中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 9 期: 1315 ~ 1327
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

自然科学基金项目进展专栏

评 述 稀土材料专刊

稀土在机动车尾气催化净化中的应用与研究进展

王斌, 吴晓东, 冉锐, 司知蠡, 翁端*

清华大学材料科学与工程系, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084
*通讯作者, E-mail: duanweng@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2012-04-18; 接受日期: 2012-05-14; 网络版发表日期: 2012-07-30
doi: 10.1360/032012-229

摘要 随着我国机动车尾气排放法规日趋严格, 对机动车尾气净化催化剂性能提出了更高的要求. 稀土元素由于独特的 4f 电子层结构和储放氧性能等特性, 在机动车尾气催化剂中得到广泛应用. 本文综述了稀土元素在机动车尾气催化剂中的应用及相关机理研究现状, 并依据京 V 排放法规要求探讨了最新排放限值对尾气净化催化剂性能的要求, 分析了稀土在开发高性能催化剂中的作用, 并对稀土在机动车尾气净化催化剂中的应用前景进行了展望.

关键词
机动车尾气净化
催化剂
稀土
国 V 排放法规

1 引言

随着国民经济的高速增长, 近 10 年来我国汽车产业都保持了高增长的态势. 2009 年我国汽车产销量双双达到 1300 万辆以上, 超过日本首次位居世界第一位, 并在接下来的 2010 年、2011 年继续保持了世界第一的位置, 2011 年, 我国汽车产量及销量已分别达到了 1841.89 万辆和 1850.51 万辆[1]. 汽车产业的发展在给国民生活带来便利的同时也产生了严重的环境问题, 机动车污染防治的重要性和紧迫性也日益凸显. 据环保部发布的 2011 年《中国机动车污染防治年报》报道, 2010 年中国机动车累计排放污染物 5226.8 wt, 其中氮氧化物(NO_x)599.4 wt, 碳氢化合物(HC)487.2 wt, 一氧化碳(CO)4080.4 wt, 颗粒物(PM)59.8 wt. 机动车尾气排放占 NO_x 和 PM 排放总量的 85%, HC 和 CO 总量的 70%[2]. 机动车尾气已成为大气环境污染最突出的问题之一.

在机动车尾气治理的众多技术中, 催化净化技术已经成为减少机动车排放最重要的手段之一. 2005~2010 年, 我国机动车保有量增长了 60.9%, 而污染物排放量只增加 6.4%, 这说明我国机动车污染防治工作已取得了初步成效. 但由于我国庞大的汽车数量, 污染物的总体排放量仍然非常巨大. “十二五”期间, 环保部将加快实施机动车“国 IV”排放标准, 北京计划在 2012 年下半年提前实施“京 V”汽车排放标准, 排放限值将基本与发达国家欧 V 标准同步[3]. 更加严格的排放标准对机动车尾气催化剂提出了更高、更新的要求.

稀土元素独特的 4f 电子层结构使其在化学反应过程中表现出良好的助催化功效, 在机动车尾气净化中得到了广泛应用. 2009 年, 我国各类车用尾气净化催化器的产量为 1300 万套, 消耗稀土约 3300 t. 据专家预测, 2015 年我国汽车产量将达到 2300 万辆, 2020 年将超过 3000 万辆, 因此汽车尾气净化器的市场需求量将至少在 2300 万套以上, 对稀土催化材料的消费需求将超过 5800 t. 虽然稀土是我国最丰富的资源之一, 其储量和产量均排全球第一, 但稀土作为一种战略资源在国防、军工、新能源、环境保护等领域都有重要的应用, 因此开展稀土元素在机动车尾气净化领域的高效高质利用, 既可带动稀土工业的发展, 又可治理城市机动车尾气排放产生的污染, 对合理利用资源, 保护生态环境, 实现社会经济的可持续发展具有重要意义.

2 稀土元素在机动车尾气净化中的应用现状

稀土元素由于其独特的 4f 电子层结构而在化学反应过程中表现出良好的助催化性能与功效; 更为重要的是轻稀土元素氧化物中的 CeO_2 由于 $Ce^{4+}\leftrightarrow Ce^{3+}$之间的可逆转变而具有储放氧性能, 且可以作为助剂从而有助于贵金属的分散, 因而稀土元素尤其是以 Ce 为代表的轻稀土元素在机动车尾气净化中得到了较广泛的应用, 其中汽油车三效催化剂(Three way catalyst, TWC)的研究开展得最早, 应用也最为成熟[5, 6]. 由于摩托车与汽油车相似的尾气成分, 稀土作为三效催化剂的重要组成部分也在摩托车尾气净化中得到了较广泛的应用[7]. 相比而言, 目前稀土在柴油车尾气净化中的应用还相对较少.

2.1 储放氧材料

汽车尾气中主要的有害成分为一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x). 20 世纪 80 年代, 以 Pt、Rh 等贵金属为主要成分的第三代产品三效催化剂(TWC)研制成功, 随着多孔蜂窝陶瓷载体的推广, 以蜂窝陶瓷负载的可同时消除 CO、HC、NO_x 的三效催化净化器迅速产业化并投入市场. 但是, 为了获得三效催化转化器的最佳净化效果, 充分净化排气, 必须提高混合气配制精度, 使混和气成分尽可能控制在理论空燃比 A/F≈14.6 为中心的狭窄范围(操作窗口)内. 而如图 1 所示, 只有当空燃比在理论空燃比(14.6)附近时催化剂才能达到较高的同时净化效果[8]. 而当空燃比偏离 14.6 时, 在富氧气氛下对 NO_x 的还原能力较弱, 而在贫氧气氛下对 CO 和 HC 的氧化能力不足. 由于汽车在实际工况下存在加速、减速及复杂路况等, 因而实际空燃比是在 14.6 附近以一定频率和幅度震荡, 这样就造成了 CO、HC 和 NO_x 等污染物无法同时被高效去除.

CeO_2 因为 Ce^{4+}/Ce^{3+}存在较好的可逆转化效率而被广泛用作储氧(OSC)材料[9]. 在贫氧气氛下, CeO_2 可提供 CO 和 HC 氧化所需的氧; 在富氧气氛下, Ce_2O_3 可与气氛中的氧结合, 使 NO_x 被 CO 和 HC 还原, 从而使贵金属催化剂总体上保持较高的同时净化效率. 但是, 纯 CeO_2 材料在高温下会发生严重烧结而导致 OSC 性能剧烈下降甚至丧失, 从而限制其应用[10, 11]. 通过对 CeO_2 进行掺杂改性可改善其综合性能, CeO_2-ZrO_2 复合氧化物是目前最常用的储放氧材料. 同时, CeO_2-ZrO_2 复合氧化物除了通过储放氧来调节空燃比达到较高的净化效率, 还有助于贵金属在催化剂表面的均匀分散, 提高 PM 的利用率; 并可促进还原条件下水煤气变换反应的进行, 使一氧化碳易于在还原条件下被晶格氧氧化消除[12, 13]. 正是因为 CeO_2-ZrO_2 复合氧化物具有诸多重要的作用, 其已经成为三效催化剂等机动车尾气净化器中必不可少的组分.

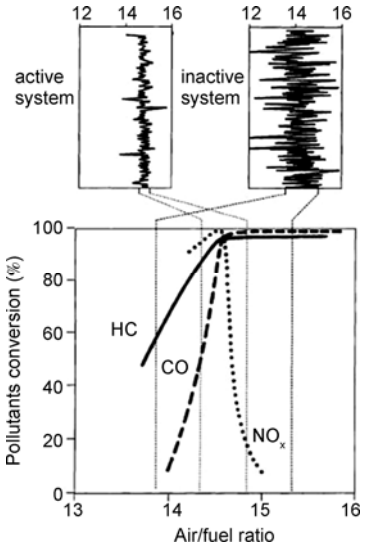

图 1 污染物转化率与空燃比的关系[8]

2.2 氧化铝分散层热稳定剂

稀土在机动车尾气净化中的另一个应用是作为助剂抑制 Al_2O_3 等涂层材料的相变. 在机动车尾气净化器中, 为了提高催化剂的比表面积, 通常在陶瓷载体上涂覆一层高比表面积的分散层, 一般为活性氧化铝. 汽车运行时排气温度高, 要求氧化铝涂层有较高的热稳定性. 在高温条件下, $A1_2O_3$ 通过表面阴、阳离子空位的迁移和羟基间脱水会发生 γ→α、θ的晶型转变, 从而导致表面积下降. 通过加入稀土助剂, 可以抑制氧化铝的相变和降低比表面积损失. 研究发现, CeO_2、La_2O_3 等稀土氧化物的添加可以明显提高氧化铝的热稳定性[14, 15].

2.3 稀土钙钛矿材料

在机动车尾气净化催化剂中, 贵金属作为主要的活性组分有着不可替代的地位, 但从资源和经济角度考虑, 由于贵金属资源较为匮乏且价格昂贵, 长

期以来人们一直试图从贱金属(如 Fe、Co、Ni、Cu、V、Cr、Mn 等)及其氧化物中寻求可以替代贵金属的廉价催化材料. 含过渡金属的稀土钙钛矿材料就是其中的研究热点之一. 关于 ABO_3 型稀土钙钛矿材料在汽车尾气净化方面的研究主要涉及烃类的完全氧化反应、NO+CO、CO 氧化反应等汽车尾气净化中的几类反应. 其中, 锰系(La-Mn-O)、铁系(La-Fe-O)和钴系(La-Co-O)等钙钛矿材料[16~20]是研究较多的稀土钙钛矿型催化材料. 但是相比于贵金属催化剂, 稀土钙钛矿材料的低温活性较差, 达到 CO、HC 和 NO_x 完全转化的温度较高. 近年来, 微量贵金属复合后的钙钛矿型催化材料因为表现出了与传统贵金属催化剂相当的催化活性而得到了越来越多的重视, 其也有望在将来替代或者降低贵金属的用量[21~23].

3 国 V 排放法规对机动车尾气催化材料的要求

随着国 V 等更加严格的机动车排放法规即将颁布实施, 其对 CO、HC、NO_x、PM 等污染物的排放限值会进一步降低, 同时对机动车催化剂的耐久性考核也将更加严格, 北京已于 2012 年 3 月公布了《轻型汽车(点燃式)污染物排放限值及测量方法(京 V 阶段)》征求意见稿, 京 V 标准在污染物排放限值等方面, 基本与欧 V 标准相一致. 以汽油车为例, 相比于国 IV 排放法规, 在京 V 排放标准中, NO_x 的排放限值从 0.08 g/km 降到了 0.06 g/km, 下降了 25%, 耐久性考核标准由原来的 10 万 km 延长到 16 万 km, 这就对催化剂的低温活性和热稳定性等指标提出了更高的要求. 具体来说, 主要包括以下几个方面:

3.1 低温活性

优异的低温活性始终是机动车尾气催化材料所追求的重要指标和发展方向. 对汽油车来说, CO 和 NO_x 的去除相对较容易, 而 HC 污染物的高效去除是研究的热点和难点问题, 这是由汽油车发动机排放特性等特点决定: 一方面, HC 污染物包含了数百种有机物, 尤其是其中的烷烃类污染物, 其对应的催化转化温度通常较高, 一般的氧化催化剂很难实现对烷烃的完全催化转化. 以丙烷为例, 其在普通商用氧化催化剂 Pt/Al_2O_3 上的氧化温度范围为 350~450 ℃, 因而很难在低温下将其充分氧化成最终产物 CO_2 及 H_2O; 另一方面, 发动机启动时尾气温度低, 尚未达到催化剂发挥作用的温度区间, 导致占总 HC 排放 60%~80%的污染物产生于冷启动阶段[24]. 因此, 高效的碳氢低温起燃催化剂的开发任务十分必要和紧迫.

对于柴油车而言, NO_x 和 PM 是难消除的主要污染物. 由于柴油机排气温度低, 即使在高速工况下也低于 400 ℃, 远较汽油车低, 这就对催化剂的低温起燃活性提出了更高的要求. 以 PM 脱除为例, 颗粒物控制主要采用颗粒物过滤技术(Diesel Particulate Filter, DPF), 但过滤器所捕集的颗粒物需及时脱除, 否则会引起排气压力上升. 柴油车尾气颗粒物中的干碳烟(Soot)燃烧温度很高(600 ℃以上), 若没有高效催化剂的辅助氧化很难去除, 因此开发具有优异低温碳烟氧化活性的催化剂具有十分重要的意义.

3.2 耐久性

日趋严格的排放法规对催化剂的耐久性等指标也提出了越来越高的要求. 耐久性考核主要包括两方面的内容, 一是对于材料高温稳定性的要求, 以汽油车为例, 相比于国 IV 排放标准, 国 V 排放法规对于催化剂寿命的要求由 10 万 km 增加到 16 万 km; 而为了提高碳氢的净化效果, 可能需要采用密偶催化剂(Close couple catalyst, CCC), 在这种情况下催化剂的安装位置会更靠近发动机, 催化剂可能会经历高达 1100 ℃以上的瞬时高温, 造成材料比表面积的骤降和催化剂热失活. 这就对材料的耐高温性能提出了新的要求. 二是由于油品方面的问题, 即使使用清洁燃油, 尾气中仍含有微量 SO_2, 而润滑油中含有 Ca、P、Mg、Zn 等元素, 其挥发进入尾气可能会在催化剂上累积, 从而造成催化剂的化学中毒, 或者由于富集在材料表面覆盖活性位而造成催化活性的下降. 这其中尤以 S、P、Ca 等元素的影响更为严重. 因此, 深入研究材料的酸碱中毒机理, 并开发具有高抗硫性、抗碱的催化剂具有十分重要的现实意义.

3.3 降低贵金属用量

贵金属(Pt、Rh、Pd 等)是三效催化剂中的主活性组分, 其价格昂贵, 而且我国贵金属资源较为匮乏, 以贵金属 Pt 为例, 我国的 Pt 储量不足世界总量的 1%, 因此如何在保持催化剂高效净化效果的同时降低贵金属用量既是汽车尾气净化催化剂的发展方向, 也

是我国国情所产生的迫切要求. 通过贵金属-载体相互作用等研究, 探究贵金属的催化机制及稀土助剂的催化作用, 开发低贵金属含量甚至是零贵金属含量的稀土基汽车尾气净化用催化剂是下一步发展的重要方向.

4 稀土在机动车尾气催化中的研究进展

面对日趋严格的排放法规对汽车尾气净化材料性能提出的新要求, 国内外相关领域科研工作者开展了大量的研究工作. 稀土由于其独特的电子结构带来的化学性质得到了广泛重视, 例如氧空位及稀土与载体的相互作用等, 有关稀土在机动车尾气净化中的研究取得了一系列重要进展.

4.1 含稀土高活性催化剂的开发

关于稀土催化材料的研究, 对于汽油车和摩托车, 主要针对碳氢低温起燃催化剂的开发, 而对于柴油车则主要是碳烟氧化催化剂和低温氨选择性催化还原催化剂(NH_3-SCR)的开发.

4.1.1 碳氢低温起燃催化剂的开发

碳氢低温起燃催化剂主要是将贵金属浸渍负载在高比表面载体上. 目前有关研究主要集中在三个方向: 一是对传统的贵金属/Al_2O_3 进行材料改性, 如添加稀土氧化物、酸性氧化物或者固体酸等; 二是采用新的制备方法开发新型的高性能氧化催化剂, 如贵金属掺杂型催化剂等; 三是开发密偶催化剂, 从而使催化剂可以更加靠近发动机, 但这对催化剂的寿命也提出了更高的要求.

Carlsson 等[25]以甲烷和一氧化碳的催化燃烧反应为例研究了 Pt/Al_2O_3 和 Pt/CeO_2 的低温催化性能, 研究发现后者具有更优的甲烷催化活性. 作者将这种高活性的来源归结为具有高催化活性的 Pt-CeO_2 界面, 并且 CeO_2 所具有的储放氧性能及其有利于氧传递和扩散的特点也是高活性的来源. 为了进一步提高 Pt/CeO_2 材料的碳氢氧化活性, Zhang 等[26]采用硫酸负载的铈锆复合氧化物作为载体, 负载 1% Pt 后催化剂的丙烷起燃温度(T_{50})相比于未负载硫酸的样品降低了 60 ℃, 体现了优异的低温催化性能. 作者认为硫酸添加后与贵金属 Pt 相互作用形成的 $Pt^{\delta+}$物种是高活性的来源.

在新型高效氧化催化剂开发方面, Hegde 等[27]采用溶液燃烧法制备了 $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$材料, 并研究了其对不同碳氢化合物的转化温度. 他们发现这种催化剂对于丙烷的 T_{50} 为 280 ℃, 相比于传统的 Pt/Al_2O_3 催化剂降低了近 100 ℃, 表现出了良好的低温氧化活性, 作者认为高活性的来源是氧化铈使更多的 Pd 处于高价态(Pd^{4+}物种)及产生的 Pd-CeO_2 界面活性位.

在密偶催化剂的研究方面, 天津大学 Meng 等[28]研究了 Y、Ca、Ba 等元素的添加对 Pd/Ce–Zr/Al_2O_3 密偶催化剂的丙烷氧化活性的影响, 研究发现各元素改性后活性均有明显提高, 其中 Y 表现出最优的改性效果. 在分析高活性来源时, 贵金属 Pd 与载体的相互作用被认为是主要原因: 即相互作用致使 Pd 和 PdO 物种在催化剂表面同时存在, 有利于催化反应. 周仁贤[29]等研究了在 Pd/$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 材料中添加不同含量 La 对催化剂三效催化活性的影响. 研究发现 La 的添加能够提高材料的比表面、热稳定性及储放氧性能, 其中添加5% La的样品表现出了最优的活性, 经过 1100 ℃ + 4 h 的老化后, Pd/CZL5a 相比于 Pd/Cza 对丙烷的 T_{50} 降低了近 100 °C. 作者认为其表现出最优活性的原因是在 CZ 固溶体中掺杂 5%的 La_2O_3 能够形成更均匀的固溶体, 这与四川大学 Chen 等[30]的研究结论一致.

4.1.2 碳烟氧化催化剂的开发

目前碳烟氧化催化剂的研究主要有贵金属催化剂、金属氧化物催化剂、碱金属和碱土金属催化剂及钙钛矿(ABO_3)或类钙钛矿(A_2BO_4)型催化剂等四大类, CeO_2 材料由于良好的储放氧及氧扩散性能在碳烟氧化领域得到了广泛重视. 目前的研究热点主要集中在过渡金属-铈基复合氧化物的相关研究上.

笔者所在课题组系统地研究了 CeO_2 基复合氧化物的碳烟催化活性, 开发出了 Cu-Ce[31]、Cu-K/CeO_2[32]、Mn-Ce[33]、Co-CeO_2[34]等一系列催化材料, 发现过渡金属-铈基催化剂在 NO+O_2 气氛下具有不弱于贵金属的碳烟催化活性. 在此基础上, 我们将 Ba 氧化物引入该体系, 得到的钡改性过渡金属-铈基催化剂具有更强的氮氧化物存储能力和碳烟氧化性能, 可将碳烟氧化反应的温度降至 400 ℃以下[35]. 另外, 为了改善过渡金属-铈基催化剂的热稳定性, 我们成功制得了具有高热稳定性的 MnO_x-CeO_2/Al_2O_3 催化

剂, 该催化剂在经过 800 ℃下 20 h 的热老化之后, 活性仅仅稍有损失[36]. 课题组在对各种材料系统的研究基础上结合材料结构、NO 吸附及氧化还原性能的表征, 探讨了在过渡金属催化剂中 NO 辅助碳烟催化氧化的机理, 深入研究了热老化和硫老化对催化剂结构和性能的影响, 并提出了具有建设性的催化反应模型和催化剂老化理论. 如图 2 所示为 CuCe 和 BaCuCe 上 NO_x 辅助碳烟催化燃烧的反应模型[37]. 在中低温度阶段 NO 被 Cu-Ce 复合氧化物催化剂氧化并在材料表面吸附形成硝酸根, 当有 Ba 存在时, 吸附的硝酸根与 $BaCO_3$ 反应, 最终以稳定的 $Ba(NO_3)_2$ 形式大量储存在催化剂表面. 当温度接近 400 °C 时, 一方面 $Ba(NO_3)_2$ 开始分解, 释放大量的 NO_x, 提高了碳烟氧化速率; 另一方面, 硝酸盐也可直接参与碳烟的氧化, 自身被还原成 NO. 在传热受限的反应条件下, 碳烟与硝酸盐及其释放的 NO_x 反应所释放的热量可驱动碳烟氧化的反应速率迅速提高, 进而引发碳烟与 O_2 的大规模氧化反应.

中国石油大学的 Zhao 等[38, 39]采用模板法制备了三维有序大孔钙钛矿 $LaFeO_3$、$La_{1-x}K_xCoO_3$ 和 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 等催化材料, 并在上面担载了 Au, 可以看到采用该方法可以制备有序的三维大孔结构, 而且担载的 Au 颗粒尺寸分布较集中, 其电镜照片如图 3 所示. 这种结构的催化材料表现出优异的碳烟催化活性, 以 $LaFeO_3$ 为例, $Au_{0.04}/LaFeO_3$ 碳烟起燃温度(T_{10})仅为 228 ℃, 其活性优于 Pt/SiO_2 催化材料(247 ℃). 作者认为其优异的低温活性主要来源于氧的活化, 一定颗粒尺寸的纳米 Au 颗粒有助于氧的活化过程, 而三维有序大孔结构中的大孔有利于碳烟进入催化剂的内孔及在其中的扩散, 从而可以增大固体反应物碳烟与催化剂的接触面积, 这都有利于碳烟氧化低温活性的提高.

上海交通大学的 ShangGuan 等[40]制备了钙钛矿材料 $La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O_3$, 该催化剂碳烟起燃温度

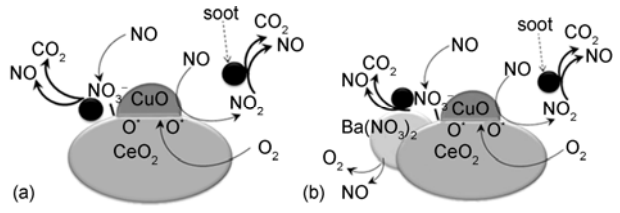

图 2　CuCe (a)和 BaCuCe (b)上 NO_x 辅助碳烟催化燃烧的反应模型

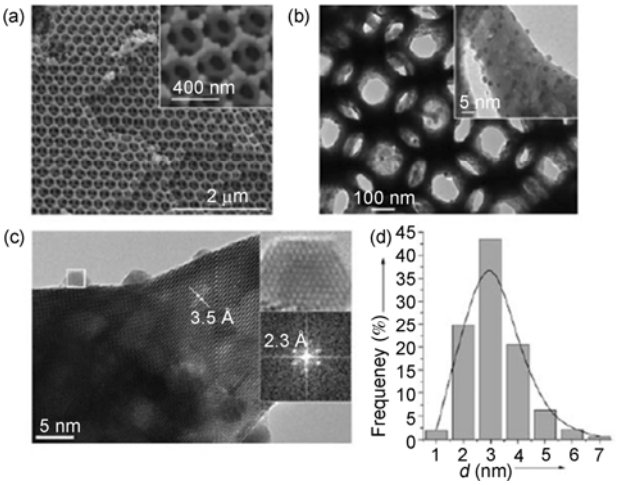

图 3　三维有序大孔 $Au_{0.04}/LaFeO_3$ 材料的 SEM 照片(a), TEM 照片(b), HRTEM 照片(c)及 Au 颗粒的尺寸分布(d)[38]

为 260 ℃, 且最大 NO_x 转化率达到 54.8%, 体现了优异地同时去除 NO_x 及碳烟的能力, 该催化剂的活性区间在柴油车尾气温度范围内, 因而具备了实际应用的前景. 济南大学的 Zhang 等[41]研究了 Fe 掺杂的 CeO_2 材料在紧密接触条件下氧气气氛中的碳烟燃烧反应, 并进一步对反应进行了动力学模拟计算. 研究发现最优的 Fe 含量为 10 at.%, 碳烟氧化反应是通过 Ce^{4+}/Fe^{3+}和 Ce^{3+}/Fe^{2+}氧化还原反应对进行的, 而反应的活性位点为 Fe-O-Ce 物种, 其相对于 Ce-O-Ce 物种具有更强的氧化还原性能.

4.1.3　NH_3-SCR 催化材料的开发

钒基 NH_3-SCR 催化剂已广泛应用于工业固定源和柴油车移动源脱硝技术, 但其自身仍然存在着操作温度较高、高温时大量生成 N_2O 造成二次污染以及硫酸盐中毒等问题. 另外, V_2O_5 具有生物毒性, 在移动源氮氧化物净化过程中容易发生升华或脱落, 对生态环境和人体健康造成潜在危害. 因此, 开发高效稳定、环境友好的新型移动源 SCR 催化剂是柴油车尾气净化技术研发的重要任务, 而稀土尤其是 Ce 基氧化物由于自身具有一定的氧化-还原能力而得到广泛研究. 在早期的报道中, CeO_2 主要是作为助剂或第二活性组分被引入催化剂体系, 随着研究的逐步深入, 人们发现 Ce 基氧化物本身也对 SCR 反应有很好的催化活性, 从而开展了大量研究, 取得了一定进展.

中科院生态环境研究中心的 He 等[42]采用简单的

共沉淀法制备了 Ce-W-Ti 催化剂, 其中 $Ce_{0.2}W_{0.2}TiO_x$ 催化剂在空速为 100,000 h^{-1} 时在 180~450 ℃温度窗口内 NO_x 转化率能够达到 80%以上, 即使当空速上升为 250,000 h^{-1} 时, 获得 90%NO_x 转化率的温度窗口仍有 275~450 ℃, 且生成 N_2 的选择性几乎为 100%, 表现出良好的 NO_x 去除能力. 作者认为 Ce 物种具有较高的活性, 而 W 的添加则有助于提高 Ce 物种的分散, 并增加高活性 CeO_2 微晶和氧空位的数目, 有利于促进 NO 在低温氧化成 NO_2, 从而以 fast-SCR 路径发生反应, 提高了材料的低温活性. 另一方面, W 的添加有利于抑制高温下 NH_3 的非选择性氧化, 从而使催化剂保持较高的高温活性.

清华大学的 Peng 和 Li 等[43]等采用共沉淀法制备了 CeO_2-WO_3(CeW) 和锰掺杂的 CeO_2-WO_3 (MnCeW)催化剂, 发现后者在 150 ℃即能达到 80%的 NO_x 净化率. 而从材料表面化学性质分析, 相比于 CeW, MnCeW 具有更强的 B 酸性位, 有利于 NH_3 的吸附; 同时具有更多的表面氧空位, 具有更优异的氧化-还原性能. 作者进一步采用 DFT 的方法对 MnCeW、CeW 及 CeO_2 材料的氧空位生成能进行了计算, 结果表明在 MnCeW(110)、CeW 及 CeO_2 上的氧空位生成能分别为 1.82、2.60 和 3.14 eV, 即氧空位更容易在 MnCeW(110)晶面上形成, 而氧空位的增多有利于 NH_3 的吸附及催化活性的提高, 这与活性测试结果中 MnCeW 催化材料具有最高的活性是一致的.

Gao[44]等采用溶胶-凝胶、负载及共沉淀三种方法分别制备了 CeO_2/TiO_2 催化剂, 研究表明采用第一种方法制备的催化剂具有最优的 NO_x 去除活性并且有良好的抗硫性. 作者认为高分散的 CeO_2 及其与 TiO_2 的强相互作用对催化剂的活性至关重要, 因此采用不同方法制备的催化剂表现了不同的活性. 这与 Shan 等[45]的研究结果相吻合, 后者的研究结果证明高分散的 CeO_2 对于 CeO_2/TiO_2 材料的活性非常重要, 而 CeO_2-TiO_2 之间的相互作用有助于抑制锐钛型 TiO_2 微晶的长大, 维持 CeO_2 的高分散, 从而提高材料的 NH_3-SCR 活性.

四川大学 Chen 等[46, 47]设计开发了 MnO_x/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3、MnO_x-CeO_2/WO_3-ZrO_2 等材料, 并考察了其 NH_3-SCR 催化活性. 研究发现对于采用共沉淀法制备的 MnO_x-CeO_2/WO_3-ZrO_2 催化材料, 当 WO_3 的含量为 10 wt.%时表现出了最优的催化活性, 其 NO_x 转化率超过 80%的温度窗口为 150~380 ℃, 具备了一定的应用前景. 作者认为该催化剂高活性的来源主要是 WO_3 良好的分散状态、表面较高的 Ce^{3+}/Ce 比例及表面 Mn 元素价态丰富, 在该样品上 Mn^{3+}和 Mn^{4+} 价态同时存在, 这都有助于解释其高活性的原因.

Casanova[48]等研究了 TiO_2-WO_3-SiO_2 表面负载稀土钒酸盐样品的 NH_3-SCR 催化活性. 研究表明, 与传统钒酸盐相比, 由于稀土钒酸盐能够抑制 TiO_2 由金红石相向锐钛型的转变及由此带来的比表面骤降, 能够明显提高催化剂的高温稳定性. 与 V_2O_5/TiO_2-WO_3-SiO_2 相比, 不管选用何种稀土元素, 负载稀土钒酸盐后都能够有效提高 NH_3-SCR 催化活性, 其中 Tb、Er、Dy、Sm 和 Gd 对于 SCR 活性的提高具有较明显的效果, 而轻稀土元素 Ce、La、Nd 和 Pr 对提高活性要差一些. 作者认为改性效果的不同与稀土元素在周期表中的位置是相关的, 不同稀土元素在周期表中的位置决定了其对 V–O 键及对表面酸、碱性的不同影响. Si 等[49]以溶胶-凝胶法制备的 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 为载体, 负载磷酸铵经 550 ℃煅烧后制备了 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$-PO_4^{3-} 催化剂, 该材料在 250~450 ℃的温度区间内 NO_x 去除效率达 80%以上, 经 760 ℃ + 48 h 的高温老化后温度窗口仍能维持在 300~400 ℃, 体现出优异的催化活性. 作者认为磷酸盐的负载能够增加材料的酸性位, 有利于 NH_3 的吸附, 同时抑制表面活性氧对 NH_3 的过度氧化, 这些都有助于解释该材料优异活性的来源.

4.2 高热稳定性催化材料的开发

随着对催化剂的寿命要求日趋严格, 材料的热稳定性得到了越来越广泛的重视. 相关研究主要集中在开发高稳定性储氧材料和抑制贵金属烧结等.

4.2.1 储氧材料的开发

汽油车三效催化剂中 CeO_2-ZrO_2 复合氧化物是常用的储放氧材料, 但也存在着高温使用后比表面和储放氧性能急剧下降的问题, 严重影响了 HC、NO_x 等污染物的同时净化效果. 目前关于高温热稳定储氧材料的研究主要是在 CeO_2-ZrO_2 材料基础上添加第三组元, 包括稀土、碱土金属以及过渡金属元素等, 或者采用新的制备方法.

浙江大学周仁贤等[50~52]系统研究了在铈锆固溶体中掺杂稀土元素对储放氧性能的影响, 并负载 Pd

进一步研究了稀土改性对三效催化活性的影响. 研究表明 La、Pr、Nd 的添加都能够有效提高老化铈锆样品的比表面积和氧化还原性能. 以掺杂 La 的样品为例, 经过 1100 ℃ + 4 h 的老化处理后其比表面能够维持在 40 m^2/g, 为相同条件下 CZ 样品的近 2 倍. 改性后的储氧材料与 Pd 的强相互作用能够有效抑制 PdO 物种的烧结, 因而使得催化剂表现出优异的三效催化活性. 华东理工大学 Lu 等[53]采用反向微乳液法制备了 Si 掺杂的铈锆固溶体, Si 的添加能够明显提高固溶体的比表面积、热稳定性以及可还原程度. 对于添加 20 wt.% Si 的铈锆固溶体, 经过 900 ℃ + 6 h 热老化后比表面积达到 153 m^2/g, 体现了良好的热稳定性能.

Lu 等[54]还研究了采用氧化共沉淀法制备的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 固溶体的性能, 采用该方法制备的铈锆固溶体具有良好的热稳定性和氧化还原性能, 如 $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ 样品经过 900 ℃ + 6 h 热老化后比表面积为 41.2 m^2/g. 采用该铈锆固溶体制备的贵金属含量为 0.7 g/L 的单钯催化剂具有优异的三效催化活性, 其新鲜样 CO、HC 和 NO_x 的起燃温度分别为 180、200 和 205 ℃, 而在上述催化剂涂层上添加 La_2O_3 能够进一步提高催化剂的热稳定性. 北京工业大学何洪等[55]采用十二烷基硫酸钠辅助沉淀法成功制备了 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 固溶体, 该材料具有良好的热稳定性和储放氧性能, 其比表面积为 194 m^2/g, 550 ℃时 OSC 为 374 μmol/g, 具备了在机动车尾气催化剂中应用的前景.

笔者所在课题组在高热稳定性储氧材料开发方面也开展了大量工作, 探讨了稀土元素及过渡金属、碱土金属等以掺杂或负载等不同方式添加对铈锆复合氧化物结构和性能的影响[56, 57]. 以 Sr 元素为例, Fan 等[50]发现无论是采用负载法还是掺杂法在铈锆固溶体中引入 Sr 都能够有效提高材料的热稳定性和储放氧性能; 而在高温老化条件下以负载法引入的 Sr 物种会与 Zr 发生反应生成 $SrZrO_3$ 并在晶界处分布, 这就有效地抑制了铈锆氧化物晶粒的长大和烧结, 从而具有相比掺杂法更优的热稳定性能和储氧性能, 其具体结构模型如图 4 所示.

Morikawa 等[58]用可溶性前驱体盐通过共沉淀法制备了 Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2(ACZ)材料, 发现 Al_2O_3 的添加可以抑制铈锆氧化物的烧结长大, 使材料经过高温老化仍然保持较高的比表面. CZ 材料经过 1000 ℃ + 5 h 老化后比表面积仅为 2 m^2/g, 而 ACZ 材料比表面仍可维持在 20 m^2/g, 这对于材料保持较高的储放氧性能和催化活性是至关重要的.

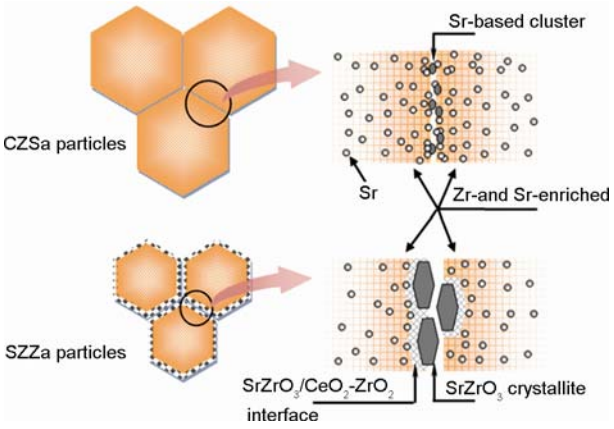

图 4　Sr 掺杂及负载两种方式得到 OSC 材料的结构示意图[57]

天津大学沈美庆等[59]采用前驱盐溶液混合、沉淀前驱物混合以及粉末机械混合等三种方式考察了铈锆固溶体和氧化铝相互作用对材料热稳定性和动态储氧性能的影响. 结果表明铈锆固溶体与氧化铝的混合程度是影响材料性能的主要因素, 两者混合越均匀, 越有助于提高铈锆晶粒的分散程度, 而高分散的铈锆晶粒对于保持较高的比表面积和储氧性能是十分重要的.

4.2.2　抑制贵金属的烧结

高温下贵金属颗粒会长大和团聚, 从而造成了催化活性位点的丧失进而导致催化活性的下降, 贵金属的烧结是三效催化剂失活的主要原因之一. Nagai[60]等以 Pt/Al_2O_3 和 Pt/CeO_2 材料为模型研究了贵金属在不同载体上的烧结机理. 如图 5 所示, 研究发现经过 800 ℃ + 5 h 空气气氛下的热老化处理后, Pt/Al_2O_3 样品上贵金属的烧结非常明显, Pt 的颗粒尺寸达到 24 nm, 而 CeO_2 载体上 Pt 的颗粒仅为 1 nm. 作者认为贵金属 Pt 与载体 CeO_2 的相互作用生成 Pt-O-Ce 键, 这种化学键的绑定作用抑制了 Pt 颗粒的长大. 因此添加稀土助剂通过金属-载体相互作用为调控贵金属的尺寸、抑制贵金属烧结提供了一定借鉴. 作者进一步研究发现对于通过 Pt-O-Ce 键稳定的贵金属含量是存在上限的, 当贵金属超过一定的负载量时, 多余的 Pt 无法通过 Pt-O-Ce 键稳定, 如对于 100 g 的 La、Pr 添加的铈锆固溶体, 贵金属 Pt 的上限

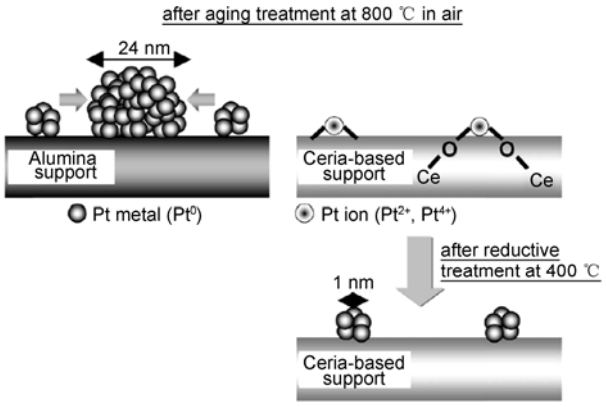

图 5 Pt/Al_2O_3 及 Pt/CeO_2 基催化材料上 Pt 的老化机理示意图[60]

值为 0.25 g, 当 Pt 含量低于该值时, 高温老化时贵金属的烧结得到抑制, 并可以通过氧化处理实现贵金属的再分散, 从而使催化剂保持较好的抗老化性能[61].

4.3 催化剂中毒机理

影响催化剂使用寿命的主要因素除了高温热稳定性之外, 催化剂的"中毒"现象也受到了广泛的重视. 对于柴油车而言, 主要是来自于燃油的硫元素会使催化剂发生硫中毒而失活, 其他的中毒现象还来自于润滑油中的 P、Ca 等元素; 对于汽油车而言, 由于目前采用的汽油中硫含量相对较低, 汽油尾气催化剂的中毒主要是来自燃油和润滑油中的 Zn、P 等元素. 许多研究对于这些元素的中毒机理都进行了较为深入的探讨, 并在此基础上开发了中毒催化剂"再生"工艺.

4.3.1 硫中毒

目前的相关研究热点主要集中在 SCR 催化剂的抗硫性改进方面. SO_2 中毒主要源自两点, 一是 SO_2 和 NH_3 反应形成的铵盐很难分解, 容易在催化剂表面沉积覆盖活性位而降低催化剂的性能, 二是金属氧化物可能与 SO_2 发生反应生成没有催化活性的硫酸盐, 导致催化剂中毒. 由于 Ce 的加入可以将 SO_2 以硫酸铈的形式存储在催化剂中, 从而防止催化剂的活性组分被硫化而失活, 因而得到较广泛的研究.

Qi 等[62]在 Mn 系催化剂的基础上通过柠檬酸法制备了 MnO_x-CeO_2 催化剂, 其活性和抗硫性都有了很大的提高, 并且当 SO_2 从反应气中撤去后催化剂的活性能够很快完全恢复. Wu 等[63]发现 Ce 的掺杂可以大大提高 Mn/TiO_2 催化剂的抗 SO_2 中毒性能, 作者认为其主要原因是 Ce 的加入会形成 Mn-O-Ce 固溶体, 增强催化剂的 Lewis 酸性, 抑制 SO_2 在催化剂表面的吸附以及催化剂 Lewis 酸性位因 SO_2 吸附而发生的损失; 其次, Ce 的加入减弱了硫酸盐在催化剂表面的稳定性, 降低其分解脱除的难度, 从而减少了硫酸盐在催化剂表面的沉积量.

氮氧化物储存还原(NO_x storage reduction, NSR)催化剂的组分一般为 $Pt/BaO/Al_2O_3$ 体系, 其中的 Ba 元素即使在微量的 SO_2 气氛中也很容易生成 $BaSO_4$ 而使储氮能力急剧下降, 因此受硫中毒的毒害很大. Kwak 等[64]采用 CeO_2 作为载体取代 Al_2O_3, Ce 可以作为牺牲剂优先发生硫中毒, 因而活性组分 BaO 可以得到保护, 从而使催化剂具有良好的抗硫性; 另外, 以 CeO_2 作为载体还能够有效抑制贵金属 Pt 的烧结, 因此采用铈基的储氮材料来取代传统的 Al_2O_3 基储氮材料具有一定的实用前景.

4.3.2 其他元素中毒

Christou 等[65~67]在铈锆固溶体上单独或共负载了 P、Ca、Zn 等元素, 并研究了上述元素单独及协同的中毒机理. 对于每种元素而言, 中毒机理既包括覆盖、阻隔效应, 又包括化学中毒, 即与铈锆固溶体反应生成化学性质不活泼的组分等, 具体如表 1 所示. 研究还发现当多种元素同时存在时, 中毒机理为多种机理的叠加, 如 P、Zn 元素同时负载时, 既存在 ZnO 的表面覆盖效应而严重影响材料表面的氧扩散,

表 1 P、Ca、Zn 等元素中毒机理[65~67]

元素	物理中毒	化学中毒
P	当 P/Ce 比小于 0.03 时, P 以正磷酸盐形式在表面和亚层分布, 阻碍了表层氧的扩散	当 P/Ce 大于 0.03 时, $CePO_4$ 形成, Ce 被锁定为+3 价, 丧失了变价能力, 储放氧性能骤降
Zn	以 ZnO 的形式在表面分布, 堵塞小孔, 造成比表面下降	ZnO 会造成 Ce、Zr 元素的再分布, 破坏铈锆固溶体的稳定性
Ca	以 CaO 的形式在表面富集, 阻碍了铈锆固溶体与氧气的接触, 造成物理阻隔	与铈锆固溶体反应生成 $CaZrO_3$ 并在晶界富集, 降低了储放氧性能

同时会由于生成 $CePO_4$ 使部分铈丧失变价能力, 材料储放氧性能的降低比单独组分时要严重. 为了使“中毒”的催化剂再生, 延长其使用寿命, Efstathiou 等[68]采用 EDTA 和草酸处理严重老化的三效催化剂, 发现采用 EDTA 清洗后能够有效去除 Pb、Zn、Ca、Mn、Fe、Cu、Ni 等金属以及 S 元素, 但是对于 P 的去除效果有限; 而采用草酸清洗能够较高效地去除 P 等有害元素. 老化催化剂经过 EDTA 和草酸共处理后, 催化活性有较明显的提高. 这为已失活的三效催化剂再生提供了一定借鉴.

4.4 降低贵金属用量

由于我国贵金属资源稀缺, 且贵金属价格近年来持续走高, 如何在汽车尾气催化剂中降低贵金属用量成为研究的热点. 稀土元素尤其是 CeO_2 作为重要的催化助剂, 由于 CeO_2 与贵金属之间的相互作用等使利用稀土的催化活性来部分取代贵金属的作用成为可能. 同时, 近年来对于钙钛矿材料催化性能及抗硫性的研究也逐渐增多, 众多的研究结果表明利用钙钛矿来取代贵金属有一定的应用前景.

日本丰田公司[69]采用分层负载的方式制备了 Pt-Rh 双层的催化剂, 计算了催化剂表面 Pt-O-Ce 键能够固定的贵金属含量, 确定了 Pt 的最佳负载量. 研究表明, 采用这种方式制备的催化剂, 相比于传统制备方法降低了 40%的贵金属用量, 具有显著的经济效益, 该技术已经于 2008 年 8 月投入实车使用.

Masui 等[70]开发了一种由氧化铈、氧化锆和氧化铋组成的非贵金属催化剂, 该催化剂能在 100 ℃或更低温度下释放活性氧并有效去除 CO 和碳烟等. 作者认为该催化剂高活性的来源是由于三价的铋替代了四价的铈与锆在氧化物上产生电子空穴造成了活性氧的快速释放.

美国通用汽车公司的 Li 等[71]研究了 Sr 掺杂的钙钛矿材料的 NO 氧化活性. 研究发现采用 Sr 改性的 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 和 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 材料表现出了与 Pt/Al_2O_3 商用催化剂相当的 NO 氧化活性, 这就为采用钙钛矿材料取代 Pt 基氧化催化剂提供了条件. 而单独的钙钛矿材料对 SO_2 比较敏感, 易于中毒而失活, Li 等在钙钛矿材料 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 上负载了微量 Pd(Pd 含量为 0.007 g/L), 并将其与 Pd/Al_2O_3 催化剂(Pd 含量为 1.8 g/L)按质量比 50:50 混合, 采用该工艺制得的催化剂在模拟柴油车尾气测试条件下表现出了优于商用 DOC 催化剂(1.6 g Pt + 0.2 g Pd/L)的性能, 而由于 Pd 的成本要远远低于 Pt, 因此采用无 Pt 钙钛矿催化剂将大大有利于降低材料的成本, 据计算, 相比于传统 DOC 催化剂, 成本降低了 70%左右, 为柴油车后处理材料中降低贵金属用量提供了可能.

5 结论与展望

随着机动车尾气排放法规的日益严格, 对新一代催化剂的开发提出了更高的要求. 而随着大量研究的开展, 稀土在汽车尾气净化领域中的应用得到不断的推广, 针对不同的污染物, 新型高效含稀土催化剂被开发、研究, 相应的催化机理也逐步被揭示, 相信随着对稀土催化相关研究的逐步深入, 稀土在机动车尾气催化中必将发挥更大的作用, 而以下几个问题将是其面临的重要挑战:

(1) 尾气排放法规中对各种污染物的排放限值和催化剂使用寿命的要求日趋严格, PM2.5 等指标已经列入空气质量新标准. 以北京为例其 PM2.5 主要的构成是 VOC(挥发性有机化合物), 说明北京 PM2.5 最大的“贡献”在于汽车尾气排放, 据统计汽车尾气排放占北京 PM2.5 排放总量的 30%左右. 新的排放标准对汽车尾气催化剂提出了更高、更新的要求. 因此充分利用稀土独特的 4f 电子结构带来的化学性质, 深入挖掘其在机动车尾气催化净化领域中的应用潜力, 对开发具有高活性、长寿命的尾气催化剂无疑具有重要的价值;

(2) 关于稀土在机动车尾气净化中的研究, 虽然尾气净化用催化剂从 20 世纪 70 年代中期开始逐渐得到广泛应用, 但该领域关于模拟计算的工作较少, 关于稀土 4f 电子层结构的模拟存在较大困难, 从理论层面对于稀土性质及其催化机理了解得还不够充分. 因此, 加快稀土催化机理的计算模拟研究, 对指导开发新型催化材料将具有重大的推动作用.

(3) 由于我国的能源问题日益紧张, 碳排放问题日益突出, 稀燃发动车由于其较高的燃油经济性和较低的碳排放必将得到更多的青睐. 富氧条件下的 NO_x 去除十分困难, 因此充分挖掘稀土元素的优势, 开发新型储氧材料、宽空燃比窗口的三效稀土催化净化技术、氮氧化物储存还原技术和氮氧化物选择性催化还原技术及多种净化技术的配合使用, 无疑将有广阔的前景.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(50972069)资助, 特此感谢.

参考文献

1 http://www.askci.com/news/201202/16/95549_24.shtml.
2 http://www.epday.com/html/48/n-24748.html
3 http://money.163.com/12/0125/16/7OKIPATB00253B0H.html
4 http://w.hudong.com/699088495b9448d193e213a834c0cc4d.html
5 Diwell AF, Rajaram RR, Shaw HA, Truex TJ. The role of ceria in three-way catalysts. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, 71: 139–152
6 Hu Z, Wan CZ, Lui YK, Dettling J, Steger JJ. Design of a novel Pd three-way catalyst: Integration of catalytic functions in three dimensions. *Catal Today*, 1996, 30(1-3): 83–89
7 Hu CM, Zhao M, Wang HR, Chen SH, Gong MC, Shi ZH, Chen YQ. Three-way catalyst. Meeting Euro III emission standards for motorcycles. *Chinese J Catal*, 2008, 29(8): 677–679
8 Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives. *Catal Today*, 2003, 77: 419–449
9 Nagai Y, Yamamoto T, Tsunehiro T. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO_2-ZrO_2 mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1). *Catal Today*, 2002, 74: 225–234
10 Monte RD, Kaspar J, Bradshaw H. A rationale for the development of thermally stable nanostructured CeO_2-ZrO_2-containing mixed oxides. *J Rare Earth*, 2008, 26(2): 136–140
11 Kaspar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives. *Catal Today*, 2003, 77: 419–449
12 Wang JQ, Shen Meiqing, Wang J, Wang WL. Steam effects over Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ three-way catalyst. *J Rare Earth*, 2011, 29(3): 217–224
13 Ozawa M. Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review. *J Alloys Compd*, 1998, 275-277: 886–890
14 Wei Q, Chen ZX, Wang ZH, Hao YL, Zou J, Nie ZR. Effect of La, Ce, Y and Ba addition on thermal stability of unsupported alumina membranes. *J Alloys Compd*, 2005, 387(l-2): 292–296
15 Ozawa M, Nishio Y. Thermal stabilization of alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation. *J Alloys Compd*, 2004, 374 (1-2): 397–400
16 Giannakas AE, Ladavos AK, Pomonis PJ. Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO+CO reaction of $LaMnO_3$ and $LaFeO_3$ perovskites prepared via microemulsion method. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 49(3): 147–158
17 Najjar H, Lamonier JF, Mentré O, Giraudon JM, Batis H. Optimization of the combustion synthesis towards efficient $LaMnO_{3+y}$ catalysts in methane oxidation. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 106(1-2): 149–159
18 Álvarez-Galván MC, Constantinou DA, Navarro RM, Villoria JA, Fierro JG, Efstathiou AM. Surface reactivity of $LaCoO_3$ and Ru/$LaCoO_3$ towards CO, CO_2 and C_3H_8: Effect of H_2 and O_2 pretreatments. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 102(1-2): 291–301
19 Asada T, Kayama T, Kusaba H, Einaga H, Teraoka Y. Preparation of alumina-supported $LaFeO_3$ catalysts and their catalytic activity for propane combustion. *Catal Today*, 2008, 139(1-2): 37–42
20 Colonna S, Rossi SD, Faticanti M, Pettiti I, Porta P. XAS characterization and CO oxidation on zirconia-supported $LaFeO_3$ perovskite. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 187(2): 269–276
21 Nishihata Y, Mizuki J, Akao T. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature*, 2002, 418: 164–166
22 He H, Dai HX, Au CT. An investigation on the utilization of perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = $Co_{0.77}Bi_{0.20}Pd_{0.03}$) as three-way catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 33: 65–80
23 Zhou KB, Chen H, Tian Q. Pd-containing perovskite-type oxides used for three-way catalysts. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 189: 225–232
24 Heck RM, Farrauto RJ. Automobile exhaust catalysts. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 221: 443–457
25 Carlsson P, Skoglundh M. Low-temperature oxidation of carbon monoxide and methane over alumina and ceria supported platinum catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 101(3-4): 669–675
26 Zhang L, Weng D, Wang B, Wu XD. Effects of sulfation on the activity of $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ supported Pt catalyst for propane oxidation. *Catal Commun*, 2010, 11(15): 1229–1232
27 Sharma S, Hegde MS, Das RN, Pandey M. Hydrocarbon oxidation and three-way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith: High catalytic activity of $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$. *Appl Catal A: Gen*, 2008, 337(2): 130–137
28 Wang G, Meng M, Zha YQ, Ding T. High-temperature close coupled catalysts Pd/Ce–Zr–M/Al_2O_3 (M = Y, Ca or Ba) used for the total oxidation of propane. *Fuel*, 2010, 89(9): 2244–2251

29 Wang QY, Li GF, Zhao B, Shen MQ, Zhou RX. The effect of La doping on the structure of $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 101(1-2): 150–159

30 Yao YL, Fang RM, Shi ZH, Gong MC, Chen YQ. The effect of La_2O_3 on Pd close-coupled catalysts. *Chinese J Catal*, 2011, 32(3-4): 589–594

31 Lin F, Wu XD, Weng D. Effect of barium loading on CuO*x*–CeO_2 catalysts: NO*x* storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity. *Catal Today,* 2011, 175(1): 124–132

32 Weng D, Li J, Wu XD, Lin F. Promotional effect of potassium on soot oxidation activity and SO_2-poisoning resistance of Cu/CeO_2 catalyst. *Catal Commun*, 2008, 9(9): 1898–1901

33 Wu XD, Lin F, Xu HB, Weng D. Effects of adsorbed and gaseous NO_x species on catalytic oxidation of diesel soot with MnO*x*–CeO_2 mixed oxides. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 96(1-2): 101–109

34 Wu XD, Zhou Z, Weng D, Lin F. Role of stable nitrates stored on BaCoCe in soot catalytic oxidation. *Catal Commun*, 2010, 11(8): 749–752

35 Wu XD, Lin F, Wang L, Weng D, Zhou Z. Preparation methods and thermal stability of Ba-Mn-Ce oxide catalyst for NO_x-assisted soot oxidation. *J Environ Sci*, 2011, 23(1): 205–1210

36 Wu XD, Liu S, Weng D, Lin F, Ran R. MnO_x–CeO_2–Al_2O_3 mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability. *J Hazard Mater*, 2011, 187(1-3): 283–290

37 Lin F, Wu XD, Weng D. Effect of barium loading on CuO_x–CeO_2 catalysts: NO_x storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity. *Catal Today*, 2011, 175(1): 124–132

38 Wei YC, Liu J, Zhao Z, Chen YS, Xu CM, Duan AJ, Jiang GY, He H. Highly active catalysts of gold nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous $LaFeO_3$ for soot oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123(10): 2374–2377

39 Wei YC, Liu J, Zhao Z, Duan AJ, Jiang GY. The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous $Ce_{1-x}Zr_xO_2$-supported gold nanoparticles for soot combustion: The metal-support interaction. *J Catal*, 2012, 287: 13–29

40 Peng XS, Lin H, ShangGuan WF, Huang Z. A highly efficient and porous catalyst for simultaneous removal of NO_x and diesel soot. *Catal Commun*, 2007, 8: 157–161

41 Zhang ZL, Han D, Wei SJ, Zhang YX. Determination of active site densities and mechanisms for soot combustion with O_2 on Fe-doped CeO_2 mixed oxides. *J Catal*, 2010, 276: 16–23

42 Shan WP, Liu FD, He H, Shi XY, Zhang CB. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3. *Appl Catal B: Environ*, 2012, 115-116: 100–106

43 Peng Y, Liu ZM, Niu XW, Zhou L, Fu CW, Zhang H, Li JH, Han W. Manganese doped CeO_2–WO_3 catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3: An experimental and theoretical study. *Catal Commun*, 2012, 19: 127–131

44 Gao X, Jiang Y, Fu YC, Zhong Y, Luo ZY, Cen KF. Preparation and characterization of CeO_2/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3. *Catal Commun*, 2010, 11(5): 465–469

45 Shan WP, Liu FD, He H, Shi XY, Zhang CB. An environmentally-benign CeO_2-TiO_2 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in simulated diesel exhaust. *Catal Today*, 2012, 184(1): 160–165

46 Xu HD, Zhang QL, Qiu CT, Lin T, Gong MC, Chen YQ. Tungsten modified MnOx–CeO_2/ZrO_2 monolith catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia. *Chem Eng Sci*, 2012, 76: 120–128

47 Zhang QL, Qiu CT, Xu HD, Lin T, Lin ZE, Gong MC, Chen YQ. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over monolith catalyst of MnO_x/CeO_2–ZrO_2–Al_2O_3. *Catal Today*, 2011, 175: 171–173

48 Casanova M, Schermanz K, Llorca J, Trovarelli A. Improved high temperature stability of NH_3-SCR catalysts based on rare earth vanadates supported on $TiO_2WO_3SiO_2$. *Catal Today*, 2012, 184(1): 227–236

49 Si ZC, Weng D, Wu XD, Ran R, Ma ZR. NH_3-SCR activity, hydrothermal stability, sulfur resistance and regeneration of $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$–PO_4^{3-} catalyst. *Catal Commun*, 2012, 17: 146–149

50 Wang QY, Li GF, Zhao B, Zhou RX. The effect of Nd on the properties of ceria-zirconia solid solution and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst for gasoline engine exhaust reduction. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1-2): 150–157

51 Wang QY, Li GF, Zhao B, Zhou RX. Investigation on properties of a novel ceria-zirconia-praseodymia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst for gasoline engine emission control. *Fuel*, 2011, 90(10): 3047–3055

52 Wang QY, Li GF, Zhao B, Zhou RX. The effect of rare earth modification on ceria-zirconia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst. *J Mol Catal A: Chem,* 2011, 339(1-2): 52–60

53 Wang XH, Lu GZ, Guo Y, Xue YY, Jiang LZ, Guo YL, Zhang ZG. Structure, thermal-stability and reducibility of Si-doped Ce–Zr–O solid solution. *Catal Today*, 2007, 126: 412–419

54 Guo Y, Lu GZ, Zhang ZG, Zhang SH, Qi Y, Liu Y. Preparation of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (x = 0.75, 0.62) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. *Catal Today*, 2007, 126: 296–302

55 Du YC, Shi SL, He H, Dai HX. Fabrication and characterization of $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ nanorods having high specific surface area and large oxygen storage capacity. *Particuology*, 2011, 9: 63–68

56 Wu XD, Wu XD, Liang Q, Fan J, Weng D, Xie Z, Wei SQ. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO_2–ZrO_2 mixe d oxides. *Solid State Sci*, 2007, 9(7): 636–643

57 Fan J, Weng D, Wu XD, Wu XD, Ran R. Modification of CeO_2–ZrO_2 mixed oxides by coprecipitated/impregnated Sr: Effect on the microstructure and oxygen storage capacity. *J Catal*, 2008, 258(1): 177–186

58 Morikawa A, Suzuki T, Kanazawa T, Kikuta K, Suda A, Shinjo H. A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al_2O_3 as a diffusion barrier. *Appl Catal B: Environ*, 2008, 78(3-4): 210–221

59 Wang J, Wen J, Shen MQ. Effect of interaction between $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ and Al_2O_3 on structural characteristics, thermal stability, and oxygen storage capacity. *J Phys Chem C*, 2008, 112(13): 5113–5122

60 Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, Matsumoto S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. *J Catal*, 2006, 242(1): 103–109

61 Hatanakaa M, Takahashia N, Tanabe T, Nagai Y, Dohmae K, Aoki Y, Yoshida T, Shinjoh H. Ideal Pt loading for a Pt/CeO_2-based catalyst stabilized by a Pt–O–Ce bond. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 99: 336–342

62 Qi G, Yang RT. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnO_x–CeO_2 catalyst. *J Catal*, 2003, 217(2): 434–441

63 Wu ZB, Jin RB, Wang HQ, Liu Y. Effect of ceria doping on SO_2 resistance of Mn/TiO_2 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature. *Catal Commun*, 2009, 10(6): 935–939

64 Kwak JH, Kim DH, Szanyi J, Peden CH. Excellent sulfur resistance of Pt/BaO/CeO_2 lean NO_x trap catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2008, 84(3-4): 545–551

65 Granados ML, Galisteo FC, Lambrou PS, Mariscal R, Sanz J, Sobrados I, Fierro JL, Efstathiou AM. Role of P-containing species in phosphated CeO_2 in the deterioration of its oxygen storage and release properties. *J Catal*, 2006, 239(2): 410–421

66 Granados ML, Gurbani A, Mariscal R, Fierro JL. Deterioration of the oxygen storage and release properties of $CeZrO_4$ by incorporation of calcium. *J Catal*, 2008, 256(2): 172–182

67 Christou SY, Álvarez-Galván MC, Fierro JL, Efstathiou AM. Suppression of the oxygen storage and release kinetics in $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ induced by P, Ca and Zn chemical poisoning. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 106(1-2): 103–113

68 Christou SY, Birgersson H, Efstathiou AM. Reactivation of severely aged commercial three-way catalysts by washing with weak EDTA and oxalic acid solutions. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 71(3-4): 185–198

69 Aoki Y, Yoshida T, Tanabe T, Hatanaka M, Nagai Y, Sakagami S, Shimizu M. SAE Technical Paper, 2009-01-1081, 2009

70 Masui T, Minami K, Koyabu K, Imanaka N. Synthesis and characterization of new promoters based on CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3 for automotive exhaust catalysts. *Catal Today*, 2006, 117(1-3): 187–192

71 Kim CH, Qi GS, Dahlberg K, Li W. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust. *Science*, 2010, 26: 1624–1627

Application and research progress of rare earth in automotive exhaust catalytic purification

WANG Bin, WU XiaoDong, RAN Rui, SI ZhiChun, WENG Duan*

Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education; Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: duanweng@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: With the emission regulations getting increasingly stringent in China, higher requirements for automotive exhaust purification catalysts are presented. Rare earth elements are widely used in automotive exhaust catalysts due to their special 4f electron shell structure and chemical properties such as oxygen storage capacity. The applications and research processes on the corresponding mechanisms of rare earths in automotive exhaust catalysts were summarized. The requirements of next generation catalysts were discussed based on the new emission limits in Beijing V regulation. Possible roles of rare earths in high performance catalysts were analyzed. The future application of rare earths in automotive exhaust catalysts was prospected.

Keywords: automotive exhaust purification, catalyst, rare earth, states V emissions regulations