用于选择性催化还原脱硝的钙钛矿型催化剂研究进展

丽妍菲¹ 殷成阳¹* 周 强^{1,2} 赵 震^{1,2}*

(¹沈阳师范大学化学化工学院 能源与环境催化研究所 沈阳 110034;²中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室 北京 102249)

摘 要 在推进"双碳"目标背景下,人们的环保理念不断增强,对污染防治和节能降耗等问题的重视程度越来越高。选择性催化还原技术(SCR)是目前脱硝领域中的研究重点,该技术具有较高的脱硝效率,有良好的应用价值。本文综述了近年来钙钛矿型催化剂用于 SCR 技术的研究进展,分析了钙钛矿型催化剂的特性,分别对 ABO₃型、负载型和掺杂型钙钛矿型催化剂进行了介绍,同时对钙钛矿型脱硝催化剂的常见制备方法进行了归纳,最后对钙钛矿型催化剂用于 SCR 技术进行了总结和展望。

关键词 选择性催化还原 钙钛矿型催化剂 脱硝 氮氧化物

Progress in Perovskite-Type Catalysts Used in Selective Catalytic Reduction Denitrification

Bing Yanfei¹, Yin Chengyang^{1*}, Zhou Qiang^{1,2}, Zhao Zhen^{1,2*}

(¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang

Normal University, Shenyang, 110034; ² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing,

China University of Petroleum, Beijing, 102249)

Abstract In the context of promoting the 'double carbon' goal, people's environmental protection concept continues to progress, and the importance of pollution prevention and control as well as energy conservation and consumption reduction is increasing. Selective catalytic reduction (SCR), which has high denitration efficiency and good application value, is the focus of research in the field of denitration. In this paper, the research progress of perovskite catalysts used in SCR technology in recent years is reviewed. The characteristics of perovskite catalysts are analyzed, the ABO₃, supported and doped perovskite catalysts are introduced respectively, and the common preparation methods of perovskite denitrification catalysts are summarized. Finally, the application of perovskite catalysts in SCR technology is summarized and prospected.

Keywords Selective catalytic reduction, Perovskite-type catalyst, Denitration, NO_x

当前,由于化石燃料的大量使用及交通运输的 快速发展,使大气污染严重。氮氧化物(NO_x)是大 气主要污染物之一,它可以破坏臭氧层、诱发酸雨 和光化学烟雾等,还会与血液中的血红素结合危害 人体健康。随着时间推移,NO_x的排放量由工业源 主导逐渐转变为工业源和机动车共同主导。我国 十四五规划纲要对 NO_x的减排提出了更高要求, 即"氮氧化物排放总量下降 10%以上"。

NO_x 脱除的方法主要有选择性催化还原技术 (SCR)、选择性非催化还原技术(SNCR)和 NO₂

储存与还原技术(NSR)^[1],其中 SCR 技术由于脱 硝效果显著等优势,成为目前运用广泛的技术之 一。SCR 技术是指在催化剂的作用下,通过加入 还原剂与 NO_x 反应生成无污染的 N₂。常用的还 原剂有 H₂、NH₃、CO 等,对应的化学反应式如下:

H₂ 作还原剂时:4H₂+4NO+O₂→N₂+4H₂O

NH₃ 作还原剂时: 4NH₃ + 4NO + O₂ → 4N₂ +6H₂O

CO 作还原剂时: $4CO+2NO+O_2 \rightarrow 4CO_2+N_2$ 钙钛矿是一种八面体结构的晶体,由于其结

^{*} 联系人, **殷成阳** E-mail: ycy2006cc@126.com; **赵震** E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn 国家自然科学基金项目(U1908204)、辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ0996)和沈阳市科技计划项目(23-407-3-14)资助 2023-10-07 收稿, 2023-11-25 接受

构稳定、耐热性能好、酸碱位点丰富和成本低廉等 众多优点^[2],近年来成为材料研究方面的热点。 将钙钛矿型催化剂用于机动车尾气脱硝是一条很 好的资源综合利用之路。本文就近年来钙钛矿型 催化剂应用在 SCR 反应中的相关研究进展加以 归纳和总结。

1 钙钛矿型催化剂

钙钛矿型催化剂是指分子通式为 ABO₃ 的一 系列氧化物,其中 A 位一般是稀土或碱土金属阳 离子,B 位一般是过渡金属阳离子。A、B 位离子 可以在不损坏自身结构的前提下被其他元素部分 取代,同时还能产生一定的氧空位,有效提升其氧 化还原等特性,因此在机动车尾气脱硝中获得了 广泛研究。钙钛矿型催化剂主要有 ABO₃ 型、负 载型和掺杂型^[3]。

1.1 ABO,型

ABO, 型钙钛矿主要通过固定 A 位或 B 位元 素,更换另一个元素来获得所需的性能。A 位用来 稳定结构,B 位则是用来充当催化反应的活性位点。

在 H₂-SCR 反应中, Reneme 等^[4] 用溶胶凝胶 法制备了负载 Pd 的钙钛矿型催化剂 Pd/LaCoO₃, 使其在无氧或有氧环境下进行 NO 的还原。实验 结果表明, Pd 与载体间的相互作用提供了阴离子 空位, 而这些空位可以作为 NO 解离的活性位点。 不仅如此, 在不同的预处理条件下, Pd 分散度高 的催化剂表现出的 SCR 活性也就越高。

在 NH₃-SCR 中 ABO₃ 型钙钛矿催化剂也展 现出 相 当好 的 催 化 性 能。Zhang 等^[5] 研 究 了 CeMnO₃ 的脱硝性能,丰富的吸附氧提高了催化 剂的催化活性,多价态 Mn 可促进氧化还原反应, 二者协同提升催化剂的 NH₃-SCR 反应活性。Shi 等^[6]在 LaBO₃ 型钙钛矿 (B = Ni、Co、Mn、Fe)的研 究中发现其催化活性和还原能力并无明显相关, 而与 NH₃ 的吸附能力强弱有相同趋势,说明 NH₃ 的吸附能力在 NH₃-SCR 中起重要作用。图 1 为 LaBO₃/凹凸棒石 (ATP)复合材料用于低温 NH₃-SCR 的可能机理。Zhang 等^[7] 研究了一系列 LaBO₃ 型钙钛矿 (B = Cu、Co、Mn、Fe)的 NH₃-SCR 反应性能。LaMnO₃ 具有最高的脱硝活性,而 LaFeO₃ 的 N,选择性最高。

ABO₃型钙钛矿催化剂在 CO-SCR 反应中的 应用也有一些报道。Yan 等^[8]研究了 LaMnO₃ 钙



NO by LaBO₃/ATP^[6]

钛矿催化剂的活性位点与 CO-SCR 活性之间的关系。通过计算 NO 吸附结构的投射态密度,认为 NO 在 LaMnO₃ 表面的吸附主要为化学吸附, Mn 原子是吸附 NO 最活跃的位点。他们还分析了 CO 吸附的投影态密度(PDOS)结果,发现 NO 和 CO 分子在争夺同一吸附位点(Mn 位点),X 射线 光电子能谱和程序升温脱附实验也观察到 CO 与 NO 的竞争吸附。Abedi 等^[9]通过溶胶凝胶法制 备了 LaFeO₃ 钙钛矿催化剂,并对其 B 位进行 Mn 的部分取代。催化剂的 NO 和 CO 转化率均有提高,这得益于 Mn 和 Fe 的协同作用。

1.2 负载型

钙钛矿催化剂历经多年的实践,研究者们发现为了进一步提高钙钛矿型催化剂的活性,可以通过将其负载到某些载体上,借助载体的大比表面积来分散催化剂,从而暴露更多的活性位点;同时还能有效地节省催化剂的用量,提升经济性。表1归纳了一些负载型钙钛矿催化剂。

马铃慧^[10]研究了负载在泡沫镍上的 PrMnO₃ 催化剂的 H₂-SCR 反应性能,250℃时 NO 转化率 为 36%,升温到 300℃,NO 转化率达到了 91.8%。 由此可以看出 PrMnO₃@ Ni 催化剂在中高温下展 现了优良的脱硝效果,不失为一种有潜力的催化 剂。此外,他们还对比了不同 A 位(La、Pr、Nd、 Eu)以泡沫镍为载体的钙钛矿型催化剂。在这 4 种催化剂中,Pd-PrCoO₃@ Ni 催化剂的颗粒最 小,比表面积大,显示出的 H₂-SCR 活性更优异。 随后在对比 Pd-PrCoO₃@ Ni 催化剂和 Pd-PrMnO₃ @ Ni 催化剂的活性测试结果后发现,无论是增大 O₂ 的浓度或是减小 H₂/NO 比,催化剂的脱硝效 率都有一定程度的下降。

Ye 等^[11]采用介孔通道和高氧化能力材料耦

栽刑征针矿健化刘的健化性能

· 421 ·

1X I	贝轼至门瓜亚	催化加加催化性能	

	1 ab. 1	Catalytic performance of supported perforsatie catalysis		
催化剂	制备方法	反应条件	温度/℃	NO 转化率/%
PrMnO3/泡沫镍 ^[10]	水热法、浸渍法	1.08‰ NO 10.8‰ H ₂ 4% O ₂ 平衡气为 N ₂	200	91.8
BaMnO ₃ /Cu-SSZ-13 ^[11]	双模板法	0.5‰ NO (0.5‰ NH ₃ (5% O ₂ (5% H ₂ O(使用时)) 平衡气为 N ₂	$180{\sim}450$	>80
$Fe_{0.3}La_{0.7}O_{1.5}/AC^{[12]}$	湿式浸渍法	1‰ NO 、1‰ NH ₃ 、8% O ₂ , 0.5‰ SO ₂ (使用时) 、5% H ₂ O (使用时)、平衡气为 N ₂	400	90.1
LaMnO ₃ /CeO ₂ ^[7]	柠檬酸络合法	1‰ NO、1‰ NH ₃ 、6% O ₂ 、平衡气为 Ar	200	100
La _{0.9} Ce _{0.1} MnO ₃ /ATP ^[14]	溶胶凝胶法	1‰ NO、1‰NH ₃ 、3% O ₂ 、平衡气为 N ₂	250	98.6

合的思路,制备了 Cu-SSZ-13 负载的分层型 BaMnO₃ 钙钛矿催化剂。图 2 展示了催化剂的 NO 转化率,综合 XRD、BET 和 TEM 结果分析表 明,BaMnO₃ 被引入介孔孔道后形成了小尺度的 纳米晶粒用于 NH₃-SCR 反应,在 180℃时 NO_x 转 化率高达 80%,表现出优异的低温活性。同时, BaMnO₃ 的引入提高了酸量和 NO 吸附能力,以及 增强了将 NO 氧化成 NO,等能力。



图 2 BaMnO₃、Cu-SSZ-13 和 BaMnO₃ 负载型催化剂的 NO_x 转化率^[11]

Fig. 2 NO_x conversion of BaMnO₃, Cu-SSZ-13,

and BaMnO₃ supported catalysts^[11]

Wang 等^[12]研究了负载到活性炭上的 LaFeO₃ 钙钛矿催化剂,结果表明低负载量就能产 生很多的酸性位点和活性物种,增加了高温 NO_x 的去除率。此外,活性炭受热后会产生丰富的 CO,可以对前 40 分钟的 NO_x 有效去除产生一定 的促进作用。反应 40h 后,催化剂活性依旧可以 保持在 87.5%。Zhang 等^[7]将 LaMnO₃ 钙钛矿负 载于 MO_x 载体(M=Al、Zr、Ti、Ce)上,探索载体和 活性组分间的相互作用及其 NH₃-SCR 脱硝性能。 CeO₂ 作为载体对提高催化剂低温活性有益,而与 TiO₂ 载体配对可以提升产物的选择性。此外,在 一定区间内提高 LaMnO₃ 的负载量也能增强催化 剂的脱硝活性,在将 Ce 掺杂到 LaMnO₃ 中也能发 现相似的效果,但 Ce 用量不宜过多,过量会导致 催化剂失去 ABO₃ 晶型。通过各种实验,最终认 定最佳催化剂组成为 LaMnO₃/CeO₂ = 40%,在 200℃时可达 100%的 NO 转化率。负载型钙钛矿 催化剂除了负载量会影响脱硝性能,结构中过渡 金属的掺杂比例也会对其产生影响。Li 等^[13] 对 负载在 ATP 上的 La_{1-x}Ce_xMnO₃(x=0~0.2)钙钛 矿催化剂低温下 NH₃-SCR 反应活性进行研究。 发现 Ce 的掺杂比例为 0.1 时,NO 转化率为 98.6%,继续增加 Ce 的掺杂后 NO 转化率开始 降低。过程中产生的 CeO₂ 相阻挡了 NH₃ 的吸 附,进而导致 NO 转化率的降低。他们认为催化 活性的提高主要是由于酸性位点的增加,同时 ATP 载体的微孔结构也为催化剂提供了丰富的 位点和高比表面积,有利于钙钛矿颗粒的分散 和气体吸附。

1.3 掺杂型

研究者拓展了一系列掺杂型钙钛矿催化剂, 用于进一步提升 ABO₃ 型钙钛矿的催化性能。通 过在 A 位掺杂某些元素,致使催化剂晶格畸变, 形成氧空位,同时对 B 位元素的价态组成也产生 一定影响。而 B 位的掺杂不但表现出了不同的 价态,还可以作为活性位点,从而影响催化剂的催 化活性。表 2 归纳了一些掺杂型钙钛矿催化剂的 性能。

1.3.1 H₂-SCR 中的掺杂型钙钛矿催化剂

在 H₂-SCR 中掺杂改性钙钛矿可以调控催化 剂的氧化还原能力,其最早的应用出自于 Ferri 等 的 研 究^[14],他 们 通 过 柠 檬 酸 法 制 备 了 La_{0.9}A_{0.1}BO₃(A = Ce 或 Eu; B = Mn 或 Co)和 La_{0.8}Sr_{0.2}BO₃(B = Mn、Fe、Co、Ni)钙钛矿型催化 剂,并对催化剂进行 H₂-SCR 脱硝活性评价。结 果发现,其脱硝活性与氧空位的形成及 B 位元素 的种类相关,当 B 位为 Co 时,催化剂脱硝活性最 高。Luo 等^[15]利用溶胶凝胶法制备了一系列 LaNi_{1-x}Fe_xO₃(x = 0、0.2、0.4、0.7、1.0)催化剂并 进行 H₂-SCR 活性测试。实验发现,Fe 的加入提

350

 $250 \sim 600$

100

>80

Tab. 2 Catalytic performance of doped perovskite catalysts									
反应类型	催化剂	制备方法	反应条件	温度 /℃	NO 转化 率/%				
H ₂ -SCR	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3^{[15]}$	溶胶凝胶法	0.5‰ NO、3.5% H ₂ 、8% O ₂ 、平衡气为 N ₂	350	95				
	$Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}Fe_{0.3}O_{3}^{[16]}$	湿式浸渍法	0.25% NO、1.0% H ₂ 、5% O ₂ 、平衡气为 He	150	83				
	LaCeMnPd ^[18]	溶胶凝胶法	0.9‰~1.4‰ NO、10‰~14‰ H ₂ 、0%~6%O ₂ 、0.1‰~ 0.3‰ SO ₂ (使用时)、平衡气为 N ₂	200	99. 5				
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Pd_{0.1}O_3^{[19]}$	溶液燃烧合成法	1‰ NO 10‰ H ₂ 5% O ₂ 平衡气为 He	$200\sim 300$	95				
NH ₃ -SCR	$La_{0.4}Sr_{0.6}Mn_{0.95}Ni_{0.05}O_3^{[20]}$	柠檬酸络合法	0.05% NO、0.05% NH3、5% O2、平衡气为 N2	150	90				
	$LaMn_{0.95}V_{0.05}O_3^{[21]}$	柠檬酸络合法	1‰ NO 、1‰ NH ₃ 、6% O ₂ 、平衡气为 Ar	$250\sim 300$	100				
	$La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_{3}^{[22]}$	溶胶凝胶法	0.5‰ NO、0.5‰ NH ₃ 、4%O ₂ 、平衡气为 N ₂	200	90				
CO-SCR	$LaMn_{0.9}I_{0.1}O_3^{[23]}$	Pechini 法	1‰ NO、1‰ CO、平衡气为 N ₂	400	82				
	LaCu _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ ^[24]	溶胶凝胶法	5% NO、10% CO、10% H ₂ O(使用时)、1‰ SO ₂ (使用时)	300	100				
	$LaCu_{0.25}Co_{0.75}O_3^{[26]}$	溶胶凝胶法	5% NO 10% CO 85% He	350	100				
	$LaMn_{0.3}Fe_{0.7}O_3^{[27]}$	溶胶凝胶法	3‰ NO 、3‰ CO 、平衡气为 Ar	323	90				

表 2 掺杂型钙钛矿催化剂的催化性能

高 NO, 脱除率的同时也提高了钙钛矿结构的稳 定性。适量的 Fe 使 Ni³⁺还原成 Ni²⁺,这也是催化 剂活性增强的原因。此外,掺杂 Fe 还可以在一定 程度上保护 Ni,掺杂的部分参与了硫酸盐化,从 而提高了耐硫性。当掺杂量为 0.4 时催化剂可以 达到最佳活性,在350℃下去除率可达95%。 Costa 等^[16] 将 一 定 量 的 Pt 负 载 到 La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃上,同时制备了相同质量分数 的 Pt 负载的 Pt/CeO₂、Pt/Fe₂O₃ 和 Pt/SiO₂ 催化 剂来进行活性对比。结果表明, Pt/ La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}Fe_{0.3}O₃催化剂在 150℃时,最大 NO 转化率达到 83%, N, 选择性高达 93%。Li 等^[17] 采用溶胶凝胶法制备了掺杂少量钯和铈的镧系钙 钛矿催化剂,以提高催化剂的活性和耐硫性能。 他们对不同 B 位的镧系钙钛矿进行了 H,-SCR 研 究,得到 LaCeMnPd> LaCeCoPd> LaCeFePd 的活 性顺序。通过改变体积空速(GHSV)、H₂/NO、O₂ 和 SO, 条件, 发现最优催化剂 LaCeMnPd 在 150℃ 时的 NO 转化率高达 96.6%。除此之外,钙钛矿 催化剂组成比例也对其催化性能有一定影响。 Mondragon 等^[18]探索了用柠檬酸法所制备的钙钛 矿催化剂 LaFe_{0.95-x}Co_xPd_{0.05}O₃(x = 0.475、0.4、 0.3) B 位点的 Fe/Co 值对 H,-SCR 活性的影响。 实验发现,在x=0.475时催化剂表现出高 NO 转 化率和高 N2选择性,主要是因为正交钙钛矿和立 方钙钛矿与小部分 Co 的氧化物晶体相混合,进 而产生了微小钯晶体并影响其稳定性。并且载体 和钯之间的相互作用可以导致局部的缺陷,更有 利于 NO_x 的还原。Furfori 等^[19] 制备了不同 A、B

LaNi_{0.5}Cu_{0.5}O₃^[28]

 $La_{0.8}Ce_{0.2}Cu_{0.25}Co_{0.75}O_{3}^{[29]}$

柠檬酸络合法

溶胶凝胶法

位离子的一系列钙钛矿型催化剂(LaFeO3、 $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, Pd/ $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Pd_{0.1}O_3$, $La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO_{3,2}$ Pd/ $La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO_{3,2}$ La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Pd_{0.1}O₃),并进一步研究其脱除 NO_x 活性。实验结果显示, La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Pd_{0.1}O₃ 表现较好。A 位的 La3+ 与 Sr2+发生取代,这种取 代增强了催化剂的还原能力,并且 Pd 的 H,吸附 功能也为钙钛矿颗粒提供了大量活跃的氢物种。 因此,不同的 B 位点可以影响催化剂的氧空位, 进而影响催化剂的 NO 吸附和催化活性。

5% NO 10% CO 85% He

5% NO 10% CO 85% He

1.3.2 NH₃-SCR 中的掺杂型钙钛矿催化剂

李永红等^[20]采用柠檬酸络合法对 LaMnO₃ 型钙钛矿的 A、B 位进行适量 Sr 和 Ni 金属的掺 杂,制备了钙钛矿催化剂 La1-xSrx Mn0 95 Ni0 05 O3 (x=0、0.2、0.4、0.6、0.8)。研究发现,Ni的嵌入 使晶格氧与 C 快速结合生成 CO,,从而减少积碳 的产生,在La³⁺被Sr²⁺部分取代后可以显著提高 催化活性。他们还在实验中发现:当 Sr 取代量小 于 0.5 时会形成一种结构单一的钙钛矿结构:取 代量大于 0.5 时,催化剂中会存在 SrCO, 的晶相, 这种少量存在的 SrCO, 晶粒有助于提高催化活 性,晶粒进一步长大则会覆盖活性位,反而降低 NH₃-SCR 活性。Zhang 等^[21]分别制备了以 LaMnO,为基础,在A位掺杂Sr、Ce,B位掺杂Fe、 V的钙钛矿催化剂。实验中发现,A、B位的修饰 对催化活性的影响不大,这是由于 NH, 在高温下 没有参与 NO 的选择性催化还原反应而是直接被 氧化。与此同时还发现 Ce 在 A 位的掺杂明显地 提高了 NO 转化率和 N2 选择性。对于 Fe 在 B 位 的掺杂,在 250℃~300℃的 NO 转化率高达 100%, N₂选择性也相对提升。TPR 和 XPS 结果 显示掺杂不同的金属阳离子可使其氧化还原性能 和吸附氧含量发生改变, 原位红外光谱实验结果 表明阳离子的引入可以不同程度抑制亚硝酸盐/ 硝酸盐的累积,使 NO 的转化率提高。Yang 等^[22] 对一系列 La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO₃(A = Ca、Sr、Ce, B = Cu、Co、Fe, x = 0/0.2, y = 0/0.2)型钙钛矿催化剂 展开研究, 同时对其催化还原 NO_x 和氧化 Hg 的 能力进行探索。结果表明, 由于金属的掺杂使吸 附氧含量增加, 其中 Ce 的掺杂对于催化活性提 升最为明显。Mn 是催化反应的活性位点, Ce 和 Sr 的掺杂使 Mn⁴⁺/Mn³⁺的比值明显升高, 高价 Mn 离子对催化还原反应有益, 从而提高了催化活性。 1.3.3 CO-SCR 中的掺杂型钙钛矿催化剂

掺杂型钙钛矿催化剂在 CO-SCR 中的表现也 很好。姚杰^[23]利用 Pechini 法合成了 LaMn_{1-x}I_xO₃ (x=0、0.05、0.1、0.15、0.2) 掺杂型钙钛矿催化 剂,并借助程序升温反应对催化剂进行活性评价。 实验结果表明,在某个范围内催化剂的 NO 和 CO 活性会随着 I 掺杂量的增加而升高,掺杂量为 0.1 时效果最佳。这主要是由于 I⁵⁺离子部分取代了 B 位的 Mn³⁺离子,只要改变 B 位 Mn³⁺离子的分布 便可以改变催化剂的氧化还原能力,这种活性位 点对 NO 的解离和吸附有决定性的作用。另外, 由于取代现象的发生,晶格氧的迁移速率也随之 升高,促进了 CO 氧化。Wu 等^[24]研究了在无氧 条件下 LaM_{0.5}Mn_{0.5}O₃(M=Cu、Co、Fe、Ni、Cr)钙钛 矿催化剂在 CO 还原 NO 时 B 位取代的影响。通 过各种表征发现,上述元素部分取代 B 位以后, 钙钛矿的 NO 还原性能得到明显的提升,活性顺 序依次为 LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O₃ > LaCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ > $LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3} > LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_{3} \approx LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_{3} >$ LaMnO₃。其中 LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 的催化性能最佳, 在 300℃下可以完全脱除 NO, N₂ 的选择性为 100%。Tarjomannejad 等^[25]发现 LaB_{0.5}B'_{0.5}O₃催 化剂(B=Fe、Mn;B'=Fe、Mn、Co、Cu)具有稳定的 钙钛矿结构。Fe-O和 Mn-O的键强减弱,但钙 钛矿结构中的 Fe 和 Mn 的还原性能有所提高, LaMn_{0.5}Cu_{0.5}O, 催化剂表现出较好的 CO 还原 NO 性能。Wu 等^[26] 通过溶胶凝胶法制备了 LaM_{0.25}Co_{0.75}O₃(M=Cu、Mn、Fe)钙钛矿催化剂,探 索了 B 位部分取代对催化剂理化性质和 CO 还原 NO 催化性能的影响。实验结果表明, B 位离子部

分取代后仍保持稳定的钙钛矿结构。其中, LaCu_{0.25}Co_{0.75}O₃催化剂的稳定性较好,其 NO 转 化率和 CO 转化率分别在 350℃ 和 300℃ 达到 100%。Cu的部分取代对于提升 LaCoO, 催化剂 的氧化还原性能和气态 O, 的吸附有益,这能促进 催化剂产生更多的表面氧物种,进而提高催化剂 的活性。Tarjomannejad 等^[27] 通过溶胶凝胶法制 备了 $LaMn_{1-x}Fe_xO_3(x = 0, 0, 3, 0, 5, 0, 7, 1)$ 和 $La_{0.8}M_{0.2}Mn_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ (M = Ce、Ba、Cs、Sr)钙钛矿 催化剂,并评估了其 CO 催化还原 NO 的性能。实 验结果表明,与LaMn_{1-x}Fe_xO,中其他催化剂相 比,LaMn_{0.3}Fe_{0.7}O,催化剂具有最高的催化活性。 催化活性顺序为 LaMnO₃ < LaFeO₃ < LaMn_{0.7}Fe_{0.3}O₃ <LaMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃<LaMn_{0.3}Fe_{0.7}O_{3.0} 钙钛矿中的 Fe 对 Mn 的部分取代促进了氧空位的形成,提高了 催化剂的氧化还原性能。在钙钛矿的 A 位引入 少量的 Ce、Sr、Cs 也能提升其催化性能。相反, Ba 对 La 的部分取代降低了催化剂的活性,其活性顺 序为 La_{0.8}Ba_{0.2}Mn_{0.3}Fe_{0.7}O₃ < LaMn_{0.3}Fe_{0.7}O₃ < $La_{0.8}Cs_{0.2}Mn_{0.3}O_3 < La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.3}Fe_{0.7}O_3 <$ La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.3}Fe_{0.7}O₃。因此,研究人员认为催化 剂活性的增强是由于 B 位点阳离子的还原性和 Mn⁴⁺/Mn³⁺与 Fe⁴⁺/Fe³⁺比值,这些因素导致了钙 钛矿结构中结构缺陷的数量。Yi 等^[28]也利用相 同方法制备了一系列 B 位点取代的 LaNi_{0.5}M_{0.5}O₃ (M=Co、Mn、Cu)钙钛矿催化剂,并展示了 CO 催 化还原 NO 的反应机制(图 3)。LaNiO, 中掺杂 M 离子的钙钛矿形成缺陷结构,在 NO+CO 反应中 展现出了较好的活性。其中 LaNi₀,Cu₀,O,催化 剂的催化性能最好,这是由于其表面非晶态的 CuO存在着大量的活性氧和氧空位。Wu等^[29]的 研究中发现,过渡金属部分取代的 La_{0.8}Ce_{0.2}M_{0.25}Co_{0.75}O₃催化剂在 250℃下反应 48h 后仍可保持 80.3%的 NO 转化率,而在 300℃可实 现 CO 和 NO 的完全转化, N2 的选择性超过 99%。

上述研究表明,不同种类钙钛矿型催化剂所 表现出的催化性能有所不同。ABO,型钙钛矿中 不同的 A、B 位元素导致了催化剂理化性能的差 异;负载型钙钛矿催化剂借助载体的酸性位点获 取更高的催化活性;掺杂改性后的钙钛矿有利于 产生多价态金属阳离子,推进中间产物的累积,进 而提高催化活性。催化剂的晶相结构也受具体制 备方法的影响,从而直接影响催化剂的催化性能。



图 3 LaNi_{0.5}Cu_{0.5}O₃ 催化剂上 CO 催化还原 NO 的机理 示意图^[28]

Fig. 3 Schematic illustration of the possible mechanism for catalytic reduction NO by CO over $LaNi_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ catalyst^[28]

2 钙钛矿型催化剂的常用制备方法

最初制备钙钛矿型催化剂时,研究者们主要 用到固相合成法。随着对研究的逐渐深入,不同 的制备方法也慢慢出现,并对催化剂性能的影响 各不相同。常用的有共沉淀法、溶胶凝胶法等。

2.1 共沉淀法

共沉淀法是制备金属氧化物催化剂或载体的 重要方法之一,它的合成周期短且操作简单,因此 应用较为广泛。该法通常是向金属盐溶液中加入 适量的沉淀剂,使其在溶液中沉淀,最终获得催化 剂或催化剂载体。Ao 等^[30]对比了溶胶凝胶法和 共沉淀法制备的 LaCoO, 钙钛矿型催化剂的催化 性能。结果表明,随着温度升高,共沉淀法制备的 催化剂在 300℃的 NO 转化率可达 76.68%,优于 用溶胶凝胶法制备的催化剂。因此,选择合适的 制备方法可能是提高 LaCoO, 钙钛矿催化能力的 有效途径。Zabihi 等^[31] 通过共沉淀法制备了 FeMnO₃和 FeMn₂O₄催化剂,活性测试表明 FeMnO, 的 NO 转化率优于 FeMn₂O₄。这是由于 富氧空位的 FeMnO,钙钛矿催化剂增强了 NO 氧 化为 NO₂,导致 SCR 活性增加。Rodríguez 等^[32] 通过共沉淀法制备了掺杂 Pd 的 La 基钙钛矿,通 过改变 Fe/Co 比研究分析其 H,-SCR 性能。所制 备催化剂中 Fe/Co=2.2 的样品具有更好的 NO. 还原性能和 N, 选择性。他们采用共沉淀法又合 成了 BaTi_{0.95}Pd_{0.05}O₃催化剂^[33],并展示了其对 NO_x的催化性能。与传统的负载 Pd 的 Pd-BaTiO₃催化剂和简单氧化物催化剂相比,所制备的催化剂在高空速下展现出更优异的 NO_x 消除性能和更低的 N₂O 形成率,提供了一种具有成本效益的替代方案。

尽管共沉淀法经济性较高,但该法制备的催 化剂比表面积一般较小,且该法往往还需要高温 煅烧。

2.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是指将酯类化合物或金属醇盐作 为前驱体并溶于去离子水中,均匀混合后形成稳 定的透明溶胶状物质,而后经过干燥、烧结等操作 制备出目标催化剂。这种方法的优点在于溶液可 以短时间内获得分子的均匀性,通过上述步骤也 容易均匀定量地掺杂某些微量元素。相比于固相 反应,这种方式仅在低温下便可操作。Shi 等^[34] 采用溶胶凝胶法制备了 La_{1-x}Ce_xMnO₃ 型钙钛矿 催化剂,并对其催化性能展开了研究,催化剂的 NO₂转化率在 198℃ 时可达 90%,在 198℃~ 250℃的温度窗口内转化率均超过 90%。Fan 等^[35]运用溶胶凝胶法制备了一系列 Mn 掺杂的 La-Mn 钙钛矿氧化物,将 Mn 和 La 的混合物作为 金属前体,柠檬酸作为络合剂来制备催化剂,考察 其 SCR 活性。这种催化剂在 SO, 和 H,O 的存在 下也有较宽的活性温度窗口和较好的低温 SCR 活性。Xu 等^[36]通过溶胶凝胶法得到 LaMnO₂ 钙 钛矿型催化剂,并对其 NH₃-SCR 性能进行测试。 结果表明,在200℃时 NO 转化率超过65%,可见 低温下钙钛矿型催化剂也能展现出良好的 NH₃-SCR 活性。Izadkhah 等^[37]对用溶胶凝胶法获得 的 LaB₀₅Co₀₅O₃(B=Cr、Mn、Cu)催化剂展开了研 究。发现将 LaMn_xCo_{1-x}O₃ 中 Mn 的摩尔比从 0.1 增加到 0.25 可以提高催化活性, LaCo_{0 75} Mn_{0 25} O₃ 被认为是最佳配方,低温下也有较高的活性。活 性的提高归因于 Mn 部分取代 Co, 使催化剂具有 适度的氧化还原能力。Li 等^[38]近年来对钙钛矿 材料展开了一些创新角度的研究。他们将光催化 应用到 NH₃-SCR 领域,通过溶胶凝胶法制备了不 同掺杂量的 Fe₂O₃/SmFeO₃/ATP 催化剂。结果展 示了催化剂对于硫酸根的抑制现象,同时在低温 下通过光催化推进 NH₃-SCR 反应的进程。

溶胶凝胶法对于实验条件的控制较为严格, 整个过程中需要仔细考察多角度因素以获得理想 结果。但该法也存在一定局限性,例如部分所需 原料是有机物,有一定毒性,形成溶胶-凝胶的过程较慢。

2.3 负载型钙钛矿催化剂的制备方法

制备负载型钙钛矿催化剂主要使用浸渍法, 其基本原理是将活性组分浸渍到载体表面,并通 过后续的热处理及还原等步骤,将活性组分固定 在载体上。Onrubia-Calvo 等^[39] 通过在 γ-Al₂O₃ 上浸渍 La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ 制备了负载型钙钛矿催化 剂,他们认为钙钛矿相的高分布有利于中间化合 物扩散到 NO, 吸附点,极大限度地提高了钙钛矿 相的利用率。Zhao 等^[40]比较了通过浸渍或掺杂 钙钛矿结构制备的两种 Pd 基 La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ 钙钛 矿的 NO, 去除效率。实验结果表明,加入 Pd 后, 由浸渍法制备的样品 Pd 活性较高,氮氧化物的 储存和还原效率显著提高。You 等^[41]分别在 LaCoO₃/CeO₂和 LaCoO₃/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂催化剂上 增加了 K,CO, 的浸渍量,由于钙钛矿表面存在高 浓度且分布均匀的 NO, 吸附位点, 使催化剂的 NO, 还原活性明显增强,其反应途径如图4所示。



图 4 催化剂工 K 初种和 NO_x 油存还原 医住候室 Fig. 4 Models of K species and NO_x storage and reduction pathways over catalysts^[41]

浸渍法的溶剂选择是至关重要的,不适当的 溶剂可能导致溶质不溶解或样品污染。对于一些 固体样品,浸渍过程需要的时间可能较长,且溶剂 需要与固体接触和分离,会产生大量废液,因此要 谨慎选择条件和参数以确保成功应用。

3 总结与展望

本文总结了钙钛矿型催化剂在几种应用广 泛的 SCR 技术中的研究进展。钙钛矿型催化剂 凭借其结构稳定、酸碱位点丰富等优势,在反应 中用作活性组分,还可以对其进行掺杂和负载, 调控酸性位点和氧化还原能力,以提升其 NO, 转化率和 N₂选择性。同时对钙钛矿型脱硝催 化剂的常见制备方法进行了总结,共沉淀法、溶 胶凝胶法及负载型钙钛矿催化剂的制备方法各 有优缺点。

尽管钙钛矿催化剂具备良好的脱硝性能,但 对于真正投入实际的应用还有一段距离。较小的 孔径和比表面积限制了酸位点和活性物种的数 量,低温下活性较好的催化剂同时也会出现选择 性较低的情况。这些问题成为推广到实际应用的 阻碍,有待后续深入研究。

进一步提高 N₂ 选择性是接下来钙钛矿型催 化剂用于 SCR 技术的研究重点之一,同时还要应 对催化剂中毒和 H₂O 在低温反应中的竞争吸附 等考验。通过引入高效活性位或利用协同效应来 提高催化剂的活性和选择性,通过引入牺牲位点 来提高催化剂的抗中毒性能,通过增强催化剂的 疏水性或引入保护层等方法来提高催化剂的抗水 性能。这些问题的进一步解决对于钙钛矿型催化 剂在 SCR 技术中的应用至关重要,是接下来钙钛 矿型脱硝催化剂研究的重要方向。

参考文献

- [1] Liu Z, Wu J, Hardacre C. Catal. Surv. Asia, 2018, 22: 146~155.
- [2] Zhu H, Zhang P, Dai S. ACS Catal., 2015, 5(11): 6370~ 6385.
- [3] 拓凯,张朋,王利,等.华中农业大学学报,2020,39
 (5):26~34.
- [4] Renème Y, Dhainaut F, Granger P. Top. Catal., 2009, 52: 2007~2012.
- [5] Zhang S, Zhao Y, Diaz-Somoano M, et al. Energy Fuels, 2018, 32(11): 11785~11795.
- [6] Shi H, Li X, Xia J, et al. J. Inorg. Organomet. Polym., 2017, 27: 166~172.
- [7] Zhang R, Luo N, Yang W, et al. J. Mol. Catal. A, 2013, 371: 86~93.
- [8] Yan X, Liu J, Yang Y, et al. Fuel Process. Technol., 2021, 216: 106798.
- [9] Abedi S, Niaei A, Namjou N, et al. Period. Polytech. Chem. Eng., 2020, 64(1): 46~53.
- [10] 马铃慧. 高效钙钛矿型催化剂用于低温 H₂-SCR 脱硝性能的研究. 华东理工大学硕士学位论文, 2021.
- [11] Ye T, Chen Z, Chen Y, et al. Appl. Catal. A, 2022, 647: 118890.
- [12] Wang J, Lu P, Su W, et al. Environ. Sci. Pollut. Res., 2019, 26: 20248~20263.
- [13] Li X, Yin Y, Yao C, et al. Particuology, 2016, 26: 66 ~72.
- [14] Ferri D, Forni L, Dekkers M A P, et al. Appl. Catal. B,

1998, 16(4): 339~345.

- [15] Luo Y, Wang X, Qian Q, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39(28): 15836~15843.
- [16] Costa C N, Savva P G, Andronikou C, et al. J. Catal., 2002, 209(2): 456~471.
- [17] Li T, Sun W, Zhou Z, et al. Environ. Sci. Pollut. Res., 2018, 25: 25504~25514.
- [18] Mondragon Rodriguez G C, Kelm K, Heikens S, et al. Catal. Today, 2012, 184(1): 184~191.
- [19] Furfori S, Bensaid S, Russo N, et al. Chem. Eng. J., 2009, 154(1-3): 348~354.
- [20] 李永红,李晓良. 化工进展, 2014, 33(4): 930~934.
- [21] Zhang R, Yang W, Luo N, et al. Appl. Catal. B, 2014, 146: 94~104.
- [22] Yang J, Zhang M, Li H, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57(29): 9374~9385.
- [23] 姚杰. 碘掺杂 LaMnO₃ 催化剂上 CO 对 NO 催化还原的研究. 浙江工业大学硕士学位论文, 2009.
- [24] Wu Y, Liu H, Li G, et al. Appl. Surf. Sci., 2020, 508: 145158.
- [25] Tarjomannejad A, Farzi A, Niaei A, Salari D. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2017, 78: 200~211.
- [26] Wu Y, Li L, Chu B, et al. Appl. Catal. A, 2018, 568: 43 ~53.
- [27] Tarjomannejad A, Farzi A, Gómez M J I, et al. Catal. Lett., 2016, 146: 2330~2340.

- [28] Yi Y, Liu H, Chu B, et al. Chem. Eng. J., 2019, 369: 511~521.
- [29] Wu Y, Li G, Chu B, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57(46): 15670~15682.
- [30] Ao R, Ma L, Guo Z, et al. Fuel, 2021, 305: 121617.
- [31] Zabihi V, Eikani M H, Ardjmand M, et al. Environ. Sci.
 Pollut. Res., 2021, 28: 39159~39167.
- [32] Rodríguez G C M, Saruhan B. Appl. Catal. B, 2010, 93(3-4): 304~313.
- [33] Rodríguez G C M, Kelm K, Saruhan B. Appl. Catal. A, 2010, 387(1-2): 173~184.
- [34] Shi X, Guo J, Shen T, et al. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2021, 126: 102~111.
- [35] Fan A, Jing Y, Guo J, et al. Fuel, 2022, 310: 122237.
- [36] Xu H, Qu Z, Zong C, et al. Appl. Catal. B, 2016, 186: 30 ~40.
- [37] Izadkhah B, Niaei A, Salari D, et al. Korean J. Chem.
 Eng., 2016, 33: 1192~1199.
- [38] Li X, Shi H, Yan X, et al. J. Catal., 2019, 369: 190 ~200.
- [39] Onrubia-Calvo J A, Pereda-Ayo B, De-La-Torre U, et al. Catal. Today, 2019, 333: 208~218.
- [40] Zhao D, Gao Z, Xian H, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57, 521~531.
- [41] You R, Zhang Y, Liu F, et al. Chem. Eng. J., 2015, 260: 357~367.