

# The Research Based on Three-Way Catalyst Application

Deyang Ja, Shuyang Liu, Kunyang Sun

School of Mechanical & Electronic Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen  
Email: [hanliuyang@sina.com](mailto:hanliuyang@sina.com)

Received: Apr. 18<sup>th</sup>, 2014; revised: Apr. 21<sup>st</sup>, 2014; accepted: May 5<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

In this paper, the three-way catalyst and its two broad headings have been introduced. Then perovskite catalyst has been recommended. Finally, the precious metal catalyst and perovskite catalyst were compared.

## Keywords

Three-Way Catalyst, Precious Metal Catalyst, Perovskite Catalyst

---

# 三效催化剂的应用与研究

贾德阳, 刘蜀阳, 孙焜阳

景德镇陶瓷学院机械电子工程学院, 景德镇  
Email: [hanliuyang@sina.com](mailto:hanliuyang@sina.com)

收稿日期: 2014年4月18日; 修回日期: 2014年4月21日; 录用日期: 2014年5月5日

---

## 摘要

本文通过首先对三效催化剂进行了简述; 然后对三效催化剂的活性成分分成2大类进行简述; 对非贵金属的催化剂之钙钛矿型催化剂进行简述。最后对贵金属催化剂与钙钛矿型催化剂进行了比较。

## 关键词

三效催化剂, 贵金属催化剂, 钙钛矿型催化剂

## 1. 引言

大量以石油为原材料的能源机械产品, 其应用在推动现代社会进步与极大繁荣的同时, 也引发了一系列环境问题, 特别是汽车尾气排放引起的大气污染已经引起了全世界范围内的高度关注。中国用 9% 的国土面积养活了全世界 20% 人口, 近 30 年来走的西方从“粗放型”到“集约型”, 从“资源耗费”到“科技创新”的发展路线, 当前转型走绿色发展的道路, 不仅要铁腕治理当前的污染, 不再欠“新帐”更要还“旧帐”, 重中之重是从保护大气、水和土壤做起。自 2013 年起全国已有 30 个省市先后出现不同程度雾霾天气, 北京市气象台更是于 2013 年 1 月 13 日 10 时 35 分发布了北京气象史上首个霾橙色预警。据中国气象局国家气候中心的数据显示, 自 2013 年 1 月 1 日起至 4 月 10 日止, 在 100 天里北京雾霾日数有 46 天, 较常年同期偏多 5.5 倍, 为近 60 年最多。全国平均雾霾日数为 12.1 天, 较常年同期偏多 4.3 天, 为 1961 年以来历史同期最多。

雾霾的主要组分为二氧化硫、氮氧化物和可吸入颗粒物, 特别人粒径小于 2.5 微米的颗粒状污染物(简称 PM<sub>2.5</sub>)是加重雾霾天气污染的罪魁祸首, 会对人的呼吸系统等造成很大的伤害。这种颗粒本身既是一种污染物, 又是重金属、多环芳烃等有毒有害物质的载体[1]-[5]。城市的颗粒状污染物主要来源: 首先是汽车尾气, 其次是北方到了冬季烧煤供暖所产生的烟尘, 第三是工业生产排放的废气, 第四是建筑工地和道路交通产生的扬尘, 以汽车尾气为主要来源。有研究表明, 汽车尾气中的主要微粒包括硫酸盐、低分子物质、铅化物、多孔碳粒和高分子有机物, 特别是柴油机尾气中的微粒量为汽油机的 30~60 倍。汽车尾气中还含有很多气态的污染物, 如氮氧化物等, 这些物质在一定条件下还会产生二次污染——光化学烟雾, 从而对环境会造成更大的危害[6]-[7]。

解决这一问题的关键有三: 一是减少城市拥有量, 如限量上牌、道路限行、单双号上路等; 二是提倡采用大众化交通工具, 如地铁、公交、自行车、步行等; 三是加强对汽车排放的环保管控, 如推广电动汽车、出厂环保检测、加装尾气净化装置等。特别是使用汽车尾气净化装置是当前治理汽车尾气污染最迫切的有效手段之一, 也是当前研究的热点, 国内外科技工作者都对之进行了大量的研究。三效催化剂(Three-Way Catalyst, TWC)净化技术就是其中之一, 且实验效果良好[8]-[12]。

## 2. 三效催化剂的作用原理

内燃机工作过程中, 因各种原因的存在会造成燃料的燃烧不完全, 从而导致其排出气体成份含有二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、水蒸汽(H<sub>2</sub>O)、一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)、铅化合物和硫化物等, 其中的 CO、HC、NO<sub>x</sub> 是造成环境污染的三种主要气态污染物。为了消除上述污染物对环境和人体的危害, 就需要通过催化剂的作用, 将 CO、HC、NO<sub>x</sub> 分别进行氧化、还原成为对人体无害的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、氮气(N<sub>2</sub>)和水蒸气(H<sub>2</sub>O), 在转化过程中, 如果催化剂能同时对 CO、HC、NO<sub>x</sub> 三种有害物起催化净化作用, 这种催化剂就称为三效催化剂, 三效是指对有害排出物的氧化催化效果、还原催化效果和净化催化效果[13]-[16]。

三效催化过程的作用原理具体如下:

1) 氧化催化效果:

对 CO 的氧化反应:  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

对 HC 的氧化反应： $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2) 还原催化效果

对  $\text{NO}_x$  的还原反应： $\text{HC} + \text{CO} + \text{NO}_x \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3) 净化催化效果

水蒸汽的重整反应： $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$      $\text{H}_2 + \text{NO}_x \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

水煤气的转换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$      $\text{H}_2 + \text{NO}_x \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

三种作用效果在净化器过程中的发生是同时的、连续的甚至是交互的，但不论催化器的结构是前置式、前级式还是耦合式，催化剂作用下的反应转化过程可依次分为：1) 排出气体中的反应物分子向催化剂外表面的扩散；2) 反应物分子从催化剂外表面向孔内进行扩散；3) 反应物分子在催化剂内表面吸附；4) 吸附状态下的反应物分子在催化剂作用下发生氧化还原反应；5) 反应产物从催化剂表面脱附；6) 脱附产物自催化剂内孔向外表面扩散；7) 反应产物从催化剂外表面随气体主体排出。净化效果的好坏，与催化器结构设计、控制策略、催化材料等都拥有着较紧密联系。

### 3. 三效催化剂的分类

三效催化剂根据是否采用稀有金属目前被划分为两类：贵金属三效催化剂和非贵金属催化剂。早期主要是以贵金属类为主，随着材料科学研究的深入，非贵金属催化剂则是当前发展的重点。

#### 3.1. 贵金属催化剂

贵金属催化剂大约在 20 世纪 70 年代开始出现，当时的贵金属催化剂的主要成分为 Pt、Pd，这种催化剂的主要缺点是不能将  $\text{NO}_x$  转化为无害气体；随后，出现了以 Pt、Rh 为主要成分的贵金属催化剂，这种催化剂可以同时催化转化 CO、HC 和  $\text{NO}_x$ ，主要缺点是造价相对较高；之后，出现了现在最常见的 Pt、Pd、Rh 贵金属三效催化剂，此种催化剂不仅能催化转化 CO、HC 和  $\text{NO}_x$ ，而且成本比 Pt、Rh 催化剂低一些，主要缺点是 Pd 与 Rh 在高温时会生成合金，从而抑制了 Rh 活性。目前，汽车主要使用能同时催化转化 CO、HC 和  $\text{NO}_x$  且成本较低的贵金属催化剂，据相关实验表明该种催化剂还具有高温热稳定性和快速起燃特性。

单就催化剂材料自身的作用而言，Pt、Pd、Rh 在催化剂中各自的作用如下：

Pt 是贵金属催化剂中必不可缺的元素，据有关研究表明 Pt 对 CO 和 HC 有明显的催化活性，对于最初颁发的法规，其中只限制 CO 和 HC 排放的排放标准，所以只要加入 Pt 就可以达到标准。但随着人们日益对环境保护的重视，社会上对能同时催化转化 CO、HC 和  $\text{NO}_x$  的尾气催化剂的需求不断增加。研究者们通过不断的实验发现 Pt 对 NO 也有一定的还原能力，但如果尾气中 CO 的浓度较高或有  $\text{SO}_2$  存在，Pt 对 NO 的还原能力将比 Rh 相差很多了。研究表明 Pt 在催化剂中的负载量对催化剂的起燃温度影响很大。在高负载量的 Pt 系催化剂上，丙烷、丙烯和 CO 的起燃温度( $T_{50\%}$ )分别为 95℃、155℃和 190℃；而在低负载量的 Pt 系催化剂上，对应的值分别为 180℃、210℃和 265℃。这有利于研制开发非 Rh 贵金属汽车尾气催化剂，降低催化剂的制造成本。此外，Pt 还被应用于柴油车尾气净化催化剂中，持续再生捕集系统(CRT)利用传统的壁流柴油颗粒过滤器的氧化催化剂先将 NO 氧化为  $\text{NO}_2$ 。然后  $\text{NO}_2$  促使聚集的碳烟燃烧，其速率比用  $\text{O}_2$  氧化要快得多，而且再生温度即便降到 300℃以下也可将积碳不断转化。由于气氛的不停波动和存在很多不可定因素，所以在该催化反应中往往生成不希望产生的  $\text{NO}_x$ 、CO 等。因此寻求最佳的催化剂配方，使反应向所期望的方向进行是当今世界科学家们的重要研究课题。

Pd 是贵金属催化剂的重要活性组分之一，主要功能为催化氧化 CO 和 HC。因为 Pd 对 S 中毒的敏感性要远高于 Pt 和 Rh，所以关于用大量 Pd 取代 Pt 或 Rh 的实验一直无法达到预期的效果。直到 20 世纪

80年代末,随着无铅汽油推广的政策的实施,汽油中残余的Pb的浓度已经降到可以用Pd替代Pt的水平。1989年福特汽车公司首次在试验中将Pd/Rh催化剂作为三效催化剂的组成部分,从此Pd/Rh的使用技术迅速的得到了发展,该技术的发展也推动了Pd和Rh在涂层中的分离,从而防止了双金属Pd-Rh粒子的形成。而且Pd的价格比Pt和Rh低很多,用Pd替代Pt做催化剂的主要成分,减少了Pt的需求量,但Rh的需求量还是较大的,价格相对昂贵。显然,社会上极需要一种可以替代Rh的物质。对此,曾经有很多研究者想要用Pd替代Rh,实验表明:2.025 g/L的纯Pd催化剂等于0.714 g/L的5:1铂/铑催化剂的催化转化效果。如果提高Pd性能的方法,主要是加入稀土氧化物,如La和Ce。为了保证世界上Rh的稳定供应,全Pd催化剂逐渐成为汽车尾气催化剂的研究热点。在1995年,Hirohisa等就制得一种Pd-复合物三效催化剂,据称这是最有可能取代含Rh催化剂。据报道,国外已研制出与常规的Pt/Rh三效催化剂具有相同CO、HC和NO<sub>x</sub>催化转化活性的全Pd催化剂;国内也对全Pd催化剂方向进行了研究。

20世纪80年代起,人们愈加重视环境保护,有关汽车尾气催化剂的研究逐渐开始倾向于转化NO<sub>x</sub>。研究人员通过不断试验发现Rh可以极好的催化转化NO<sub>x</sub>,把Rh加入到主要成分是Pt的催化剂中,制成Pt/Rh催化剂,此时就可以同时催化转化CO、HC和NO<sub>x</sub>。然而,Rh虽然可以有效地选择还原NO<sub>x</sub>,但有研究者在试验中发现O<sub>2</sub>的浓度会直接影响NO<sub>x</sub>转化。在有氧的环境里,N<sub>2</sub>是唯一的还原产物;但在无氧且温度较低的环境下NH<sub>3</sub>则是主要的还原产物;在高温条件下,N<sub>2</sub>是主要的还原产物。据相关学者的试验可以看出,催化剂中金属键的d百分数的大小可能与三效催化剂是否能起到理想的催化作用有关,d百分数越大表示留在d能带中的电子越多,也就是说d能带中的空穴越少。目前认为Rh能改变原子核外电子的d能带中电子数,因此Rh是三效催化剂中极为重要的组元。

根据当前国内外的大量研究[17]-[21],贵金属催化剂在起燃特性、空燃比特性抗中毒能力等方面都要好于非贵金属催化剂。但贵金属催化剂具有价格高昂、高温下易烧结等主要问题,且目前全球80%以上的Rh用于尾气催化剂方面。随着贵金属资源的短缺及催化剂用量的增加,所以以后汽车尾气催化剂的研究方向将朝着无Rh、廉价金属等替代或部分替代贵金属,尤其是贵金属与稀土的协同效应及作用机制的方向。

### 3.2. 非贵金属催化剂

由于贵金属资源有限,价格高昂,且贵金属三效催化剂还具有很多当前尚无法解决的缺点,故汽车尾气催化剂的研究开始偏向于减少贵金属用量或替代贵金属的方向上。这时钙钛矿型氧化物进入了研究人员的视线。钙钛矿型氧化物具有较好的氧化还原性能,并且价格比贵金属便宜上百倍。早在1971年,Libby就提出了利用钙钛矿型稀土的氧化还原性能,把它用在汽车尾气催化剂里。1972年,Wiswanathan发表文章对钙钛矿型氧化物作过系统的评述,他用LaCoO<sub>3</sub>做催化剂进行了试验,试验初步结论:在CO高浓度时,钙钛矿型催化剂对NO<sub>x</sub>有较高催化活性;在CO低浓度时,钙钛矿型催化剂对CO和HC<sub>x</sub>有较高催化活性。

目前,一般的钙钛矿型催化剂主要由载体、助剂及稀土钙钛矿型氧化物组成。其中稀土钙钛矿型氧化物是起重要作用的主催化剂。钙钛矿型氧化物的化学式一般以ABO<sub>3</sub>表示,A通常是碱金属等为主,B大多是以过渡金属为主。并且在化学计量ABO<sub>3</sub>中A价态不会高于B价态。

钙钛矿型氧化物的结构特性:ABO<sub>3</sub>中A位离子有12个氧配位,BO<sub>6</sub>八面体的8个共享角分别占有了这些氧离子。BO<sub>6</sub>八面体堆积的马德伦能主要决定了钙钛矿型氧化物结构的稳定性。周期表中超过90%的自然金属元素(非人造元素)在结构中是稳定的。铂族金属可以在结构中出现,并且可以有一部分占据B位。结构中对A和B的半径要求分别为: $R_A > 0.090 \text{ nm}$ ,  $R_B > 0.051 \text{ nm}$ 。在给定B离子后,根据A—O和B—O键长的最佳比,A离子半径受式(1)限制。

$$0.75 < (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O) < 1.00 \quad (1)$$

在 A 或 B 被其它阳离子 A' 或 B' 替代时, 若电荷相同和半径相近, 全组成范围可能形成固溶替代。例如,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-y}\text{Ru}_y)\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) 通常是部分替代并伴随有晶系变化, 在  $\text{LaCr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$  中,  $y \leq 0.6$  时为正交晶系;  $y \geq 0.7$  时为三角晶系。异价离子有 2 种替代情况: ①高价替代: 如  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  中,  $\text{La}^{3+}$  替代 A 位的  $\text{Pb}^{2+}$ , 将产生 A 空位以保持电中性; 或是 B 位离子发生价态变化, 如  $\text{BaTiO}_3$  中, 3 价离子(如 La、Y)对 A 位  $\text{Ba}^{2+}$ , 或 5 价离子(如 Ta、Nb)对 B 位  $\text{Ti}^{4+}$ , 这类替代通过钛价变化( $e^- + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ )作电荷补偿。②低价替代: 如  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  中,  $\text{K}^{1+}$  替代 A 位  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{3+}$  替代 B 位离子, 产生氧空位达到电荷补偿; 或是 B 位离子价态变化, 如  $\text{La}_{1-x}\text{Su}_x\text{RhO}_3$  中,  $\text{Sr}^{2+}$  部分替代  $\text{La}^{3+}$ , 导致部分铈成  $\text{Rh}^{4+}$ 。若 A' 或 B' 与 A 或 B 比较, 不论是电荷还是离子半径存在大的差异时, 则形成有序结构。如  $\text{Ba}_2\text{CoReO}_6$  中,  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Re}^{6+}$  在 1 个有双重晶格参数的晶胞中有序;  $\text{Ba}_2\text{LaRu}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_6$  中, 在八面体的六配位上, La 和 Ru/Sb 以 1:1 有序排列。部分固溶替代特别有用, 可制备不同物理化学性质的异构系列。其中, 很大一部分是 3d 过渡元素 Ti—Ni 为 B 位离子的稀土和钙土金属的钙钛矿型氧化物。

目前国内在这方面也进行了大量的研究并取得了一定的成果:

宋崇林等人利用 X 射线光电子能谱分析(XPS)和程序升温还原(TPR)等分析手段对稀土钙钛矿型催化剂  $\text{LaBO}_3$  的结构进行了研究, 并讨论了 B 位离子的平均价态、催化剂表面氧种等对催化剂活性的影响等。

王虹等人研究了碱金属元素(Li、Na、K、Rb)对  $\text{LaMnO}_3$  中 A 位离子掺杂时的氧化活性的影响。具研究表明, 当金属 K 的取代量为 0.25 时, 氧化能力最强, 燃烧温度为  $285^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$  时; 此时其对柴油机尾气碳颗粒的催化活性与贵金属(Pt 催化剂)相差无几。

冯长根等对钙钛矿型复合氧化物用于汽车尾气催化净化的研究进行了全面的概述。和过渡金属简单氧化物相比, 钙钛矿型复合氧化物( $\text{ABO}_3$ )在热稳定性、化学稳定性和结构稳定性方面具有很大的优越性, 因而能够表现更高的催化活性。在满足容忍因子的条件下, 有多种元素可以形成钙钛矿结构的化合物。通常, B 位离子决定了钙钛矿型化合物的催化活性, A 位离子是影响化合物结构和 B 位离子价态的重要因素。当 A 位离子或 B 位离子被不同价态的离子取代时, 通过形成氧离子空穴或者形成混合价态来维持化合物的电中性。氧元素空穴的形成或 B 位离子价态的变化使得化合物具有更高的催化活性。

截止到目前, 非贵金属催化剂的使用没有得到令人满意的效果。目前的研究重点已经向贵金属催化剂加入稀土元素进行改性方向倾斜, 以减少贵金属用量, 并达到所要的理想效果。

### 3.3. 贵金属催化剂与钙钛矿型催化剂的主要性能比较

在钙钛矿型氧化物催化剂中, 以稀土元素和过渡金属元素组成的复合  $\text{ABO}_3$  型催化剂性能较优。在中温区和中等空速时, 其催化活性及催化转化效果, 达到了与贵金属催化剂相近的程度; 特别在高温下还能保持稳定的性能, 抗 S、P 等中毒能力强等优点。相比于贵金属而言,  $\text{ABO}_3$  具有氧化还原性能较强, 资源丰富, 耐热稳定性强等优点。据相关的  $\text{NO}_x$  储存实验表明, 钙钛矿型催化剂较贵金属催化剂具有更高的 NO 转化率, 由于钙钛矿的负载量比较大, 分散较好, 使催化剂有效的吸附及反应表面积增大, 同时使钙钛矿和储存组分之间有更高的接触效率, 促进  $\text{NO}_x$  的溢流效应, 从而大大提高催化剂的反应效率。有研究表明, 在  $300^\circ\text{C}$  左右催化剂具有最佳的储存性能。原位红外实验结果表明, 钙钛矿型催化剂的储存主要以亚硝酸盐路径为主, 而贵金属催化剂中以硝酸盐路径为主。硫化和再生实验结果表明, 硫化能导致钙钛矿结构的破坏。结合 X 射线光电子能谱分析(XPS)和程序升温还原(TPR)结果, 可以判断钙钛矿型催化剂硫化后主要生成了  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{CoO}$  等物质, 在还原过程中硫较难脱除; 而贵金属催化剂的再生性能较好, 结构比较稳定, 但是 Pt 容易变成氧化态或者硫化态, 氧化性能就较难恢复了。钙钛矿型复

**Table 1.** The table on the precious metal catalyst and perovskite catalyst  
**表 1.** 贵金属催化剂与钙钛矿型氧化物催化剂的对比表

对比项目	样本	贵金属催化剂	钙钛矿型氧化物催化剂
温度	中、低温 高温	稳定性好，催化效果很好	达到了贵金属催化剂的催化效果 和中温时的性能相差不多，成分很稳定
存在路径		硝酸盐路径	亚硝酸盐路径
催化剂中毒及还原		再生性能较好，结构比较稳定，但是 Pt 容易变成氧化态或者硫化态，氧化性能就较难恢复了	催化剂中的钙钛矿结构被破坏主要生成了 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{CoO}$ 等物质还原过程中硫较难脱除

合氧化物  $\text{ABO}_3$  是 CO 的有效催化剂，且具有催化燃烧和  $\text{NO}_x$  还原的作用，并且其催化活性与寿命皆好于贵金属催化剂。因此极有希望成为贵金属催化剂的替代品，用于汽车尾气的净化。贵金属催化剂与钙钛矿型氧化物催化剂的对比见表 1。

### 3.4. 将贵金属与钙钛矿型催化剂相结合的发展趋势

有研究表明，如果将贵金属和钙钛矿型化合物相结合，催化剂的性能得到了提升：不仅能对贵金属起到很好的稳定作用，而且适量的贵金属还能提高钙钛矿型催化剂的活性；将两种催化剂相结合还能改善由于使用一种催化剂而产生的问题，如防止因高温而产生贵金属的烧结或蒸发和防止因贵金属与载体反应而产生催化剂失效。根据 Zhou 等的实验表明，Pd 负载催化剂  $\text{Pd/LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  比 Pd 取代催化剂  $\text{LaFe}_{0.77}\text{Co}_{0.17}\text{Pd}_{0.06}\text{O}_3$  的三效活性要高得多，通过对程序升温还原(TPR)图的研究发现，Pd 的加入提高了钙钛矿型氧化物的还原活性，Pd 负载催化剂  $\text{Pd/LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  比 Pd 取代催化剂  $\text{LaFe}_{0.77}\text{Co}_{0.17}\text{Pd}_{0.06}\text{O}_3$  更容易发生还原。

在钙钛矿型氧化物中，氧离子的迁移是通过氧空位进行的，氧空位的增加有利于氧化反应催化活性的提高。在 Tanaka 等对  $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  进行了 X 射线光电子能谱分析(XPS)和 X 射线吸收精细结构(XAFS)谱分析后得到的结果显示，在氧化气氛下，Pd 以固溶体的形式存在于钙钛矿型晶格中，其结合能比 PdO 中的 Pd 要高很多。在还原气氛下，Pd 形成了合金，并以细小颗粒状态分散排布在表面。由于不停地交替氧化气氛和还原气氛，所以 Pd 不断的以这两种存在形式进行着转化。Nishihata 等也发现了类似的现象，随着氧化气氛和还原气氛的交替进行，Pd 原子可逆地进入和逸出钙钛矿晶格，这种运动限制了 Pd 合金颗粒的长大，从而使得催化剂  $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  长期保持较高的催化活性。

## 4. 结论

虽然贵金属催化剂有一些缺陷，但以其优异的催化转化性能，仍受到人们的追捧，并在当前得到广泛的应用。

钙钛矿型催化剂在热稳定性、化学稳定性和结构稳定性等方面比贵金属催化剂有很大的优越性，但仍然没有达到令人满意的效果，所以钙钛矿型催化剂还需要进一步的改进。综上，未来研究汽车尾气催化剂将主要朝着廉价，高性能，抗中毒能力强等方向去发展。

## 参考文献 (References)

- [1] 王笃政, 祁金才, 彭金成, 蒋俊彦 (2011) 汽车尾气三效催化剂最新研究进展. *化学中间体*, **8**, 4-8.
- [2] 张爱敏, 宁平, 黄荣光, 等 (2005) 汽车尾气净化用贵金属催化材料研究进展. *贵金属*, **3**, 66-70.
- [3] 黎展毅, 颜幼平, 蔡河山 (2005) 几种新型的汽车尾气净化催化剂. *广东化工*, **10**, 51-52,76.
- [4] 刘菊荣, 宋绍富 (2004) 汽车尾气净化技术及催化剂的发展. *石油化工高等学校学报*, **1**, 31-36.

- [5] 朱保伟, 陈宏德, 田群 (2003) 汽车尾气催化剂的发展. *中国环保产业*, **7**, 35-38.
- [6] 康新婷, 汤慧萍, 张健, 吴贤 (2006) 汽车尾气净化用贵金属催化剂研究进展. *稀有金属材料与工程*, **增 2**, 442-447.
- [7] 李秀艳, 李大光, 谭长水, 张延霖 (2002) 汽车尾气催化净化技术进展. *广州化工*, **2**, 44-46,56.
- [8] 李明利, 余琼, 马兰, 等 (2012) 汽车尾气净化催化剂研究发展现状.  
<http://www.cnki.net/kcms/detail/33.1331.TJ.20121108.1552.005.html>
- [9] 刘军, 崔心水 (2011) 汽车尾气净化催化剂的研究现状. *甘肃科技*, **14**, 79-81.
- [10] 翟步英, 刘奇, 潘雄 (2011) 柴油车尾气净化催化剂发展趋势. *材料导报*, **18**, 418-421.
- [11] 黎维彬, 林纓, 张雨 (2001) 含铂汽车尾气三效催化剂的研究. *宁夏大学学报(自然科学版)*, **2**, 199-200.
- [12] 旷成秀, 李凤仪, 石秋杰 (2002) Rh 在 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 汽车尾气净化催化剂中作用的研究. *江西科学*, **1**, 23-26.
- [13] 黎维彬, 林纓, 张雨 (2001) 含铂汽车尾气三效催化剂的研究. *宁夏大学学报(自然科学版)*, **2**, 199-200.
- [14] 王虹, 赵震, 徐春明, 等 (2005) 纳米 La-Mn-O 钙钛矿型氧化物催化剂上柴油机尾气碳颗粒催化燃烧性能的研究. *科学通报*, **4**, 336.
- [15] 冯长根, 张江山, 王亚军 (2004) 钙钛矿型复合氧化物用于汽车尾气催化净化的研究进展(一). *安全与环境学报*, **4**, 81-84.
- [16] 丁铁柱, 其其格, 李健, 等 (2002) 稀土氧化物 LSCO/YSZ 的 XRD 和 XPS 研究. *中国稀土学报*, **4**, 320.
- [17] Cooper, B.J. (1994) Platinum catalysts for automotive. *Platinum Metals Review*, **38**, 2.
- [18] Tanaka, H., Fujikawa, H. and Takashi, I. (1993) Perovskite-Pd three-way catalysts for automotive applications. *Society of Engineers Paper*, No.930251.
- [19] 宋崇林, 沈美庆, 王军, 等 (1999) 稀土钙钛矿型催化剂 LaBO<sub>3</sub> 对 NO<sub>x</sub> 催化性能及反应机理的研究(II)-催化剂表面结构及 N<sub>2</sub>O 催化分解反应机理. *燃烧科学与技术*, **2**, 187.
- [20] Zhang, X.H., Ning, Y.T., Li, Y.N., et al. (2002) Microstructure and properties of heavily deformed Cu-10Ag alloy in situ filamentary composite. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **12**, 115.
- [21] Descorme, C., Madier, Y., Duprez, D., et al. (2001) Surface mobility of oxygen species on mixed-oxides supported metals. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 347-352.