

文章编号: 0253-2409(2017)10-1260-06

不同钡铈比对 NSR 催化剂 NO_x 存储性能的影响

王 攀*, 张 博, 罗 鹏, 孙 川, 雷利利

(江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 通过改进的溶胶凝胶法结合浸渍法制备了一系列 $\text{Pt}/x\text{Ba}-(30-x)\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=10, 15, 20$, x 为质量分数) 型 NSR 催化剂, 并利用 XRD、BET、 H_2 -TPR 和 NO-TPD 对其性能进行了表征。结果表明, Ba 主要以 BaCO_3 形式存在, CeO_2 晶粒粒径随着 x 值增大先减小后增大, 且以无定型形式存在于催化剂中。随着 Ce 含量的增加, 高温还原峰温度先降低后升高。NO-TPD 结果表明, 吸附于催化剂表面的 NO_x 在低温时具有较好的热稳定性; 通过 NO_x 完全存储实验, 探究了不同 Ba/Ce 比对催化剂 NO_x 存储性能的影响。结果表明, 当 $x=15$ 时, 催化剂的 NO_x 存储量最大, NO_x 穿透时间达 7 min, 吸附稳定时 NO_2/NO_x 比为 28%, NO_x 存储效率达 47.1%, 具有最佳的 NO_x 存储性能。

关键词: 溶胶凝胶法; NSR; NO_x 存储性能; Ba/Ce 比; 穿透时间

中图分类号: TK421+.5 **文献标识码:** A

Effects of Ba/Ce ratio on NO_x storage performance of NSR catalyst

WANG Pan*, ZHANG Bo, LUO Peng, SUN Chuan, LEI Li-li

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to explore the effects of Ba/Ce ratio on the NO_x storage performance of the catalyst, a series of $\text{Pt}/x\text{Ba}-(30-x)\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=10, 15, 20$, x is a mass fraction) NSR catalysts were prepared by a modified sol-gel method combined with an impregnation method, and their properties were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), specific surface area analysis (BET), temperature programmed reduction of H_2 (H_2 -TPR) and temperature programmed desorption of NO (NO-TPD). The results indicate that Ba mainly exists in the form of BaCO_3 , and CeO_2 is present in the amorphous form. With the increase of x value, CeO_2 grain size decreases firstly and then increases. With the increase of Ce content, the high temperature reduction peak has a similar tendency with that of CeO_2 grain size. The NO-TPD results show that the NO_x adsorbed on the surface of the catalyst has a better thermal stability with the temperature below 350 °C. The effects of Ba/Ce ratio on the NO_x storage performance were investigated by a simulated gas test platform. The results show that the NO_x storage capacity of the $\text{Pt}/15\text{Ba}-15\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst has a maximum value of 47.1%, and the NO_x breakthrough time is 7 min. When the storage process completes, the NO_2/NO_x ratio of $\text{Pt}/15\text{Ba}-15\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst is 28%. The NO_x storage efficiency increases firstly and then decreases, and different Ba/Ce ratios have great influences on the storage path of the catalyst. The catalyst presents excellent NO_x storage performance when the Ba/Ce ratio is 1.0. The experimental results provide a reference for the optimal design and application of NSR catalyst in the field of diesel exhaust after-treatment system.

Key words: sol-gel method; NO_x storage and reduction; NO_x storage performance; Ba/Ce ratio; breakthrough time

稀薄燃烧技术具有较高的燃烧效率以及较低的 HC、CO 和 CO_2 排放, 但由于过量氧的存在, 导致排气中 NO_x 排放较高且不易还原^[1,2]。 NO_x 存储还原 (NO_x Storage and Reduction, NSR) 是一种具有应用前景的 NO_x 排放控制技术^[3,4], 其在周期性的稀/富燃条件下工作: 在稀燃条件下, NO_x 以硝酸盐或亚硝酸盐的形式存储于催化剂表面; 在富燃条件下, 由于还原剂的作用, 存储的 NO_x 被还原为 N_2 ^[5,6]。通常

NSR 催化剂由 NO_x 存储组分 (如碱金属或者碱土金属), 贵金属 (如 Pt 或者 Rh) 和高比表面积的载体组分 (如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 构成^[7-9]。

为了提高催化剂的 NO_x 储存性能和稳定性, 添加过渡金属氧化物是一条有效的途径^[10,11]。 CeO_2 可以促进催化剂在载体上的分散, 同时可作为氧存储位, 促进 NO 和表面氧的相互作用。此外, CeO_2 在促进水煤气变换 (WGS) 和蒸汽重整反应等方面

Received: 2017-04-27; Revised: 2017-08-21.

* Corresponding author. Tel: 13912809920, E-mail: wangpan@ujs.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51676090), the Natural Science Foundation of Jiangsu (BK20150513) and the Advanced Talents' Foundation of Jiangsu University (14JDG152).

国家自然科学基金 (51676090), 江苏省自然科学基金 (BK20150513) 和江苏大学高级人才项目 (14JDG152) 资助

也对NSR催化剂的性能有利^[12,13]。Ji等^[14]研究发现,添加Ce后Pt/Ba/Al₂O₃催化剂的分散性和NO_x存储量得到提高,而且再生性能也得到改善。Shi等^[15]研究了在200–400℃,Pt/Ba/Al₂O₃、Pt/Ba/CeO₂和Pt/Ba/CeO₂(25%)/Al₂O₃催化剂的NO_x存储性能。发现含Ce催化剂在200℃温度下具有较好的NO_x存储性能。Ayo等^[16]研究发现,低负载的CeO₂可提高催化剂的NO_x低温存储性能,但较高的CeO₂负载会降低催化剂的活性。

添加Ce元素对Pt/Ba/γ-Al₂O₃型催化剂的NO_x存储性能和稳定性有一定促进作用,但如何确定最佳的CeO₂负载量仍需要进一步的研究。为探究不同Ba/Ce比对催化剂的NO_x存储性能影响,本研究制备了一系列Pt/xBa-(30-x)Ce/γ-Al₂O₃(x=10、15、20)催化剂,结合XRD和BET对其结构性能进行表征,并通过NO-TPD和NO_x存储实验,研究了催化剂的热稳定性和NO_x存储性能,分析了不同Ba/Ce比对催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用改进的溶胶凝胶法结合浸渍法制备了Pt/xBa-(30-x)Ce/γ-Al₂O₃(x=10、15、20)催化剂。制备过程如下:按化学计量比称取Ba(CH₃COO)₂、Ce(NO₃)₃·6H₂O和γ-Al₂O₃,分别溶于去离子水中搅拌均匀,将Ba(CH₃COO)₂和Ce(NO₃)₃·6H₂O溶液逐滴加入至γ-Al₂O₃悬浊液,并向混合溶液中加入两倍于Ba²⁺和Ce³⁺离子摩尔总量的C₆H₈O₇·H₂O和聚乙二醇,于80℃水浴加热,搅拌形成凝胶,于110℃恒温干燥24h,再放入马弗炉500℃焙烧5h,研磨制得Ba-Ce/γ-Al₂O₃粉末。将经过超声震荡30min的氯铂酸溶液加入到Ba-Ce/γ-Al₂O₃粉末中,浸渍24h后于110℃恒温干燥24h,在马弗炉500℃焙烧5h,研磨制得Pt/Ba-Ce/γ-Al₂O₃催化剂粉末。

1.2 催化剂的表征

XRD表征测试在D8 advance型X射线衍射仪上进行(德国Bruker公司),辐射源采用Cu Kα(λ=0.154 068 nm),扫描角速率为7(°)/min,步长0.02°,20–80°扫描,管电压40 kV,管电流40 mA。催化剂的BET表征在美国康塔公司生产的NOVA 3000e型仪器上进行测试,采用液氮温度下N₂吸附-脱附方法进行测定。H₂-TPR测试利用美国麦克仪器公司生产的高性能全自动AutoChem II 2920型化学吸附仪进行。

1.3 实验系统及方案

模拟气实验平台示意图见图1。平台主要由供气系统、反应系统和检测系统三部分组成,其中,供气系统由钢瓶、减压阀和质量流量控制柜组成,采用O₂(体积分数10%)/N₂,NO(体积分数5×10⁻⁴)/N₂和高纯N₂(平衡气)模拟柴油机尾气中NO_x成分;反应系统由程序升温炉、石英管和催化剂组成;检测系统由赛默飞世尔iS5 FT-IR红外光谱仪、红外光谱仪配套的PIKE 2.4 m气体池和温控仪组成。

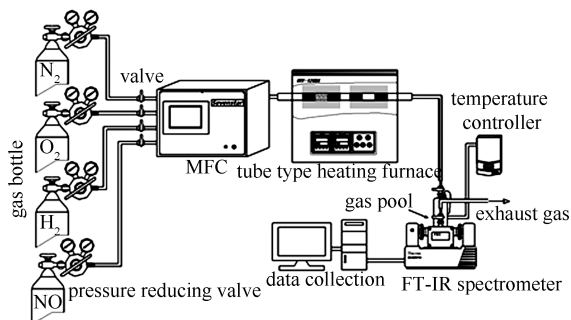


图1 模拟实验台架装置示意图

Figure 1 Schematic of the simulated gas test platform

NO_x存储实验:首先用石英棉将催化剂固定在石英管内,在450℃下通入N₂ 30 min,再通入1%的H₂/N₂以清除吸附于催化剂表面的杂质。最后在350℃下进行NO_x存储试验,通入体积分数5×10⁻⁴的NO、10% O₂和N₂(平衡气)的反应气体,控制总流量为300 mL/min,采用FT-IR红外光谱仪检测NO_x浓度,以此研究催化剂的NO_x存储性能。NO_x存储效率由公式(1)计算得到:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \left(1 - \frac{\int_0^{t_s} \varphi(\text{NO}_x) \cdot dt}{\varphi(\text{NO}) \cdot t_s} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_{NO_x} 为NO_x存储效率, $\varphi(\text{NO}_x)$ 为检测到的NO_x浓度, $\varphi(\text{NO})$ 为通入的NO浓度, t_s 为NO_x吸附饱和时间。

NO-TPD实验:把经预处理的催化剂在350℃,体积分数5×10⁻⁴的NO、10% O₂和N₂(平衡气)氛围下吸附至饱和,将催化剂在N₂吹扫下冷却至室温,在纯N₂氛围下以10℃/min的升温速率升温至600℃,检测出口的NO_x浓度,以研究存储于催化剂上NO_x的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 XRD表征

不同Ba/Ce含量催化剂的XRD表征结果见图2。

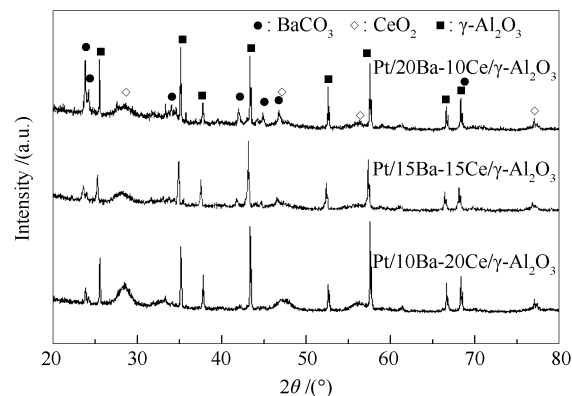


图 2 Pt/*x*Ba-(30-*x*)Ce/ γ -Al₂O₃ (*x*=10、15、20) 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of Pt/*x*Ba-(30-*x*)Ce/ γ -Al₂O₃ (*x*=10、15、20)

由图 2 可知,所制备的催化剂检测到明显的 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰,表明 γ -Al₂O₃ 结晶状况良好,同时在 24.14°、34.09°、44.86°、46.77°和 68.64°处检测到的衍射峰归属于 BaCO₃,这是由 Ba(CH₃COO)₂ 在高温焙烧下分解产生,相关文献指出,BaCO₃ 是 NSR 催化剂活性存储中心^[17,18];在 28.52°、47.49°和 56.32°出现 CeO₂ 衍射峰,且以无

定型结构存在于催化剂中。其中,在 28.52°时,随着 Ce 含量增加,峰形先变缓后变尖锐,说明 Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 CeO₂ 晶粒粒径先减小后增大。根据 scherrer 公式计算出 CeO₂(111) 晶粒粒径,其中,Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 的 CeO₂ 晶粒粒径最小,为 5.8 nm。而 Pt/20Ba-10Ce/ γ -Al₂O₃ 和 Pt/10Ba-20Ce/ γ -Al₂O₃ 的 CeO₂ 晶粒粒径分别为 7.3 和 6.3 nm。这可能是由于 Ce 离子进入 Ba 离子中,形成类似固溶体抑制了晶粒增长;此外,未检测到 Pt 或者 PtO_x 的特征衍射峰,说明 Pt 以一种高度分散或者无定形态存在于催化剂中,而无定形态的 Pt 活性更高,这对于催化剂的存储还原性能有利^[19]。

2.2 BET 表征

NSR 催化剂以及 γ -Al₂O₃ 载体的比表面积及孔容孔径的测试结果见表 1。由表 1 可知,纯 γ -Al₂O₃ 载体具有较高的比表面积,在活性组分添加后催化剂的比表面积和孔容下降明显。对比不同 Ba/Ce 含量添加的催化剂可知,Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积为 91.8 m²/g,大于其他两种 Ba/Ce 比含量的催化剂。

表 1 催化剂的比表面积以及孔容孔径

Table 1 BET and porous structure parameters of NSR catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter d/nm
Pt/20Ba-10Ce/ γ -Al ₂ O ₃	65.7	0.143	3.7
Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al ₂ O ₃	91.8	0.147	3.6
Pt/10Ba-20Ce/ γ -Al ₂ O ₃	85.4	0.165	3.7
γ -Al ₂ O ₃	211.4	0.232	3.8

2.3 H₂-TPR 分析

不同 Ba/Ce 比的催化剂 H₂-TPR 谱图见图 3。

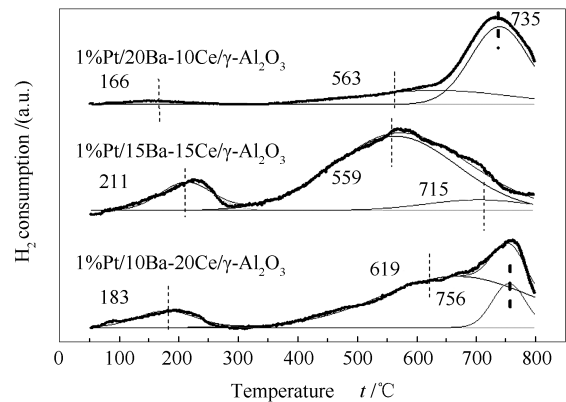


图 3 NSR 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 3 H₂-TPR profiles of NSR catalysts

由于 γ -Al₂O₃ 在高于 1 000 °C 左右才会有 H₂ 消耗,因此,在所测试的温度范围内,H₂ 还原峰主要归因于不同种类的 Pt、Ba 和 Ce 氧化物的还原^[20]。整体来看催化剂主要有三个还原峰,其中,位于 200 °C 左右的低温还原峰归属于 PtO 或 PtO₂ 还原为 Pt⁰,在 550 °C 的高温还原峰对应于表面 CeO₂ 的还原,在 750 °C 左右的还原峰对应于体相 CeO₂ 的还原^[21]。随着 Ce 负载量的增加,表面 CeO₂ 和体相 CeO₂ 还原峰对应温度先降低后升高,当 *x*=15 时,还原峰温度最低,分别为 559 和 715 °C,这表明,随着 Ce 含量增加时,催化剂更容易被还原,但进一步增加 Ce 含量,反而会导致催化剂还原峰温度升高。

从还原峰强度方面可以看出,随着催化剂 Ba/Ce 比的改变,在 550 °C 的峰面积先增大后减小,其对应于表面 CeO₂ 的还原,因此,随着还原峰面积的

增加,表明在特定的 Ba/Ce 比范围时,随着 Ce 含量增大,有利于提高 CeO₂ 活性组分在催化剂表面的分散,但进一步增大 Ce 比例,催化剂表面的活性组分含量反而下降,从而降低了催化剂的存储还原性能。其中,Ba/Ce 比为 1.0 时,催化剂具有最佳的存储还原性能。

2.4 NO_x 恒温存储实验

不同 Ba/Ce 比的催化剂在温度为 350 ℃ 时的 NO_x 恒温存储曲线见图 4。由图 4 可知,在存储开始阶段,未检测到 NO_x,说明在稀燃开始阶段,NO_x 被完全存储于催化剂表面的活性位点;随着存储时间的延长,NO_x 逐渐溢出,此时催化剂表面的活性中心

位逐渐减少,可吸附的 NO_x 量逐渐降低;当 NO_x 溢出浓度达到 NO_x 通入浓度 (体积分数 5×10^{-4}) 时,NO_x 存储过程达到饱和状态,此时催化剂没有更多的活性中心来吸附 NO_x。此外,在吸附过程中,检测到 NO₂ 存在,表明 NO 发生了氧化反应,该反应是 NO_x 吸附过程的关机键步骤之一。同时,根据 XRD 表征,在恒温存储过程中可能发生的反应主要为 (2)、(3) 和 (4) :

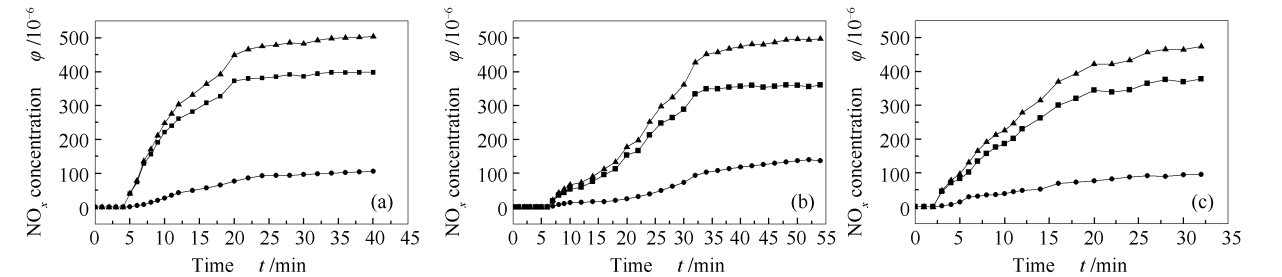
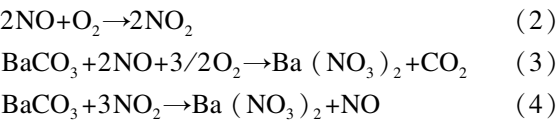


图 4 NSR 催化剂的 NO_x 存储曲线
Figure 4 NO_x storage patterns of NSR catalysts
(a): Pt/20Ba-10Ce/γ-Al₂O₃; (b): Pt/15Ba-15Ce/γ-Al₂O₃; (c): Pt/10Ba-20Ce/γ-Al₂O₃
■: NO; ●: NO₂; ▲: NO_x

存储饱和后,NSR 催化剂 NO_x 存储效率、存储量、NO₂/NO_x 比例、穿透时间 (NO_x 存储阶段,开始检测到 NO_x 溢出的时间,定义为穿透时间) 和存储饱和时间计算结果见表 2。由表 2 可知,Pt/15Ba-15Ce/γ-Al₂O₃ 显示出最佳的 NO_x 存储性能,存储饱和时 NO_x 存储效率 47.1%,NO_x 穿透时间达 7 min,明显高于 Pt/20Ba-10Ce/γ-Al₂O₃ (存储效率 40.1%,穿透时间 5 min) 和 Pt/10Ba-20Ce/γ-Al₂O₃ (存储效率 41.68%,穿透时间 3 min)。在存储过程中,NO₂ 相比于 NO 拥有更高的存储反应活性,将 NO 氧化

为 NO₂ 是快速高效的 NO_x 存储的关键步骤^[22]。在本实验中,Pt/15Ba-15Ce/γ-Al₂O₃ 催化剂存储稳定时 NO₂/NO_x 比为 28%,相比于其他两种 Ba/Ce 比催化剂 NO₂/NO_x 提高了 8%,表明不同 Ba/Ce 比对催化剂的存储路径会产生较大影响。结合 BET 和 H₂-TPR 的结果,催化剂中 Ce 含量增大,有利于催化剂各组分的分散。但需要注意的是,Ce 含量过大将会影响催化剂的存储性能。在 Ba/Ce 比为 1.0 时,对催化剂的 NO_x 存储性能促进效果最佳。

表 2 NSR 催化剂的 NO_x 存储相关参数

Table 2 NO_x storage performance related parameters of NSR catalysts

Catalyst	NO _x storage efficiency /%	NO _x storage capacity /(μmol·g ⁻¹ _{cat})	NO ₂ /NO _x	Breakthrough time t/min	Storage saturation time t/min
Pt/20Ba-10Ce/γ-Al ₂ O ₃	40.1	358.04	20.96	5	40
Pt/15Ba-15Ce/γ-Al ₂ O ₃	47.1	567.72	28	7	54
Pt/10Ba-20Ce/γ-Al ₂ O ₃	41.68	297.71	20.16	3	32

不同 Ba/Ce 催化剂的 NO_x 的存储效率随时间的变化见图 5。由图 5 可知,催化剂的 NO_x 存储效率随着时间的延长而降低。其中,Pt/15Ba-15Ce/γ-

Al₂O₃ 表现出最好的 NO_x 存储性能,在存储阶段前 30 min NO_x 存储效率均保持在 74% 以上,尤其是在前 7 min,NO_x 存储效率高达 100%。而另外两种

Ba-Ce 催化剂的存储性能随着时间的延长下降明显,表明 Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 在 350 ℃ 条件下具有优异的 NO_x 存储能力。因此,本研究选取 Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行 NO-TPD 实验。

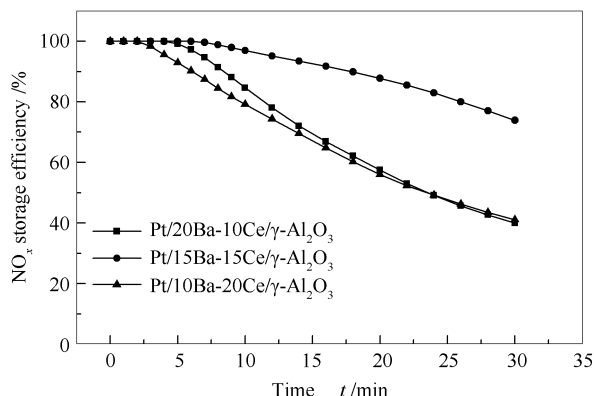


图 5 不同 Ba/Ce 比的催化剂存储效率随时间的变化

Figure 5 NO_x storage efficiency of the catalysts with different Ba/Ce ratios as a function of storage time

2.5 程序升温脱附

Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 NO-TPD 特征谱图见图 6。

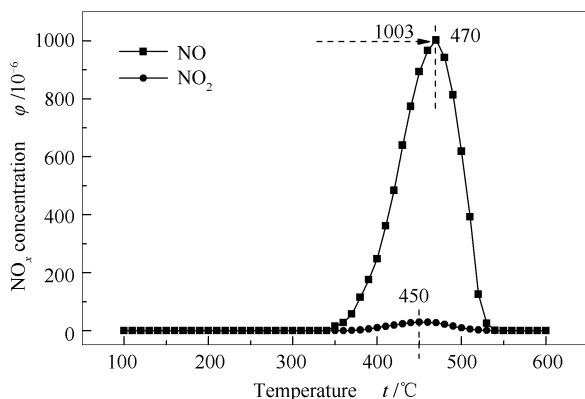
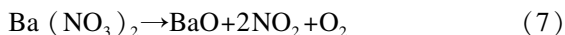
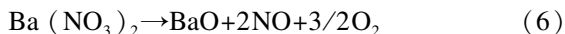
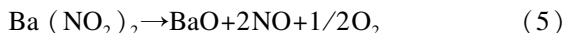


图 6 Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 NO-TPD 谱图

Figure 6 NO-TPD profiles of Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst

由图 6 可知,在温度低于 350 ℃ 时,催化剂表面几乎没有检测到 NO_x 脱附,说明吸附于催化剂表面的 NO_x 在低温段具有较好的热稳定性;当温度超过 350 ℃ 时,NO_x 开始脱附,NO₂ 的脱附峰出现在 450 ℃,

而 NO 的脱附峰出现在 470 ℃。从脱附峰的浓度可以看出,脱附出来的主要为 NO,而 NO₂ 的浓度始终保持在较低水平。且 NO₂ 的脱附峰温度比 NO 低 20 ℃,表明吸附的 NO₂ 的热稳定性比 NO 低。在 NO-TPD 实验中,NO 和 NO₂ 主要通过以下化学反应产生:



以上分析表明,在催化剂表面吸附的 NO_x 主要以硝酸盐和亚硝酸盐形式存在,这也与文献^[1]中的实验结果相一致。

3 结 论

通过改进的溶胶凝胶法制备的一系列 Pt/*x*Ba-(30-*x*)Ce/ γ -Al₂O₃ (*x* = 10、15、20) 催化剂,XRD 结果表明,Ba 主要以 BaCO₃ 形式存在,Ce 主要以无定形结构存在,且随着 Ce 含量的增加,催化剂中 CeO₂ 晶粒粒径先减小后增大;BET 分析表明,Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂相对于其他两种 Ba/Ce 比催化剂比表面积最大,有利于催化剂 NO_x 存储位更好的分散。

H₂-TPR 结果表明,不同 Ba/Ce 比催化剂的 H₂ 还原峰有显著差异。其中,在特定范围内 Ce 负载量增大,有利于促进催化剂表面活性组分的活性。其中,Ba/Ce 比为 1.0 时,催化剂具有最佳的存储还原性能。

催化剂 NO_x 恒温存储试验表明,不同 Ba/Ce 比对催化剂的存储路径会产生较大影响,其中,Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有最佳的 NO_x 存储性能,该 Ba/Ce 比下催化剂可有效提高 NO₂/NO_x 比,NO_x 穿透时间达 7 min,存储阶段的前 30 min,NO_x 存储效率均保持在 74% 以上,存储饱和时催化剂 NO_x 存储效率 47.1%。

Pt/15Ba-15Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 NO-TPD 结果表明,催化剂吸附的 NO_x 在温度低于 350 ℃ 时稳定性较好。NO 和 NO₂ 的脱附峰温度分别为 450 ℃ 和 470 ℃。

参考文献

- [1] INFANTES-MOLINA A, RIGHINI L, CASTOLDI L, LORICERA C. V, FIERRO J. L. G, SIN A, LIETTI L. Characterization and reactivity of Ce-promoted PtBa lean NO_x trap catalysts[J]. Catal Today, 2012, 197(1): 178-189.
- [2] 陈朝辉,李志军,高立波,焦鹏昊,张文斐,刘磊. La₂Cu_(1-x)Fe_xO₄ 催化去除柴油机 NO_x 和 PM 排放台架试验[J]. 农业机械学报, 2012, 43(9): 11-15.
(CHEN Zhao-hui, LI Zhi-jun, GAO Li-bo, JIAO Peng-hao, ZHANG Wen-fei, LIU Lei. Simultaneous removal of diesel NO_x and soot over La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ perovskite-type catalysts[J]. Trans Chin Soc of Agric Mach, 2012, 43(9): 11-15.)
- [3] 王攀,谷文业,雷利利,乔冠军. 催化剂存储还原柴油机 NO_x 排放的试验[J]. 农业工程学报, 2015, 31(9): 230-234.

- (WANG Pan, GU Wen-ye, LEI Li-li, QIAO Guan-jun. Experiment of NO_x storage and reduction from diesel engine with NSR catalysts[J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2015, **31**(9): 230–234.)
- [4] 谢颖, 金正来, 陈英, 马玉刚, 陈小平, 陈敏东. Pt/Ba/TiCeO 催化剂上 NO_x 的存储和抗硫性能研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(4): 300–306.
- (XIE Ying, JIN Zheng-lai, CHEN Ying, MA Yu-gang, CHEN Xiao-ping, CHEN Min-dong. Study on the properties of Pt/Ba/TiCeO catalyst for NO_x storage and resistance to SO_2 [J]. J Fuel Chem Technol, 2011, **39**(4): 300–306.)
- [5] EASTERLING V, JI Y, CROCKER M, URA J, THEIS J R, MCCABE R W. Effect of ceria on the desulfation characteristics of model lean NO_x trap catalysts[J]. Catal Lett, 2009, **127**(1): 55–62.
- [6] ZOU Z Q, MENG M, TSUBAKI N, HE J J, WANG G, LI X G, ZHOU X Y. Influence of Co or Ce addition on the NO_x storage and sulfur-resistance performance of the lean-burn NO_x trap catalyst Pt/K/TiO₂-ZrO₂[J]. J Hazard Mater, 2009, **170**(1): 118–26.
- [7] YANG M, LI Y, WANG J, SHEN M Q. Effects of CO_2 and steam on Ba/Ce-based NO_x storage reduction catalysts during lean aging[J]. J Catal, 2010, **271**(2): 228–238.
- [8] DONGLIANG L WU, TSCHAMBER V, LIMOUSY L, KLEIN J, WESTERMANN A, AZAMBRE B, FECHETE I, GARIN F. Simultaneous effect of carbon and water on NO_x adsorption on a stabilized Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst[J]. CR Chim, 2014, **17**(7/8): 687–700.
- [9] 陈科, 李博, 吕刚, 朱彦涛, 宋崇林. 铁改性水滑石基 Pt/BaO/MgFeO 催化剂焙烧温度对催化剂结构及 NO_x 吸附-还原性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(12).
- (CHEN Ke, LI Bo, LU Gang, LV Gang, ZHU Yan-tao, SONG Chong-lin. Effect of calcination temperature on the structure and NO_x adsorption-reduction performance of Fe modified hydrotalcite-based Pt/BaO/MgFeO catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2016, **44**(12).)
- [10] KLEIN J, WU D, TSCHAMBER V, FECHETE I, GARIN F. Carbon-NSR catalyst interaction: Impact on catalyst structure and NO_x storage efficiency[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **132/133**(12): 527–534.
- [11] ZHANG Y X, YOU R, LIU D S, LIU C, LI X G, TIAN Y, JIANG Z, ZHANG S, HUANG Y Y, ZHA Y Q, MENG M. Carbonates-based noble metal-free lean NO_x trap catalysts MO_x -K₂CO₃/K₂Ti₈O₁₇ (M=Ce, Fe, Cu, Co) with superior catalytic performance[J]. Appl Surf Sci, 2015, **357**: 2260–2276.
- [12] GONZALEZ-VELASCO J R, GUTIERREZ-ORTIZ M A, MARC J L, BOTAS J A, GONZALEZ-MARCOS M P, BLANCHARD G. TWC Behaviour of platinum supported on high and Low surface area Cerium/Zirconium mixed oxides[J]. Top Catal, 2001, **16**(1): 101–106.
- [13] WANG X, YU Y, HE H. Effects of temperature and reductant type on the process of NO_x storage reduction over Pt/Ba/CeO₂ catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2011, **104**(1/2): 151–160.
- [14] JI Y Y, FISK C, EASTERLING V, GRAHAM U, POOLE A, CROKER M, CHOI J S, PARTRIDGE W, WILSON K. NO_x storage-reduction characteristics of Ba-based lean NO_x trap catalysts subjected to simulated road aging[J]. Catal Today, 2010, **151**(3/4): 362–375.
- [15] SHI C, JI Y, GRAHAM U M, ZHANG Z. NO_x storage and reduction properties of model ceria-based lean NO_x trap catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, **119**(21): 183–196.
- [16] AYO B P, UNAI DE L T, GONZALEZ-MARCOS M. P, GONZALEZ-MARCOS J R. Influence of ceria loading on the NO_x storage and reduction performance of model Pt-Ba/Al₂O₃, NSR catalyst[J]. Catal Today, 2014, **241**: 133–142.
- [17] LV L, WANG X, SHEN M, ZHANG Q, WANG J. The lean NO_x traps behavior of (1-5%) BaO/CeO₂ mixed with Pt/Al₂O₃ at low temperature (100–300 °C): The effect of barium dispersion[J]. Chem Eng J, 2013, **222**(222): 401–410.
- [18] VOVK E I, TURKSOY A, BUKHTIYAROV V I, OZENSOY E. Interactive surface chemistry of CO_2 and NO_2 on metal oxide surfaces: Competition for catalytic adsorption sites and reactivity[J]. J Phys Chem C, 2013, **117**(15): 7713–7720.
- [19] 胡准, 孙科强, 徐柏庆. Pt-BaO 催化剂的 NO_x 储存-还原化学及结构-性能关系[J]. 催化学报, 2011, **32**(1): 17–26.
- (HU ZHUN, SUN KEQIANG, XU BOQING, NO_x storage-reduction catalysis and structure-performance relationship of Pt-BaO catalyst[J]. Chinese J Catal, 2011, **32**(1): 17–26.)
- [20] VENKATASWAMY P, JAMPAIAH D, LIN F, ALXNEIT I, REDDY BM. Structural properties of alumina supported Ce-Mn solid solutions and their markedly enhanced catalytic activity for CO oxidation[J]. Appl Surf Sci, 2015, **349**: 299–309.
- [21] ABBASI Z, HAGHIGHI M, FATEHIFAR E, SAEDY S. Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂, catalysts for total oxidation of VOCs[J]. J Hazard Mater, 2011, **186**(2/3): 1445–1454.
- [22] LIU G, GAO P X. A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies[J]. Catal Sci Technol, 2011, **1**(4): 552–5.