

LaBO₃ 钙钛矿催化剂的 VOCs 催化燃烧特性

周 瑛, 卢晗锋, 张宏华, 陈银飞* (浙江工业大学化材学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用共沉淀法制备了 LaBO₃(B=Cr、Fe、Mn、Co、Ni)钙钛矿催化剂,并用 XRD、BET、H₂-TPR、O₂-TPD 等手段对其进行了表征,考察了催化剂对苯、甲苯、乙酸乙酯和丙酮的催化燃烧性能.结果表明,Cr、Fe 钙钛矿晶相中存在少量的 La₂CrO₆ 和 La₂O₃ 杂晶相,破坏了其活性结构.Mn、Co、Ni 则能与 La 形成完善的钙钛矿晶相,且表现出优良的催化性能,其中 LaMnO₃ 为阳离子缺陷结构,存在较丰富的晶格氧,更适合催化燃烧 C—H 键键能较高和难以活化的有机分子(如苯);LaCoO₃、LaNiO₃ 属于阴离子缺陷钙钛矿结构,存在更丰富的表面氧,更适合催化燃烧易在低温下活化的含氧类有机分子(如乙酸乙酯、丙酮).

关键词: 钙钛矿; 催化燃烧; VOCs; LaBO₃; 共沉淀

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2012)10-1772-06

Catalytic properties of LaBO₃ perovskite catalysts in VOCs combustion. ZHOU Ying, LU Han-feng, ZHANG Hong-hua, CHEN Yin-fei* (Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2012,32(10): 1772~1777

Abstract: Perovskite-type catalysts of LaBO₃ (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) were prepared by coprecipitation method and characterized by XRD, BET, H₂-TPR and O₂-TPD techniques. The catalytic performance of catalysts was evaluated for combustion of benzene, toluene, ethyl acetate, and acetone. Except for perovskite structure, La₂CrO₆ and La₂O₃ also would be formed in LaCrO₃ and LaFeO₃ catalysts, which led to destruction of active structure. But LaMnO₃, LaCoO₃ and LaNiO₃ catalysts showed the perfect perovskite structure that resulted in high catalytic activity. Among these catalysts, LaMnO₃ has richer lattice oxygen, and more favorably be used in catalytic combustion of VOCs with high C-H bond (such as benzene). In contrast, LaCoO₃ and LaNiO₃ presented richer surface oxygen because of its structures of anion defects, and were good catalysts for catalytic combustion of oxygenated VOCs (such as ethyl acetate and acetone).

Key words: perovskite; catalytic combustion; VOCs; LaBO₃; coprecipitation

可挥发性有机化合物(VOCs)废气对人体健康和环境造成了严重的危害,已成为目前主要的大气污染物之一^[1].催化燃烧法以能耗低、适用范围广、净化效率高、设备简单等优点被广泛应用于 VOCs 气体处理中^[2-4],而催化剂的优劣则直接影响催化燃烧工艺的可行性.研究发现^[5-6],成本低廉的钙钛矿型复合氧化物具有优良的热稳定性和耐化学腐蚀性,适合催化燃烧复杂、高浓度的 VOCs 废气.

与贵金属催化剂表面单一金属粒子为活性中心的催化机理不同,具有 ABO₃ 结构的钙钛矿型复合氧化物遵循氧化-还原催化机制,其中 A 位离子主要起到稳定钙钛矿结构的作用,B 位离子则拥有可变价态,起到活化有机分子和提供活

性氧的功能,对催化剂的活性起着决定性的作用^[7-8].Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等过渡金属均可以作为钙钛矿的 B 位离子,这些过渡金属具有不同的可变价态,并且原子尺寸和 M—O 键强度不一样,这些性质的变化必然会引起钙钛矿晶格的扭曲度变化,造成不同的结构缺陷,从而为有机分子活化、活性氧储存和移动提供了不同的位置和通道,造成催化剂对有机分子氧化作用能力的不同.同时由于 VOCs 废气的种类繁多,不同的 VOCs 中有机化合物因价键、极性等性质的差异,对催化剂活性结构要求也有所不同.因此,针对不同的

收稿日期: 2012-02-10

基金项目: 浙江省教育厅资助项目(Y201121401)

* 责任作者, 教授, yfchen@zjut.edu.cn

有机废气种类,探求 B 位离子在完全氧化反应中的催化作用机制是一个重要课题。

论文选取 LaBO₃(B=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)为研究对象,考察 LaBO₃ 催化剂燃烧各类特征 VOCs (芳烃类为甲苯和苯,含氧类有机物为乙酸乙酯和丙酮)的催化性能,并结合 XRD、BET、H₂-TPR、O₂-TPD 表征技术,研究 B 位离子在催化剂物理化学特性和催化性能中所起的作用,并分析钙钛矿燃烧 VOCs 的催化机理,为设计高效、稳定的钙钛矿燃烧催化剂提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

钙钛矿 LaBO₃(B=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)催化剂采用共沉淀法制备。首先按一定原子比称取各元素的硝酸盐(分析纯)溶解于去离子水中,配成总浓度为 0.1mol/L 的硝酸盐混合溶液。然后称取摩尔比为 2:1 的 NaOH(分析纯)和 Na₂CO₃(分析纯),溶解于去离子水中,配成总浓度为 0.5mol/L 的碱溶液为沉淀剂。将沉淀剂以一定速度滴加到硝酸盐的混合溶液中,搅拌,并控制 pH=10 保持 30min 不变,即可停止滴加。室温下老化 10h 后抽滤,去离子水洗涤 3 次,无水乙醇(分析纯)洗涤 2 次,110℃下干燥 10h。所得样品 270℃焙烧 2h 后,在 700℃焙烧 4h 得到钙钛矿催化剂。

1.2 催化剂表征

催化剂样品晶相结构在 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪(Ni 滤波, CuKα 辐射源)上测定,管电压为 45kV,管电流为 40 mA,扫描范围 2θ=10~60°,步长为 0.02°/s;采用 Scherrer 公式计算其晶粒平均尺寸。催化剂比表面积测定采用低温(-196℃)氮气吸附法,在 Micromeritics ASAP2010C 型吸附仪上进行;吸附测定前,样品先在 250℃脱气预处理 2~4h。样品比表面积根据 BET 法计算。H₂-TPR 实验在 Micromeritics Autochem 2910 型化学吸附仪上进行,催化剂用量为 50mg,石英反应管中先在 He 气氛中 200℃下吹扫 2h,然后降至 50℃,通入 5%H₂(其余为 He 气),并以 10℃/min 升温至 800℃,热导池检测信号。以 CuO 为标准,计算还原峰的耗氢量。O₂-TPD 实

验在 Micromeritics Autochem 2910 型化学吸附仪上进行,催化剂用量为 100mg,石英反应管中先在 O₂ 气氛中 200℃下吹扫 2h,然后降至 50℃,通入惰性 He 气,并以 10℃/min 升温至 800℃,尾气采用 TCD 检测器检测。

1.3 催化燃烧性能测试

活性测试在常压连续流动气固反应装置上进行,VOCs 催化燃烧性能测试在内径为 6mm 不锈钢反应管内进行,催化剂用量 0.2g,并用 1.5g 石英砂稀释。有机气体发生器置于冰水浴中,以保证为 0℃有机物蒸汽压,采用质量流量计调节 2 路气流量,控制进气浓度和空速。反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱仪六通阀直接进样在线分析。采用 HP-5 型毛细管柱,FID 检测器,监控出口有机物浓度。控制预热器温度高于炉温 50℃。空白实验显示 400℃时甲苯转化率小于 3%。

2 结果与讨论

2.1 LaBO₃ 催化剂织构性质表征

从表 1 可知,LaMnO₃ 比表面积最大,达到 31.5m²/g,Fe、Co、Ni 制备的钙钛矿催化剂比表面积则在 15~20m²/g 左右,比表面积最小的催化剂为 LaCrO₃(1.5m²/g),表明在 700℃焙烧下 LaCrO₃ 烧结严重。通过 XRD 主晶相峰半峰宽计算的平均晶粒尺寸发现,催化剂比表面积越大,其平均晶粒尺寸也越小。

催化剂的 XRD 谱见图 1,根据 ICDD PDF 标准数据库,催化剂主晶相均为 ABO₃ 型的钙钛矿晶相结构。Cr、Fe 钙钛矿为正交晶系,Mn、Co、Ni 钙钛矿为斜方六面体晶系。LaCrO₃ 和 LaFeO₃ 结构中还存在 La₂CrO₆(n.26-0817) 和 La₂O₃ (n.74-1144)杂晶相。

表 1 LaBO₃ 催化剂晶相结构和比表面积

Table 1 Crystal structures and surface areas of LaBO₃

样品名	比表面积(m ² /g)	平均晶粒尺寸(nm)	晶相
LaCrO ₃	1.5	36.2	P, La ₂ CrO ₆
LaMnO ₃	31.5	17.7	P
LaFeO ₃	21.2	26.1	P, La ₂ O ₃
LaCoO ₃	18.9	26.0	P
LaNiO ₃	17.9	26.8	P

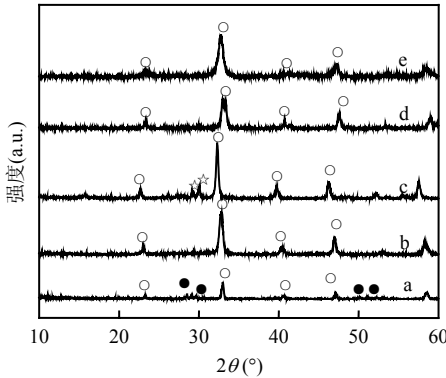


图1 LaBO₃ 钙钛矿催化剂样品 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of LaBO₃ catalysts
a.LaCrO₃, b.LaMnO₃, c.LaFeO₃, d.LaCoO₃, e.LaNiO₃
○- 钙钛矿, ●- La₂CrO₆, ☆- La₂O₃

2.2 H₂-TPR 表征

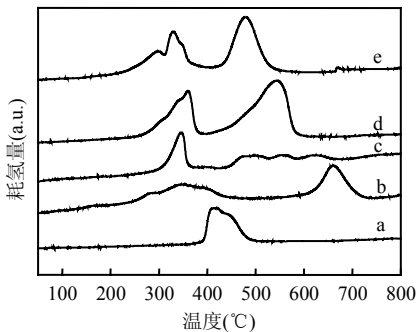


图2 LaBO₃ 钙钛矿催化剂 H₂-TPR 谱图
Fig.2 H₂-TPR curves of LaBO₃ catalysts
a.LaCrO₃, b.LaMnO₃, c.LaFeO₃, d.LaCoO₃, e.LaNiO₃

由图 2 可见 LaCrO₃ 样品在 415℃ 处出现一个还原峰,而 La₂O₃ 和 LaCrO₃ 在 900℃ 以下不会发生还原^[9],因此这个还原峰应归属于 La₂CrO₆ 中 Cr⁶⁺ 还原成 Cr³⁺,根据耗氢量(表 2)计算,可知样品中含有大约 25% 的 La₂CrO₆.LaFeO₃ 也只在 344℃ 处出现了一个还原峰,共沉淀制备的 LaFeO₃ 钙钛矿中 Fe³⁺ 不会发生还原^[10-11],只有当 A 位被低价离子取代后,Fe³⁺ 会向 Fe⁴⁺ 高价态迁移,才会在 TPR 中会出现还原峰,XRD 分析发现样品中有 La₂O₃ 晶相,因此造成 LaFeO₃ 钙钛矿结构中 La 缺位,迫使部分 Fe³⁺ 转变为 Fe⁴⁺,通过耗氢量可计算得钙钛矿结构中 Fe 离子平均价态为 Fe^{3.43+},形成 La_{0.86}FeO₃ 阳离子空位结构,钙钛矿结

构呈现富氧状态.

表 2 H₂-TPR 数据分析结果
Table 2 Results of H₂-TPD data analysis

样品名	第 1 还原峰		第 2 还原峰	
	温度 (°C)	耗氢量 (mmol/g)	温度 (°C)	耗氢量 (mmol/g)
LaCrO ₃	415	1.578		
LaMnO ₃	346	1.151	660	1.254
LaFeO ₃	344	0.898		
LaCoO ₃	350	1.754	544	3.336
LaNiO ₃	360	2.258	479	2.454

注:空白表示不存在还原峰

LaMnO₃ 催化剂则有 2 个还原峰,第 1 个还原峰峰值出现在 346℃,第 2 个还原峰在 660℃.LaMnO₃ 还原峰归属较为复杂,大部分文献认为^[12-13]低温还原峰为表面氧还原,高温还原峰为晶格氧还原,而 LaMnO₃ 钙钛矿还原后的产物为 MnO 和 La₂O₃^[14].从还原度和耗氢量计算,可知 Mn 的平均价态为+3.17,催化剂属于阳离子缺陷钙钛矿结构,因此 LaMnO₃ 中存在一定量的 Mn⁴⁺.LaCoO₃ 和 LaNiO₃ 催化剂也出现 2 个还原峰,低温还原峰位置分别在 350,330℃,高温还原峰分别在 544,479℃.Giraudon 等^[15]对比 Pd/LaBO₃(B=Fe/Co/Ni)还原特性,认为 Co 和 Ni 还原过程为+3 价还原为+2,最后会被还原成 Co 和 Ni 金属;Lisi 等^[14]也认为 Co 离子可以被完全还原.由此根据耗氢量,求得 Co 和 Ni 的平均价态分别为+2.5 和+2.31,属于阴离子缺陷结构.通过以上分析,认为 Mn、Co、Ni 钙钛矿中活性氧存在表面氧和晶格氧两种类型,其中 Co 和 Ni 表面氧丰富,而 Mn 则具有更高比例的晶格氧.

2.3 O₂-TPD 表征

O₂-TPD 技术可以较好的表征氧空位和表面缺陷位,一般在 323K<T<500K 脱附的为表面物理吸附氧,473K<T<773K 脱附的为氧空位中化学吸附氧(α 氧),T>773K 脱附的氧为晶格氧(β 氧)^[16].α 氧脱除部分与 B 位金属物理化学性质有关,主要决定于样品表面氧空位数量;而 β 氧则由 B 位离子还原成低价离子的能力相关,并与 M—

O 键键能相关.

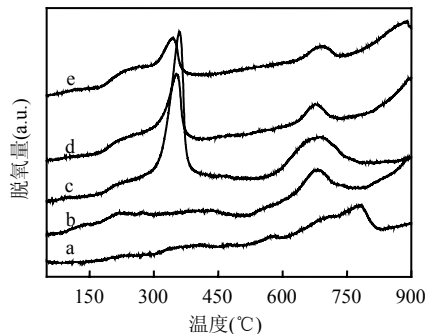


图 3 LaBO₃ 钙钛矿催化剂 O₂-TPD 谱图
Fig.3 O₂-TPD curves of LaBO₃ catalysts
a.LaCrO₃, b.LaMnO₃, c.LaFeO₃, d.LaCoO₃, e.LaNiO₃

由图 3 的 O₂-TPD 可知,LaCrO₃ 没有明显的 α 氧的脱附,只在 770 °C 时出现一个脱附峰,对应 β 氧脱附.Russo 等^[17]认为 LaCrO₃ 催化剂表面氧空位较少,尤其是当 LaCrO₃ 中掺杂 La₂CrO₆ 晶相,会使表面氧空位进一步减少^[9].LaFeO₃ 则出现了 2 个脱附峰, α 氧和 β 氧的脱附峰均出奇的大,这和文献报道的结果不同^[11-18].对单一的 LaFeO₃ 钙钛矿,表面氧空位较少,但从 XRD 得知,催化剂中除钙钛矿晶相外,还存在 La₂O₃,导致了催化剂表面结构的缺陷,使氧空位增加.

LaMnO₃ 出现了 2 个脱附峰,第 1 个 α 氧脱附峰小而宽,从 150~450 °C 均有氧脱附,属于氧空位中物理和化学吸附氧的脱附;第 2 个峰在 660 °C,属 β 氧脱附.LaCoO₃ 和 LaNiO₃ 同样也出现 2 个脱附峰,其脱附温度与 LaMnO₃ 相同.Zou 等^[19]认为钙钛矿中氧空位和 B 位金属的低价态均会使 α 氧增加,从而提高催化剂的起始活性.由于 Co、Ni 在钙钛矿中的价态要低于 Mn,更易形成氧空位,因此其 α 氧数量也比 Mn 催化剂要多.但是 3 种催化剂晶格氧(β 氧)的移动性却与 α 氧截然不同,Co、Ni 催化剂的 β 氧数量明显要小于 Mn,并且脱附温度也略高于 Mn.Lisi 等^[14]认为 β 氧移动性与阳离子空位相关,阳离子空位多,其晶格氧(β 氧)越易脱附.而 3 种钙钛矿催化剂中 Mn 平均价态要高于 Co、Ni,阳离子空位数也多,从而导致其 β 氧也更多.

2.4 催化燃烧 VOCs 性能

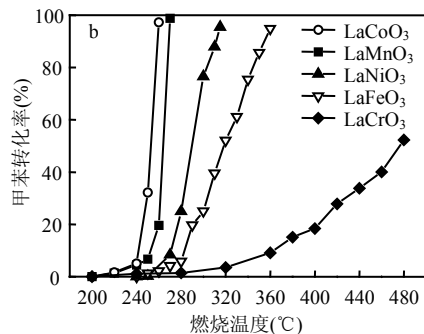
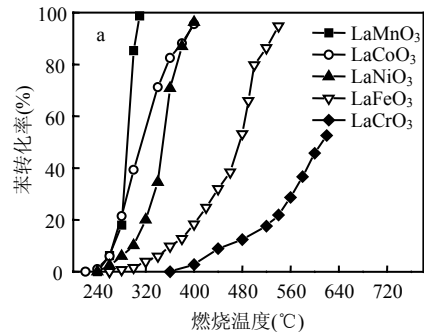


图 4 LaBO₃ 催化燃烧苯和甲苯起燃曲线

Fig.4 Catalytic combustion of toluene and benzene on LaBO₃ catalysts

苯和甲苯: 5000mg/m³, 空速: 20000mL/(g·h)

a. 苯; b. 甲苯

由图 4 可知,LaBO₃ 催化燃烧甲苯的活性次序为:LaCoO₃>LaMnO₃>LaNiO₃>LaFeO₃> LaCrO₃; 催化燃烧苯的活性次序为:LaMnO₃>LaCoO₃> LaNiO₃>LaFeO₃>LaCrO₃. 在芳烃类有机物中,LaCoO₃ 和 LaMnO₃ 均表现出优良的催化性能,但在燃烧甲苯时 Co 催化剂更具优势,而燃烧苯时则 Mn 催化剂有优势.单从有机物性质分析(表 3),苯的最弱 C—H 键(472.2kJ/mol)要明显高于甲苯最弱 C—H 键(370.3kJ/mol),因此 Co、Mn 催化剂完全燃烧甲苯的温度只要 250、260 °C,而完全燃烧苯则需要 300,400 °C.Forni 等^[20]把催化氧化反应分为表面和界面反应,低温氧化反应一般遵循表面反应,此时表面氧起到重要的作用;而高温氧化反应则与晶格氧密切相关,为界面反应.因此 Mn 钙钛矿催化剂的高温界面反应活性要优于 Co 催化剂,更适于应用在一些 C—H 键键能较高的 VOCs 催化燃烧上,甲烷催化燃烧就是一个最

好的证明^[21-24].

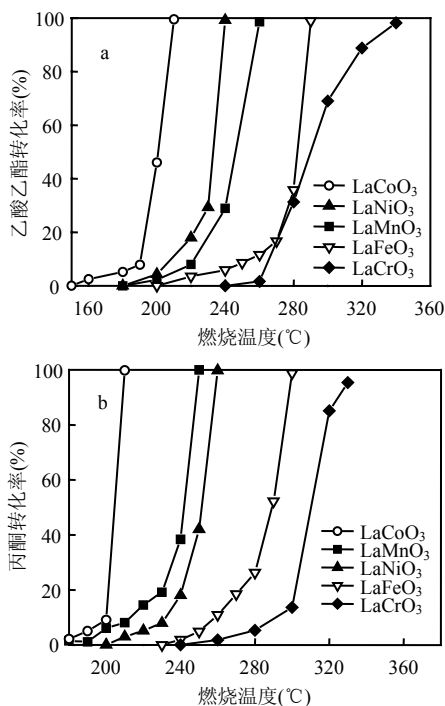


图5 LaBO₃催化燃烧乙酸乙酯和丙酮起燃曲线

Fig.5 Catalytic combustion of ethyl acetate and acetone on LaBO₃ catalysts

乙酸乙酯: 5000mg/m³, 丙酮: 10000mg/m³, 空速: 20000mL/(g·h)

a. 乙酸乙酯; b. 丙酮

乙酸乙酯和丙酮是较为常见含氧类 VOCs 污染物,其理化性质和芳烃类 VOCs 不同.由图 5 可知,催化燃烧乙酸乙酯的活性次序为: LaCoO₃>LaNiO₃>LaMnO₃>LaFeO₃>LaCrO₃; 催化燃烧丙酮的活性次序为: LaCoO₃>LaMnO₃>LaNiO₃>LaFeO₃>LaCrO₃. 与催化燃烧芳烃类有机物比较,其总体活性次序没有发生较大变化,LaCoO₃ 催化剂低温活性表现最好,LaMnO₃ 和 LaNiO₃ 其催化性能相差不大.

但与芳烃类有机物比较,乙酸乙酯和丙酮的起燃温度明显下降,活性最好的 LaCoO₃ 起燃温度在 200℃左右,相比甲苯下降了 50~60℃.从最弱的 C—H 键键能分析,乙酸乙酯和丙酮的 C—H 键分别为 395,411kJ/mol,相比甲苯的 C—H 键 (370kJ/mol)反而有所上升,因此 C—H 键不是含氧有机化合物能低温催化燃烧的主要原因.有机

分子在催化剂表面活化除与 C—H 键有关外,分子极性也是一个重要的参数^[25],极性越大分子在催化剂表面吸附能力越强.从极性分析,甲苯的偶极距为 0.45,乙酸乙酯和丙酮为 1.78 和 2.77,因此含氧类有机物在催化剂表面更易被吸附活化,其起燃温度也更低.

文献^[20,26-28]认为,活性氧物种的数量和移动性是其活性的关键,并试图通过部分取代 A、B 位金属,增加表面缺陷,从而提高催化剂表面氧数量和移动性.从 H₂-TPR 和 O₂-TPD 表征可知,表面氧的数量以 LaNiO₃ 最多(据其低温耗氢量),表面氧的移动性以 LaFeO₃ 最强(表面氧空位最多).但是催化活性的结果并不与活性氧的数量和活性一致.因此认为,针对 B 位金属不同的钙钛矿催化剂,完善的钙钛矿晶相结构也同样非常重要.

Co、Mn、Ni 催化剂之间的活性次序针对不同有机物会发生变化.对于含氧类有机化合物,在催化剂表面易吸附和活化,其 C—H 键断裂反应可以在低温下较快的发生,从而使活性氧的数量和移动速率成为决定反应的关键,此时具有强还原性和较多表面氧(α 氧)的 Co、Ni 催化剂活性表现地更为优秀.当针对有机物分子极性弱,并且其最弱 C—H 键能很高的情况下(如苯、甲烷),其有机分子脱氢活化反应较为困难,此时具有高晶格氧的 LaMnO₃ 表现出更好的活性.

3 结论

3.1 LaMnO₃ 属于阳离子缺陷钙钛矿结构,晶格氧较为丰富,更适合应用在一些 C—H 键键能较高和难以活化的有机分子催化燃烧反应中(如苯、甲烷等).

3.2 LaCoO₃、LaNiO₃ 属于阴离子缺陷钙钛矿结构,Co、Ni 催化剂的化学吸附氧(表面氧)最为丰富,更适合应用在易在低温下活化的有机分子催化燃烧反应中(如乙酸乙酯、丙酮等).

参考文献:

- [1] Parmar G R, Rao N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009,39(1):41-78.
- [2] Lu H F, Zhou Y, Huang H F, et al. In-situ synthesis of monolithic

- Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011,29(9):855-860.
- [3] Huang H F, Liu Y Q, Tang W, et al. Catalytic activity of nanometer La_{1-x}Sr_xCoO₃(x=0,0.2) perovskites towards VOCs combustion [J]. *Catalysis Communications*, 2008,9(1):55-59.
- [4] Everaert K, Baeyens J. Catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109(1-3): 113-139.
- [5] Pena M A, Fierro J L G. Chemical structures and performance of perovskite oxides [J]. *Chemical Reviews*, 2001,101(7):1981-2017.
- [6] Stege W P, Cadus L E, Barbero B P. La_(1-x)Ca_(x)MnO₃ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds [J]. *Catalysis Today*, 2011,172(1):53-57.
- [7] Pecchi G, Campos C, Pena O, et al. Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides LaMn_{1-y}Co_yO₃ (y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0) [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2008,282(1):158-166.
- [8] Spinicci R, Tofanari A, Faticanti M, et al. Hexane total oxidation on LaMO₃ (M = Mn, Co, Fe) perovskite type oxides [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2001,176(1):247-252.
- [9] Ifrah S, Kaddouri A, Gelin P, et al. On the effect of La-Cr-O-phase composition on diesel soot catalytic combustion [J]. *Catalysis Communications*, 2007,(8):2257-2262.
- [10] Pecchi G, Reyes P, Zamora R, et al. Effect of the preparation method on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxides [J]. *Catalysis Today*, 2008,133:420-427.
- [11] Barbero B P, Gamboa J A, Cadus L E. Synthesis and characterisation of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006,65(1):21-30.
- [12] Kaddouri A, Ifrah S, Gelin P. A study of the Influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of LaMnO_{3,15} in methane combustion in the absence and presence of H₂S [J]. *Catal. Lett.*, 2007,119(3):237-244.
- [13] Kaddouri A, Gelin P, Dupont N. Methane catalytic combustion over La-Ce-Mn-O- perovskite prepared using dielectric heating [J]. *Catalysis Communications*, 2009,10(7):1085-1089.
- [14] Lisi L, Bagnasco G, Ciambelli P, et al. Perovskite-type oxides-II. Redox properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃ and LaCo_{1-x}Cu_xO₃ and methane catalytic combustion [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999,146(1):176-183.
- [15] Giraudon J M, Elhachimi A, Wyrwalski F, et al. Studies of the activation process over Pd perovskite-type oxides used for catalytic oxidation of toluene [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007,75(3/4):157-166.
- [16] Zhu J J, Xiao D H, Li J, et al. Perovskite-like mixed oxides (LaSrMn_{1-x}Ni_xO₃) as catalyst for catalytic NO decomposition: TPD and TPR studies [J]. *Catalysis Letters*, 2009,129(1):240-246.
- [17] Russo N, Fino D, Saracco G, et al. Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion [J]. *Journal of Catalysis* 2005, 229 (2):459-469.
- [18] Petrovic S, Terlecki-Barievic A, Karanovic L, et al. LaMO₃ (M = Mg, Ti, Fe) perovskite type oxides: Preparation, characterization and catalytic properties in methane deep oxidation [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008,79(2):186-198.
- [19] Zou G J, Chen L, Wang X L. Properties and catalytic performance for methane combustion of LaMnO₃ perovskite prepared in oil-water two-phase system [J]. *Catalysis Letters*, 2008,126(1): 96-99.
- [20] Forni L, Rossetti I. Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2002,38(1): 29-37.
- [21] Giebler L, Kiessling D, Wendt G. LaMnO₃ perovskite supported noble metal catalysts for the total oxidation of methane [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2007,30(7):889-894.
- [22] Hammami R, Aissa S B, Batis H. Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y} [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, 353(2):145-153.
- [23] Civera A, Negro G, Specchia S, et al. Optimal compositional and structural design of a LaMnO₃/ZrO₂/Pd-based catalyst for methane combustion [J]. *Catalysis Today*, 2005,100(3):275-281.
- [24] Spinicci R, Delmastro A, Ronchetti S, et al. Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO₃ perovskite towards methane combustion [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003,78(2):393-399.
- [25] Blasin-Aube V, Belkouch J, Monceaux L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst-influence of mixture [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003,43(2):175-186
- [26] Alifanti M, Kirchnerova J, Delmon B. Effect of substitution by cerium on the activity of LaMnO₃ perovskite in methane combustion [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2003,245(2): 231-243.
- [27] Marchetti L, Forni L. Catalytic combustion of methane over perovskites [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998,15(3): 179-187.
- [28] Ferri D, Forni L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998,16(2): 119-126.

作者简介: 周 瑛(1977-),女,浙江金华人,讲师,硕士,主要从事环境催化及其催化新材料研究.发表论文 20 余篇.