻和强禁阻作用。催化材料的活性大小次序为 $\text{La}_2\text{TiNiO}_6 > \text{La}_2\text{TiCuO}_6 > \text{La}_2\text{TiZnO}_6$ ^[73, 74]。Gowri 等人^[75]也比较了 La_2TiMO_6 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 对 N_2O 分解反应的催化活性。在 N_2O 的分解中，氧的脱附过程包括电子传递到表面是速控步骤。在这一系列催化材料中， $\text{La}_2\text{TiNiO}_6$ 具有高活性归因于它接受电子能力强。然而 Ramanujachary 等人^[76]认为 $\text{La}_{1.793}\text{TiCoO}_6$ 活性好是因为 Co 存在混合价态。有报道认为 n 型氧化物对 N_2O 的分解较 p 型氧化物差^[77]，但对 La_2MnMO_6 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)^[78] 体系，n 型氧化物 $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ 呈现最高的转化率，这可能由于大量 Mn^{3+} 离子的存在使化合物为非化学计量。在 Mn-O-M 簇中，由于 Mn 离子上 d 电子的存在而成为 La_2MnMO_6 系列催化材料分解 N_2O 的活性中心。但对 La_2TiMO_6 系列催化材料^[73, 74]却没有这样的簇，因为 Ti^{4+} 上没有可利用的 d 电子。 $\text{La}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ 在系列催化材料 $\text{La}_2\text{Ni}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) 中活性最差是由于 Mo^{6+} 被还原为 Mo^{5+} ，而 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} ，由于 Ni^{3+} 比 Ni^{2+} 更难贡献出电子给 N_2O ，所以活性差。

R. Sundararajan 和 V. Srinivasan^[79]研究了 N_2O 在 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 系列催化材料上的分解 ($0 \leq x \leq 1$)，并主要侧重动力学方面



研究, N_2O 的初始压力为 50 和 200 torr。这篇文章动力学结果的讨论建立在以下事实基础上: (1) Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的电子贡献能力: 考虑到 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的电子构型, 很明显 N_2O 易于吸附在 Co^{2+} 位置上, 而不是在 Cu^{2+} 上; (2) 固态相互作用的影响: 尖晶石化合物中, 包含着 A 和 B 离子的相互作用, 这是众所周知的。从 A 离子和 B 离子的大小角度考虑, 有效的相互作用包括 A-O-B, B-O-B 和 B-B, 而 A-O-A 的相互作用可忽略不计。这一系列催化材料可分作两个区域来讨论: (1) 当 $x < 0.5$, 即 $x=0.0, 0.2$ 时, O_2 的脱附是速率控制步骤, Co^{2+} 为吸附中心, 它很容易贡献给 N_2O 一个电子。当 $x=0.0$ 时, Co 含量最高, 因此活性也最高, 这说明 Co^{2+} 的 d^6-d^7 构型便于 e^- 的传递, 有利于催化分解 N_2O 。

(2) 当 $x \geq 0.5$, 即 $x=0.5, 0.8$ 和 1.0 时, N_2O 的吸附是速率控制步骤, 这可能是由于 Cu^{2+} 取代 Co^{2+} 后, 不便于电子的传递。在 $x \geq 0.5$ 这个区域中, 当 $x=0.5$ 时, 活性最好。这是由于含有 Cu^{2+} 的 A-O-B 以及 B-B 相互作用弱。 Cu^{2+} 数目增多时, 含 Cu^{2+} 的 A-O-B 和 B-B 相互作用增加, 导致吸附中心数目减少, N_2O 分解率下降。

1.2.2 汽车尾气催化技术

尾气催化材料是目前人们的研究热点。目前世界汽车尾气催化材料市场上主要是贵金属三效催化材料, 其对一氧化碳 (CO)、未燃烃 (HC)、氮氧化物 (NO_x) 同时具有很高的催化转化效率, 但世界贵金属资源储量很少、价格昂贵, 而且易发生 Pb、S 中毒。近年来, 复合氧化物催化材料引起了很大关注。一是由于它具有

多种优异的物理化学性能与催化性能;二是由于它非氧化学计量,催化组分可变性,使得可通过选择合适替代物来控制金属离子的价态。这些催化材料广泛用于烃类的完全氧化^[22-26], CO 的氧化^[35-38], 氮氧化物直接分解^[46, 47], NO 的还原^[48-53], 并具有很好的活性。钙钛矿复合氧化物催化材料被认为是具有巨大潜力的三效催化材料,以此来处理汽车尾气,以代替传统的 Pt / Rh 基催化材料。大量研究集中于 CO+NO 反应模型,而真正三效催化材料(TWC)在过量氧以及水分存在下,同时具备 CO、HC 氧化, NO_x还原,通常认为 Pt 高氧化性、Rh 高 NO_x还原性还是必需的。在高温下进行 Pt、Rh 三效催化材料劣化研究,热劣化导致 Pt 粒子烧结,在水蒸气存在下会加速烧结进程;而对于 Rh 热劣化会使 Rh 氧化为 Rh³⁺,并渗入 Al₂O₃ 涂层空位中,从而使 Rh 有效活性丧失。而将贵金属 Rh 置入钙钛矿体构中,则会防止贵金属离子烧结,防止贵金属离子渗入活性涂层,防止贵金属离子蒸发等,并同时提高了纯钙钛矿催化活性。在 LaMn_{1-x}Rh_xO_{3.15} 中含少量 Rh 提高了 La、Mn 系催化材料 NO_x还原性能,同时 Rh 以 Rh³⁺形式置入 Perovskite 结构时本身被热稳定化。据报道, LaMnO_{3.15} 仅仅具有较好的氧化活性,在 500 °C 时,NO 转化率不到 10%;而引入 1% Rh (质量分数)助剂时,对 NO 还原性能大大提高,可以与商用 Pt、Rh 基催化材料相媲美,而且该催化材料与 Pt、Rh / CeO₂、γ-Al₂O₃ 一样具有一定贮氧功能。

1.2.3 烟气还原脱硫

随着全球工业发展和人口增长,环境问题已经引起了人们的