

## 富氧条件下 Ag/LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 催化剂直接分解 NO 研究

张长斌, 徐文青, 石晓燕, 贺泓\*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 分别使用柠檬酸络合法和浸渍法制备了钙钛矿型复合氧化物催化剂 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 和不同 Ag 负载量的 Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。使用 XRD, BET 手段对各催化剂进行了表征, 同时在反应条件: NO 0.1%, O<sub>2</sub> 8%, H<sub>2</sub>O 0 或 10%, SO<sub>2</sub> 0 或 0.008%, N<sub>2</sub> 为平衡气体, 接触时间为 0.03 g·s·ml<sup>-1</sup> (GHSV = 30000 h<sup>-1</sup>) 下对催化剂的活性进行了考察。实验结果发现, 当贵金属 Pd 在 B 位部分替代 Mn 时, 替代量 x = 0.01 时的催化剂对于催化氧化分解 NO 反应具有最高活性。另外, 在 LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 2% Ag 也明显提高了催化剂的活性。而且 LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 和 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂尽管抗水性能不好, 但却具有较强的抗 SO<sub>2</sub> 性能。

关键词: NO 催化分解; 柠檬酸络合法; 钙钛矿型复合氧化物; LaMnO<sub>3</sub>; 稀土

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2004)-0076-05

自从 Libby 等<sup>[1]</sup>发现钙钛矿型复合氧化物催化剂对 NO 的消除具有良好的催化活性后, 钙钛矿型复合氧化物就被认为有望成为一类良好的机动车尾气净化催化剂。

NO 直接分解成氮气和氧气的反应是热力学上可行的。在较高的温度(高于 500 °C, 对大多数催化剂来说是 700 ~ 800 °C)下, 由 NO 分解引发的氧脱附很快, 使得在无还原剂存在条件下 NO 的直接分解变为可能<sup>[2]</sup>。因此, 尽管发现 O<sub>2</sub> 是抑制剂, 钙钛矿型复合氧化物仍显示出对该反应的较高催化活性。Buciuman 等<sup>[2]</sup>在 0.1% NO, 0 或 0.05% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub> 和 5% H<sub>2</sub>O, He 为平衡气体, 反应空速为 14.4 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 的反应条件下, 考察了钙钛矿型复合氧化物 La<sub>0.8</sub>A<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba, K, Cs) 和 LaMn<sub>0.8</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (B = Ni, Zn, Cu) 对 NO 选择性催化还原和催化分解反应的活性, 发现 La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 的反应活性最佳。同时还发现在 300 ~ 500 °C 的温度范围内, NO 直接被催化分解是主要的反应途径。最近, 刘志明等<sup>[3]</sup>报道在 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>C<sub>n</sub>O<sub>3</sub> 上负载 1% Ag 可以显著提高催化剂对 NO 的催化分解活性。

在钙钛矿型复合氧化物上用微量贵金属在 B 位部分取代用于机动车尾气净化也有大量报道。

Guillaume<sup>[4]</sup>报道在模拟汽车尾气的条件下, 用 1% 贵金属 Rh 在 B 位部分取代 Mn 后, 大大提高了 LaMnO<sub>3</sub> 催化剂对 NO<sub>x</sub> 的还原活性。而且 Guillaume<sup>[5]</sup>等还发现 B 位被 Pd 部分取代的 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 具有优良的三效催化活性。Tanaka<sup>[6]</sup>等对 B 位含 Pd 钙钛矿的研究发现 Pd 可以稳定地存在于 B 位之中, 即使在苛刻的高温老化条件下也不会发生 Pd 的烧结现象。Nishihata<sup>[7]</sup>等也指出含有少量 Pd 的钙钛矿型复合氧化物能有效防止贵金属高温烧结。最近, 我们<sup>[8]</sup>发现 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上添加微量贵金属 Pd 也可以大大促进催化丙稀选择性还原 NO<sub>x</sub> 的活性。本文分别使用柠檬酸络合法和浸渍法制备了以微量贵金属 Pd 部分取代的 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 钙钛矿型复合氧化物催化剂和不同负载量的 Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。使用 XRD, BET 手段对各催化剂进行了表征, 同时在反应条件: NO 0.1%, O<sub>2</sub> 8%, H<sub>2</sub>O 0 或 10%, SO<sub>2</sub> 0 或 0.008%, N<sub>2</sub> 为平衡气体, 气体总流量 1000 ml·min<sup>-1</sup>, GHSV = 30000 h<sup>-1</sup> 下对催化剂的活性进行了考察, 并对催化剂的抗水蒸汽和 SO<sub>2</sub> 性能进行了研究。

收稿日期: 2004-08-31; 修订日期: 2004-10-18

基金项目: 中国科学院百人计划和 863 计划 (2003AA643010) 资助项目

作者简介: 张长斌(1976 -), 男, 山东高唐人, 博士研究生

\* 通讯联系人 (E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn; zzzcb@mail.rcees.ac.cn)

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

钙钛矿型复合氧化物催化剂 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的制备采用柠檬酸络合法。按化学计量比将各种组分的硝酸盐溶液混合后, 加入适量柠檬酸络合剂, 常温下搅拌 1 h 使之充分络合。经旋转蒸发仪蒸干后的络合物在 120 °C 干燥 12 h, 800 °C 焙烧 6 h, 制备成所需催化剂。

Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备采用浸渍法。按负载量溶解适量 AgNO<sub>3</sub>, 取一定量 LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 浸渍于 AgNO<sub>3</sub> 水溶液中, 室温搅拌 1 h, 旋转蒸干后, 经 120 °C 干燥 12 h, 600 °C 焙烧 3 h, 制备成所需催化剂。

### 1.2 催化剂的评价

催化剂活性评价采用计算机控制六气路催化剂固定床连续评价系统, 反应条件: NO 0.1%, O<sub>2</sub> 8%, H<sub>2</sub>O 0 或 10%, SO<sub>2</sub> 0 或 0.008%, N<sub>2</sub> 为平衡气体, 气体总流量 1000 ml·min<sup>-1</sup>, GHSV = 30, 000 h<sup>-1</sup>; 水蒸气的添加是利用注射器泵和汽化器精确控制液体的蒸发量并随载气带入反应器得以实现。反应尾气中, NO<sub>x</sub> 的检测通过 NO<sub>x</sub> 分析仪 (Thermo Environmental 42C-HL) 实现。

### 1.3 催化剂的表征

**1.3.1 XRD 物相分析** 催化剂物相结构的分析选用日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪, 在管电压 40 kV 和管电流 120 mA 条件下, 采用 Cu K $\alpha$  射线, 在 10° ~ 80° 范围内, 扫描速度 6(°)·min<sup>-1</sup>。

**1.3.2 比表面积测定** 在美国 Quantasorb 吸附分析仪上进行。采用 -196 °C 下, N<sub>2</sub> 吸附法测定。各样品比表面积如表 1 和 2 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微量贵金属 Pd 的掺杂和负载 Ag 对催化剂活性的影响

图 1 给出了微量贵金属 Pd 在 B 位部分替代 Mn 对钙钛矿型复合氧化物催化剂 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 催化氧化分解 NO 活性的影响。由图可以看出, 掺杂微量贵金属 Pd 就能影响催化剂的活性。当替代值  $x = 0.01$  时, 相比 LaMnO<sub>3</sub> 催化剂, LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化氧化分解 NO 活性有了显著的提高, 不

仅 NO 的转化率曲线移向低温区, 同时其最高 NO 的转化率在 390 °C 时约为 50%, 而使用 LaMnO<sub>3</sub> 时, 最高 NO 的转化率在 410 °C 时约为 40%。但是当贵金属 Pd 的替代量继续增加时, 催化剂的活性却又逐渐下降。由此可见, 贵金属 Pd 在 B 位部分替代 Mn, 对于催化氧化分解 NO 反应来说具有最佳替代量  $x = 0.01$ 。在前期的工作中也发现 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上添加微量贵金属 Pd 可以大大促进催化丙稀选择性还原 NO<sub>x</sub> 的活性, 但是过量的贵金属 Pd 会降低催化剂的催化活性<sup>[8]</sup>。

图 2 是用不同量的 Pd 替代 B 位元素 Mn 后所得 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂的 XRD 谱图。Pd<sup>2+</sup> 的离子半径 (0.086 nm) 与 Mn<sup>3+</sup> 的离子半径 (0.063 nm) 相近, LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 的容限因子都处在 0.75 ~ 1.00 之间, 说明该系列复合氧化物都

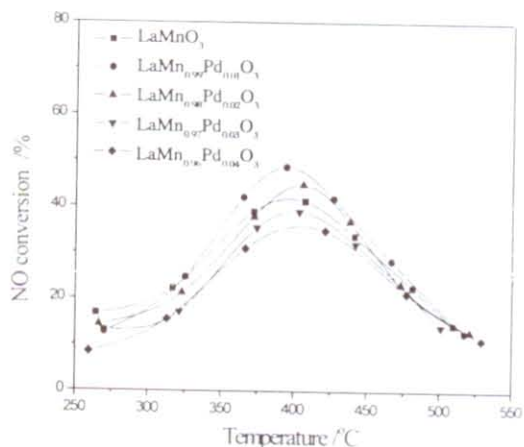


图 1 不同 Pd 替代量的 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 NO 转化率与反应温度的关系

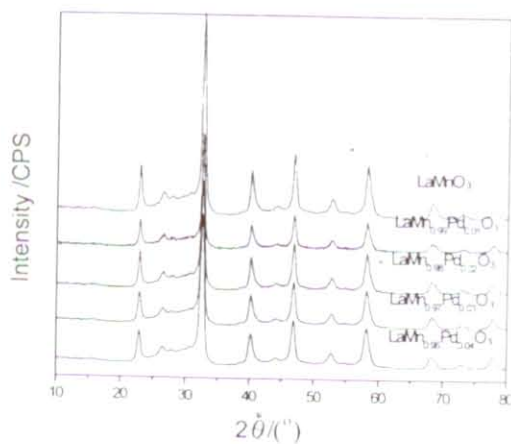


图 2 不同 Pd 替代量的 LaMn<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图

应具有稳定的钙钛矿晶体结构。由图可以看出,除少量峰强很低的简单氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $30^\circ$ 左右出峰)的杂质峰出现以外,各样品经  $700^\circ\text{C}$  焙烧后均已形成钙钛矿型晶相结构。 $\text{LaMnO}_3$  掺加微量 Pd 后,除了钙钛矿型晶相特征峰强度稍有变化,其钙钛矿结构与  $\text{LaMnO}_3$  相似,并没有发现 Pd 或 PdO 晶相特征峰,这说明 Pd 已进入钙钛矿的晶格。 $\text{Pd}^{2+}$  可以部分取代  $\text{Mn}^{3+}$  而进入  $\text{ABO}_3$  的晶格,占据 B 位,并借助晶体场的作用使其有更多的机会处于高氧化价态,这将有利于其定域化分散提高其抗高温烧结能力。同时由于  $\text{Pd}^{2+}$  的价态低于  $\text{ABO}_3$  中 B 位元素的正常价态,导致在  $\text{ABO}_3$  中产生缺陷结构(氧空位或高价态的 B 位离子),从而有利于活性的提高。

表 1  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  系列催化剂的比表面积

催化剂	比表面积 / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{LaMnO}_3$	24.443
$\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	21.191
$\text{LaMn}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_3$	20.263
$\text{LaMn}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{O}_3$	19.197
$\text{LaMn}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}\text{O}_3$	17.838

表 1 给出了不同 Pd 替代量的  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  催化剂的比表面数据。可以看出随着 Pd 替代量的增加,催化剂的比表面逐渐降低,但降低程度并不明显。由图 2 和表 1 可知,不同 Pd 替代量的  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  系列催化剂之间的 XRD 和比表面积都差异比较小。因此,对图 1 得出的 Pd 的最佳替代量是  $x = 0.01$ , 我们认为这可能是活性位综合作用的结果。

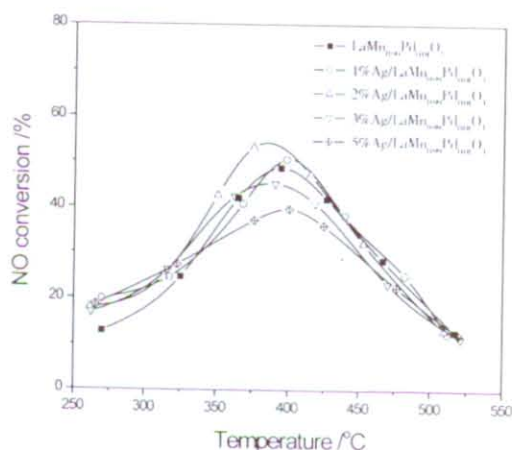


图 3 不同 Ag 负载量的  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂上 NO 转化率与反应温度的关系

图 3 为  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂上负载不同量的 Ag 对催化剂氧化分解 NO 活性的影响。由图可以看出,随着 Ag 负载量的增加,催化剂的活性先增加,后下降,2% Ag 负载量为最佳负载量。相比  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂,2%  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂对 NO 的催化分解活性,在较宽的温度范围内都有了一定的提高。其 NO 的最高转化率在  $380^\circ\text{C}$  时就达到 55%。文献[3]曾经报道,在钙钛矿型复合氧化物催化剂  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  上负载 Ag 可以明显提高催化剂对 NO 的催化分解活性,这与我们活性评价的结果相符。与  $\text{La}^{3+}$  的离子半径相近的  $\text{Ag}^+$  可以进入  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  的 A 位部分替代  $\text{La}^{3+}$ 。适量  $\text{Ag}^+$  的存在可以诱导催化剂产生以阴离子空位形式存在的缺陷结构,而这些缺陷结构有利于 NO 和氧气的吸附与活化以及晶格氧和表面氧的传输,使催化剂的表面不断产生活性位,从而处于稳定的活性状态,这些因素都有利于提高  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂的催化活性。

图 4 给出了不同 Ag 负载量的  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱图。由图可以看出,在  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂上负载 Ag 后,少量的简单氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  等( $30^\circ$ 左右出峰)杂质峰强度有一定程度的增加,这可能是由于 Ag 负载引起了在钙钛矿  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂上分散均匀的简单氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒聚合,使其晶相变得比较明显。另外值得注意的是,在  $39^\circ$ 左右出现了  $\text{Ag}_2\text{O}$  的晶相峰,而且随着 Ag 负载量的增加其强度逐渐增加。表 2 给出了不同 Ag 负载量的  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂的比表面数据。随着 Ag 负载量的

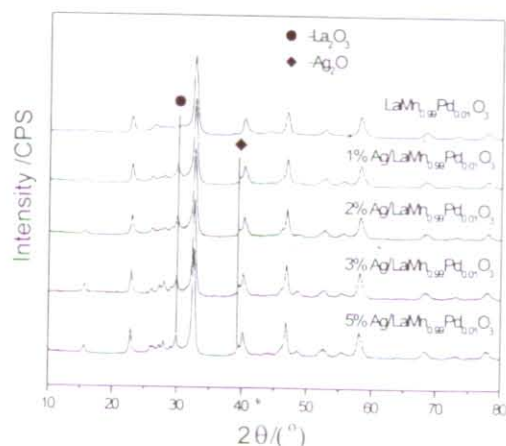


图 4 不同 Ag 负载量的  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱图

增加, 催化剂的比表面逐渐降低。结合图 3 的活性评价结果—2% Ag 负载量为最佳负载量, 说明催化剂对 NO 的催化分解活性与 Ag 负载量和催化剂的比表面密切相关。另外, 对比表 1 和 2 可以看出, 与未负载 Ag 的纯钙钛矿催化剂样品相比, 负载 Ag 后催化剂的比表面有所增加, 这可能是由于负载 Ag 的制备过程引起的, 因为负载 Ag 需要将制备好的纯钙钛矿催化剂浸渍 Ag 的硝酸盐溶液。浸渍的过程中, 需要长时间的搅拌、分散, 然后蒸干, 再次焙烧, 但第二次焙烧的温度(600 °C)远低于第一次焙烧的温度(800 °C)。

表 2 不同 Ag 负载量的 Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的比表面积

催化剂	比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1% Ag/LaMn <sub>0.99</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>3</sub>	40.052
2% Ag/LaMn <sub>0.99</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>3</sub>	35.257
3% Ag/LaMn <sub>0.99</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>3</sub>	33.652
5% Ag/LaMn <sub>0.99</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>3</sub>	25.781

### 2.2 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂活性的影响

众所周知, H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 会大大影响催化剂对 NO 的分解活性。因此我们同时考察了 LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 和 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂抗 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 的性能。图 5 和图 6 分别为水蒸汽和 SO<sub>2</sub> 对催化剂活性的影响。

由图 5 可以看出, 水蒸汽的添加对 LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 和 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 NO 的分解活性具有很大的影响, 尽管 NO 的最高转化率降低程度较小, 但是整个 NO 转化率曲线却

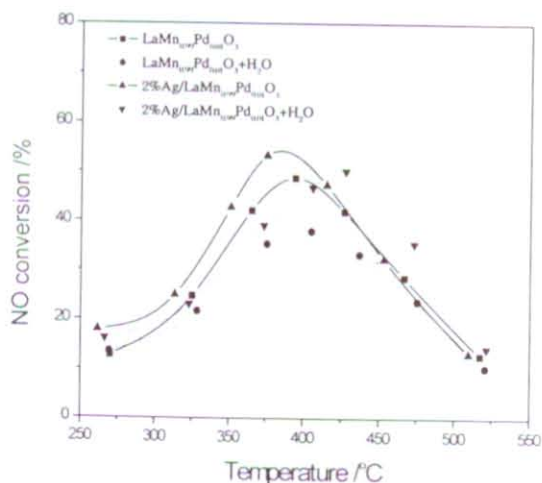


图 5 H<sub>2</sub>O 对 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化分解 NO 活性的影响

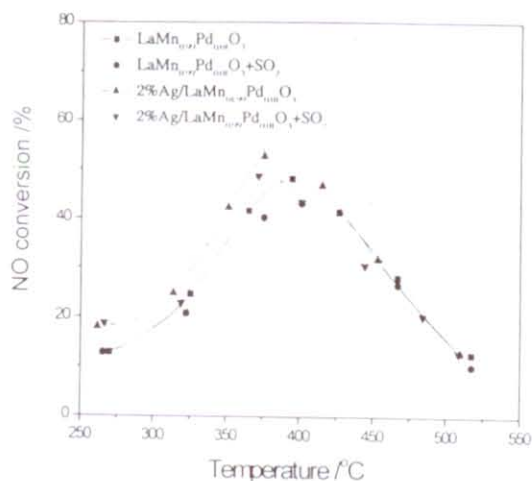


图 6 SO<sub>2</sub> 对 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化分解 NO 活性的影响

明显地移向了高温区。不过由图 6 可以看出, LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 和 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂却具有较好的抗 SO<sub>2</sub> 性能。在整个温度考察的范围内, LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 和 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在加入 SO<sub>2</sub> 后的活性并没有明显变化, NO 的转化率仅是略有降低。

### 3 结 论

微量贵金属 Pd 在 B 位部分替代 Mn 就能影响催化剂的活性, 当贵金属 Pd 替代量 x = 0.01 时的催化剂对于催化氧化分解 NO 反应来说具有最高活性。在 LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 Ag 也提高了催化剂的活性, 实验发现负载 2% Ag 的催化剂活性最好。另外, 实验同时发现, LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 和 2% Ag/LaMn<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化剂尽管抗水性能不好, 但却具有较强的抗 SO<sub>2</sub> 性能。

#### 参考文献:

- [1] Libby W F. Promising catalyst for auto exhaust [J]. Science, 1971, 171: 499.
- [2] Buciuman F C, Joubert E, Menezes J C, et al. Catalytic properties of La<sub>0.8</sub>A<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba, K, Cs) and LaMn<sub>0.8</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (B = Ni, Zn, Cu) perovskites 2. Reduction of nitrogen oxides in the presence of oxygen [J]. Appl. Catal. B, 2001, 35: 149.
- [3] Liu Z M, Hao J M, Fu L X, et al. Study of Ag/La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> catalysts for direct decomposition and reduction of nitrogen oxides with propene in the presence of oxygen [J]. Appl. Catal. B, 2003, 44 (4): 355.
- [4] Guilhaume N, Prinet M. Three-way catalytic activity and oxygen

- storage capacity of perovskite  $\text{LaMn}_{0.976}\text{Rh}_{0.024}\text{O}_{1.8}$  [J]. J. Catal., 1997, 165(2): 197.
- [5] Guillaume N, Peter S, Primet M. Palladium-substituted lanthanum cuprates: Application to automotive exhaust purification [J]. Appl. Catal. B, 1996, 10: 325.
- [6] Tanaka H, Takahashi I, Kimura M, et al. Durability of Pd-perovskite automotive three-way catalysts [J]. Stud. Surf. Sci. Catal., 1995, 92: 457.
- [7] Nishihata Y, Mizuki J, Akao T, et al. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control [J]. Nature, 2002, 418: 164.
- [8] Wang J, He H, Feng Q C, et al. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{C}_3\text{H}_6$  over an  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst with a small quantity of noble metal [J]. Catalysis Today, 2004.

## Research of $\text{Ag}/\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ Catalysts for NO Direct Decomposition in Excess Oxygen

Zhang Changbin, Xu Wenqing, Shi Xiaoyan, He Hong\* (*Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China*)

**Abstract:** Perovskite-type oxides  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) and its Ag-loaded catalysts were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD) and BET measurements. XRD analysis show that all  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) samples are single phase perovskite-type oxides. Their catalytic performances for the direct NO decomposition were investigated in excess oxygen.  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  shows the best performance among the  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) sam-

ples. In addition, an obvious enhancement in activity for NO decomposition was achieved by immersing Ag on  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  catalyst and the optimum Ag loading was 2%. The influence of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  on performance of the  $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  and 2%  $\text{Ag}/\text{LaMn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$  catalyst for NO decomposition was also evaluated. The results show that the activity of both catalysts decreased by the addition of water vapor. However, both catalysts show high resistance against  $\text{SO}_2$ .

**Key words:** NO decomposition; citric method; perovskite-type oxides;  $\text{LaMnO}_3$ ; rare earths