

复合掺杂钙钛矿氧化物催化剂的研究进展

于洁, 王华, 马文会

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 综述了复合掺杂钙钛矿氧化物的结构、性质、制备方法及其多相催化作用, 并在现有研究进展的基础上, 展望了该物质未来的研究前景。

关键词: 钙钛矿氧化物; 掺杂; 催化

中图分类号: TB39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)01-0019-05

Research Development of Compositely Doped Perovskite Oxide Catalysts

YU Jie, WANG Hua, MA Wen-hui

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The structure, property, preparation method and heterogeneous catalysis of compositely doped perovskite oxides are reviewed in this paper, and some prospective lines of research are suggested on the basis of the research development.

Key words: perovskite oxide; doped; catalysis

0 引言

多相反应催化剂的制备, 对现代化学工业而言是很重要的。钙钛矿氧化物作为一种独特的混合金属氧化物(其一般结构为 ABO_3), 具有多种不同特性, 其中催化性是最主要的应用特性。钙钛矿氧化物能够在许多反应中起催化作用, 90%的自然存在的金属元素都可以在钙钛矿结构中稳定存在, 并且通过掺杂阳离子, 即在 A 或 B 位, 用其它阳离子进行部分替代, 能形成 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ 的结构, 调整钙钛矿的催化性能。钙钛矿结构中的非化学计量比对钙钛矿的性质有着重要的影响, 因此, 作为多相反应催化剂, 钙钛矿氧化物具有多种很有意义的特性。

目前, 钙钛矿物质还没有实现工业应用, 但由于其性质依赖于制备过程, 且具有联系固态化学和催化性质的重要特性, 因此对这类物质的研究很有前景。本文对这类物质的结构、性质、应用和研究前景作了简要的介绍。

1 钙钛矿结构及非化学计量比

理想的立方钙钛矿结构可以看作在 BO_6 八面体里结合 A 离子所形成的固溶体。各离子半径间满足下列关系: $R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$ (R_A 、 R_B 、 R_O 分别为 A 离子、B 离子和 O^{2-} 离子的半径)。但也存在不遵循该等式的结构, 可由 Goldschmidt 容忍因子 t 来度量:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

理想结构只在 t 接近 1 和高温的情况下出现, 多数结构是理想结构的不同畸变。已知的有正交、菱方、四方、单斜和三斜对称, 这些畸变结构在高温时转变为立方结构。容忍因子 t 的作用是度量实际钙钛矿结构偏离理想结构的程度。

收稿日期: 2002-06-11; 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(项目编号: 50204007)。

第一作者简介: 于洁(1978.2~), 女, 硕士; 主要研究方向: 新能源材料。

除了离子半径的要求之外,还要求满足电中性.这可通过 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 和 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 以及 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 的电荷分布得到.在满足电中性的条件下,钙钛矿氧化物中的非化学计量比是普遍存在的,其中氧缺乏的非化学计量比最为常见.非化学计量比造成了钙钛矿结构中大量缺陷的形成,这些缺陷作为活性点,在催化反应中起着重要的作用.

对于复合掺杂钙钛矿氧化物,掺杂会导致晶格畸变和电荷分布的变化.但适当地掺杂对钙钛矿晶体结构一般影响不大.佟建华等人^[1]考察 Ba 和 Fe 掺杂对 La-Co-O 系列材料的影响时发现,铁的引入使材料在较高 Ba 掺杂量时也能保持稳定的钙钛矿结构.

2 钙钛矿氧化物的制备

制备钙钛矿氧化物的方法很多,具体选择要视用途而定.在多相催化反应中,要求钙钛矿氧化物有较大的比表面和孔隙度,因此需制备粉状样品.另外,还有蜂窝状结构和高度有序的薄膜型样品.传统的制备方法有等分子氧化物混合合成法和离解合成法.第一种方法需要的温度高,得到的粉末粒径较大,比表面小且纯度不高;而第二种方法可在较低温度($< 1000\text{ K}$)下得到纯度较高且均匀的产品.雾化干燥、升华干燥和共沉淀法作为制备粉末样品的常用方法,可以得到纯度较高、化学计量比和结晶度可控且粒径分布范围较小的亚微米级粉末.另外一些新的低温制备法,如碳酸盐、氢氧化物、氰化物和混合硝酸盐分解法、草酸盐共沉积以及尿素沉积热解,还有溶胶-凝胶法也被用于制备钙钛矿.这些方法中,只有溶胶-凝胶法可以得到较大的比表面($11 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$).在该技术中,使用硬脂酸做媒介保护胶体微粒时,合成条件易于控制,在 $773 \sim 873\text{ K}$ 的温度下可以得到高于 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面.

原子按层堆积的钙钛矿薄膜是在原子尺寸上观察被吸附分子间化学反应的典型表面.钙钛矿薄膜可由基体上外延薄膜的生长得到,化学气相沉积(MOCVD)和分子注外延(MBE)及脉冲激光沉积(PLD)都可以制备得到致密的钙钛矿薄膜.钙钛矿氧化物应用于尾气处理时,人们尝试用惰性陶瓷基体做钙钛矿催化剂的载体.Schneider^[2]等人以堇青石($2\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ SiO}_2 \cdot 2\text{ MgO}$)单片为基体制备了 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_3$ 钙钛矿镀层单片催化剂和钙钛矿挤压单片催化剂.Ciambelli^[3]等人以机械化学方法制备了蜂窝状单片钙钛矿催化剂.另外,海绵状和 SiO_2 纤维也已经用做钙钛矿的载体.KLVan^[4]等人以工业用 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维层为载体制备了 Ni-Co 基钙钛矿,该体系特别适用于贫天然气混合物的燃烧,表现出可与工业用纤维载体催化剂相比的活性,且在低于 1000 K 以下的温度时保持稳定.

3 钙钛矿氧化物催化剂的重要特性

3.1 氧吸附性

考虑到钙钛矿作为氧化还原反应催化剂的重要性,研究氧在该结构上的吸附很有必要.Yamazoe^[5]等人通过对 1023 K 时 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 上氧脱附峰的观察发现,钙钛矿型氧化物中存在着两种活性氧: α 氧和 β 氧, α 氧为吸附氧,而 β 氧则为晶格氧,两者分别对应着 α 型(低温)和 β 型(高温)脱附峰. α 氧比 β 氧活泼,在低于分解温度时即可逸出.

YoKoi 及 Uchida^[6]对 LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) 的研究分析表明,氧的脱附温度受 α 氧和过渡金属离子间电荷作用的影响. β 型氧脱附峰则与 M 离子密切相关,尽管它也受 Ln 处替换元素的影响.人们发现,氧吸附主要是由分子吸附的快速过程及随后的活化吸附动力学过程所组成.

3.2 热稳定性

钙钛矿的热稳定性决定于 A 位及 B 位的阳离子. Arakawa^[7]等人证明, LnCoO_3 ($\text{Ln} =$ 镧系元素)中 Co 的氢还原程度随镧系元素离子半径的减小而增加,这说明钙钛矿结构的稳定性在所研究的温度间隔内随着镧系元素离子尺寸的增大而增加.用低氧化态离子部分取代 A 离子会引起稳定性的变化,如 $\text{Sr}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3)$, X 越大,晶格越不稳定. B 位阳离子也决定着热稳定性. NaKamura^[8]等人研究了 1273 K 下氢还原引起的 LaBO_3 ($B = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) 系列氧化物的结构变化,得到了下列稳定性顺序: $\text{LaNiO}_3 < \text{LaCoO}_3 < \text{LaMnO}_3 < \text{LaFeO}_3 < \text{LaCrO}_3 \approx \text{LaVO}_3$. B 位金属在经过还原处理或氧化-还原循环之后,仍在基体上

保持高度的弥散,这一点为高活性催化剂的制备提供了有益的工艺方法。

3.3 氧传输性

人们做了许多工作研究钙钛矿中的氧传输,一般认为氧扩散是在空位的快速传输基础上通过传统的跳跃机制进行.在钙钛矿混合导体材料中,氧离子电导率是提高氧传输量的关键.而A和B离子的尺寸是提高离子电导率的重要因素.Cherry^[10]等人发现:A离子愈小,同时B离子愈大,则空位迁移能愈低.另外,计算表明容忍因子 t 约为0.81的钙钛矿会引起较低的迁移能和较快的扩散,这一发现对氧化催化和低温高效操作燃料电池有实用意义.根据许多资料记载,在LaMnO₃氧化物中掺杂对提高催化活性及提高电导很有意义.如以低价阳离子(如Sr²⁺)替代La³⁺,形成了补偿空位,所以可以得到较高的电导率,从而提高氧传输量.

4 复合掺杂钙钛矿氧化物的多相催化作用

复合掺杂钙钛矿氧化物由于其独特的性质,可用于多种催化反应.根据目前的研究进展,主要用于以下反应的多相催化,包括氧化反应(CO的氧化和碳氢氧化物的氧化)、除污处理(氮氧化物的分解和尾气处理)、电催化(固体氧化物燃料电池)以及光化学催化和氢化反应等.

4.1 氧化反应

20世纪50年代早期,Parravano^[11]首次开展了对钙钛矿氧化物上CO氧化的研究.后来人们经过深入研究发现,钙钛矿上CO氧化是通过表面过程进行的.研究还表明,CO氧化的催化活性主要由晶体中氧空位数决定,其本征活性随反应温度提高而提高.

在碳氢化合物氧化反应中最先使用钙钛矿做催化剂的是Libby^[12]和Pedersen等^[13].随后的大量研究发现,芳香族化合物、稀烃、烷烃等的氧化是最有代表性的例子.其中探讨最多的是烷烃在钙钛矿氧化物上的燃烧.Nakamura等人^[14]和Nitadori^[14]以及Misono^[15]研究了丙烷在Sr或Cr替代的LaMO₃(M=Fe,Co)上的燃烧,并推断催化活性受表面非化学计量比特性控制.Kremenec等人^[16]对573K下丙烯和异丁烯在LaBO₃(B=Cr,Mn,Fe,Co,Ni)上燃烧的研究发现,这些反应是通过表面机制发生的,其中吸附氧即 α 氧优先参加反应.

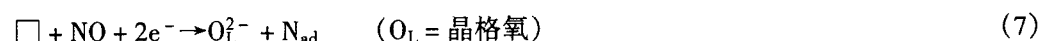
4.2 除污处理

4.2.1 NO_x的分解

N₂O分解反应的基本步骤可概括如下:



Gunasekaran^[17]等人在La_{0.8}Sr_{0.2}MO_{3- δ} (M=Cr,Fe,Mn,Co,Y)钙钛矿上考察了N₂O催化分解为N₂和O₂的反应,证实了上述反应机制.而钙钛矿上NO分解包括分子的参加和NO的化学离解吸附:



钙钛矿的催化活性表现为吸附分解NO的能力以及加速氧解吸能力.

4.2.2 尾气处理

钙钛矿氧化物作为尾气处理催化剂,与贵金属催化剂相比,易合成,代价低,高温下有很高的热稳定性,经常表现出可与贵金属催化剂相比的活性,因此是替代贵金属催化剂的有应用前景的催化剂.碱金属

和碱土金属钙钛矿对柴油机尾气中烟尘的燃烧也是高度活化的,可使着火点降低 200 多 K. 因此在 A 点用碱金属或碱土金属进行部分替代可提高烟气微粒燃烧催化活性.

4.3 电催化

固体氧化物燃料电池中需要低过电势的阴极材料、低阻抗的电解质材料以及热膨胀适当的互连接材料. 某些钙钛矿氧化物对这些应用表现出良好的性能. 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 型钙钛矿, 是良好的电子导体, 已被广泛地应用于 ZrO_2 基固体氧化物燃料电池. 但由于其氧离子电导率较低, 所以要制成较厚的多孔状, 以保证三相区的存在. 而 Sr 替代的钴酸盐 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, 作为电子和氧离子的混合导体材料, 则提供了很低的过电势. 但由于其热膨胀较高, 不适用于重复热循环的燃料电池. 复合掺杂钙钛矿氧化物还可用于固体氧化物燃料电池的电解质材料和互连接材料, 关于这方面的研究已经展开.

4.4 光化学催化和氢化反应

在无需外加偏压的情况下, 某些钙钛矿氧化物, 可作光化学催化剂, 实现水的光分解, 得到氢气和氧气. 这是因为该氧化物的导带边缘电势比 H^+/H_2 能级更负的原因. 此外, 在某些特定波长的光照下可实现 CO 的光催化氧化及 N_2 和 H_2O 合成 NH_3 等反应. 钙钛矿氧化物的光化学催化性质与表面密切相关, 一般使用粉末材料.

钙钛矿氧化物催化剂还可用于氢化和氢分解反应. 如从合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)合成碳氢氧化合物(烷烃、烯烃、醚类、酯类)以及不同的烷烃和烯烃的氢分解等.

5 前景展望

20 世纪 70 年代中期, 人们纷纷开展了对钙钛矿氧化物催化剂用于尾气处理的研究, 但由于二氧化硫对钙钛矿的钝化作用, 这一研究趋势受到阻碍. 因此急需研究二氧化硫与钙钛矿氧化物表面间的相互作用, 以进一步推进研究. 对于材料的制备来说, 固态特性和催化性能之间的关系是设计和制备催化剂的关键. 因此, 研究钙钛矿的催化性能和固态特性之间的相关性是很有必要的. 另外, 为了生产和利用新的洁净能源, 如氢能源和固体氧化物燃料电池, 需要研制由钙钛矿结构衍生而来的新型混合导体膜.

总之, 钙钛矿最重要的一个特性, 就是能容纳 A 和 B 位的部分替代. 由于其晶体结构可容纳广泛的离子种类和价态, 对化学制备是相当有利的. 而根据钙钛矿做催化剂的多种可能性, 对它的深入研究必定会进一步扩展它的应用范围, 并且有助于实际应用的发展.

参考文献:

- [1] 佟建华, 杨维慎, 等. Ba, Fe 掺杂 La-Co-O 系列混合导电型透氧膜研究[J]. 催化学报, 2000, 21(5): 505 ~ 509.
- [2] Schneider R, Kiessling D, Wendt G, et al. Perovskite-type oxide monolithic catalysts for combustion of chlorinated hydrocarbons[J]. Catal. Today, 1999, 47(1-4): 429 ~ 435.
- [3] Ciambelli P, Palma V, Tikhov S F, et al. Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion[J]. Catal. Today, 1999, 47(1-4), 199.
- [4] Klvana D, Kirchnerova J, Chaouki J, et al. Fiber-supported perovskites for catalytic combustion of nature gas[J]. Catal. Today, 1999, 47(1-4), 115 ~ 121.
- [5] Yamazoe N, Teraoka Y, Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of lanthanum strontium cobalt oxide [J]. Chem. Lett, 1981, 120(12), 1767.
- [6] Yokoi Y, Uchida H. Catalytic activity of perovskite-type oxide catalysts for direct decomposition of NO. [J]. Catal. Today, 1998, 42(1-2), 167 ~ 174.
- [7] Arakawa T, Ohara N, Shiokawa J. Reduction of perovskite oxide LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) in a hydrogen atmosphere. J. Mater. Sci, 1986, 21(5), 1824 ~ 1827.
- [8] Nakamura T, Petzow G, Gauckler L. Stability of the perovskite phase LaBO_3 ($\text{B} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in a reducing atmosphere, I. Experimental results[J]. Mater. Res. Bull, 1979, 14(5), 649.

(下转第 27 页)

- [6] 左邻. Al-Pb系非混合合金的研制现状与展望[J]. 材料工程, 1995(1): 14~16.
- [7] L. Ratke. Coarsening of liquid Al-Pb dispersions under reduced gravity conditions[J]. Materials Science and Engineering, 1995, (A203): 399~407.
- [8] H. Fujii, T. Kimura, H. Ktaguchi, H. Kumakura, K. Togano. Fabrication of Uniform Al-Pb-Bi monotectic alloys under microgravity utilizing Space Shuttle: Microstructure and Superconducting Properties[J]. Journal of Materials Science, 1995, (30): 3429~3434.
- [9] 赵九洲, 陈玉勇, 张景辉, 贾均. 用电磁场减轻 Al-Pb 合金比重偏析[J]. 金属科学与工艺, 1990, 9(2): 77~82.
- [10] H. - G Brokmeier. Experimental Texture of Al-Pb, Al-Cu and Fe-Cu Metal-metal composites[J]. Materials science and Engineering, 1991, (A175): 131~139.
- [11] Yong Chan Suh and Zin Hyoung Lee. Nucleation of Liquid Pb-Phase in Hypermonotectic Al-Pb Melt and the Segregation of Pb-Droplets in Melt-Spun Ribbon[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(8): 1231~1237.
- [12] M. Zhu, X. Z. Che and Z. X. Li. Mechanical Alloying of Immiscible Pb-Al Binary System by High Energy Ball Milling[J]. Journal of Materials Science, 1998, (33): 5873~5881.
- [13] M. Zhu, B. L. Li, Y. Gao, L. Li, K. C. Luo, H. X. Sui and Z. X. Li. Microstructure Characteristics of Nanophase Composite Synthesized by Mechanic Alloying of immiscible Pb-Al and Fe-Cu Systems[J]. Scripta Materialia, 36(4): 447~453.
- [14] 耿浩然, 马家骥. 钾盐熔剂对 Al-Pb-Cu 合金的作用[J]. 山东工业大学学报, 1991, 26(3): 63~70.
- [15] 李永伟等. Al-Pb 轴瓦合金的应用及研究进展[J]. 材料导报, 1999, 3(2): 4~7.
- [16] 徐永富等. Al-Pb 系耐磨合金的制造技术、组织结构及力学性能[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2): 71~75.
- [17] Jerome F. Cole, Frank E. Goodwin, The Development and Potential Application of Pb-Al Alloy[J]. JOM 1990, (6): 41~43.
- [18] S. Zhong, J. Wang, et al.. Characterisation of a Novel Lead-Aluminium alloy, Proceeding of the 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems[M]. Montreal, Canada, 1997, 178~184.

(上接第 22 页)

- [9] Pena M A, Fierro J L G. Chemical structures and performance of perovskite oxides[J]. Chem. Rev, 2001, 101(7): 1981~2017.
- [10] Cherry M, Islam M S, Catlow C R A. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides[J]. J. Solid State Chem, 1995, 118(1), 125.
- [11] Parravano G. Catalytic activity of Lanthanum and Strontium manganite[J]. J. Am. Chem. Soc, 1953, 75(2), 1497.
- [12] Libby W F. Promising catalyst for auto exhaust[J]. Science, 1971, 171(3970), 499.
- [13] Pedersen L A, Libby W F. Unseparated rare earth cobalt oxides as auto exhaust catalysts[J]. Science, 1972, 176(4041), 1355.
- [14] Nakamura T, Misono M, et al. Catalytic properties of perovskite-type mixed oxides, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. Bull. Chem. Soc. JPN, 1982, 55(2), 394~399.
- [15] Nitadori T, Misono M. Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$) and Lanthanum cerium cobalt oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$) [J]. J. Catal, 1985, 93(2), 459.
- [16] Kremenic G, Nieto J M L, Tascon J M D, et al. Chemisorption and catalysis on lanthum metal oxides (LaMO_3) [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1985, 81(4), 939.
- [17] Gunasekaran N, Rajadurai S, et al. Catalytic decomposition of nitrous oxide over perovskite type solid oxide solutions and supported noble metal catalysts[J]. J. Catal. Lett, 1995, 35(3,4), 373.
- [18] 马文会. 固体氧化物燃料电池复合掺杂阴极材料的研究:[博士学位论文][J]. 昆明: 昆明理工大学, 2001.