

拓凯,张朋,王利,等. 钙钛矿催化剂用于氨选择性还原氮氧化物的研究进展[J].华中农业大学学报,2020,39(5):26-34.

DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2020.05.004

钙钛矿催化剂用于氨选择性还原氮氧化物的研究进展

拓凯^{1,2,3},张朋^{1,2,3},王利³,黄宇^{1,3}

1.中国科学院地球环境研究所/黄土与第四纪地质国家重点实验室,西安 710061;

2.中国科学院大学,北京 100049; 3.中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室,西安 710061

摘要 氨选择性催化还原氮氧化物(NO_x)技术是目前应用较为广泛的催化脱硝技术,钙钛矿材料因其独特的结构、良好的稳定性且环保无害的特点成为选择性催化还原 NO_x 领域的研究热点。本文综述了近年来国内外关于钙钛矿 NH_3 -SCR 催化剂的研究进展,较为全面地对钙钛矿催化剂的主要类型、脱硝活性、构效关系进行了论述,同时介绍了钙钛矿在光辅助 SCR 技术这一全新领域的研究进展,并总结了钙钛矿催化剂的 NH_3 -SCR 反应机制,对该领域未来可能的发展方向和研究目标进行了展望。

关键词 氨选择性催化还原; 钙钛矿; 催化剂; 脱硝活性; 氮氧化物(NO_x); NH_3 -SCR 反应机制; 大气污染控制

中图分类号 O 643.36;O 644.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2020)05-0026-09

随着国内工业化及城市化进程的推进,大气污染引发的一系列环境问题逐渐突显,特别是氮氧化物(NO_x)的污染现状严重。 NO_x 显著破坏大气对流层化学反应,并造成酸雨、光化学烟雾和 $\text{PM}_{2.5}$ 污染现象,严重影响人体健康及生态环境。随着环境质量需求的提高,我国针对火电厂和轻型机动车 NO_x 排放制定了越来越严格的法规和排放控制政策^[1-3],这亟需研究人员开发新型高效氮氧化物排放控制技术。

NH_3 -SCR 技术是氮氧化物控制中应用最广泛的技术。催化剂是 NH_3 -SCR 技术的核心,可高效地将 NO_x 转化为 N_2 。以 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 为核心催化剂,但其存在温度窗口较窄且偏高、碱金属中毒易失活、钒具有生物毒性对环境造成二次污染等诸多问题^[4-5],亟需研究者开发具有高活性、宽温度窗口、良好抗水抗硫性、环保无毒的新型 SCR 催化剂。

钙钛矿型材料具有结构稳定性好、耐高温烧结、化学吸附能力强、酸碱活性位点丰富、氧化还原性质易调控、储量丰富及价格低廉等优点^[6]。目前已有众多研究者对钙钛矿型催化剂结构与其 SCR 性能的

构效关系进行研究^[7-8]。本文基于钙钛矿型催化剂在 NH_3 -SCR 反应中的相关研究成果,主要讨论了催化剂的主要类型、构效关系及 NH_3 -SCR 反应机制,以期为设计和制备 NH_3 -SCR 领域的钙钛矿型催化剂提供参考。

1 钙钛矿型催化剂及其 NH_3 -SCR 的催化性能

钙钛矿是具有 ABO_3 结构的氧化物的总称,具有稳定的立方结构,空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^{1[9]}$ 。其中,A 位离子是稀土金属(La、Ce、Pr 等)或半径较大的碱土金属(Mg、Ca、Sr、Ba 等)阳离子,B 位离子是过渡金属(Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni 等)阳离子。图 1 为钙钛矿的结构,A 位离子位于立方体结构的中心,与 12 个 O 离子形成配位,B 位离子位于立方体顶角,与 6 个 O 离子配位形成八面体结构。钙钛矿结构容许 A 位和 B 位阳离子被其他元素部分取代而不破坏结构的同时,产生氧空位或元素化学状态变化,使材料的导电性、氧化还原特性和催化活性得到明显提升。

钙钛矿催化剂主要有 ABO_3 型、 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$

收稿日期:2020-05-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51878644)

拓凯,硕士研究生.研究方向:钙钛矿催化剂在 NH_3 -SCR 领域的应用. E-mail: tuokai@ieecas.cn

通信作者:黄宇,博士,研究员.研究方向:环境大气污染控制技术,室内空气质量及控制技术,VOCs 分析及环境效应. E-mail: huangyu@ieecas.cn

掺杂型和负载型。单纯的 ABO_3 型钙钛矿因表面酸碱活性位点较少,氧化还原能力不易调控,无法取得理想的活性。通过掺杂其他元素,可以改变元素化合态、制造缺陷,调变氧化还原能力,提高催化性能。将钙钛矿负载到其他载体上,利用载体的特殊结构和微观性能,增加催化剂的比表面积和催化活性位点。同时钙钛矿高度均匀分散,减少钙钛矿用量且达到相同催化效果,可有效降低催化剂成本^[10]。

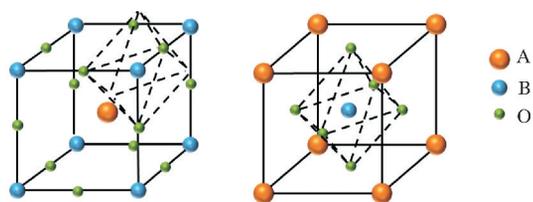


图1 钙钛矿结构

Fig.1 The structure of perovskite

1.1 ABO_3 型钙钛矿

ABO_3 型钙钛矿催化剂一般使用稀土元素作为 A 位元素,起到稳定结构的作用;B 位元素则主要为过渡金属,充当催化反应的主要活性位点。 ABO_3 型钙钛矿催化剂在 NH_3 -SCR 中应用的研究情况见表 1。

对 ABO_3 型钙钛矿的研究主要通过限定 A 位或 B 位元素,改变另一个元素的方式进行。在 B 位元素不变的基础上改变 A 位元素,可以考察 A 位元素对钙钛矿材料性质的影响。Zhang 等^[11]研究了 A 位元素为 Bi 和 La 的 Mn 基钙钛矿型催化剂,发现 $BiMnO_3$ 催化剂在 $100\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 内催化活性均超过 85%,而 $LaMnO_3$ 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时催化活性才达到 80%,归因于 $BiMnO_3$ 拥有更强的路易斯酸(L 酸)和更高的表面氧浓度,并指出对于低温 NH_3 -SCR

表 1 用于 NH_3 -SCR 的 ABO_3 型钙钛矿催化剂Table 1 Examples of ABO_3 type perovskite catalysts for NH_3 -SCR

催化剂 Catalyst	制备方法 Preparation method	反应条件 Reaction conditions	催化活性 Catalytic activity	选择性 Selectivity	文献 Reference
$BiMnO_3$ $LaMnO_3$	溶胶凝胶法 Sol-gel	$0.1\% NH_3, 0.1\% NO, 5\% O_2, Ar$ balance (40 mL/min), 0.24 mL catalyst, GHSV = 10 000 $m^3/(m^3 \cdot h)$	85%, 100 $^\circ\text{C}$ 84%, 180 $^\circ\text{C}$	—	[11]
$LaCoO_3$ $LaMnO_3$ $LaFeO_3$ La_2CuO_4	溶胶凝胶法 Sol-gel	1 000 $\mu\text{L/L NO}, 1\ 000\ \mu\text{L/L NH}_3, 6\% O_2, He$ balance (100 mL/min), 0.2 g catalyst, GHSV=30 000 $m^3/(m^3 \cdot h)$	45%, 300 $^\circ\text{C}$ 78%, 250 $^\circ\text{C}$ 25%, 300 $^\circ\text{C}$ 45%, 250 $^\circ\text{C}$	15% 25% 72% 77%	[12]
$LaMnO_3$	溶胶凝胶法 Sol-gel	1 000 $\mu\text{L/L NO}, 1\ 000\ \mu\text{L/L NH}_3, 6\% O_2, Ar$ balance (100 mL/min), 0.2 g catalyst, GHSV=30 000 $m^3/(m^3 \cdot h)$	77%, 250 $^\circ\text{C}$	20%	[13]
$LaMnO_3$ $CeMnO_3$ $PrMnO_3$	溶胶凝胶法 Sol-gel	400 $\mu\text{L/L NO}, 400\ \mu\text{L/L NH}_3, 4\% O_2, He$ balance (100 mL/min), 0.2 g catalyst, GHSV = 30 000 $m^3/(m^3 \cdot h)$	80%, 250 $^\circ\text{C}$ 90%, 250 $^\circ\text{C}$ 84%, 250 $^\circ\text{C}$	—	[14]
$LaMnO_3$	溶胶凝胶法 Sol-gel	500 $\mu\text{L/L NO}, 500\ \mu\text{L/L NH}_3, 4\% O_2, N_2$ balance, GHSV=30 000 $m^3/(m^3 \cdot h)$	77%, 200 $^\circ\text{C}$	—	[15]

催化剂,路易斯酸比布朗斯特酸(B 酸)更为重要,更多的 L 酸位点对 NH_3 的吸附和活化效果更好。Zhang 等^[14]研究表明 A 位元素为 Ce 时,Ce 的多价态使钙钛矿表面具有丰富的吸附氧和多价态 Mn 物种,丰富的表面吸附氧可以提高催化活性,而多价态的 Mn 促进了催化剂的氧化还原循环,这 2 个因素协同作用提高 $CeMnO_3$ 催化性能。

B 位元素通常在钙钛矿催化剂中充当活性位点,在 A 位元素不变的基础上改变 B 位元素,以研究 B 位元素对催化剂吸附性能和催化活性的影响。Zhang 等^[12]对 $LaBO_3$ 型钙钛矿材料(B=Cu、Co、

Mn、Fe)的 NH_3 -SCR 活性及其反应吸附过程进行了一系列的研究。 $LaMnO_3$ 表现出最高的脱硝活性;而 $LaFeO_3$ 在整个温度区间($100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)内活性均小于 25%; $LaCoO_3$ 温度窗口较窄且活性较差;B 位元素为 Cu 时易合成 La_2CuO_4 层状钙钛矿,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO_x 转化率为 45%。 N_2 选择性均随温度升高而降低, $LaFeO_3$ 选择性最高而 $LaMnO_3$ 最低。 $LaMnO_3$ 具有相对更大的比表面积,和催化活性的差异相比,比表面积的增加对 NO_x 转化的贡献有限。进一步研究发现, $LaMnO_3$ 优异的脱硝性能来自更多的 NH_3 吸附量和丰富的硝酸盐/亚硝酸盐物

种。Shi 等^[16]对 LaBO₃ 型钙钛矿材料(B=Mn、Ni、Fe、Co)的研究表明其催化活性和还原能力无显著关系,而与 NH₃ 吸附能力强弱呈相同规律,可以认为 NH₃ 的吸附能力在 NH₃-SCR 中有着重要的作用。

不同的 A、B 位元素所构成的钙钛矿具有不同的催化活性,而这些差异主要由其物理化学性质决定,包括催化剂的比表面积、氧化还原性能、酸性位点等。其中比表面积对催化效果的影响相对较小,氧化还原性能影响低温段 NO_x 的转化及 N₂ 选择性,酸性位点有利于 NH₃ 的吸附。总之,单纯 ABO₃ 型钙钛矿催化剂催化活性和 N₂ 选择性不理

想,限制了其应用空间。

1.2 A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃ 掺杂型钙钛矿

为解决 ABO₃ 型钙钛矿催化活性较低的问题,研究者开发了一系列 A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃ 掺杂型钙钛矿(表 2)。发现只要满足容限因子 *t* 和电荷平衡,通过添加含有掺杂元素前驱物的方法即可制备 A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃ 掺杂型钙钛矿。通过 A 位掺杂其他元素,往往会导致晶格畸变,产生氧缺陷,并影响 B 位元素的价态组成^[17]。而 B 位掺杂的实际情况更为复杂,不仅表现出不同的价态,同时也作为活性位点。因此,B 位调控对催化效果的提升原因很难区分并定性。

表 2 用于 NH₃-SCR 的 A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃ 掺杂型钙钛矿催化剂
Table 2 Examples of A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃ doped perovskite catalysts for NH₃-SCR

催化剂 Catalyst	制备方法 Preparation method	反应条件 Reaction conditions	催化活性 Catalytic activity	选择性 Selectivity	文献 Reference
La _{0.9} Ce _{0.1} MnO ₃ La _{0.9} Sr _{0.1} MnO ₃ LaMn _{0.95} Fe _{0.05} O ₃ LaMn _{0.95} V _{0.05} O ₃	溶胶凝胶法 Sol-gel	1 000 μL/L NO, 1 000 μL/L NH ₃ , 6% O ₂ , Ar balance (100 mL/min), 0.2 g catalyst, GHSV=30 000 m ³ /(m ³ ·h)	91%, 250 °C 80%, 250 °C 100%, 250 °C 90%, 250 °C	32% 20% 34% 55%	[13]
LaMn _{0.95} Ni _{0.05} O ₃ La _{0.4} Sr _{0.6} Mn _{0.95} Ni _{0.05} O ₃	溶胶凝胶法 Sol-gel	500 μL/L NO, 500 μL/L NH ₃ , 5% O ₂ , N ₂ balance, GHSV=20 000 m ³ /(m ³ ·h)	81%, 275 °C 98%, 175 °C	—	[18]
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ La _{0.8} Ce _{0.2} MnO ₃ LaMn _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ LaMn _{0.8} Co _{0.2} O ₃ LaMn _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	溶胶凝胶法 Sol-gel	500 μL/L NO, 500 μL/L NH ₃ , 4% O ₂ , N ₂ balance, GHSV=30 000 m ³ /(m ³ ·h)	50%, 200 °C 80%, 200 °C 86%, 200 °C 70%, 200 °C 73%, 200 °C 80%, 200 °C	—	[15]
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.9} Rh _{0.1} O ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.9} Rh _{0.1} O ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Rh _{0.1} O ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	微乳液法 Micro-emulsion	500 μL/L NO, 500 μL/L NH ₃ , 10% O ₂ , Ar balance (40 mL/min), 0.06 g catalyst	90%, 200 °C 41%, 200 °C 75%, 250 °C 无活性 Inactive 57%, 250 °C (85%, 400 °C) 48%, 250 °C (2%, 400 °C)	—	[19]

1) 非贵金属掺杂型钙钛矿。非贵金属掺杂型钙钛矿指 A 位元素为稀土金属或半径较大的碱金属, B 位元素为过渡金属的 A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃ 钙钛矿。A、B 位离子掺杂可以导致钙钛矿产生晶格缺陷或 B 位离子的多价态存在, 改变其氧化还原性能以及活性吸附位点性质, 从而影响催化活性。

Zhang 等^[13]以 LaMnO₃ 钙钛矿为基础, 分别制备了在 A 位掺杂 Sr、Ce 且 B 位掺杂 Fe、V 的钙钛矿材料。发现掺杂修饰没有改变催化活性的整体趋势, 归因于较高温下 NH₃ 的直接氧化而非参与

NO 的选择性催化还原反应。A 位掺杂 Ce 可显著提高 NO 转化率和 N₂ 选择性。B 位掺杂 Fe 时, 可以在 250~300 °C 观察到 100% 的 NO 转化率, 同时 N₂ 选择性也略有提高。掺 V 样品仅在 250 °C 下 NO 转化率有所提高, 但 N₂ 选择性显著提升至 60%。XPS 和 H₂-TPR 分析发现不同金属阳离子的掺杂可以改变其氧化还原性能和吸附氧含量。而原位红外吸附实验发现阳离子掺杂在不同程度上抑制了亚硝酸盐/硝酸盐的累积量, 而累积量越少, NO 转化率越高。Yang 等^[15] 研究了一系列

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ 和 Ce , $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}$ 和 Fe , $x=0/0.2$, $y=0/0.2$) 钙钛矿型催化剂同时催化还原 NO_x 和氧化 Hg 的能力,发现所有掺杂均导致吸附氧的含量增加,但吸附氧含量的增加并不一定对 NO_x 催化还原有利。其中 Ce 掺杂催化活性提升最为显著。 Mn 元素是催化反应的主要活性位。 Ca 掺杂后引起了催化剂表面的 Mn 含量降低,催化活性明显降低。只有 Ce 和 Sr 掺杂后引起了 Mn 元素价态分布显著变化, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比值明显增加,推测更多高价态 Mn 离子有利于催化反应中的氧化还原循环,从而提高了催化活性。阿荣塔娜等^[18]的研究表明 Sr 掺杂可以增加酸性位点,提升 NH_3 吸附能力和活化效果,从而显著提高 LaMnO_3 型钙钛矿的催化效果,但掺杂比例过高可能导致表面活性位点被覆盖,反而降低 NO_x 转化率。

上述研究表明,对于钙钛矿材料,通过掺杂改性可以调控其氧化还原能力、吸附氧含量、酸性位点等性能,从而影响多价态金属阳离子的形成,有利于氧化还原循环,中间产物的形成与累积和 NH_3 的吸附与活化过程,从而提高催化性能。在低温区间,催化剂较强的氧化还原能力有利于 NO 转化率的提高;而在高温区间,催化剂已具备足够的氧化还原能力,反应活性的高低取决于吸附态 NH_3 和亚硝酸盐/硝酸盐累积量。另外,较低的氧化还原能力可能会通过抑制 NO 和 NH_3 的非选择性氧化而导致更高的 N_2 选择性。

2) 贵金属掺杂型钙钛矿。贵金属 ($\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ru}$) 在催化反应中具有优良的性能,但在高温情况下容易烧结,而将其掺入钙钛矿型催化剂,利用钙钛矿出色的热稳定性可有效稳定并分散贵金属,二者协同作用表现出更好的催化活性。Wallin 等^[19]通过微乳液法合成了掺杂 Rh 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{M}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ 催化剂 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$, $x=0$ 或 0.1), 活性测试结果表明 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ 相比于未掺杂样品在低温区 ($200\text{ }^\circ\text{C}$) 和高温区均表现出优异的反应活性 (约 90%)。但由于合成方法中表面活性剂中含有钾,在后续处理中钾未被清除,所以无法推断催化性能的提升是由于不同的 B 位金属掺杂还是样品中残留的钾所致。在 H_2 -SCR 和 HC -SCR

领域贵金属掺杂钙钛矿材料有诸多研究^[20-21],并取得了良好的催化活性,但由于贵金属优异的氧化还原性能导致 NH_3 易直接氧化为 NO_x ,阻碍了 NH_3 -SCR 反应的进行。因此,贵金属掺杂型钙钛矿材料在 NH_3 -SCR 领域报道较为匮乏。

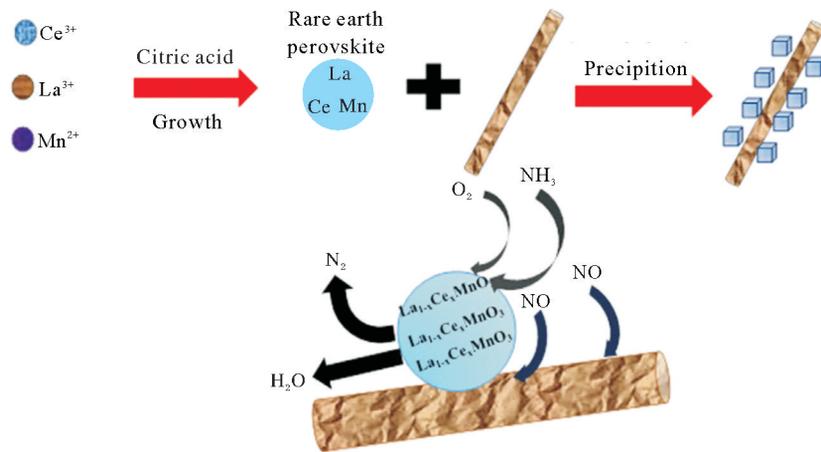
1.3 负载型钙钛矿

为了进一步提高钙钛矿的 NH_3 -SCR 催化活性,将其负载到其他载体上,借助载体较大的比表面积分散钙钛矿,暴露更多催化反应位点,同时也可以降低催化剂的使用量,降低成本。负载型钙钛矿催化剂的研究情况见表 3。

Zhang 等^[13]使用浸渍法将 LaMnO_3 分别负载在 CeO_2 和 TiO_2 表面,结果表明负载在 CeO_2 上后,对 NO 的氧化能力明显增强,催化活性得到了显著提升,在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, NO_x 转化率保持 90% 以上, N_2 选择性有所提升。而负载在 TiO_2 上的 LaMnO_3 表现出较低的氧化还原性能,较低的亚硝酸盐/硝酸盐的累积量以及最高的 NH_3 吸附量,在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 内 NO_x 转化率在 70% 以上,并在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上表现出优于负载于 CeO_2 样品的 N_2 选择性。对此,Zhang 等^[13]指出较低的氧化还原能力可能会通过抑制 NO 和 NH_3 的非选择性氧化而导致更高的 N_2 选择性。Li 等^[22]研究了负载在 ATP 上的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.2$) 型钙钛矿的低温 NH_3 -SCR 反应活性。结果表明,当 Ce 掺杂比例为 0.1 时, NO 的转化率最高达到 98.6% ,进一步提高 Ce 的掺杂比例时 NO 的转化率反而下降,通过 XRD 和拉曼图谱发现产生了 CeO_2 相,阻碍了 NH_3 的吸附,从而降低了 NO 转化率。通过表征分析发现, NH_3 吸附量和催化活性趋势一致,可以认为催化活性的提升主要来源于酸性位点的增加。同时 ATP 载体的微孔结构提供了高表面积,有利于纳米钙钛矿颗粒的分散以及反应气体的吸附 (图 2)。Wang 等^[23]将 LaFeO_3 负载在活性焦上,仅通过 4% 的负载量,便在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下达到了 90% 脱硝活性。结果表明少量的 LaFeO_3 负载即可带来大量的酸性位点和丰富的活性氧物种,有利于中高温下 NO_x 的去除。同时,活性焦热解产生的 CO 在反应前 40 min 能够促进 NO_x 的去除,反应 40 h 后催化剂活性仍保持 87.5% 。

表 3 用于 NH_3 -SCR 的负载型钙钛矿催化剂Table 3 Examples of supported perovskite catalysts for NH_3 -SCR

催化剂 Catalyst	制备方法 Preparation method	反应条件 Reaction conditions	催化活性 Catalytic activity	选择性 Selectivity	文献 Reference
$\text{LaMnO}_3/\text{CeO}_2$ $\text{LaMnO}_3/\text{TiO}_2$	溶胶凝胶法/ 浸渍法 Sol-gel/ impregnation	1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NO , 1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NH_3 , 6% O_2 , Ar balance (100 mL/min), 0.2 g catalyst, GHSV=30 000 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$	100%, 200 $^\circ\text{C}$ 92%, 300 $^\circ\text{C}$	60% 70%	[13]
$\text{LaMnO}_3/\text{ATP}$ $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{ATP}$	溶胶凝胶法/ 浸渍法 Sol-gel/ impregnation	1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NO , 1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NH_3 , 3% O_2 , N_2 balance (2 000 mL/min), GHSV=25 000 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$	70%, 250 $^\circ\text{C}$ 98%, 250 $^\circ\text{C}$	—	[22]
$\text{LaMnO}_3/\text{ATP}$ $\text{LaNiO}_3/\text{ATP}$ $\text{LaFeO}_3/\text{ATP}$ $\text{LaCoO}_3/\text{ATP}$	溶胶凝胶法/ 浸渍法 Sol-gel/ impregnation	1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NO , 1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NH_3 , 3% O_2 , N_2 balance (2 000 mL/min), GHSV=25 000 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$	81%, 250 $^\circ\text{C}$ 60%, 250 $^\circ\text{C}$ 45%, 250 $^\circ\text{C}$ 35%, 250 $^\circ\text{C}$	—	[16]
4% $\text{Fe}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{O}_{1.5}/$ 活性焦 4% $\text{Fe}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{O}_{1.5}/$ Active coke	溶胶凝胶法/ 浸渍法 Sol-gel/ impregnation	1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NO , 1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ NH_3 , 8% O_2 , N_2 balance (470 mL/min), 2.5 g catalyst, GHSV=8 000 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$	90%, 400 $^\circ\text{C}$	—	[23]

图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3/\text{ATP}$ 纳米复合材料上 NH_3 -SCR 吸附反应机制^[23]Fig.2 The proposed mechanism of NH_3 -SCR over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3/\text{ATP}$ nanocomposites^[23]

上述研究表明,将钙钛矿催化剂负载于载体上,可以将催化剂分散均匀,暴露出反应位点,以较小的催化剂负载量即可获得较高的催化活性;借助载体的酸性位点,增强对 NH_3 的吸附,从而提高催化活性;同时,钙钛矿催化剂负载于载体上可以改变氧化还原能力,提高中高温区间 N_2 选择性。

1.4 钙钛矿在 NH_3 -SCR 领域的新进展

钙钛矿材料属于 p 型半导体,具有较窄的带隙和良好的可见光响应,已经有大量钙钛矿太阳能电池材料和钙钛矿在其他光催化领域的研究。而光催化技术在脱硝领域的研究应用逐渐引起研究者们重视,更多研究结果表明光催化辅助 SCR 技术拥有宽

广的应用前景。

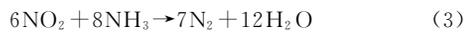
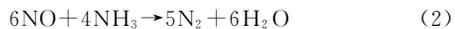
李霞章课题组^[24-28]近几年在钙钛矿材料用于光催化辅助 NH_3 -SCR 领域做出了大量研究。利用溶胶凝胶法制备了一系列具有不同掺杂比例的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3/\text{ATP}$,用于低温光催化辅助 NH_3 -SCR 反应^[27]。结果表明,添加铁离子可以形成具有高氧化还原特性的 Z-scheme 型的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$ 异质结,并有效抑制硫酸根的生成。而对 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3/\text{坡缕石(Pal)}$ 纳米复合材料的研究发现^[28],在该研究体系下, NH_3 吸附占非主导地位,而光催化作用对 NO 的转化起到了重要的促进作用。Ce 掺杂量超过 0.05 时,形成了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3/$

CeO₂ 紧密的直接 Z-scheme 型异质结,促进了电子和空穴的分离,同时保留了高氧化位点的空穴,产生更多电荷载流子,有利于 NO 还原为 N₂。Zhang 等^[29]通过在含钛炉渣中添加 5% MnO₂ 和 Na₂CO₃ 进行原位改性重整,转化为 99% 的钙钛矿 CaTi_{1-x}Mn_xO_{3-δ}和 1% 的六镁锰(IV)氧化物,该催化剂在 300 °C 下光催化辅助时 NO_x 转化率超过 93%,无光时降为 48%。通常,由于光激发电子和空穴的复合作用,光催化活性随温度升高而降低,在该体系中未观察到此现象,表明光热催化是可能的反应过程。炉渣和商用 CaTiO₃ 在低于 250 °C 时 NO 转化率低于 5%,可以认为纯 CaTiO₃ 和炉渣均不是反应活性中心。Mn 掺杂显著影响了该催化剂的光催化 NH₃-SCR 活性,炉渣在改性重整后也表现出更多的酸性位点,通过增强 NH₃ 吸附的方式有效促进了催化活性的提高。

在光催化辅助 NH₃-SCR 反应中,钙钛矿催化剂以其结构稳定、易改性和易形成异质结的优点,表现出优异的催化性能。但较低的反应空速和较为复杂的光热催化体系装置制约了其广泛应用。如何获得更高的氧化还原电势,以及光热协同催化反应的机制也有待深入研究。

2 反应机制研究

设计合理的催化剂对钙钛矿材料在 NH₃-SCR 领域应用的发展至关重要,很大程度上取决于对催化反应机制及反应路径的理解。NH₃-SCR 技术主要包括以下反应过程^[30]:



反应过程(1)是 SCR 中的主要反应,定义为“标准 SCR”反应,在中高温反应中占主导地位。当 NO₂ 和 NO 等比例存在时,发生“快速 SCR”反应(式 5),在 200 °C 以上时反应速率比反应(1)快 10 倍^[32]。

NH₃-SCR 反应中往往会因为氧气过量或者反应温度过高,产生 NH₃ 非选择性氧化的副产物 N₂O(属于一种温室气体,应尽量避免其产生)。当 SO₂ 和 H₂O 存在时,则会发生不利反应^[32],生成硫酸盐类物质,污染脱硝系统中的空气预热器,并覆盖在催化剂表面,导致催化剂中毒失活,最终引起整个

脱硝系统运行失败。另外,烟气中的碱金属、Cl、P 和 Hg 等有害物质都可能使催化剂中毒失活。

对于 NH₃-SCR 反应来说,决定其反应速率及活性的关键步骤是反应物在催化剂表面的吸附,而根据氮氧化物在反应过程中吸附状态的不同,该催化反应分为 2 种机制(图 3)^[4]:(1)Eley-Rideal(E-R)机制:首先,NH₃ 吸附在 L 酸位点或 B 酸位点上,然后被吸附活化的 NH₃ 物种直接与气态 NO 反应,生成活性中间体 NH₂NO/NH₃NO,随后分解为 N₂ 和 H₂O。同时,高价氧化还原位点还原成较低的化合价,可以被 O₂ 再氧化以完成氧化还原循环。(2)Langmuir-Hinshelwood(L-H)机制:NH₃ 吸附在酸性位点上形成 NH₄⁺ 离子,NO 被高价氧化还原位点氧化形成具有活性的双齿硝酸盐/桥式硝酸盐/单齿亚硝酸盐,后者与 NH₄⁺ 反应形成 NH₄NO₂/NH₄NO₃,随后分解为 N₂ 和 H₂O。同时,高价氧化还原位点还原成较低的化合价,可以被 O₂ 再氧化以完成氧化还原循环。Zhang 等^[12]提出了一种低温下 NO 和 NH₃ 在 LaMnO₃ 催化剂上进行 SCR 反应的 L-H 机制:首先气态 NH₃ 和 NO 分别以 NH₄⁺ 离子和亚硝酰基物种的形式吸附在 LaMnO₃ 表面,随后被氧化成亚硝酸盐和硝酸盐。最后 NH₄⁺ 离子与活性亚硝酸盐反应生成不稳定的亚硝酸铵,最终产生 N₂。研究者认为这 2 种机制在 SCR 反应中同时存在^[33],而不同的反应温度、还原剂和催化剂都可能导致某一种机制占主导地位。需要注意的是,在钙钛矿 NH₃-SCR 脱硝领域,机制研究还比较浅显,而不同体系的钙钛矿材料催化过程也不尽相同,迄今为止尚未达成共识。

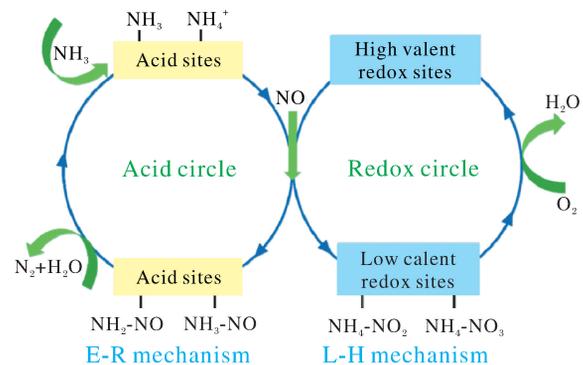


图 3 金属氧化物上 NH₃-SCR 反应路径^[4]

Fig.3 The NH₃-SCR reaction pathway over metal oxide^[4]

在 NH₃-SCR 反应中,NH₃ 吸附活化和活性位点的氧化还原循环是 2 个重要过程,研究催化剂的氧化还原性质和酸性位点对追踪反应过程至关重

要。通常,催化剂的氧化还原性质和表面酸性位点分别决定了低温和高温活性^[34]。优异的氧化还原能力可以产生活性 NH_2 和 NO_2 , 分别通过 E-R 机制和“快速 SCR 反应”提高反应效率,但过强的氧化还原性能会导致 NH_3 或者反应中间物种的脱氢,产生 NH 物种,从而降低 NH_3 -SCR 活性及 N_2 选择性。较强的酸性位点有利于形成吸附态 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 物种,是形成 NH_2 物种和随后与活性亚硝酸盐/硝酸盐反应的先决条件。因此,这两部分的研究对于提高反应活性、拓宽反应温度窗口有着重要意义。

Zhang 等^[11]通过 DFT 计算 BiMnO_3 和 LaMnO_3 的原子电荷,发现 BiMnO_3 中 O 的平均 Bader 和 Voronoi 电荷均小于 LaMnO_3 ,同时 Bi 的电负性明显大于 La。较小的 O 电荷和较高的电负性带来了更强的酸性,促进 NH_3 在 BiMnO_3 上的吸附和活化,从而增加了低温 NH_3 -SCR 活性。Zhang 等^[13]的研究表明,在 NO 氧化受限制的低温区域,负载于 CeO_2 上锰基钙钛矿较强的氧化还原能力有助于催化活性的提高,但在高温区域则会通过促进 NO 和 NH_3 的非选择性氧化降低反应的 N_2 选择性。将催化剂负载于 TiO_2 上,则获得较低的氧化还原能力和较高的 NH_3 吸附性能,显著提升 N_2 选择性的同时获得较高的 NO_x 催化活性。同时原位红外表征表明, NH_3 不仅作为还原剂与 NO_x 反应,而且在 NH_3 -SCR 反应中起到了抑制亚硝酸盐/硝酸盐积累,诱导活性单齿硝酸盐生成的作用,有助于 NH_3 -SCR 反应的进行。Wang 等^[23]指出 LaFeO_3 钙钛矿在氧化还原反应中,铁离子可以改变自身的氧化态,通过电荷补偿效应在结构中形成氧空位,钙钛矿结构中形成的氧空位有助于离子和电子的迁移,从而提高 NH_3 -SCR 活性。对于钙钛矿催化剂,通过合理的掺杂取代和负载,增加酸性位点,增强 NH_3 吸附,减少亚硝酸盐/硝酸盐的积累,并适度控制氧化还原能力,可有效降低副反应发生,促进 NH_3 -SCR 反应的进行。同时,通过 DFT 理论计算,结合原位红外实验观测,研究反应路径,为催化剂设计及催化反应机制分析提供有力支持。

3 结论及展望

钙钛矿材料在 NH_3 -SCR 领域的研究极具前景,近年来国内外学者进行了广泛研究。一般将钙钛矿材料作为活性组分,利用其稳定的结构,进行掺杂改性,对氧化还原能力和酸性位点进行调控,以增

强其 NO_x 转化率和 N_2 选择性。同时,也可通过负载至其他载体或与其他组分复合的方式,合成具有更大有效反应面积和更多活性位点的新型催化剂。此外,由于钙钛矿材料的组成多样性和制备方法的差异,以及 SCR 反应过程活性中间产物的复杂性,各研究者对反应机制的认知以及活性位点的确定还没有统一的认知,亟需研究者构建合理的模型,与理论计算结合,从原理层面为钙钛矿催化剂材料的设计开发提供理论基础。

钙钛矿型催化剂虽然具有良好的脱硝活性,但是进入实际应用还有一段距离。其比表面积和孔径普遍较小,限制了有效活性氧物种和酸性位点的数量,而活性和选择性较高的催化剂温度窗口较窄,低温活性优异的催化剂存在选择性较差的问题,难以推广到实际应用中,有待研究者进一步研究。应当指出的是,提高 N_2 选择性是研究钙钛矿型催化剂关键所在,尤其是 Mn 基钙钛矿材料,其低温 NO_x 转化率高,但 N_2 选择性随温度升高迅速下降,转化为 N_2O 对环境危害更大,将 NO_x 转化为 N_2 对实际应用来说至关重要。在实际应用中,抗毒性能和稳定性是催化剂的另一大挑战,硫酸盐在催化剂表面的沉积、 H_2O 在反应中的竞争吸附、重金属中毒等都严重影响催化剂的寿命和活性。另外,针对目前 NH_3 -SCR 催化剂的研究都将活性测试的烟气条件设置为模拟燃煤电厂烟气,但对炼钢厂、玻璃窑炉、硝酸厂等领域废气却少有研究。这些问题都极大影响了钙钛矿材料在 NH_3 -SCR 领域的应用,而这也是未来需要研究人员重视的方向。

参考文献 References

- [1] 中国环境科学研究院,国电环境保护研究院.火电厂大气污染物排放标;GB 13223—2011 [S]. 北京:中国标准出版社,2012. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Guodian Environmental Protection Research Institute. Emission standard of air pollutants for thermal power plants: GB 13223—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012 (in Chinese).
- [2] 中国汽车技术研究中心,中国环境科学研究院.轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段);GB 18352—2013 [S]. 北京:中国标准出版社,2013. China Automotive Technology and Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences. Limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles (CHINA 5); GB 18352—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013 (in Chinese).

- [3] 中国汽车技术研究中心,中国环境科学研究院.轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段):GB 183526—2016 [S].北京:中国标准出版社,2016. China Automotive Technology and Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences. Limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles (CHINA 6): GB 183526—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016 (in Chinese).
- [4] HAN L P, CAI S X, GAO M, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by using novel catalysts: state of the art and future prospects[J]. Chemical reviews, 2019, 119(19): 10916-10976.
- [5] 刘福东,单文坡,石晓燕,等.用于 NH_3 选择性催化还原NO的非钒基催化剂研究进展[J].催化学报,2011,32(7):1113-1128. LIU F D, SHAN W P, SHI X Y, et al. Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Chinese journal of catalysis, 2011, 32(7): 1113-1128 (in Chinese with English abstract).
- [6] ZHU H Y, ZHANG P F, DAI S. Recent advances of Lanthanum-based perovskite oxides for catalysis[J]. ACS catalysis, 2015, 5(11): 6370-6385.
- [7] ROYER S, DUPREZ D, CAN F, et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality[J]. Chemical reviews, 2014, 114(20): 10292-10368.
- [8] JABLONSKA M, PALKOVITS R. Perovskite-based catalysts for the control of nitrogen oxide emissions from diesel engines[J]. Catalysis science & technology, 2019, 9(9): 2057-2077.
- [9] PENA M A, FIERRO J L G. Chemical structures and performance of perovskite oxides[J]. Chemical reviews, 2001, 101(7): 1981-2018.
- [10] FORZATTI P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis[J]. Applied catalysis A: general, 2001, 222(1/2): 221-236.
- [11] ZHANG Y B, WANG D Q, WANG J, et al. BiMnO_3 perovskite catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature [J]. Chinese journal of catalysis, 2012, 33(9/10): 1448-1454.
- [12] ZHANG R D, LUO N, YANG W, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 using perovskite-type oxides as the novel catalysts[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2013, 371: 86-93.
- [13] ZHANG R D, YANG W, LUO N, et al. Low-temperature NH_3 -SCR of NO by lanthanum manganite perovskites: effect of A-/B-site substitution and $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ support[J]. Applied catalysis B: environmental, 2014, 146: 94-104.
- [14] ZHANG S B, ZHAO Y C, DIAZ-SOMOANO M, et al. Synergistic mercury removal over the CeMnO_3 perovskite structure oxide as a selective catalytic reduction catalyst from coal combustion flue gas[J]. Energy & fuels, 2018, 32(11): 11785-11795.
- [15] YANG J P, ZHANG M G, LI H L, et al. Simultaneous NO reduction and Hg^0 oxidation over $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite catalysts at low temperature[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2018, 57(29): 9374-9385.
- [16] SHI H Y, LI X Z, XIA J W, et al. Sol-gel synthesis of $\text{LaBO}_3/\text{attapulgite}$ ($\text{B}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) nanocomposite for NH_3 -SCR of NO at low temperature[J]. Journal of inorganic and organometallic polymers and materials, 2017, 27(S1): 166-172.
- [17] ZHU J J, YANG X G, XU X L, et al. Effect of strontium substitution on the activity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.0-1.2$) in NO decomposition[J]. Science in China series B: chemistry, 2007, 50(1): 41-46.
- [18] 阿荣塔娜,李永红,李晓良.钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ 氨气选择性催化还原NO[J].化工进展,2014,33(4):930-934. A R T N, LI Y H, LI X L. Perovskite-type catalyst $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ ammonia selective catalytic reduction of NO[J]. Chemical industry and engineering progress, 2014, 33(4): 930-934 (in Chinese with English abstract).
- [19] WALLIN M, CRUISE N, KLEMENT U, et al. Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions [J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2004, 238(1/2/3): 27-35.
- [20] ZHANG R D, ALAMDARI H S, KALIAGUINE S. Water vapor sensitivity of nanosized $\text{La}(\text{Co, Mn, Fe})_{1-x}(\text{Cu, Pd})_x\text{O}_3$ perovskites during NO reduction by C_3H_6 in the presence of oxygen[J]. Applied catalysis B: environmental, 2007, 72(3/4): 331-341.
- [21] DACQUIN J P, CABIÉ M, HENRY C R, et al. Structural changes of nano-Pt particles during thermal ageing: support-induced effect and related impact on the catalytic performances [J]. Journal of catalysis, 2010, 270(2): 299-309.
- [22] LI X Z, YIN Y, YAO C, et al. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3/\text{attapulgite}$ nanocomposites as catalysts for NO reduction with NH_3 at low temperature[J]. Particuology, 2016, 26: 66-72.
- [23] WANG J Q, LU P, SU W, et al. Study on the denitrification performance of $\text{Fe}_x\text{La}_y\text{O}_z$ /activated coke for NH_3 -SCR and the effect of CO escaped from activated coke at mid-high temperature on catalytic activity[J]. Environmental science and pollution research, 2019, 26(20): 20248-20263.
- [24] LI X Z, YAN X Y, ZUO S X, et al. Construction of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3/\text{attapulgite}$ nanocomposite for photo-SCR of NO_x at low temperature[J]. Chemical engineering journal, 2017, 320: 211-221.
- [25] LI X Z, SHI H, WANG T, et al. Visible light driven Z-scheme $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3/\text{palygorskite}$ nanostructure for photo-SCR of NO_x [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 89: 119-128.
- [26] LI X Z, SHI H, ZHU W, et al. Nanocomposite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3/\text{palygorskite}$ catalyst for photo-assisted reduction of NO_x : effect of Ni doping [J]. Applied catalysis B: environmental, 2018, 231: 92-100.
- [27] LI X Z, YAN X Y, LU X W, et al. Photo-assisted selective catalytic reduction of NO by Z-scheme natural clay based photocatalyst: insight into the effect of graphene coupling[J]. Journal of catalysis, 2018, 357: 59-68.

- [28] LI X Z, SHI H, YAN X, et al. Rational construction of direct Z-scheme doped perovskite/palygorskite nanocatalyst for photo-SCR removal of NO: insight into the effect of Ce incorporation [J]. *Journal of catalysis*, 2019, 369: 190-200.
- [29] ZHANG Z, LU H, LI X Z, et al. Conversion of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ based photocatalyst for photocatalytic reduction of NO via structure-reforming of Ti-bearing blast furnace slag [J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2019, 7(12): 10299-10309.
- [30] PARVULESCU V I, GRANGE P, DELMON B. Catalytic removal of NO [J]. *Catalysis today*, 1998, 46(4): 233-316.
- [31] KOEBEL M, ELSENER M, MADIA G. Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO₂ at low temperatures [J]. *Industrial engineering chemistry research*, 2001, 40(1): 52-59.
- [32] 李俊华, 杨恂, 常化振. 烟气催化脱硝关键技术研发及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2015. LI J H, YANG X, CHANG H Z. Development and application of key technologies for flue gas catalytic denitrification [M]. Beijing: Science Press, 2015 (in Chinese).
- [33] YANG S J, LI J H, WANG C Z, et al. Fe-Ti spinel for the selective catalytic reduction of NO with NH₃: mechanism and structure-activity relationship [J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2012, 117/118: 73-80.
- [34] TANG C J, ZHANG H L, DONG L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Catalysis science & technology*, 2016, 6(5): 1248-1264.

Perovskite catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃

TUO Kai^{1,2,3}, ZHANG Peng^{1,2,3}, WANG Li³, HUANG Yu^{1,3}

1. *Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Xi'an 710061, China;*
2. *China University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*
3. *Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China*

Abstract Ammonia selective catalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x) technology with V₂O₅-WO₃ (MoO₃)/TiO₂ as the core catalyst is currently widely used. But it has many problems such as narrow and high-temperature window, easy to poison by alkali inactivation, vanadium's biological toxicity and secondary pollution to the environment, which require researchers to develop new efficient and environmentally friendly catalyst systems. Due to their unique structure, good stability and environmentally friendly characteristics, perovskite materials have become a research hotspot in the field of selective catalytic reduction of NO_x. We reviewed the research progress of perovskite NH₃-SCR catalysts at home and abroad in recent years, and comprehensively discussed the main types, denitrification activity and structure-activity relationship of perovskite catalysts. At the same time, the research progress of perovskite in the new field of photo photo-assisted SCR technology was introduced. In addition, we summarized the research on the NH₃-SCR reaction mechanism of perovskite catalysts, and prospected the possible future development directions and research goals of this field.

Keywords ammonia selective catalytic reduction; perovskite; catalysts; denitrification activity; NO_x; NH₃-SCR mechanism; air pollution control

(责任编辑:赵琳琳)