



柴油车尾气后处理关键材料研究进展

李佳幸, 高传, 隆云鹏, 李一凡, 王厚林, 彭悦*, 李俊华

清华大学环境学院, 北京 100084

* 联系人, E-mail: pengyue83@tsinghua.edu.cn

2024-05-29 收稿, 2024-08-09 修回, 2024-08-29 接受, 2024-08-30 网络版发表

国家自然科学基金(22276104)和国家青年科学基金(22406102)资助

摘要 柴油车尾气后处理技术是应对日益严格的排放法规、实现绿色低碳运输的关键。尽管国六标准施行的处理技术已显著减少污染物排放, 但其效能提升与成本控制仍面临挑战。近年来, 新型材料与技术创新为解决这一难题提供了新视角。本研究综述聚焦于柴油车尾气后处理关键材料的最新进展, 分别从柴油车氧化催化剂(diesel oxidation catalyst, DOC)、柴油车颗粒物捕集器(diesel particulate filter, DPF)、选择性催化还原催化剂(selective catalytic reduction, SCR), 以及氨逃逸催化剂(ammonia slip catalyst, ASC)系统先进催化材料的创新应用, 通过分析各类材料的结构设计、活性组分特性及其在尾气净化反应中的作用机理, 评估了各类催化材料在实际应用中的潜力。同时, 针对现有研究存在的问题, 如材料稳定性、耐久性 & 经济性, 进行了深入探讨, 并展望了未来关键材料的发展趋势, 强调了催化单元在推动柴油车尾气处理技术向更高效、低成本、可持续方向发展的关键作用。

关键词 柴油车尾气, 氧化催化剂, 柴油车颗粒物捕集器, 选择性催化还原催化剂, 氨逃逸催化剂

柴油发动机因其高效率、低运营成本、高耐久性和可靠性等优点而广泛应用于国民生产和交通等领域。然而, 柴油发动机运行时会产生如颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)、碳氢化合物(CH_x)等环境污染物, 根据生态环境部发布《中国移动源环境管理年报(2023年)》显示, 移动源污染已成为我国大中城市空气污染的重要来源, 其中柴油车对 NO_x 和PM的贡献分别达到80%和90%, 因此加强移动源污染治理的紧迫性日益凸显^[1]。

针对移动源大气污染物控制, 世界各国于20世纪六七十年代开始对汽车尾气排放标准制定相应法规, 我国由于汽车工业发展较晚, 在参考了大量欧盟标准后于2001年正式颁布了国一排放标准, 开始在全国范围内实施, 并在随后每隔3~5年对原来实施的排放标准进行一次提升(图1)^[2~5]。目前, 我国已于2023年7月1日

起全面实施国六排放标准6b阶段, 其中针对重型柴油车污染物的主要控制技术为柴油车氧化催化剂(diesel oxidation catalyst, DOC)、柴油车颗粒物捕集器(diesel particulate filter, DPF)、选择性催化还原催化剂(selective catalytic reduction, SCR)及氨逃逸催化剂(ammonia slip catalyst, ASC)的耦合技术路线^[6], 以达到将 NO_x 、PM、CO、HC等污染物转化为 N_2 、 CO_2 、 H_2O (图2)。

本文聚焦现行国六标准中柴油车各尾气净化单元的所使用催化剂的研究最新进展, 旨在为行业提供一个全面、前瞻性的视角, 推动柴油车尾气后处理技术迈向更高的环保与经济双重效益。

1 柴油车氧化催化剂

DOC作为柴油发动机尾气后处理装置的重要组成部分, 其主要功能是将柴油机尾气中的未燃烧的碳氢

引用格式: 李佳幸, 高传, 隆云鹏, 等. 柴油车尾气后处理关键材料研究进展. 科学通报, 2025, 70: 2033–2043

Li J, Gao C, Long Y, et al. Research status and prospects on key materials for diesel vehicle exhaust aftertreatment system (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2033–2043, doi: 10.1360/TB-2024-0570

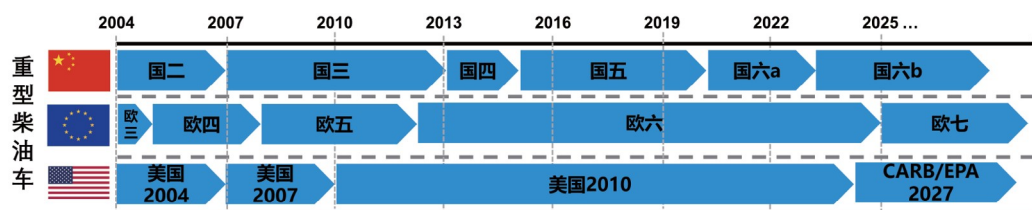


图1 (网络版彩色)2004年起中国、欧盟和美国柴油车排放标准发展历程

Figure 1 (Color online) The development of diesel vehicle emission standards in China, Europe and the United States since 2004

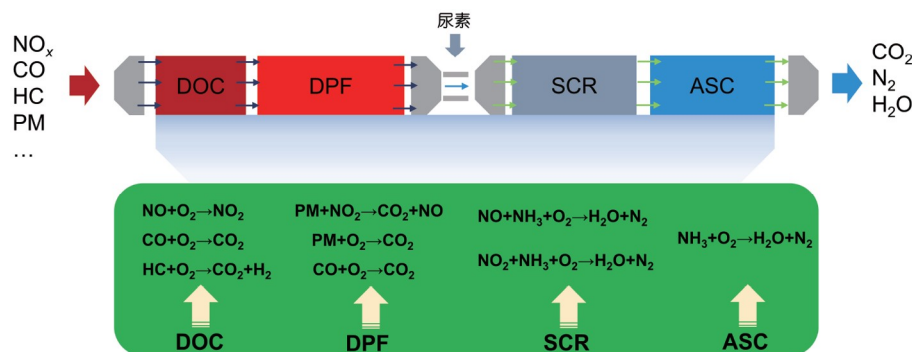


图2 (网络版彩色)国六后处理单元及相关催化剂的示意图

Figure 2 (Color online) Schematic of the China VI vehicle emission standards post-treatment unit and related catalyst

化合物(hydrocarbon, HC)、CO以及可溶性有机物组分(soluble organic fraction, SOF)氧化为无害 H_2O 和 CO_2 ^[7,8]. 而柴油机排放物中 NO_x 的主要成分是NO (90%~95%), 将其转化为强氧化性的 NO_2 (图3), 可以直接增强DOC下游DPF中PM和碳烟(soot)的去除效率, 从而促进DPF的被动再生和“快速SCR”反应的发生^[9]. 此外, DOC通常作为后处理系统中的第一个模块导致其运行温度较高, 要求DOC催化剂不仅要表现出优异的催化氧化性能, 还要具有良好的热稳定性.

贵金属由于其d电子轨道通常未完全填满, 容易吸附反应物, 并且表现出适中的吸附强度, 从而具有优异的催化性能^[10]. 其中Pt基贵金属催化剂是主要的商业DOC催化剂, 但同时也是柴油机后处理装置中贵金属用量最多的模块, 因此减少贵金属负载量的同时保证优异的DOC活性是该类催化剂研究的重点方向. 张涛团队^[11]率先提出利用孤立的单Pt原子锚定在氧化铁纳米晶体表面(Pt_1/FeO_x)的“单原子催化剂”的概念, 结果发现单原子尺寸的Pt具有更多5d空轨道和表面正电荷, 从而降低了CO吸附能和CO氧化的活化势垒, 使得其具有优异的CO催化活性. 贵金属活性与含量之间的非线性关系是由于其贵金属尺寸变化所引起的量子尺寸效应, 当贵金属尺寸由块体向单原子转变时, 金属表面自

由能显著提高, 从而导致其比活性对应的金属利用率也显著提升^[12]. 此外, 由于柴油车发动机运转的某些特定工况下, DOC催化剂床层温度可以达到850°C左右, 可能会导致催化剂表面贵金属活性组分的烧结及载体结构性质的坍塌而失活, 因此贵金属高温下的抗烧结能力也十分重要. 在Pt基催化剂中添加少量Pd形成Pt-Pd双金属活性位点可以显著提高其抗烧结能力^[13]. Dartye团队^[14]通过将Pt基催化剂和PdO基催化剂进行物理混合后验证了PdO对Pt物种的捕集再生机制是提高Pt-Pd催化剂抗烧结的关键, 移动的Pt物种可以在表面扩散并被PdO颗粒捕获, 并在650°C的流动空气中形成金属Pt-Pd合金, 提高了 CH_4 的氧化活性. 此外, Pt基催化剂中Pd的引入能够抑制 C_3H_6 与NO氧化过程的竞争, 在175°C的低温下, Pd的存在能够促进 C_3H_6 与表面的硝酸盐反应, 从而使得Pt-Pd双金属催化剂能在较低的温度下同步氧化 C_3H_6 和NO^[15].

考虑到贵金属所带来的成本问题, 过渡金属、稀土金属因储量丰富、成本低的优势而得到了大量关注, 如何提高DOC的低温活性是近年来研究者的重点关注方向^[16,17]. 虽然单一组分的金属氧化物对气体分子具有较好的吸附能力, 但晶格氧(O_{lat})的补充能力较差导致其对 O_2 的活化通常需要较高的温度. 由于Co、Mn基

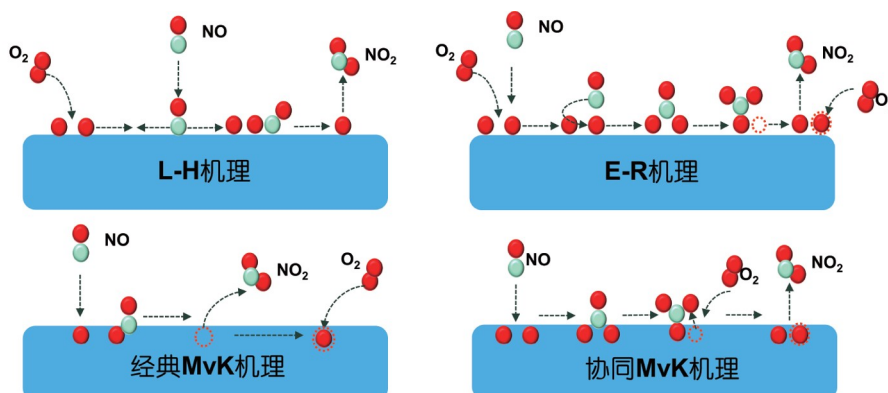


图3 (网络版彩色)不同NO氧化机理示意图

Figure 3 (Color online) Schematic of different NO oxidation mechanisms

金属氧化物具有较好的氧化还原能力, 而Ce基氧化物储放氧性能和热稳定性优异, 结合两者特性形成混合或复合金属氧化物能够增强金属氧化物之间的协同作用, 能够同时提高材料的催化性能和热稳定性. Li团队^[18]构建了Mn-Ce复合氧化物发现其表现出更高的NO氧化活性, 200℃时NO的氧化性能分别是MnO_x和CeO₂的3和10倍, 这主要源于Ce添加后对高氧化态Mn(IV)的稳定作用, 从而显著提高了亚硝酸盐分解为NO₂的速率. 邱坤赞团队^[19]发现不同的过渡金属复合催化剂中Ce-Co复合催化剂在230℃下表现出最高的催化活性, NO转化率>90%, 其对NO氧化的优异催化活性与结构特征、结晶模式、氧化还原能力以及Co与Ce之间的相互作用有关. 此外, 利用特定方法将稀土元素和过渡金属结合形成具有独特结构和物化性质的多组分氧化物也展现出了独特的性能. 贺泓团队^[20]对ABO₃型钙钛矿LaCoO₃的A位掺杂Ce形成La_{1-x}Ce_xCoO₃钙钛矿, 结果表明NO氧化活性随着Ce的取代而增强, 当x为0.2时该催化剂在300℃下NO转化率达到80%, 这主要是因为Ce的掺杂能够降低单齿硝酸盐的热稳定性和桥式硝酸盐等的数量, 加速了其分解为NO₂. 此外, 钙钛矿结构中B位掺杂可以有效促进活性位之间的协同作用. 沈美庆团队^[21]利用溶胶-凝胶法将Co掺杂进入LaMnO₃钙钛矿晶格中形成LaMn_{1-y}Co_yO₃催化剂, 发现Co的引入导致钙钛矿的斜方体结构向正菱形改变, 从而使得Co和Mn之间发生强烈的协同作用并增加了活性氧物种的数量, 这是NO氧化活性显著提升的决定因素. 除钙钛矿外, AB₃O₅型莫来石因其在高温下的结构稳定性在DOC催化剂中表现出了一定的应用潜力. Cho团队^[22]研究发现不同AMn₂O₅(A=Y/Gd/Sm/Pr/Bi)莫来石的热稳定性与

A位元素及其离子半径相关, A位元素的离子半径越小, 热稳定性越高, 其中相分解温度最低的BiMn₂O₅也能够达到944℃.

柴油车尾气中的HC和CO会抑制DOC中NO氧化起活, 因此莫来石的HC和CO氧化能力也决定着DOC的性能. 王卫超团队^[23]利用水热法制备的GdMn₂O₅莫来石在低温下能高效氧化丙酮(C₃H₆O), 其性能(T₉₀=160℃)超过了1% Pt/Al₂O₃催化剂(T₉₀=191℃). 单斌团队^[24]系统研究了不同非贵金属氧化物(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu)与莫来石复合材料的CO氧化特性, 发现除FeO_x, MO_x/SMO在100℃以下的CO氧化性能均高于SMO, 证明复合界面的产生优化了CO的氧化位点. 此外, 本团队^[25]提出了一种简单的选择性溶解方法对SmMn₂O₅莫来石进行表面改性, 在保证良好热稳定性和抗水性能的同时, 发现表面Sm阳离子在处理过程中被部分去除, 导致具有更高电负性和氧空位的B位阳离子(Mn⁴⁺O₆八面体基团)充分暴露, 从而表现出比未溶解莫来石更高的NO氧化活性, 并且在120000 mL g⁻¹ h⁻¹空速下其性能能够与商用Pt/Al₂O₃催化剂相媲美. 因此, 根据复合氧化物中元素的特征, 选择性溶解技术通过对溶解液、浓度、时间等因素进行调控, 能够得到具有缺陷结构的大比表面积新型催化剂. 除HC、CO以及NO之间的互相影响外, 尾气中的硫(S)、磷(P)等化学杂质对DOC催化剂活性也会产生抑制作用. 韦岳长团队^[26]利用三维有序大孔(3DOM)-Al₂O₃负载二元Pt-CoO_x纳米粒子催化剂发现该类材料不仅具有优异的催化氧化性能, 其3DOM-Al₂O₃的表面丰富的酸性位点可以通过抑制SO₂的吸附并增强表面硫酸盐物种的分解从而展现出优异的抗硫性能. 陈耀

强团队^[27]通过对磷酸盐改性Pd/Al₂O₃催化剂的研究发现,该方法能够保持催化剂中Pd⁰相对含量不变,并显著增强其抗磷性能.在经历磷中毒后,该催化剂几乎能够维持其对污染物的固有催化性能.

2 柴油车颗粒物捕集器

柴油机排放的soot源于高温缺氧环境烃类的裂解,其尺寸约0.1~10 μm. 严苛低温条件会抑制柴油车启动及完全燃烧从而加剧炭烟生成. 搭载高性能催化剂的催化再生技术能够高效转化炭烟为CO₂. 炭烟颗粒燃烧反应是典型的气体(NO、O₂)-固体(炭烟颗粒)-固体(催化剂)三相界面深度氧化过程(图4),涉及催化剂结构、活性位点及气体吸附活化,其关键是两相反应物与催化剂充分接触,直接影响催化效率^[28,29].

催化剂活性位点对O₂和NO的吸附和活化能力、NO向NO₂的转化,以及活性物种与soot颗粒的接触效率在soot氧化过程中起关键作用. 贵金属催化能有效促进表面活性物种如O²⁻、O₂²⁻、O⁻等以及NO₂的产生,使之迁移到soot颗粒表面参与反应^[30,31]. 该类催化剂通常以纳米尺度形态负载在载体上,依靠贵金属与载体间的协同效应提升催化燃烧soot低温活性以及耐热稳定性. Ham团队^[32]研究了不同贵金属(M=Ag、Au、Pd、Pt和Rh)对soot氧化活性的影响,发现贵金属与载体之间相互作用强度影响着催化剂的氧化还原性、氧空位形成、氧吸附和电子转移活性,其中Rh与Ce 4f轨道占据面积最大表现出了最好活性. 韦岳长团队^[33]考察了贵金属Pt尺寸(2.7~7.1 nm)对soot氧化的影响,发现在NO存在下的TOF随Pt粒径呈准线性增加,通过硫酸化处理降低了Pt/Al₂O₃催化剂的NO氧化活性,但该类催化剂对soot氧化的催化活性却异常增加,该效应尤其是在小尺寸Pt颗粒催化剂上更为明显,这是由于催化剂表面的酸性位点降低了催化剂对所产生的NO₂的

吸附能力从而推动了其向soot的转移效率. 此外,开发低成本高效非Pt、Pd基催化剂也是一项具有挑战性的任务. 赵震团队^[34]报道了利用气体鼓泡辅助膜沉积的一步合成方法,将单原子Ru位点稳定限制在纳米花状CeO₂微球(Ru₁/CeO₂)的表面晶格位点上,结果发现Ru₁/CeO₂催化剂中原子分散的Ru₁O₃活性位点,以及Ru-O-Ce键内强界面电荷转移,促进了关键表面NO₂^{*}中间物种的形成,加速了NO向NO₂的氧化过程,从而导致soot催化氧化过程中的表观活化能显著降低,该类材料所表现出的本征催化性能(T₅₀=320°C)和稳定性均优于Ru纳米颗粒和商业Pt基催化剂.

由于soot颗粒较其他气态污染物分子尺寸更大,因此往往需要催化剂具有丰富的孔道结构对其进行内部传输,其中对具有特定晶型结构的氧化物、水滑石、钙钛矿等载体进行孔道修饰已有大量报道. 赵震团队^[35]采用蒸发诱导自组装-胶体晶体模板和气泡辅助膜还原的两步法制备了三维有序大孔-介孔(3DOM)Pd/ZrO₂多级孔催化剂,其中有序介孔提高了Pd活性位点的分散度,且与单一大孔或介孔结构相比该催化剂表现出优异的soot氧化活性. 通过氧化的催化动力学研究发现在310°C时其反应速率为0.038 μmol g⁻¹ s⁻¹,是普通Pd/ZrO₂催化剂(0.014 μmol g⁻¹ s⁻¹)的2.7倍. 此外,赵震团队^[36]利用气膜辅助还原法开发了负载纳米Au的3DOM钙钛矿型复合氧化物催化剂(Au_x/LaFeO₃),发现通过精确控制Au颗粒尺寸(2~5 nm)该类催化剂在松散接触条件下soot氧化的起燃温度仅为228°C,突破了soot氧化起燃温度不低于250°C的限制. 韦岳长团队^[37]利用相同的方法将不同质量分数的Pt纳米颗粒负载于类水滑石纳米片(Ni_{1.5}Co_{0.5}AlO),发现纳米片堆叠形成的特定多孔结构能够促进Pt纳米颗粒的分散均匀度并削弱Ni/Co-O键,从而促进了晶格氧的移动和表面氧空位的形成,提高了反应物(O₂、NO和soot)之间的传质效率.

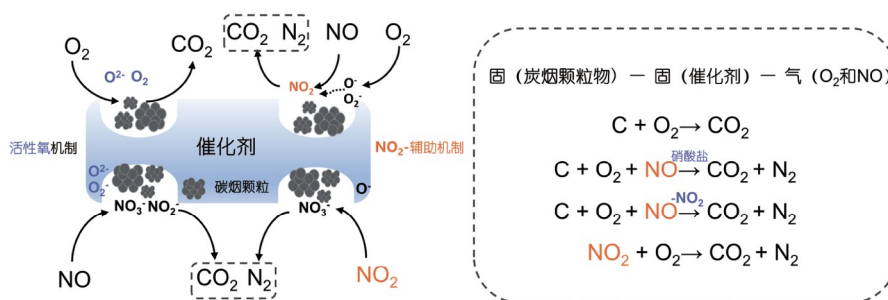


图4 (网络版彩色)炭烟颗粒氧化机理图

Figure 4 (Color online) Diagram of soot oxidation mechanism

此外, 由于贵金属较高的成本促使诸如过渡金属及稀土金属氧化物以及廉价的替代品得到了广泛的研究. 高翔团队^[38]研究发现 Co_3O_4 尖晶石的A位点取代阳离子的种类能够通过改变 $\text{Co}^{3+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Co}^{3+})$ 的比值以及尖晶石结构中氧的迁移率而促进soot氧化. 赵震及合作者^[39]发现利用Ce、K等离子对钙钛矿型氧化物(ABO_3)的A位进行掺杂可以显著提高钙钛矿的储放氧能力和表面氧空位浓度, 从而使催化剂具备很强的NO吸附、储存和向 NO_2 的转化能力. 尽管多种策略能增强非贵金属催化剂活性, 但其低温性能相较于贵金属催化剂仍显劣势.

3 选择性催化还原催化剂

尿素-选择催化还原(SCR)技术是降低柴油机 NO_x 排放的首选技术路线, 其中SCR催化剂扮演着决定性的角色^[40]. 上一代钒基催化剂由于在高温下会释放挥发性剧毒钒物种被新一代无毒的分子筛催化剂所取代, 而以CHA、AEI、RTH为代表的小孔分子筛因其在 NH_3 -SCR反应中兼具宽反应温度窗口、高催化活性、高水热稳定性和耐久性, 成为当前商用SCR催化剂的主要研究对象^[41,42].

由于分子筛在进行 NH_3 -SCR反应时涉及反应分子和活性位点之间复杂的动态相互作用、转化过程, 近年来越来越多的研究通过利用先进的表征手段对活性位点动态变化、中间体物种进行深度挖掘以深入认识反应机理(图5). 贺泓团队^[43]利用先进的原位阻抗光谱及原位漫反射紫外可见光谱并结合理论计算发现Cu-SSZ-13骨架中Brønsted酸性位点(Al位点)的空间分布特征是影响活性Cu物种(即 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ 络合物)笼间迁移

的关键因素, 局域富Al骨架结构有利于 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ 合物的笼间扩散, 进而形成高活性二聚Cu物种、促进低温 NH_3 -SCR反应. 高峰团队^[44]通过利用SCR动力学和原位电子顺磁共振(Operando-EPR)相结合的方式, 发现了 NH_3 溶剂化的 Cu^{II} 物种的迁移率随着Cu负载量的增加而增加, 但当这些物种失去 NH_3 配体时, 迁移率降低, 证明了Cu活性位点的原子效率和笼间迁移率之间的强关联性, 该工作也为阐明复杂动力学行为的SCR催化反应机制提供了新的思路. 陈培榕及合作者^[45]利用原位紫外-可见光、原位红外观测与时间相关密度泛函理论(DFT)研究了低温 NH_3 -SCR催化过程中Cu-SSZ-13中Cu位点的动态反应过程, 识别了两种笼中瞬态Cu物种(O_2 桥接的Cu二聚体和 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ 位点), 并揭示了 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ 对低温下NO向 N_2 还原具有很高的反应性, 同时也为低温 NH_3 -SCR过程中Cu的氧化还原循环从单体到二聚体的转化提供了新思路.

虽然Cu-SSZ-13与大多数分子筛相比具有更好的水热稳定性, 但在极端条件下($>850^\circ\text{C}$), 其也发生骨架坍塌并产生 CuO_x 从而丧失活性^[46]. 通过引入二元阳离子能够改善Cu-SSZ-13的水热稳定性和活性. Wakiyama团队^[47]发现Cu-SSZ-13中引入适量的Ce离子(0.2 wt%~0.4 wt%)能够填充缺陷位点并稳定SSZ-13骨架, 显著增强了Cu-SSZ-13的水热稳定性. 于吉红团队^[48]将Sm离子引入Cu-SSZ-13的6MRs后发现存在从 Sm^{3+} 到8MRs中 $[\text{ZCu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 离子的电子转移, 显著提高了 $[\text{ZCu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 离子的活性. 同时, Sm^{3+} 和 $[\text{ZCu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 之间的静电相互作用导致 $[\text{ZCu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 离子转化为无活性 CuO_x 物种的高反应能垒, 从而增强了 $[\text{ZCu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 离子的稳定性. 采用实验和理论计算相结合的方法, 进一步

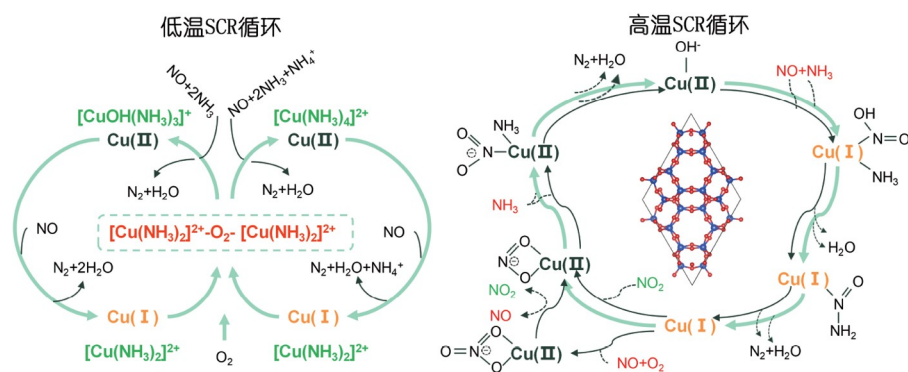


图5 (网络版彩色)不同SCR反应温度区间Cu-SSZ-13中Cu物种的演变示意图

Figure 5 (Color online) Schematic of the evolution of Cu species in Cu-SSZ-13 at different SCR reaction temperature ranges

研究了Sm和Cu离子交换序列对SSZ-13的影响,使得水热老化后的Cu-Sm-SSZ-13的NO转化率比传统的Cu-SSZ-13(175~250°C)高出10%,显示出增强的低温活性。此外,其他类型骨架结构的分子筛也被用于提高水热稳定性的研究。贺泓团队^[49]发现具有AEI结构的小孔分子筛Cu-SSZ-39表现出了优异的水热稳定性,850°C老化16 h后依旧能够保持NH₃-SCR活性,进一步研究表明AEI中成对Al的存在增强了Cu²⁺-Al物种稳定性,且其曲折通道结构有助于稳定沸石骨架中的Al(OH)₃。在催化剂冷却后依然能与骨架结合从而避免脱铝发生。Hong团队^[50,51]将Cu²⁺交换至高硅的LTA分子筛中,发现即使在900°C水热老化性能也不会受到影响,这是由于其内部的[ZCu²⁺(OH)]⁺、Z₂Cu²⁺离子基本都集中在单个6MRs上,该中心位点能够限制硝酸盐的产生从而强化催化活性。此外,该结构对水热老化脱Al的抑制也保证了LTA骨架的完整性。

氧化物基催化剂由于其成本优势也是移动源NH₃-SCR反应单元的重要选择,其中无钒过渡金属(Ce、Mn、Fe、Cu等)氧化物基催化剂近年来在NH₃-SCR中得到了广泛的发展,目前的研究方向主要针对催化剂抗水热稳定性,中毒能力以及高温N₂选择性的优化。宋磊团队^[52]发现利用磷酸盐对CeO₂改性后其水热稳定性得到了极大的提高,850°C水热老化后其仍能够在325~475°C之间保持大于80%的NO_x转化率。董林团队^[53]发现利用H₂O促进O₂活化的策略能够抵消Mn基SCR催化剂上的SO₂的中毒,该体系中活性氧(ROS)物种主要由H₂O诱导活化分子氧氢化为过氧羟基物种产生,大量稳定ROS的存在加速了脱硝反应的发生。余林团队^[54]通过将Fe引入Mn-Ce催化剂后发现Fe的改性可以产生有效的电子转移,减少N₂O的生成途径,从而显著提高催化剂的N₂选择性。

4 氨逃逸催化剂

ASC单元通常被安装在SCR单元的下游,用于消除前端SCR单元产生的逃逸氨,避免NH₃排放到大气中。为了平衡治理成本、降解效率和实际工作条件,利用催化剂将氨选择性催化氧化(NH₃-SCO)为氮气和水蒸气是目前ASC单元的主要技术路线。然而在NH₃-SCO过程中,尤其是特殊工况下的高温阶段,NO、NO₂和N₂O等副产物的生成是难以避免的。由于欧7标准中对N₂O、NH₃以及NO_x的排放标准均更加严格,因此开发兼具低温氨氧化活性和优异高温N₂选择性的催化剂是

目前关注的重点。

氨的氧化主要涉及NH₃、O₂分子在酸性位点以及氧化还原位点上的吸附活化,NH₃分子吸附在不同类型的酸位点上后,产生相应的吸附物种(如Lewis酸位点上的-NH₃和Brønsted酸位点上的-NH₄⁺),而O₂则在氧化还原位点上被活化产生O*物种或者-OH等活性氧物种,然后结合吸附态氨物种中N-H键中的H原子,形成一系列特征中间体(-NH_x、-HNO、-N₂H₄、-NO_x等)。因此,O的活化能力以及中间产物的类型是决定NH₃-SCO反应性能和选择性的关键。

贵金属铂族元素(PGM)负载型催化剂具有优异的低温氧活化能力,往往可以在相对较低的温度(低于200°C)下启动并完成氨气向氮气和水的转化,能够满足ASC单元的温度窗口,其中Pt/Al₂O₃是目前应用最为成熟的商业化ASC单元催化剂,但Pt在高温下过强的氧化性往往会导致N₂选择性的下降。为了平衡NH₃-SCO反应过程中活性与N₂选择性之间的关系,充分利用贵金属高活性以及过渡金属高选择性的特点,近些年来贵金属-过渡金属耦合的双金属催化剂得到了广泛的研究。目前商业上最先进的ASC单元是由Pt/Al₂O₃(底部)和Cu分子筛(顶部)组成的双层结构(图6),随着温度的升高,底部的Pt/Al₂O₃层将NH₃氧化为N₂、N₂O、NO、NO₂,其中NO和NO₂可以通过与顶部Cu分子筛反扩散的NH₃继续反应形成N₂,从而实现NH₃活性与N₂选择性地同步提升^[55]。Harold团队^[56]在此基础上提出了利用原位播种和二次生长的方式将Cu/ZSM-5分子筛包裹在Pt/Al₂O₃外形成核壳结构(Pt/Al₂O₃@Cu/ZSM-5),该结构中的silicalite-1和ZSM-5层的过度生长而导致的Pt微晶的氧化物的还原性的改变,使其能够大幅降低所需Pt含量和双层结构的体积并保持活性和N₂选择性的同步增加。张登松团队^[57]在Al₂O₃表面建立了嵌入CuO中孤立Pt原子组成的绝缘纳米催化剂,发现Pt-Cu二元协同界面的反应场分离是显著提高NH₃-SCO的反应性能的主要原因,Cu位点上弱吸附的-NO₂中间物种通过快速i-SCR机理催化氧化NH₃为N₂。在160°C下,与CuO催化剂相比该纳米催化剂的反应速率提高了30倍,在99%的NH₃转化率下,与Pt催化剂相比N₂选择性提高了30%。单斌团队^[58]则通过在Al₂O₃表面构造CuO_x/PtCu界面,增强了催化剂对NH₃的吸附能力以及空位上氧的迁移速率,界面处的Pt-Cu^{&+}的双位点协同作用促进了O_{lat}和活性O同时辅助NH₃脱氢,使得O_{lat}诱导生成的O_{lat}N(NO^{fcc*}物种)与活性氧辅助上的NO^{lie*}结合,所形成的

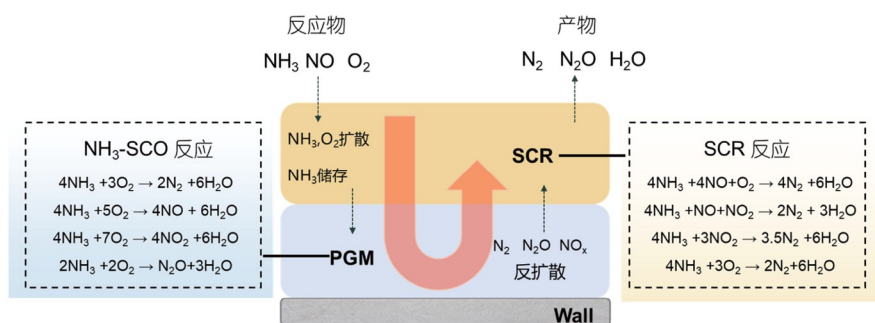


图6 (网络版彩色)商用双层NH₃-SCO催化剂反应原理图

Figure 6 (Color online) Diagram of reaction principle in commercial double-layer NH₃-SCO catalyst

N₂O²⁻中间体在O_v驱动下更容易转化为N₂, 抑制N₂O的生成。

除PGM元素外, Ag作为活性组分能够大幅降低NH₃-SCO的起活温度。贺泓团队^[59]发现不同尺寸Al₂O₃中负载的Ag展现出了显著的活性差异, 金属Ag物种在纳米Al₂O₃中能够通过N₂⁻反应途径大幅降低反应表观活化能, 其T₉₀可以达到90℃, 较Ag/微米Al₂O₃ (T₉₀=160℃)有了大幅提升。贺泓团队^[60]还发现Ag纳米颗粒对O₂活化和NH₃脱氢的适当速率对于N₂的形成至关重要, 缓慢的活化速率导致N₂O的形成, 而NH₃的快速脱氢诱导NO的产生。此外, 以Cu为代表的过渡金属可以通过界面优化提升其低温活性。张登松团队^[61]在Al₂O₃表面构建了动态CuO_x-OH界面位点, 在不牺牲N₂选择性的情况下, CuO_x-OH界面位中配位不饱和Cu位和Cu-OH酸位的富集优化了对NH₃和O₂的吸附和活化, 导致NH₃氧化速率比传统CuO提高了9倍以上, 表观活化能降低了40 kJ/mol。因此, 对于非PGM元素基催化剂的发展也为ASC技术开辟了新的技术路线。

5 总结与展望

柴油车排放尾气是大气中PM_{2.5}和O₃污染的主要来源之一, 为了巩固我国多年来大气污染控制的攻坚成果, 进一步改善我国城市空气质量, 未来必然趋向于实施更趋严格的排放规制, 因此对柴油车尾气后处理系统中催化剂的性能提出了更高的要求。柴油车所使用四种常规后处理技术(DOC、DPF、SCR以及ASC)之

间的协同和互相影响在满足排放标准方面至关重要。排放标准的提升能够推动各个技术模块的不断改进和优化, 以形成更高效的尾气处理系统。具体而言, DOC通过氧化HC和CO, 并产生NO₂来促进DPF和SCR的反应效率; DPF有效捕集炭烟并通过被动再生减少再生能耗; SCR系统在还原NO_x的同时与ASC配合, 避免氨逃逸。整体系统的设计和优化必须考虑到每个单元的相互作用, 以满足严格的排放法规, 并实现最佳的尾气处理效果。

近年来, 不同尾气净化单元所使用催化剂已在高效、低成本、可持续方向有了长足的发展, 未来则需要进一步深入基础科学认识, 利用先进的表征手段, 尤其是原位技术变革所带来对活性位点动态变化过程中高精度时间、空间分辨尺度上的认识, 依据已有研究成果构成训练数据集, 充分发挥机器学习强大的数据处理能力, 并结合DFT理论计算和分子动力学模拟, 建立活性位点基元反应途径能量学信息, 挖掘更多构效关系之间的全新描述符, 从而为定向设计具备更加优异低温活性、耐久性, 选择性, 再生效率的催化剂提供科学指导。此外, 随着欧7标准的实施, 我国未来可能实施的国七排放标准对N₂O、NH₃等污染物的控制提出了更高的要求, 这也将推动尾气处理技术的进一步革新。未来的研究应着眼于多污染物协同控制技术的开发。例如, 开发既能高效还原NO, 又能同时分解N₂O和氧化NH₃的多功能催化剂, 或许将成为实现国七标准的重要技术途径。

参考文献

- 1 Ministry of Ecology and Environment of China. China Mobile Source Environmental Management Annual Report (in Chinese), 2023 [生态环境部. 中国移动源环境管理年报, 2023]

- 2 Sharp C, Webb C C, Yoon S, et al. Achieving ultra low NO_x emissions levels with a 2017 heavy-duty on-highway TC diesel engine—Comparison of advanced technology approaches. *SAE Int J Engines*, 2017, 10: 1722–1735
- 3 Gao S F. Development of diesel engine tail gas aftertreatment technology (in Chinese). *Inter Combust Engine Parts*, 2023, (8): 109–111 [高舒芳. 柴油发动机尾气后处理技术的发展探析. *内燃机与配件*, 2023, (8): 109–111]
- 4 Joshi A, Zhu B Q. The latest developments in global automobile emission control (Part 1) (in Chinese). *Automob New Powertrain*, 2020, 3: 11–21 [Joshi A, 朱炳全. 全球汽车排放控制的最新发展动向(上). *汽车与新动力*, 2020, 3: 11–21]
- 5 Sharp C, Webb C C, Neely G, et al. Achieving ultra low NO_x emissions levels with a 2017 heavy-duty on-highway TC diesel engine and an advanced technology emissions system—Thermal management strategies. *SAE Int J Engines*, 2017, 10: 1697–1712
- 6 Ministry of Ecology and Environment of China. Limits and Measurement Methods for Emissions from Diesel Fuelled Heavy-Duty Vehicles (China VI) (in Chinese), 2018 [生态环境部. 重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段), 2018]
- 7 Twigg M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 70: 2–15
- 8 Lafyatis D S, Ansell G P, Bennett S C, et al. Ambient temperature light-off for automobile emission control. *Appl Catal B-Environ*, 1998, 18: 123–135
- 9 Yu L M. Study on preparation and performance of SCR denitration catalysts for diesel vehicle exhaust (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016 [喻乐蒙. 柴油机(车)尾气SCR脱硝催化剂的制备及性能研究. 南京: 南京理工大学, 2016]
- 10 Medford A J, Vojvodic A, Hummelshøj J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *J Catal*, 2015, 328: 36–42
- 11 Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- 12 Lang R, Du X, Huang Y, et al. Single-atom catalysts based on the metal–oxide interaction. *Chem Rev*, 2020, 120: 11986–12043
- 13 Kaneeda M, Iizuka H, Hiratsuka T, et al. Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al₂O₃ catalyst by addition of Pd. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 90: 564–569
- 14 Xiong H, Peterson E, Qi G, et al. Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better. *Catal Today*, 2016, 272: 80–86
- 15 Auvray X, Olsson L. Stability and activity of Pd-, Pt- and Pd–Pt catalysts supported on alumina for NO oxidation. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 168–169: 342–352
- 16 Chen W Q. Study on the simultaneous removal of soot particles and nitrogen oxides from diesel exhaust catalyzed by lanthanum-manganese perovskite catalysts (in Chinese). Master Thesis. Guangzhou: South China University of Technology, 2020 [陈伟强. 镧锰钙钛矿催化剂同时催化去除柴油机排气中的碳烟颗粒和氮氧化物的研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2020]
- 17 Dai F F. Study on the Co- and Mn-based oxides catalysts used for catalytic purification of the exhausts from diesel vehicles (in Chinese). Doctor Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2014 [代方方. 用于柴油车尾气催化净化的Co、Mn基氧化物催化剂研究. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2014]
- 18 Qi G, Li W. NO oxidation to NO₂ over manganese-cerium mixed oxides. *Catal Today*, 2015, 258: 205–213
- 19 Wang Z, Lin F, Jiang S, et al. Ceria substrate–oxide composites as catalyst for highly efficient catalytic oxidation of NO by O₂. *Fuel*, 2016, 166: 352–360
- 20 Wen Y, Zhang C, He H, et al. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskites. *Catal Today*, 2007, 126: 400–405
- 21 Wang J, Su Y, Wang X, et al. The effect of partial substitution of Co in LaMnO₃ synthesized by sol–gel methods for NO oxidation. *Catal Commun*, 2012, 25: 106–109
- 22 Li C, Thampy S, Zheng Y, et al. Thermal stability of mullite RMn₂O₅ (R = Bi, Y, Pr, Sm or Gd): Combined density functional theory and experimental study. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 125602
- 23 Dong A, Gao S, Wan X, et al. Labile oxygen promotion of the catalytic oxidation of acetone over a robust ternary Mn-based mullite GdMn₂O₅. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 271: 118932
- 24 Lang Y, Zhang J, Feng Z, et al. CO oxidation over MO_x (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) supported on SmMn₂O₅ composite catalysts. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 5490–5497
- 25 Yang Q, Wang X, Wang X, et al. Surface reconstruction of a mullite-type catalyst via selective dissolution for NO oxidation. *ACS Catal*, 2021, 11: 14507–14520
- 26 Wei Y, Zhang P, Xiong J, et al. SO₂-tolerant catalytic removal of soot particles over 3D ordered macroporous Al₂O₃-supported binary Pt–Co oxide catalysts. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 6947–6956
- 27 Zhang G, Chen J, Wu Y, et al. Pd supported on alumina modified by phosphate: Highly phosphorus-resistant three-way catalyst for natural gas vehicles. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2020, 115: 108–116
- 28 Xiong J. Study on high performance soot oxidation catalysts with hierarchical porous cerium-zirconium composite oxide supported controllable modification active sites (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: China University of Petroleum-Beijing, 2021 [熊靖. 高性能多级孔铈锆复合氧化物担载纳米活性位炭烟燃烧催化剂研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2021]

- 29 Reşitoğlu İ A, Altinişik K, Keskin A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technol Environ Policy*, 2015, 17: 15–27
- 30 Johansen K, Dahl S, Mogensen G, et al. Novel Base Metal-palladium Catalytic Diesel Filter Coating with NO₂ Reducing Properties. SAE Technical Paper, 2007
- 31 York A P, Ahmadinejad M, Watling T C, et al. Modeling of the Catalyzed Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CCR-DPF) System: Model Development and Passive Regeneration Studies. SAE Technical Paper, 2007
- 32 Lee J H, Jo D Y, Choung J W, et al. Roles of noble metals (M = Ag, Au, Pd, Pt and Rh) on CeO₂ in enhancing activity toward soot oxidation: Active oxygen species and DFT calculations. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 124085
- 33 Wu Q, Jing M, Wei Y, et al. High-efficient catalysts of core-shell structured Pt@transition metal oxides (TMOs) supported on 3DOM-Al₂O₃ for soot oxidation: The effect of strong Pt-TMO interaction. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 628–640
- 34 Li Y, Qin T, Wei Y, et al. A single site ruthenium catalyst for robust soot oxidation without platinum or palladium. *Nat Commun*, 2023, 14: 7149
- 35 Wei Y, Liu J, Zhao Z, et al. The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous Ce_{1-x}Zr_xO₂-supported gold nanoparticles for soot combustion: The metal-support interaction. *J Catal*, 2012, 287: 13–29
- 36 Wei Y, Liu J, Zhao Z, et al. Highly active catalysts of gold nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ for soot oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2326–2329
- 37 Zhang Y, Zhang P, Xiong J, et al. Synergistic effect of Pt and dual Ni/Co cations in hydrotalcite-derived Pt/Ni_{1.5}Co_{0.5}AlO catalysts for promoting soot combustion. *Nanomaterials*, 2023, 13: 623
- 38 Zhang S, Zhu X, Zheng C, et al. Study on catalytic soot oxidation over spinel type ACo₂O₄ (A = Co, Ni, Cu, Zn) catalysts. *Aerosol Air Qual Res*, 2017, 17: 2317–2327
- 39 Yu D, Wang L, Zhang C, et al. Alkali metals and cerium-modified La-Co-based perovskite catalysts: Facile synthesis, excellent catalytic performance, and reaction mechanisms for soot combustion. *ACS Catal*, 2022, 12: 15056–15075
- 40 Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines. *Catal Today*, 2000, 59: 335–345
- 41 Zhang R, Liu N, Lei Z, et al. Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N₂ over zeolite catalysts. *Chem Rev*, 2016, 116: 3658–3721
- 42 Dusselier M, Davis M E. Small-pore zeolites: Synthesis and catalysis. *Chem Rev*, 2018, 118: 5265–5329
- 43 Fu Y, Ding W, Lei H, et al. Spatial distribution of brønsted acid sites determines the mobility of reactive Cu ions in the Cu-SSZ-13 catalyst during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 11141–11151
- 44 Wu Y, Ma Y, Wang Y, et al. Rate controlling in low-temperature standard NH₃-SCR: Implications from Operando EPR spectroscopy and reaction kinetics. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 9734–9746
- 45 Lei H, Chen D, Yang J, et al. Revealing the formation and reactivity of cage-confined Cu pairs in catalytic NO_x reduction over Cu-SSZ-13 zeolites by *in situ* UV–Vis spectroscopy and time-dependent DFT calculation. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 12465–12475
- 46 Schmieg S J, Oh S H, Kim C H, et al. Thermal durability of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts for diesel NO reduction. *Catal Today*, 2012, 184: 252–261
- 47 Usui T, Liu Z, Ibe S, et al. Improve the hydrothermal stability of Cu-SSZ-13 zeolite catalyst by loading a small amount of Ce. *ACS Catal*, 2018, 8: 9165–9173
- 48 Chen M, Li J, Xue W, et al. Unveiling secondary-ion-promoted catalytic properties of Cu-SSZ-13 zeolites for selective catalytic reduction of NO_x. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 12816–12824
- 49 Shan Y, Shan W, Shi X, et al. A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 264: 118511
- 50 Ryu T, Kim H, Hong S B. Nature of active sites in Cu-LTA NH₃-SCR catalysts: A comparative study with Cu-SSZ-13. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 245: 513–521
- 51 Ryu T, Ahn N H, Seo S, et al. Fully copper-exchanged high-silica LTA zeolites as unrivaled hydrothermally stable NH₃-SCR catalysts. *Angew Chem*, 2017, 129: 3304–3308
- 52 Lu S, Song L, Zhou C, et al. Ultra-high hydrothermal stability of Ce-based NH₃-SCR catalyst for diesel engines: A substitute for Cu zeolites. *Fuel*, 2023, 338: 127263
- 53 An D, Ji J, Cheng Q, et al. Facile H₂O-contributed O₂ activation strategy over Mn-based SCR catalysts to counteract SO₂ poisoning. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 14737–14746
- 54 Gao Z, Yang R, Wang Z, et al. Promotion effect of iron on activity and N₂ selectivity of Mn/Ce catalysts in the NH₃-SCR reaction. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 8673–8683
- 55 Shrestha S, Harold M P, Kamasamudram K, et al. Selective oxidation of ammonia to nitrogen on bi-functional Cu-SSZ-13 and Pt/Al₂O₃ monolith catalyst. *Catal Today*, 2016, 267: 130–144

- 56 Ghosh R S, Le T T, Terlier T, et al. Enhanced selective oxidation of ammonia in a Pt/Al₂O₃@Cu/ZSM-5 core-shell catalyst. *ACS Catal*, 2020, 10: 3604–3617
- 57 Lan T, Gao M, Hasegawa J, et al. Isolated Pt atoms embedded in CuO nanocatalysts for selective oxidation of ammonia. *ACS Catal*, 2023, 13: 14070–14079
- 58 Liu Y, Liu Z, Wang C, et al. Unraveling the lattice O assisted internal selective catalytic reduction mechanism on high N₂ selectivity of CuO_x/PtCu catalysts in NH₃-SCO. *ACS Catal*, 2023, 13: 7178–7188
- 59 Wang F, Ma J, He G, et al. Nanosize effect of Al₂O₃ in Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia. *ACS Catal*, 2018, 8: 2670–2682
- 60 Xu G, Zhang Y, Lin J, et al. Unraveling the mechanism of ammonia selective catalytic oxidation on Ag/Al₂O₃ catalysts by Operando spectroscopy. *ACS Catal*, 2021, 11: 5506–5516
- 61 Lan T, Deng J, Zhang X, et al. Unraveling the promotion effects of dynamically constructed CuO_x-OH interfacial sites in the selective catalytic oxidation of ammonia. *ACS Catal*, 2022, 12: 3955–3964

Summary for “柴油车尾气后处理关键材料研究进展”

Research status and prospects on key materials for diesel vehicle exhaust aftertreatment system

Jiaxing Li, Chuan Gao, Yunpeng Long, Yifan Li, Houlin Wang, Yue Peng* & Junhua Li

School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: pengyue83@tsinghua.edu.cn

Diesel vehicle exhaust aftertreatment technology is a cornerstone in the ongoing effort to meet increasingly stringent emission regulations and achieve green, low-carbon transportation. The enforcement of the China VI standards has significantly reduced pollutant emissions, showcasing the effectiveness of current aftertreatment technologies. However, despite these advancements, considerable challenges remain in further enhancing the efficiency and managing the costs associated with these technologies. The need for continuous improvement is driven by the evolving regulatory landscape and the global push for sustainability. New materials and technological advances have emerged in recent years, offering fresh strategies for resolving these persistent challenges. This analysis aims to provide a thorough overview of the most recent developments in key catalysts used in the exhaust aftertreatment systems of diesel vehicles.

This review delves into the innovative application of advanced catalytic materials within core systems, including diesel oxidation catalysts (DOCs), diesel particulate filters (DPFs), selective catalytic reduction (SCR) catalysts, and ammonia slip catalysts (ASC). These systems all play a critical role in the overall performance of diesel exhaust aftertreatment, and their optimization is essential to meet increasingly stringent emission standards. This review evaluates the possibility of several catalytic materials in practical, real-world applications by carefully examining the structural design, active component properties, and underlying mechanisms by which these materials enhance exhaust gas purification reactions.

The review highlights the importance of the synergistic interaction between the four conventional aftertreatment technologies. For instance, DOCs produce carbon monoxide (CO) and nitrogen dioxide (NO₂) through the oxidation of hydrocarbons, which is crucial for enhancing the reaction efficiency of both DPFs and SCR systems. However, DPFs are highly effective in capturing soot and reducing the energy consumption typically associated with regeneration processes through passive regeneration. The SCR system works closely with ASC to efficiently reduce nitrogen oxides (NO_x) while preventing ammonia slip, a common issue in aftertreatment systems. The complex interactions between these units must be considered throughout the design and optimization of the entire exhaust treatment system to achieve optimal treatment performance and comply with strict emission requirements.

Advancements in catalyst development have led to more efficient, cost-effective, and sustainable materials. However, further research is warranted to enhance the scientific understanding of these systems, especially using advanced characterization techniques. *In-situ* technologies offer high precision in observing dynamic changes at active sites. The energetic pathways of elementary processes at active sites can be determined by leveraging the powerful data processing capabilities of machine learning in conjunction with molecular dynamics simulations and Density Functional Theory (DFT) calculations. This method will also uncover new descriptors of structure-activity relationships, guiding the design of catalysts with superior low-temperature activity, durability, selectivity, and regeneration efficiency.

Future plans call for tighter regulations on pollutants, including N₂O and NH₃, due to the expected introduction of Euro 7 standards and China VII emission requirements. These regulations will drive further innovation in exhaust treatment technologies. Future research should focus on developing multi-pollutant control technologies. For example, multifunctional catalysts capable of reducing NO_x, decomposing N₂O, and oxidizing NH₃ could be vital in meeting China VII standards.

To sum up, this review offers a comprehensive analysis of the state of diesel vehicle exhaust aftertreatment technology today, highlighting the vital role that key materials will play in fostering future innovation. It underscores the importance of ongoing research and development efforts to meet evolving regulatory demands, enhance system performance, and ensure the sustainability of diesel exhaust management systems.

diesel vehicle exhaust, oxidation catalyst, diesel particulate filter, selective catalytic reduction, ammonia slip catalyst

doi: [10.1360/TB-2024-0570](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0570)