中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 12 期: 1816 ~ 1835
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

钙钛矿氧化物催化剂的制备及其催化燃烧炭烟颗粒性能的研究进展

于迪[1], 彭超[1], 王斓懿[2], 于学华[1*], 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
*通讯作者, E-mail: yuxuehua1986@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com

收稿日期: 2020-05-01; 接受日期: 2020-06-17; 网络版发表日期: 2020-07-28
国家重点研发计划(编号: 2017YFE0131200)、国家自然科学基金(编号: 21761162106; 21603149)、辽宁省自然科学基金面上项目(编号: 2019-MS-284)、沈阳市双百工程项目(编号: Z17-5-056)、沈阳市科技计划项目(编号: 18-013-0-42)和移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金(编号: NELMS2018A04)资助项目

摘要 柴油机尾气中炭烟颗粒是城市雾霾的主要来源之一, 严重污染环境和危害人体的健康, 利用催化净化技术实现炭烟颗粒的消除是目前最有效的途径之一, 其中高活性催化剂的研发是决定该技术广泛应用的关键因素之一. 近年来, 钙钛矿氧化物催化剂因具有高活性、低成本、高稳定性等优点, 在炭烟颗粒催化燃烧中成为研究的热点. 本文重点总结了近年来常用钙钛矿氧化物催化剂的制备方法, 如溶胶-凝胶法、模板法、共沉淀法、水热合成法、固相合成法等, 同时对在炭烟颗粒催化燃烧中具有高活性的钙钛矿氧化物催化剂, 如Co基钙钛矿、Mn基钙钛矿、Fe基钙钛矿、Ti基钙钛矿等催化剂进行了详细的阐述, 并对钙钛矿氧化物催化剂在催化柴油机炭烟颗粒燃烧的发展前景进行了展望.

关键词 钙钛矿氧化物, 制备方法, 炭烟颗粒, 催化燃烧, 柴油机尾气

1 引言

与其他发动机相比, 柴油发动机具有低油耗、高燃油效率、高可靠性和安全性等诸多优势, 因此, 近年来柴油发动机除在重型车和工程机械上广泛应用外, 在轻型车和轿车上的应用也日益增多. 然而, 柴油机尾气排放的污染物, 如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO*x*)、碳氢化合物(HC)、炭烟颗粒(PM)等, 对环境造成了严重的危害. 尤其是炭烟颗粒, 它不仅能吸附多种有机污染物、重金属元素和一些致癌物质等, 而且极易被吸入体内引发多种疾病; 同时, 炭烟颗粒也是城市雾霾的重要来源, 因而受到了人们的广泛关注[1~4]. 目前, 柴油机尾气排放后处理技术是去除炭烟颗粒的最为有效方式之一, 即利用颗粒过滤捕集器(DPF)对炭烟颗粒进行捕集再进行燃烧. 但是由于炭烟颗粒的自燃温度为550~600℃, 而柴油机尾气排放口的温度为150~450℃, 如何在柴油机尾气排放温度范围内将捕集到的炭烟颗粒进行消除是目前研究的重

引用格式: Yu D, Peng C, Wang L, Yu X, Zhao Z. Research progress for the preparation of perovskite oxide catalysts and their catalytic performances for soot combustion. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1816–1835, doi: 10.1360/SSC-2020-0062

© 2020 《中国科学》杂志社

点. 其中, 将催化剂涂覆在DPF上, 利用高活性的催化剂降低炭烟颗粒燃烧的温度实现DPF的被动再生是目前最有效和经济的方法之一. 现阶段, 研发高活性的催化剂是柴油机尾气后处理技术面临的主要任务, 开展这方面的研究具有重要的环境意义和经济意义[5~8].

目前, 多种类型的催化剂, 如贵金属催化剂[9~11]、Mn基催化剂[12,13]、Ce基催化剂[14~16]、钙钛矿氧化物催化剂[17,18]等, 被应用于炭烟颗粒的催化燃烧研究中. 其中, 具有固定结构的钙钛矿氧化物催化剂, 因其成本低、热稳定性和机械强度高及氧化还原性好等优点而被广泛地应用于柴油机尾气炭烟颗粒催化燃烧的研究[19~21]. 钙钛矿的结构通式为ABO_3, 其催化性能主要取决于A、B位阳离子的性质以及它们的价态, A位的阳离子可以是镧系元素阳离子、碱金属及碱土金属阳离子, 它通常影响着催化剂的稳定性; B位称为活性位, B位的金属离子常选用具有3d、4d和5d轨道结构的金属元素, 它决定了催化剂的催化活性. 除A、B位元素的性质外, 他们的离子半径也是需要考虑的因素之一. 图1为钙钛矿氧化物ABO_3的理想结构, 离子半径较大的A位阳离子与12个氧阴离子配位, 较小离子半径的B位阳离子与上述12个氧阴离子中的3个氧阴离子和另外3个氧阴离子配位形成八面体BO_6立方结构, 两个立方结构分别以A、B位离子为中心相互联系、相互平衡. 为保证钙钛矿氧化物结构的稳定, ABO_3结构中A位和B位离子的半径需要满足式(1):

$$0.75 < t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} < 1.00 \quad (1)$$

其中r_A、r_B和r_O分别对应各自离子的离子半径, t为溶限因子[22~24]. 在钙钛矿氧化物催化剂中, A、B位均能部分地被相同价态或不同价态的其他金属阳离子取代, 其通式可表示为$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$, 研究人员可以根据这一特点来调控催化剂的稳定性、氧化还原性能和织构性能等特性. 多年来, 钙钛矿氧化物催化剂在催化柴油机炭烟颗粒燃烧方面被广泛研究, 钙钛矿催化剂A、B位金属阳离子的选择、催化剂的形貌及比表面积大小、氧化还原性能等均成为研究者们关注的研究方向[25~30].

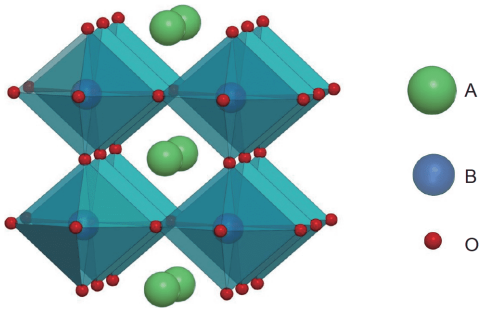


图 1 钙钛矿氧化物ABO_3的理想结构(网络版彩图)

Figure 1 Ideal structure of the perovskite oxide ABO_3 (color online).

本文主要以钙钛矿氧化物催化剂的制备方法及其在柴油机尾气炭烟颗粒催化燃烧中的最新研究进展为主要内容, 重点介绍了近年来常用的钙钛矿氧化物催化剂的制备方法, 如溶胶-凝胶法、模板法、共沉淀法、水热合成法、固相合成法等, 同时对在炭烟颗粒催化燃烧中具有高活性的钙钛矿氧化物催化剂, 如Co基钙钛矿氧化物、Mn基钙钛矿氧化物、Fe基钙钛矿氧化物、Ti基钙钛矿氧化物等催化剂进行了详细的阐述, 并对钙钛矿氧化物催化剂在催化柴油机炭烟颗粒燃烧的发展前景进行了展望.

2 钙钛矿氧化物催化剂的制备方法

钙钛矿氧化物催化剂因其稳定的晶体结构和优异的氧化还原、氢解及电磁性能等被广泛应用于环境保护和工业催化等领域中, 研究人员最初常采用简单固相法(固相合成法)合成钙钛矿氧化物. 近年来, 其制备方法得到快速发展并逐渐成为研究热点. 随着对钙钛矿氧化物催化剂制备方法的深入研究, 不同的合成方法会对催化剂的物理化学性质产生不同的影响. 与传统的固相合成法相比, 以液体为媒介的湿法化学方法具有晶化温度低、纯度高及均匀性、织构性能易控等优点. 因此, 钙钛矿氧化物催化剂发展至今, 除了固相合成法仍被选择使用外, 为了提高其催化性能和优化织构性能, 常用的制备方法还有溶胶-凝胶法、共沉淀法、燃烧合成法、水热合成法、模板法和静电纺丝技术等.

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种湿法化学方法, 近些年被广泛应用于钙钛矿氧化物催化剂的制备中. 溶胶-凝胶法的前驱体可被大致分为金属盐溶液前驱体、金属醇盐溶液前驱体以及金属有机-无机混合前驱体三类. 钙钛矿氧化物的溶胶-凝胶法制备过程主要包括以下步骤: 首

先通过前驱体的水解、缩聚反应形成溶胶，再经过溶胶-凝胶转化过程形成湿凝胶，最后对湿凝胶进行干燥和热处理得到所需目标产物[31~33]. 溶胶-凝胶法因其制备过程简单、原料成本较低、纯度高等优点常被用于制备钙钛矿氧化物催化剂, 但其制备耗时较长, 且在干燥和高温热处理的过程中因缩孔和颗粒团聚的原因使合成的钙钛矿氧化物催化剂表面积较低，从而影响催化性能[34,35].

为了解决上述问题，一方面研究人员从掺杂元素及掺杂量方面入手提高钙钛矿氧化物催化剂比表面积, 如Rousseau等[36]通过溶胶-凝胶法制备了一系列Co基钙钛矿氧化物催化剂，其中，由Sr^{2+}部分取代La^{3+}的$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$(图2(b))与$LaCoO_3$(图2(a))相比，$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$具有的蓬松形态和较小粒径的晶粒使其比表面积明显增大; Wang等[37]利用改进后的柠檬酸络合法并选用碱土金属元素Mg作为掺杂元素, 合成了具有较大比表面积的Co基钙钛矿氧化物催化剂，由于引入过量的Mg^{2+}形成的MgO对钙钛矿氧化物晶粒的生长和颗粒的团聚具有抑制作用，从而使催化剂晶粒大小降至14.2 nm, 表面积增至148.7 m^2/g. 另一方面，在溶胶-凝胶形成的过程中，添加络合剂和金属阳离子进行配合可以有效地控制水解或醇解速率，较大程度上抑制了金属离子的偏析，从而使前驱体溶液更均匀[38]. 研究人员常选择不同的络合剂用于钙钛矿氧化物催化剂的制备，如Elsiddig等[39]选用柠檬酸作为络合剂，将金属硝酸盐溶液和柠檬酸均匀混合后经过溶胶-凝胶的过程成功制备了一系列具有介孔结构的$LaMn_{1\pm x}O_3$. Da等[40]选择葡萄糖为络合剂，以$La(NO_3)_3$•$6H_2O$、$Mn(CH_3COO)_2$•$4H_2O$、$Pt(NO_3)_2$为金属前驱体, 得到干凝胶后在400℃中焙烧除去硝酸盐和有机物后再经过800℃焙烧得到$LaMn_{1-x}Pt_xO_3$(x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3), 该系列催化剂的晶粒尺寸均匀且小于50 nm, 比表面积大小随掺杂量(x值)的增加表现出先增大后减小的趋势, 当x为0.1时得到的催化剂具有最大的比表面积, 为35.9 m^2/g. Zhu等[41]选择不同的络合剂, 通过溶胶-凝胶法制备了一系列$La_{1-x}Ce_xCoO_3$($0\le x\le 1.5$)，通过对比发现不同的络合剂具有不同的造孔能力：采用乙二醇和甲醇作为络合剂合成的钙钛矿氧化物具有无序的大孔结构(图2(c))，而采用乙二醇和甲酸为络合剂合成的钙钛矿氧化物为传统的纳米颗粒形貌(图2(d)).

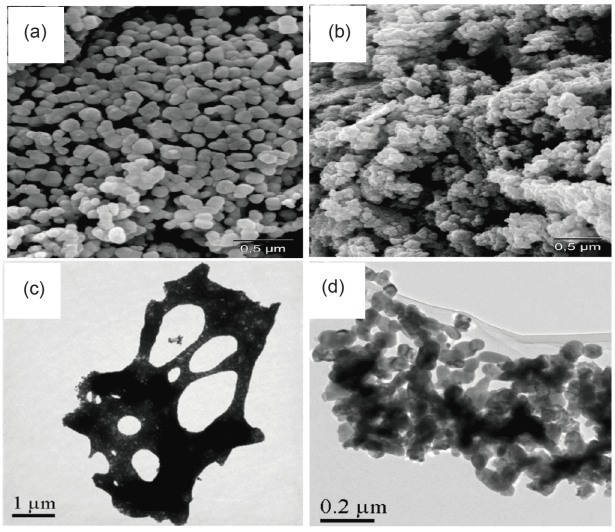


图 2 (a, b) $La_{1-x}Sr_xCoO_3$(x=0, 0.3)催化剂的SEM照片; (c, d) $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$的TEM照片[36,41]

Figure 2 (a, b) SEM images of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$(x=0, 0.3) catalysts; (c, d) TEM images of $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ [36,41].

2.2 模板法

模板法是对材料的形貌和结构进行控制的一类重要的方法. 与传统方法相比, 模板法能够改善钙钛矿氧化物催化剂比表面积小的问题. 采用此方法合成的多孔钙钛矿氧化物催化剂具有较大的比表面积和更优异的催化性能，并且易于控制孔壁厚度、孔隙大小以及孔隙互联性等织构特性[42~45]. 模板法分为硬模板法和软模板法. 硬模板是一种刚性材料，其稳定的结构和对粒径的限制作用直接决定了催化剂晶粒的尺寸和形貌，而软模板这种非刚性材料是通过分子间或分子内的相互作用力在催化剂合成过程中发挥作用[46~49].

目前，硬模板常用于有序或无序的大孔和介孔钙钛矿氧化物催化剂的制备，这种孔径结构增大了催化剂活性位的暴露数量和反应物与催化剂内部活性位的接触概率[50~52]，有利于提高催化剂的活性. 本课题组[53,54]采用硬模板聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球, 通过胶体晶体模板法(CCT)组装合成了三维有序大孔(3DOM)结构钙钛矿氧化物催化剂. 由该方法合成的催化剂具有规整有序的大孔结构且平均孔径大于100 nm, 与传统纳米颗粒的钙钛矿氧化物催化剂相比, 这种三维有序大孔结构使其比表面积得到进一步提高. 在此基础上, 本课题组[55]采用羟基改性的c-PMMA为硬模板成功合成了3DOM钙钛矿催化剂(制备流程图如图3(a)所示)，这种羟基改性胶体晶体模板法

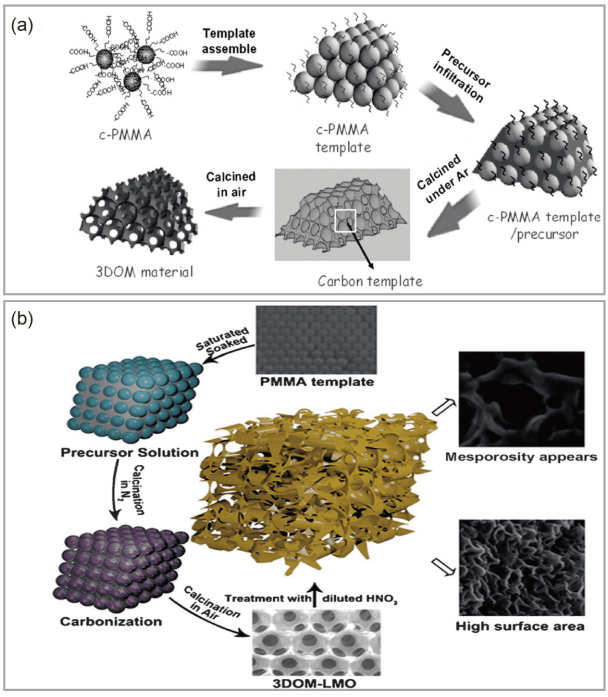


图 3　3DOM $La_{1-x}K_xCoO_3$ (a)和MnO_2/3DOM $LaMnO_3$ (b)钙钛矿催化剂的制备流程图[55,56] (网络版彩图)

Figure 3　Preparation flow chart of 3DOM $La_{1-x}K_xCoO_3$ (a) and MnO_2/3DOM $LaMnO_3$ (b) perovskite catalysts [55,56] (color online).

(CMCCT)避免了3DOM钙钛矿氧化物催化剂因金属盐在聚合物模板分解前熔化而导致孔结构坍塌的问题, 大大降低了3DOM钙钛矿催化剂的合成难度. 清华大学李俊华课题组[56]采用胶体晶体模板法成功合成了3DOM $LaMnO_3$, 并结合选择性蚀刻法在3DOM $LaMnO_3$上原位生长MnO_2(制备流程图如图3(b)所示), 这种新型催化剂具有大孔-介孔结构且比表面积高达245.7 m^2/g, 具有更高的催化性能. 除上述硬模板以外, SiO_2模板也常用于钙钛矿催化剂的制备中, Bewana等[44]采用SiO_2硬模板KIT-6制备了具有高比表面积的$LaMO_3$(M=Co, Mn, Fe), 研究人员以较大比表面积和平均孔径为4.96 nm的KIT-6为模板(图4(a)), 合成了具有介孔结构的钙钛矿氧化物催化剂(图4(b)).

软模板常用于催化剂材料介-微孔的构建, 形成的孔道有利于提高分子传质速率和反应效率, 并且软模板在合成过程中可以起到螯合、凝胶剂和结构导向等多种作用[57~59]. 一方面, 软模板可直接用于催化剂的制备中, 如Xiao等[60]以溶胶-凝胶法为基础, 在硝酸盐溶液中添加柠檬酸作为软模板, 在惰性气氛中进行焙烧, 使柠檬酸这种有机络合剂形成碳模板后再由空气

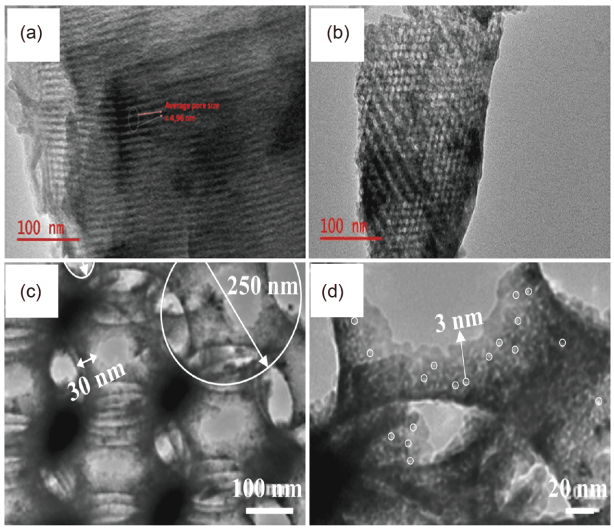


图 4　模板KIT-6 (a), $LaFeO_3$ (b)和3DOMM $LaFeO_3$ (c, d)钙钛矿氧化物催化剂的TEM照片[44,61] (网络版彩图)

Figure 4　TEM images of template KIT-6 (a), $LaFeO_3$ (b) and 3DOMM $LaFeO_3$ perovskite oxide catalysts (c, d) [44,61] (color online).

气氛焙烧去除, 通过两步碳模板法原位成功制备了多孔$LaFeO_3$催化剂; 另一方面, 软模板常与硬模板结合用于多级孔催化剂的制备中, Zhao等[61]以PMMA为硬模板、Brij-56为软模板的双模板法成功合成了一系列具有三维有序大孔-介孔结构(3DOMM)的Fe基钙钛矿氧化物催化剂, 这种方法合成的催化剂具有高度有序的大孔结构, 并且在大孔骨架上存在介孔孔道(图4(c, d)), 这种多级孔结构的催化剂易于反应气体的活化和流动, 大孔和介孔的协同作用提高了催化剂的反应活性.

2.3　共沉淀法

共沉淀法是湿法化学方法的一种, 与其他湿法化学方法相比, 该方法具有制备工艺简单、操作简便的优点. 其一般步骤如下: 首先将两种或多种金属阳离子按照一定的化学计量比溶于同一溶液中作为前驱体溶液, 然后加入沉淀剂发生化学沉淀反应, 待沉淀完全后, 经过滤或离心、洗涤、干燥得到固体, 最后将其热分解后得到钙钛矿氧化物催化剂[62~64]. 在共沉淀方法中, 常用的沉淀剂有强碱、弱碱以及水解后呈碱性的盐类等, Sun等[62]以氨水为沉淀剂, 以$La(NO_3)_3$•$6H_2O$、$Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$和$Fe(NO_3)_3$•$9H_2O$为原料, 将共沉淀法得到的沉淀物过滤、洗涤、干燥, 最后经过

750℃焙烧成功合成了$La_{1-x}Ce_xFeO_{3-\delta}$($x$=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8). 结果表明, 催化剂中的主相$LaFeO_3$随着Ce掺杂量的增加而转变为CeO_2, Ce^{3+}的引入同样对Fe的价态和催化剂的氧空位产生一定的影响, 进而影响催化活性. 此外, Sim等[65]以Na_2CO_3溶液为沉淀剂, 以硝酸盐为金属前驱体, 采用共沉淀法成功制备了一系列$LaAlO_3$催化剂, 探究了以沉淀剂Na_2CO_3调控的不同pH对合成的钙钛矿氧化物催化剂的影响, 研究表明不同pH下合成的催化剂具有不同的颗粒尺寸及形貌(图5(a~c)), 并且催化剂的比表面积随着pH增大由8.3 m^2/g降低至1.2 m^2/g, 副产物La相, 如La_2O_3和$La(OH)_3$也会随着pH增大而逐渐形成, 形成的副产物会阻碍活性相$LaAlO_3$的晶型生长. 此外, 除上述沉淀剂外, Haron等[66]选用NaOH作为沉淀剂, 采用金属硝酸盐和碳酸盐K_2CO_3•1.5H_2O为金属前驱体, 将共沉淀法得到的前驱体产物经过烘干和900℃高温焙烧合成了$LaMO_3$(M=Al, Co, Fe), 得到的$LaMO_3$(M=Al, Co, Fe)为高纯度单相钙钛矿氧化物催化剂, 且$LaAlO_3$、$LaCoO_3$和$LaFeO_3$纳米材料的形貌具有差异性和多样性(图5(d~f)). 除上述常见的沉淀剂外, 沉淀剂TMAOH、$(NH_4)_2CO_3$、KOH和$(NH_4)_2C_2O_4$等也可被选择用于共沉淀法制备钙钛矿氧化物催化剂[67~71].

共沉淀法有助于提高材料的均匀性, 制备工艺简单, 可得到粒径均一的固体催化剂. 其中, 沉淀剂的选择及对其浓度的控制均会对钙钛矿氧化物催化剂的物理化学性质产生影响, 并且该方法可以通过前驱体、溶剂及沉淀剂、分散剂等控制合成材料的形貌, 如纳米颗粒、纳米片及纳米棒等. 此外, 较其他方法相比, 用该方法制备得到的钙钛矿氧化物催化剂具有较小的比表面积, 这种织构性能对催化剂造成的局限可能会直接影响催化剂的催化性能[72~74].

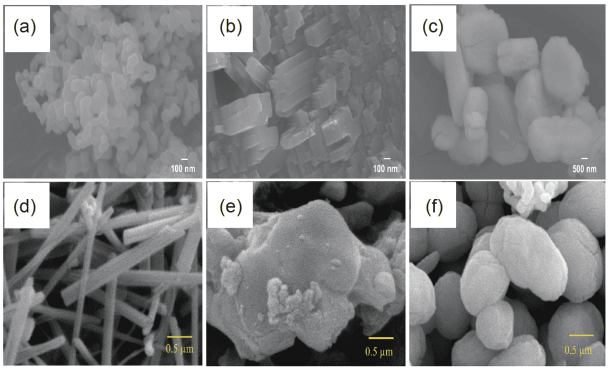


图 5 $LaAlO_3$ (a~c)和$LaMO_3$ (d~f)钙钛矿氧化物的SEM照片[65,66]

Figure 5 SEM images of $LaAlO_3$ (a~c) and $LaMO_3$ (d~f) perovskite oxide [65,66].

2.4 水热合成法

水热法是一种在密封的压力容器中, 以水或有机液体作为溶剂、原料经溶解后再结晶的制备方法. 与其他方法相比, 这种合成方法在样品制备的过程中可保证样品不受污染、不蒸发损失、防止有毒有害物质挥发污染环境, 且在高温高压的条件下可减少反应时长. 更重要的是, 利用水热合成法通过选择合适的反应时间、温度、前驱体溶液性质、添加剂的种类等条件, 可以制备出具有特殊形貌和特定晶面的钙钛矿氧化物催化剂[75~77].

近年来, 利用水热合成法控制钙钛矿氧化物催化剂的形貌, 进而提高催化剂和反应物接触效率的方式提高催化性能成为研究的热点. 目前, 研究人员已经通过水热法成功制备出多种形貌的钙钛矿氧化物催化剂, 如片状、立方体状、三维花状等. Deng等[78]采用水热法成功合成了二维的单晶四方钙钛矿$PbTiO_3$, 如图6(a)所示. 该方法以氨水和$(C_4H_9O)_4Ti$在高浓度KOH溶液中生成的层状纳米纤维钛酸钾$K_2Ti_6O_{13}$为钛源, 将氨水和$Pb(NO_3)_2$生成的$Pb(OH)_3^-$和Ti源在200℃水热条件下经过脱水和结晶后生成$PbTiO_3$纳米片, 这些特殊的片层状$PbTiO_3$物种进一步结晶为单晶四方$PbTiO_3$. 另外, 该课题组[79]通过调节Pb/Ti比、溶液浓度及水热反应条件, 采用同样的方法使上述纳米薄片重叠和平行、弯曲, 合成了多个纳米片自组装形成的三维花状$PbTiO_3$钙钛矿氧化物(图6(b, c)); 根据以上反应机理, Chen等[80]将上述前驱体溶液中的Pb盐更换为Ca盐, 通过合适的原料和水热合成条件成功制备了具有四方微细棒状形貌的$CaTiO_3$ (图6(d, e)). 除上述形貌的钙钛矿氧化物催化剂外, Yang等[81]采用溶胶凝胶-水热法制备了一种中空单晶$BaTiO_3$催化剂(图6(f, g)), 其在60℃水浴条件下剧烈搅拌10 h得到稳定的Ti源均相凝胶, 由Ti源和Ba盐在4 mol/L的KOH溶液中水热合成得到的钙钛矿氧化物催化剂具有单分散性, 有效解决了传统方法因高温焙烧导致纳米颗粒团聚的问题. 水热法制备的钙钛矿氧化物催化剂一般不会出现颗粒团聚现象且催化剂的粒度、结晶度、形貌及晶面的暴露易于控制, 但因其影响因素较多, 合成条件的微小差

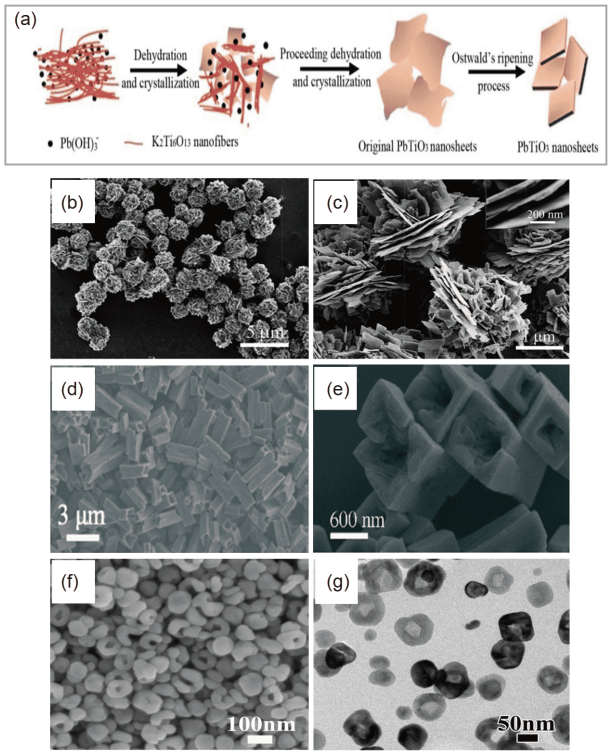


图 6　单晶四方钙钛矿氧化物$PbTiO_3$的水热合成过程(a)和三种不同形貌的Ti基钙钛矿氧化物催化剂的SEM(b~f)和TEM(g)照片[78~81] (网络版彩图)

Figure 6　The hydrothermal synthesis process of the single-crystalline tetragonal perovskite $PbTiO_3$ (a) and SEM (b–f) and TEM (g) images for three morphologies of Ti-based perovskite oxide catalysts [78–81] (color online).

别可能会对催化剂的物理化学性质产生较大影响[82,83].

2.5　固相合成法

固相合成法是以固相物质作为原料，通过固体反应物界面之间充分接触反应的一种合成方法[84,85]. 近年来，固相合成法因其操作方法简单、再生性好、产率高等特点被广泛地应用于钙钛矿氧化物催化剂的制备中. 但该方法与其他合成方法相比, 也存在一定的缺点，如结晶度较低、产物粒径较大且不可控、晶相不均匀且易产生副产物等[86~88]. 同样地，焙烧温度高也是传统固相法合成复合氧化物存在的问题，Sim等[89]将0.01 mol $La(NO_3)_3$•$6H_2O$和0.01 mol $Al(NO_3)_3$•$9H_2O$于研钵中充分研磨、焙烧得到一系列钙钛矿氧化物催化剂，结果表明在焙烧温度850~1050℃条件下得到的催化剂仍存在La_2O_3和$La(OH)_3$等副产物，当焙烧温度升至1350℃可得到纯相$LaAlO_3$催化剂；Li等[90]同样采用固相合成法合成了$LaCoO_3$并探究了不同焙烧温度对其织构性能的影响, 发现当焙烧温度由400℃升至高温800℃，催化剂晶型由$LaCo(OH)_5$转变为纯相$LaCoO_3$，且催化剂的粒径由10 nm增至38.6 nm，比表面积由39.9 m^2/g降至5.3 m^2/g.

目前，研究人员常用球磨反应过程替代传统的研磨反应过程，球磨反应过程提高了前驱体的分散度及粒度均一性. 在后期焙烧过程中，球磨过程可以一定程度地降低焙烧温度，从而有效地减少钙钛矿颗粒之间因高温造成的团聚，进而提高催化剂的催化活性[91,92]. Farhang等[93]将金属盐前驱体和$(NH_4)_2CO_3$放入球磨机球磨30 min，通过前驱体中释放的水合物得到糊状的中间态材料，90℃干燥后再经过600℃焙烧4 h即可得到$LaSrCuO_4$钙钛矿氧化物. 同样地，Rosa Silva等[94]将$SrCO_3$、TiO_2和Y_2O_3三种前驱体粉末于球磨机内球磨12 h，通过原料之前充分接触后发生式(2)的化学反应生成了Y元素掺杂的$SrTiO_3$:

$$(1-1.5x)SrCO_3+\frac{x}{2}Y_2O_3+TiO_2 \rightarrow Y_xSr_{(1-1.5x)}TiO_{(3-\delta)}+(1-1.5x)CO_2 \quad (2)$$

除利用球磨过程降低焙烧温度外，Qi等[95]利用Ti粉和$Ba(NO_3)_2$之间发生的低温化学反应，采用简单的固相研磨法使其在低于600℃的焙烧温度下合成了$BaTiO_3$. Yamazoe等[96]以一定化学计量比的$K_2C_2O_4$•H_2O、Nb_2O_5和$CO(NH_2)_2$为原料，充分研磨后焙烧得到$KNbO_3$，合成机制如图7所示，利用固体反应物中添加的尿素在一定温度下发生的分解反应使$KNbO_3$的焙烧温度降低至490~550℃之间, 大大降低了固相合成法的焙烧合成温度.

2.6　燃烧合成法

燃烧合成法被认为是合成和加工陶瓷、催化剂、复合材料、纳米材料等的重要合成技术，燃烧合成过程具有快速升温、反应时间短、产物纯度高和反应设备简单等特点[97,98]. 该方法需要将原料混合搅拌得到均匀的催化剂前驱体溶液，随后经过预热(燃烧或燃爆)处理，最后在一定的温度条件下焙烧得到钙钛矿氧化物催化剂[99,100]. 燃烧合成法的原料由金属盐和有机燃料组成，金属盐常选择具有氧化剂NO_3^-基团且高溶解度的水合硝酸盐作为金属前驱体，尿素、甘氨酸、

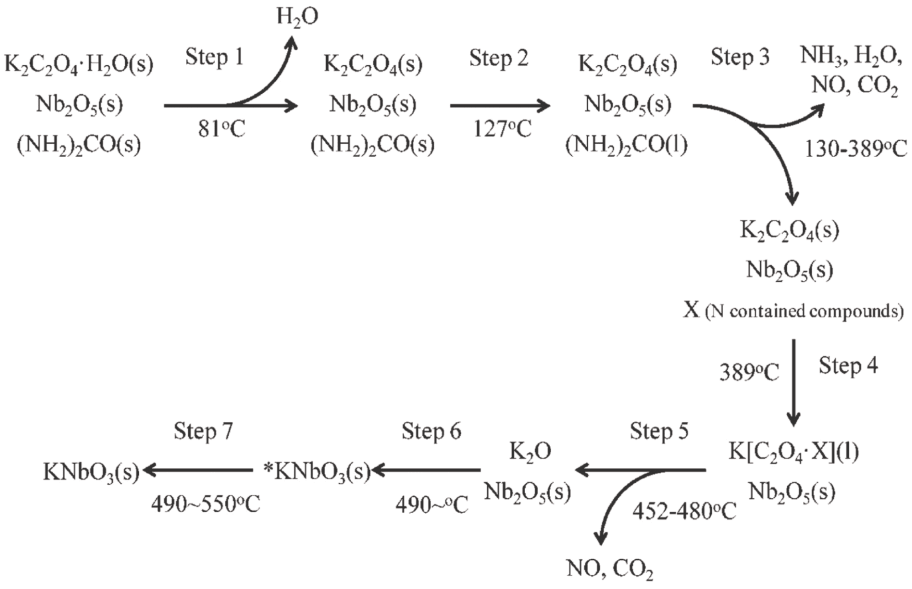


图 7 $KNbO_3$钙钛矿氧化物的合成机制[96]
Figure 7 Synthetic mechanism of $KNbO_3$ perovskite oxide [96].

柠檬酸和草酸等均为较常使用的有机燃料[101~103]. 在该方法中, 燃料/氧化剂比作为一个重要参数被用于衡量燃烧过程中燃料的富足与贫乏度[104], Civera等[102]采用燃烧合成法成功制备了$LaMnO_3$, 并根据Jain等[104]的计算方法及反应式(3)列出了元素价态与燃料/氧化剂比φ(元素化学计量系数)之间的关系式(4):

$$2La(NO_3)_3+2Mn(NO_3)_2+8CO(NH_2)_2 \rightarrow 2LaMnO_3+16H_2O+13N_2+8CO_2 \quad (3)$$

$$\varphi=(n[+4_{(C)}-2_{(O)}+2(0_{(N)}+2\times 1_{(H)})])/(x[3_{(La)}+3(0_{(N)}+3\times -2_{(O)})]+y[3_{(Mn)}+2(0_{(N)}+3\times -2_{(O)})]) \quad (4)$$

式中, n是尿素的摩尔量; x是$La(NO_3)_3$的摩尔量; y是$Mn(NO_3)_2$的摩尔量. 根据上述原理, 研究人员从燃烧燃料条件方面入手, 通过深入研究发现燃烧燃料条件(燃料/氧化剂比)会影响晶相的形成过程及材料的形貌等, 进而影响产物的物理化学性质[105,106], 如Vidal等[107]以金属硝酸盐和甘氨酸为原料, 采用燃烧合成法成功制备了一系列$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$(燃料/氧化剂比=0.5, 1.0, 1.5), 并探究了燃烧燃料条件对产物性质的影响, 其中, 燃料/氧化剂比为1.0时合成的钙钛矿氧化物为纯相且具有更高的结晶度, 同时, 其较低的绝热火焰温度同样减少了颗粒团聚, 增加了烧结性. 此外, 前驱体的起燃温度在燃烧合成过程中同样是一个重要的因素, Ma等[108]考察了燃烧合成过程中的起燃温度对合成的$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$的影响. 研究表明, 起燃温度和晶粒尺寸之间存在明显的依赖关系, 如图8所示, 随着起燃温度的升高, 晶粒平均尺寸由1 μm逐渐增至5 μm, 晶粒由球形变为不规则多边形. 综上, 燃烧合成法是一个自维持的化学反应方法, 该方法与传统的固相合成法相比具有较低的焙烧温度, 并且由燃烧合成法制备的钙钛矿氧化物催化剂大多数表现为传统的纳米颗粒, 多种因素如氧化剂和燃料的种类、燃烧燃料条件、预处理及焙烧的温度等均会对合成的钙钛矿氧化物的物理化学性质造成显著的影响[109~111].

2.7 其他制备方法

随着钙钛矿氧化物催化剂合成方法的快速发展, 除上述常用的制备方法外, 该种类催化剂的制备还存

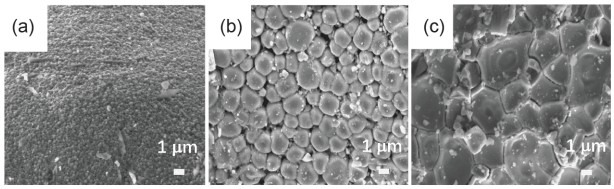


图 8 不同起燃温度下制备的$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$的SEM照片. (a) 550℃; (b) 600℃; (c) 650℃[108]
Figure 8 SEM images of as-prepared $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ignited at different temperatures. (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C [108].

在其他方法. 近些年, 研究人员致力于增加钙钛矿氧化物催化剂的比表面积, 为了突破这一局限进而提高催化活性, 多种方法如静电纺丝技术、氰化物分解合成法以及微波技术等也被用于钙钛矿氧化物催化剂的制备.

静电纺丝技术作为一种较新型的制备方法而被应用于钙钛矿氧化物催化剂的制备中, 它是一种使带电液滴产生射流后将其拉伸和伸长产生纤维的制备方法[112,113]. 利用静电纺丝技术制备合成的钙钛矿氧化物多为纳米管状纤维结构, 如Tie等[114]将含有一定量$Bi(NO_3)_3$•$5H_2O$、$Fe(NO_3)_3$•$9H_2O$、$Pr(NO_3)_3$•$6H_2O$的2.7 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液和含有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的2 mL乙醇溶液混合后搅拌, 得到均匀的前驱体溶液后采用静电纺丝技术合成了中空纳米管Pr掺杂$BiFeO_3$, 其比表面积高达63.53 m^2/g. 南京工业大学管国锋等[115]采用静电纺丝技术成功制备了$La_{1-x}K_xFeO_{3-\delta}$(*x*=0, 0.1, 0.2, 0.3)纳米管催化剂, 随后该课题组[116]又利用该方法将钙钛矿纳米管经过三维排列后合成了多孔三维纳米纤维网状钙钛矿氧化物催化剂, 其相较于传统形貌的钙钛矿氧化物催化剂其具有更多的孔隙和更大的比表面积, 使反应物和催化剂不仅可以在表面进行接触, 而且反应物可以通过不同路径进入催化剂的内部形成多重碰撞进而提高反应效率.

此外, 钙钛矿氧化物催化剂的制备方法还有氰化物分解合成法(CN合成法), 即采用与钙钛矿氧化物结构相似的异核金属氰化络合物$AB(CN)_6$•nH_2O为前驱体, 通过在一定温度下发生热分解作用后得到钙钛矿氧化物, 且利用CN合成法仅需要在较低的焙烧温度就可得到具有较高比表面积的钙钛矿氧化物[117~119], 如Asamoto等[118]通过$Ln[Fe_xCo_{1-x}(CN)_6]$•nH_2O(Ln=La~Dy)的热分解合成了一系列$Ln(Fe,Co)O_3$; Yamaura等[120]将$La[Fe(CN)_6]$•$5H_2O$和$AgNO_3$均匀混合得到Ag负载型氰化络合物为前驱体, 最后在873~973 K下热分解后得到Ag高度分散于载体表面的Ag/$LaFeO_3$. Shangguan等[121]采用可聚合配合物合成法(PC合成法)制备了Cr/Ta共掺杂$SrTiO_3$, 将一定量的$TiC_{16}H_{36}O_4$溶于80 mL甲醇后加入大量柠檬酸, 待柠檬酸(CA)完全溶解后加入$SrCO_3$、$Cr(NO_3)_3$•$9H_2O$、$TaCl_5$和30 mL乙二醇(EG), 利用130℃温度下CA和EG之间的酯化反应生成树脂, 对已获得的树脂进行焙烧得到$SrTiO_3$钙钛矿氧化物. 除了上述方法, 微波技术可以辅助固相合成法、水热合成法等制备方法并应用于钙钛矿氧化物的合成中, 该辅助方法可以有效缩短晶化时间, 提高合成效率[122,123], 如Urán等[124]采用微波辅助-固相合成法成功合成了$La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$, 与传统固相法合成的$La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$相比, 微波辅助合成的钙钛矿氧化物催化剂比表面积由19 m^2/g增至34 m^2/g, 并且大大缩短了钙钛矿晶相形成的时间, 为颗粒结晶和生长提供了充足的条件.

3 钙钛矿氧化物催化剂在炭烟颗粒催化燃烧中的应用

近年来, 钙钛矿氧化物催化剂被广泛地应用于催化炭烟颗粒燃烧中且表现出较高的催化活性. 在如何提高钙钛矿氧化物催化剂催化燃烧炭烟颗粒活性方面, 研究人员主要通过以下两条途径来实现. (1) 提高钙钛矿催化剂的本征活性, 通常采取其他元素部分取代A位和B位元素形成点缺陷, 进而提升元素价态或是形成氧空位, 通过变价元素带来的氧化还原性或氧空位数量的增多来提高活性氧物种的数量和流动性, 由此提高催化剂的催化活性[21,125~129]. 基于上述原因, 研究人员在20世纪90年代就已经进行了利用钙钛矿催化剂进行柴油机炭烟与氮氧化物同时催化去除的研究[130,131]. 为了进一步提高钙钛矿氧化物催化剂的催化活性, 研究人员从机理方面出发调控A、B位的取代元素从而改变钙钛矿催化剂的物理化学特性, 因而钙钛矿催化剂形如$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$的结构比简单的$ABO_3$结构受到更广泛的关注. (2) 增大炭烟颗粒与催化剂活性位的接触效率, 由于钙钛矿氧化物的高温焙烧条件导致其颗粒团聚、比表面积较低, 因此研究人员致力于采用新方法或改进的传统制备方法来制备具有特殊形貌或较大比表面积的高活性钙钛矿氧化物催化剂[26,33,49,132~135]. 目前, 根据其活性位B位金属阳离子可以将应用于柴油机尾气炭烟颗粒催化燃烧的钙钛矿氧化物催化剂大致分为Co基、Mn基、Ti基、Fe基及其他类型钙钛矿氧化物催化剂.

3.1 Co基钙钛矿氧化物催化剂

Co基钙钛矿氧化物催化剂常以稀土元素阳离子为A位离子, 其中, 以La^{3+}为A位阳离子的钙钛矿催化

剂具有成本低、结构可调性好、热稳定性高的特点[28,136]. 研究人员发现Co基钙钛矿氧化物催化剂常表现为晶格氧缺陷状态, 为保持晶体电中性, 这种电荷改变常由Co^{2+}对其进行补偿, 这种Co^{2+}/Co^{3+}可逆的氧化态更有利于炭烟颗粒燃烧反应气氛中NO的氧化($NO+O_2 \rightarrow NO_2$)[23,137,138]. 因此, Co基钙钛矿氧化物催化剂被广泛地应用于炭烟颗粒燃烧反应中且具有较高的催化活性. Fan等[139]和Li等[17]均发现$LaCoO_3$催化剂在炭烟颗粒燃烧反应中比$LaMnO_3$、$LaFeO_3$具有更高的催化活性. 以$LaCoO_3$为基础, 通过对其A位和B位的部分掺杂而引起晶格氧迁移率的增加和氧的解吸均可以改变Co基钙钛矿氧化物催化剂的催化氧化性能, 如Liang等[140]利用溶胶-凝胶法制备了一系列$La_{0.8}K_{0.2}Co_{1-y}Mn_yO_3$, 用$K^+$取代A位$La^{3+}$会使B位取代元素Mn从低价态升至高价态, 高价锰离子具有更高的氧化还原性能, 从而提高了Co基催化剂对炭烟颗粒燃烧的催化活性. 除了改变离子价态对产生的缺陷进行电荷补偿这种方式外, Onrubia-Calvo等[141]利用Sr元素取代Co基钙钛矿氧化物催化剂中的A位阳离子, 形成的正电荷缺陷更容易促进氧空位的形成, 而不是改变B位阳离子的氧化态. 由此得到的$La_{1-x}Sr_xCoO_3$相较于未被取代的钙钛矿氧化物催化剂具有更高的比表面积, 并且合适的取代量能够提高催化剂中氧物种的数量, 由此提高活性氧物种的脱附能力和催化剂的氧化还原能力. Shangguan等[29]通过柠檬酸络合法制备了具有两种活性相$LaCoO_3$和Co_3O_4的$Co_xLa_{1-x}O_y$催化剂, 研究表明由Co_3O_4产生的Co^{2+}部分取代了$LaCoO_3$中的La^{3+}, 进而产生Co^{4+}促进了氧空位的形成, 氧空位的形成有利于氧的吸附. 因此, 该系列催化剂中的两种活性相产生的协同效应进一步提高了活性, 该系列中具有最高催化活性的催化剂可使炭烟颗粒的T_{50}降为402℃.

由于钙钛矿氧化物催化剂表面形貌和结构影响炭烟颗粒与催化剂活性位的接触, 为了提高钙钛矿氧化物催化剂的催化性能, Zeng等[142]采用表面改性的方法对$LaCo_{1-x}Pt_xO_3$进行表面修饰, 其中, 由该方法得到的$LaCo_{0.94}Pt_{0.06}O_3$催化剂与未进行表面改性的钙钛矿氧化物催化剂相比, 可将炭烟颗粒燃烧的T_{10}、T_{50}和T_{90}由390、437和477℃降至344、403和435℃. 研究表明, 表面改性可以调整掺杂型$LaCo_{1-x}Pt_xO_3$的晶格畸变情况, 具有更高对称性的晶格结构有利于氧空位移动到催化剂表面进而形成更多的O_α物种, 而且表面改性后的催化剂表面3~5 nm的厚度表现为非晶态, 这些非晶表面更易吸附氧物种形成O_α物种, 大量的O_α物种提高了钙钛矿氧化物催化剂在催化炭烟颗粒燃烧反应中的活性(反应机理图如图9所示). Fan等[139]将贵金属Ag负载到$LaCoO_3$钙钛矿氧化物载体上, $Ag/LaCoO_3$催化剂均一且与炭烟颗粒大小相近的颗粒尺寸使催化剂与炭烟颗粒之间形成有效的接触, Ag较高的还原性促进了炭烟颗粒燃烧反应中的氧化还原循环, 同时, Ag从表面向晶格的迁移增加了催化剂中氧空位的数量, 进而加速了氧物种的迁移, 因此, Ag的负载提高了Co基钙钛矿氧化物催化剂的活性.

本课题组[143]采用燃烧合成法制备了具有孔结构的掺杂型Co基钙钛矿氧化物催化剂, 并将其应用于催化炭烟颗粒燃烧中, Ce的引入使催化剂表面吸附氧物种的数量及流动性均有提高, 进而提高了催化剂的本征活性. 同时, 在该合成方法中引入的络合剂乙二醇以及较低的焙烧温度使催化剂出现了大孔-介孔结构, 多级孔结构增大了反应气氛和炭烟颗粒的接触效率, 进一步提高了催化剂的催化活性(图10(a)). 为实现炭烟颗粒在催化剂内外部表面活性位上同时进行催化燃烧, 本课题组[55]制备了K元素A位掺杂的3DOM Co基钙钛矿氧化物催化剂(图10(b, c)), 与纳米颗粒钙钛矿氧化物催化剂相比, 这种催化剂的大孔径和相互连接的大孔通道不仅可以使炭烟颗粒进入孔内进行燃烧, 而且可以减小炭烟颗粒到达催化剂活性位的扩散阻力, 进而显著改善炭烟颗粒与催化剂的接触效率, 在该系列催化剂中, 3DOM $La_{0.9}K_{0.1}CoO_3$表现出最好的活性, 可使炭烟颗粒燃烧的T_{50}降为378℃. 为了进一步深入研究Co基钙钛矿氧化物催化剂的实用性, 本课题组[144,145]采用浸涂-浸渍两步合成法成功制备了一系列

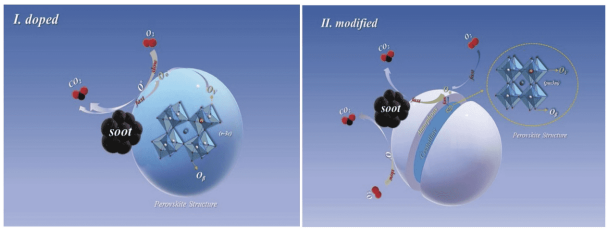


图 9 $LaCo_{0.94}Pt_{0.06}O_3$ (a)及改性$LaCo_{0.94}Pt_{0.06}O_{3-4}$ (b)催化剂催化炭烟颗粒燃烧反应机理图[142] (网络版彩图)

Figure 9 Scheme of the reaction mechanism for soot particle combustion over $LaCo_{0.94}Pt_{0.06}O_3$ (a) and modified $LaCo_{0.94}Pt_{0.06}O_{3-4}$ (b) catalysts [142] (color online).

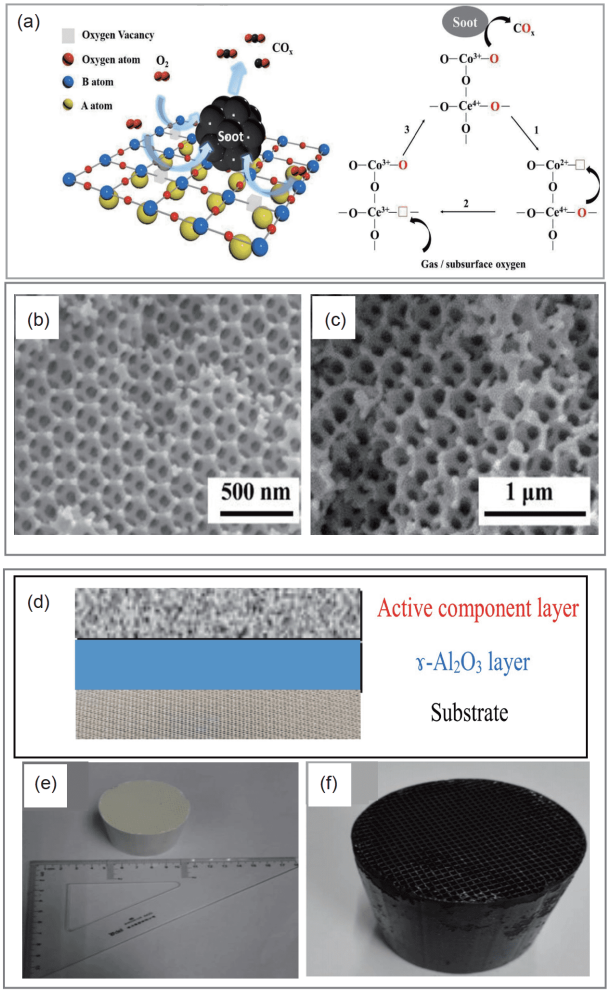


图 10　(a) Ce在$La_{1-x}Ce_xCoO_3$催化剂中促进炭烟颗粒燃烧的机制图; (b, c) 3DOM $La_{1-x}K_xCoO_3$(x=0, 0.1)的SEM照片; 整体催化剂的结构示意图(d)及照片(e, f)[55,143,144,145] (网络版彩图)

Figure 10　(a) Promoting mechanism of cerium for soot combustion over the $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ catalysts; (b, c) SEM images of the 3DOM $La_{1-x}K_xCoO_3$(x=0, 0.1); structural schematic illustration (d) and photographs (e, f) of monolith samples [55,143,144,145] (color online).

以堇青石为基底及Co基钙钛矿氧化物为活性组分的整体催化剂(结构示意图及照片如图10(d~f)所示). 3DOM $LaCoO_3$及纳米颗粒$LaKCoO_3$均可通过浸渍法负载到γ-Al_2O_3/堇青石基底上, 这种方法合成的整体催化剂可以保证基底上活性组分的均匀涂覆及其大孔结构或纳米颗粒的完整性, 该系列催化剂在炭烟颗粒的催化燃烧中表现出很高的活性, 同时具有较高的机械强度和稳定性, 其中, $LaKCoO_3$/γ-Al_2O_3/堇青石具有最高的催化活性, 炭烟颗粒燃烧的T_{10}、T_{50}和T_{90}分别为186、314和390℃.

3.2　Mn基钙钛矿氧化物催化剂

近年来, 随着对钙钛矿催化剂的不断深入研究, 研究人员发现钙钛矿中B位离子对催化剂晶体结构对称性以及氧化还原性能均有着较大的影响[22,146]. Mn基钙钛矿氧化物催化剂中的Mn^{3+}/Mn^{4+}价态循环对反应气原料中NO有着更好的氧化能力, 氧化生成的强氧化性NO_2更有利于炭烟颗粒的氧化. 同时, Mn基钙钛矿氧化物催化剂的成本较低、热稳定性高、氧化还原能力强. 因此, 在催化炭烟颗粒燃烧反应中被广泛应用[20,147,148]. 为了进一步提高Mn基钙钛矿氧化物催化剂的活性, Da等[40]将贵金属作为掺杂元素引入Mn基钙钛矿氧化物催化剂中, 制备了$LaMn_{1-x}Pt_xO_3$(x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3)钙钛矿氧化物催化剂, 在该系列催化剂中, $LaMn_{0.8}Pt_{0.2}O_3$在催化炭烟颗粒燃烧中具有最高的催化活性, 其T_{10}、T_{50}和T_{90}分别为339、370和405℃. 研究表明, 一定量的Mn被Pt取代后, 催化剂表面的氧空位浓度提高, $LaMn_{0.8}Pt_{0.2}O_3$催化剂中增加的Mn^{3+}和表面的氧空位吸附的氧物种均起到加速催化反应的作用. 为了探究纳米颗粒Mn基钙钛矿氧化物的实用性, Li等[149]采用溶胶-凝胶辅助浸涂工艺成功在堇青石蜂窝陶瓷表面涂覆了纳米钙钛矿氧化物涂层, 该系列催化剂均表现出对炭烟颗粒的捕集作用及催化炭烟颗粒燃烧的催化活性, 其中, 涂层为$La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$的催化剂表现出最高的催化性能及炭烟颗粒捕集效果, 炭烟颗粒燃烧的T_{50}可降至414℃.

钙钛矿氧化物催化剂除了可以通过取代位的调控来提高活性, 还可以通过形貌的控制和活性组分的负载来改善催化剂的物理化学性质. Feng等[150]采用胶体晶体模板法制备了3DOM $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{1-x}Fe_xO_3$, 并通过浸渍法将$KNO_3$负载到Mn基催化剂上, 使$KNO_3$较均匀地分散在载体上, 在该系列催化剂中,3DOM K/$La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$表现出最高的催化活性, 其峰值温度$T_{50}$为379℃, 且经过多次循环稳定性测试后催化剂的活性保持不变(图11). 研究表明, 3DOM的载体结构有助于炭烟颗粒和催化剂活性位的接触, 并且KNO_3和载体之间的强相互作用可以提高催化剂的还原能力, 增加催化剂中氧物种的数量. 研究人员发现K^+的存在有助于催化剂中活性氧物种的形成, 而保留的NO_3^-在高温时发生如式(5)的循环反应, 因此, 这种负载型的锰

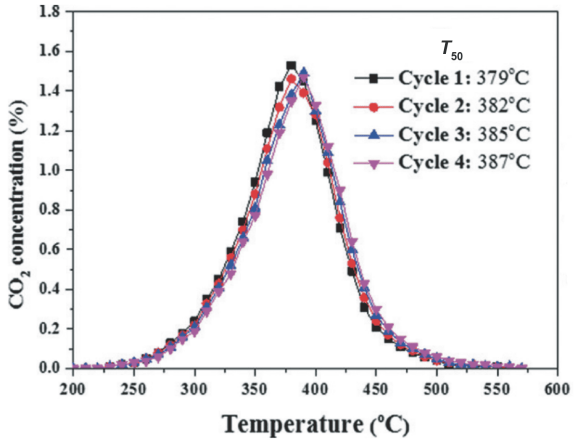


图 11 3DOM $K/La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$催化剂催化炭烟颗粒燃烧的稳定性测试结果[150] (网络版彩图)

Figure 11 Stability test results of the 3DOM $K/La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ catalyst for soot combustion [150] (color online).

基催化剂在炭烟颗粒催化燃烧中表现出了较好的稳定性和催化性能.

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$
$$2NO_3^- + C \rightarrow 2NO_2^- + CO_2 \quad (5)$$
$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$
$$2CO + O_2 \rightarrow CO_2$$

Kim等[148]研究发现Sr在A位取代的钙钛矿氧化物催化剂易吸附NO_x物种, 这种NO_x物种可以进一步促进炭烟颗粒的燃烧. 根据上述报道, Zhao等[151]采用胶体晶体模板法成功制备出3DOM $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, 将制备好的催化剂用稀硝酸有选择性地除去部分Sr和La元素后, 多余的Mn元素扩散到表面形成活性组分MnO_2, 同时出现了部分介孔结构, 上述改变均对炭烟颗粒燃烧反应起到了促进作用. 此外, 通过研究还发现, 3DOM $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$催化剂在被稀硝酸刻蚀后能够有效除去晶体表面形成的杂相(如$SrCO_3$), 明显提高了吸附氧的数量进而提高了催化剂催化燃烧炭烟颗粒的活性. Peng等[129]以La和Mn的硝酸盐、Cu的乙酸盐和K的柠檬酸盐为原料得到前驱体溶液, 后经过加热搅拌蒸发、干燥、焙烧等步骤成功制备了一种多孔钙钛矿氧化物催化剂$La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O_3$, 并将其在氮氧化物共存的条件下应用于炭烟颗粒的催化燃烧中, 研究表明该催化剂可使炭烟颗粒的起燃温度降至260℃. Sun等[152]制备了一种具有双活性位的新型$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$钙钛矿催化剂(图12(a)), 该催化剂是将钙钛矿

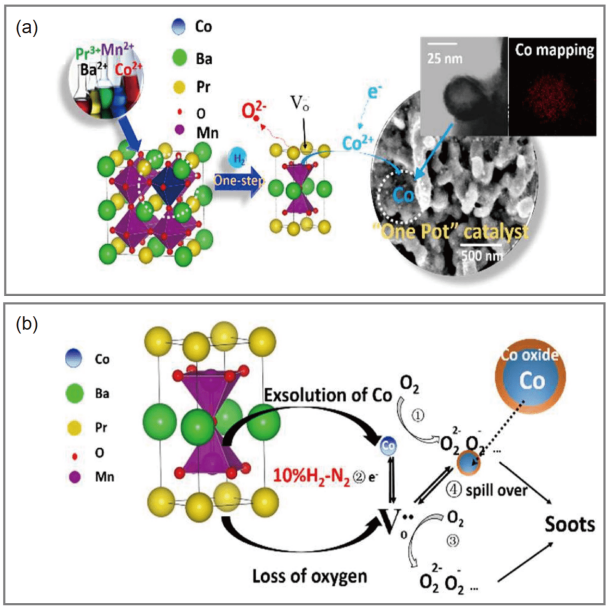


图 12 双功能催化剂$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$的结构示意图(a)和催化炭烟颗粒燃烧的反应机理图(b)[152] (网络版彩图)

Figure 12 Fabrication schematic of bifunctional catalysts $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ (a) and reaction mechanism for soot combustion (b) [152] (color online).

氧化物和分散均匀的核壳型纳米颗粒相结合形成两种活性位: 一种是晶格中存在大量氧空位的缺氧型$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$钙钛矿, 另一种是纳米级Co核. 所制备的新型钙钛矿氧化物催化剂催化炭烟颗粒燃烧的反应机理如图12(b)所示, 由于氧空位和活性纳米颗粒的协同作用, 吸附氧更容易形成O^-和O_2^-, 进而表现出较好的催化活性.

3.3 Fe基钙钛矿氧化物催化剂

目前, 以过渡金属元素阳离子为活性位的钙钛矿复合氧化物中, 除Co基和Mn基钙钛矿氧化物, Fe基钙钛矿氧化物催化剂也常被应用于催化炭烟颗粒燃烧反应中. 与Co基和Mn基钙钛矿氧化物催化剂相比较, Fe基钙钛矿氧化物催化剂的催化活性有待进一步提高, 但是其原料价格低廉, 且在催化炭烟颗粒燃烧应用中表现出一定的耐高温性能及优异的稳定性, 因此在柴油机尾气后处理技术中仍具有一定的应用前景[153~155]. Yamaura等[120]采用CN合成法成功制备了$Ag/LaFeO_3$. 研究表明, 与浸渍法合成的$Ag/LaFeO_3$相比, Ag在钙钛矿载体上具有高分散性且在炭烟颗粒燃烧反应中具有更高的催化活性. Feng等[156]制备了具有三维有序大孔

结构的负载型Fe基钙钛矿氧化物，利用等体积浸渍法将硝酸钾和硝酸锰混合溶液负载到3DOM $La_{0.8}Ce_{0.2}FeO_3$载体上，经过干燥及高温焙烧后在载体的骨架上形成了$K_2Mn_4O_8$颗粒，所制备的钙钛矿催化剂在催化炭烟颗粒燃烧过程中提供了更多的活性氧物种，明显增强了催化剂在低温下的还原能力，并且具有较好的循环稳定性. Meng等[157]采用溶胶-凝胶法制备了一系列$La_{1-x}K_xFeO_3$(x=0~0.4)钙钛矿氧化物催化剂，其中，$La_{0.8}K_{0.2}FeO_3$具有最高的催化活性，炭烟颗粒燃烧的T_{20}、T_{50}和T_{90}分别为242、350和409℃. 在此基础上，将$La_{0.8}K_{0.2}FeO_3$作为整体式催化剂的涂层并进一步验证表明了这种涂层蜂窝陶瓷催化剂能够有效地捕获排放尾气中的炭烟颗粒物，并且能够在245℃ (T_{20})开始有效地催化炭烟颗粒的氧化反应.

Lee等[158]制备了纳米纤维网状的Fe基钙钛矿催化剂$La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$，催化剂催化炭烟颗粒的过程如图13(a)所示，与块状催化剂相比，由纳米管三维排列而形成的纳米纤维网结构可以容纳炭烟颗粒，增大催化剂与炭烟颗粒的接触面积，从而改进催化剂的性能. 为进一步增大炭烟颗粒与催化剂活性位的接触机会，Fang等[115]利用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备了$La_{1-x}K_xFeO_{3-\delta}$($x$=0, 0.1, 0.2, 0.3)钙钛矿氧化物纳米管催化剂并将其应用于炭烟颗粒燃烧中. 因在纳米管的孔壁上存在大孔/介孔结构，因此所制备的钙钛矿纳米管催化剂具有较大的比表面积和较高的活性位利用率. 与块状的钙钛矿催化剂相比，该催化剂能够保证炭烟颗粒在其内部与表面同时催化燃烧(图13(b))，并且多孔结构也增多了炭烟颗粒进入纳米管的路径进而增强了催化剂与炭烟颗粒的接触. 另外，由于高速反应气体中布朗运动的作用，通过多次碰撞而进入纳米管的炭烟颗粒增加了与催化剂内部活性位的接触，进而大大降低了炭烟颗粒燃烧所需的温度，其中，$La_{0.8}K_{0.2}FeO_{3-\delta}$纳米管催化剂表现出最高的催化活性，炭烟颗粒燃烧的$T_{10}$、$T_{50}$和$T_{90}$分别为341、380和418℃. 除上述纤维状的钙钛矿氧化物催化剂堆积形成的孔结构外，有序大孔和介孔结构也有利于炭烟颗粒与催化剂之间的接触. Zhao等[61]采用双模板法成功制备了3DOMM $La_{1-x}Ca_xFeO_3$钙钛矿氧化物催化剂并将其应用于催化炭烟颗粒燃烧中. 反应示意图如图13(c)所示，均匀有序联通的大孔结构与大量的介孔孔道相结合的大-介孔钙钛矿氧化物催化剂有利于提高气态反应物O_2和NO的传质效率，为活化O_2和NO提供了更多的活性位，炭烟颗粒在反应气体的带动下增加了与催化剂的接触效率. 此外，由碱土金属部分掺杂的Fe基钙钛矿催化剂具有较好的氧化还原性，同样可以起到活化O_2和氧化NO的作用. 因此，3DOMM $La_{1-x}Ca_xFeO_3$钙

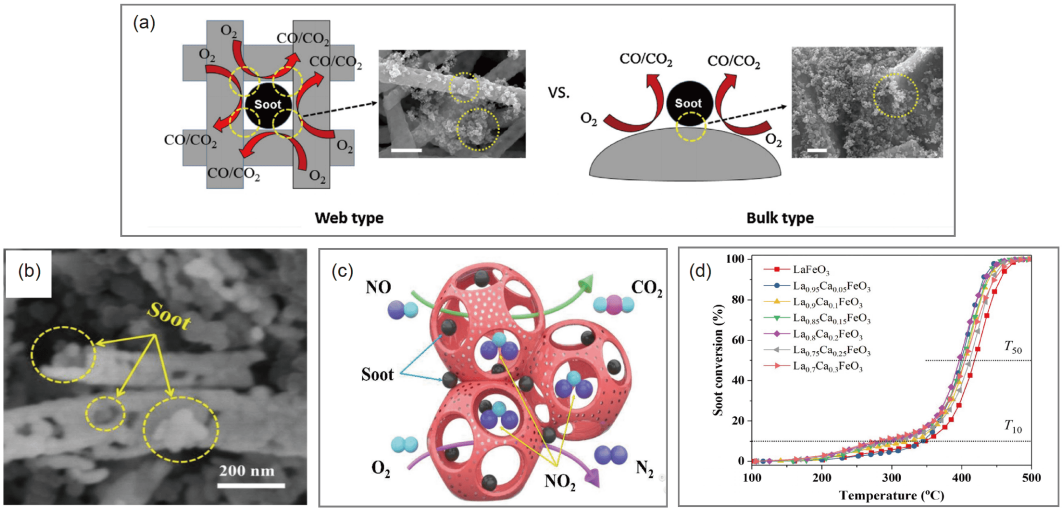


图 13　(a) $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$催化炭烟颗粒氧化过程示意图及SEM照片; (b) $La_{1-x}K_xFeO_{3-\delta}$钙钛矿纳米管+炭烟颗粒的FESEM照片; 3DOMM $La_{1-x}Ca_xFeO_3$催化炭烟颗粒燃烧的反应示意图(c)和炭烟颗粒转化曲线(d)[61,115,158] (网络版彩图)

Figure 13　(a) Schematic illustration of the soot oxidation process by $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ and SEM images; (b) FESEM images of $La_{1-x}K_xFeO_{3-\delta}$ perovskite nanotubes+soot; schematic illustration (c) and soot conversion profiles (d) of 3DOMM $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ for soot combustion [61,115,158] (color online)

钛矿氧化物催化剂相较于纳米颗粒和3DOM $LaFeO_3$更大程度地降低了炭烟颗粒的燃烧温度，在3DOMM系列催化剂中, $La_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$具有最高的催化活性, 可将炭烟颗粒的起燃温度显著降至270℃ (图13(d)). 目前，贵金属催化剂仍是炭烟颗粒燃烧反应中催化活性较高的催化体系[159,160]，为了进一步提高Fe基钙钛矿催化剂的活性，本课题组[26]采用气膜辅助还原法(GBMR)成功控制了贵金属Au颗粒尺寸并将不同粒径的Au颗粒均匀负载到3DOM Fe基钙钛矿氧化物载体上(图14)，在该系列催化剂中，载体上均匀分散的Au颗粒对氧起到的活化作用有效地降低了该系列催化剂的起燃温度，其中，当其粒径尺寸为3.0 nm时，3DOM $Au_{0.04}/LaFeO_3$催化剂使炭烟颗粒的起燃温度降低至228℃.

3.4 Ti基钙钛矿氧化物催化剂

Ti基氧化物催化剂已经在NH_3-SCR技术中得到广泛应用, 同时, Ti基氧化物催化剂与柴油机尾气中的气体组分SO_2之间的弱吸附作用使其具有抗硫性等优势[161,162]. 因此, 以其作为B位的Ti基钙钛矿氧化物催化剂在炭烟颗粒催化燃烧中引起了人们的关注, 而Mg、Ca、Sr、Ba、Pb等元素常被选择作为Ti基钙钛矿催化剂中的A位金属阳离子，研究发现这种过渡金属复合氧化物在氧化反应中表现出较高的催化性能且具有较高的热稳定性及抗硫性，因而使Ti基钙钛矿氧化物催化剂成为研究热点之一[22,163,164].

目前，碱金属元素常被选择作为掺杂元素添加到Ti基钙钛矿氧化物催化剂中, 一方面, 碱金属元素的添加可以通过增加表面迁移率，改善催化剂与炭烟颗粒之间的接触；另一方面，作为给电子体可以增加M–O键中的氧活性，并且将其引入到Ti基钙钛矿氧化物催化剂中，可以避免流失提高其稳定性[165~167]. Zhao等[168]选用碱金属元素K作为掺杂元素，采用胶体晶体模板法制备了3DOM $Sr_{1-x}K_xTiO_3$钙钛矿氧化物催化剂，完整有序的结构能为炭烟颗粒和催化剂活性位的充分接触提供更大的内部空间，增大催化剂和炭烟颗粒的接触从而有助于提高催化剂的活性；另一方面，如图15所示，适量K的引入可以形成共晶化合物增大炭烟颗粒与催化剂的接触，同时提高氧空位的数量. 因此，与$SrTiO_3$和3DOM $SrTiO_3$相比，钾掺杂后的3DOM Ti基钙钛矿氧化物催化剂具有更高的活性，其中, 3DOM $Sr_{0.8}K_{0.2}TiO_3$催化剂表现出最高的催化活性, 炭烟颗粒燃烧的T_{10}、T_{50}和T_{90}分别337、367和393℃. 研究表明，Cu^{2+}能够将NO氧化为NO_2更有利于炭烟颗粒的催化燃烧，因此，过渡金属Cu元素常被选择性地掺杂到Ti基钙钛矿氧化物催化剂中[169,170]. 为了提高Ti基钙钛矿氧化物催化剂的活性和稳定性, López-Suárez等[171]引入过渡金属Cu元素，制备了掺杂型$SrKTiO_3$、$SrKTiCuO_3$和负载型K-Cu/$SrTiO_3$催化剂. 研究表明, 在新鲜催化剂中，K离子比Cu离子具有更高的活性，但是当K单独取代时存在易流失的缺点从而使催化剂活性和稳定性降低. K离子和Cu离子共同取代时, 能够

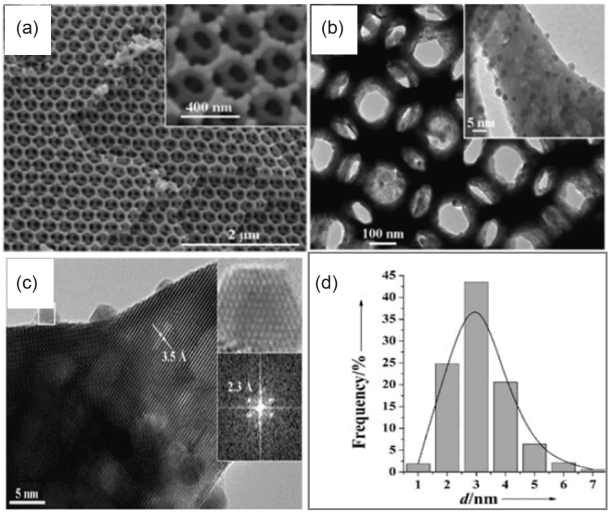


图 14 3DOM $Au_{0.04}/LaFeO_3$的SEM照片(a)，TEM照片(b)，HRTEM照片(c)和Au颗粒尺寸分布图(d)[26]

Figure 14 SEM (a), TEM (b), HRTEM (c) images and size distribution (d) of Au nanoparticles for 3DOM $Au_{0.04}/LaFeO_3$ [26].

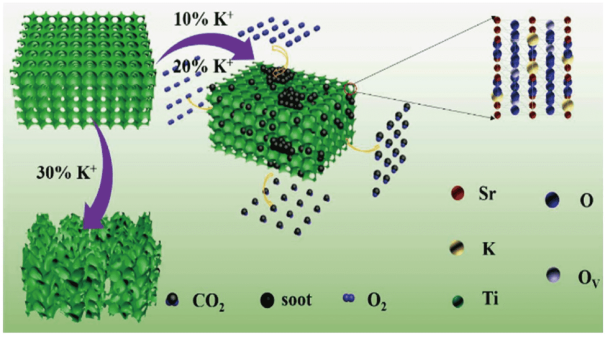


图 15 K^+在3DOM $Sr_{1-x}K_xTiO_3$中催化炭烟颗粒燃烧的反应机制图[168] (网络版彩图)

Figure 15 Reaction mechanism of K^+ for soot combustion over the $Sr_{1-x}K_xTiO_3$ catalysts [168] (color online).

增加K离子在高温时的稳定性, 因此掺杂型$SrKTiCuO_3$和负载型K-Cu/$SrTiO_3$催化剂均比$SrKTiO_3$在炭烟颗粒燃烧反应中表现出更好的催化活性. 此外, Macías-Sotelo等[172]以$SrTiO_3$为基础, 分别采用水热法制备了Mn元素B位掺杂的$SrTi_{1-x}Mn_xO_3$催化剂, 通过浸渍法以$SrTiO_3$为载体制备了$MnO_x/SrTiO_3$, 探究了锰物种作为负载型活性组分和ABO_3中B位掺杂元素在催化炭烟颗粒燃烧反应中的反应机理. 经过对比研究表明, 当反应温度低于500℃时, $MnO_x/SrTiO_3$催化剂表面负载的MnO_x颗粒提供了氧物种(O^{2-}和O^-) (图16(a)), 这种亲电氧物种在氧化还原反应中作为活性氧物种提高了Mn元素表面的氧化还原性能; 当反应温度高于500℃时, 在$SrTi_{1-x}Mn_xO_3$催化剂中, 由于Mn元素的部分取代形成了氧空位增加了氧迁移率, 此时晶格氧在提高催化剂的活性中发挥了主要作用(图16(b)).

3.5　其他类型钙钛矿氧化物催化剂

除上述过渡金属阳离子为活性位的钙钛矿催化剂外, Al基钙钛矿催化剂也被应用于催化炭烟颗粒氧化反应中. Tran等[173]采用溶胶-凝胶法制备了一系列Co掺杂$LaAlO_3$钙钛矿氧化物催化剂, 在NO_x辅助的催化炭烟颗粒燃烧反应中, $LaAlO_3$催化炭烟颗粒燃烧的T_{10}、T_{50}和T_{90}分别为470、562和623 ℃; $LaAl_{0.25}Co_{0.75}O_3$表现出最好的活性, 其T_{10}、T_{50}和T_{90}分别为377、467和585℃. 除Al基钙钛矿氧化物催化剂外, Pecchi等[174]合成了一系列$KNbO_3$钙钛矿氧化物催化剂, 发现不同的制备方法和不同的Nb盐前驱体均对催化剂的结构及活性有明显的影响, 其在炭烟颗粒燃烧反应中表现出一定的催化活性, 且循环稳定性较高. 近年来, 为提高炭烟颗粒与催化剂之间的接触效率, 多种其他类型的三维有序大孔结构的钙钛矿催化剂也被应用于催化炭烟颗粒燃烧反应中, 且表现出较好的活性. 其中, 常见的Cr基钙钛矿氧化物催化剂因晶粒尺寸较大, 在3DOM Cr基钙钛矿氧化物的制备过程中, 其骨架易断裂塌陷的特点给其制备带来了一定的难度[175,176]. 结合溶胶-凝胶法[177], Feng等[178]利用胶体晶体模板法成功制备了一系列$La_{1-x}Ce_xCrO_\delta(0\le x\le0.3)$钙钛矿氧化物, Ce元素的引入不仅降低了晶粒尺寸以防止高温焙烧后出现的骨架坍塌, 而且延迟了高催化活性$LaCrO_4$相到$LaCrO_3$的晶相转变, 使具有较高催化性能的$LaCrO_4$相存在于Ce掺杂的3DOM $LaCrO_\delta$中. 此外, Ce本身作为储氧材料可以提高钙钛矿氧化物中氧物种的浓度. 基于所制备的$La_{1-x}Ce_xCrO_\delta$催化剂的结构和性质共同作用, 其催化炭烟颗粒燃烧的活性有了较大的提高. 除了Cr基钙钛矿氧化物催化剂外, Mei等[53]利用胶体晶体模板法成功制备了3DOM $La_{1-x}K_xNiO_3$钙钛矿氧化物催化剂, K^+在A位上的取代提高了Ni的价态, 高价态的Ni^{4+}促进催化剂表面形成的氧空位不仅吸附并活化了气相氧, 而且加快了表面氧的迁移. 三维有序大孔的结构和催化剂表面较高的氧物种密度使该系列催化剂在催化炭烟颗粒燃烧中表现优异, 其中, 3DOM $La_{0.95}K_{0.05}NiO_3$具有最高的活性, 其T_{10}、T_{50}及T_{90}分别为289、338和372℃.

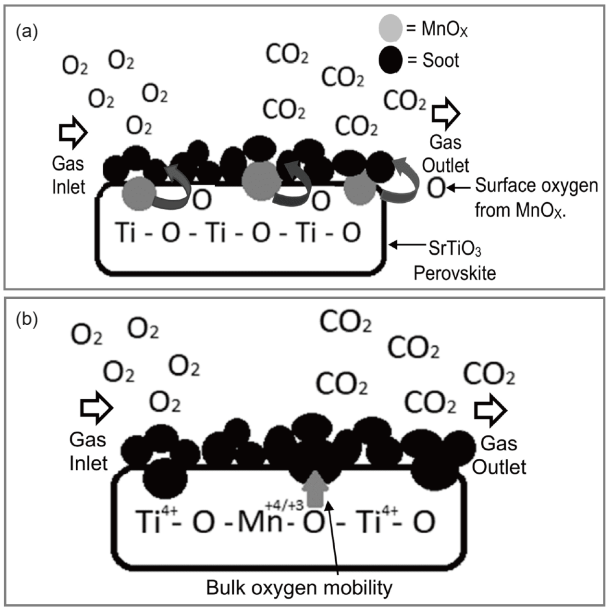


图 16　$MnO_x/SrTiO_3$ (a)和$SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ (b)催化剂催化炭烟颗粒燃烧过程示意图[172]

Figure 16　Scheme of the soot combustion process over $MnO_x/SrTiO_3$ (a) and $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ (b) catalysts [172].

总的来说, 以过渡金属元素阳离子为活性位的钙钛矿催化剂如Co基、Mn基、Fe基、Ti基和Ni基等钙钛矿催化剂在柴油机催化炭烟颗粒燃烧中应用广泛, 因其中的过渡金属元素阳离子d轨道具有易得到或失去电子的特性[179,180], 使这类钙钛矿催化剂在催化炭烟颗粒燃烧这个深度氧化还原反应中均表现出较高的氧化还原性能. 与上述类型的钙钛矿氧化物相比, 以非过渡金属阳离子为B位如Al基和过渡金属Nb基等钙钛矿氧化物催化剂, 因其在炭烟颗粒氧化过程中表现出相对较低的催化活性, 因而较少被研究人员选择作为催

化剂应用于炭烟颗粒的燃烧消除.

4 总结与展望

近年来, 城市大气雾霾污染引起了人们的广泛关注. 柴油机尾气排放的炭烟颗粒已经成为导致雾霾天气的主要原因之一, 尤其是柴油机尾气中的炭烟颗粒对有毒有害物质的吸附严重地影响了人们的身体健康, 因此, 如何降低和消除柴油机尾气中的炭烟颗粒的任务变的尤为重要. 目前, 在DPF中涂覆高活性催化剂来降低和消除炭烟颗粒的排放是柴油机尾气后处理技术中最高效的处理方式之一. 其中, 高效稳定催化剂的研发是该技术广泛应用的关键因素. 研究表明, 钙钛矿氧化物催化剂在催化炭烟颗粒燃烧中表现出了较好的催化活性, 虽然目前已经取得了一定的进展, 但是, 仍然存在许多问题需要解决.

(1) 钙钛矿氧化物催化剂比表面积低的局限性. 目前, 大多数钙钛矿氧化物催化剂的比表面积较小, 使得炭烟颗粒与催化剂活性位的接触机会大大降低, 从而降低了催化剂的催化性能. 因此, 着手于提高钙钛矿氧化物催化剂比表面积以及设计具有特殊形貌结构的催化剂以提高炭烟颗粒与催化剂之间的接触效率是提高钙钛矿氧化物催化剂催化炭烟颗粒燃烧活性的有效手段, 也是今后重点研究的方向之一.

(2) 钙钛矿氧化物催化剂纳米颗粒尺寸的问题. 目前, 研究人员通过现阶段常用的制备方法合成的钙钛矿氧化物催化剂大多存在颗粒团聚、颗粒粒径较大的问题, 这些团聚及大尺寸粒径的颗粒将直接影响催化剂的活性. 如何将钙钛矿颗粒粒径变小并避免纳米颗粒在使用过程中的团聚或如何将其作为活性组分分散到其他载体上, 使载体与钙钛矿氧化物纳米颗粒形成协同效应来提高催化剂的催化活性仍需要进行深入的研究.

(3) 钙钛矿氧化物催化剂的实用性问题. 柴油机尾气涉及的化学反应繁多, 包括炭烟颗粒、烃类和CO的氧化反应和NO_x的还原反应, 还存在水蒸气和少量SO_2的影响. 这些复杂的化学反应都对钙钛矿氧化物催化剂催化燃烧炭烟颗粒的性能有较大影响. 因此, 在保证钙钛矿氧化物催化剂活性的前提下, 如何提高钙钛矿氧化物催化剂的抗水性、耐硫性等仍是目前研究的重点.

(4) 钙钛矿型整体式催化剂的可控调节涂覆技术及其表征技术有待进一步开发. 目前, 基础研究表明以钙钛矿氧化物催化剂为活性组分的堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂在炭烟颗粒捕集燃烧及传质传热等方面均表现出一定的优越性, 如何在实际应用中达到最佳效果, 仍有一些问题需要解决. 整体式催化剂的活性组分钙钛矿氧化物的涂覆厚度、分散性、形貌完整性、催化活性、抗中毒能力等因素中存在的关键科学问题和技术难点, 仍是今后重点研究的方向. 此外, 如何利用先进的表征技术在保证不破坏涂覆后催化剂整体性的前提下对其各部分进行深入的表征分析也有待进一步研究.

上述存在的问题既是面临的挑战也是今后研究的重点方向. 对于炭烟颗粒催化燃烧这一复杂的气-固-固三相深度氧化反应, 钙钛矿催化剂的设计与制备需要以催化反应机理的认识为出发点, 加深对柴油机尾气炭烟颗粒的催化燃烧反应本质和相关科学问题的认识, 研发出高活性、高稳定性和低成本的钙钛氧化物矿催化剂, 为柴油机尾气炭烟颗粒催化燃烧技术的发展提供技术支撑, 为我国环保产业的可持续发展提供智力支持.

参考文献

1 Niessner R. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12366–12379
2 Lizarraga L, Souentie S, Boreave A, George C, D'Anna B, Vernoux P. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10591–10597
3 Frank B, Schuster ME, Schlögl R, Su DS. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2673–2677
4 Neeft JPA, Makkee M, Moulijn JA. *Fuel Proc Tech*, 1996, 47: 1–69
5 Twigg MV. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 70: 2–15
6 Heal MR, Kumar P, Harrison RM. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6606–6630
7 Fino D, Bensaid S, Piumetti M, Russo N. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 509: 75–96
8 Bueno-López A. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 146: 1–11
9 Wei Y, Zhao Z, Liu J, Xu C, Jiang G, Duan A. *Small*, 2013, 9: 3957–3963

10 Wei Y, Zhao Z, Liu J, Liu S, Xu C, Duan A, Jiang G. *J Catal*, 2014, 317: 62–74
11 Zou G, Fan Z, Yao X, Zhang Y, Zhang Z, Chen M, Shangguan W. *Chin J Catal*, 2017, 38: 564–572
12 Yu X, Wang L, Chen M, Fan X, Zhao Z, Cheng K, Chen Y, Sojka Z, Wei Y, Liu J. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 254: 246–259
13 Ji F, Men Y, Wang J, Sun Y, Wang Z, Zhao B, Tao X, Xu G. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 242: 227–237
14 Zhai G, Wang J, Chen Z, Yang S, Men Y. *J Hazard Mater*, 2019, 363: 214–226
15 Lee C, Park JI, Shul YG, Einaga H, Teraoka Y. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 174-175: 185–192
16 Zou G, Xu Y, Wang S, Chen M, Shangguan W. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1084–1092
17 Li Z, Meng M, Zha Y, Dai F, Hu T, Xie Y, Zhang J. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 121-122: 65–74
18 Liu J, Zhao Z, Xu C, Duan A. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 78: 61–72
19 Megarajan SK, Rayalu S, Nishibori M, Teraoka Y, Labhsetwar N. *ACS Catal*, 2015, 5: 301–309
20 Zhu J, Li H, Zhong L, Xiao P, Xu X, Yang X, Zhao Z, Li J. *ACS Catal*, 2014, 4: 2917–2940
21 Jabłońska M, Palkovits R. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 2057–2077
22 Peña MA, Fierro JLG. *Chem Rev*, 2001, 101: 1981–2018
23 Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, Alamdari H. *Chem Rev*, 2014, 114: 10292–10368
24 Dhal GC, Mohan D, Prasad R. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 1803–1825
25 Libby WF. *Science*, 1971, 171: 499–500
26 Wei Y, Liu J, Zhao Z, Chen Y, Xu C, Duan A, Jiang G, He H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2326–2329
27 Voorhoeve RJH, Remeika JP, Freeland PE, Matthias BT. *Science*, 1972, 177: 353–354
28 Zhu H, Zhang P, Dai S. *ACS Catal*, 2015, 5: 6370–6385
29 Zou G, Chen M, Shangguan W. *Catal Commun*, 2014, 51: 68–71
30 Xu J, Liu J, Zhao Z, Zheng J, Zhang G, Duan A, Jiang G. *Catal Today*, 2010, 153: 136–142
31 Guo X, Zhang Q, Ding X, Shen Q, Wu C, Zhang L, Yang H. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2016, 79: 328–358
32 Albaladejo-Fuentes V, López-Suárez FE, Sánchez-Adsuar MS, Illán-Gómez MJ. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 488: 189–199
33 Garba ZN, Zhou W, Zhang M, Yuan Z. *Chemosphere*, 2020, 244: 125474
34 Christ JM, Ngo C, Batson T, Cadigan CA, Tong J, Richards RM, O'Hayre R, Pylypenko S. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7744–7751
35 Chen J, Shen M, Wang X, Wang J, Su Y, Zhao Z. *Catal Commun*, 2013, 37: 105–108
36 Rousseau S, Loridant S, Delichere P, Boreave A, Deloume JP, Vernoux P. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 88: 438–447
37 Wang L, Fang S, Feng N, Wan H, Guan G. *Chem Eng J*, 2016, 293: 68–74
38 Chen W, Shen H, Zhu X, Xing Z, Zhang S. *Cerams Int*, 2015, 41: 12638–12643
39 Elsiddig ZA, Xu H, Wang D, Zhang W, Guo X, Zhang Y, Sun Z, Chen J. *Electrochim Acta*, 2017, 253: 422–429
40 Da Y, Zeng L, Wang C, Mao T, Chen R, Gong C, Fan G. *Catal Today*, 2019, 327: 73–80
41 Zhu J, Zhao Y, Tang D, Zhao Z, Carabineiro SAC. *J Catal*, 2016, 340: 41–48
42 Arandiyan H, Wang Y, Sun H, Rezaei M, Dai H. *Chem Commun*, 2018, 54: 6484–6502
43 Zhang R, Li P, Liu N, Yue W, Chen B. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17329–17340
44 Bewana S, Ndolomingo MJ, Carleschi E, Doyle BP, Meijboom R, Bingwa N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 32994–33005
45 Tiemann M. *Chem Mater*, 2008, 20: 961–971
46 Xie Y, Kocaefe D, Chen C, Kocaefe Y. *J Nanomaterials*, 2016, 2016: 2302595
47 Masuda H, Fukuda K. *Science*, 1995, 268: 1466–1468
48 Wan Y, Shi Y, Zhao D. *Chem Commun*, 2007, 897–926
49 Lu Y. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7664–7667
50 Stein A, Wilson BE, Rudisill SG. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2763–2803
51 Li X, Dai H, Deng J, Liu Y, Xie S, Zhao Z, Wang Y, Guo G, Arandiyan H. *Chem Eng J*, 2013, 228: 965–975
52 Yu X, Zhao Z, Wei Y, Liu J. *Sci Rep*, 2017, 7: 43894
53 Mei X, Xiong J, Wei Y, Wang C, Wu Q, Zhao Z, Liu J. *Chin J Catal*, 2019, 40: 722–732
54 Wu X, Wang C, Wei Y, Xiong J, Zhao Y, Zhao Z, Liu J, Li J. *J Catal*, 2019, 377: 309–321
55 Xu J, Liu J, Zhao Z, Xu C, Zheng J, Duan A, Jiang G. *J Catal*, 2011, 282: 1–12

56 Si W, Wang Y, Peng Y, Li J. *Angew Chem*, 2015, 127: 8065–8068
57 Huang X, Zhao G, Wang G, Irvine JTS. *Chem Sci*, 2018, 9: 3623–3637
58 Deganello F, Testa ML, La Parola V, Longo A, Tavares AC. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8438–8447
59 Gu D, Schüth F. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 313–344
60 Xiao P, Zhu J, Zhao D, Zhao Z, Zaera F, Zhu Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 15517–15527
61 Zhao M, Liu J, Liu J, Xu J, Zhao Z, Wei Y, Song W. *J Rare Earths*, 2020, 38: 369–375
62 Sun W, Wei H, yang An L, Jin C, Wu H, Xiong Z, Pu C, Sun C. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 245: 20–28
63 Yasukawa M, Ioroi A, Ikeuchi K, Kono T. *Mater Lett*, 2004, 58: 3536–3539
64 Chen M, Yao X, Zhang L. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21: 1159–1164
65 Sim Y, Yoo J, Ha J, Jung JC. *J Energy Chem*, 2019, 35: 1–8
66 Haron W, Wisitsoraat A, Wongnawa S. *Ceram Int*, 2017, 43: 5032–5040
67 Huang F, Sun X, Zheng Y, Xiao Y, Zheng Y. *Mater Lett*, 2018, 210: 287–290
68 Cristiani C, Zampori L, Latorrata S, Pelosato R, Dotelli G, Ruffo R. *Mater Lett*, 2009, 63: 1892–1894
69 Ha SB, Cho PS, Cho YH, Lee D, Lee JH. *J Power Sources*, 2010, 195: 124–129
70 Galal A, Darwish SA, Atta NF, Ali SM, Abd El Fatah AA. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 378: 151–159
71 Zi ZF, Sun YP, Zhu XB, Yang ZR, Dai JM, Song WH. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 2378–2381
72 Sahu PK, Behera SK, Pratihar SK, Bhattacharyya S. *Ceram Int*, 2004, 30: 1231–1235
73 Zhu JW, Sun XJ, Wang YP, Wang X, Yang XJ, Lu LD. *J Rare Earths*, 2007, 25: 601–604
74 Sharma P, Rana DS, Umar A, Kumar R, Chauhan MS, Chauhan S. *Ceram Int*, 2016, 42: 6601–6609
75 Canu G, Buscaglia V. *CrystEngComm*, 2017, 19: 3867–3891
76 Xu G, Huang X, Krstic V, Chen S, Yang X, Chao C, Shen G, Han G. *CrystEngComm*, 2014, 16: 4373–4376
77 Modeshia DR, Walton RI. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4303–4325
78 Deng S, Xu G, Bai H, Li L, Jiang S, Shen G, Han G. *Inorg Chem*, 2014, 53: 10937–10943
79 Xu G, Bai H, Huang X, He W, Li L, Shen G, Han G. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 547–554
80 Chen T, Bao L, Zheng Y, Yang X, Ruan L, Liu Y, Xu G, Han G. *CrystEngComm*, 2019, 21: 4763–4770
81 Yang X, Ren Z, Xu G, Chao C, Jiang S, Deng S, Shen G, Wei X, Han G. *Ceram Int*, 2014, 40: 9663–9670
82 Zhang T, Jin CG, Qian T, Lu XL, Bai JM, Li XG. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2787–2789
83 Megarajan SK, Rayalu S, Nishibori M, Labhsetwar N. *New J Chem*, 2015, 39: 2342–2348
84 Saradhi MP, Varadaraju UV. *Chem Mater*, 2006, 18: 5267–5272
85 Kaliaguine S, Van Neste A, Szabo V, Gallot JE, Bassir M, Muzychuk R. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 209: 345–358
86 Jancar B, Valant M, Suvorov D. *Chem Mater*, 2004, 16: 1075–1082
87 Li F, Zheng H, Jia D, Xin X, Xue Z. *Mater Lett*, 2002, 53: 282–286
88 Ohara S, Abe H, Sato K, Kondo A, Naito M. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28: 1815–1819
89 Sim Y, Yang I, Kwon D, Ha JM, Jung JC. *Catal Today*, 2020, 352: 134–139
90 Li F, Yu X, Chen L, Pan H, Xin X. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85: 2177–2180
91 Zhao K, Shen Y, He F, Huang Z, Wei G, Zheng A, Li H, Zhao Z. *J Rare Earths*, 2016, 34: 1032–1041
92 Brzozowski E, Castro MS. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 2347–2351
93 Farhang Y, Taheri-Nassaj E, Rezaei M. *Ceram Int*, 2018, 44: 21499–21506
94 Rosa Silva E, Curi M, Furtado JG, Ferraz HC, Secchi AR. *Ceram Int*, 2019, 45: 9761–9770
95 Qi J, Li Y, Zhang X, Wang J, Zhang Q, Xue Y, Cheng J, Li M, Han X, Ma Z, Fang D. *Mater Chem Phys*, 2020, 242: 122496
96 Yamazoe S, Kawawaki T, Shibata K, Kato K, Wada T. *Chem Mater*, 2011, 23: 4498–4504
97 Patil KC, Aruna ST, Mimani T. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6: 507–512
98 Aruna ST, Mukasyan AS. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2008, 12: 44–50
99 Najjar H, Lamonier JF, Mentré O, Giraudon JM, Batis H. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 106: 149–159
100 Mukasyan AS, Costello C, Sherlock KP, Lafarga D, Varma A. *Sep Purif Tech*, 2001, 25: 117–126
101 Deshpande K, Mukasyan A, Varma A. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86: 1149–1154

102 Civera A, Pavese M, Saracco G, Specchia V. *Catal Today*, 2003, 83: 199–211
103 Prabhakaran K, Joseph J, Gokhale NM, Sharma SC, Lal R. *Ceram Int*, 2005, 31: 327–331
104 Jain SR, Adiga KC, Pai Verneker VR. *Combust Flame*, 1981, 40: 71–79
105 Ma J, Jiang C, Zhou X, Meng G, Liu X. *J Power Sources*, 2006, 162: 1082–1087
106 Jadhav LD, Chourashiya MG, Subhedar KM, Tyagi AK, Patil JY. *J Alloys Compd*, 2009, 470: 383–386
107 Vidal K, Morán-Ruiz A, Larrañaga A, Porras-Vázquez JM, Slater PR, Arriortua MI. *Solid State Ion*, 2015, 269: 24–29
108 Ma X, Xue L, Wan L, Yin S, Zhou Q, Yan Y. *Ceram Int*, 2013, 39: 8147–8152
109 Guo W, Xu Q, Huang D, Jiao T, Gao F. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 2067–2071
110 da Silva AAA, da Costa LOO, Mattos LV, Noronha FB. *Catal Today*, 2013, 213: 25–32
111 Shetkar RG, Salker AV. *J Mater Sci Tech*, 2010, 26: 1098–1102
112 Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y. *Chem Rev*, 2019, 119: 5298–5415
113 Dai H, Gong J, Kim H, Lee D. *Nanotechnology*, 2002, 13: 674–677
114 Tie Y, Ma SY, Pei ST, Zhang QX, Zhu KM, Zhang R, Xu XH, Han T, Liu WW. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 308: 127689
115 Fang F, Feng N, Wang L, Meng J, Liu G, Zhao P, Gao P, Ding J, Wan H, Guan G. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 236: 184–194
116 Fang F, Feng N, Zhao P, Chen C, Li X, Meng J, Liu G, Chen L, Wan H, Guan G. *Chem Eng J*, 2019, 372: 752–764
117 Asamoto M, Iwasaki Y, Yamaguchi S, Yahiro H. *Catal Today*, 2012, 185: 230–235
118 Asamoto M, Harada N, Iwamoto Y, Yamaura H, Sadaoka Y, Yahiro H. *Top Catal*, 2009, 52: 823–827
119 Sánchez-Rodríguez D, Wada H, Yamaguchi S, Farjas J, Yahiro H. *J Alloys Compd*, 2015, 649: 1291–1299
120 Yamaura H, Takahashi H, Fukuoka M, Nishibori M, Yamaguchi S, Yahiro H. *Catal Today*, 2019, 332: 83–88
121 Chen W, Liu H, Li X, Liu S, Gao L, Mao L, Fan Z, Shangguan W, Fang W, Liu Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 145–151
122 Kitchen HJ, Vallance SR, Kennedy JL, Tapia-Ruiz N, Carassiti L, Harrison A, Whittaker AG, Drysdale TD, Kingman SW, Gregory DH. *Chem Rev*, 2014, 114: 1170–1206
123 Zhang-Steenwinkel Y, van der Zande LM, Castricum HL, Bliek A, van den Brink RW, Elzinga GD. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 797–804
124 Urán L, Gallego J, Li WY, Santamaría A. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 569: 157–169
125 Zhu J, Zhao Z, Xiao D, Li J, Yang X, Wu Y. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 4227–4233
126 Liu J, Zhao Z, Xu C, Duan A, Jiang G. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5930–5941
127 Zhao Z, Yang X, Wu Y. *Appl Catal B-Environ*, 1996, 8: 281–297
128 Wang H, Liu J, Zhao Z, Wei Y, Xu C. *Catal Today*, 2012, 184: 288–300
129 Peng X, Lin H, Shangguan W, Huang Z. *Catal Commun*, 2007, 8: 157–161
130 Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W, Kagawa S. *Catal Today*, 1996, 27: 107–113
131 Shangguan WF, Zou GC, Jiang Z. *Simultaneous Catalytic Removal of Soot and NOx from Diesel Engines*. English edition. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2018 (in Chinese) [上官文峰, 邹谷初, 江治. 柴油机碳烟与氮氧化物的同时催化去除. 英文版. 上海: 上海交通大学出版社, 2018]
132 Wei Y, Zhao Z, Li T, Liu J, Duan A, Jiang G. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 146: 57–70
133 Yu K, Diao T, Zhu J, Zhao Z. *Chem Res Chin Univ*, 2018, 34: 119–126
134 Zheng J, Liu J, Zhao Z, Xu J, Duan A, Jiang G. *Catal Today*, 2012, 191: 146–153
135 Zhang G, Zhao Z, Liu J, Xu J, Jing Y, Duan A, Jiang G. *J Rare Earths*, 2009, 27: 955–960
136 Wang H, Zhao Z, Xu CM, Duan AJ, Liu J, Chi YL. *Chin J Catal*, 2008, 29: 649–654
137 Tanaka H, Misono M. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2001, 5: 381–387
138 Pecchi G, Reyes P, Zamora R, Campos C, Cadús LE, Barbero BP. *Catal Today*, 2008, 133-135: 420–427
139 Fan Q, Zhang S, Sun L, Dong X, Zhang L, Shan W, Zhu Z. *Chin J Catal*, 2016, 37: 428–435
140 Liang H, Mou Y, Zhang H, Li S, Yao C, Yu X. *Catal Today*, 2017, 281: 477–481
141 Onrubia-Calvo JA, Pereda-Ayo B, De-La-Torre U, González-Velasco JR. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 213: 198–210
142 Zeng L, Cui L, Wang C, Guo W, Gong C. *J Hazard Mater*, 2020, 383: 121210
143 Sun J, Zhao Z, Li Y, Yu X, Zhao L, Li J, Wei Y, Liu J. *J Rare Earths*, 2020, 38: 584–593
144 Tang L, Zhao Z, Wei Y, Liu J, Peng Y, Li K. *Catal Today*, 2017, 297: 131–142

145 Tang L, Zhao Z, Li K, Yu X, Wei Y, Liu J, Peng Y, Li Y, Chen Y. *Catal Today*, 2020, 339: 159–173
146 Dinamarca R, Garcia X, Jimenez R, Fierro JLG, Pecchi G. *Mater Res Bull*, 2016, 81: 134–141
147 Chen J, Shen M, Wang X, Qi G, Wang J, Li W. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 134-135: 251–257
148 Kim CH, Qi G, Dahlberg K, Li W. *Science*, 2010, 327: 1624–1627
149 Li L, Shen X, Wang P, Meng X, Song F. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 9519–9524
150 Feng N, Meng J, Wu Y, Chen C, Wang L, Gao L, Wan H, Guan G. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 2930–2941
151 Zhao P, Fang F, Feng N, Chen C, Liu G, Chen L, Zhu Z, Meng J, Wan H, Guan G. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1835–1846
152 Sun YF, Li JH, Zhang YQ, Hua B, Luo JL. *ACS Catal*, 2016, 6: 2710–2714
153 Mishra A, Prasad R. *Catal Rev*, 2014, 56: 57–81
154 Moreno-Marcos C, Torregrosa-Rivero V, Albaladejo-Fuentes V, Sánchez-Adsuar MS, Illán-Gómez MJ. *Top Catal*, 2019, 62: 413–418
155 Eyssler A, Winkler A, Mandaliev P, Hug P, Weidenkaff A, Ferri D. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 106: 494–502
156 Feng N, Chen C, Meng J, Liu G, Fang F, Wang L, Wan H, Guan G. *Appl Surf Sci*, 2017, 399: 114–122
157 Meng X, He F, Shen X, Xiang J, Wang P. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 11037–11042
158 Lee C, Jeon Y, Hata S, Park JI, Akiyoshi R, Saito H, Teraoka Y, Shul YG, Einaga H. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 191: 157–164
159 Oi-Uchisawa J, Wang S, Nanba T, Ohi A, Obuchi A. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 44: 207–215
160 Querini CA, Cornaglia LM, Ulla MA, Miró EE. *Appl Catal B-Environ*, 1999, 20: 165–177
161 Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa J, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
162 Hu H, Cai S, Li H, Huang L, Shi L, Zhang D. *ACS Catal*, 2015, 5: 6069–6077
163 Srdic V, Djenadic R. *J Optoelectron Adv Mater*, 2005, 7: 3005–3013
164 Białobok B, Trawczyński J, Rzadki T, Miśta W, Zawadzki M. *Catal Today*, 2007, 119: 278–285
165 Huo CF, Wu BS, Gao P, Yang Y, Li YW, Jiao H. *Angew Chem*, 2011, 123: 7541–7544
166 Castoldi L, Matarrese R, Lietti L, Forzatti P. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 90: 278–285
167 An H, Mcginn P. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 62: 46–56
168 Zhao P, Feng N, Fang F, Liu G, Chen L, Meng J, Chen C, Wang L, Wan H, Guan G. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 5462–5472
169 López-Suárez FE, Parres-Esclapez S, Bueno-López A, Illán-Gómez MJ, Ura B, Trawczynski J. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 93: 82–89
170 Coletta VC, Marcos FCF, Nogueira FGE, Bernardi MIB, Michalowicz A, Gonçalves RV, Assaf EM, Mastelaro VR. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 2070–2079
171 López-Suárez FE, Bueno-López A, Illán-Gómez MJ, Trawczynski J. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 485: 214–221
172 Macías-Sotelo C, Cruz-López A, Suárez-Vázquez SI. *Mater Chem Phys*, 2019, 228: 194–200
173 Tran QN, Martinovic F, Ceretti M, Esposito S, Bonelli B, Paulus W, Di Renzo F, Deorsola FA, Bensaid S, Pirone R. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 589: 117304
174 Pecchi G, Cabrera B, Delgado EJ, García X, Jimenez R. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 453: 341–348
175 Russo N, Fino D, Saracco G, Specchia V. *J Catal*, 2005, 229: 459–469
176 Fino D, Russo N, Cauda E, Saracco G, Specchia V. *Catal Today*, 2006, 114: 31–39
177 Rida K, Benabbas A, Bouremmad F, Peña MA, Sastre E, Martínez-Arias A. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 84: 457–467
178 Feng N, Chen C, Meng J, Liu G, Fang F, Ding J, Wang L, Wan H, Guan G. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 2204–2212
179 Yu J, Guo F, Wang Y, Zhu J, Liu Y, Su F, Gao S, Xu G. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 95: 160–168
180 Ettireddy PR, Ettireddy N, Mamedov S, Boolchand P, Smirniotis PG. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 76: 123–134

Research progress of the preparation of perovskite oxide catalysts and their catalytic performances for soot combustion

Di Yu[1], Chao Peng[1], Lanyi Wang[2], Xuehua Yu[1*], Zhen Zhao[1,2*]

[1] *Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China*
[2] *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*
**Corresponding authors (email: yuxuehua1986@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com)*

Abstract: Soot particles derived from the exhaust of diesel engines is one of the main sources of urban haze, which seriously pollute the environment and endanger people's health. It is one of the most effective ways to eliminate soot particles by catalytic purification technology. In this way, the design and development of the catalysts with excellent performances is the most critical factor to determine whether this technology can be widely applied. Recently, perovskite oxide catalysts have been become a research hotspot in the catalytic combustion of soot particles due to the advantages of high activity, low costs and high stability. This review focuses on summarizing the preparation methods of perovskite oxide catalysts commonly used in recent years, such as sol-gel method, template method, coprecipitation method, hydrothermal synthesis method, and solid-state synthesis method. Meanwhile, perovskite catalysts with high activities for the soot catalytic combustion, such as Co-based perovskite, Mn-based perovskite, Fe-based perovskite, Ti-based perovskite, are also elaborated in detail. Moreover, the future research and development directions of perovskite oxide catalysts for the diesel soot catalytic combustion are prospected.

Keywords: perovskite oxides, preparation method, soot particles, catalytic combustion, diesel engines exhaust

doi: 10.1360/SSC-2020-0062