

综述与展望

A_2BO_4 类钙钛矿型复合氧化物在催化领域的研究进展

张雪梨^{1,2}, 罗来涛¹

(1. 南昌大学化学系, 江西 南昌 330047; 2. 江西信息应用职业技术学院, 江西 南昌 330043)

摘要:概述了 A_2BO_4 类钙钛矿型复合氧化物的结构和性能, 与 ABO_3 钙钛矿型氧化物进行了比较, 简述了类钙钛矿型复合氧化物的制备方法和对复合氧化物的结构以及性能的影响, 重点介绍了 Ni 系、Cu 系和 Co 系等 A_2BO_4 型复合氧化物在尾气净化、 NO_x 消除、氧化反应和甲烷氧化偶联等催化领域中的应用。

关键词: 钙钛矿; A_2BO_4 复合氧化物; 制备方法; 结构; 性能; 催化应用

中图分类号: TQ426.94; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2006)03-0006-05

Recent advances in application of perovskite-like A_2BO_4 mixed oxides in catalysis

ZHANG Xue-li^{1,2}, LUO Lai-tao¹

(1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, Jiangxi China;

2. Jiangxi Vocational & Technical College of Information Application, Nanchang 330043, Jiangxi China)

Abstract: The structure and the properties of perovskite-like A_2BO_4 mixed oxides were reviewed, and comparison was made with perovskite ABO_3 mixed oxides. Influences of preparation methods on the structure and the properties of A_2BO_4 mixed oxides was reviewed, too. Nickel-, copper- and cobalt-based A_2BO_4 mixed oxides and their application in automotive exhaust gas purification, de NO_x , oxidation reaction and methane oxidative coupling were outlined in detail.

Key words: perovskite; A_2BO_4 mixed oxides; preparation method; structure; property; application in catalysis

CLC number: TQ426.94; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2006)03-0006-05

类钙钛矿型复合氧化物 A_2BO_4 被认为是由钙钛石结构单元(ABO_3)同其他类型结构单元(AO)组合而成的一种超结构复合氧化物^[1]。在这种结构中,由于两种不同结构的交替组合,除具有与 ABO_3 钙钛石结构相类似的一些重要性外,还具有一系列的独特性能,如层状结构、超导性和高效催化性能等。 A_2BO_4 与 ABO_3 型复合氧化物中较小的 B 位离子都是六配位,较大的 A 位离子分别为九配位和十

二配位。在化学计量的 ABO_3 复合氧化物中,由 A^{n+} 和 B^{m+} 组合成钙钛矿结构时,必须遵循电中性原则,即 $m+n=6$,还没有发现钙钛矿氧化物中 A 位离子的价态高于 B 位离子的价态。与钙钛石结构不同,类钙钛矿型 A_2BO_4 复合氧化物是 Ruddlesden-Popper 型氧化物^[2]。对钙钛石结构氧化物, A、B 离子的选择范围很大,除惰性气体外,周期表中绝大部分元素都能组成稳定的钙钛石结构;但对类钙

收稿日期:2005-08-17

作者简介:张雪梨,女,江苏省海安县人,副教授,在读硕士研究生。

通讯联系人:罗来涛

钛石, 适合成为稳定结构的 A、B 离子很少, 通常只有碱土、稀土及 Tl、Bi、Pb 等离子适合作为 A 位离子, 第 4 周期过渡金属适合作为 B 位离子较常见的是 Ni、Cu 和 Co 等离子。类钙钛石的组成同钙钛石一样可以广泛地变化, 如 A 位调变、B 位调变或 A、B 位同时调变, 这种可调性使类钙钛石家族增添了许多新成员。与 A_2BO_4 相比, ABO_3 型化合物的热稳定性较差。高利珍等^[3] 发现, $T > 1\ 223\ K$ 时, $LaSrNiO_3$ 分解为 La_2NiO_4 相和 NiO 相。研究表明, 在高温 ($1\ 273\ K$)、低氧分压 ($10^{-7}\ Pa$) 下, La_2NiO_4 仍保持四方晶系 K_2NiF_4 结构, 在 $1\ 673 \sim 1\ 773\ K$ 不会分解, 表明 A_2BO_4 的热稳定性优于 ABO_3 。

不同结构单元进行组合的前提是它们之间的相容性, 也就是两种结构间的键应在几何构型上能精确地匹配。钙钛石结构中的基本单元 BO_6 , 八面体仍为类钙钛石的基本单元, B 位离子由 6 个氧离子配位; 与钙钛石结构不同的是类钙钛石中 A 位离子的配位数从 12 个减少到 9 个或 8 个, 这一结论已为红外光谱的研究所肯定, 表明受匹配的影响, 类钙钛石氧化物的可调性减弱。

1 A_2BO_4 型复合氧化物的结构缺陷

在类钙钛石氧化物中, 以理想的结构存在并不多, 而具有缺陷的却普遍存在, 较常见到的是缺少 A 位阳离子和氧离子, 缺少 B 位离子的类钙钛石结构很少见。(1) A 位阳离子空位: 对类钙钛石结构, A 位离子通常为 9 配位, 所以 A 位离子仅能失去很少部分; (2) 氧离子空位: 氧离子空位在钙钛石和类钙钛石结构中比较常见, 也是类钙钛石主要性能。在类钙钛石结构中产生氧离子空位或阴离子空位主要有以下途径^[4]: a. 用低价 A' 位离子 (碱土) 取代 A 位离子 (稀土); b. 用高价 A' 位离子取代 A 位离子则产生低价 B 位离子或产生 A 位空位, 或两者兼而有之, A 位空位也可以看成是氧过剩; c. 用低价离子取代 B 位高价离子或通过 B 位离子还原产生氧空位, 在形成氧空位的同时, B 位离子将同时被还原成低价离子。

2 A_2BO_4 型复合氧化物的制备方法

类钙钛矿型复合氧化物的制备方法对样品的物化性能, 如结构、形态、颗粒大小、比表面积及催化活性都有很大的影响。目前普遍采用的制备方法有柠

檬酸络合法、蒸发分解法、固相反应法、聚乙二醇凝胶法、聚丙烯酰胺高分子凝胶法和 DTPA 络合法等。

2.1 柠檬酸络合法

柠檬酸络合法是根据化学计量比, 在各金属离子的硝酸盐溶液中加入过量的柠檬酸溶液, 将溶液快速脱水使之成凝胶状, 进一步脱水使其分解直至完全灰化, 在空气气氛 $650\ ^\circ C$ 灼烧 4 h, 冷却至室温, 经研磨、压片后装入刚玉坩埚, 在指定温度灼烧数小时。这种方法是 A_2BO_4 复合氧化物最常用的制备方法^[5]。该法制备简单, 颗粒均匀, 但粒径较大。

2.2 蒸发分解法

根据化学计量比移取各金属离子的硝酸盐溶液, $50\ ^\circ C$ 减压下在旋转蒸发器中除水, $500\ ^\circ C$ 空气气氛加热 12 h, 研磨后于 $1\ 000\ ^\circ C$ 氧气气氛加热 48 h 得复合氧化物, 此法所制复合氧化物粒径约为 $150 \sim 1\ 500\ nm$ ^[6-7]。

2.3 固相反应法

固相反应法是直接将金属氧化物均匀研磨, $1\ 100\ ^\circ C$ 空气气氛长时间灼烧, 再于 $600\ ^\circ C$ 氧气气氛中长时间灼烧, 此法所制复合氧化物不属于纳米材料^[8]。

2.4 聚乙二醇凝胶法

按化学计量比混合各金属的硝酸盐溶液, 加一定量柠檬酸进行络合, 搅拌至澄清后于 $80\ ^\circ C$ 蒸发溶液至约 40 mL, 边搅拌边缓慢加入聚乙二醇 20000, 继续搅拌 1 h, $100\ ^\circ C$ 干燥, 在指定温度下焙烧 6 h^[9]。该法所制复合氧化物粒径约为 $200 \sim 300\ nm$ 。

2.5 聚丙烯酰胺高分子凝胶法

将各金属离子的硝酸盐水溶液按化学计量比混合, 加入柠檬酸络合剂, 用浓氨水将溶液 pH 调至 6~7, 加入聚丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (交联剂), 加热至 $90 \sim 95\ ^\circ C$ 再加入偶氮二异丁腈 (AIBN) 和 N,N,N',N'-四甲基乙基二胺的乙醇溶液, 几分钟后即会生成胶体, $100\ ^\circ C$ 干燥, 指定温度焙烧 6 h。该法所制复合氧化物粒径约为 $40 \sim 50\ nm$ ^[10]。

2.6 DTPA 络合法

在 A 位离子的硝酸盐水溶液中加入 DTPA (乙二撑三胺五醋酸), $80\ ^\circ C$ 搅拌至溶液澄清, 再加入 B 位离子的硝酸盐溶液。用 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ 的氨水调溶液 pH 至 4, 蒸发溶液至 20 mL, 缓慢滴加丙酮至沉

淀析出完全,过滤,沉淀用丙酮-水溶液[$V(\text{丙酮}):V(\text{水})=1:1$]洗涤数次,40℃烘干,在指定温度焙烧6h,该法所制复合氧化物的粒径约为100 nm^[11]。

3 A₂BO₄型复合氧化物

A₂BO₄型复合氧化物是一类非整比化合物,在探索合成这类新的化合物时,常用 Ganguli 提出的容纳因子 t 和电价平衡原则来预测合成的可能性, t 值在 1.7~2.4 都有可能生成 K₂NiF₄ 型的复合材料。目前文献已报道的 A 位有 La、Dy、Eu、Nd、Sm、Ce 和 Pr 等稀土元素, B 位有 Fe、Co、Ni、Cu 和 Mn 等过渡态金属元素。A₂xSr₂BO₄ 稀土复合材料四方结构的形成不仅和几何因素有关,而且与各组分的物化性能有关。

3.1 Cu 系 A₂BO₄ 型复合氧化物

由于 Cu 系复合氧化物具有良好的晶体结构、独特的电磁性能以及较高的氧化和还原等催化活性,在新材料开发方面已得到高度的重视。在 Ln₂CuO₄ 型化合物中存在 T、T' 和 T* 3 种结构,这主要取决于结构因子, T* 结构是 T 结构与 T' 结构竞争的结果。合成条件对晶胞参数影响不大,但对含氧量有较大的影响。在 La_{2-x}Ba(Sr)_xCuO_{4-δ} 复合氧化物中, Sr 掺入量 (x) 对复合氧化物的结构有一定影响,其原因主要是由于低价态的 Sr 取代了高价态的离子后在 A 位或氧位产生缺陷所致。SAYER M 等^[12]认为, $0 < x < 0.1$ 时为正交晶系, $0.1 < x < 1.34$ 时为四方晶系;何俊等^[13]认为, $x = 0$ 时为正交晶系,空间群为 Fm $\bar{3}m$, 每个晶胞中含有 4 个 A₂BO₄; 而 $0.05 < x < 0.2$ 时为四方晶系,空间群为 I4/mmm, 每个晶胞中含有两个 A₂BO₄。

3.2 Ni 系 A₂BO₄ 型复合氧化物

郑洪元等^[14]对 La_{2-x}Sr_xNiO₄ 复合材料结构和性能研究认为, La_{2-x}Sr_xNiO₄ ($0 < x < 1.0$) 体系的复合材料属四方晶系 K₂NiF₄ 结构,复合材料的 CO 催化活性与 Ni³⁺ 含量有关, Ni³⁺ 含量越高, CO 催化氧化活性越高。赵震等^[15]对 LaSrNiO₄ 复合材料的研究认为,在 La₂NiO₄ 中 Ni 离子主要以 Ni²⁺ 形式存在,根据电荷平衡原理,掺入大量 Sr²⁺ 可使 B 位的 Ni²⁺ 价态升高和产生氧空位。高利珍等^[16-17]对 La_{2-x}Sr_xNiO_{4-δ} 复合材料进行了研究,认为晶格氧随 x 增大而逐渐增大, Ni³⁺ 是催化剂的活性离子,晶格氧是活性氧种。楼辉等^[18-19]对

Eu_{2-x}Sr_xNiO_{4-δ} 的研究表明,非化学计量氧 (δ) 的值随 x 的增加而减少,氧的脱附性能与催化剂结构中 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的性能及含量有关,晶格氧直接参与了 CO 的氧化与甲烷的氧化偶联。赵震等^[20]对 LnSrNiO_{4-δ} 系列复合材料的物理性能与 NO 分解的催化性能进行了研究,认为 LnSrNiO_{4-δ} 系列 K₂NiF₄ 结构复合材料对 NO 分解活性都很高, 1 173 K 时 NO 转化率 > 90%。

3.3 Co 系 A₂BO₄ 型及其过渡金属 A₂BO₄ 型氧化物

YANG X M 等^[21]研究了不同制备方法对 LaSrCoO₄ 的结构和性能的影响,按明胶法和聚乙二醇凝胶法及聚丙烯法所制的 LaSrCoO₄ 次序,其粒子尺寸逐渐减小,比表面积增大,氧空穴及可移动晶格氧增多,催化氧化活性依次增大。在 La_{2-x}Sr_xCoO_{4+x} ($x = 0 \sim 1$) 复合材料中^[22],其结构与催化性能随 x 不同而变化,其中以 LaSrCoO₄ 催化活性最好。罗来涛等^[23]对 LnSrCoO₄ (Ln = Pr、Nd、Eu) 复合材料进行了研究。实验表明,所有样品都具有 K₂NiF₄ 型结构。在 Nd_{2-x}Sr_xCoO₄ 中, CO 氧化活性、平均晶粒度、晶格氧的脱附量、高温还原峰温和晶格畸变率均随 x 增大而增加。邵光新等^[24]用 Ni 对 LaSrCoO₄ 掺杂的结果表明, LaSrCo_{0.9}Ni_{0.1}O₄ 和 LaSrCoO₄ 都为四方 K₂NiF₄ 型纳米材料, Ni 的掺入提高了 LaSrCoO₄ 的催化活性, O₂ 吸附量和晶格畸变率,降低了平均晶粒度。

4 A₂BO₄ 型复合氧化物在催化领域中的应用

K₂NiF₄ 型复合氧化物 A₂BO₄ 比钙钛矿型复合氧化物 ABO₃ 具有更良好的晶体结构、独特的电磁性能、高温稳定性、二维导体、半导体-金属转移以及较高的氧化、还原等催化活性,已经成为一种继 ABO₃ 之后更有发展前景的新型材料。研究表明, A₂BO₄ 化合物的性能与 A、B 原子及掺杂原子的种类、过渡金属 B 离子的价态及化合物的晶体结构有关, A₂BO₄ 复合氧化物作为一种新型材料在许多领域正被研究和开发。

4.1 汽车尾气净化

LIBBY W R^[25]对 A₂BO₄ 复合氧化物的催化性能进行研究,指出这类复合氧化物有可能取代贵金属成为新的汽车尾气处理催化剂的潜在优势。尽管 A₂BO₄ 对 CO 和 HC 有较高的催化氧化活性,但对 NO_x 的还原活性还不够高,为了提高 A₂BO₄ 的

三效催化性能,人们尝试在 B 位掺入贵金属。实验结果表明,少量贵金属取代 B 位金属离子,可以大大提高 A_2BO_4 的催化活性,并使贵金属与 A_2BO_4 各自的优点同时得到发挥。

4.2 NO_x 的消除

近年来,将类钙钛矿复合氧化物用于 NO_x 直接分解反应的研究获得较大的进展,考察了含 Cu 的 A_2BO_4 复合氧化物上的 NO_x 分解反应的活性,并指出 NO_x 分解活性与 Cu^{2+} 含量有很好的顺变关系。消除 NO_x 的主要依据是利用其自身氧化还原特性,催化剂中金属离子的价态、氧空位以及氧离子的迁移性能对催化活性的影响都至关重要。

消除 NO_x 还可用 CO 还原法,即将类钙钛石 A_2BO_4 氧化物用于 NO 与 CO 的反应^[26]。氧缺陷是一种比较常见的离子缺陷并起着活性中心的作用,氧缺陷的含量是 CO 还原 NO_x 的关键因素。当复合氧化物中存在大量的氧缺陷时,它可以吸附空气中的氧并削弱其化学键,导致吸附氧活化,氧缺陷也可使复合氧化物中的晶格氧活化。

4.3 氧化反应

与其他种类催化剂相比,复合材料具有催化活性高、热稳定性好以及大量氧空位等优点。化学计量氧的可变性是决定类钙钛矿复合材料物化性能的一个重要因素,以体相氧的得失或氧空位产生或消除为基础的可逆氧化-还原过程使这类复合材料具有很大的吸引力,并广泛应用于氧化反应。如 CO 的氧化^[27]、CH₄ 氧化、氨氧化^[28] 和乙烷部分氧化制乙烯^[29] 等。通常认为,对钙钛矿上的氧化反应,参与氧化反应的活性氧种主要为表面吸附氧,而对类钙钛矿复合材料上的氧化反应,参与氧化反应的活性氧种主要为晶格氧,而表面吸附氧主要起氧传递作用。

4.4 甲烷氧化偶联^[8,30]

类钙钛矿复合氧化物可用于甲烷氧化偶联反应,在 $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ 上甲烷的转化率和 CO₂ 产率随 x 值的变化趋势与 CO 氧化类似,无 Sr^{2+} 存在时,在 1 033~1 073 K 未检测到偶联产物,加入 Sr^{2+} 则有少量偶联产物生成, $x = 0.4$, 偶联产物 C₂H₄ 和 C₂H₆ 的产率相对升高。

5 结语

K_2NiF_4 型稀土复合氧化物 A_2BO_4 比稀土钙钛

矿型复合氧化物 (ABO_3) 具有更良好的晶体结构、高温稳定性以及较高的氧化、还原等催化活性,已经成为一种继 ABO_3 之后更有发展前景的新型材料。近年来已被应用于汽车尾气净化、NO_x 的消除、氧化反应和甲烷氧化偶联等反应,显示出良好的应用前景。在 A_2BO_4 化合物中,通过选择不同的掺杂原子和制备方法使其具有较高的催化活性,从而满足工业化的要求,同时探索 A_2BO_4 在不同反应中的应用,进一步扩大其应用范围,也是今后研究的重点。

参考文献:

- [1] SAYER M, ODIER P. Electrical properties and stoichiometry in La_2NiO_4 [J]. *J. solid state chem*, 1987, 67: 26-36.
- [2] RAVEAU B, MICHEL C, GROULT D. What about structure and nonstoichiometry in superconductive layered cuprates [J]. *J. Solid State chem*, 1990, 85: 181-201.
- [3] 高利珍, 于作龙, 吴越. 在镍系钙钛矿 (ABO_3) 型催化剂上的氨氧化 [J]. *应用化学*, 1992, 9(6): 21-25.
- [4] 程铁欣, 杨向光, 吴越. $La_{2-x}Sr_xCoO_{4+z}$ ($x = 0-2$) 的合成, 表征和完全氧化催化性能的研究 [J]. *中国科学 B*, 1995, 25(3): 225-233.
- [5] GAO L Z, AU C T. Studies on the redox behaviour of $La_{1.867}Tb_{0.100}CuO_4$ and its catalytic performance for NO decomposition [J]. *Catal Lett*, 2000, 65: 91-98.
- [6] PETER S D, GARBOWSKI E, GUILHAUME N, et al. Catalytic properties of La_2CuO_4 in the CO + NO reaction [J]. *Catal Lett*, 1998, 54: 79-84.
- [7] PETER S D, GARBOWSKI E, PERRICHON V, et al. Activity enhancement of mixed lanthanum-copper-iron-perovskites in the CO + NO reaction [J]. *Appl Catal A*, 2001, 205: 147-158.
- [8] DAI H X, NG C F, AU C T. Hole-doped $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-\delta}X_x$ ($X = F, Cl$) and electron-doped $Nd_{1.85}Cu_{0.15}CuO_{4-\delta}X_x$ halo-oxide catalysts for the selective oxidation of ethane to ethene [J]. *J. Catal*, 2001, 197: 251-266.
- [9] ZHAO Z, YANG X, WU Y. Comparative study of nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO [J]. *Appl Catal B*, 1996, 8: 281-289.
- [10] GUILHAUME N, PRIMET M. Three-way catalytic activity and oxygen storage capacity of perovskite $LaMn_{0.976}Rb_{0.024}O_{3-\delta}$ [J]. *J. Catal*, 1997, 165: 197-204.
- [11] GONZALEZ A, TAMAYO E M, PORTER A B, et al. Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes [J]. *Catal Today*, 1997, 33: 361-369.
- [12] SAYER M, ODIER P. Electrical properties and stoichiometry in La_2NiO_4 [J]. *J. solid state chem*, 1987, 67: 26-36.

- [13]何俊,孙妮稼,李红,等. A_2BO_4 型催化活性材料结构与性能的研究[J]. 分子催化, 1994, 8(5): 325-330.
- [14]郑洪元,王瑾,吕光烈,等. 四方晶系 $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ 复合氧化物结构与性能的研究[J]. 化学学报, 1993, 51(4): 373-378.
- [15]赵震,杨向光,王学中,等. 在 Ni 系 ABO_3 和 A_2BO_4 型复合氧化物催化剂上 NO 吸附性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(5): 790-793.
- [16]高利珍,李庆生,吴越,等. $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-x}$ 系列催化剂结构与氨氧化活性的关系[J]. 化学学报, 1996, 54(3): 234-241.
- [17]高利珍,吕欣. ABO_3 , A_2BO_4 型复合氧化物催化剂用于 CO, CH_4 , NH_3 完全氧化的比较[J]. 燃料化学学报, 1994, 22(2): 113-118.
- [18]楼辉,徐元植,陈平,等. K_2NiF_6 型稀土复合氧化物 $Eu_{2-x}Sr_xNiO_{4+x}$ 的合成、结构及还原性能[J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 162-164.
- [19]楼辉,郑洪元,姚志强,等. $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ 上氧的 TPD 及其氧化活性[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 107-110.
- [20]赵震,杨向光,刘钰,等. $LnSrNiO_{4-x}$ 系列复合氧化物的物化性质与对 NO 分解的催化性能[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(4): 325-331.
- [21]YANG X M, LUO L T, ZHONG H. Preparation of $LaSrCoO_4$ mixed oxides and their catalytic properties in the oxidation of CO and C_3H_6 [J]. Catal Communications, 2005, 6: 13-17.
- [22]YANG X M, LUO L T, ZHONG H. Structure of $La_{2-x}Sr_xCoO_{4+x}$ ($x = 0.0-1.0$) and their catalytic properties in the oxidation of CO and C_3H_6 [J]. Appl Catal A, 2004, 272: 299.
- [23]罗来涛,钟华,杨小毛. K_2NiF_6 型 Co 系稀土复合氧化物合成及氧化性能[J]. 应用化学, 2004, 21(11): 1150-1160.
- [24]邵光新,罗来涛,段战辉. $LaSrCo_{0.9}Eu_{0.1}O_4$ 复合氧化物制备、氧化性能及表征[J]. 物理化学学报, 2005, 21(3): 328-332.
- [25]LIBBY W R. Promising catalyst for auto exhaust [J]. Science, 1971, 171: 499-500.
- [26]DAI H X, AU C T, CHAN Y, et al. Halide-doped perovskite-type $AMn_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($A = La_{0.8}Ba_{0.2}$) catalysts for ethane-selective oxidation to ethene [J]. Appl Catal A, 2001, 213(1): 91-102.
- [27]LADAVOS A K, POMONIS P J. Mechanistic aspects of NO + CO reaction on $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ ($x = 0.00-1.50$) perovskite-type oxides [J]. Appl Catal A, 1997, 165(1): 73-85.
- [28]吴越,高利珍,于作龙. $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x}$ 复合氧化物的合成、表征和氨的氧化催化性能的研究[J]. 化学学报, 1997, 55: 56-63.
- [29]DAI H X, NG C F, AU C T. Perovskite-type halo-oxide $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-x}X_n$ ($X = F, Cl$) catalysts selective for the oxidation of ethane to ethene [J]. J Catal, 2000, 189: 52-62.
- [30]缪建文,范以宁,金永澈,等. $SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$ 钙钛矿型氧化物催化剂甲烷氧化偶联反应性能的研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(12): 1361-1365.

信息与动态

日本研发载铂的钛纳米管合成甲醇用催化剂

日本神奈川大学的研究人员开发了一种装载铂的钛纳米管催化剂, 可以将 CO 和氢气高选择性地合成甲醇, 也适用于 CO 加氢以及 CO 和水的制氢反应。

这种内部装载了铂的钛纳米管表现出完全不同的性能, 因为通常铂不利于甲醇的生成。该研究小组下一步将研究在该催化剂作用下 CO 和氢制取甲醇的反应机理, 并将这种钛纳米管与其他类型的纳米管进行比较, 研究这种钛纳米管如何对铂的催化

功能施加特殊影响。

在该催化剂制备过程中, 由铂/胺络合物特制了一种针状的纳米管模型, 在纳米管表面四异丙基钛酸盐被选择性水解。当合成产物焙烧时, 胺络合物分解, 铂粒子独自留在纳米管内。与甲烷/ CO_2 为原料制备甲醇的方法相比, CO 和氢气在 150 °C 下反应 2 h, 其甲醇的生成量是其 2 倍; 反应 6 h, 可达到 10 倍以上。