铈基氧化物催化燃烧柴油机炭烟颗粒的性能及机理研究进展

彭超¹, 于迪¹, 王澜懿², 张春雷¹, 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: 2021-04-15; 接受日期: 2021-05-31; 网络版发表日期: 2021-06-11

国家科技部重点研发计划项目(编号: 2017YFE0131200)、国家自然科学基金(编号: 22072095, U1908204, 21761162016)、辽宁省自然科学基金面上项目(编号: 2019-MS-284)、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)、沈阳师范大学创新团队支持计划、沈阳师范大学重大孵化项目(编号: ZD201901)资助项目

摘要 随着环保法规的日益严格和人们环保意识的提高, 柴油车尾气污染物中的炭烟颗粒对环境的严重污染引起了人们广泛的关注. 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, 铈基氧化物催化剂因其良好的氧化还原性能、适当的表面酸性以及较高的储/释氧容量而被广泛用于柴油机尾气炭烟颗粒的催化燃烧领域. 研究铈基氧化物催化剂在炭烟催化燃烧反应高活性的本质, 有助于了解炭烟颗粒催化燃烧过程的基本原理, 为现有催化剂的优化和新型催化剂的设计提供科学指导. 本文总结了近年来铈基氧化物催化剂材料在催化柴油机炭烟燃烧中的研究进展, 主要包括单一氧化铈催化剂和稀土金属、过渡金属、碱(碱土)金属及贵金属改性的铈基氧化物催化剂. 同时, 对上述催化剂的反应机理进行了总结. 最后, 提出了铈基氧化物催化剂在催化柴油机炭烟燃烧中存在的问题并对其发展前景进行了展望.

关键词 铈基氧化物, 催化剂, 柴油机, 炭烟颗粒

1 引言

在现代社会中柴油发动机被认为是高效耐用的内燃动力, 已经在中、重型机动车以及大型机械, 如船舶、起重机等领域内得到了广泛应用^[1,2]. 但是, 柴油车排放的污染物, 如炭烟颗粒(PM)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)等, 特别是炭烟颗粒会对环境造成严重的危害^[3-5]. 炭烟颗粒不仅是城市大

气中PM_{2.5}主要来源, 而且表面能够吸附大量的致癌物质如苯并芘和硝基稠环芳烃等, 进入人体会导致呼吸系统疾病, 严重危害人体健康^[6-9]. 此外, 最新国VI排放标准尤其是国VIb排放标准的要求更加严格, 其PM颗粒排放量要求低于 3 mg/km且额外增加了对PN颗粒物的排放要求(低于6×10¹¹ 颗/km). 在国五阶段, 柴油车和汽油车的排放标准有所不同, 但国VI标准中采用了燃料中性原则, 即无论采用哪种燃料其排放限

引用格式: Peng C, Yu D, Wang L, Zhang C, Yu X, Zhao Z. Recent advances in performances and mechanisms of cerium-based oxide catalysts for catalytic combustion of soot particles released from diesel engines. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1029–1059, doi: 10.1360/SSC-2021-0093

值是相同的. 因此, 降低炭烟颗粒的排放已经柴油车尾气催化净化的重要任务, 开展这方面的研究具有重大的现实和环境保护意义. 当前, 控制炭烟颗粒排放的主要技术有: 柴油燃料的清洁化^[10-12]、柴油车发动机燃烧技术的改进^[13,14]和柴油车尾气排放后处理技术^[15,16]. 其中, 柴油车尾气排放后处理技术是去除炭烟颗粒最为有效的方式之一, 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, 而这一技术的核心是催化剂的研发^[17-19]. 近年来, 研究人员开发了多种催化剂应用于柴油机尾气炭烟颗粒的催化净化中, 如: 贵金属催化剂, 碱金属催化剂, 过渡金属催化剂和稀土金属催化剂等. 贵金属催化剂虽然具有耐高温、抗氧化和催化活性高等优点, 但因价格昂贵、资源有限、抗中毒能力差, 在实际应用中受到了极大限制^[20,21]. 碱金属催化剂具有导热性能好、表面流动性强等优点, 但低碱金属熔点、沸点低, 高温容易流失^[22]. 过渡金属(如Cu、Cr、Ni等)催化剂, 催化活性差、起燃温度高、易中毒等缺点^[23]. 稀土金属催化剂经济性高、使用寿命长, 作为催化剂的活性组分有着良好的抗中毒能力, 使其成为优异的催化应用替代品.

稀土金属氧化物由于具有未充满电子的4f轨道和镧系收缩等特征, 表现出独特的性能. 研究表明, 稀土组分的存在可以有效地调节催化剂的表面酸碱性、修饰催化活性中心的结构、提高催化剂的储/释氧能力、增强其结构稳定性和提高活性组分的分散度等^[24-27]. 在众多稀土金属氧化物中, 铈基氧化物催化剂因其具有强的储放氧的能力和优异的氧化还原能力, 被认为是最有应用前景的稀土金属催化剂且在多个领域被广泛的研究, 如环境催化^[28-30]、燃料电池^[31]、生物医学^[32,33]、UV吸收剂^[34]和抛光剂^[35]等. 在环境催化领域, 铈基氧化物材料主要用于多相催化, 如, 汽车三效催化剂(TWC)^[36-38]、VOCs氧化催化剂^[39]、低温CO氧化催化剂^[40-42]、轻质烃燃烧催化剂^[43,44]等. 近年来, 研究发现铈基氧化物在柴油机尾气炭烟燃烧反应中显示出优异的催化性能. 为了进一步优化铈基氧化物催化剂的催化性能, 研究人员还利用不同手段改善铈基氧化物催化剂, 如利用不同形貌、特定载体或制备复合氧化物等方面提高催化剂活性, 这使得铈基氧化物催化剂成为目前研究的热点. 目前, 多种类型的铈基氧化催化剂, 如单一氧化铈催化剂和金属改性的铈基氧化物催化剂等, 已被用于炭烟颗粒

的催化净化消除研究.

对铈基氧化物催化剂在炭烟燃烧反应中的现有研究成果进行梳理、归纳和总结, 将有助于本领域的研究者更清楚地了解铈基组分所发挥的作用和催化反应机理, 从而科学地设计高效催化剂体系. 因此, 本文主要以铈基氧化物催化燃烧柴油机尾气中炭烟颗粒的最新研究进展为主要内容, 重点介绍了单一氧化铈催化剂, 经稀土金属、过渡金属、碱(碱土)金属、贵金属改性的铈基氧化物催化剂对炭烟颗粒的催化燃烧的最新研究进展; 并总结了上述提及的铈基氧化物催化剂对炭烟催化燃烧的反应机理. 最后, 提出了目前有关铈基氧化物催化剂在炭烟催化燃烧中存在的问题和未来的发展趋势.

2 铈基氧化物催化炭烟燃烧

2.1 单一氧化铈催化剂

2.1.1 单一氧化铈催化剂的晶体结构

铈在元素周期表中位于58号, 属于镧系稀土元素的一种, 主要存在独居石和氟碳铈矿中, 也存在于铀、钍、钚的裂变产物中, 在地壳中含量较为丰富位于元素丰富序列的25位. 铈的电子排列形式为[Xe] 4f¹5d¹6s², 在化学反应过程中容易失去外层两个6s轨道电子和一个次外层5d轨道上的电子形成+3价的离子, 洪特规则规定在同一层的电子在本层中填充为半、全满或者全空时离子形态更加稳定, 因此铈具有被进一步氧化成+4较为稳定价态的趋势并呈现出优异的氧化还原性能^[45-47]. 在不同温度和氧气压下, 铈可以与O₂形成不同的晶相, 如CeO₂、Ce₂O₃、Ce₆O₁₁、Ce₁₁O₂₀和Ce₇O₁₂等, 其性质和结构均有差异^[48-51]. 这些晶相中最重要的是CeO₂; 如图1a所示, CeO₂晶体结构为立方萤石型, 它的单元晶胞呈面心立方的原子排布, 空间群为Fm3m ($a=0.5411$ nm, JCPDS 34-394). 在这种结构中, 氧和铈的配位数分别为4和8, 八个等价的最近相邻O²⁻离子围绕立方体角上的每个Ce⁴⁺离子配位, 每个阴离子由四个Ce⁴⁺离子配位形成四面体, 这种结构拥有很多的立方间隙, 离子在间隙中可以快速的移动传递因而具有较好的离子扩散速度^[52,53]. CeO₂在被还原后能够很好的维持原有的立方体结构并且转化成具有大量氧空位的CeO_{2-x}, 当CeO_{2-x}经过氧化后又能重新氧化形成CeO₂并循环往复可以

循环再利用^[54]. 在上述过程中伴随着发生了储存和释放氧的反应, Ce离子的最小骨架重组, 氧空位的移动以及铈的价态变化, 这些变化并没有改变其晶体的结构, 反而赋予了CeO₂在表面和主体上自发形成氧空位的能力, 并导致非化学计量的固有缺陷进入晶格.

CeO₂氧空位的形成与铈的4f电子定位/离域的量效应紧密相关. 在理想的CeO₂晶体中, 呈电中性的Ce原子的四个价电子(6s²5d¹4f¹)离开主体原子并进入氧原子的p带. 在还原性气氛下, 当O²⁻离子将多余的电子留在晶格中并以中性原子形式离开时, 留下的电子将完全局限在附近的Ce⁴⁺离子中, 从而生成Ce³⁺. 如图1b所示, 这会在O 2p价带和Ce 5d导带之间的间隙中产生一个占据的4f状态, 通过电子的这种局域性可获得相当大的能量增益^[55]. DFT计算结果表明, 在纯CeO₂中形成氧空位需要4.55 eV, 而在CeO₂基质中嵌入一对Ce³⁺离子时仅需要0.26 eV^[56]. 因此, Ce³⁺离子的存在使得在CeO₂晶体中形成氧空位变得更加容易. 由于这些特殊的晶体结构, CeO₂表现出许多优异的理化性

质, 如表面酸碱性、高储氧能力、优异的氧化还原能力、独特的Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原对等, 因而其在催化领域的研究具有重要意义和价值.

2.1.2 纳米单一氧化铈催化剂

柴油车尾气炭烟颗粒的催化燃烧是典型的固(炭烟颗粒)-固(催化剂)-气(O₂)多相复杂催化反应, 催化剂与炭烟颗粒的接触效率是影响炭烟颗粒燃烧的重要因素. 通过控制催化剂颗粒的尺寸, 从而提高其表面积、增加与活性中心接触效率, 能有效提高催化剂的炭烟燃烧性能. 纳米CeO₂催化剂, 由于具有尺寸小, 表面原子比例大且配位不饱和等特点, 因此在炭烟燃烧反应中体现出比块体材料更优异的催化性能. 叶松等^[57]以硝酸亚铈为原料, 氨水为沉淀剂, 采用沉淀法制备了不同亚晶尺寸CeO₂颗粒用于炭烟的催化燃烧. 研究发现亚晶尺寸最小(8 nm)的CeO₂, 氧空位的数量最多且晶格氧的流动性最强从而表现出最高的炭烟催化活性. Huang等^[58]也以硝酸亚铈为原料, 氨水为沉淀剂, 采用正、反沉淀法制备了不同晶粒尺寸的纳米CeO₂催化剂(7 nm-CeO₂、12 nm-CeO₂、20 nm-CeO₂), 并通过表征方法系统研究了催化剂纳米结构对炭烟催化活性的影响. 结果表明, 催化活性与比表面积密切相关. 具有最大的比表面积(89 m²/g)的20 nm-CeO₂催化剂性能最好, 在炭烟燃烧反应中的起燃温度(T_i)和峰值温度(T_m)最低, 分别为348℃和413℃. Kastri-naki等^[59]基于溶胶法(ABS)和溶胶-凝胶法获得了不同的CeO₂纳米颗粒催化剂用于炭烟的催化氧化. 该研究结果发现活性最高的催化剂具有中等尺寸, 高表面积, 小晶粒尺寸, 小孔径和大孔隙率.

2.1.3 特殊形貌单一氧化铈催化剂

除了减小催化剂颗粒的尺寸外, 通过设计和制备具有特殊形貌和结构的CeO₂催化剂, 利用其特殊形貌和结构来提高催化剂与炭烟颗粒之间的接触效率, 进而降低炭烟燃烧温度, 提高催化剂活性. Chen等^[60]设计并合成了CeO₂纳米棒(NR)和纳米颗粒催化剂, 考察了纳米结构与炭烟催化活性以及抗老化性之间的关系. 研究表明, 纳米棒催化剂比纳米颗粒催化剂具有更好的催化活性和抗老化能力. CeO₂(NR)催化剂的优异催化活性可归因于较多的氧空位, 较高的晶格氧迁移率以及细长的棒状结构能够改善炭烟-催化剂接触.

图1 (a) CeO₂的晶体结构^[53], (b) 氧空位的形成与电子的局域化^[55] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Crystal structure of CeO₂ [53]; (b) oxygen vacancy formation and localization of the electrons [55] (color online).

Zhang等^[61]采用水热法和溶剂热法制备了三种不同形貌(纳米棒、纳米粒子和片状)的 CeO_2 纳米结构,并在松散和紧密接触条件下测试了炭烟的燃烧性能。实验结果表明所制备的 CeO_2 样品均具有良好的催化活性,其中棒状 CeO_2 表现出最佳的催化活性,在松散接触和紧密接触条件下的炭烟燃烧的 T_m 分别为 500°C 和 368°C 。Miceli等^[62]采用溶液燃烧法(SCS)和水热法分别制备泡沫状和星状(SA) CeO_2 催化剂,并用于炭烟的燃烧反应。与SCS- CeO_2 催化剂相比,SA- CeO_2 催化剂具有更高的微孔体积($0.04\text{ cm}^3/\text{g}$),更大的比表面积($124\text{ m}^2/\text{g}$)以及更小的晶粒尺寸,因此对炭烟颗粒燃烧表现出更好的催化活性。Kumar等^[63]通过控制NaOH与柠檬酸的摩尔比,利用共沉淀法合成了具有纤维状、束状以及鳞片状的 CeO_2 ,并将合成的催化剂应用于催化燃烧炭烟颗粒的研究中。结果表明,纤维状的 CeO_2 具有网络状的孔道结构,有利于炭烟与催化剂的接触从而具有最高的催化活性。Dai等^[64]通过简单地调节静电纺丝过程中的电场强度,精确地控制乙酰丙酮铈和聚乙烯吡咯烷酮组成的纳米纤维的直径,从而合成柱状、芹菜状和带状 CeO_2 纳米纤维如图2所示。与商业样品相比,这些新型 CeO_2 纳米纤维对炭烟燃烧具有较低的活化能和较强的催化活性。三种形状中,带状

图2 (上排)扫描电镜和(下排)透射电镜图像显示了由(a)和(d)柱状、(b)和(e)芹菜状以及(c)和(f)带状 CeO_2 纳米纤维。(a~c)中的插入部分是对应的截面SEM图像,(d~f)中的插入部分是纳米纤维模型的示意图^[64](网络版彩图)

Figure 2 (Top row) SEM and (bottom row) TEM images of fibrous CeO_2 mats made of (a, d) column-like, (b, e) celery-like and (c, f) belt-like nanofibers. The insets in (a~c) are the corresponding cross-sectional SEM images while in (d~f) are the schematic of nanofiber models, respectively ^[64] (color online).

CeO_2 纳米纤维的活化能最低,为 120.1 kJ/mol ,这是由于炭烟和二氧化铈表面之间的最有效接触(大量的接触点和良好的接触效率)。

Bensaid等^[65]采用沉淀/熟化法通过调节NaOH/柠檬酸的原料比、反应时间和反应温度合成了纤维状、棒状和薄片状 CeO_2 催化剂。该研究证明了纤维状是炭烟燃烧的最佳形态,可能是由于围绕炭烟颗粒并最大化接触点数量的纤维网络所致。Voskanyan等^[66]采用胶体二氧化硅作为模板剂,通过胶体溶液燃烧(CSCS)合成了孔径均匀的介孔 CeO_2 催化剂。该催化剂具有高的表面积,高的孔体积,并且对于炭烟燃烧显示出优异的催化活性。Yang等^[67]以介孔二氧化硅(KIT-6)为模板材料,采用纳米铸造法制备了有序介孔 CeO_2 ,并将其用于炭烟颗粒的燃烧。结果表明,介孔 CeO_2 在炭烟燃烧中表现出优异的催化性能 T_{50} (炭烟转化50%的温度)为 475°C ,其高催化活性主要归功于其介孔结构和微晶尺寸。相比于介孔 CeO_2 ,三维有序大孔(3DOM)形貌的贯通大孔孔道可以使反应物更容易到达活性中心,提高催化转化效率,而均匀的大孔孔径分布使得炭烟颗粒的高效催化成为可能。Lee等^[68]研究了一系列 CeO_2 炭烟燃烧催化剂。研究表明,与介孔 CeO_2 催化剂相比,大孔 CeO_2 (M- CeO_2)的炭烟燃烧活性有所提高。这是因为M- CeO_2 催化剂的孔径增大,使得炭烟颗粒容易穿过催化剂的内孔,从而增加了催化剂与炭烟的整体接触。

2.1.4 特殊晶面单一氧化铈催化剂

近年来, CeO_2 催化剂的晶面效应及其独特的催化性能引起研究者的广泛关注。通常, CeO_2 催化剂表面会优先暴露三个低米勒指数晶面(100)、(110)和(111)如图3所示。 CeO_2 (110)表面的电荷为零,这是由于每个平面上阴阳离子的化学计量平衡所致。 CeO_2 (111)是每个平面都带电的表面。重复单元由对称配置的三个平面组成,因此在垂直于表面的方向上没有净偶极矩。 CeO_2 (100)表面具有交替带电的平面,重复单元只有两个平面,产生垂直于表面的偶极矩^[52]。据有关报道,各晶面的稳定性为 $(111)>(110)>(100)$ 。(100)晶面具有最高的化学活性和氧空位浓度,其催化活性往往高于其它两个晶面。通过调控 CeO_2 催化剂的形貌,优先暴露更多的(100)高活性晶面可大幅度提高催化剂的性能。Aneggi等^[69]利用水热法制备了不同暴露晶面且不同形

图3 (a) CeO_2 (110), (b) CeO_2 (111)和(c) CeO_2 (100)表面. 黑色的球是Ce, 白色的球是O^[52] (网络版彩图)

Figure 3 (a) CeO_2 (110), (b) CeO_2 (111) and (c) CeO_2 (100) surfaces. The black spheres are Ce and the white spheres are O^[52] (color online).

貌(立方体状、棒状、八面体状)的 CeO_2 催化剂如图4所示. 其中, 立方体状的 CeO_2 暴露晶面为(100); 棒状 CeO_2 具有(100), (110)及部分的(111)晶面; 八面体状 CeO_2 的暴露晶面主要为(111)晶面. 该研究结果证明了不同暴露晶面的 CeO_2 在炭烟颗粒的催化燃烧中展示不同的活性. 相比于暴露(111)晶面的八面体状形貌, 暴露较多(100)和(110)晶面的立方体状和棒状 CeO_2 上观察到更高的活性和转化率. 随后, Aneggi等^[70]又研究了在不同煅烧条件下 CeO_2 形成的不同晶面对炭烟颗粒的催化燃烧性能及活化氧在不同晶面下与炭烟的相互作用, 以实验的方法验证了 CeO_2 自身在催化反应中的氧化还原机制以及 Ce^{3+} 离子的存在. Jian等^[71]研究了不同形貌的炭烟燃烧 CeO_2 催化剂上晶面的动力学行为. 通过分析松散接触条件下的表观活化能分布函数($f(E_a)$), 发现暴露(100)、(111)平面和非催化气体 O_2 在炭烟燃烧过程中的表观活化能(E_a)分布范围分别为60~100、100~150和150~250 kJ/mol. 与其它催化剂相比, 在松散接触条件下 CeO_2 纳米立方体具有更高的固有活性, 这是由于位于较低 E_a 范围的丰富的活性暴露(100)平面具有更高的 $f(E_a)$ 值. Sreeremya等^[72]采用沉淀

图4 二氧化铈结构和热老化对其炭烟燃烧催化性能的影响^[69] (网络版彩图)

Figure 4 Influence of ceria structure and thermal ageing on their catalytic performances for soot combustion^[69] (color online).

法和水热法合成了不同晶体形状和尺寸的纳米 CeO_2 , 并测试了炭烟的燃烧性能. 研究结果表明催化剂晶格应变遵循单一的标度律, 随着平均晶体尺寸的增加应变非线性减小, 并且催化剂的活性是由催化剂结晶平面的相对分数决定的, 而不是由催化剂的比表面积决定的.

目前, 许多单一氧化铈已被用于柴油机尾气中炭烟颗粒的去除, 单一氧化铈对炭烟燃烧的催化性能总结在表1中.

2.2 不同金属改性的铈基氧化物催化剂

单一氧化铈催化剂对炭烟燃烧表现出高活性, 但是它有一个最主要的缺点即热稳定性差, 高温焙烧后会严重烧结, 导致氧化还原能力急剧下降, 从而影响其催化性能. 通过添加金属改性可提高其抗烧结能力及催化活性. 目前, 研究人员将稀土金属、过渡金属、贵金属以及碱(碱土)金属等引入到氧化铈中制备了一系列改性的铈基氧化物催化剂, 与单一氧化铈相比, 改性后的催化性能均具有明显的提升.

2.2.1 稀土金属改性的铈基氧化物催化剂

在稀土金属单组分氧化物中, CeO_2 的炭烟催化活性明显高于其它稀土金属氧化物(如 La_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 等). 经过不同稀土金属(如La、Pr、Sm、Tb、Y和Nd等)改性能够进一步提高 CeO_2 催化剂催化燃烧炭烟的性能. 稀土金属易与铈基氧化物 CeO_2

表 1 单一氧化铈催化剂消除炭烟的催化性能

Table 1 Reviews on catalytic performances of single cerium oxide catalyst for diesel soot removal

催化剂	炭烟/催化剂重量比	接触方式	反应物进料	升温速率 (°C/min)	T_{10}/T_1 (°C)	T_{50}/T_m (°C)	T_{90} (°C)	相关文献
7 nm-CeO ₂	1/4	松散	流量100 mL/min, 12% O ₂ +N ₂ 平衡气	15	341	413	—	[57]
20 nm-CeO ₂	1/4	松散	流量100 mL/min, 12% O ₂ +N ₂ 平衡气	15	348	413	—	[58]
棒状CeO ₂	1/4	紧密	流量500 mL/min, 7% O ₂ +10% H ₂ O+N ₂ 平衡气	5	372	394	450	[60]
棒状CeO ₂	1/9	紧密	流量80 mL/min, 10% O ₂ + 1000 ppm NO +N ₂ 平衡气	10	275	315	347	[61]
棒状CeO ₂	1/9	松散	流量80 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	10	356	500	554	[61]
星状CeO ₂	1/9	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	354	410	—	[62]
纤维状CeO ₂	1/10	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	241	400	—	[63]
纤维状CeO ₂	1/9	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	317	372	—	[65]
介孔CeO ₂	1/5	紧密	流量50 mL/min, 4% O ₂ +He平衡气	10	—	295	—	[66]
介孔CeO ₂	1/4	紧密	流量100 mL/min, 空气	10	—	475	—	[67]
3DOM CeO ₂	1/10	松散	流量100 mL/min, 20% O ₂ +5% H ₂ O+Ar平衡气	5	—	540	—	[68]
立方体CeO ₂	1/10	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	—	459	554	[71]
八面体CeO ₂	1/10	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	—	541	606	[71]
介孔CeO ₂	1/9	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	374	464	510	[73]
CeO ₂ 纳米颗粒	1/9	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	364	413	456	[74]

形成固溶体结构, 导致其晶格畸变产生大量的氧空穴缺陷, 从而提高催化剂的氧化还原特性和储氧能力 (OSC). 此外, 铈基氧化物催化剂中固溶体结构的生成能够有效抑制催化剂晶粒的长大, 提高催化剂的高温热稳定性.

在铈基氧化物晶格中掺入La不仅能增加催化剂在低温下的氧解吸作用, 而且也增加了其氧空位的产生, 从而提高了炭烟燃烧活性. 因此, La改性的铈基氧化物被大量的研究. Bueno-López等^[75]研究了CeO₂和不同含量La³⁺掺杂的CeO₂催化剂对O₂氧化炭烟的催化性能. 在松散和紧密接触条件下, 掺5% La³⁺的CeO₂催化剂(CeO₂-5La)的催化活性最好. 作者将这种改善归因于掺杂La³⁺引起的BET比表面积的增加和CeO₂催化剂氧化还原性能的改变有关. Anantharaman等^[76]利用EDTA-柠檬酸盐法合成了二元金属氧化物Ce_{0.9}M_{0.1}O_{2-δ} (M=Gd、Sm和La), 并对其炭烟燃烧活性进行了研究. 结果发现催化剂催化活性的关键参数是掺杂性质(离子的半径和氧化态)、反应(200)和(220)晶面和表面氧空位. 与Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-δ} (T₅₀=490°C)和Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} (T₅₀=480°C)相比, 氧空位较高的Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-δ}催化剂具有更高的炭烟燃烧活性(T₅₀=450°C). Nascimento等^[77]

研究了低温炭烟燃烧过程中La负载量对Ce-Zn复合氧化物物化性能和催化性能的影响. 研究表明Ce/Zn/La原子比为2:1:0.5的Ce-Zn-La三元复合氧化物催化剂在390°C以下具有最高的催化活性, 并促进了炭烟的燃烧. Ce-Zn-La样品中存在的大量氧空位和晶格缺陷, 这是影响催化剂稳定性和氧化还原性能的关键参数.

相比于La元素, Pr具有更小的离子半径. CeO₂晶体中引入离子半径更小的掺杂剂, 能够促进催化剂缺陷位的形成降低光学带隙, 改善表面氧空位浓度, 从而显著降低了氧空位形成能, 增强炭烟燃烧活性. Guillén-Hurtado等^[78]研究了不同Ce/Pr摩尔比的Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} (0<x<1)催化剂对炭烟燃烧催化活性的影响. 结果表明: Pr的引入能够提高氧在CeO₂表面和氧化骨架上的迁移率, 从而显著改善的炭烟燃烧催化性能. 在所制备的催化剂中, Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ}催化剂表现出最高的催化活性, T₅₀为477°C. 此外, Guillén-Hurtado等^[79]还采用反向微乳液和共沉淀法制备了Ce_xPr_{1-x}O₂和Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.8、0.5)催化剂. 研究发现Ce-Pr比Ce-Zr催化剂更具活性, 如图5所示催化剂粒径与炭烟燃烧呈线性关系, 催化剂的粒径越小炭烟燃烧温度越低, 其中具有最大比表面积(125 m²/g)和最小粒径尺寸(7 nm)的Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂

图5 $\text{NO}_x + \text{O}_2 + \text{N}_2$ 混合气中炭烟燃烧能力与铈基催化剂粒径/表面积的关系^[79] (网络版彩图)

Figure 5 Relationship between soot combustion capacity in a $\text{NO}_x + \text{O}_2 + \text{N}_2$ gas mixture and particle size/surface area of ceria-based catalysts^[79] (color online).

催化剂表现出最好的炭烟燃烧活性。Krishna等^[80]研究了La、Pr、Sm和Y元素改性的 CeO_2 催化剂的物理化学性质,并在 O_2/NO 氛围中对催化剂的炭烟燃烧活性进行了相关性研究。研究结果表明,稀土改性的 CeO_2 催化剂炭烟燃烧活性的提高与中/微孔体积的增加和外表面面积的稳定有关。相比于La、Sm和Y改性,经Pr修饰的 CeO_2 催化剂具有更强的炭烟燃烧活性。

除了La、Pr外, Eu、Nd、Sm、Tb和Y改性的铈基氧化物催化剂也能提高催化燃烧炭烟的性能。Vinodkumar等^[81]通过共沉淀方法制备了 Zr^{4+} 、 La^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂的 CeO_2 (CZ、CL和CE)。与纯 CeO_2 相比,掺杂后的 CeO_2 催化剂使炭烟燃烧温度 T_{50} 降低了158°C,这归因于掺杂剂物种和 CeO_2 之间的协同作用。在合成的纳米催化剂中,CE样品由于存在更多的氧空位,高的比表面积和易还原性从而表现出更好的性能。Patil等^[82]利用甘氨酸-硝酸法(GNP)成功地合成了Nd掺杂的 CeO_2 (xNDC, $x = 0, 1\%, 3\%, 5\%, 10\%, 20\%$ 和 30% Nd)催化剂,并对其炭烟燃烧活性进行了测试。与其它NDC催化剂相比,1%NDC催化剂显示出较高的 Ce^{3+} 浓度和表面活性氧种类,因此产生了更好的炭烟燃烧活性。Rangaswamy等^[83]采用简单的沉淀法成功地将三价稀土掺杂剂(Sm和La)引入 CeO_2 中,并研究了它们对炭烟燃烧的催化效率。研究结果表明,与纯 CeO_2 和 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的炭烟燃烧活性,其原因在于 $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂具有许多有利的催化性能,如较小的微晶尺寸、较大的比表面

积、丰富的氧空位和优越的还原性。Malecka等^[84]报道了 CeLnO_x 混合氧化物($\text{Ln} = \text{Pr}$ 、 Tb 和 Lu)在炭烟燃烧中的结构和活性研究结果。发现所制备的复合氧化物均为 CeO_2 的萤石结构,具有较强的低温还原能力和良好的热稳定性。其中, CeTbO_x 催化剂,具有最好的催化性能,即 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 值分别为399°C、486°C、558°C。Zhang等^[85]通过共沉淀法合成了一系列具有不同钇掺杂含量(0、1、3、6和10 wt.%)的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化剂。随着钇含量增多,催化燃烧炭烟颗粒活性降低。但是,在800°C下热老化12 h后,钇能够有效的缓解催化剂的失活。通过添加6%~10%的钇, T_m 仅增加34~35°C,与183°C的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 相比,这是一个显著的改善。热稳定性的提高归因于 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 微晶的烧结抑制,并保留了 Mn^{4+} 和活性氧的高表面含量。

通常,两种或多种稀土金属改性的铈基氧化物会表现出比单一稀土金属改性的铈基氧化物更好的炭烟催化性能。Vinodkumar等^[86]制备了一系列 $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{-M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}$ 、 Hf 、 La 和 Sm)纳米氧化物,并测试了其对于柴油机炭烟燃烧的性能。研究表明,与单组分掺杂铈基材料相比,共掺杂铈基材料显示出更高的活性;经过两种掺杂剂改性后,催化剂的氧化还原性能和氧缺陷浓度显著提高,从而促进了炭烟的燃烧。如图6所示,制备的材料催化活性顺序为 $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CEL) $>$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CES) $>$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Hf}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CEH) $>$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CEZ) $>$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CE) $>$ CeO_2 。Devaiah等^[87]通过简便的共沉淀法合成了掺Y的二氧化铈-氧化锆($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.12}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$, CZY)和二氧化铈-镧系元素($\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.12}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$, CLY)三元氧化物固溶体。结果表明Y掺杂到CZ和CL样品中后炭烟的燃烧性能得到了极大的改善。特别CLY样品,由于氧空位多,还原性好以及表面积大从而显示出最佳的催化活性。Piumetti等^[88]通过水热法和溶液燃烧法首次合成了Pr和Zr共同掺杂的铈纳米立方体,并测试了催化剂的炭烟燃烧活性。实验证实了在纳米结构催化剂上Pr和Zr对炭烟燃烧反应具有积极作用。Deng等^[89]采用不同的沉淀剂控制结晶速率,合成了一系列具有不同晶粒尺寸、结构性能和热稳定性的纳米 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料,并将其用于炭烟催化氧化。研究表明总催化剂表面可用氧(TSAO)值与表面积呈线性关系,决定了炭烟的燃烧活性。

稀土金属改性的铈基氧化物催化剂在柴油机炭烟

图6 合成材料及未催化炭烟的转化规律^[86] (网络版彩图)

Figure 6 Soot conversion profiles over synthesized materials along with uncatalyzed soot ^[86] (color online).

颗粒的脱除中起着重要作用。用少量稀土元素对铈基氧化物进行改性, 可以提高其氧化还原特性, 储氧能力和热稳定性。但是, 通常柴油机尾气排放口的温度为150~450℃, 大部分稀土金属改性的铈基氧化物催化剂起燃温度仍然较高, 离实际应用还有一定的差距。因此, 如何提升稀土金属改性的铈基氧化物催化剂的低温活性, 降低催化燃烧炭烟颗粒的起燃温度依然是研究的重点问题。

2.2.2 过渡金属改性的铈基氧化物催化剂

过渡金属由于具有未充满的价层d轨道, 基于十八电子规则, 性质与其它元素有明显差别。大部分过渡金属元素的电子构型中都存在不少单电子, 较容易失去, 所以这些金属都有多变的价态, 表现出良好的氧化还原能力, 可作为催化燃烧炭烟的活性成分。当过渡金属掺入到氧化铈晶格中, 整个体系的电荷发生不平衡。为了补偿负电荷, Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+} , 并且在晶格中形成氧空位, 这表明过渡金属的加入形成了更多的表面反应位点和表面活性物种^[90-92]。此外, 过渡金属价格低廉。因此, 将过渡金属引入铈基氧化物中已成为一类备受研究者们关注的炭烟燃烧催化剂。

Co作为一种常见的过渡金属元素, 将其引入铈基氧化物中可以提高氧离子的迁移率, 并增强催化体系中的氧存储与释放, 从而提高 Co^{3+} - Co^{2+} 和 Ce^{3+} - Ce^{4+} 氧化还原对的效率^[93]。因此Co改性铈基氧化物在炭烟颗粒催化燃烧中成为研究的热点。Sudarsanam等^[94]发现

图7 (a) HRTEM和(b, c) $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ 样品的STEM-EELS图像:绿色(Ce)和红色(Co) (标尺为20 nm)。 (d) CeO_2 立方体, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 立方体, Co_3O_4 /常规 CeO_2 , 常规 CeO_2 和无催化剂的样品的炭烟转化率^[94] (网络版彩图)

Figure 7 (a) HRTEM and (b, c) STEM-EELS elemental mapping images of the $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ sample: green (Ce) and red (Co) (scale bar is 20 nm). (d) Soot conversion (%) versus temperature for CeO_2 cubes, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ cubes, Co_3O_4 /conventional CeO_2 , conventional CeO_2 and uncatalysed samples ^[94] (color online).

Co_3O_4 促进的 CeO_2 纳米立方体在低温下($T_{50}=333^\circ\text{C}$)对柴油机炭烟的燃烧表现出优异的催化活性, 如图7所示。他们把这一显著的性能归功于 CeO_2 优越的可还原性质, CeO_2 (100)和 Co_3O_4 (110)面的优先暴露以及铈和钴氧化物的协同作用。Zhai等^[95]首次用胶体晶体模板法制备了Co/Ce摩尔比可控的3DOM Co_3O_4 - CeO_2 催化剂, 并将其用于 NO_x 辅助炭烟燃烧。对催化剂的详细表征结果表明, 炭烟燃烧活性的提高源于其独特的3DOM骨架所产生的大孔效应、与更多的 Co^{3+} 反应位点相关的化学性质、Ce物种的表面富集以及氧化还原性能的改善所产生的协同促进作用。Xing等^[96]采用水热法和浸渍法在整体泡沫镍上合成了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 纳米片(Co/Ce-NS)。所构建的分级介孔-大孔纳米结构,

增加了炭烟与催化剂的接触效率, 促进了催化炭烟燃烧过程中气态反应物和产物的传质. Co_3O_4 纳米颗粒沉积在 CeO_2 纳米片上, 增强了催化剂的氧化还原性能, $\text{Co}-\text{Ce}$ 相互作用产生了活跃的表面吸附氧种, 有利于炭烟燃烧.

与其它过渡金属改性的铈基氧化物催化剂相比, 锰改性的铈基氧化物催化剂具有氧化性能强、氧化态多等优点, 在催化炭烟颗粒燃烧应用中表现出优异的催化性能. 目前, 在 Mn 改性的铈基氧化物催化剂中, $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ 混合氧化物^[97~103]、 $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体^[104,105]以及负载型 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ 氧化物^[106,107]被证明是有效的 NO_x 辅助氧化炭烟的催化剂. Wang 等^[108]通过水热法合成了过渡金属 (Mn 和 Fe) 掺杂的 $\text{Ce}-\text{Sn}$ 纳米棒催化剂. 清楚地发现, 掺锰的 $\text{Ce}-\text{Sn}$ 催化剂表现出最高的催化活性, 其 ΔT_{10} 、 ΔT_{50} 和 ΔT_{90} 值分别为 56°C 、 56.2°C 和 45.4°C . 同时, 如图 8 所示, Ce^{3+} 浓度与表面活性氧含量, 表面活性氧与炭烟燃烧活性, 表面活性氧与 NO_2 利用效率, NO_2 利用效率与炭烟燃烧活性均呈线性关系. 掺杂 Mn 有助于更多的 Ce^{3+} 和表面氧空位的生成以及增强表面活性氧 NO_2 的利用效率, 从而提高了炭烟的燃烧活性. 与表面氧空位有关, 表面氧空位有利于加速表面活性氧的形成. 本课题组 Cheng 等^[109]成功合成

了 $3\text{DOM } \text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂, 在空速为 $25000/\text{h}$, 催化剂与炭烟松散接触的条件下催化炭烟颗粒燃烧. 三维有序大孔结构有效地增加了催化剂与炭烟颗粒的接触面积, 较低的 E_a 值 (86.4 kJ/mol), 高 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 比率和化学吸附的氧种类, 加强了催化剂的氧化还原能力, 从而提高催化剂的活性, 该催化剂在 402°C 的 PM 燃烧中提供最大的 CO_2 浓度. 除了单独的 Mn 改性外, Mn 还能与其它过渡金属 (Co、Cu) 共同改性铈基氧化物催化剂. Rao 等^[110]通过简单的共沉淀法制备了纳米 Mn 和 Co 共掺杂 CeO_2 的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体催化剂, 并对其对柴油机炭烟燃烧活性进行了研究. 催化活性结果表明, 在紧密接触条件下, $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 具有比纯 CeO_2 ($T_{50}=601^\circ\text{C}$) 更好的活性 ($T_{50}=363^\circ\text{C}$). 更大的表面积, 容易的氧化还原行为和高浓度的表面吸附氧被认为是催化活性增强的关键因素. Ali 等^[111]采用简单的共沉淀法和焙烧法制备了一系列花状 $\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Ce}_z$ 混合氧化物催化剂. 这些三元混合氧化物催化剂均具有较好的炭烟燃烧性能, 特别是 $\text{Cu}_1\text{Mn}_1\text{Ce}_1$ 催化剂在 $\text{NO} + \text{O}_2$ 和 O_2 气氛下对炭烟的燃烧活性显著提高. 不同金属 (Cu、Mn、Ce) 在混合氧化物中的协同作用、电荷转移和独特的花状形貌, 降低了催化剂的氧化还原电位, 增加了大量的表面活性氧, 从而促进炭烟燃烧.

在过渡金属改性的铈基氧化物中, 除 Co 和 Mn 改性外, Cu 改性的铈基氧化物催化剂因其成本相对较低且具有优异的催化活性常被应用于催化炭烟颗粒燃烧反应中. Cui 等^[112]采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助共沉淀法制备了 CeO_2-NF 和 $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2-\text{NF}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 纳米片, 并在 NO_x 辅助的紧密接触模式下测试了炭烟燃烧的活性. 研究表明, $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2-\text{NF}$ 催化剂表现出比 CeO_2-NF 更好的活性, 其中 $\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2-\text{NF}$ 具有更高的催化活性, Cu 的掺杂加速了活性氧的迁移率在紧密接触模式下, T_{50} 低至 312°C . Sudarsanam 等^[113]研究了 CuO_x 改性的 CeO_2 纳米立方体的结构-活性特性, 并详细考察了 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 纳米界面在柴油机炭烟催化氧化中的作用. 发现在“松散”和“紧密”接触条件下, 与原始 CeO_2 纳米立方体相比, 用 CuO_x 改性的 CeO_2 纳米立方体显示出更高的炭烟催化氧化性能. XPS、Raman 和 STEM-EELS 研究证明, $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 异质结构纳米催化剂具有较高的催化性能, 其主要原因是 $\text{CuO}_x-\text{CeO}_2$ 纳米界面存在大量的 Ce^{3+} 离子和丰富的氧空位. 此外, Sudarsanam 等^[114]还报道了异质结构铜-铈和铁-铈纳

图 8 (a) 表面活性氧与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 比值的关系, (b) 表面活性氧与炭烟燃烧活性的关系, (c) 表面活性氧与 NO_2 利用效率的关系, (d) NO_2 利用效率与炭烟燃烧活性的关系^[108] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Relationship between the surface active oxygen and the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio, (b) relationship between the surface-active oxygen and soot combustion activity, (c) relationship between the surface-active oxygen and the utilization efficiency of NO_2 , and (d) relationship between the utilization efficiency of NO_2 and soot combustion activity^[108] (color online).

米棒的氧化还原和酸性质在柴油机炭烟催化燃烧中的作用。相比于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 纳米棒, CuO/CeO_2 纳米棒中存在大量的实质性扰动, 从而提高了整体氧化铈的还原性并形成丰富的Lewis酸中心, 在紧密接触($T_{50}=358^\circ\text{C}$)和松散接触($T_{50}=419^\circ\text{C}$)均具有良好的炭烟活性。催化剂的氧化还原(氧空位)和酸性质在炭烟燃烧中均起到具有提高活性作用: CuO/CeO_2 的氧空位有助于形成活性氧, 而酸位则促进炭烟颗粒转化为活性氧阳离子自由基, 可被活性氧有效地氧化。

在铈中掺杂过渡金属离子已被证明是改善其热性能、氧化还原性能和催化氧化性能的有效方法。在比较了 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}$ 、 Ti 、 Pr 、 Y 和 Fe)等5种典型铈基氧化物后, Singh等发现 $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 材料具有更高的储氧能力和更活泼的晶格氧^[115]。同样, Zhai等^[116]也研究了不同过渡金属(Mn 、 Cr 、 Fe 、 Cu)改性的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 发现Fe改性的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体具有最高的氧气储存能力, 如图9所示。结果证明, Fe改性的铈基氧化物是一种性能优良的炭烟燃烧催化剂。此外, Aneaggi等^[117]比较了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两类复合氧化物的催化炭烟燃烧活性。结果发现, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂显示出了明显高于 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的催化活性。 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的高活性可归因于两方面: (1) Ce-Fe 固溶体的形成提高了材料的氧迁移能力; (2) Ce-Fe 复合材料表面的无定型 Fe_2O_3 以及其与 Ce-Fe 固溶体紧密接触而产生的界面层可作为活性位, 提高了材料对 O_2 和PM的吸附能力。

除上述 Co 、 Mn 、 Cu 和 Fe 过渡金属改性的铈基氧化物外, 还存在其它过渡金属(如 Zr 、 V 、 Cr 、 Ni 等)改性的铈基氧化物, 这些氧化物也常被应用于催化炭烟颗粒燃烧反应中。Neelapala等^[118]以葡萄糖和果糖为有机添加剂, 通过溶胶-凝胶合成法制备了Cr掺杂的

CeO_2 催化剂($\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x=0.05$ 至 0.25)。与未催化的炭烟(600°C)相比, Cr掺杂的催化剂可以将炭烟燃烧温度(T_{50})大幅降低至 450°C (平均值), 可用于制作能耗较低的高效DPF再生系统。Cousin等^[119]研究了一系列V-Ce催化剂炭烟催化性能, 发现V改性可以降低催化活性为代价来明显提高催化剂的热稳定性。Sellers-Anton等^[120]研究了Ni掺杂3DOM CeO_2 对炭烟燃烧的物理化学性质和催化活性的影响。结果证明, Ni参与了NO向 NO_2 的催化氧化, 有利于催化剂活性氧的产生和储氧能力的提高, 从而增强3DOM CeO_2 的催化活性。同时, Ni的掺入方式对其理化和催化性能显著影响, 通过在固体模板中连续渗透引入Ni, 能够减小 CeO_2 的晶粒尺寸, 改善Ni的分散性和提高催化剂的还原性。锆离子(Zr^{4+})掺入 CeO_2 晶格中, 可以显著提高其氧化还原性能和储放氧能力。同时, 经过Zr的改性铈基氧化物催化剂的氧化还原稳定性以及长期热形态得以增强, 因此被广泛应用于炭烟燃烧反应中。Yang等^[121]利用溶剂热法合成了具有立方-四方界面的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (C-T)固溶体催化剂。与商用 CeZrLaPrO_x 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂相比, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (C-T)具有更好的炭烟燃烧活性, 催化剂中的立方-四方界面能够促进结构缺陷的产生(氧空位)和 CeO_2 中表面晶格氧的释放。Zhou等^[122]人比较了 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 改性 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 之间的热稳定性。结果发现, 催化剂经过热老化后, ZrO_2 改性催化剂的失活显著减轻。 ZrO_2 改性成功地保持了 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的表面积。此外, 它还防止了 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 的相分离, 保留了超氧化物和过氧化物的生成。

上述大量有关过渡金属改性的铈基氧化物催化剂的研究表明, Co 、 Mn 、 Cu 和 Fe 改性的铈基氧化物表现出较好的炭烟颗粒燃烧活性。一般来说, 过渡金属通过掺杂或负载的方式与铈基氧化物产生协同作用。一方面铈基氧化物可以稳定过渡金属, 使其高度分散在其表面上, 另一方面过渡金属氧化物具有调控铈基氧化物储放氧能力, 进一步提高催化活性。然而, 由于炭烟燃烧过程为放热反应, 高活性的铈基催化剂的稳定性以及抗水耐硫性都对其实际应用有一定的制约。因此, 如何提高过渡金属改性的铈基氧化物催化剂的稳定性和抗水耐硫性是当前研究的重点。

2.2.3 贵金属改性的铈基氧化物催化剂

贵金属催化剂, 如Pt、Ag、Au、Pd、Ru、Rh等,

图9 不同过渡金属氧化物的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的氧气储存能力^[116] (网络版彩图)

Figure 9 The oxygen storage capacity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution loaded with different transition metal oxide ^[116] (color online).

物理和化学性质稳定、能够高效转化气态氧变成具有高活性的活性氧物种, 从而有效氧化柴油机尾气炭烟颗粒. 因此, 贵金属催化剂对柴油机排气炭烟的催化燃烧具有明显的促进作用. 此外, 贵金属催化剂之间存在协同作用, 组合使用可以使催化反应的活性大大增加, 同时贵金属还可以和一般金属形成不同含量比例和不同颗粒尺寸的催化剂, 提高炭烟燃烧反应的选择性和催化剂的寿命. 将贵金属与铈基氧化物结合, 不仅能够实现贵金属的高分散以提高其利用效率, 而且贵金属粒子和载体之间的相互作用会改变其表面的性质(几何结构和表面电子), 加速反应呈现高的催化活性, 有助于二者共同发挥炭烟催化性能.

在众多贵金属催化剂中, Pt基催化剂由于其较高的催化活性(尤其是在 NO_x 存在的情况下更为显著)和耐久性而有望成为商业化应用炭烟颗粒催化燃烧的催化剂. 铈基氧化物经过Pt改性能够较大程度提高它的催化活性以热稳定性, 因此Pt改性的铈基氧化物催化剂成为目前研究热点. Andana等^[123]采用溶液燃烧法制备了纳米立方体 $\text{CeO}_2\text{-NC}$ 并通过湿法浸渍将质量分数为1%的Pt纳米颗粒负载到 $\text{CeO}_2\text{-NC}$ 载体上合成 $\text{Pt/CeO}_2\text{-NC}$ 催化剂. 研究表明活性金属Pt纳米颗粒和反应性 $\text{CeO}_2\text{-NC}$ 载体的协同作用会增加比表面积, 改善的电子性能, 提高低温下的氧化还原性能, 最终显著提高催化剂催化燃烧炭烟的活性. Azambre等^[124]研究了不同氧化气氛(20% O_2 或10% O_2 +700 ppm NO_2)下 $\text{Pt/Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$ 催化剂对柴油机炭烟颗粒氧化的影响. 结果表明: 无论使用何种气氛, 该催化剂均能显著降低炭烟的着火温度, 当 NO_x 辅助氧化过程时催化作用更加明显. 这主要归因于两种催化剂组分(贵金属和铈锆氧化物材料)在循环炭烟被 NO_2 侵蚀后释放的 NO 循环方面的效率. 本课题组Yu^[125]等利用胶体晶体模板法成功合成了3DOM铈锰复合氧化物, 考察了不同铈锰摩尔比对催化剂结构和性能的影响. 其中 $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 催化活性最高, T_{50} 为358 $^{\circ}\text{C}$. 为了进一步提高三维有序大孔铈锰复合氧化物对炭烟颗粒催化燃烧的能力, 将Pt金属负载到三维有序大孔铈锰催化剂上, 合成了3 wt.% $\text{Pt/Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂. 高度分散的铂纳米颗粒提高了催化剂将 NO 氧化成 NO_2 的能力, 大孔结构为固体反应物(炭烟)提供了理想的反应场所, 增加了催化剂的可用活性位点的数量. 两者结合, 从而提高了催化剂催化炭烟的能力(T_{50} 降低到342 $^{\circ}\text{C}$, $S^m_{\text{CO}_2}$ 提高

到96.7%). Li等^[126]利用胶体晶体模板法和沉淀法合成了一系列的3DOM $\text{Pt}_{1.0}\text{@CeO}_{2-x}/\text{ZrO}_{2-x}$ ($x=\text{Pt/Ce}$ 摩尔比)催化剂, 并应用于炭烟的催化燃烧反应. 研究表明强Pt-Ce O_{2-x} 相互作用的 Pt@CeO_{2-x} 核-壳纳米粒子可导更多的活性氧物种的产生. 具有最高浓度的活性 O^{2-} 物种(15.7%)和最大数量的活性氧化还原位点(8.63×10^{-5} mol/g)的3DOM $\text{Pt}_{1.0}\text{@CeO}_{2-x}/\text{ZrO}_{2-x}$ 催化剂显示出最高的炭烟燃烧催化活性, T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别为275、328和365 $^{\circ}\text{C}$.

与Pt改性的铈基氧化物催化剂类似, Au改性的铈基氧化物催化剂也被认为是良好的炭烟燃烧催化剂. Jin等^[127]使用还原沉积法制备 $\text{Au/CeO}_2/3\text{DOM Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并将上述催化剂用于炭烟催化燃烧的活性评价. 研究发现 $\text{CeO}_2/3\text{DOM Al}_2\text{O}_3$ 载体中的Al-Ce-O固溶体能够形成大量氧空位, 改善了氧的输送性能. Au与 CeO_2 之间强烈的金属-载体相互作用增加了Au纳米粒子表面的活性氧含量, 从而促进了炭烟的燃烧. Wei等^[128]采用鼓泡辅助膜还原(GBMR)法将Au纳米颗粒负载到主要暴露面分别为(110)、(100)和(111)的棒、立方体和多面体 CeO_2 上, 用于炭烟的催化燃烧. 研究结果表明Au和 CeO_2 的最佳活性晶面之间的强相互作用对于调节活化 O_2 的活性位点密度至关重要. 如图10所示, 与其它晶面相比, Au和 CeO_2 (110)晶面的协同作用具有最大的活性位点密度. 因此, 在炭烟燃烧过程中, 棒状 Au/CeO_2 催化剂的催化活性最高($T_{50}=350^{\circ}\text{C}$, $\text{TOF}=0.18/\text{h}$), 表观活化能最低(72 kJ/mol). 此外, Wei等^[129-131]还成功合成了一系列三维有序大孔(3DOM) $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Au@CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Au}_n\text{Pt}_m/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催

图10 炭烟转化率与反应温度的关系^[128] (网络版彩图)

Figure 10 Profiles of the soot conversion rate vs. the reaction temperature^[128] (color online).

化剂,发现这些催化剂在松散接触方式下具有较低下炭烟起燃温度。

银是一种较便宜的贵金属,在低温下表现出优异的氧解离吸附能力。此外,金属银还表现出显著的迁移率,这与碱金属(如钾)一样,有利于炭烟和催化剂在较低温度下的接触。因此,Ag改性的铈基氧化物催化剂在实际应用中具有降低成本和保持高活性的优势。Wang等^[132]将质量分数为1%的Ag分别负载到CeO₂纳米立方体(C)、纳米棒(R)和纳米八面体(O)中,研究了Ag/CeO₂的形貌对炭烟燃烧的影响。实验发现经过Ag改性后的CeO₂催化剂,其催化活性和抗水性得到大幅度提升。其中暴露大量(100)晶面的Ag/CeO₂-C催化剂的催化活性明显优于暴露(110)、(100)晶面的Ag/CeO₂-R催化剂和暴露(111)晶面的Ag/CeO₂-O催化剂。Lee等^[133]采用静电纺丝法制备了直径241~253 nm的CeO₂纳米纤维。然后将其用作Ag纳米颗粒的新型载体材料,并评价了它们作为柴油机炭烟燃烧催化剂的性能。实验结果表明纤维状Ag/CeO₂是很有前途的炭烟燃烧催化剂,CeO₂的大表面积和高含量的Ag金属物种可以促进炭烟燃烧活性。此外, Lee等^[134]还将Ag纳米颗粒担载到静电纺丝法制备的具有分级结构的纳米纤维网状Ce-ZrO₂固溶体表面如图11所示,并用于炭烟的催化氧化。发现Ag/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂催化剂分别比Ag/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂和Ag/Ce_{0.33}Zr_{0.67}O₂催化剂更具炭烟燃烧活

性。Zou等^[135]通过柠檬酸络合成功制备了用作炭烟催化材料的高性能复合氧化物 $x\text{Ag}/\text{Co}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}$ ($x=\text{Ag}/(\text{Co}+\text{Ce})$ 摩尔比),研究了Ag在炭烟燃烧过程中产生的物质对炭烟燃烧性能的影响。研究表明催化剂在O₂气氛下生成的表面银氧化物通过参与炭烟和氧化银之间的氧化还原循环而促进炭烟燃烧,而在富含NO_x的大气中形成的AgNO₃则有助于在较低温度下起燃炭烟。

除Pt、Au、Ag改性外,Pd、Ru、Rh等贵金属改性的铈基氧化物也可以产生具有较好的炭烟燃烧活性的催化剂。Homsí等^[136]报道了向不同的Ce_xZr_{1-x}O₂ ($0\leq x\leq 1$)载体中添加Rh对炭烟颗粒氧化的影响。催化剂在600℃煅烧后会形成不同反应性的氧化钨物质。催化活性随载体中铈含量的增加而增加,Ru/CeO₂是性能最好的催化剂。Xiong等^[137]通过鼓泡辅助膜还原沉淀法(GBMR/P)精心合成了三维有序介大孔Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂负载的PdAu@CeO₂/3DOMM-Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂催化剂,如图12所示。研究表明Pd-Au-CeO₂三元组分的协同作用可以提高活性氧的密度,进而提高催化炭烟燃烧,其TOF值在290℃时为2.51/h是3DOMM-Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂氧化物的5倍以上, T_{10} , T_{50} , T_{90} 分别为276℃、363℃、404℃。Lee等^[138]研究了不同贵金属改性(M=Ag, Au, Pd, Pt和Rh)CeO₂催化剂对炭烟燃烧活性的影响,结果发现M/CeO₂催化剂的炭烟燃烧活性优于CeO₂,且活性顺序依次为

图11 (a) 通过典型的静电纺丝和沉积工艺制备Ag/Ce-Zr纤维网的流程。负载4.5 wt.% Ag后, Ag/Ce_{0.67}Zr_{0.33}网的(b) HR-TEM和(c~f) EDS图像^[134] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Overall procedure to prepare Ag/Ce-Zr fibrous webs via typical electrospinning and deposition processes. (b) HR-TEM and (c~f) EDS mapping images of Ag/Ce_{0.67}Zr_{0.33} webs after 4.5 wt.% Ag loading ^[134] (color online).

图 12 DOMM-CZ (a, b), PdAu/3DOMM-CZ (c)和PdAu@CeO₂/3DOMM-CZ (d-f)催化剂的TEM, HRTEM和HAADF-STEM图像. (f)图像显示了PdAu@CeO₂核-壳及其HAADF-STEM-EDX元素分析, Ce(红色), Pd(黄色)和Au(绿色)^[137] (网络版彩图)

Figure 12 TEM, HRTEM and HAADF-STEM images of 3DOMM-CZ (a-b), PdAu/3DOMM-CZ (c) and PdAu@CeO₂/3DOMM-CZ (d-f) catalysts. The (f) image shows a HR-STEM image of one PdAu@CeO₂ core-shell NP and its HAADF-STEM-EDX element-mapping analysis of Ce (red), Pd (yellow) and Au (green) [137] (color online).

Rh/CeO₂>Ag/CeO₂>Pt/CeO₂>Au/CeO₂>Pd/CeO₂>CeO₂. Rh/CeO₂催化剂优异的炭烟燃烧性能可归因于其具有较多的氧空位, 较强的氧吸附和电子转移能力.

贵金属改性的铈基氧化物催化剂具有催化活性高、抗氧化强、选择性好等优点, 贵金属改性的铈基氧化物催化剂在柴油机炭烟颗粒燃烧中扮演着重要的角色. 但贵金属易受柴油机尾气中的硫(S)、铅(Pb)、磷(P)等元素的影响而中毒失活, 同时贵金属的引入也使其催化剂的成本增加. 因此如何提高贵金属改性铈基氧化物催化剂的抗中毒能力, 最大程度地提高贵金属利用效率, 尽可能节约成本, 是贵金属改性的铈基氧化物催化剂的研究热点.

2.2.4 碱(碱土)金属改性的铈基氧化物催化剂

催化剂的熔点与其对炭烟催化燃烧的性能之间存在良好的对应关联. 催化剂的熔点低, 表面原子的移动性强; 催化剂与炭烟接触的能力就强, 从而降低炭烟燃烧的温度. 碱(碱土)金属元素具有低的熔点、沸点, 强的还原性强等特点, 这使其具有良好的催化炭烟燃烧性能. 将碱(碱土)金属引入铈基氧化物中, 一方面保持了铈基氧化物的还原性能, 提高催化剂/炭烟与碱金属接触; 另一方面碱(碱土)金属对NO_x具有良好储存能

力, 有利于氮氧化物充分利用以提高炭烟的燃烧能力.

由于碱金属具有较好的流动性, 引入碱金属可以增加催化剂与炭烟的有效接触面积, 因而有利于炭烟的催化燃烧. 在各种碱金属中K和Cs被认为是改性铈基氧化物炭烟燃烧催化剂最有效的碱金属添加剂. 在早期研究, 根据碱金属离子的电负性, 炭烟燃烧活性顺序为Cs>K^[139,140]. 因此, Cs改性铈基氧化物催化剂引起研究者的青睐. Li等^[141]研究发现Cs-负载型氧化物(Cs/MgO、Cs/CeO₂和Cs/ZrO₂)的催化炭烟燃烧活性均优于K-负载型氧化物, 炭烟在Cs表面的化学吸附比在K表面通过炭烟边缘的含氧基团的化学吸附更容易激活, 导致更多的电子由Cs向炭烟供能. Sui等^[142]采用溶胶凝胶法制备了不同Cs掺杂量的Cs-Ce-Zr催化剂, 并对其组成以及接触条件对炭烟催化活性的影响进行了研究. 实验证明: 紧密接触条件下该催化剂的催化活性优于松散接触条件下的催化活性. 催化活性主要取决于Cs的相对含量, 在紧密接触条件下, 具有51.80% Cs含量的催化剂的炭烟的T_i为294℃, 与松散接触条件相比, 降低了约50℃. Wang等^[143]将Cs掺杂到3% Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂中开发了具有优异性能的10% Cs/3% Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂炭烟催化燃烧催化剂. 研究表明, 在H₂O/O₂/N₂气氛和疏松接触条件下, 掺杂Cs使催化剂的T₅₀

降低了163℃。Cs的加入, 表面活性氧的解吸量增加了10倍以上, 同时催化剂与炭烟颗粒的接触度(DC)显著提高(图13a, b)。此外Cs的引入还导致了更多的氧缺陷的形成(图13c, d), 有利于表面化学反应氧的活化, 进而提高催化剂的催化性能。

虽然Cs在改性铈基氧化物催化剂中表现出优异的性能, 但是在实际的应用中, 铯元素的价格要远远高于钾元素, 所以综合考虑, 钾元素要比铯元素更具有应用前景。Salinas等^[144]报道了一系列负载K的K/CeO₂-Al₂O₃催化剂在炭烟燃烧中的催化活性。证实了在炭烟燃烧中使用K活性相作为催化剂的重要性。不同的钾前驱体的应用对K/CeO₂的催化活性有显著影响。Neyertz等^[145]研究了堇青石负载的K/CeO₂催化剂进行柴油机炭烟燃烧反应。结果表明催化剂活性取决于所用的钾前体, 以KNO₃>K₂CO₃>KOH的顺序降低。钾的不同前体引起的结构效应决定了材料的活性。Shan等^[146]评价了负载KNO₃/K₂CO₃的CeO₂催化剂对炭烟燃烧的催化活性和稳定性。当K以K₂CO₃形式存在时(由于K₂CO₃的具有较高熔点、碱度以及在炭烟燃烧过程中生成的CeO₂不可逆地吸附)催化剂的活性和稳定性低于KNO₃/CeO₂。

图13 (a) 制备催化剂的O₂解吸量和(b) T₅₀与T₉₀的接触效率, 炭烟燃烧过程示意图: (c) 3% Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂; (d) 10% Cs/3% Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂ ^[143] (网络版彩图)

Figure 13 (a) O₂ desorption amounts and (b) the contact efficiency of T₅₀ and T₉₀ of the as-prepared catalysts. Schematic illustration of soot combustion process: (c) 3% Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂; (d) 10% Cs/3% Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂ ^[143] (color online).

在过渡金属及贵金属改性的铈基氧化物中引入碱金属可以得到高效的炭烟燃烧三元/多元催化剂。Huang等^[147]采用溶胶-凝胶法合成了掺杂K的K_z-Ce_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (z=0.1、0.2、0.3)催化剂。考察了不同掺钾量对催化剂的结构和催化性能的影响。研究表明:在一系列掺钾催化剂中, K_{0.2}-Ce_{0.5}Mn_{0.5}O₂表现出最好的炭烟催化活性, T_i和T_m分别为278和323℃。K的掺杂改变了锰和铈之间的结构平衡, 导致氧空位数量的变化, 增加催化剂表面氧物种的迁移, 促进了炭烟的催化燃烧。Alinezhadchamazketi等^[148]采用凝胶燃烧法合成了一系列M-Ce-Zr (M=Mn、Cu、Fe、K、Ba、Sr)和K_x-Mn-Ce-Zr(x=0、5、10、20 wt.%)混合金属氧化物, 并对其炭烟燃烧的催化活性进行了研究。结果表明, K-Ce-Zr在松散接触条件下对炭烟燃烧具有最高的催化活性, 其原因是炭烟与催化剂的接触增强。在紧密接触条件下, Mn-Ce-Zr纳米复合材料具有较高的炭烟燃烧活性, 与非催化炭烟燃烧相比, 炭烟TPO峰值温度降低了约280℃。此外, 在Mn-Ce-Zr中加入高达10 wt.%的氧化钾可提高其催化活性, 并在松散接触条件下进一步降低炭烟TPO峰值温度约40℃。Cooper等^[149]采用湿法浸渍、初湿法和化学蒸汽浸渍等方法制备了K改性的AgK/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃催化剂, 研究了制备方法对催化剂活性的影响。研究发现在80℃下, 上述三种方法制备的催化剂能够在低温下利用原位形成的N₂O氧化炭烟。制备方法的不同影响了催化剂产生和使用N₂O作为炭烟燃烧剂的能力。将K引入到Ag/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃中可以极大地改善炭烟的燃烧活性, 特别是对于通过湿法浸渍制备的催化剂。

对于碱土金属而言, 尽管CaO、MgO和CaO-MgO等其它物种也被证明对NO_x辅助炭烟燃烧是有效的, 但到目前为止, 只有Ba改性的铈基氧化物催化剂被大量研究过用于炭烟的燃烧。Ba被广泛认为是硝酸盐的储存材料。在NO_x辅助的炭烟燃烧反应中, NO₂的产生主要在<350℃的温度范围内, 但发生炭烟燃烧的最佳释放温度约为350~450℃。这种温度的不匹配导致NO₂不能充分利用能够通过将钡引入铈基氧化物来克服。Wu等^[150]研究了Ba改性的MnO_x-CeO₂氧化物催化剂在NO_x存在条件下的炭烟燃烧性能。研究发现Ba的添加不能防止MnO_x-CeO₂固溶体的相分离, 但能有效地抑制了固溶体微晶的烧结, 确保了老化的Ba/Mn-Ce催化剂具有很高的NO氧化活性, 促进炭烟燃烧。Lin等^[151]

将硝酸钡浸渍在溶胶-凝胶法制备的 $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ 混合氧化物上制备了Ba-Cu-Ce催化剂,并在松散接触条件下,1000 ppm NO/10% O_2/N_2 气氛中评估了炭烟燃烧催化剂的活性. 研究表明Ba的引入显著提高催化剂在NO+ O_2 存在下的炭烟燃烧活性,特别是在低NO含量气氛下. Ba的最佳负载量为Cu+Ce的6~10 mol.%,所制得的催化剂 T_i (376 $^\circ\text{C}$)低于CuCe (417 $^\circ\text{C}$). Guan等^[152]研究了向 $\text{FeCeO}_{2-\delta}$ 中引入Ba对炭烟燃烧的促进作用. 结果发现Ba(10%)FeCe在NO的存在下表现出最佳的催化性能,并具有最低的炭烟着火温度282 $^\circ\text{C}$,如图14a所示. $\text{FeCeO}_{2-\delta}$ 中Ba的负载显著提高了 NO_x 的吸附和解吸能力,如图14b所示. NO_x 吸附在催化剂表面形成亚硝酸盐和硝酸盐,而BaFeCe $\text{O}_{2-\delta}$ 上相应的硝酸盐在高温下稳定,这对炭烟的燃烧起到至关重要的作用.

碱金属的引入能够增强催化剂与炭烟颗粒接触,

图 14 在由10% O_2 、1000 ppm NO和 N_2 平衡气体组成的混合气体中进行NO-TPO测试期间, NO_2 (a)和 NO_x (b)的逸出^[152] (网络版彩图)

Figure 14 Evolutions of NO_2 (a) and NO_x (b) during the NO-TPO tests in the gas mixture consisting of 10% O_2 , 1000 ppm NO, and N_2 balanced gas ^[152] (color online).

碱土金属的引入能够提高 NO_x 的利用效率,从而提高炭烟颗粒催化燃烧活性. 然而,由于碱(碱土)金属表面原子的移动性强,它们表现出较弱的热稳定性. 因此,如何提高碱(碱土)金属改性的铈基氧化物催化剂的热稳定性是目前以及未来的研究重点.

当前,大量不同金属改性的铈基氧化物催化剂已被用于柴油机尾气中炭烟颗粒的去除,各种铈基氧化物催化剂对炭烟燃烧的催化性能总结在表2中.

3 铈基氧化物催化燃烧炭烟机理的研究

不同铈基氧化物催化剂对炭烟的催化燃烧性能存在显著差异,而导致这些差异的产生主要是由于催化剂的结构性质和催化机理不同. 铈基氧化物催化剂的结构特性(比表面积、尺寸、组成和形貌)可能会改变炭烟与催化剂之间的接触,从而影响催化剂上活性中心的利用程度. 此外,每个催化剂活性中心对炭烟的催化燃烧通常具有不同的催化机理. 通过对催化机理的详细研究,可以更好地了解铈基氧化物催化剂在炭烟燃烧反应中发挥的作用,为制备与设计更高效催化剂提供一定的理论指导.

3.1 单一氧化铈催化炭烟燃烧机理

如上所述,单一氧化铈催化剂由于其能够在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 状态之间切换,具有较高的氧存储性能,因此对炭烟燃烧具有显著的活性. 当尾气中含氧量小时,氧化铈由 Ce_2O_3 向 CeO_2 转变,发生氧化反应: $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$,将尾气中的 O_2 存储起来;当尾气中 O_2 不足时,由 CeO_2 向 Ce_2O_3 转变,发生还原反应: $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$, O_2 又可以放出来,从而提高了催化剂的催化性能^[185]. 在柴油机尾气中,几种含氧的气体分子(NO 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 和 H_2O)都可能会与炭烟颗粒反应. 其中, SO_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 和 NO 对炭烟反应性低,无法在柴油机尾气的排放温度(150~450 $^\circ\text{C}$)下直接与炭烟反应. 因此,在某些条件下, O_2 被认为是唯一能够氧化柴油机炭烟颗粒的反应性气体. 此外, NO 可以被催化氧化为 NO_2 ,它比 NO 和 O_2 更具反应性. 因此,在实际的DPF过滤器中,柴油机炭烟颗粒的燃烧主要被 NO_2 和/或 O_2 氧化. 而在不同的反应气氛中,单一铈基氧化物催化剂的反应机理各不相同.

Bueno-López等^[186]认为,单一氧化铈催化燃烧

表 2 不同金属改性铈基氧化物催化剂消除炭烟颗粒的催化性能

Table 2 Reviews on catalytic performances of cerium-based oxide catalysts modified by different metals for removal of soot particles

催化剂	炭烟/催化剂重量比	炭烟与催化剂的接触方式	反应物进料	升温速率 (°C/min)	T_{10}/T_1 (°C)	T_{50}/T_m (°C)	T_{90} (°C)	相关文献
Ce-Zn-La	1/9	松散	流量75 mL/min, 20% O ₂ +N ₂ 平衡气	10	295	389	—	[77]
Ce _{0.5} Pr _{0.5} O _{2-δ}	1/4	松散	流量500 mL/min, 5% O ₂ +500 ppm NO +N ₂ 平衡气	10	—	477	—	[78]
CePrO _x	1/4	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +600 ppm NO+Ar平衡气	15	—	378	422	[80]
1% NDC	1/10	紧密	流量50 mL/min, 空气	10	—	427	—	[82]
CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	1/4	紧密	流量50 mL/min, 空气	10	—	417	—	[83]
MnO _x -CeO ₂ -Y ₂ O ₃	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +800 ppm NO _x +N ₂ 平衡气	10	—	434	—	[85]
Ce _{0.8} La _{0.12} Y _{0.08} O _{2-δ}	1/4	紧密	流量100 mL/min, 空气	10	—	459	—	[87]
立方体状Ce _{0.8} Zr _{0.1} Pr _{0.1} O ₂	1/9	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	382	419	453	[88]
Ce _{0.5} Pr _{0.5} O _{2-δ}	1/9	松散	流量100 mL/min, 50% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	441	527	608	[153]
Ce _{0.5} Pr _{0.5} O _{2-δ}	1/9	紧密	流量100 mL/min, 50% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	360	408	441	[153]
Ce _{0.3} (Zr+Y) _{0.7} O _{2-δ}	1/9	松散	空气	—	347	393	433	[154]
Ce _{0.8} Eu _{0.1} La _{0.1} O _{2-δ}	1/4	紧密	流量100 mL/min, 空气	10	—	446	—	[155]
Ce _{0.8} Zr _{0.1} Pr _{0.1} O ₂	1/9	紧密	流量100 mL/min, 50% 空气+50% N ₂	5	388	444	503	[156]
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O ₂	1/4	紧密	流量100 mL/min, 空气	10	—	468	—	[157]
Mn _x Ce _{1-x-0.1} Nd _{0.1} O ₂	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+He平衡气	5	274	307	—	[158]
3DOM Co ₃ O ₄ -CeO ₂	1/10	松散	流量80 mL/min, 5% O ₂ +0.25% NO+N ₂ 平衡气	2	—	406	—	[95]
0.6Co/Ce-NS	1/5	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ +600 ppm NO+N ₂ 平衡气	2	319	380	—	[96]
MnO _x -CeO ₂	1/9	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ +Ar 平衡气	—	254.5	299.0	359.4	[101]
花状20% Mn ₃ O ₄ /CeO ₂	1/9	松散	流量100 mL/min, 空气:Ar=1:1	5	322	382	478	[107]
3DOM-Ce _{0.8} Mn _{0.1} Zr _{0.1} O ₂	1/10	松散	流量100 mL/min, 1000 ppm NH ₃ +1000 ppm NO+3% O ₂ +N ₂ 平衡气	3	—	402	—	[109]
花状Cu _x Mn _y Ce _z	1/10	松散	500 ppm NO和10% O ₂	10	—	347	—	[111]
Cu _{0.2} Ce _{0.8} O ₂ -NF	1/10	松散	流量50 mL/min, 5% O ₂ + 0.1% NO+N ₂ 平衡气	2	—	360	—	[112]
立方体状CuO _x /CeO ₂	1/4	松散	流量100 mL/min, 空气	10	342	471	—	[113]
棒状CuO/CeO ₂	1/4	松散	流量100 mL/min, 空气	10	—	419	—	[114]
Ce _{0.95} Cr _{0.05} O _{2-δ}	1/4	紧密	流量100 mL/min, 空气	10	—	425	—	[118]
(Ni-Ce)-3DOM	1/4	松散	流量50 mL/min, 5% O ₂ + 500 ppm NO+N ₂ 平衡气	10	—	530	—	[120]
CeO ₂ -ZrO ₂ (C-T)	1/9	紧密	流量100 mL/min, 10% O ₂ +7% H ₂ O+N ₂ 平衡气	5	325	366	406	[121]
CoCeO ₂ -NRS	1/10	紧密	流量50 mL/min, 13% O ₂ +1000 ppm NO +He平衡气	5	—	321	—	[159]
空心纤维状Co ₃ O ₄ -CeO ₂	1/20	松散	流量20 mL/min, 18% O ₂ +0.1% NO+He平衡气	5	—	380	—	[160]
3DOM Co _x Ce _{1-x} O _{2-δ}	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ + N ₂ 平衡气	5	367	452	—	[161]
Ag/Co ₃ O ₄ @CeO ₂	1/10	紧密	流量500 mL/min, 1% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	—	277	—	[162]
Mn/CZ	1/10	紧密	流量600 mL/min, 10% O ₂ +600 ppm NO+N ₂ 平衡气	10	281	360	—	[163]
3DOM Ce _{0.7} Fe _{0.2} Ti _{0.1} O ₂	1/10	松散	流量100 mL/min, 3% O ₂ +1000 ppm NH ₃ +1000 ppm NO +N ₂ 平衡气	3	—	385	—	[164]
Ce _{0.92} Zr _{0.08} O ₂	1/10	紧密	流量50 mL/min, 10% O ₂ + N ₂ 平衡气	2	—	355	—	[165]
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	1/10	松散	流量50 mL/min, 5% O ₂ +1000 ppm NO +He平衡气	2	385	469	—	[166]
Co/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	1/10	紧密	流量50 mL/min, 10% O ₂ + N ₂ 平衡气	10	344	431	—	[167]

(续表2)

催化剂	炭烟/催化剂重量比	炭烟与催化剂的接触方式	反应物进料	升温速率 (°C/min)	T_{10}/T_i (°C)	T_{50}/T_m (°C)	T_{90} (°C)	相关文献
多孔纳米片状CoCe	1/10	紧密	流量50 mL/min, 5% O ₂ + N ₂ 平衡气	2	—	311	352	[168]
梯形CeO ₂ @MnO ₂	1/9	松散	流量100 mL/min, 5% O ₂ + N ₂ 平衡气	2	—	403	—	[169]
CeO ₂ -ZrO ₂ -MnO _x	1/10	紧密	流量50 mL/min, 0.5% O ₂ + N ₂ 平衡气	10	—	340	396	[170]
Ce _{0.95} Mn _{0.025} Cu _{0.025}	1/9	紧密	流量100 mL/min, 50% 空气+50% N ₂	5	441	516	552	[171]
棒状MnO _x -CeO ₂	1/9	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ + N ₂ 平衡气	3	314	346	383	[102]
CuO-CeO ₂	1/20	紧密	10% O ₂ +500 ppm NO+ N ₂ 平衡气	10	—	383	—	[172]
Pt/CeO ₂ -NC	1/9	松散	流量100 mL/min, 10% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	500	571	619	[123]
3 wt.% Pt/Mn _{0.5} Ce _{0.5} O _{2-δ}	1/10	松散	流量50 mL/min, 10% O ₂ +0.2% NO+Ar平衡气	2	290	342	373	[125]
3DOM Pt _{1.0} @CeO _{2-x} /ZrO ₂ -1	1/10	松散	流量50 mL/min, 10% O ₂ +0.2% NO+Ar平衡气	2	275	328	365	[126]
Au/CeO ₂ /3DOM Al ₂ O ₃	1/10	松散	流量50 mL/min, 10% O ₂ +0.2% NO+Ar平衡气	2	273	364	412	[127]
Au/CeO ₂ -R	1/10	松散	流量50 mL/min, 10% O ₂ +0.2% NO+Ar平衡气	2	259	350	398	[128]
3DOM Au ₂ Pt ₂ /Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	1/10	松散	流量50 mL/min, 10% O ₂ +0.2% NO+Ar平衡气	2	236	345	397	[131]
Ag/CeO ₂ -C	1/9	紧密	流量200 mL/min, 8% O ₂ +Ar平衡气	5	—	334	—	[132]
纤维状Ag/CeO ₂	—	紧密	流量100 mL/min, 空气	10	292	429	495	[133]
Ag/Ce _{0.67} Zr _{0.33} O ₂	1/19	松散	流量100 mL/min, 空气	10	451	481	511	[134]
PdAu@CeO ₂ /CZ	1/10	松散	流量50 mL/min, 5% O ₂ +0.2% H ₂ O+Ar平衡气	2	276	363	404	[137]
Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	10	—	430	—	[173]
OMMM Pt-KMnO _x /Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	1/10	松散	流量50 mL/min, 10% O ₂ + 2000 ppm NO+Ar平衡气	2	273	330	385	[126]
AgCe	1/9	松散	流量50 mL/min, 空气	10	386.5	431	472.5	[174]
立方体状Ag/CeO ₂	1/4	紧密	流量500 mL/min, 1% O ₂ +N ₂ 平衡气	5	—	376	—	[175]
Ag/CeO ₂ -ZrO ₂	1/19	松散	流量50 mL/min, 4.8% O ₂ +5% H ₂ O+N ₂ 平衡气	2	254	286	317	[176]
Ag/CeO _x /FeO _y /堇青石	1/9	松散	流量75 mL/min, 空气	10	235	334	—	[177]
5Ag ₁ -Cu _{0.1} /SBA-15	1/10	松散	流量50 mL/min, 5% O ₂ +Ar平衡气	10	225	285	—	[178]
Ru/ZnO:CeO ₂	1/9	松散	流量75 mL/min, 20% O ₂ + N ₂ 平衡气	—	243	360	—	[179]
10% Cs/3% Co/Ce _{0.5} Sn _{0.5} O ₂	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +5% H ₂ O+ N ₂ 平衡气	10	—	393	—	[143]
K/3% CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1/4	紧密	流量180 mL/min, 12% O ₂ +Ar平衡气	10	—	480	—	[144]
K _{0.2} -Ce _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	1/4	紧密	流量100 mL/min, 12% O ₂ +N ₂ 平衡气	15	278	323	—	[147]
Ba/Mn-Ce	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	10	—	405	—	[150]
Ba-Cu-Ce	1/10	松散	流量1000 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	20	376	400	—	[151]
Ba(10%)FeCe	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	5	282	429	506	[152]
K/CeO ₂ -ZrO ₂	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	2	—	428	—	[180]
K/CuO _x -CeO ₂	1/10	松散	流量500 mL/min, 10% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	2	—	338	—	[181]
K/La _{0.8} Ce _{0.2} CoO ₃	1/9	紧密	流量50 mL/min, 20% O ₂ +N ₂ 平衡气	10	—	380	—	[182]
K-Mn/La _{0.8} Ce _{0.2} FeO ₃	1/9	松散	流量50 mL/min, 5% O ₂ +1000 ppm NO+N ₂ 平衡气	2	349	409	462	[183]
K/Ce _{0.65} Zr _{0.35} O ₂ /堇青石	—	松散	流量20 mL/min, 18% O ₂ +0.1% NO+He平衡气	5	—	435	—	[184]

炭烟颗粒的反应机理主要分为两种: (1) 活性氧辅助机理, 该机理具有两个关键步骤, 即活性氧的产生和活性

氧从催化剂到炭烟颗粒的转移, 催化剂与气相O₂之间存在直接的氧交换; (2) NO₂辅助机理, 利用了较高的

温度会导致NO氧化为NO₂, 并吸附在催化剂表面形成表面吸附物种, 随后迁移到催化剂与炭烟的固-固界面处进行炭烟的燃烧. 通常, 由于活性氧的稳定性低于NO₂, 因此活性氧辅助机理在接触良好的炭烟催化剂体系中可能会很好地发挥作用. 同时, 他们还利用同位素¹⁸O₂进行产物瞬时分析(TAP)研究, 观察到炭烟的燃烧是通过Mars-van-Krevelen机制发生的, 即在炭烟燃烧反应过程中, 气态O₂不直接与炭烟发生反应. 相反, 氧化铈的前几个表面层中的晶格氧被转移到炭烟上(式1), 并且气态的O₂填充了氧化物上产生的氧空位(式2), 其机理反应过程如下^[187]:

Soler等^[188]研究了CeO₂作为催化剂催化燃烧炭烟颗粒的性能, 并提出了更加具体的活性氧辅助机理, 如图15所示. CeO₂首先在炭烟颗粒和CeO₂表面之间的界面被炭烟还原并释放CO₂(路径1, 2), 然后还原的CeO₂表面与气体氧反应填补氧空位, 生成过氧化物/超氧化物物种(路径3, 4), 这些活性氧物种迁移到炭烟表面并以低得多的能源成本有效地反应形成CO₂(路径5, 6). 最终炭烟和CeO₂表面之间建立了新的接触点, 并且循环再次开始. 这与Gross等^[189]人提出的在二氧化铈上催化柴油机尾气燃烧的机理一致. Guillén-Hurtado等^[190]以松散接触方式制备的氧化铈-炭烟颗粒混合物为材料, 在NO存在的条件下用标记过的¹⁸O₂进行脉冲技术研究了二氧化铈催化氧化炭烟的机理. 研究证明

图15 氧化铈催化剂上炭烟燃烧机理示意图^[188] (网络版彩图)

Figure 15 Schematic diagram of soot combustion mechanism on ceria catalysts ^[188] (color online).

即使在没有¹⁸O₂的情况下, 二氧化铈也会将NO氧化为NO₂. 用二氧化铈的晶格氧氧化NO会使二氧化铈上产生氧空位, 一旦¹⁸O₂被脉冲化, 这些空位就会被气相氧填满. 通过以下反应分别描述了氧化铈氧对NO的氧化(式3)和¹⁸O₂对氧化铈的再氧化(式4):

3.2 不同金属改性的铈基氧化物催化炭烟燃烧机理

近年来, 不同金属改性的铈基氧化物催化剂在炭烟颗粒的催化燃烧中所展示的高活性逐渐引起人们的注意, 为进一步设计和制备更加高活性的铈基氧化物催化剂, 越来越多的研究者对不同金属改性的铈基氧化物催化燃烧炭烟颗粒的催化机理进行了研究. 相比于单一氧化铈催化剂, 不同金属改性的铈基氧化物催化剂对炭烟燃烧机理更加复杂. 一般一种金属可以起到一种或两种以上作用, 因此需要根据其不同组分研究铈基氧化物催化剂上炭烟燃烧的反应机理.

3.2.1 稀土金属改性的铈基氧化物催化炭烟燃烧机理

如前所述, 铈基催化剂对炭烟的燃烧效率高度依赖于其独特的性质, 如氧空位缺陷和储氧能力(OSC)等. 经过稀土金属改性的铈基氧化物催化剂会产生更多的结构缺陷, 这些缺陷会促进更多的气态氧吸附到表面上或促进表面下的晶格氧扩散到表面, 从而增强活性氧的形成. 而改性的稀土金属不同, 其铈基氧化物催化剂产生结构缺陷数量不同, 从而导致催化剂对炭烟催化燃烧的性能以及反应途径均有差异.

Mukherjee等^[191]结合相关的文献报道提出了CeO₂-ZrO₂、CeO₂-La₂O₃、CeO₂-Pr₂O₃、CeO₂-HfO₂、CeO₂-Fe₂O₃等催化燃烧炭烟颗粒的机制. 在所提出的机制中, 催化剂参与氧化还原循环并被反复氧化和还原, 该过程涉及以下步骤:

M_{red}和M_{oxd}-O_{ads}分别代表催化剂的还原态和氧化态. O_{gas}和O_{ads}分别代表气态O₂和表面吸附氧. C_f表示碳表面的活性碳位或游离碳位, SOC表示表面的碳-氧复合体. 根据这一机理, 气态氧解离吸附在金属氧化物催化剂表面(式5), 产生的原子氧自由基攻击活性游离

碳位 C_b , 得到含氧活性中间体(式6). 中间体与 O_{ads} 或气态 O_2 之间的反应产生 CO/CO_2 (式7). Katta等^[192]提出了铈镧(CL)复合氧化物催化燃烧炭烟颗粒的反应机制, 如图16所示. 该机理涉及多个步骤的组合: 首先, 炭烟以紧密接触方式吸附在催化剂的表面; 随后 La^{3+} 诱导的缺陷被气态氧填充从而形成活性氧; 最后活性氧从催化剂表面溢出并与炭烟颗粒作用形成 CO 或 CO_2 .

当反应体系中不存在 NO_x 时, 稀土金属改性的铈基氧化物催化剂的机理与单一铈基氧化物催化机理基本一致. 首先, 活性氧在催化剂表面产生, 然后从催化剂转移到炭烟颗粒上进行催化燃烧炭烟颗粒, 最后催化剂的氧空位与气相 O_2 之间相互作用回到催化剂原始状态. 当反应体系中 NO_x 存在时, 其产生的活性氧会与 NO_x 反应产生 NO_2 , 反应机理转变为 NO_2 辅助催化机理.

3.2.2 过渡金属改性的铈基氧化物催化炭烟燃烧机理

过渡金属在炭烟的催化燃烧中一般以其氧化物形式起作用, 这是基于过渡金属变价特点, 经过过渡金属改性的铈基氧化物催化剂, 可以充分利用其高氧化还原性能实现炭烟的低温氧化. 但由于过渡金属的引入, 铈基氧化物催化机理途径也变得更加复杂. 因此, 研究炭烟在过渡金属改性的铈基氧化物催化剂上燃烧起作用的反应途径, 探讨了炭烟在其催化燃烧作用机理具有重要意义.

近年来, 研究者们基于过渡金属改性的铈基氧化

图 16 铈镧催化剂的炭烟燃烧机理示意图^[192] (网络版彩图)

Figure 16 Schematic diagram of soot combustion mechanism of ceria-lanthana catalysts ^[192] (color online).

物催化剂的研究结果对其机理进行了大量的研究. 炭烟在 Co_3O_4 上的氧化被认为是氧化还原机制. 同时, 吸附的氧在 CeO_2 表面上很可能被活化成活性物质(超氧化物和过氧化物)氧化炭烟. 在许多报道中, 把这一反应机理归属于氧溢出机制^[193]. Xu等^[194]利用一系列实验表征手段研究了 $Co-CeO_2$ 混合氧化物在 NO_x 辅助下催化氧化炭烟的性能并出了反应机理. 该机理在很大程度上取决于储存 NO_x 的能力和 NO 氧化为 NO_2 的催化活性. 如图17所示, 炭烟燃烧的反应路径分为三种: 一是活性氧物种 O_2^- 和 O^- 直接将催化剂表面上的炭烟颗粒催化燃烧; 二是 NO 在活性氧的作用下生成 NO_2 , NO_2 在催化剂表面上吸附, 随后进行迁移与炭烟颗粒作用将炭烟颗粒氧化; 三是气相的 NO 吸附在催化剂表面并与活性氧结合形成亚硝酸盐或硝酸盐的中间物种, 炭烟颗粒在中间物种的作用下进行氧化.

相比于钴氧化物, 锰氧化物中锰离子具有多变价态, 并且各氧化态之间可以相互转变, 有利于提高催化剂的氧化还原能力. 将锰引入铈基氧化物中, 由于 Ce 和 Mn 金属氧化物的协同作用, 表现出了优异的炭烟燃烧活性, 因此锰改性的铈基氧化物催化剂的反应机理常常被研究. Mori等^[99]提出不同接触模式下 MnO_x/CeO_2 的炭烟燃烧机理及其反应发生的途径. 如图18所示, 在紧密接触模式下, MnO_x/CeO_2 相晶格中形成的活性氧主要是直接燃烧. MnO_x 释放的活性氧可通过相邻 CeO_2 相中的氧空位由气态 O_2 依次补偿. 在松散接触模式下, NO 辅助途径占主导, 而 MnO_x/CeO_2 相上潜在的活性氧直接氧化则是次要途径, 这可能是因为活性氧不能从催化剂表面释放.

Lin等^[101]研究了 MnO_x-CeO_2 混合氧化物的炭烟燃烧机理. 该反应机理包括超氧化物, 过氧化物, O^- 空位

图 17 $Co-CeO_2$ 混合氧化物上炭烟燃烧的一般反应途径^[194] (网络版彩图)

Figure 17 A general reaction pathway of soot combustion over $Co-CeO_2$ mixed oxides ^[194] (color online).

图 18 炭烟与MnCeO催化剂紧密和松散接触模式下的燃烧机理示意图^[99] (网络版彩图)

Figure 18 Schematic illustrations of soot combustion mechanism under tight and loose contact mode with MnCeO catalysts ^[99] (color online).

(弗伦克尔型氧空位 (F-O_v)和固有氧空位 (I-O_v))的形成, 溢出过程和再氧化过程。如图19所示, 其催化机理如下所述: (1) 将炭烟引入系统中, 通过溢流程序并随后形成O空位, 从氧化物表面除去氧后, 会生成非化学计量的二氧化铈氧化物, 同时逸出的活性氧参与炭烟燃烧。(2) 然后通过气相或地下氧气迅速填充表面O空位。(3) 交替还原-氧化过程可按照以下方案进行: $\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow [\text{O}_{2(\text{ads})}] \leftrightarrow [\text{O}_{2(\text{ads})}^-] \leftrightarrow [\text{O}_{2(\text{ads})}^{2-}] \leftrightarrow [2\text{O}_{(\text{ads})}^-] \leftrightarrow [\text{O}_{2(\text{lattice})}^-]$ 。

除了Mn, Co改性的铈基氧化物外, 其它过渡金属改性铈基氧化物催化剂的机理也有研究。Zhang等^[98]通过动力学研究探索了Fe掺杂CeO₂混合氧化物对炭烟燃烧的作用, 发现催化反应是通过氧化还原机理进行的。在一个反应循环中, Fe的作用是生成Fe³⁺, Fe³⁺与活性氧结合并与炭烟发生反应, 而还原后的Fe²⁺在Ce的作用下很容易被氧化为Fe³⁺。因此, 活性位点是由Fe-O-Ce组成的。Rico-Pérez等^[195]根据XRD、拉曼光谱和H₂-TPR等多种表征结果提出了CuCePr+CePr催化剂的反应机理。如图20所示, 该反应机理由活性氧机制和NO_x辅助机制共同组成。活性氧机制: 催化剂通过氧交换过程充当氧化还原中心, 将氧气从气相O₂转移到炭烟中, 并在炭烟和催化剂之间的接触/界面区域引发催化剂还原, 形成还原位点, 该位点被气相O₂再氧化。从催化剂转移到炭烟的活性氧可以有效地氧化炭烟颗粒, 使其直接接触。NO_x辅助机制: 首先, CuO有效的吸附NO, 并与Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ}载体产生的氧源在CuO-Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ}界面生成NO₂, 然后进行炭烟燃烧。

图 19 MnO_x-CeO₂混合氧化物的炭烟燃烧机理示意图^[101] (网络版彩图)

Figure 19 Schematic diagram of soot combustion mechanism of MnO_x-CeO₂ mixed oxides ^[101] (color online).

图 20 (a) 活性氧机理, (b) NO₂辅助机理, (c) CuCePr+CePr催化剂上炭烟燃烧反应的整体机理^[195] (网络版彩图)

Figure 20 (a) Active oxygen mechanism, (b) NO₂-assisted mechanisms, (c) overall mechanism of reactions for soot combustion over CuCePr+CePr catalysts ^[195] (color online).

Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ}载体中的所产生的空位由气相O₂填充。

Liu等^[165]利用Raman, XPS和O₂-TPD等多种表征结果提出了简化Ce_{1-x}Zr_xO₂催化剂在O₂氛围下对于炭烟颗粒催化燃烧的机理, 该机理为典型活性氧机制即活性氧来源于催化剂的气态O₂和晶格O²⁻如下所示:

在催化剂表面上, 气态 O_2 接受来自 Ce^{3+} 的电子并与氧空位结合形成活性氧物种(O_2^- 和 O^-), 随后炭烟被从催化剂表面溢出的活性氧氧化(式8、9). 此外, 催化剂的晶格氧扩散到表面与自由碳原子反应, 并伴随 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} (式10). 此外, Atribak等^[196]研究了 $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$ 混合氧化物在 NO_x/O_2 气氛中对炭烟燃烧的催化活性, 并根据相关实验结果提出了反应机理. 如图21所示, NO 在整个 NO_2 形成过程中将氧从 O_2 分子转移到炭烟表面, 并且催化剂的作用是促进 NO 氧化为 NO_2 . NO_2 启动表面氧化后, O_2 也会与炭烟反应. 催化剂上适合于 NO 氧化成 NO_2 的表面位点数量取决于可用的总面积(BET值), 这些表面位点的性质还取决于表面上的金属分布. 同样, Ai等^[167]也研究了 Ce-Zr 固溶体的反应机理. 他们发现催化剂中的晶格氧容易与炭烟反应形成活性物质并生成 CO_2 , 同时在连续供气期间将氧气供应至催化剂, 填充了催化剂中的氧空位, 从而使催化剂再生.

过渡金属改性的铈基氧化物对炭烟的燃烧具有较高的催化活性, 其催化原理主要有两种: 电子转移机理(氧溢出机理)和氧转移机理(氧化还原机理)^[197,198]. 电子转移机理是以氧原子溢出为基础, 催化剂和碳元素p轨道上电子之间的相互作用引起C-C键的减弱, 加快了碳与分子氧之间的反应速率. 而氧转移机理这是通过金属氧化物的氧化还原循环或增加从催化剂到催化剂与碳表面的氧原子传递来实现.

图 21 $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$ 在 NO_x/O_2 下催化炭烟燃烧的流程^[196] (网络版彩图)

Figure 21 Scheme of the $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$ -catalysed soot combustion under NO_x/O_2 [196] (color online).

3.2.3 贵金属改性的铈基氧化物催化炭烟燃烧机理

在对贵金属改性的铈基催化剂的研究中, 人们发现铈基载体除了能够实现贵金属的高度分散, 并发挥自身储放氧能力之外, 在贵金属-铈基载体的界面处还会发生二者的相互作用, 进而显著影响催化剂的性能. 这种相互作用不仅会改变贵金属状态, 而且也会影响铈基载体氧空位的形成, 进而改变催化剂的供氧能力^[199-201]. 铈基催化剂中贵金属-载体相互作用的本质较为复杂, 可将该作用定义为: 由于载体与贵金属之间的电子转移或化学键生成, 而使得贵金属结构及电子状态发生改变, 进而直接影响贵金属或载体的理化性质及催化活性的作用^[202]. 近年来, 运用各种表征技术研究炭烟在贵金属改性的铈基催化剂上燃烧的反应机理, 证实了在炭烟催化燃烧过程中中间反应物质出现. 随着研究的不断深入, 不同贵金属改性的铈基氧化物同的催化剂上的炭烟催化燃烧机理被研究人员提出.

贵金属Pt和Au有利于活性氧的生成, 进而促进 NO 氧化为 NO_2 , 间接促进炭烟的燃烧. 此外, 贵金属与铈基氧化物之间具有协同效应也能够促进 NO_x 转化为 NO_2 . Xiong等^[137]根据实验结果推测了 $\text{PdAu@CeO}_2/3\text{DOMM-CZ}$ 催化剂可能的反应机理. 如图22所示, 有序的分级多孔纳米结构提高了催化剂与反应物之间的接触效率. 3DOMM-CZ 载体不仅促进了反应物在催化剂内部空间的传质, 而且提供了更大的表面积来充分分散活性位点. 其次, 由于 PdAu 合金核与 CeO_2 壳之间的界面面积增加, 核壳纳米结构活性位点和氧化物壳/载体表现出SMSI效应增强, 提高反应过程中氧空位的密度和氧化还原性能. 由氧空位和 PdAu@CeO_2 核壳位点生成的活性氧有利于炭烟颗粒氧化为 CeO_2 和 NO 氧化为 NO_2 , 其中 NO 氧化为 NO_2 是 NO_2 辅助催化机理中炭烟燃烧的决定性步骤. 因此, $\text{PdAu@CeO}_2/3\text{DOMM-CZ}$ 催化剂结合了催化剂与反应物(炭烟、 NO 、 O_2)良好的接触效率和 Pd-Au-CeO_2 三元组分的氧活化协同作用的优点, 对炭烟燃烧具有良好的催化活性和稳定性.

Bueno-López和Andana等^[123,203]认为 Pt/CeO_2 催化剂的炭烟燃烧过程在不存在 NO_x 时遵循以下三个步骤: (1) 氧在相邻的两个Pt位上的解离吸附; (2) 氧从Pt位转移到 CeO_2 表面(氧溢出); (3) 炭烟与从 CeO_2 表面/

图 22 (a) PdAu@CeO₂核壳活性中心的催化机理. (b) PdAu@CeO₂/3DOMM-CZ催化剂在松散接触条件下燃烧炭烟的机理^[137] (网络版彩图)

Figure 22 (a) Catalytic mechanism of PdAu@CeO₂ core-shell active sites. (b) Mechanism illustration of PdAu@CeO₂/3DOMM-CZ catalysts for soot combustion under the loose contact^[137] (color online).

晶格中释放出来的所谓“活性氧物种”之间的接触. 在这一机制中, Pt只参与了体相向CeO₂表面的氧捕获和转移. 而在NO_x存在的情况下, 炭烟的燃烧基本上结合了前三种反应. 该机制中NO在Pt表面上转化为NO₂, 而NO₂氧化性较强, 会直接与炭烟颗粒进行反应, 形成称为“表面氧化碳”(SOC)的不稳定的碳-氧化合物. 最终, 无论是否与氧化剂(NO₂和O₂)反应, SOC都会进一步分解, 生成CO、CO₂和NO.

Wei等^[204]通过不同表征技术研究了3DOM Pt@CeO_{2-δ}-rich/Ce_{1-x}Zr_xO₂炭烟燃烧催化剂的性能, 并提出了该催化对炭烟燃烧的催化机理如图23所示:首先, 3DOM结构可以提高催化剂与炭烟颗粒的接触效率. 其次, 3DOM氧化物上自组装的富含Pt@CeO_{2-δ}的核壳型纳米颗粒(NPs)增加了O₂活化的活性位点(O_v)密度. 最后, Pt@CeO_{2-δ}核壳型NPs表面的活性氧物种可以转移到炭烟粒子表面, 将其氧化为CO₂. 因此, 该催化剂结合了3DOM氧化物与催化剂-炭烟的良好接触和核壳结构的Pt@CeO_{2-δ}纳米粒子的高氧空位密度的优点, 表现出对柴油机炭烟燃烧的优异催化性能.

图 23 用于炭烟燃烧的3DOM-Ce_{1-x}Zr_xO₂-负载Pt@CeO_{2-δ}-核-壳NPs的示意图^[204] (网络版彩图)

Figure 23 The catalytic mechanism of 3DOM-Ce_{1-x}Zr_xO₂-supported Pt@CeO_{2-δ}-rich core-shell NPs for soot combustion^[204] (color online).

Zou等^[135]利用各种技术表征Ag/Co_{0.93}Ce_{0.07}催化剂的性能, 并提出了该催化剂在O₂氛围下对于炭烟催化燃烧的机理:

低温阶段: $\text{AgO}_y + \text{C} \rightarrow \text{Ag} + \text{C}^*[\text{O}]$

高温阶段: $\text{O}_2 + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{\delta+} + \text{O}_2^- / \text{O}^-$

所提出的反应机理和途径可以根据温度的不同概括为两个阶段. 首先, 在低温阶段AgO_y分解并形成Ag单质和碳氧中间体. 接着, 气相氧吸附在Ag的表面形成活性氧物种, 同时活性氧侵蚀炭烟以形成碳氧中间, 并造成氧化. 最后, Ag上的吸附氧(O_{ads})促进了AgO_y再生过程. 而由于AgO_y不能在高温下稳定存在, Ag解离活性氧成为反应的关键, 这些活性氧物质会加速炭烟颗粒燃烧. 因此, 在O₂存在的情况下银表面的氧化银是关键的氧化剂, 并且可以在低温下再生. Liu等^[175]采用水热法和浸渍法成功合成了比较具有不同形貌的Ag/CeO₂催化剂, 并提出了其催化燃烧炭烟颗粒的相关反应机理, 如图24所示. 在单一CeO₂表面, 反应氛围中的气相氧通过CeO₂转变为活性氧的速率较慢, 导致催化剂的活性较低; 而在Ag/CeO₂表面, Ag作为集氧剂促进了O_x⁻的形成, 如果Ag纳米颗粒恰巧与炭烟紧密

图 24 Ag/CeO₂ 催化剂上炭烟燃烧反应机理^[175] (网络版彩图)

Figure 24 Scheme of the soot combustion over the Ag/CeO₂ catalysts^[175] (color online).

接触, 则O_x⁻可以直接催化燃烧炭烟颗粒, 若是炭烟颗粒与Ag纳米颗粒没有紧密接触, 则氧物种通过以下方式: 2O⁻→O²⁻→2O⁻→2O²⁻来形成活性氧, 最终催化燃烧炭烟颗粒. 除了上述介绍的机理外, 还有许多贵金属改性的铈基氧化物催化剂用于炭烟燃烧的机理被研究, 如Pt/Ce_{0.27}Zr_{0.73}O₂^[205]、Pt/Ce_{0.27}Zr_{0.70}La_{0.03}O_x^[205]、Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂^[173]、Pt@CeO_{2-x}/ZrO₂^[126]、Au/CeO₂/3DOM Al₂O₃^[127]、Ag/CeO₂-ZrO₂^[176]等. 在这些机理中, 贵金属与铈基氧化物之间的协同作用进一步得到深入的研究, 为设计和开发高活性的催化剂提供了理论指导.

贵金属改性的铈基氧化物机理主要可以分为两类: (1) 直接催化氧化路径的反应机理. 贵金属-载体之间的强相互作用, 促使铈基氧化物载体中晶格氧的迁移能力增加, 从而导致催化剂表面活性氧物种的数量增加, 大大提高了催化剂的氧化还原性能, 为炭烟颗粒物的深度氧化提供了充足的活性位点. (2) 间接催化氧化路径的反应机理. 贵金属纳米颗粒对分子氧的吸附和活化产生的活性氧物种, 在适当温度下促进NO催化氧化为NO₂, NO₂具有比O₂强的吸附和氧化性能, 从而提高了炭烟颗粒物的燃烧效率. 而在炭烟燃烧反应过程中, 在直接催化氧化路径和间接催化氧化物路径的共同作用下进行.

3.2.4 碱(碱土)金属改性的铈基氧化物催化炭烟燃烧机理

炭烟催化反应涉及氧化还原机制, 在典型的还原/氧化机制中, 催化剂表面的氧通过接触点转移到烟尘中, 催化剂部分还原. 催化剂表面产生的氧缺陷分别通过表面迁移和气相氧的最终再氧化来填充, 或者通

过扩散体氧来填充. 晶格的氧不足通过氧从表面或次表面迁移到催化剂本体来平衡. 碱金属能够加速铈基氧化物表面超氧化物和过氧化物的形成, 引发炭烟的燃烧. 表面氧作为炭烟颗粒在催化剂表面反应过程中的主要氧化剂, 其迁移率对于催化活性的提高是必不可少的. 通过良好的催化剂/炭烟接触, 在碱金属上形成活性氧的高迁移性有利于促进炭烟燃烧. 而Ba、Ca和Mg等碱土金属相对于碱金属的迁移率低, 因此在碱土金属改性的催化剂上很难观察到上述对炭烟燃烧的促进作用^[206].

碱金属化合物由于具有供电子效应, 可以提高氧化铈的催化活性, 增加邻近碳位的局部电子密度和与氧原子结合的亲和力. Gross等^[207]研究了KNO₃负载到CeO₂载体上所制备的催化剂应用于炭烟颗粒的催化燃烧的反应机制, 如图25所示, KNO₃的引入有利于吸附态CO₂形成K₂CO₃, 随后K₂CO₃分解成CO₂和K₂O, K₂O与氮氧化物反应生成KNO₃完成KNO₃在催化循环中的作用, CeO₂和KNO₃相互循环作用有利于提高催化剂的活性. Wang等^[208]通过第一性DFT原理系统地计算了在有/无氧空位(O_{vac})的炭烟/CeO₂ (111)界面上石墨烯型炭烟的分子水平氧化机理, 并研究了碱金属K⁺对炭烟燃烧对CeO₂ (111)的促进作用. 结果表明, K⁺占据阳离子亚晶格会显著降低CeO₂ (111)的形成能, 从而提高CeO₂催化剂的晶格氧(O_{lat})反应活性和O_{vac}浓度. 此外, 吸附的钾离子可以提高分子氧在K/CeO₂ (111)铈界面的吸附. Huang等^[147]分析了以K掺杂的Ce_{0.5}Mn_{0.5}O₂为催化剂对炭烟的催化氧化机理. 对于K掺杂的Ce_{0.5}Mn_{0.5}O₂催化剂, K位点上的活性氧自由基溢出到炭烟表面, 与游离碳位点反应生成具有C=C=O结构的烯酮基团. 同时, K位点通过激活周围的气态氧,

图 25 K/CeO₂ 催化剂上炭烟燃烧的反应机理^[207] (网络版彩图)

Figure 25 Reaction mechanism for the soot combustion on K/CeO₂ catalysts^[207] (color online).

增强晶格氧的迁移率, 使催化剂中活性氧的补充, 直到炭烟被完全催化氧化为 CO_2 . 而通过对气相氧或表面晶格氧的化学吸附离解能补充消耗的K表面的活性氧. Li等^[141]结合密度泛函理论计算结果和炭烟燃烧的原位红外光谱, 证实了 Cs_2O 对 O_2 和炭烟的电子供体比在 K_2O 上容易, 并提出了Cs-负载型氧化物上炭烟燃烧的给电子机制. 如下所示, Cs-负载型氧化物上的炭烟燃烧反应可以分为以下三个阶段:

首先, Cs-O-Cs给予 O_2 电子, 形成活性氧物种(式11). 与此同时, 类似电子给予过程Cs-O-Cs与炭烟通过含氧基团进行, 导致炭烟的激活(式12). 然后, 生成的活性氧与活性炭烟通过和乙烯酮($\text{C}=\text{C}=\text{O}$)反应中间体生成 CO_2 产物, 并回收Cs-O-Cs(式13).

众所周知, 碱金属的作用主要基于以下几个因素: (1)碱金属盐的低熔点和流动性大大增加炭烟与催化剂的接触; (2)碱金属作为强碱性位点, 在催化剂上储存 NO_x 硝酸盐和亚硝酸盐, 并在较高的温度下分解释放 NO_x , 协助炭烟燃烧(在这个过程中氧化还原机理仍然是主要的反应机理). 然而, 尽管含K、Cs催化剂具有很高的活性, 但由于其K、Cs物种的熔点和溶解度较低, 特别是在存在水的情况下, 其稳定性较低. 碱土金属如Ba也具有较高的 NO_x 储存能力, 因此在Ba改性的铈基氧化物催化燃烧机理得到广泛研究. Guan等^[152]利用原位红外表征技术提出了 $\text{BaFeCoO}_{2-\delta}$ 催化剂在NO和 O_2 氛围下对于炭烟催化燃烧的机理:

通过以上分析讨论, 在炭烟-NO- O_2 反应体系中, 炭烟在 $\text{BaFeCoO}_{2-\delta}$ 催化剂上进行的催化燃烧反应存在四种反应路径. 第一, 铈基催化剂表面的活性氧物种 O^- 和 O^{2-} 可以与炭烟颗粒反应并释放CO和 CO_2 (式14、15). 第二, NO可以很容易地转化为 NO_2 (式16), NO_2 对炭烟的燃烧能力远高于 O_2 和NO, 可引发炭烟燃烧(式17、18). 第三, 在较低温度下NO和 NO_2 与活性氧物种反应(式19~21), 生成表面亚硝酸盐和硝酸盐物种直接与炭烟反应, 并转化为 N_2 (式22、23). 在较高温度下NO和 NO_2 与气相氧反应形成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 物种(式24、25), 然后 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的分解产生大量 NO_2 将炭烟燃烧(式26、27). 第四, 气相 O_2 的连续补充的直接贡献不能排除, O_2 可以在高温下引发炭烟燃烧(式28、29). 此外, Lin等^[151]研究了通过Ba改性的 CuO_x - CeO_2 催化剂在NO和 O_2 气氛下催化燃烧炭烟颗粒的反应机制. 炭烟在 BaCuCe 上的催化燃烧反应路线可主要分为三个连续步骤, 如图26a, b所示. 首先, 当温度升高到 250°C 时, NO被氧化. 同时硝酸盐物种优先在 Cu^{x+} 和 Ce^{x+} 活性位上形成, 转移到相邻的 BaCO_3 上, 形成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (BaCO_3 与NO和 O_2 也可直接反应生成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). 当温度升至 350°C 时, 储存的硝酸盐通过释放的 NO_2 与炭烟颗粒反应和/或直接催化分解. 最终, 局部热量引发 O_2 对炭烟颗粒的大量氧化.

在炭烟燃烧反应过程中, 碱金属改性除了起到炭

图 26 (a) 低温下的 NO_x 存储, (b) BaCuCe 催化剂上的 NO_x 辅助炭烟燃烧^[151]

Figure 26 (a) NO_x storage at low temperatures and (b) NO_x -assisted soot combustion on BaCuCe catalyst ^[151].

烟与催化剂的接触促进剂作用外, 还可能通过“碳酸盐辅助”机制加速炭烟的燃烧反应. 而碱土金属(Ba)改性可以实现硝酸盐分解温度和炭烟燃烧温度之间的匹配, 从而有效的提高柴油机炭烟催化氧化.

4 总结与展望

近年来, 柴油机尾气炭烟颗粒已经成为城市雾霾天气的主要原因之一. 统计表明, 柴油机尾气炭烟颗粒排放量超过汽车排放总量的90%. 因此, 降低和消除柴油车尾气炭烟颗粒是柴油车尾气催化净化的重要控制步骤, 开展消除炭烟颗粒的研究具有深远的意义. 中国是稀土资源大国, 其中Ce的储量最为丰富. 大量研究表明, 铈基催化剂对炭烟的燃烧有很高的催化活性, 是一类具有应用潜力的催化剂且在汽油车尾气处理方面已经广泛的应用. 如果将铈基氧化物催化剂广泛应用于柴油机尾气炭烟颗粒的催化消除, 将极大地开拓稀土氧化铈的应用市场. 本文详细介绍了氧化铈催化剂及金属改性的铈基氧化物催化剂对炭烟颗粒的催化性能以及反应机理. 不同的铈基氧化物催化剂具有其自身独特的物化性质和优缺点. 如: 单一氧化铈催化剂活性较好, 但热稳定性差; 稀土改性铈基氧化物催化剂稳定性好, 但对NO_x氧化能力有限; 过渡金属改性铈基氧化物催化剂活性较好, 但稳定性及抗水耐硫性有待提高; 贵金属改性铈基氧化物催化剂活性高且选择性好, 但成本昂贵且易中毒; 碱(碱土)改性的铈基氧化物催化剂活性大幅度提升, 但稳定性不理想. 因此, 铈基氧化物催化剂在催化炭烟燃烧的研究中虽然已经取得了一定的进展, 但是还有许多问题仍需解决.

(1) 铈基催化剂设计与制备问题. 目前, 多种形貌以及不同金属改性的铈基氧化物材料已经成功制备出来且在炭烟颗粒的催化燃烧中展示出较好的催化活性, 但大部分的制备方法并不能够直接转化为工业化应用. 为实现铈基催化剂的规模化应用, 亟需开发过程简

单, 耗时短, 且性能保持优良的制备方法. 同时, 基于炭烟颗粒催化燃烧是一类气(O₂)-固(炭烟颗粒)-固(催化剂)三相复杂的深度氧化反应, 铈基氧化物催化剂的设计和制备还应考虑如何提高催化剂与炭烟颗粒间的接触效率以及低温活化氧的能力这两个关键的因素.

(2) 低温冷启动问题. 低温冷启动作为柴油车常用的工况之一, 需要铈基氧化物催化剂的在低温下具有较高的去除炭烟颗粒的能力, 但报道的催化剂的低温活性还有待进一步提高. 目前, 贵金属担载型催化剂具有较高的低温活性, 如何开发非贵金属的铈基氧化物催化剂, 从铈基催化剂形貌、表面积及氧化还原性等物化参数方面进行优化, 从而提高铈基氧化物催化剂低温冷启动活性.

(3) 反应机理问题. 柴油机尾气中涉及到的化学反应相当复杂有炭烟、VOCs、CO、SO₂的氧化反应和NO的还原反应等, 特别是, 由于炭烟为深黑色, 缺乏有效表征手段对炭烟的催化反应机理进行原位、动态表征研究. 目前, 有关铈基催化剂催化燃烧炭烟颗粒的反应机理虽然取得部分成果, 如金属对增加氧空位、形成活性中心的作用等方面达成共识, 但金属种类繁多、性质各异且存在形式多样, 导致其催化燃烧炭烟的内在本质认识仍然不够深入. 因此, 下一步开发多种原位光谱联用技术, 实现炭烟颗粒催化燃烧过程中原位、动态分析并结合理论计算手段将成为铈基氧化物催化剂催化炭烟燃烧反应机理的研究重点.

铈元素作为稀土家族中丰度最高的元素, 其在机动车尾气催化净化领域的广泛研究展示了诱人前景. 随着研究手段的不断提高和深入以及新技术和新方法的研发, 设计结构合理、性能优异的铈基氧化物催化剂, 开发新的柴油车尾气催化净化技术, 加快铈基氧化物催化剂在实际中的应用, 实现该领域的飞跃式发展, 对提高和改善人们的生活质量并促进我国经济和科技的发展具有重要的意义.

参考文献

- 1 Yu X, Wang L, Zhao Z, Fan X, Chen M, Wei Y, Liu J. *ChemistrySelect*, 2017, 2: 10176–10185
- 2 Tan J, Wei Y, Sun Y, Liu J, Zhao Z, Song W, Li J, Zhang X. *J Industrial Eng Chem*, 2018, 63: 84–94
- 3 Niessner R. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12366–12379
- 4 Chen Y, Shen G, Lang Y, Chen R, Jia L, Yue J, Shen M, Du C, Shan B. *J Catal*, 2020, 384: 96–105

- 5 Feng X, Liu R, Xu X, Tong Y, Zhang S, He J, Xu J, Fang X, Wang X. *Chin J Catal*, 2021, 42: 396–408
- 6 Wang M, Zhang Y, Yu Y, Shan W, He H. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 240–248
- 7 Wei Y, Zhang P, Xiong J, Yu Q, Wu Q, Zhao Z, Liu J. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 6947–6956
- 8 Li M, Bao F, Zhang Y, Sheng H, Chen C, Zhao J. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 12311–12319
- 9 Legutko P, Jakubek T, Kaspera W, Stelmachowski P, Sojka Z, Kotarba A. *Top Catal*, 2017, 60: 162–170
- 10 Dhinesh B, Niruban Bharathi R, Isaac JoshuaRamesh Lalvani J, Parthasarathy M, Annamalai K. *J Energy Institute*, 2017, 90: 634–645
- 11 Dhinesh B, Isaac JoshuaRamesh Lalvani J, Parthasarathy M, Annamalai K. *Energy Convers Manage*, 2016, 117: 466–474
- 12 Zhang ZH, Balasubramanian R. *Appl Energy*, 2014, 119: 530–536
- 13 Agarwal AK, Dhar A, Gupta JG, Kim WI, Lee CS, Park S. *Appl Energy*, 2014, 130: 212–221
- 14 Foo KK, Sun Z, Medwell PR, Alwahabi ZT, Nathan GJ, Dally BB. *Combust Flame*, 2018, 194: 376–386
- 15 Zhao M, Deng J, Liu J, Li Y, Liu J, Duan Z, Xiong J, Zhao Z, Wei Y, Song W, Sun Y. *ACS Catal*, 2019, 9: 7548–7567
- 16 Cao C, Xing L, Yang Y, Tian Y, Ding T, Zhang J, Hu T, Zheng L, Li X. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 218: 32–45
- 17 Wu Q, Xiong J, Zhang Y, Mei X, Wei Y, Zhao Z, Liu J, Li J. *ACS Catal*, 2019, 9: 3700–3715
- 18 Yang Y, Zhao D, Gao Z, Tian Y, Ding T, Zhang J, Jiang Z, Li X. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 286: 119932
- 19 Mohankumar S, Senthilkumar P. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 80: 1227–1238
- 20 Wei Y, Zhao Z, Liu J, Xu C, Jiang G, Duan A. *Small*, 2013, 9: 3957–3963
- 21 Mukherjee D, Reddy BM. *Catal Today*, 2018, 309: 227–235
- 22 Liu T, Li Q, Xin Y, Zhang Z, Tang X, Zheng L, Gao PX. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 232: 108–116
- 23 Neeft JPA, Makkee M, Moulijn JA. *Chem Eng J Biochem Eng J*, 1996, 64: 295–302
- 24 Yao X, Xiong Y, Zou W, Zhang L, Wu S, Dong X, Gao F, Deng Y, Tang C, Chen Z, Dong L, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 144: 152–165
- 25 Boningari T, Somogyvari A, Smirniotis PG. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 5483–5494
- 26 Gao G, Shi JW, Liu C, Gao C, Fan Z, Niu C. *Appl Surf Sci*, 2017, 411: 338–346
- 27 Zhang G, Han W, Zhao H, Zong L, Tang Z. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 226: 117–126
- 28 Li G, Wang B, Resasco DE. *ACS Catal*, 2020, 10: 5373–5382
- 29 Kerkar RD, Salker AV. *Mater Chem Phys*, 2020, 253: 123326
- 30 He X, Looker BG, Dinh KT, Stubbs AW, Chen T, Meyer RJ, Serna P, Román-Leshkov Y, Lancaster KM, Dincă M. *ACS Catal*, 2020, 10: 7820–7825
- 31 Li P, Fang L, Hou N, Li J, Yao X, Gan T, Fan L, Zhao Y, Li Y. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: F1142–F1148
- 32 Walkey C, Das S, Seal S, Erlichman J, Heckman K, Ghibelli L, Traversa E, McGinnis JF, Self WT. *Environ Sci-Nano*, 2015, 2: 33–53
- 33 Li X, Qi M, Sun X, Weir MD, Tay FR, Oates TW, Dong B, Zhou Y, Wang L, Xu HHK. *Acta Biomater*, 2019, 94: 627–643
- 34 Su X, Zhu L, Li W, Liu H, Ye H. *RSC Adv*, 2020, 10: 4554–4560
- 35 Bao X, Zhang Z, Luo T, Wu X, Xie Z, Lan S, Xie S, Zhou D. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105317
- 36 Lan L, Chen S, Li H, Wang J, Li D, Chen Y. *Mater Des*, 2018, 147: 191–199
- 37 Li WJ, Wey MY. *Appl Catal A-General*, 2020, 602: 117732
- 38 Li L, Zhang N, Huang X, Liu Y, Li Y, Zhang G, Song L, He H. *ACS Catal*, 2018, 8: 3222–3231
- 39 Chen X, Chen X, Yu E, Cai S, Jia H, Chen J, Liang P. *Chem Eng J*, 2018, 344: 469–479
- 40 Lykaki M, Pachatouridou E, Carabineiro SAC, Iliopoulou E, Andriopoulou C, Kallithrakas-Kontos N, Boghosian S, Konsolakis M. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 230: 18–28
- 41 Papavasiliou J, Vakros J, Avgouropoulos G. *Catal Commun*, 2018, 115: 68–72
- 42 Guo Y, Wang G, Yao X, Liu B. *J Solid State Chem*, 2020, 292: 121697
- 43 Okal J, Zawadzki M, Kraszkiewicz P, Adamska K. *Appl Catal A-General*, 2018, 549: 161–169
- 44 Seo Y, Lee MW, Kim HJ, Choung JW, Jung CH, Kim CH, Lee KY. *J Hazard Mater*, 2021, 415: 125373
- 45 Gao Z, Liu Y, He Q, Ma H, Li Z. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 4646–4659
- 46 Fu G, Mao D, Sun S, Yu J, Yang Z. *J Industrial Eng Chem*, 2015, 31: 283–290
- 47 Tereshchuk P, Freire RLH, Ungureanu CG, Seminovski Y, Kiejna A, Da Silva JLF. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 13520–13530

- 48 Kümmerle EA, Heger G. *J Solid State Chem*, 1999, 147: 485–500
- 49 Zinkevich M, Djurovic D, Aldinger F. *Solid State Ion*, 2006, 177: 989–1001
- 50 Ray SP, Cox DE. *J Solid State Chem*, 1975, 15: 333–343
- 51 Sørensen OT. *J Solid State Chem*, 1976, 18: 217–233
- 52 Kurian M. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8: 104439
- 53 Shan Y, Liu Y, Li Y, Yang W. *Separation Purification Tech*, 2020, 250: 117181
- 54 Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. *Chem Rev*, 2016, 116: 5987–6041
- 55 Ulrich V, Moroz B, Sinev I, Pyriaev P, Bukhtiyarov V, Grünert W. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 572–581
- 56 Skorodumova NV, Simak SI, Lundqvist BI, Abrikosov IA, Johansson B. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 166601
- 57 Ye S, Sun P, Liu CH, Hang H. *Chin J Mater Res*, 2017, 12: 956–960 (in Chinese) [叶松, 孙平, 刘军恒, 黄河. 材料研究学报, 2017, 12: 956–960]
- 58 Huang H, Liu J, Sun P, Ye S. *RSC Adv*, 2016, 6: 102028
- 59 Kastrinaki G, Lorentzou S, Konstantopoulos AG. *Emiss Control Sci Technol*, 2015, 1: 247–253
- 60 Chen Z, Chen L, Jiang M, Gao X, Huang M, Li Y, Ren L, Yang Y, Yang Z. *Appl Surf Sci*, 2020, 510: 145401
- 61 Zhang W, Niu X, Chen L, Yuan F, Zhu Y. *Sci Rep*, 2016, 6: 29062
- 62 Miceli P, Bensaid S, Russo N, Fino D. *Chem Eng J*, 2015, 278: 190–198
- 63 Kumar PA, Tanwar MD, Bensaid S, Russo N, Fino D. *Chem Eng J*, 2012, 207–208: 258–266
- 64 Dai Y, Tian J, Fu W. *J Mater Sci*, 2019, 54: 10141–10152
- 65 Bensaid S, Russo N, Fino D. *Catal Today*, 2013, 216: 57–63
- 66 Voskanyan AA, Chan KY, Li CYV. *Chem Mater*, 2016, 28: 2768–2775
- 67 Yang P, Zhou S, Lei J. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2016, 31: 113–117
- 68 Lee JH, Lee SH, Choung JW, Kim CH, Lee KY. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 246: 356–366
- 69 Aneggi E, Wiater D, de Leitenburg C, Llorca J, Trovarelli A. *ACS Catal*, 2014, 4: 172–181
- 70 Aneggi E, Divins NJ, de Leitenburg C, Llorca J, Trovarelli A. *J Catal*, 2014, 312: 191–194
- 71 Jian S, Yang Y, Ren W, Xing L, Zhao D, Tian Y, Ding T, Li X. *Chem Eng Sci*, 2020, 226: 115891
- 72 Sreeremya TS, Krishnan A, Remani KC, Patil KR, Brougham DF, Ghosh S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8545–8555
- 73 Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 165: 742–751
- 74 Sahoo TR, Armandi M, Arletti R, Piumetti M, Bensaid S, Manzoli M, Panda SR, Bonelli B. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 211: 31–45
- 75 Bueno-López A, Krishna K, Makkee M, Moulijn J. *J Catal*, 2005, 230: 237–248
- 76 Anantharaman AP, Dasari HP, Dasari H, Babu GUB. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2019, 14: e2316
- 77 Nascimento LF, Lima JF, de Sousa Filho PC, Serra OA. *J Environ Sci*, 2018, 73: 58–68
- 78 Guillén-Hurtado N, Giménez-Mañogil J, Martínez-Munuera JC, Bueno-López A, García-García A. *Appl Catal A-General*, 2020, 590: 117339
- 79 Guillén-Hurtado N, García-García A, Bueno-López A. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 174–175: 60–66
- 80 Krishna K, Bueno-López A, Makkee M, Moulijn JA. *Top Catal*, 2007, 42–43: 221–228
- 81 Vinodkumar T, Durgasri DN, Maloth S, Reddy BM. *J Chem Sci*, 2015, 127: 1145–1153
- 82 Patil SS, Dasari HP, Dasari H. *Nano-Struct Nano-Objects*, 2019, 20: 100388
- 83 Rangaswamy A, Sudarsanam P, Reddy BM. *J Rare Earths*, 2015, 33: 1162–1169
- 84 Malecka MA, Kępiński L, Miśta W. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 74: 290–298
- 85 Zhang H, Wang J, Cao Y, Wang Y, Gong M, Chen Y. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1333–1341
- 86 Vinodkumar T, Mukherjee D, Subrahmanyam C, Reddy BM. *New J Chem*, 2018, 42: 5276–5283
- 87 Devaiah D, Tsuzuki T, Aniz CU, Reddy BM. *Catal Lett*, 2015, 145: 1206–1216
- 88 Piumetti M, Andana T, Bensaid S, Fino D, Russo N, Pirone R. *AIChE J*, 2016, 63: 216–225
- 89 Deng J, Li S, Xiong L, Jiao Y, Yuan S, Wang J, Chen Y. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144301
- 90 Dong C, Zong X, Jiang W, Niu L, Liu Z, Qu D, Wang X, Sun Z. *Small Struct*, 2020, 2: 2000081
- 91 Ashikaga R, Murata K, Ito T, Yamamoto Y, Arai S, Satsuma A. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 7177–7185
- 92 Zhao H, Li H, Pan Z, Feng F, Gu Y, Du J, Zhao Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118422

- 93 Téllez-Salazar WN, Ovalle-Encinia O, Ramírez-Rosales D, Ma X, Dorantes-Rosales HJ, Lara-García HA, Ortiz-Landeros J. *Chem Eng Sci*, 2021, 234: 116443
- 94 Sudarsanam P, Hillary B, Deepa DK, Amin MH, Malleshm B, Reddy BM, Bhargava SK. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3496–3500
- 95 Zhai G, Wang J, Chen Z, Yang S, Men Y. *J Hazard Mater*, 2019, 363: 214–226
- 96 Xing L, Yang Y, Ren W, Zhao D, Tian Y, Ding T, Zhang J, Zheng L, Li X. *Catal Today*, 2020, 351: 83–93
- 97 Zhao H, Zhou X, Wang M, Xie Z, Chen H, Shi J. *RSC Adv*, 2017, 7: 3233–3239
- 98 Zhang H, Zhou C, Galvez ME, Da Costa P, Chen Y. *Appl Surf Sci*, 2018, 462: 678–684
- 99 Mori K, Miyauchi Y, Kuwahara Y, Yamashita H. *BCSJ*, 2017, 90: 556–564
- 100 Yang Z, Luo L, Tang L, Zhou Z, Zhou Z, Li Y. *Fuel*, 2020, 278: 118369
- 101 Lin X, Li S, He H, Wu Z, Wu J, Chen L, Ye D, Fu M. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 223: 91–102
- 102 Gao J, Xiong Y, Zhang Q, Jiang Y, Wang J, Zou S, Fu M, Wu J, Hu Y, Ye D. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125448
- 103 He H, Lin X, Li S, Wu Z, Gao J, Wu J, Wen W, Ye D, Fu M. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 223: 134–142
- 104 Wang J, Yang S, Sun H, Qiu J, Men Y. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 577: 355–367
- 105 Huang H, Liu J, Sun P, Ye S, Liu B. *RSC Adv*, 2017, 7: 7406–7412
- 106 Putla S, Amin MH, Reddy BM, Nafady A, Al Farhan KA, Bhargava SK. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 16525–16535
- 107 Jampaiah D, Velisoju VK, Devaiah D, Singh M, Mayes ELH, Coyle VE, Reddy BM, Bansal V, Bhargava SK. *Appl Surf Sci*, 2019, 473: 209–221
- 108 Wang M, Zhang Y, Yu Y, Shan W, He H. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 895–903
- 109 Cheng Y, Liu J, Zhao Z, Song W, Wei Y. *Chem Eng Sci*, 2017, 167: 219–228
- 110 Govinda Rao B, Jampaiah D, Venkataswamy P, Reddy BM. *ChemistrySelect*, 2016, 1: 6681–6691
- 111 Ali S, Wu X, Zuhra Z, Ma Y, Abbas Y, Jin B, Ran R, Weng D. *Appl Surf Sci*, 2020, 512: 145602
- 112 Cui B, Yan S, Xia Y, Li K, Li S, Wang D, Ye Y, Liu YQ. *Appl Catal A-General*, 2019, 578: 20–29
- 113 Sudarsanam P, Hillary B, Malleshm B, Rao BG, Amin MH, Nafady A, Alsalm AM, Reddy BM, Bhargava SK. *Langmuir*, 2016, 32: 2208–2215
- 114 Sudarsanam P, Hillary B, Amin MH, Rockstroh N, Bentrup U, Brückner A, Bhargava SK. *Langmuir*, 2018, 34: 2663–2673
- 115 Singh P, Hegde MS. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 3248–3256
- 116 Zhai Z, Cui D, Zhang Y, Hou Y, Cui M, Zhang H, Song J, Wang H. *J Rare Earths*, 2020, 38: 274–180
- 117 Aneggi E, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. *Catal Today*, 2006, 114: 40–47
- 118 Neelapala SD, Dasari H. *Mater Sci Energy Technol*, 2018, 1: 155–159
- 119 Cousin R, Capelle S, Abi-Aad E, Courcot D, Aboukaïs A. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 70: 247–253
- 120 Sellers-Antón B, Bailón-García E, Cardenas-Arenas A, Davó-Quiñero A, Lozano-Castelló D, Bueno-López A. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 2439–2447
- 121 Yang Z, Hu W, Zhang N, Li Y, Liao Y. *J Catal*, 2019, 377: 98–109
- 122 Ying Z, Chenjun X, Yeqing S, Qiuliang Z, Yinfei C, Hanfeng L. *RSC Adv*, 2015, 5: 91734–91741
- 123 Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Veyre L, Thieuleux C, Russo N, Fino D, Quadrelli EA, Pirone R. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 209: 295–310
- 124 Azambre B, Collura S, Darcy P, Trichard JM, Da Costa P, García-García A, Bueno-López A. *Fuel Processing Tech*, 2011, 92: 363–371
- 125 Yu X, Li J, Wei Y, Zhao Z, Liu J, Jin B, Duan A, Jiang G. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 9653–9664
- 126 Li Y, Du Y, Wei Y, Zhao Z, Jin B, Zhang X, Liu J. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 968–981
- 127 Jin B, Wei Y, Zhao Z, Liu J, Jiang G, Duan A. *Chin J Catal*, 2016, 37: 923–933
- 128 Wei Y, Zhang Y, Zhang P, Xiong J, Mei X, Yu Q, Zhao Z, Liu J. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 2002–2011
- 129 Wei Y, Liu J, Zhao Z, Duan A, Jiang G. *J Catal*, 2012, 287: 13–29
- 130 Wei Y, Zhao Z, Yu X, Jin B, Liu J, Xu C, Duan A, Jiang G, Ma S. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2958–2970
- 131 Wei Y, Zhao Z, Jin B, Yu X, Jiao J, Li K, Liu J. *Catal Today*, 2015, 251: 103–113
- 132 Wang W, Liu Y, Wang L, Zhan W, Guo Y, Guo Y. *Catal Today*, 2020, doi:10.1016/j.cattod.2020.10.043
- 133 Lee C, Park JI, Shul YG, Einaga H, Teraoka Y. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 174–175: 185–192
- 134 Lee C, Jeon Y, Kim T, Tou A, Park JI, Einaga H, Shul YG. *Fuel*, 2018, 212: 395–404
- 135 Zou G, Fan Z, Yao X, Zhang Y, Zhang Z, Chen M, Shangguan W. *Chin J Catal*, 2017, 38: 564–572

- 136 Homsí D, Aouad S, El Nakat J, El Khoury B, Obeid P, Abi-Aad E, Aboukaïs A. *Catal Commun*, 2011, 12: 776–780
- 137 Xiong J, Mei X, Liu J, Wei Y, Zhao Z, Xie Z, Li J. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 251: 247–260
- 138 Lee JH, Jo DY, Choung JW, Kim CH, Ham HC, Lee KY. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 124085
- 139 Castoldi L, Matarrese R, Lietti L, Forzatti P. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 90: 278–285
- 140 Aneggi E, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. *Catal Today*, 2008, 136: 3–10
- 141 Li Q, Xin Y, Zhang Z, Cao X. *Chem Eng J*, 2018, 337: 654–660
- 142 Sui L, Wang Y, Kang H, Dong H, Dong L, Yu L. *ACS Omega*, 2017, 2: 6984–6990
- 143 Wang M, Zhang Y, Yu Y, Shan W, He H. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 285: 119850
- 144 Salinas D, Pecchi G, Rodríguez V, Fierro JLG. *MRC*, 2015, 04: 68–77
- 145 Neyertz CA, Miró EE, Querini CA. *Chem Eng J*, 2012, 181–182: 93–102
- 146 Shan W, Yang L, Ma N, Yang J. *Chin J Catal*, 2012, 33: 970–976
- 147 Huang H, Zhang X, Liu J, Ye S. *Sci Rep*, 2020, 10: 10025
- 148 Alinezhadchamazketi A, Khodadadi AA, Mortazavi Y, Nemati A. *J Environ Sci*, 2013, 25: 2498–2506
- 149 Cooper A, Davies TE, Morgan DJ, Golunski S, Taylor SH. *Catalysts*, 2020, 10: 294–307
- 150 Wu X, Lin F, Wang L, Weng D, Zhou Z. *J Environ Sci*, 2011, 23: 1205–1210
- 151 Lin F, Wu X, Weng D. *Catal Today*, 2011, 175: 124–132
- 152 Guan B, Huang Y, Lin H, Huang Z. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 8635–8646
- 153 Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D, Pirone R. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 197: 125–137
- 154 Téllez-Salazar WN, Fabián-Anguiano JA, Ovalle-Encinia O, Zeifert BH, Ezeta-Mejía A, Romero-Ibarra IC, Ortiz-Landeros J. *Mater Res Express*, 2021, 8: 015501
- 155 Dulgheru P, Sullivan JA. *Top Catal*, 2013, 56: 504–510
- 156 Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D, Pirone R. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11: 278–286
- 157 Anantharaman AP, Gadiyar HJ, Surendran M, Rao AS, Dasari HP, Dasari H, Babu GUB. *Chem Pap*, 2018, 72: 3179–3188
- 158 Tang Q, Du J, Xie B, Yang Y, Yu W, Tao C. *J Rare Earths*, 2018, 36: 64–71
- 159 Mori K, Jida H, Kuwahara Y, Yamashita H. *Nanoscale*, 2020, 12: 1779–1789
- 160 Stegmayer MÁ, Milt VG, Miró EE. *Catal Commun*, 2020, 139: 105984
- 161 Jin B, Wu X, Weng D, Liu S, Yu T, Zhao Z, Wei Y. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 532: 579–587
- 162 Wang X, Jin B, Feng R, Liu W, Weng D, Wu X, Liu S. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 250: 132–142
- 163 He J, Yao P, Qiu J, Zhang H, Jiao Y, Wang J, Chen Y. *Fuel*, 2021, 286: 119359
- 164 Cheng Y, Liu J, Zhao Z, Song W, Wei Y. *J Hazard Mater*, 2018, 342: 317–325
- 165 Liu P, Liang X, Dang Y, He J, Shirazi-Amin A, Achola LA, Dissanayake S, Chen H, Fu M, Ye D, Suib SL. *J Environ Sci*, 2021, 101: 293–303
- 166 Liu J, Zhao Z, Chen Y, Xu C, Duan A, Jiang G. *Catal Today*, 2011, 175: 117–123
- 167 Ai C, Zhang Y, Wang P, Wang W. *Catalysts*, 2019, 9: 646–664
- 168 Cui B, Zhou L, Li K, Liu YQ, Wang D, Ye Y, Li S. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118670
- 169 Feng N, Zhu Z, Zhao P, Wang L, Wan H, Guan G. *Appl Surf Sci*, 2020, 515: 146013
- 170 Yao P, He J, Jiang X, Jiao Y, Wang J, Chen Y. *J Energy Institute*, 2020, 93: 774–783
- 171 Dosa M, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D. *Catal Lett*, 2019, 149: 107–118
- 172 Wang Y, Wang J, Chen H, Yao M, Li Y. *Chem Eng Sci*, 2015, 135: 294–300
- 173 Liu S, Wu X, Lin Y, Li M, Weng D. *Chin J Catal*, 2014, 35: 407–415
- 174 Zeng L, Cui L, Wang C, Guo W, Gong C. *Front Mater Sci*, 2019, 13: 288–295
- 175 Liu S, Wu X, Liu W, Chen W, Ran R, Li M, Weng D. *J Catal*, 2016, 337: 188–198
- 176 Deng X, Li M, Zhang J, Hu X, Zheng J, Zhang N, Chen BH. *Chem Eng J*, 2017, 313: 544–555
- 177 Nascimento LF, Lima JF, de Sousa Filho PC, Serra OA. *Chem Eng J*, 2016, 290: 454–464
- 178 Wen Z, Duan X, Hu M, Cao Y, Ye L, Jiang L, Yuan Y. *J Environ Sci*, 2018, 64: 122–129
- 179 Nascimento LF, Martins RF, Serra OA. *J Rare Earths*, 2014, 32: 610–620
- 180 Weng D, Li J, Wu X, Si Z. *J Environ Sci*, 2011, 23: 145–150

- 181 Weng D, Li J, Wu X, Si Z. *J Rare Earths*, 2010, 28: 542–546
- 182 Wang L, Fang S, Feng N, Wan H, Guan G. *Chem Eng J*, 2016, 293: 68–74
- 183 Feng N, Chen C, Meng J, Liu G, Fang F, Wang L, Wan H, Guan G. *Appl Surf Sci*, 2017, 399: 114–122
- 184 Neyertz CA, Banús ED, Miró EE, Querini CA. *Chem Eng J*, 2014, 248: 394–405
- 185 Yu XH, Chi CB, Wang LY, Zhao Z, Wei YC, Liu J. *J Rare Earths*, 2016, 34: 694–714 (in Chinese) [于学华, 迟克彬, 王澜懿, 赵震, 韦岳长, 刘坚. 中国稀土学报, 2016, 34: 694–714]
- 186 Bueno-López A. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 146: 1–11
- 187 Bueno - López A, Krishna K, Makkee M, Moulijn JA. *Catal Lett*, 2005, 99: 203–205
- 188 Soler L, Casanovas A, Escudero C, Pérez-Dieste V, Aneggi E, Trovarelli A, Llorca J. *ChemCatChem*, 2016, 8: 2748–2751
- 189 Gross MS, Sánchez BS, Querini CA. *Chem Eng J*, 2011, 168: 413–419
- 190 Guillén-Hurtado N, García-García A, Bueno-López A. *J Catal*, 2013, 299: 181–187
- 191 Mukherjee D, Rao BG, Reddy BM. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 197: 105–115
- 192 Katta L, Sudarsanam P, Thirumurthulu G, Reddy BM. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 101: 101–108
- 193 Zou G, Xu Y, Wang S, Chen M, Shangguan W. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1084–1092
- 194 Xu J, Lu G, Guo Y, Guo Y, Gong XQ. *Appl Catal A-General*, 2017, 535: 1–8
- 195 Rico-Pérez V, Aneggi E, Bueno-López A, Trovarelli A. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 197: 95–104
- 196 Atribak I, Bueno-Lopez A, Garcia-Garcia A. *Top Catal*, 2009, 52: 2088–2091
- 197 Stanmore BR, Brilhac JF, Gilot P. *Carbon*, 2001, 39: 2247–2268
- 198 Yu XH, Wei YC, Zhao Z. *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1905–1922 (in Chinese) [于学华, 韦岳长, 刘坚, 赵震. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1905–1922]
- 199 Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, 77: 419–449
- 200 Yang Z, Lu Z, Luo G. *Phys Rev B*, 2007, 76: 075421
- 201 Grabchenko MV, Mamontov GV, Zaikovskii VI, La Parola V, Liotta LF, Vodyankina OV. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 260: 118148
- 202 Weng D, Li M. *Sci Technol Rev*, 2014, 32: 77–83 (in Chinese) [翁端, 李敏. 科技导报, 2014, 32: 77–83]
- 203 Bueno-López A, Krishna K, Vanderlinden B, Mul G, Moulijn J, Makkee M. *Catal Today*, 2007, 121: 237–245
- 204 Wei Y, Jiao J, Zhang X, Jin B, Zhao Z, Xiong J, Li Y, Liu J, Li J. *Nanoscale*, 2017, 9: 4558–4571
- 205 Zhang H, Wang J, Zhang Y, Jiao Y, Ren C, Gong M, Chen Y. *Appl Surf Sci*, 2016, 377: 48–55
- 206 Liu S, Wu X, Weng D, Ran R. *J Rare Earths*, 2015, 33: 567–590
- 207 Gross MS, Ulla MA, Querini CA. *Appl Catal A-General*, 2009, 360: 81–88
- 208 Wang C, Yuan H, Lu G, Wang H. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 281: 119468

Recent advances in performances and mechanisms of cerium-based oxide catalysts for catalytic combustion of soot particles released from diesel engines

Chao Peng¹, Di Yu¹, Lanyi Wang², Chunlei Zhang¹, 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: With the increasingly strict environmental protection regulations and the improvement of people's awareness of environmental protection, the serious environmental pollution caused by soot particles from diesel vehicle exhaust has attracted people's attention. Catalytic purification technology is one of the most effective ways to eliminate soot particles and the research and development of highly effective catalysts is one of the key factors for determining the application of this technology. In recent years, cerium-based oxide catalysts have been widely used for catalytic combustion of diesel soot particles due to their excellent oxidation-reduction performance, suitable surface acidity, and high oxygen storage/release capacity. The researches focusing on highly active essence of the cerium-based oxide catalysts in soot combustion are helpful to understand the fundamental theories of catalytic processes of soot combustion and provide scientific guidances for the optimization of existing catalysts and design of new-type catalysts. In this review, the recent research progress of cerium-based oxide catalysts for diesel soot combustion is summarized, including single cerium oxide catalyst and cerium-based oxide catalysts modified by rare earth metals, transition metals, noble metals and alkali (alkaline earth) metals. Meanwhile, the reaction mechanisms of above-mentioned catalysts are also summarized. Finally, the problems and development directions of cerium-based oxide catalysts for soot combustion are proposed and prospected.

Keywords: cerium-based oxide, catalyst, diesel engines, soot particles

doi: [10.1360/SSC-2021-0093](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0093)