

引用格式: 陈思源, 高思宇, 周生冉, 等. 整体式催化剂的制备及其催化净化发动机尾气的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 603-625.

CHEN S Y, GAO S Y, ZHOU S R, *et al.* Research Progress on Preparation of Monolithic Catalysts and Catalytic Purification of Engine Exhausts[J]. Materials China, 2024, 43(7): 603-625.

特约专栏

整体式催化剂的制备及其催化净化发动机尾气的研究进展

陈思源¹, 高思宇¹, 周生冉¹, 张春雷², 于迪², 于学华¹, 赵震^{1,2}

(1. 沈阳师范大学化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034)

(2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

摘要: 随着世界工业规模的不断扩大以及社会的不断发展, 越来越多的发动机应用于工业生产中, 但发动机排放的尾气造成的环境污染问题也越来越严峻。如何将发动机尾气污染物消除或净化逐渐成为研究热点。目前, 催化净化技术是处理大气污染物最有效、应用最广泛的技术之一。如何将开发的粉体催化剂有效地应用到汽车尾气催化净化器并实现工业化应用, 其中最关键的因素是整体式催化剂的研发。介绍了整体式催化剂常用的制备工艺, 如溶胶-凝胶法、水热法、浸渍法等, 并对相关的制备原理进行了描述; 同时, 对整体式催化剂催化净化发动机尾气如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)及炭烟颗粒(PM)等的研究进展进行了详细的介绍; 最后, 对整体式催化剂在催化净化发动机尾气污染物中存在的问题和未来发展趋势进行了总结和展望。

关键词: 整体式催化剂; 制备工艺; 发动机尾气; 催化净化

中图分类号: O643.36; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)07-0603-23

Research Progress on Preparation of Monolithic Catalysts and Catalytic Purification of Engine Exhausts

CHEN Siyuan¹, GAO Siyu¹, ZHOU Shengran¹, ZHANG Chunlei²,
YU Di², YU Xuehua¹, ZHAO Zhen^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

(2. College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: With the continuous expansion of the world's industrial scale and the continuous development of society, engines

have been applied in industrial production increasingly. However, the environmental pollutions caused by engine exhaust emissions are also becoming serious. How to eliminate or purify engine exhaust pollutants has become a research hotspot. At present, catalytic purification technology is one of the most effective and widely used technologies for the treatment of air pollutants. How to effectively apply the developed powder catalysts to the automobile exhaust catalytic purifier and achieve industrial application, the most key factor is the development of monolithic catalysts. In this paper, the common preparation processes of monolithic catalysts were introduced, such as sol-gel method, hydrothermal method, impregnation method, *etc.*, and the related preparation principles were also described. Meanwhile, the research progress on monolith catalysts for catalytic purification of main pollutants in engine exhausts, such as carbon

收稿日期: 2023-10-26 修回日期: 2024-03-18

基金项目: 国家科技部重点研发计划项目(2022YFB3506200, 2022YFB3504100); 国家自然科学基金资助项目(22072095, 22372107, U1908204); 辽宁省优秀青年基金资助项目(2022-YQ-020); 辽宁省兴辽英才青年拔尖人才计划项目(XLYC2203007); 中国-中东欧国家高校联合教育项目(2021097); 沈阳市科技计划项目(22-322-3-28)

第一作者: 陈思源, 男, 2000年生, 硕士研究生

通讯作者: 于学华, 男, 1986年生, 教授, 硕士生导师,

Email: yuxuehua1986@163.com

赵震, 男, 1964年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhenzhao@cup.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202310021

monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), hydrocarbons (HC), and soot particles, were reviewed in detail. Finally, the problems and development trends of the monolithic catalyst for the catalytic purification of engine exhaust pollutants were summarized and prospected.

Key words: monolithic catalyst; preparation process; engine exhaust gas; catalytic purification

1 前言

随着世界工业规模的不断扩大以及人类社会的不断发展, 各式各样的发动机越来越多地应用于工业生产中, 这导致化石能源的急剧消耗以及发动机尾气的排放问题越来越严峻。发动机尾气中包含大量的污染物, 如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)、炭烟颗粒(PM)等, 这些污染物不仅限制了经济发展还会对人类的健康造成严重的危害。长期暴露于上述污染物下会增加患癌症和呼吸道疾病的风险^[1-3]。目前, 研究人员一直在致力于寻找可以有效缓解上述问题的方法, 设计并制备高效催化剂是减轻环境污染的重要手段之一。然而, 传统的粉末型催化剂在实际应用时存在着一些局限性, 如在催化过程中传热传质受限, 同时存在高压降及不规则流动的问题。为了改善上述问题, 整体式催化剂应运而生^[4-6]。相对于传统的粉末型催化剂, 整体式催化剂有以下优点: ①整体式催化剂孔壁较薄, 通常具有较好的传热性, 良好的传热性不仅可以保证活性组分受热均匀, 充分发挥催化活性, 而且在遇到剧烈放热反应时, 可以及时散热从而避免局部高温致使活性组分产生烧结。同时, 活性组分在载体上的均匀分散极大地缩短了相关反应物扩散到催化剂表面的平均距离。②整体式催化剂具有四通八达的孔道结构, 在相同空速下, 比粉体催化剂的压降低两到三个数量级, 能够满足高空速且含粉尘的工况条件。③整体式催化剂便于装卸、运输, 可回收性较高^[7-10]。随着社会的不断发展及发动机尾气污染物排放标准的不断严格, 为了将粉体催化剂有效地应用到发动机尾气污染处理中, 研究人员致力于整体式催化剂的研发^[11, 12]。本文将主要围绕整体式催化剂的涂覆工艺, 如浸渍法、溶胶-凝胶法、水热法以及其他方法进行概括, 并对制备方法中涉及到的制备原理进行总结; 同时, 对整体式催化剂催化净化发动机尾气污染物, 如CO、HC、PM、 NO_x 等的研究进展进行系统介绍。最后, 对整体式催化剂在催化净化发动机尾气污染物中存在的问题和未来发展趋势进行总结和展望。

2 发动机尾气整体式催化剂的涂覆工艺研究进展

整体式催化剂主要由载体、涂层和活性组分 3 个部分组成。载体的形式决定了整体式催化剂的宏观形貌、

基础框架、机械强度以及传质和传热能力^[13-15]。涂层是均匀涂覆于载体孔道表面的物质, 其目的在于提高载体的比表面积、增加活性组分与载体之间的附着力。涂层材料的物理及化学性质直接决定了活性组分在涂层表面上负载的均匀程度、负载率、分散性以及附着力的大小, 因此如何筛选合适的涂层材料并且采用恰当的涂覆工艺是尤为重要的^[16-18]。活性组分主要附着在涂层或者载体表面, 是整体式催化剂起催化作用的核心部分, 活性组分作为直接参与化学反应并显著改变化学反应速率的物质, 其催化性能往往决定了整体式催化剂催化能力的强弱^[19-22]。由于某些整体式催化剂的载体所具有的比表面积非常低, 并不适合直接将活性组分负载上去, 因此, 需要在载体表面涂覆一层比表面积较大的涂层材料。随着整体式催化剂的不断发展, 各种涂覆工艺也不断被开发出来, 例如浸渍法、溶胶-凝胶法、水热法、电化学沉积法等。

2.1 浸渍法

浸渍法是一种应用广泛、操作简便、普适性强的活性组分负载方法, 主要包括以下几个步骤: ①配制活性组分的前驱体溶液; ②将载体浸渍在前驱体溶液中, 待饱和浸渍后, 取出载体并吹去多余溶液; ③在水平旋转的操作下(防止沉积)将载体烘干, 然后对处理后的载体进行高温煅烧。浸渍法通常可以分为常温浸渍、超声辅助浸渍、恒温水浴加热浸渍等几种方式。而按载体情况, 浸渍分为干法浸渍和湿法浸渍两种。对于体积较大的整体式催化剂载体来说, 干法浸渍往往难以提供与孔体积等量的浸渍液, 而湿法浸渍则对载体形状没什么限制。另外, 浸渍操作工艺简单, 符合工业生产中大批量、易制备的要求。在整个浸渍流程中, 干燥步骤十分关键, 若操作不当很容易造成活性组分分布不均匀, 并与涂层和载体之间产生裂缝^[23, 24]。在实验中一般会进行多次上述流程, 以便得到的整体式催化剂能够具有较高的负载量。Neyert 等^[25]使用不同的钾前驱体(KNO_3 、 K_2CO_3 和KOH)通过浸渍法制备了K/CeO₂/堇青石整体式催化剂。采用 KNO_3 和 K_2CO_3 制备的催化剂, 超声处理后的质量损失低于0.4%; 而采用KOH制备的催化剂, 质量损失为2.8%, 这表明不同的前驱体与载体之间具有不同的相互作用, 进而会影响催化剂的机械稳定性。此外, 碱性较强的KOH降低了气态氧的吸附和解离能力, 从而降低了晶格氧的反应性。比表面积测试结果表明, 堇青石的

比表面积为 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{堇青石}$ 催化剂具有较大的比表面积, 约为 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。之后, 他们又采用 SEM 与微探针分析 (electron probe X-ray micro-analyzer, EPMA) 结合的方式对 $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂进行分析, 其 SEM 照片如图 1a 所示, 整个表面被涂层均匀覆盖, 这是由于 CeO_2 涂层是通过在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中多次浸渍获得的, 因此 CeO_2 涂层可以锚固在堇青石表面, 为催化炭烟燃烧提供了良好基础, 用 KNO_3 制备的整体式催化剂的 T_i (炭烟的起燃温度) 为 330°C , 在 3 种不同前驱体制备的催化剂中活性最好。之后 Neyert 等^[26] 又利用浸渍法在堇青石载体上分别负载了 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 和 CeO_2 进而制得了整体式催化剂, 然后对其理化性质进行了探究。相比于复合氧化物涂层, CeO_2 涂层具有更好的机械稳定性, 同样经历 1 h 的超声处理后, 两者的平均质量损失分别为 4% 和 20%, CeO_2 的 SEM 照片如图 1b 所示, 可以看出 CeO_2 紧密地附着在堇青石载体上, 这恰好验证了 CeO_2 涂层的良好稳定性。活性测试结果表明, 具有相同 Ce 含量的复合氧化物 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 的活性比 CeO_2 的高, 且 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 的比表面积 ($47.3 \text{ m}^2/\text{g}$) 明显高于 CeO_2 ($2 \text{ m}^2/\text{g}$)。

Huang 等^[27] 采用浸渍法和原位沉淀联合的策略制备了 $\text{Cr-V}/\text{TiO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂, 其制备流程如图 1c 所示, 首先将堇青石浸没在硫酸钛和氨水中, 然后经历干燥与煅烧的过程来制备 TiO_2 涂层, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为活性组分的来源, 通过浸渍过程负载到载体上。催化剂的理化性质表征结果表明, 经过超声处理后, 整体式催化剂的质量损失仅为 3%, 说明 TiO_2 涂层以及活性组分良好地附着在载体上, 比表面积测试显示, 堇青石的比表面积为 $1.70 \text{ m}^2/\text{g}$, 负载 TiO_2 涂层后其比表面积增长至 $8\sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$, 这表明 TiO_2 涂层具有较高的比表面积, 有利于 Cr-V 的负载, 进而提高催化剂的活性。此外, $\text{Cr-V}/\text{TiO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂具有优异的选择催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 活性, 在 $160\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度范围下 NO_x 转化率达到 90% 以上, 同时该催化剂还具有良好的抗硫性能。湾丽娟等^[28] 采用浸渍法制备了 $\text{CuO-CeO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂, 使用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 作为前驱体溶液, 然后分别考察不同铜铈物质的量的比对催化剂催化氧化 CO 性能的影响, 结果表明, 铜铈比为 1:9 时制得的催化剂活性明显好于其他铜铈比制得的催化剂, 而且铜铈比为 1:9 时制得的催化剂在 95°C 时仍能保持 100% 的选择性。Camposeco 等^[29] 首先采用溶胶-凝胶法在堇青石载体上制备 TiO_2 涂层, 然后采用浸渍法制备 $\text{Mn}/\text{TiO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂, 并进一步考察了不同 Mn 负载量对催化剂理

化性质的影响。其中, $5\text{Mn}/\text{TiO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂具有最大的比表面积 ($228 \text{ m}^2/\text{g}$), 同时展现出了最高的 Lewis 酸位点浓度 ($3.56 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), 这为催化剂提供了催化消除 NO_x 的良好活性, 其 HRTEM 照片如图 1d 所示, TiO_2 纳米管的外径为 10 nm, 层间距为 0.6 nm。刘淑鹤等^[30] 同样先采用溶胶-凝胶法在堇青石载体上制备了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 涂层, 然后通过浸渍法负载活性组分, 制备了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂, 相关表征结果显示, 随着 V_2O_5 负载量的增加, 催化剂的比表面积和孔体积先增大后减小, 可能是因为当活性组分含量增大到一定程度时, V_2O_5 进入孔道, 堵塞了部分孔道所致, 当 V_2O_5 负载量为 20% (质量分数) 时, 催化剂具有最高的比表面积以及最大的孔体积, 分别为 $13.27 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.051 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{堇青石}$ 整体式催化剂的 SEM 照片如图 1e 所示, 涂覆后的载体表面被一层约 $20 \mu\text{m}$ 厚的致密涂层完全覆盖, 其表面变得平整、光滑, 活性组分 V_2O_5 以镶嵌形式分布于堇青石的孔道中, 经历连续反应 40 h 后, H_2S 的转化率始终保持在 96% 左右, 硫的选择性保持在 97% 左右, 这表明该催化剂的稳定性较好。江玉洁等^[31] 以堇青石蜂窝陶瓷为载体, 以拟薄水铝石、稀土改性 Al_2O_3 和铈锆复合氧化物为涂层原料, 用真空抽提法制备了 $\text{CeZrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$ 载体, 考察了 pH、固含量和乳化时间等对涂覆效果的影响, 然后用等体积浸渍法制备了 $\text{Pd/CeZrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$ 整体式催化剂 (图 1f), 考察了该整体式催化剂对于丙烷的催化燃烧活性。研究表明: 随着浆料固含量的增加, 涂层厚度增加, 涂层在基体表面均匀涂覆, 当浆料 pH 为 3.62、固含量 (质量分数) 为 38%、乳化时间为 30 min 时, 浆料的涂覆效果最好 (涂层上载量为 127 g/L , 涂层脱落率为 0.2%), 其 SEM 照片如图 1f 所示。 $\text{Pd/CeZrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$ 整体式催化剂 (Pd 负载量为 2.0 g/L) 对于丙烷的催化燃烧具有较好的活性 (T_{50} 和 T_{90} 分别为 318 和 350°C), 有广阔的工业应用前景。

通过浸渍法制备的整体式催化剂活性组分负载不均匀的情况是比较常见的, 因此, 研究人员一直在致力于解决该类问题。Cecilia 课题组^[32] 报道了一系列通过浸渍法制备的堇青石陶瓷为载体的 $\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x$ 复合氧化物整体式催化剂, 创新性地提出了超声-浸渍联合的方法, 该方法可以有效降低活性组分的粒径, 促使活性组分以更均匀、更薄层的形态覆盖在堇青石载体表面。该催化剂的 SEM 照片如图 1g 所示, 涂覆后的表面有着许多不规则的孔结构, 有利于活性相的沉积, 从而提高了整体式催化剂的稳定性和催化活性, 且经过 34 h 的循环测试后, 催化剂的催化活性基本保持不变。Silva 等^[33] 则运用竞争浸渍法制备了 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 泡沫整体式催化剂并

将它用于乙醇的重整反应。 NO_3^- 被用作竞争吸附剂以延迟 Pt 的吸附,最大限度地减少整个催化剂中 Pt 浓度梯度的形成,这一竞争浸渍法能够使 Pt 颗粒更好地分散在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 泡沫中,相比于单一浸渍法,此方法制备的催化剂活性组分更加均匀(如图 1h 所示),进而使得

催化剂的活性更加优良。综上所述,浸渍方式对制备整体式催化剂的活性组分的负载效果有很大影响,超声浸渍法制备的整体式催化剂与单一浸渍法相比有着较好的分布均匀性和负载牢固性,添加剂的加入也可以对分布均匀程度有一定的改善。

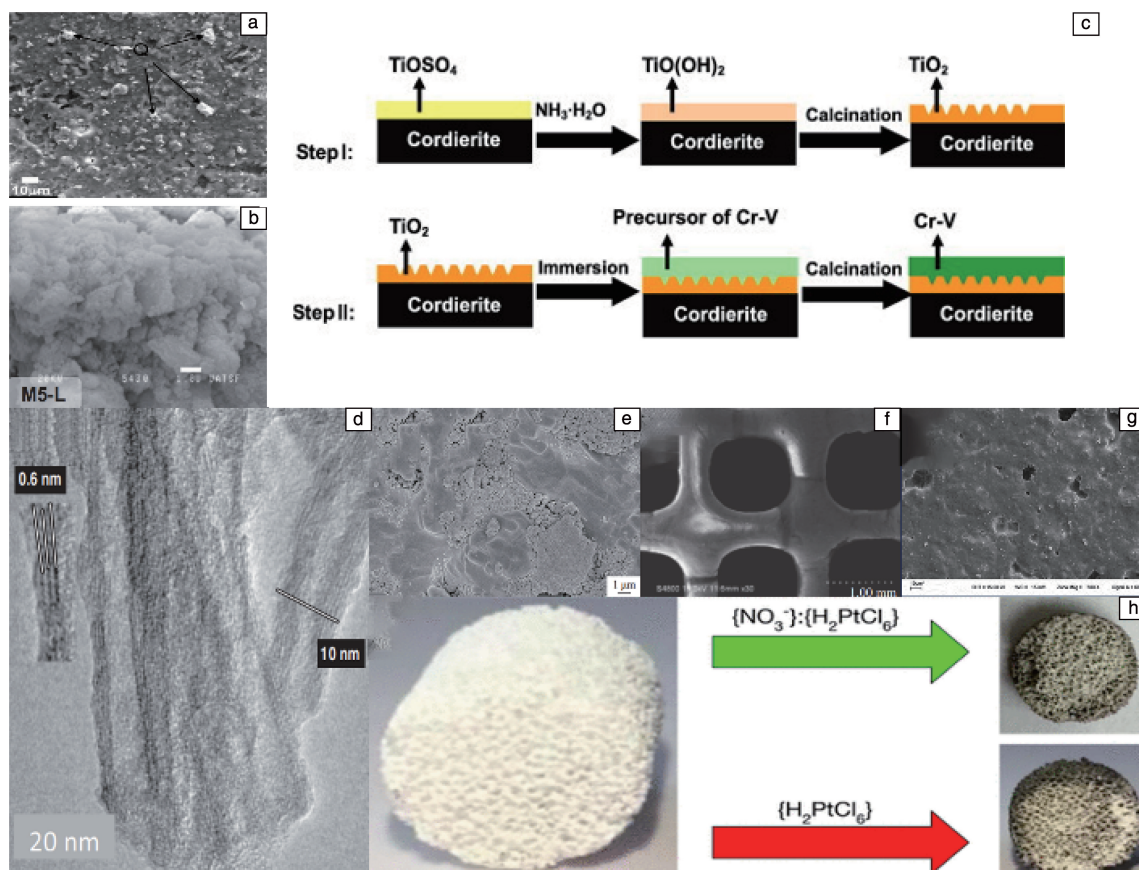


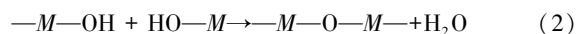
图 1 K/CeO₂/堇青石整体式催化剂的 SEM 照片(a)^[25], CeO₂ 涂层的 SEM 照片(b)^[26], Cr-V/TiO₂/堇青石整体式催化剂的制备流程图(c)^[27], 5Mn/TiO₂/堇青石催化剂的 HRTEM 照片(d)^[29], V₂O₅/TiO₂-SiO₂/堇青石整体式催化剂的 SEM 照片(e)^[30], 浆料固含量为 38% 时制备的 Pd/CeZrO_x-Al₂O₃/堇青石整体式催化剂的 SEM 照片(f)^[31], Mn_{1-x}Ce_x 复合氧化物/堇青石整体式催化剂的 SEM 照片(g)^[32], 未添加与添加 NO_3^- 分别制备的催化剂照片(h)^[33]

Fig. 1 SEM image of the K/CeO₂/cordierite monolithic catalyst(a)^[25], SEM image of CeO₂ coating(b)^[26], schematic diagram of the synthesis of Cr-V/TiO₂/cordierite monolithic catalyst(c)^[27], HRTEM image of 5Mn/TiO₂/cordierite catalyst(d)^[29], SEM image of V₂O₅/TiO₂-SiO₂/cordierite monolithic catalyst(e)^[30], SEM image of Pd/CeZrO_x-Al₂O₃/cordierite monolithic catalyst prepared under 38wt% condition(f)^[31], SEM image of Mn_{1-x}Ce_x compound oxide/cordierite monolithic catalyst(g)^[32], photos of catalysts prepared with and without NO_3^- (h)^[33]

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法属于湿法化学方法的一种,区别于普通的浸渍方法,涂层材料是以胶体而不是单独的颗粒形式存在于浸渍液中。溶胶-凝胶法涂覆氧化物涂层包括以下基本步骤:①通过金属醇盐或无机盐的水解,使金属醇盐或无机盐在溶剂中与水发生反应,经水解缩聚过程形成溶胶。②将溶胶负载在载体表面,经过干燥、焙烧处理后形成金属氧化物涂层,溶胶-凝胶法的制备原理如

式(1)和式(2)所示^[34, 35]:



其中, $M = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$ 。该方法适用范围广泛,产物粒径均匀,纯度较高^[36-38]。Zhou 等^[39]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 作为活性相的前驱体并使用溶胶-凝胶法制备了一系列 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石整体式催化剂,探究了煅烧温度(400~700 °C)对催化剂理化性质的影响。随着煅烧温度的升

高, 催化剂的比表面积与孔体积逐渐降低, 虽然孔径逐渐上升, 但是这是由于孔隙的减少而导致的。在系列催化剂中, 在 500 °C 下煅烧得到的催化剂显示出了最佳的理化性质, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ -500 的比表面积为 $21 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容与孔径分别为 $0.055 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 6.3 nm 。其 SEM 照片如图 2a 所示, 催化剂表面光滑, 只有较少的颗粒和细小裂纹, Fe_2O_3 纳米棒均匀分布在 Al_2O_3 涂层上。之后 Zhou 等^[40] 又通过溶胶-凝胶法在堇青石载体上制备了不同涂层材料的整体式催化剂 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ 、 $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{CM}$ 和 $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{CM}$, 研究表明, 不同的涂层材料对于整体式催化剂的理化性质有着显著影响。 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ 与 $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{CM}$ 的孔容均为 $0.033 \text{ cm}^3/\text{g}$, 而 $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{CM}$ 的孔容仅有 $0.011 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ 有着最大的比表面积 $18 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{CM}$ 的比表面积仅有 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ 的 SEM 照片如图 2b 所示, Al_2O_3 涂层均匀分布在堇青石表面, 纳米棒则均匀地分布在涂层上。EDX 分析表明, 纳米棒中含有 Fe, Al, Si, O 和较少的 Mg, 其原子数分数分别为 11.77%, 20.75%, 2.17%, 64.85% 和 0.46%。Kucharczyk 等^[41] 使用溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{FeCrAl}$ 整体式催化剂, 并比较了不同的煅烧时长对催化剂性质的影响。当煅烧时长为 8 h 时, 催化剂拥有可观的孔径与比表面积, 分别为 37.6 nm 和 $13.74 \text{ m}^2/\text{g}$; 当煅烧时间延长至 12.5 h 后, 催化剂比表面积下降为 $9.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 。制备的催化剂的 SEM 照片如图 2c 所示, 催化剂表面有着少量裂纹, 活性组分进而更好地负载在涂层表面。此外, 催化剂还拥有良好的抗热冲击性, 经过

4000 次冷热循环测试后, 质量损失仅为 3.8%。Nascimento 等^[42] 通过溶胶-凝胶法制备了 ZnO/CeO_2 /堇青石整体式催化剂, 表征结果显示, 催化剂拥有可观的比表面积 ($28 \text{ m}^2/\text{g}$), 平均孔径为 23.2 nm , 其 SEM 照片如图 2d 所示, 活性组分以微球的形式均匀地锚固在堇青石载体上, 微球的平均直径为 $20\sim 30 \text{ nm}$ 。此外催化剂展现出良好的催化炭烟燃烧的活性, 可以将炭烟的起燃温度 (T_i) 从 480 降低到 340 °C。随后 Nascimento 等^[43] 又采用溶胶-凝胶法制备了银纳米粒子修饰的氧化铈铁 ($\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$) 催化剂, 通过反相微乳液合成得到银纳米粒子, 并将该纳米粒子负载在堇青石载体上, 通过相关测试手段对 Ag 纳米粒子修饰的纳米 $\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ 催化剂的形貌和结构性能进行了表征。结果显示, $\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ 与 $\text{Ag}/\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ 催化剂的比表面积分别为 29 和 $27 \text{ m}^2/\text{g}$, 经过 Ag 纳米粒子修饰后略有下降。 $\text{Ag}/\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ 整体式催化剂的 SEM 照片如图 2e 所示, 可以看出活性组分均匀地分布在堇青石上。此外, $\text{Ag}/\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ 整体式催化剂展现出良好的活性, 这是由于氧化物和金属相之间的协同作用使得表面氧迁移率更高, 进而使得炭烟的起燃温度降低到 235 °C。

Nascimento 等^[44] 还报道了采用乳酸介导的溶胶-凝胶法在堇青石载体上负载了 $\text{CeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (Ce-Zn-La) 混合氧化物, 该氧化物能有效地包覆堇青石载体, 进而制得整体式催化剂, 然后对其理化性质进行了相关表征。结果显示, 相比于单一的 CeO_2 整体式催化剂, Ce-Zn-La 混合氧化物整体式催化剂的比表面积更小, 分别为 32 和

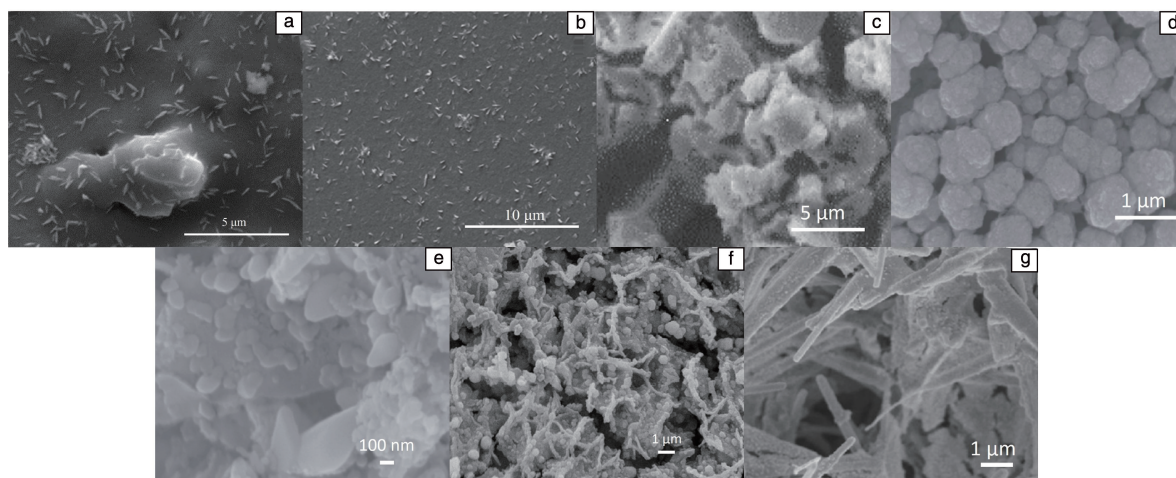


图2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ -500 的 SEM 照片(a)^[39], $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ 的 SEM 照片(b)^[40], $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{FeCrAl}$ 的 SEM 照片(c)^[41], ZnO/CeO_2 /堇青石整体式催化剂的 SEM 照片(d)^[42], $\text{Ag}/\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ 整体式催化剂的 SEM 照片(e)^[43], Ce-Zn-La 混合氧化物整体式催化剂的 SEM 照片(f)^[44], $\text{Co}/\text{CZ}@ \text{M}/\text{C}$ 的 SEM 照片(g)^[45]

Fig. 2 SEM image of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ -500 (a)^[39], SEM image of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CM}$ (b)^[40], SEM image of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{FeCrAl}$ (c)^[41], SEM image of ZnO/CeO_2 /cordierite monolithic catalyst (d)^[42], SEM image of $\text{Ag}/\text{CeO}_x/\text{FeO}_y$ monolithic catalyst (e)^[43], SEM image of Ce-Zn-La mixed oxide monolithic catalyst (f)^[44], SEM image of $\text{Co}/\text{CZ}@ \text{M}/\text{C}$ (g)^[45]

26 m²/g, 下降的原因可能是 La 和 Zn 堵塞了与之相关的孔隙, 使得金属氧化物聚集导致结构改变; 而 CeO₂ 和 Ce-Zn-La 混合氧化物整体式催化剂的平均孔径基本相当, 分别为 20 和 21 nm。Ce-Zn-La 混合氧化物整体式催化剂的 SEM 照片如图 2f 所示, 堇青石表面存在着大量的球形颗粒, 整个样品表面变得粗糙。此外, 拉曼光谱测试表明, Ce-Zn-La 混合氧化物整体式催化剂存在氧空位和晶格缺陷, 这使得催化剂具有可观的活性, 可以将炭烟的起燃温度降至 300 ℃。Ai 等^[45]首先采用气相生长法在堇青石蜂窝陶瓷壁上制备了莫来石晶须, 然后采用溶胶-凝胶法将 Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 作为活性组分负载在莫来石晶须上, 形成层叠结构, 即 Co/CZ@M/C。在堇青石蜂窝陶瓷壁上生长莫来石晶须可以提高炭烟过滤能力, 其显微结构特征与人体气管腔表面(人体呼吸系统的一部分)的假层状纤毛上皮相似, Co/CZ@M/C 的 SEM 照片如图 2g 所示, 莫来石晶须均匀地生长在堇青石表面, 活性组分则分散在晶须上, 其独特的层次结构有利于炭烟的捕获和催化净化, 同时循环稳定性实验还证实 Co/CZ@M/C 样品具有良好的结构稳定性和稳定的催化性能。上述活性组分的负载方法可以总体称为传统方法, 得到的整体式催化剂普遍存在活性组分易从载体上脱落的问题, 这会极大地影响整体式催化剂的催化活性和使用寿命。造成这种现象的主要原因是载体或涂层与活性组分之间缺乏强有力的化学键合作用。虽然高温煅烧可以在一定程度上形成一部分化学键, 但是过高的煅烧温度和过长的煅烧时间会造成涂层比表面积下降、活性组分烧结失活等现象。

2.3 水热法

水热法是通过在特制的密闭容器(反应釜)中, 以水溶液或有机溶剂作为反应介质, 在反应釜内创造一个高温高压环境, 在此环境下, 通常难溶或不溶的一些物质可以溶解并重结晶。水热法具有一些独特的优点: ① 在反应时, 反应组分扩散的速度会比较快, 晶体生长的扩散区会更小, 晶体生长速度会更快; ② 可以通过改变水热环境进而对产物的形貌和结构进行调控; ③ 可以直接得到结晶程度良好的粉体, 并能够减少团聚现象。过渡金属元素的价态具有易变性和多样性, 具有较强的催化活性, 因此过渡金属及其氧化物以及复合氧化物常常被当作活性组分负载到载体中。Cai 等^[46]使用水热法制备负载在铁网上的 Mn-Co 氧化物, 他们将 Co(NO₃)₂、Mn(CH₃COO)₂ 和 Co(NH₂)₂ 的均匀溶液和铁网转移到 Teflon 反应器中并加热至 90 ℃ 进行水热反应。首先, 在铁网上原位生长一层 Mn 和 Co 氢氧化物前体, 然后生成多面体形状的 Mn 和 Co 氢氧化物, 进一步生长形成球形

结构, 最后形成块状结构, 如图 3a 所示。在煅烧处理后, 块状的 Mn 和 Co 氢氧化物转化为具有相同结构的多孔 Co₂MnO₄ 尖晶石氧化物。水热过程不仅提供了 Co₂MnO₄ 和载体之间的强烈相互作用, 而且确保了活性物种的均匀分布。Li 课题组^[47]在堇青石单块上原位构建了具有仙人掌状纳米棒形态的 Co₃O₄ 修饰的氧化锰八面体分子筛(OMS-2), 用于催化炭烟燃烧, 制备过程如图 3b 所示, 首先在堇青石载体上均匀覆盖纳米锰盐晶体, 然后通过反应釜中水热过程使得 OMS-2 呈阵列生长, 最后进行 Co 的负载, 得到 Co/Mn-NR 催化剂。催化剂的特定结构提供了足够的大孔空间以提高炭烟与催化剂的接触效率, 比表面积测试表明, 催化剂拥有较高的比表面积(7.2 m²/g)。进一步表征结果显示, Co₃O₄ 和 OMS-2 之间的界面相互作用促进了氧空位的产生。同位素¹⁸O₂ 测试结果表明, Co₃O₄ 改性催化剂上的炭烟燃烧活性位点的数量是单独 OMS-2 上的 3 倍。此外, 这种相互作用加速了气态氧的活化, 尤其是增强了内在活性。Li 课题组^[48]通过水热法和湿浸渍法在单片三维大孔(3-DM)泡沫镍基体上制备了一系列钾促进过渡金属氧化物交叉纳米片(KTMO-NS; KCo-NS、KMn-NS 和 KFe-NS)。比表面积测试表明, 3 种催化剂均具有较高的比表面积, 分别为 70, 72 和 93 m²/g。KTMO-NS 催化剂的催化活性高于无钾催化剂(TMO-NS)。XPS、炭烟程序升温还原(Soot-TPR)和活性氧含量的测试结果表明, 钾与过渡金属氧化物相互作用可以产生更多的氧空位, 从而使催化剂具有更多的活性氧, 特别是对于 KCo-NS 和 KFe-NS。在 O₂/N₂ 气氛下, KCo-NS 和 KFe-NS 表现出较高的催化活性, 这是因为其表面氧种类较多, 钾钴/铁氧化物之间的相互作用更强。在 O₂/N₂ 环境中引入 NO 后, 由于 NO 的氧化能力更高, KMn-NS 与 KFe-NS 具有相似的催化活性, 在这些催化剂中, KCo-NS 表现出最高的催化炭烟燃烧性能, T₁₀(229 ℃)和 T₅₀(333 ℃)最低, 其 SEM 和 TEM 照片如图 3c 所示, 可以看到催化剂均匀地负载在泡沫镍上, 且钾物种也成功负载在纳米片上。Cao 等^[49]通过水热法在泡沫镍基载体上合成了掺杂 K 元素的 Co₃O₄ 纳米线, 并将它用于催化炭烟燃烧的实验中。镍泡沫所提供的三维大孔与纳米线共同为炭烟与催化剂之间的接触提供了较高的效率, 比表面积测试结果显示, Co-NW 具有较高的比表面积(115 m²/g)。K 的负载为炭烟氧化提供了新的活性位点, 并增加了表面吸附氧物种的数量, 其中负载 5%(质量分数)钾的 5KCo-NW 催化剂表现出最高的催化性能以及较高的耐水性, 其 SEM 照片如图 3d 所示, 可以观察到 K 纳米颗粒均匀分布在 Co 纳米线上, Co 纳米线的平均直径为 81 nm, 比表面积为

$89 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Chen 等^[50]通过低温水热法在堇青石载体上以纳米阵列的形式原位合成了海胆状 MnO_x , 并制备了一系列整体式催化剂用于 CO 的催化氧化。相关表征结果表明, 相比于传统的粉体催化剂, 阵列结构的形成显著提升了催化剂的比表面积。用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂合成的海胆状 MnO_x (HM-PSF) 催化剂表现出最佳的催化活性, 其 SEM 照片如图 1e 所示, HM-PSF 纳米棒长度较短, 约为 $1 \mu\text{m}$, 直径较大, 约为 $100 \mu\text{m}$, 沉积的氧化锰厚度约为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。Liu 等^[51]通过水热法合成了整体式水镁石 MnO_2/Ni 泡沫催化剂, 相关表征显示, 涂层质量与水热温度成正比, 在 160°C 合成的催化剂的涂层剥落率仅为 $(0.45 \pm 0.11)\%$ 。多孔 Ni 基底上紧密覆盖了一层交联的花状水镁石 MnO_2 (如图 3f 所示), 将提供许多捕获 PM 的

可用位置。纳米花和 Ni 基底之间的界面 NiMnO_3 可以增强纳米花的抗剥落能力, 并抑制纳米花向无序纳米棒转化。水镁石中的钾可以有效地活化 O_2 , 形成活性氧化物, 改善整体式水镁石 MnO_2/Ni 泡沫催化剂的氧化还原能力。此外, 镍掺杂剂通过增强 K—O 来抑制 K^+ 的热蒸发和水的溶解, 从而赋予了催化剂良好的稳定性。Chen 等^[52]首先通过水热法在堇青石载体上负载了 MnO_2 纳米阵列 (HM-PCR), 然后通过二次水热将 CuMn_2O_4 纳米层均匀地负载在 MnO_2 纳米阵列上, SEM 照片如图 3g 所示。相关表征显示 HM-PCR 纳米阵列相比于传统过渡金属氧化物涂层具有良好的水热耐久性和负载能力。然后, 将制备的整体式催化剂用于丙烷的氧化反应中, 负载 CuMn_2O_4 的纳米阵列催化剂 NA- CuMn_2O_4 在 400°C 下,

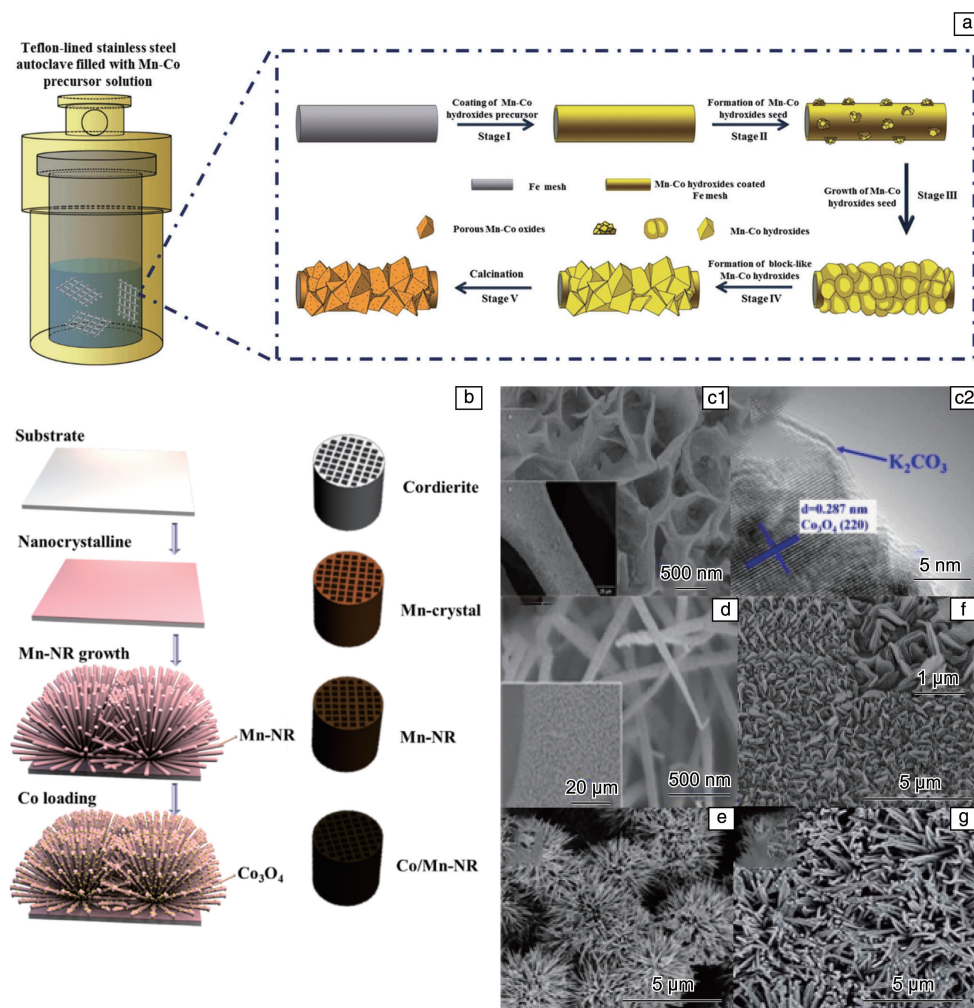


图3 多孔锰钴双金属氧化物在铁网上的原位装饰工艺示意图(a)^[46]; Co/Mn-NR 催化剂的合成原理图(b)^[47]; KCo-NS 的 SEM 照片和 TEM 照片(c)^[48]; 5KCo-NW 的 SEM 照片(d)^[49]; 海胆状的 MnO_x (e)^[50]、花状水镁石 MnO_2 (f)^[51] 和 NA- CuMn_2O_4 (g)^[52] 的 SEM 照片

Fig. 3 Schematic diagram of *in-situ* decoration process of porous manganese cobalt bimetallic oxide on iron mesh(a)^[46]; schematic diagram of synthesis of Co/Mn-NR catalyst(b)^[47]; SEM image and TEM image of KCo-NS(c)^[48]; SEM image of 5KCo-NW(d)^[49]; SEM images of sea urchin-like MnO_x (e)^[50], floriferous brucite MnO_2 (f)^[51] and NA- CuMn_2O_4 (g)^[52]

丙烷转化率达到 90%，比通过 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶胶进行涂覆的 CuMn_2O_4 的整体式催化剂和涂覆商业 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的整体式催化剂的丙烷转化 T_{90} 分别低 50 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 。与传统氧化铝涂层涂覆的整体式催化剂相比，纳米阵列形貌具有更好的催化活性。He 等^[53]在上述工作的基础上使用微波进行辅助合成，应用水热法在堇青石载体上合成了 OMS-2 纳米阵列，然后在 OMS-2 纳米阵列表面均匀负载了一系列不同的金属氧化物纳米涂层，并将负载了不同金属氧化物的 OMS-2 堇青石整体式催化剂用于催化 CO 氧化的反应中。锰钴氧化物核壳纳米阵列的催化剂在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下表现出最高的催化性能，CO 转化率为 100%，与仅负载 OMS-2 纳米阵列整体式催化剂的 325 $^{\circ}\text{C}$ 形成鲜明对比。小晶粒尺寸、丰富的表面吸附氧以及 OMS-2 和 Co_3O_4 之间的界面效应有利于获得高的催化活性。通过水热法制备的整体式催化剂，其活性组分结构和形貌、纳米维度、颗粒尺寸、元素比例都有很大的可调节范围，可以充分满足精细结构调控的需求。此外，在施加了高温高压条件的溶液中，往往会发生与常温常压下截然不同的化学反应，从而形成结构丰富的前驱体。研究表明，在反应溶液中添加合适的沉淀剂、表面活性剂、氧化还原剂等都可以显著地改变活性组分的结构，此外，水热时长、水热温度也会对产物的结构产生显著的影响。不过，水热法所需的高温高压条件，不仅能耗高，而且具有一定的危险性，催化剂产量也受到一定的限制^[54, 55]。

2.4 电化学沉积法

电化学沉积法是在一定电压下，电解液中的离子发生迁移，在电极周围富集，并通过氧化还原反应在电极表面沉积，然后通过煅烧、还原等后处理步骤得到整体式催化剂的方法。如何将活性组分高效地通过电沉积的方式负载在三维陶瓷和金属结构基底（如蜂窝、金属丝网和泡沫）上一直是研究的热点。Liu 等^[56]通过电化学沉积法制备了 $\text{Pd-AlOOH}/\text{Al}$ 整体式催化剂，制备流程如图 4a 所示，以 Al 蜂窝载体为阳极，钯前驱体 ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) 和弱碱水 ($\text{H}_2\text{O}^+\text{OH}^-$) 分别作为阴极 I 和阴极 II 的电解液，在两个原电池的氧化还原反应中，在阴极 I 处形成了 Pd 纳米粒子，在阴极 II 处在 Al 衬底表面同时形成了 AlOOH 纳米片。得到的 AlOOH 纳米片阵列分布均匀，厚度约为 300~400 nm，高度分散的 Pd 纳米颗粒也相当小，平均尺寸为 8.4 nm。因此，所制备的 $\text{Pd-AlOOH}/\text{Al}$ 单片催化剂与原始 Al 蜂窝基底相比，具有较高的比表面积和较大的微孔/介孔结构，在甲苯的全氧化反应中具有优异的催化活性。Zhang 等^[57]报道了一种用于催化 CH_4 燃烧的

Pd-Ni 整体式催化剂，催化剂是通过在泡沫镍表面原位电沉积 Pd 纳米颗粒，然后在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧制得。催化剂的 SEM 和 TEM 照片如图 4b 所示，可以看到 Pd-PdO-Ni 均匀地分散在泡沫镍上。在以往的工作中，钯基催化剂在长时间低温催化 CH_4 燃烧的过程中容易失活。通过电沉积和煅烧形成的 $\text{PdNi}(111)$ 整体式催化剂，其中 Ni 原子扩散到 Pd 纳米颗粒中，在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下实现了 CH_4 的完全转化，且在 230 h 的循环使用中并没有失活的迹象。Wang 等^[58]通过原位电沉积的方法制备了一系列 NiCo_2O_4 泡沫镍基整体式催化剂，活性相被牢固锚定在泡沫镍上，使得催化剂具有稳定的结构、丰富的比表面积和优异的电子传输能力。此外，制备的催化剂表现出大量的结构缺陷，之后他们将该催化剂应用于催化氧化苯的测试中，发现所有样品都具有优异的苯氧化性能，其中 CoNi-NF-2:1 样品表现出最优异的活性，其 SEM 照片如图 4c 所示，从图中可以看出， CoNi-NF-2:1 样品的活性层由许多球形颗粒组成，这种结构并没有出现在其他催化剂中，因此， CoNi-NF-2:1 具有更高的比表面积以及更丰富的活性位点，在 198 $^{\circ}\text{C}$ 下，在 6000 h^{-1} 的体积空速 (gaseous hourly space velocity, GHSV) 下可以氧化约 90% 的苯。Wang 等^[59]对原有的电沉积方法做出了改进，采用了阳极和阴极交替电沉积的策略，创造性地制备了一种分层的单片催化剂，制备流程如图 4d 所示，首先在泡沫镍上原位生长 MnO_x ，然后再通过连续电沉积的过程将 NiCo_2O_4 负载到 MnO_x 上，即底层为具有开孔结构的三维泡沫镍 (NF)，中间层结构为柔性 MnO_x 晶体， NiCo_2O_4 作为活性组分。在制备的一系列催化剂中， $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-MnO}_x\text{-NF-250}$ 展现出了最好的活性。其 SEM 照片如图 4e 所示， MnO_x 均匀地包覆在泡沫镍载体上，活性相以不规则的形态存在，其表面有一些球形突起，还有一些长度小于 100 nm 的带状结构，这种分层结构增加了载体上催化剂的比表面积，进而提高了催化活性，在 6000 h^{-1} 的 GHSV 下催化氧化苯的 T_{90} 为 196 $^{\circ}\text{C}$ 。Xiao 等^[60]利用绿色简便的电沉积法合成了一系列纳米花状泡沫镍负载的 Co_3O_4 (Co-NF) 单片催化剂，在一系列催化剂中，Co-NF-300s 展现出了最佳的理化性质。其 SEM 照片如图 4f 所示，催化剂显示出均匀的纳米花状结构，放大的照片显示 Co-NF-300s 纳米片 (直径 1~2 μm) 由 Co_3O_4 纳米颗粒 (10~30 nm) 堆积而成，且孔隙丰富。相互连接的孔隙通道的三维分层结构可以暴露更多的活性位点，进而提高活性。此外，Co-NF-300s 的 Co^{2+} 含量最高，Co—O 的键强最弱，在 350 $^{\circ}\text{C}$ 、30 000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 的条件下，反应 40 h 后仍可保持良好的稳定性。

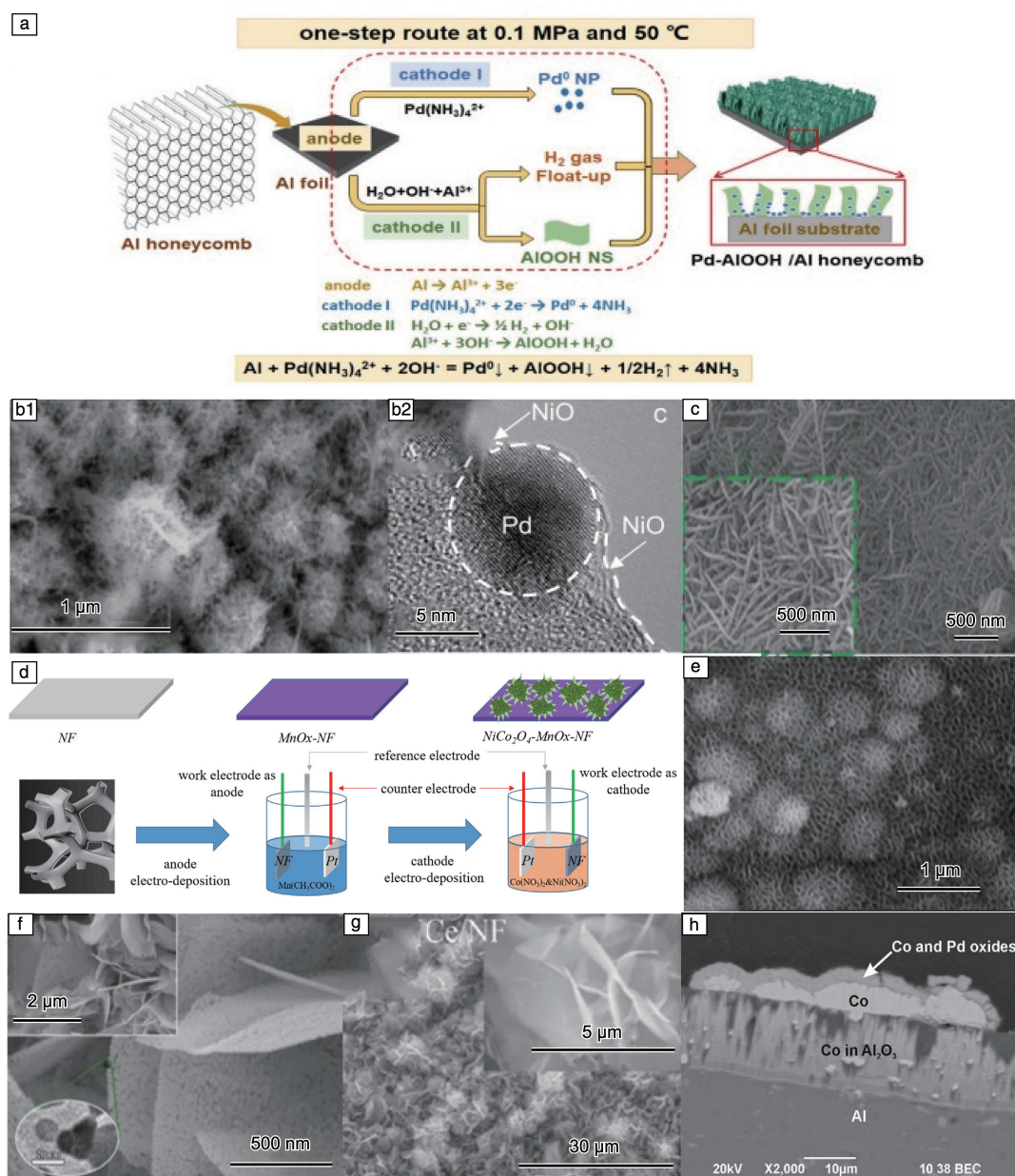


图4 Pd-AlOOH/Al的制备流程(a)^[56], Pd-Ni整体式催化剂的SEM照片和TEM照片(b)^[57], CoNi-NF-2:1催化剂的SEM照片(c)^[58], NiCo₂O₄-MnO_x-NF的制备示意图(d)^[59], NiCo₂O₄-MnO_x-NF-250催化剂的SEM照片(e)^[59], 纳米花状Co-NF的SEM照片(f)^[60], 10Co-Ce/NF的SEM照片(g)^[61], 基于电沉积的Pd-Co/Al₂O₃催化剂横截面的SEM照片(h)^[62]

Fig. 4 Preparation process of Pd-AlOOH/Al(a)^[56], SEM image and TEM image of Pd-Ni monolithic catalyst(b)^[57], SEM image of CoNi-NF-2:1 catalyst(c)^[58], schematic diagram of preparation of NiCo₂O₄-MnO_x-NF(d)^[59], SEM image of NiCo₂O₄-MnO_x-NF-250 catalyst(e)^[59], SEM images of nano-flower-like Co-NF(f)^[60], SEM images of 10Co-Ce/NF(g)^[61], SEM image of cross-section of Pd-Co/Al₂O₃ catalyst based on electrodeposition(h)^[62]

Wang等^[61]同样采用简便的电沉积法在泡沫镍上沉积了Ce改性钴基混合氧化物催化剂,通过调整初始电沉积溶液中Co和Ce的物质的量的比,发现具有良好纳米片结构的Co-Ce混合氧化物可以均匀地沉积在泡沫镍上。氢气程序升温还原(H₂-TPR)分析表明,Ce的掺杂使得Co和Ce之间产生协同作用,提高了Co-Ce/NF催化剂在

甲苯催化氧化反应中的活性,由初始Co/Ce物质的量比为10的前驱体溶液制备Co-Ce/NF催化剂(10Co-Ce/NF)的SEM照片如图4g所示,可以看到纳米片表面均匀,结合EDX分析的结果来看,10Co-Ce/NF上检测到的Ni元素含量是最低的,混合氧化物对于泡沫镍的覆盖效果最好。此外,10Co-Ce/NF对甲苯的催化性能最好,转化

温度为 268 ℃, CO_2 选择性为 100%。这可以归因于纳米片表面结构均匀和晶格活性氧含量丰富等优越的物理化学性质, 且催化剂在水蒸气存在的情况下也表现出较好的稳定性。Tzaneva 等^[62]通过原位电沉积法和传统浸渍法分别制备了 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 然后通过浸渍将 Pd 沉积在上述载体上以获得单片 $\text{Pd-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。图 4h 为基于电沉积法制备的 $\text{Pd-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的横截面的 SEM 照片, 可以看出共有 3 种钴物种: 沿 Al_2O_3 孔分布的不均匀钴纳米线、中间层的钴颗粒和外层的钴与钯混合氧化物。采用电化学沉积法制备的催化剂相比于浸渍法制备的催化剂具有更大的比表面积, 进而使得催化甲烷燃烧的活性比通过浸渍法制得的催化剂高 7.6 倍。通过电化学沉积法制备的催化剂显示出与水热法获得的催化剂类似的高粘附性和催化活性。此外, 在外部电场的作用下, 电沉积只发生在电极/电解质界面, 整个制备过程非常快。电沉积技术可以改善电子转移功能, 增强氧化还原能力。但是这种方法也有一些限制, 例如, 载流子必须是导电的, 并且操作参数的影响仍然需要系统和深入的研究。

3 整体式催化剂应用于催化净化发动机尾气的研究进展

3.1 整体式催化剂催化净化 CO 的研究进展

CO 是发动机尾气的主要组分之一, 主要是由燃料的不完全燃烧产生的, 它是一种无色无味的气体, 但是可以与血液中的血红蛋白结合使得血液丧失携带氧气的的能力, 进而引起窒息, 是一种对于人体健康和环境均有害的气体^[63, 64]。随着发动机越来越多应用到实际生活中, 发动机尾气的排放量日益上升, CO 的排放量也随之剧增, 如何高效地催化消除发动机尾气中的 CO 逐渐成为了研究的热点。催化氧化技术具有较低的能耗、高效率以及成本低等优点, 受到了相关研究者的关注。在 CO 的催化氧化过程中, 催化剂与 CO 分子的反应依靠于催化剂表面的化学吸附过程, 一般来说, 在 CO 催化氧化的反应过程中 O_2 首先在催化剂表面进行吸附, 生成 O_2^* , 并在氧空位上裂解; 随着温度的不断上升, O_2 分子的吸附达到一定程度后, 催化剂表面的 CO 既可以直接与吸附的氧发生反应生成 CO_2 , 也可以先吸附后反应, 之后生成的 CO_2 从催化剂表面解吸出来, 因此催化活性组分良好的氧储存容量以及氧迁移率就显得格外重要。Mo 等^[65]通过水热法在三维大孔 Ni 泡沫载体上制备了 Co_3O_4 纳米阵列 (Co_3O_4 -NAs), 然后探究了其催化活性以及影响其催化活性的因素。活性测试表明, Co_3O_4 -NAs-6 催化剂展现了良好的活性, 在 GHSV 为 $10\,000\text{ h}^{-1}$ 和

150 ℃下具有稳定的 CO 氧化转化能力, 其 T_{10} , T_{50} 和 T_{100} 分别为 104, 132 和 150 ℃。该催化剂良好的活性可归因于 Co_3O_4 -NAs 具有丰富的表面吸附氧和表面结构缺陷, 且富含表面活性位点 (其中 Co^{3+} 与 Co^{2+} 的比值为 1.26), Co^{3+} 的存在进一步提高了吸附氧的浓度, 进而提高了催化活性。之后 Mo 等^[66]对上述工作进行了改进, 在反应组分中加入了 NH_4F , 并且在活性测试的基础之上进一步探究了催化剂与 CO 的可能反应机理。在系列催化剂中, Co_3O_4 -NAs-8 显示了最好的活性, 在 GHSV 为 $20\,000\text{ h}^{-1}$ 的条件下, 其 T_{50} 和 T_{100} 分别为 124 和 140 ℃, Co^{3+} 的活性位点与 Co^{2+} 的比值为 2.26, 尖晶石结构的晶格畸变和丰富的表面吸附氧为催化剂提供了良好的催化活性, 催化剂催化 CO 氧化的可能机理如图 5a 所示, Co_3O_4 沉积在泡沫镍上形成三维大孔网络结构, 不仅具有良好的传质性而且可以增加催化剂与 CO 的接触面积。其反应历程可以分为 4 个步骤, 首先 O_2 分子在氧空位上吸附得到弱结合氧, 桥连 Co^{3+} 形成 $\text{Co}^{3+}-\text{O}_2^-$, 其次表面的 Co^{3+} 位点对 CO 进行可逆吸附, 然后表面吸附的 O_2^- 和 CO 进行反应生成 CO_2 和活性氧原子 O^- , 最后, 由于 O^- 的反应活性略高于 O_2^- , 故与吸附的 CO 迅速反应以另外一种途径生成 CO_2 。Jiang 等^[67]运用等离子体电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO) 的方法在柔性 Ti 网上沉积 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{TiO}_7$ 进而制备了一系列整体式催化剂, 然后将该催化剂用于 CO 催化氧化的测试中。其中 $(\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16})_5\text{TiO}_7$ 表现出了最佳的催化活性, 其 SEM 照片如图 5b 所示, 错综复杂的纳米棒与 Ti 网形成的结构为催化剂与 CO 反应提供了更多的接触位点, 其 T_{10} 和 T_{50} 分别为 277 和 326 ℃。良好的催化活性可以归因于 Co 的引入, Co 的引入提供了大量的 Co^{3+} , Co^{3+} 与相邻的晶格氧反应形成 Co^{2+} , 留下有缺陷的氧, 而缺陷氧又将与表面吸附的氧反应形成比本征晶格氧具有更高能量的晶格氧。因此, CO 可以被形成的更高能量的晶格氧化成 CO_2 。

Liu 等^[68]运用 PEO 的方法在柔性 Ti 网上制备了 $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体催化剂, CeO_2 - ZrO_2 固溶体具有优异的氧储存容量/氧释放容量 (OSC/ORC), 这对于催化 CO 氧化有着巨大的帮助。XRD 测试和 Raman 研究表明, 催化剂中存在立方 CeO_2 、稳定/亚稳四方相 (t 、 t' 相) 和含 Ce, Zr 的非晶相。之后经贵金属 (Au, PdO) 改性后, 整体式催化剂具有显著的 CO 氧化催化能力, 其中 PdO/ $\text{Ce}_{75}\text{Zr}_{25}$ 样品 (SEM 照片如图 5c 所示) 表现出最好的催化活性, 对 Ce 的 XPS 图谱进行分峰后得出 Ce^{3+} 与 $\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$ 峰面积的比值为 39.29%, PdO 的引入提供了更高的表面吸附氧浓度, 这使得催化剂的活性进一步提高, 最

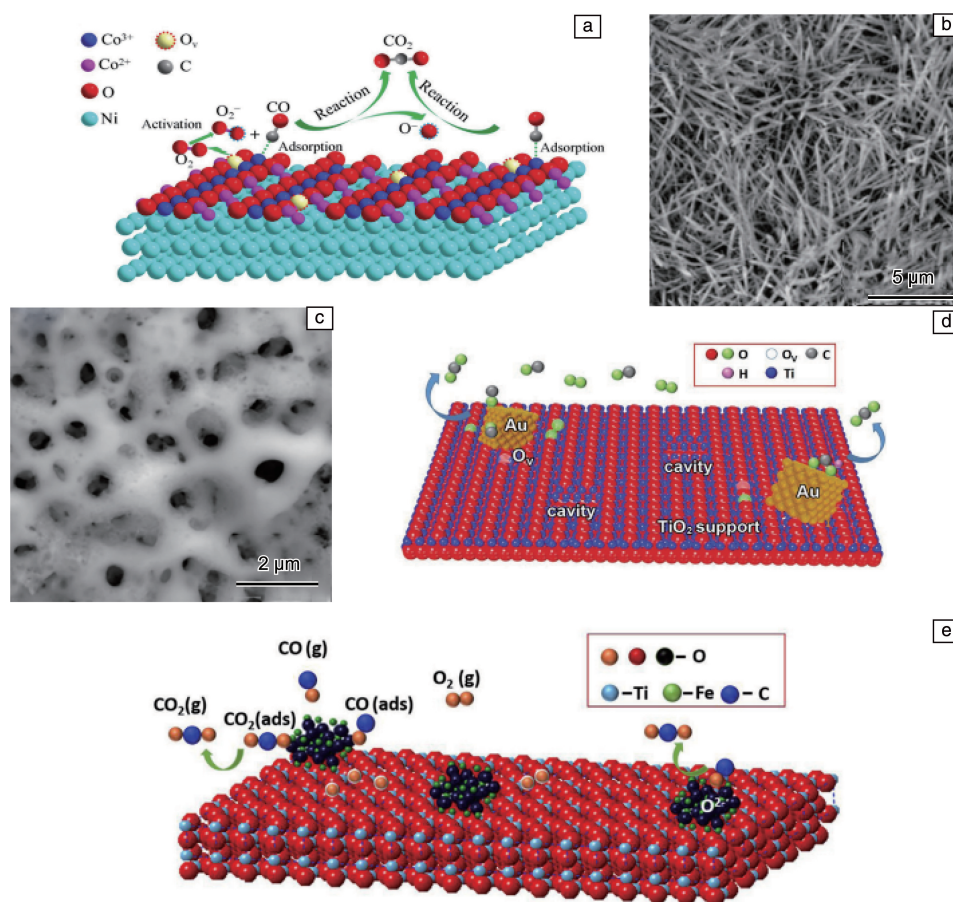


图 5 Co_3O_4 -NAs 催化 CO 氧化机理的示意图 (a)^[66], $(\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16})_5\text{TiO}_7$ 的 SEM 照片 (b)^[67], $\text{PdO}/\text{Ce}_{75}\text{Zr}_{25}$ 的 SEM 照片 (c)^[68], Au/TiO_2 催化剂催化 CO 氧化过程的示意图 (d)^[69], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂催化氧化 CO 机理的示意图 (e)^[70]

Fig. 5 Schematic diagram of CO oxidation catalyzed by Co_3O_4 -NAs (a)^[66], SEM image of $(\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16})_5\text{TiO}_7$ (b)^[67], SEM image of $\text{PdO}/\text{Ce}_{75}\text{Zr}_{25}$ (c)^[68], schematic diagram describing the CO oxidation process on Au/TiO_2 catalysts (d)^[69], schematic diagram of the mechanism of catalytic oxidation of Co by $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst (e)^[70]

低的 CO 氧化温度可以达到 135 ℃。Wang 等^[69]报道了一种 PEO 方法与水热法以及离子交换法联合制备 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 整体式催化剂的策略,与单一的 PEO 方法相比,该催化剂合成策略中的水热步骤以及后续的煅烧可以诱导钛酸钠纳米片的原位成核并随后转化为具有巨大比表面积 of TiO_2 纳米片, TiO_2 纳米片可以提供足够的接触位点,在沉积-沉淀过程中,金纳米粒子 (Au NPs) 的沉积和附着有利于吸附和激活氧物种,同时, Au NPs 与 TiO_2 载体之间的强相互作用使得催化剂的活性更强。之后又进一步研究了催化剂与 CO 之间可能的反应机理,如图 5d 所示。催化剂催化 CO 氧化的反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理, CO 分子吸附在 Au NPs 上,同时 Au/TiO_2 界面上丰富的氧空位起到了对 O_2 吸附和活化的作用,可以将 O_2 活化为 O_2^- , 并且可以促使水解离为 $-\text{OH}$ 。形成的 $-\text{OH}$ 与 Ti 形成 $\text{Ti}-\text{OH}$, $\text{Ti}-\text{OH}$ 可直接与 CO 分子反

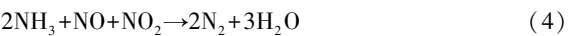
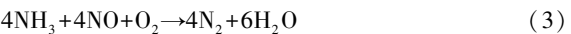
应,实现低温下的 CO 氧化。Tang 等^[70]利用 PEO 方法、水热法以及化学沉积法联合的方法制备了一系列整体式 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 催化剂并对催化剂的催化性能进行了探究,结果显示, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂因其超薄的片厚而提供了较短的电子转移路径, Fe_2O_3 的修饰带来了较大的比表面积并进一步促进电子参与催化反应。催化剂催化氧化 CO 的可能机理如图 5e 所示, CO 分子吸附在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的表面,然后在 Fe_2O_3 和 TiO_2 中被晶格氧进一步氧化。在系列催化剂中, Fe_2O_3 NS 显示出了最好的催化活性, T_{100} 为 260 ℃, 其良好的催化活性可能是由于活性组分含量较高进而有着更多的表面氧和氧空位,为 CO 的吸附和氧化提供了更多的活性位点。表 1 展示了最近热门的用于催化氧化 CO 的催化剂及其性能,可以看出目前研究热门的 CO 氧化催化剂与贵金属 Pt 催化剂的表现已经旗鼓相当,甚至优于后者。

表 1 热门的催化氧化 CO 的催化剂及其性能
Table 1 Popular catalysts for catalytic oxidation of CO and their performance

Catalysts	Space velocity/h ⁻¹	Reaction gas	Characteristic temperature (T ₁₀₀)/℃	Reference
Co ₃ O ₄ NAs-6	10 000	1vol% CO, 1vol% O ₂ , N ₂	150	[65]
Co ₃ O ₄ NAs-8	20 000	1vol% CO, 1vol% O ₂ , N ₂	140	[66]
PdO/Ce ₇₅ Zr ₂₅ /Ti	2400	0.998vol% Co, 20.04vol% O ₂ , He	135	[68]
Au/TiO ₂ /Ti	7200	1vol% CO, 20vol% O ₂ , 79vol% He	90	[69]
Fe ₂ O ₃ NS	7200	0.998vol% Co, 20.04vol% O ₂ , He	260	[70]
CoMn-2	36 000	1.6vol% CO, 21.4vol% O ₂ , N ₂	80	[71]
CeO ₂ -MnO _x /TiO ₂	7200	0.998vol% Co, 20.04vol% O ₂ , He	107.5	[72]
Mn ₃ O ₄ /TiO ₂	7200	0.998vol% Co, 20.04vol% O ₂ , He	160	[73]
HMW-CeO ₂	10 000	1vol% CO, air	115	[74]
Co-CeO ₂ NR	28 800	6vol% O ₂ , 1vol% CO, N ₂	145	[75]
Pt/SiO ₂	15 000	4vol% CO, 10vol% O ₂ , 86vol% He	180	[76]
Au-CeO ₂	60 000	0.05vol%~1vol% CO, 10vol% O ₂ , He	100	[77]
Ag/CeO ₂	2 400 000	0.2vol% CO, 1vol% O ₂ , N ₂	230	[78]
Au-CeO ₂ /SiO ₂	12 000	1vol% CO, dry air	210	[79]
CoMn-a	60 000	2vol% CO, 20vol% O ₂ , Ar	125	[80]

3.2 整体式催化剂催化净化氮氧化物(NO_x)的研究进展

氮氧化物指的是由氮、氧两种元素组成的化合物,包括多种化合物,如一氧化二氮(N₂O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、三氧化二氮(N₂O₃)和五氧化二氮(N₂O₅)等,会损害人体健康,例如刺激人的眼睛,吸入肺中时还会引起肺部疾病。同时,还会与碳氢化合物(HC)等物质生成光化学烟雾,造成光化学污染。发动机尾气中的氮氧化物通常来自于两个方面,一是不洁净燃料本身含有一定量的含氮成分,通过燃烧形成 NO_x;另一部分是燃烧温度过高,使空气中的氧气和氮气发生反应形成了 NO_x。在高温燃烧条件下,NO_x主要以 NO 的形式存在,最初排放的 NO_x 中 NO 约占 95%。近年来如何高效地消除 NO_x 成为了研究的热点,目前消除 NO_x 的主要技术包括催化还原法、固体吸附法、直接吸收法等^[81, 82]。其中选择催化还原(selective catalytic reduction, SCR)脱除技术具有成本低廉、脱除效果优异的优势,是一种高效的脱硝方法。NH₃-SCR 技术是常见的脱硝技术之一,SCR 反应根据有无 NO₂ 的参与分为两种,NO₂ 参与的反应速率要比无 NO₂ 参与的反应速率快许多,式(3)反应为标准 SCR,式(4)反应为快速 SCR。快速 SCR 反应速率大约是标准 SCR 的 17 倍^[83]。



进一步研究表明,脱硝催化剂除了需要理想的组成

外,催化剂的催化行为还依赖于催化剂的氧化还原能力以及形貌结构,整体式催化剂的规整孔道结构提供的高孔隙率、导热性以及传质能力为其活性组分的脱硝能力提供了保障。Xu 等^[84]首先使用共沉淀法制备 CeO₂/Zr-TiSiWO_x 催化剂,然后将该催化剂配置成前驱体溶液进一步采用浸渍法制备了以堇青石为载体的整体式催化剂,然后探究不同 CeO₂ 负载量(质量分数)对催化剂脱硝能力的影响。10% CeO₂/ZrTiSiWO_x 可以在 277~545 ℃ 的温度区间内和 30 000 h⁻¹ 的温室气体排放条件下脱除 80% 以上的 NO_x,进一步研究表明,更高的 Ce 表面原子浓度是催化剂高效 NH₃-SCR 性能的重要原因。Liu 等^[85]采用两步水热法在泡沫镍载体上原位合成了核壳结构的 MnO₂@NiCo₂O₄ 纳米线阵列,其 SEM 照片如图 6a 所示,可以看出纳米线均匀排列在泡沫镍上,纳米线独特的层次结构提供了更多负载 MnO₂ 的位点。同时,该独特的结构也能使催化剂充分与反应物接触,使更多的气体分子参与反应,此外,这些纳米线之间广阔的内部空间也有助于促进反应物气体分子的传递和扩散。活性测试表明,催化剂具有良好的催化活性,在 GHSV 为 20 000 h⁻¹ 的条件下,在 175 ℃ 下可以达到 96% 的 NO 脱除率,并且在 127~227 ℃ 的温度区间内,可以保持 NO 的转化率在 80% 以上。良好的活性归因于催化剂具有高比表面积,可以暴露更多吸附位点,使更多的 NO 和 NH₃ 分子可以参与反应。此外, Ni、Co 和 Mn 氧化物之间的协同催化

效应也有助于催化活性的提高。Wang 等^[86]使用喷雾干燥法在堇青石载体上负载了 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球进而制得了整体式催化剂,随后对其性质进行了测试与表征,得到的催化剂具有较大的比表面积($201.4\text{ m}^2/\text{g}$),孔隙体积为 $0.29\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 5.8 nm 。高比表面积可以让催化剂与反应物之间有更高的接触频率,催化剂 Ce^{3+} 的高含量有利于增加表面氧空位的数量,可以促进低温下对活性反应物或中间物质的生成和吸附,进而提高催化剂的催化活性。催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 NO_x 浓度为 0.05% 以及 GHSV 为 $15\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下,对 NO_x 的转化率为 97.4% ,氮气选择性为 94.5% 。甚至在 50 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,产物仍具有 95.5% 和 96.1% 的 N_2 选择性,对应的 NO_x 转化率分别为 55% 和 98% 。Wang 等^[87]运用离子化合物水热法在柔性氮掺杂碳泡沫(carbon molecular sieve, CMS)上原位生长了高度有序的 MnCo 纳米阵列,催化剂具有独特的三维结构, MnCo 纳米阵列在 CMS 上均匀生长,研究了催化剂对 NO_x 选择性催化还原的低温催化性能以及可能的反应机理。结果表明, MnCo-CMS 催化剂具有优异的低温活性, Mn 的掺杂可显著提高其耐 H_2O 和 SO_2 性能。催化剂良好的活性可以归因于 MnCo-CMS 表面具有丰富的活性表面氧、大量的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 以及 Lewis 酸位点。之后他们探究了催化剂催化 NO_x 的可能机理,如图 6b 所示,催化剂在不同的温度下可能遵循不同的反应机理,在低温范围($<200\text{ }^\circ\text{C}$)遵循 Langmuir-

Hinshelwood(L-H)机理,而在高温范围($>200\text{ }^\circ\text{C}$)则主要遵循 Eley-Rideal(E-R)机理。

Han 等^[88]使用浸渍法制备了一系列 Mn-Fe-X ($X = \text{Ce}, \text{W}, \text{Cu}, \text{Co}$) 混合氧化物/ Al_2O_3 /堇青石整体式催化剂,并用于 NO 的催化氧化。表征结果显示, Mn-Fe-Ce/ Al_2O_3 /堇青石整体式催化剂表现出最好的催化活性,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、GHSV 为 5971 h^{-1} 的条件下, NO 转化率最高(72%)。之后,进一步考察了催化剂制备方法和涂层材料等制备参数对 NO 催化氧化性能的影响。结果表明,用 Al_2O_3 作为涂层材料合成的催化剂具有更高的比表面积和更丰富的孔隙结构,催化剂活性组分的分散性更好,有利于 NO 的催化氧化反应,催化剂催化氧化 NO_x 的可能反应机理如图 6c 所示, NO 首先被催化剂氧化为硝酸盐,然后再分解为 NO_2 。Nie 等^[89]通过浸渍法在堇青石载体上负载了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂,进而制备了一系列整体式催化剂,催化剂具有良好的孔道结构,相对疏松,且颗粒分布均匀,有利于 NO_x 的吸附与扩散。然后将系列催化剂用于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的测试当中,测试结果表明, $\text{Pr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 展示出了最好的催化活性,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO 转化率可达 90% ,将它负载在堇青石载体上后,所得整体式催化剂在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO 转化率可达 95% ,之后又对催化剂催化氧化 NO_x 的可能机理进行了探究,其反应机理示意图如图 6d 所示, NO 更容易在氧化性更强的酸性位点上被吸附和氧化,在较低温度的催

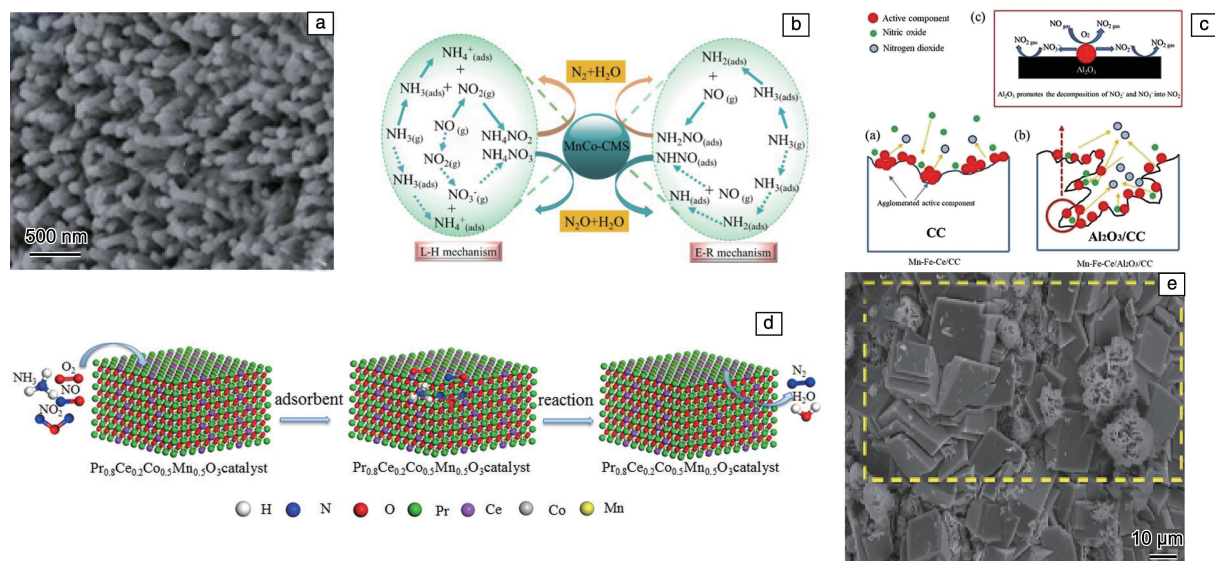


图6 $\text{MnO}_2@ \text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的 SEM 照片(a)^[85],不同温度下 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 在 MnCo-CMS 上的反应机理(b)^[87],整体式催化剂上 NO 氧化过程示意图(c)^[88],催化剂催化氧化 NO_x 的反应机理图(d)^[89], $\text{Mn}_2\text{Co}_1\text{O}_4/\text{IM}$ 整体式催化剂的 SEM 照片(e)^[90]

Fig. 6 SEM image of $\text{MnO}_2@ \text{NiCo}_2\text{O}_4$ (a)^[85], reaction mechanism of $\text{NH}_3\text{-SCR}$ on MnCo-CMS at different temperatures(b)^[87], schematic diagram of NO oxidation process on monolithic catalyst(c)^[88], diagram of reaction mechanism of NO_x oxidation catalyzed by catalyst(d)^[89], SEM image of $\text{Mn}_2\text{Co}_1\text{O}_4/\text{IM}$ monolithic catalyst(e)^[90]

化剂表面,被吸附的 NH₃ 和 NO 形成 NO₂(NH₄⁺)₂ 反应中间体,并进一步与气相或弱吸附的 NO 反应形成 N₂ 和 H₂O。Guo 等^[90]运用水热法制备了 Mn₂Co₁O_x/铁网整体式催化剂,并将其用于 CO 和 NO_x 的同时消除,催化剂的 SEM 照片如图 6e 所示,铁网粗糙的表面有利于复合金属氧化物与铁网之间的紧密结合,并且金属氧化物形成的层状堆叠结构具有较高的比表面积,可以提高催化剂与反应物之间的接触效率。制备的催化剂展示出良好的催化活性,催化剂在 160 ℃ 下可以达到 99.7% 的 NO_x 转化率和 98.2% 的 CO 转化率,并且催化剂还具有良好的抗水耐硫性能,进一步研究结果表明,催化剂中 Mn, Co 和 Fe 之间的协同效应显著,具有良好的氧化还原能

力以及更多的酸性位点,密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算和电子结构分析则表明, NH₃ 更容易被吸附在有更多空轨道的 Mn 位点, CO 倾向于吸附在 Co 位点。与此同时, Mn, Co 和 Fe 的协同作用改变了表面原子的轨道和电子结构,形成了不同的多功能活性位点,进而提高了催化剂的活性。表 2 展示了目前研究热门的氮氧化物消除催化剂及其性能。

贵金属催化剂价格昂贵、有效温区窄、易硫中毒,且在反应温区内,容易生成易爆炸的硝酸铵,导致催化活性变差,所以逐渐被分子筛催化剂所取代。分子筛型催化剂的活性温度较高,可高至 600 ℃,即高温活性优异,但其水热稳定性差,抗 SO₂ 和 H₂O 能力也需要进一步提高。

表 2 热门催化消除氮氧化物的催化剂及其性能
Table 2 Popular catalysts for catalytic NO_x elimination and their performance

Catalysts	Space velocity/h ⁻¹	Reaction gas	SCR temperature/℃	NO conversion/%	Reference
CeO ₂ /ZrTiSiWO _x	30 000	0.1vol% NO, 0.1vol% NH ₃ , 5vol% O ₂ , N ₂	277~545	>80	[84]
MnO ₂ @NiCo ₂ O ₄ /Ni foam	20 000	0.05vol% NO, 0.05vol% NH ₃ , 3vol% O ₂ , N ₂	127~227	>80	[85]
MnO _x -CeO ₂ -Al ₂ O ₃ /cordierite	15 000	40vol% NO, 40vol% NH ₃ , 5vol% O ₂ , N ₂	50~100	55~83	[86]
MnCo-CMS	12 000	0.05vol% NO, 0.05vol% NH ₃ , 5vol% O ₂ , N ₂	140~160	>94	[87]
Mn-Fe-Ce/Al ₂ O ₃ /CC	5971	0.05vol% NO, 5vol% O ₂ , N ₂	150~250	55~72	[88]
Pr _{0.8} Ce _{0.2} Co _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	20 000	0.1vol% NH ₃ , 0.1vol% NO, 5vol% O ₂ , N ₂	89~227	10~50	[89]
Cu-Mn/ZSM-5	30 000	0.03vol% NO, 0.03vol% NH ₃ , 14vol% O ₂ , 5.7vol% H ₂ O, N ₂	150~225	22~95	[91]
Cu-AFX	18 000	0.05vol% NO, 0.053vol% NH ₃ , 7vol% O ₂ , 5vol% H ₂ O, N ₂	250~350	70~95	[92]
Cu-SSZ-13	400 000	0.05vol% NO, 0.05vol% NH ₃ , 5vol% O ₂ , 5vol% H ₂ O, N ₂	250~450	>90	[93]
Fe-Beta	18 000	0.005vol% NO, 0.006vol% NH ₃ , 10vol% O ₂ , 10vol% H ₂ O, N ₂	250~350	55~89	[94]
CuFe-SSZ-13-IE	4 000 000	0.05vol% NO, 0.05vol% NH ₃ , 5vol% O ₂ , N ₂	225-525	>85	[95]
Cu-SAPO-18	18 000	0.05vol% NO, 0.053vol% NH ₃ , 7vol% O ₂ , 5vol% H ₂ O, N ₂	150~450	>90	[96]
Au/CuO	30 000	0.025vol% NO, 0.025vol% NH ₃ , 4vol% O ₂ , Ar	100~120	>90	[97]
Pt/Al ₂ O ₃	9000	0.18vol% NO, 0.91vol% O ₂ , 0.5vol% H ₂ , He	200~386	>90	[98]
Pd-Au/TiO ₂	50 000	0.25vol% NO, 1vol% H ₂ , 5vol% O ₂ , He	100~400	>90	[99]

3.3 整体式催化剂催化净化 PM 的研究进展

PM 是由于燃料不完全燃烧进而随着发动机尾气排出的一种污染物,其中 70% 颗粒物的粒径小于 0.3 μm,是城市中 PM_{2.5} 的主要来源,同时也是形成雾霾的原因之一。PM 大致由两个部分组成,一部分主要是由碳颗粒物(干炭烟 40%~50%)、硫酸盐(5%~10%)和灰颗粒组成的不溶性物质;另一部分主要来源于未完全燃烧的燃

料、机油及其中间产物或悬浮微粒(气溶胶)组成的可溶性颗粒(35%~45%)。后者在一定温度下能够挥发,绝大部分可溶于某些有机溶剂(如苯等),故通常称之为可溶性有机物。可溶性有机物中包含的多环芳烃化合物(polycyclicaromatichydrocarbons, PAH)是一种致癌物质。固体悬浮颗粒如果被人吸入肺部,会导致呼吸系统疾病,当吸入的颗粒物积累达到一定程度时,便会诱发恶性肿

瘤^[100, 101]。截至目前,消除炭烟颗粒的主要方法包括过滤法、催化氧化法以及等离子体消除技术等,但PM的燃烧温度为500~600℃,尾气的排放温度只有400℃左右。因此,为了高效消除PM,需要开发催化净化技术来降低PM的起燃温度。研究表明,催化剂能够有效降低炭烟颗粒的燃烧温度至发动机尾气温度范围内。其中,利用涂覆催化剂活性组分的颗粒捕集器(catalytic diesel particulate filter, CDPF)消除PM成为目前最优选择^[102-104]。同时催化炭烟消除的反应是一类气-固-固的多相催化氧化反应,炭烟燃烧催化剂的性能不仅与催化剂的本征活性密切相关,还和催化剂活性中心与PM的接触效率有关,因此如何提高催化剂活性中心与炭烟的接触效率是设计催化剂的关键问题。Cao等^[105]利用简单的水热以及浸渍方法制备了一系列 $x\text{Co}/\text{Fe-NF}$ 整体式催化剂,对催化剂的活性及其催化氧化炭烟的反应机理进行了研究。得益于泡沫镍的三维有序大孔与交错纵横的 Fe_2O_3 纳米片,大大提高了PM与催化剂之间的接触效率,使得该催化剂在自捕获接触模式下表现出较高的催化炭烟燃烧活性。Co和Fe之间的相互作用促进了Fe—O的激活,进而增加了活性氧的数量,从而改善了催化剂的氧化还原性能。其中,0.6Co/Fe-NF催化剂对炭烟燃烧的周转频率(turnover frequency, TOF)最高, T_{10} 与 T_{50} 分别为320和382℃。此外,根据催化性能和多项表征结果,确定了两种炭烟氧化反应的机理,如图7a所示。第一种机理是 O_2 首先被 Co_3O_4 纳米颗粒吸附并活化,然后活性氧物种通过催化剂与炭烟的接触位点迁移到炭烟表面然后将炭烟氧化。第二种机理则是NO在催化剂表面上被氧化为 NO_2 ,形成一个表面吸附的物种并向固-固边界迁移进而氧化炭烟。此外,一部分 NO_2 可以以硝酸盐的形式储存,高温下分解为 NO_2 可以氧化炭烟。Xing等^[106]同样采用水热与浸渍法联合的策略在泡沫镍载体上负载 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 纳米片,进而构建了有层次的介孔-大孔纳米结构,这可以增加炭烟与催化剂的接触机会,促进反应物和产物的传质,催化炭烟燃烧。其中,0.6Co/Ce-NS展现出了最好的催化活性, T_{10} 和 T_{50} 分别为319和380℃,进一步研究表明 Co_3O_4 纳米颗粒在 CeO_2 纳米片上的沉积使得Co和Ce之间相互作用,进而产生了活性的表面吸附氧,进而促进了氧化还原反应的发生。催化剂催化炭烟氧化的可能机理如图7b所示,催化剂可以诱导 $\text{Co}^{2+}-\square-\text{Ce}^{3+}$ 反应中间体的生成,氧空位可以将气态氧活化成表面吸附氧(O^*),可以将炭烟直接氧化成 CO_2 ,或者将NO氧化为 NO_2 ,然后 NO_2 有效地氧化炭烟。Yang等^[107]运用水热法制备了 $x\text{Ag}/\text{NiCo-NS}$ 整体式催化剂, NiCo_2O_4 纳米片的交叉大孔结构与泡沫镍的三维多孔结构不仅提供了方便的气体传质通道,而且为炭

烟和催化剂之间提供大量的接触位点,在NiCo-NS上负载Ag之后Ag与NiCo-NS之间的相互作用削弱了Co—O键强,增加了表面氧空位的数量,继而提高了催化活性,在一系列 $x\text{Ag}/\text{NiCo-NS}$ 催化剂中,4.5Ag/NiCo-NS样品的催化性能最好, T_{50} 为333℃。催化剂催化氧化炭烟的机理如图7c所示,可以看出催化剂催化氧化炭烟的反应机理与该课题组所研究的 $x\text{Co}/\text{Fe-NF}$ 整体式催化剂的反应机理类似^[105]。Yi等^[108]运用水热法在泡沫镍载体上生长了 Co_3O_4 纳米线(Co-NWs),然后又在纳米线上负载了Ag,制备了Ag/Co-NW/Ni整体式催化剂,其SEM照片如图7d所示,泡沫镍的大孔结构与交错生长的 Co_3O_4 纳米线阵列显著提高了炭烟与催化剂的接触效率。同时,预还原处理增强了Ag和 Co_3O_4 之间的相互作用。负载Ag的催化剂上活性氧的数量大约是载体的两倍,进而提高了催化活性,在0.06%(体积分数)NO混合的活性测试中,Ag/Co-NW-R的 T_{10} 和 T_{50} 为282和338℃。

Wei等^[109]运用浸渍法制备了以泡沫镍为载体的Fe-Ce复合氧化物整体式催化剂,并向其中添加了K进行改性。随后对制备的一系列催化剂的理化性质进行了表征,表征结果显示,K(0.1)FeCe@NF催化剂展示了最佳的催化性能,其SEM照片如图7e所示,K的加入可以阻止 Fe_2O_3 转化为FeO,进而导致 Fe_2O_3 纳米片转化为团聚的纳米颗粒,从而保持了催化剂的较高比表面积,使催化剂可以与炭烟充分接触。另外,KFeCe@NF催化性能的提升主要归因于K与过渡金属氧化物的相互作用而激发出的丰富活性氧物种。在10% $\text{H}_2\text{O}/0.08\%$ $\text{NO}/20\%$ O_2/N_2 (体积分数)气氛下采用湿接触方式可降低 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} ,其最低值分别为274,313和353℃。Godoy等^[110]采用复合喷雾沉淀法分别在金属载体与堇青石载体上负载了Ce与Co的氧化物纳米颗粒,然后将它们用于催化炭烟燃烧的测试中,以堇青石为载体的整体式催化剂展示出了更好的理化性质和催化活性,其SEM照片如图7f所示,堇青石载体的高度微孔结构有助于锚定催化涂层,这使得催化涂层的粘附性更高,提高了催化剂与炭烟颗粒的接触效率。此外,氧化钴纳米颗粒和氧化铈纳米颗粒的存在带来了更多的活性氧物种,最终促使催化剂显示出良好的活性(该催化剂催化燃烧炭烟颗粒的最大燃烧峰值温度 T_m 为410℃)。Du等^[111]采用熔盐合成的方法在堇青石载体上制备了 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 晶须,得到了 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}/$ 堇青石整体式催化剂,然后对制备的整体式催化剂进行了一系列的表征。单片催化剂的负载率达到3.588%,而超声处理后的结合率也是3.588%,这表明纳米晶须与载体紧密结合。纳米晶须降低了PM氧化的起燃温度,提高了循环稳定性。以5℃/min加热速率将样品从500加热到900℃,然后以冷却速率25℃/h降温

处理后,得到的催化剂具有良好的结构稳定性和稳定的催化性能,其 SEM 照片如图 7g 所示。堇青石基体上 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 晶须的生长,使得堇青石表面的粗糙度增加,进而增强了该整体式催化剂捕获炭烟的能力,提高了其

催化活性。综上所述,整体式催化剂载体自身带有的特殊结构与催化剂的形貌相互配合,极大程度地提高了催化剂活性中心与炭烟的接触效率,进而提高了其催化活性。表 3 总结了目前研究热门的炭烟燃烧催化剂的性能。

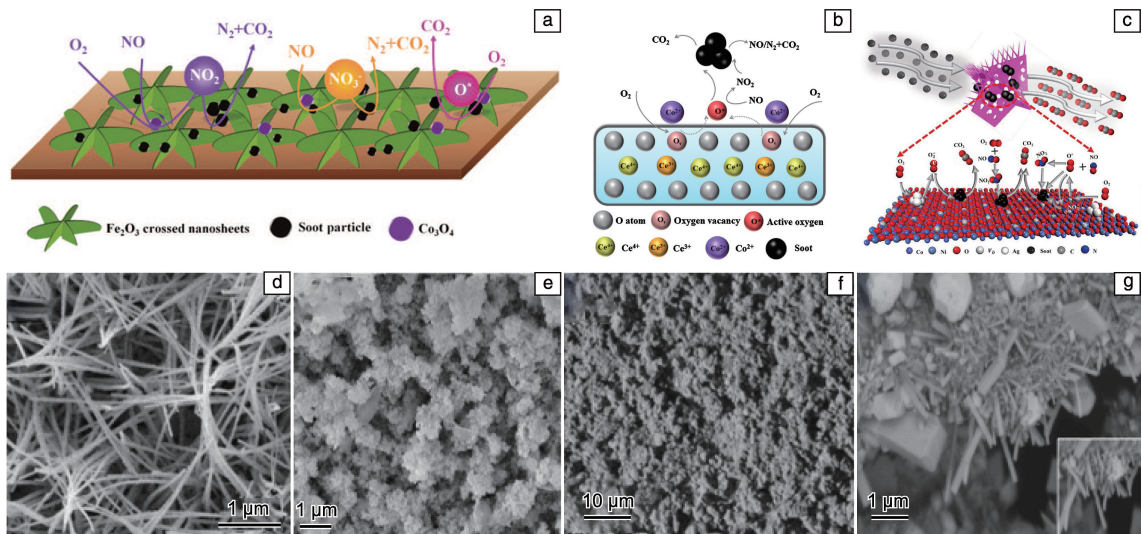


图 7 催化剂催化炭烟氧化反应的机理示意图(a)^[105], Co/Ce-NS 整体催化剂上催化炭烟燃烧过程示意图(b)^[106], xAg/NiCo-NS 整体式催化剂催化氧化炭烟的机理示意图(c)^[107], Ag/Co-NW/Ni 整体式催化剂的 SEM 照片(d)^[108], K(0.1)FeCe@NF 催化剂的 SEM 照片(e)^[109], Ce-Co 堇青石整体式催化剂的 SEM 照片(f)^[110], 催化剂 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 的 SEM 照片(g)^[111]

Fig. 7 Schematic diagram of the mechanism of soot oxidation catalyzed by catalysts(a)^[105], schematic diagram of soot combustion process on Co/Ce-NS monolithic catalyst(b)^[106], schematic diagram of mechanism of catalytic oxidation of soot by xAg/NiCo-NS monolithic catalyst(c)^[107], SEM image of Ag/Co-NW/Ni monolithic catalyst(d)^[108], SEM image of K(0.1)FeCe@NF catalyst(e)^[109], SEM image of Ce-Co cordierite monolithic catalyst(f)^[110], SEM image of catalyst $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (g)^[111]

表 3 热门的炭烟燃烧催化剂及其性能

Table 3 Popular soot combustion catalysts and their performance

Catalysts	Reaction gas	Soot/catalyst weight ratio	Characteristic temperature (T_{50} or T_m) / $^{\circ}\text{C}$	Reference
0.6Co/Fe-NF	5vol% O_2 , 0.03vol% NO, N_2	1/10	382	[105]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{NF}$	10vol% O_2 , 0.06vol% NO, N_2	1/10	380	[106]
4.5Ag/NiCo-NS	0.05vol% NO, 10vol% O_2 , N_2	1/10	333	[107]
Ag/Co-NW-R/NF	10vol% O_2 , 0.06vol% NO, N_2	1/10	338	[108]
K(0.1)FeCe@NF	10vol% H_2O , 0.08vol% NO, 20vol% O_2 , N_2	1/10	313	[109]
CeCo/cordierite	18vol% O_2 , 0.1vol% NO, He	1/10	410	[110]
$\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ /cordierite	Air	1/10	481.8	[111]
$\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_x$	10vol% O_2 , 0.06vol% NO, N_2	1/10	334	[112]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$	5vol% O_2 , 0.25vol% NO, N_2	1/10	421	[113]
$\text{K}_{0.1}\text{Co}$	8vol% O_2 , 0.05vol% NO, N_2	1/9	365	[114]
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-C}$	5vol% O_2 , 0.25vol% NO, N_2	1/10	435	[115]
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-HNS}$	5vol% O_2 , 0.25vol% NO, N_2	1/10	408	[116]
K-OMS-2/ SiO_2 -50	10vol% O_2 , 0.2vol% NO, N_2	1/10	328	[117]
3DOM $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_8$	5vol% O_2 , 0.2vol% NO, N_2	1/10	356	[118]
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$	10vol% O_2 , 7vol% H_2O , 0.1vol% NO, 0.01vol% SO_2 , N_2	1/100	312	[119]

Note: T_m means the maximum peak combustion temperature of soot particle in catalytic combustion

与商用的贵金属 Pt 以及 Ag 催化剂相比,目前研究热门的催化剂的催化能力已经和它们旗鼓相当。研究人员需要继续研究的方向有以下两个方面:①寻找合适的涂覆工艺将制备的粉体式催化剂负载到载体上,且要保证该催化剂不易脱落;②如何将通过原位合成策略合成的整体式催化剂扩大生产并应用于工业生产中。此外,随着计算和建立模型等方法的不断发展,催化净化发动机尾气的研究中也已经利用计算和建立模型等方法进行了一些研究。例如运用 VASP 代码与 DFT 结合建模,计算出催化剂分子最可能的结构以及在催化反应中最可能的反应路径。例如 Yu 等^[120]的文章中利用 VASP 代码以及投影缀加平面波法(projected augmented wave, PAW)建立了周期性 DFT+U 模型,进而对 Ce 掺杂后的 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 催化剂的可能结构进行了预测,以及确定了催化剂最有可能的稳定结构。之后基于计算出的结果,进一步研究了催化剂催化 PM 燃烧的可能机理,在 150~200 °C 的温度区间内,整个反应遵循 L-H 机理,而在 200 °C 以上时则遵循 E-R 机理。此外,单个 Ce 原子的掺杂将有助于氧空位的形成,并增强反应气体的吸附。但是目前理论计算在整体式催化剂的研究中应用还很少,此外,目前仍有待实验和理论相结合后继续深入探究的问题主要是,如何在同时兼顾催化剂分子结构稳定性与催化反应转化率(选择性)的情况下进行合理的建模与理论计算,以及开发更简便以及多样的建模与算法对催化剂的分子构型与反应路径进行高效计算。

3.4 整体式催化剂催化净化 VOCs 的研究进展

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是指常温下饱和蒸汽压大于 70 Pa、常压下沸点在 260 °C 以下的有机化合物,或在 20 °C 条件下,蒸汽压大于或者等于 10 Pa 且具有挥发性的有机化合物,通常包括非甲烷碳氢化合物(non-methane hydrocarbons, NMHCs)、含氧有机化合物、卤代烃、含氮有机化合物等几大类^[121]。发动机尾气中常常含有非甲烷碳氢化合物,这是由于燃料燃烧不充分或者未燃烧而后伴随发动机尾气一同排出,大气中的非甲烷碳氢化合物超过一定浓度后,除直接对人体健康有害外,在一定条件下经日光照射还能产生光化学烟雾,对环境和人类造成危害^[122]。目前用于处理 VOCs 的方法主要有吸附法、膜分离法、冷凝法以及催化氧化法^[123-125]。催化氧化法因具有起燃温度低、低能耗、处理效率高、无二次污染等显著优点成为目前最有前景的 VOCs 处理方法。近年来,整体式催化剂越来越多地应用于催化净化 VOCs 的过程中。Mo 等^[126]在泡沫镍上制备了 Co_2AlO_4 煤球微球,然后用叶子状 Co 改性的 Co-ZIF-L 催化剂对微球进行修饰,最终制备了一系列催

化剂,并将该催化剂用于甲苯的催化氧化实验中,其中在 350 °C 下退火 3 h 制备的 L-12 样品具有良好的催化活性, L-12 的 SEM 照片如图 8a 所示。 Co_2AlO_4 上的叶子状 Co-ZIF-L 衍生物使它具有较高的比表面积,同时与泡沫镍的大孔结构相配合,提高了催化剂与反应物之间的接触频率,催化剂催化氧化甲苯的 T_{99} 为 272 °C,比未加修饰的 Co_2AlO_4 样品低 33 °C。进一步研究表明,催化剂的良好活性可以归因于 L-12 样品表面存在丰富的表面缺陷位点,同时 L-12 表面的 Co^{3+} 浓度更高,诱导形成了更多的表面吸附氧,进而提高了催化活性。Zhao 等^[127]运用水热法制备了一系列 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_x$ 泡沫镍整体式催化剂,其中竹叶状的 Co_3O_4 -NF-10 具有良好的催化氧化丙酮的活性,其 T_{50} 和 T_{90} 分别为 179 和 193 °C。催化剂的优异活性归因于 MnO_4^- 和 Co^{2+} 之间氧化还原反应所产生的丰富 Co^{3+} 和表面吸附氧,进而促使了丙酮的氧化。之后又进一步探究了催化剂催化氧化丙酮的反应机理,机理示意图如图 8b 所示,丙酮在催化剂上被氧化遵循 Mars-Van Krevelen(MVK)机理,丙酮分子首先被吸附在催化剂表面,随后与表面活性氧物种反应;同时金属氧化物还原时产生氧空位,气相的氧可以占据氧空位,然后活化,促进活性氧再生。Gao 等^[128]以泡沫铜(CF)为载体,在其表面负载 Co_3O_4 ,进而制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CuO}_x/\text{CF}$ 整体式催化剂,然后将该整体式催化剂应用到催化消除甲苯的测试当中。在 750 mW/cm² 的光照强度下,甲苯转化率为 98%, CO_2 产率为 80%。此外,该整体式催化剂还表现出优异的耐水性,其活性几乎不受水蒸气(10%体积分数)的影响,进一步研究表明, Cu 和 Co 氧化物之间的强相互作用产生了丰富的晶格氧,使整体式催化剂具有良好的活性。之后对催化剂催化氧化甲苯的可能机理进行了研究,首先甲苯被吸附在催化剂表面,然后催化剂与光照同时作用所产生的活性氧物种将甲苯氧化为苯甲酸,进一步氧化为 CO_2 和 H_2O ,同时光照可以促进更多活性氧的产生,从而促进反应的发生。

Han 等^[129]以泡沫镍为载体,制备了一系列 MnO_x - Co_3O_4 整体式催化剂,然后将该整体式催化剂应用于催化氧化苯的测试中。以往,如何在 SO_2 存在的情况下保持催化剂的活性是一大挑战, Han 等^[129]所制备的 Mn_xCo_y -NF 催化剂可以产生 Co-Mn 界面效应,从而调节整体式催化剂的氧化还原能力和整体式催化剂表面的活性氧物种,进而达到对 SO_2 的抗性。其中, Mn_1Co_1 -NF 催化剂表现出较高的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比率(比率指的是 XPS 测试后对 Co 和 Mn 的谱图进行分峰后不同价态离子峰面积比),从而具有更多的活性氧物种,得益于丰富的界面活性位点, Mn_1Co_1 -NF 催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 分别

为 259 和 290 $^{\circ}\text{C}$ ，同时展现了优异的 SO_2 耐受性。催化剂催化氧化苯的可能机理如图 8c 所示，首先苯和气态氧分子吸附在催化剂表面，然后氧被活化，活性氧与苯通过 C-H 与 MnO_x 和 Co_3O_4 界面的相互作用反应生成酚酸盐，在进一步氧化后，酚类物质被氧化为苯醌类物质；消耗的活性氧通过 Co-Mn 界面活性位点活化气态氧来补充，最后苯醌类物质被深度氧化生成马来酸盐，最终可以分解成二氧化碳和水。Guan 等^[130] 首先使用碳热还原法在 SiC 泡沫载体表面合成 SiC 纳米晶须，即 SNW@SiC ，然后通过水热法在它们表面生长了钴锰复合氧化物 (CMO)，然后通过相关测试来评价其催化氧化甲苯的性能。结果表明， CMO@SNW@SiC 催化剂与仅仅依靠 SiC 泡沫催化剂支撑的 CMO 相比，前者具有更高的比表面积，从而促进了甲苯与活性位点的接触，显著降低了甲苯的起燃温度，促进了甲苯在较低温度下的完全转化。

其中， CMO@SNW@SiC-24 h 显示出了最好的催化活性，其 SEM 照片如图 8d 所示，良好的氧流动性、较高浓度的 Co^{3+} 和 Mn^{4+} 以及丰富的表面吸附氧协同增强了该催化剂的催化活性，在 6000 h^{-1} 的 GHSV 下，其氧化甲苯的 T_{50} 和 T_{100} 分别为 248 和 252 $^{\circ}\text{C}$ 。

Huang 等^[131] 运用氧化还原诱导与水热法联合的策略制备了一系列 $\text{MnO}_2\text{-O}_v\text{/CF}$ 整体式催化剂，合成的 $\text{MnO}_2\text{-O}_v\text{-0.04/CF}$ 整体式催化剂表现出优异的催化氧化甲苯活性 ($T_{90} = 215 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 和稳定性，即使在 5% (体积分数) 水的存在下其活性也不会受到影响。进一步研究表明， CuFePBA 作为模板不仅能引导 $\delta\text{-MnO}_2$ 的原位生长并使它在 CF 上具有高负载量，也可以提供更多的氧空位，从而削弱 Mn-O 的键强，这大大提高了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的氧活化能力从而提高了催化剂的低温催化活性。催化剂催化氧化甲苯的可能机理如图 8e 所示，甲苯首先被吸附

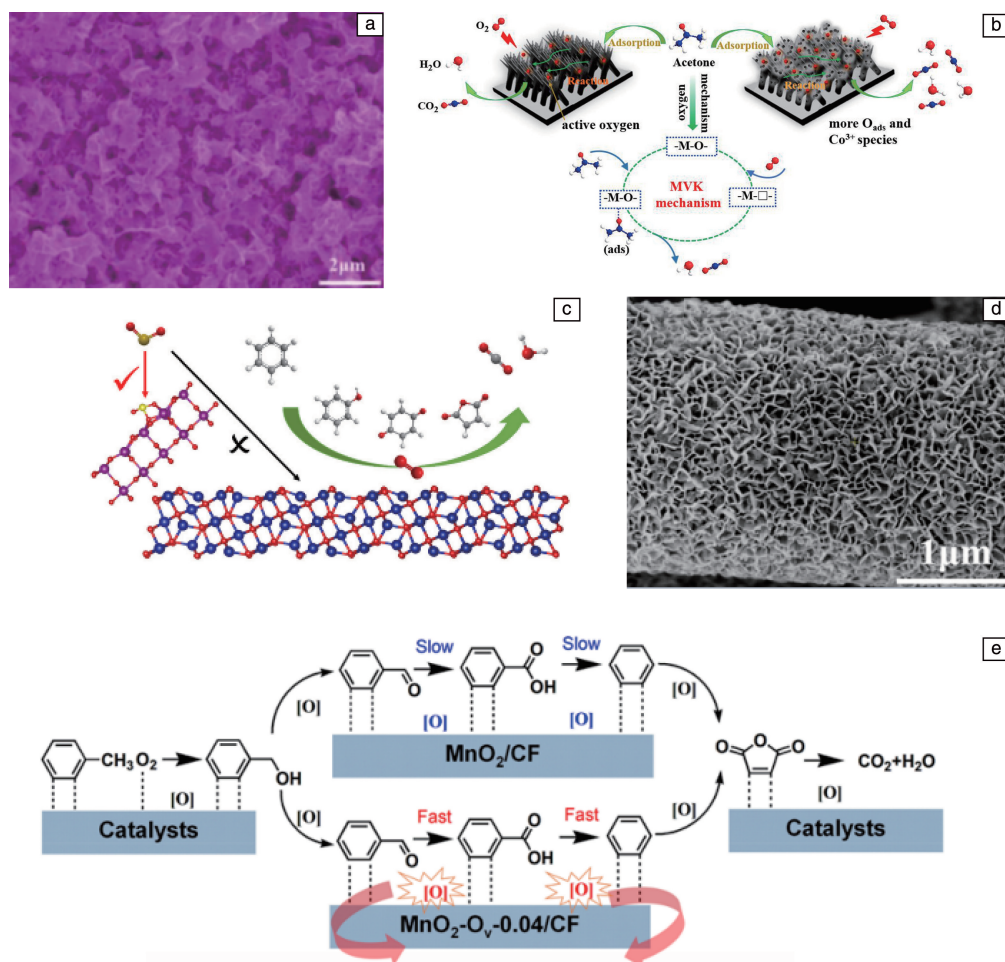


图 8 L-12 催化剂的 SEM 照片(a)^[126]，丙酮在 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@MnO}_x$ 泡沫镍整体催化剂上氧化的反应机理示意图(b)^[127]，苯在 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{-NF}$ 催化剂上氧化的机理示意图(c)^[129]， CMO@SNW@SiC-24 h 的 SEM 照片(d)^[130]，甲苯在催化剂上的氧化反应机理示意图(e)^[131]

Fig. 8 SEM image of L-12 catalyst (a)^[126], schematic diagram of reaction mechanism of acetone oxidation on $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@MnO}_x$ Ni foam monolithic catalyst (b)^[127], schematic diagram of the oxidation mechanism of benzene on $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{-NF}$ catalyst (c)^[129], SEM image of CMO@SNW@SiC-24 h (d)^[130], schematic diagram of reaction mechanism of toluene oxidation on catalyst (e)^[131]

到催化剂表面, 然后被催化剂表面的活性氧物种氧化为芳香中间体, 与此同时氧气会被氧空位捕获并活化, 参与氧化甲苯的过程中或者用来补充活性氧物种, 之后芳香中间体被进一步氧化为二氧化碳和水。Wei 等^[132]使用水热法制备了一系列 CeCoO_x /铁网 (iron mesh, IM) 整体式催化剂, 考察了 Ce 和 Co 质量比、水热温度、硝酸盐与尿素物质的量的比等制备条件对催化剂理化性质的影响, 催化性能结果表明, 当 Ce/Co 质量比为 0.4, 水热温度为 160 $^{\circ}\text{C}$, 硝酸/尿素物质的量比为 1:8 时具有最佳的甲苯氧化活性, 甲苯转化 T_{50} 和 T_{90} 分别为 248 和 256 $^{\circ}\text{C}$, 低于 Co_3O_4 /IM (260 和 267 $^{\circ}\text{C}$)。进一步研究表明, Co 和 Ce 两者之间的强相互作用是提高催化剂活性的原因之一。同时, Ce 的引入也可以提高催化剂的热

稳定性、耐水性和循环稳定性。反应动力学分析表明 Ce 的掺杂显著降低了活化能 (71.3 kJ/mol), 是一系列催化剂中表现最佳的。

综上所述, 整体式催化剂由于其形貌特征和载体与催化剂之间的相互作用所带来的结构效应, 使催化剂催化氧化 VOCs 的性能得到了显著提升。例如泡沫金属载体所提供的大孔结构与催化剂的形貌结构相互配合, 大大提升了催化活性, 同时其他金属的引入提高了催化剂的耐水抗硫性能。表 4 可以看出目前研究热门的贵金属 (Pt, Pd) 催化剂与非贵金属催化剂的表现不分伯仲, 今后研究的重点应该着眼于加强贵金属、非贵金属间的组合使用, 并合理调控各组分比例来发挥多金属的协同效应进而提高催化剂的活性。

表 4 近年来研究热门的催化氧化 VOCs 催化剂及其性能

Table 4 Popular catalysts for catalytic oxidation of VOCs and their performance

Catalysts	VOCs	Space velocity/ h^{-1}	Characteristic temperature/ $^{\circ}\text{C}$ (conversion rate)	Reference
Co-ZIF-L/ Co_2AlO_4 /NF	Toluene	10 000	272 (99%)	[126]
Co_3O_4 -NF-10	Acetone	17 000	193 (90%)	[127]
Mn_1Co_1 -NF	Benzene	120 000	290 (90%)	[129]
CMO@SNW@SiC-24 h	Toluene	6000	252 (100%)	[130]
MnO_2 - O_V /CF	Toluene	10 000	215 (90%)	[131]
CeCoO_x /IM	Toluene	12 000	256 (90%)	[132]
Pt/ TiO_2 /Cordierite	Toluene	3000	212 (90%)	[133]
0.1Pt/FeCrAl fiber	Toluene	10 000	242 (90%)	[134]
LaCoO_3 / CeO_2 /Cordierite	Toluene	18 000	214 (90%)	[135]
Pd/NiO/Ni foam	Toluene	10 000	230 (>90%)	[136]
Pt/CuMnCe/Cordierite	Toluene	5000	216 (90%)	[137]
$\text{Co}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_x$ /Cordierite	Toluene	45 000	220 (100%)	[138]
$\text{Mn}_8\text{Co}_1\text{Ce}_1$ /Cordierite	Chlorobenzene	15 000	325 (90%)	[139]
Mn/ Al_2O_3 /Cordierite	Ethyl acetate	1200	236 (90%)	[140]
NiCo_2O_4 - MnO_x -NF-250	Benzene	6000	196 (90%)	[59]

4 结 语

近年来, 随着社会的发展, 工业生产及日常生活中使用发动机的数量和规模不断扩大, 所产生的尾气带来的环境污染问题日益严重, 同时也给人们的身体健康带来了严重危害。因此, 如何有效地将发动机尾气中的污染物尽可能降低或消除, 是研究人员一直努力实现的目标。研究表明, 催化净化技术是处理发动机尾气的最有效途径之一, 其中整体式催化剂因具有良好的传质传热性能以及可充分发挥活性组分的催化性能, 在发动机尾

气催化净化领域已经成为研究的热点。目前, 整体式催化剂的研究虽然已经取得了一定的进展, 但仍存在着一些问题需要解决。

(1) 传统的涂层涂覆工艺在工业生产中已广泛应用且具有操作步骤简单的优点, 然而, 部分传统涂覆工艺在涂层和活性组分的沉积过程中, 需要多次重复涂覆或循环浸渍来获得所需的负载量, 这导致整个流程既繁琐又耗时。此外, 当涂覆浆料中含有 NO_3^- 和 Cl^- 时, 传统涂覆工艺的适用性将会受到限制且在煅烧过程中还会释放大量有毒有害气体。近年来, 为进一步优化整体式催

化剂的制备工艺, 研究人员开发了多种合成策略, 例如水热法、电化学沉积法等, 但是所开发的研究方法仍需要进一步优化。

(2) 整体式催化剂的表征手段有待进一步开发。当前大部分仪器设备对粉体催化剂能够实现有效的表征, 但是针对整体式催化剂的表征仍存在较大问题。例如, 如何开发先进的整体式催化剂的非破坏性表征技术, 在保证不破坏涂层后整体式催化剂结构的情况下, 实现活性组分-涂层-载体 3 个体系的理化性质的表征, 包括活性组分分散度、晶型、形貌、涂层厚度、载体骨架的孔结构以及涂层与载体的结合程度等; 如何获得整体式催化剂的结构、活性组分在氧化物载体上的分布规律以及活性组分与载体间的界面结构对催化剂涂层本征性能的影响, 也是整体式催化剂表征的难点问题。因此, 需要研究人员开发整体式催化剂的非破坏性表征技术, 系统研究解决高活性催化剂在涂覆过程中的基础科学问题。

(3) 一般来说, 发动机工况复杂且工作环境不稳定, 导致排放的尾气污染物种类与含量时刻变化, 因此, 需要整体式催化剂具有较高的机械强度、较高的催化稳定性以及较强的污染物催化处理能力等。然而, 整体式催化剂在上述方面还有待进一步加强。尤其是尾气中还有 SO_2 和大量水蒸气, 需要整体式催化剂活性组分具有较强的抗水热老化能力和耐硫性, 但目前常用的整体式催化剂活性组分如贵金属在抗硫方面有待提高且分子筛涂层的抗水热老化能力也有待加强。

参考文献 References

- [1] MAZZARELLA G, FERRARACCIO F, PRATI M V, *et al.* *Respiratory Medicine*[J], 2007, 101(6): 1155-1162.
- [2] 李竺娟, 杨佳豪, 程成, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(10): 3608-3616.
LI Z J, YANG J H, CHENG C, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(10): 3608-3616.
- [3] JOHNSON T V. *International Journal of Engine Research*[J], 2009, 10(5): 275-285.
- [4] KAPTEIJN F, NIJHUIS T A, HEISZWOLF J J, *et al.* *Catalysis Today*[J], 2001, 66(2-4): 133-144.
- [5] ROY S, HEIBEL A K, LIU W, *et al.* *Chemical Engineering Science*[J], 2004, 59(5): 957-966.
- [6] LEI Z, WEN C, CHEN B. *Environmental Science & Technology*[J], 2011, 45(8): 3437-3444.
- [7] MOULIJN J A, KREUTZER M T, NIJHUIS T A, *et al.* *Advances in Catalysis*[J], 2011, 54: 249-327.
- [8] IRANDOUST S, ANDERSSON B. *Catalysis Reviews Science and Engineering*[J], 1988, 30(3): 341-392.
- [9] FU K, SU Y, ZHENG Y, *et al.* *Chemosphere*[J], 2022, 308: 136256.
- [10] BOGER T, HEIBEL A K, SORENSEN C M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2004, 43(16): 4602-4611.
- [11] TWIGG M V. *Catalysis Today*[J], 2006, 117(4): 407-418.
- [12] AVILA P, MONTES M, MIRÓ E E. *Chemical Engineering Journal*[J], 2005, 109(1-3): 11-36.
- [13] 朱秋艳, 王叶青, 王凌翔, 等. *催化学报*[J], 2020, 41(7): 1118-1124.
ZHU Q Y, WANG Y Q, WANG L X, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2020, 41(7): 1118-1124.
- [14] COLOMBO P, VAKIFAHMETOGLU C, COSTACURTA S. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45: 5425-5455.
- [15] FINO D, SPECCHIA V. *Chemical Engineering Science*[J], 2004, 59(22/23): 4825-4831.
- [16] DU Y, WEN B, SHU R, *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(24): 34828-34835.
- [17] BRUSSINO P, BORTOLOZZI J P, MILT V G, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2016, 55(6): 1503-1512.
- [18] WILLIAMS J L. *Catalysis Today*[J], 2001, 69(1-4): 3-9.
- [19] TANG X, WANG C, GAO F, *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 611: 125790.
- [20] CAO J, LV X, HUANG Y, *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2022, 650: 129509.
- [21] SANDRA F, BALLESTERO A, TSAMPAS M N, *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2016, 501: 79-92.
- [22] TWIGG M V. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2007, 70(1-4): 2-15.
- [23] WENG J, LU X, GAO P X. *Catalysts*[J], 2017, 7(9): 253.
- [24] VELINOVA R, TODOROVA S, IVANOV G, *et al.* *International Journal of Chemical Reactor Engineering*[J], 2020, 18(8): 20200017.
- [25] NEYERTZ C A, MIRÓ E E, QUEINI C A. *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 181-182: 93-102.
- [26] NEYERTZ C A, BANÜS E D, MIRÓ E E, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 248: 394-405.
- [27] HUANG H, JIN L, LU H F, *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2013, 34: 1-4.
- [28] 湾丽娟, 白雪. *合成材料老化与应用*[J], 2016, 45(5): 74-76.
WAN L J, BAI X. *Synthetic Materials Aging and Application*[J], 2016, 45(5): 74-76.
- [29] CAMPOSECO R, CASTILLO S, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ V, *et al.* *Chemical Engineering Communications*[J], 2018, 205(11): 1583-1593.
- [30] 刘淑鹤, 刘恩州, 王学海, 等. *化工环保*[J], 2018, 38(5): 587-592.
LIU S H, LIU E Z, WANG X H, *et al.* *Environmental Protection of Chemical Industry*[J], 2018, 38(5): 587-592.
- [31] 江玉洁, 郭杨龙, 詹望成, 等. *华东理工大学学报(自然科学版)*[J], 2020, 46(1): 29-34.
JIANG Y J, GUO Y L, ZHAN W C, *et al.* *Journal of East China Uni-*

- versity of Science and Technology(Natural Science Edition)[J], 2020, 46(1): 29–34.
- [32] DIAZ C C, YESTE M P, VIDAL H, *et al.* Fuel[J], 2020, 262: 116564.
- [33] SILVA M E, PALM M O, DUARTE D E, *et al.* ACS Omega[J], 2023, 8(7): 6507–6514.
- [34] GUO X, ZHANG Q, DING X, *et al.* Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 2016, 79: 328–358.
- [35] TAN W K, MUTO H, KAWAMURA G, *et al.* Nanomaterials[J], 2021, 11(1): 181.
- [36] CAO F, SU S, XIANG J, *et al.* Fuel[J], 2015, 139: 232–239.
- [37] FEINLE A, ELSAESSER M S, HUESING N. Chemical Society Reviews[J], 2016, 45(12): 3377–3399.
- [38] LU X, HASEGAWA G, KANAMORI K, *et al.* Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 2020, 95: 530–550.
- [39] ZHOU H, LI K, ZHAO B, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2017, 326: 737–744.
- [40] ZHOU H, GE M Y, WU S, *et al.* Fuel[J], 2018, 220: 330–338.
- [41] KUCHARCZYK B, TYLUS W. Catalysis Letters[J], 2007, 115: 122–132.
- [42] NASCIMENTO L F, MARTINS R F, SILVA R F, *et al.* Journal of Environmental Sciences[J], 2014, 26(3): 694–701.
- [43] NASCIMENTO L F, LIMA J F, DE SOUSA FILHO P C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2016, 290: 454–464.
- [44] NASCIMENTO L F, LIMA J F, DE SOUSA FILHO P C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 73: 58–68.
- [45] AI C, DU Y, WEN B, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(7): 9304–9312.
- [46] CAI S, LIU J, ZHAO K, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(17): 5648–5657.
- [47] YANG Y, ZHAO D, GAO Z, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 286: 119932.
- [48] CAO C, YANG H, XIAO J, *et al.* Fuel[J], 2021, 30: 121446.
- [49] CAO C, XING L, YANG Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2017, 218: 32–45.
- [50] CHEN S Y, SONG W, LIN H J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(12): 7834–7842.
- [51] LIU G, CHEN L, YU J, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2018, 568: 157–167.
- [52] CHEN Y, TANG W, HE J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(39): 19047–19057.
- [53] HE J, CHEN S Y, TANG W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 255: 117766.
- [54] LIANG H, MENG F, CABÁN-ACEVEDO M, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(2): 1421–1427.
- [55] YU L, YANG J F, GUAN B Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 130(1): 178–182.
- [56] LIU F, XU Z, FENG Y, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2021, 56: 2549–2558.
- [57] ZHANG Q, WU X P, ZHAO G, *et al.* Chemical Communications[J], 2015, 51(63): 12613–12616.
- [58] WANG D, ZHAO X, LI S, *et al.* CrystEngComm[J], 2020, 22(13): 2371–2379.
- [59] WANG D, CUO Z, DU Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2020, 532: 147485.
- [60] XIAO B, ZHAO K, ZHANG L, *et al.* Catalysis Communications[J], 2018, 116: 1–4.
- [61] WANG J, YOSHIDA A, WANG P, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 271: 118941.
- [62] TZANEVA B R, NAYDENOV A I, TODOROVA S Z, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2016, 191: 192–199.
- [63] LI M, SHAN B, PENG X, *et al.* Scientific Reports[J], 2023, 13(1): 1619.
- [64] ACHARYA S P, PURPURA A, KAO L, *et al.* Toxicology Communications[J], 2022, 6(1): 13–19.
- [65] MO S, HE H, REN Q, *et al.* Journal of Environmental Sciences[J], 2019, 75: 136–144.
- [66] MO S, LI S, REN Q, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10(16): 7746–7758.
- [67] JIANG Y, LIU B, YANG W, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(32): 11713–11719.
- [68] LIU X, WANG K, ZHOU Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 483: 721–729.
- [69] WANG K, LIU X, TANG X, *et al.* Advanced Materials Technologies[J], 2020, 5(7): 2000115.
- [70] TANG X, WANG J, LI J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 69: 119–128.
- [71] HUANG Y, YE X, GAO X, *et al.* ChemistrySelect[J], 2023, 8(18): e202204645.
- [72] WANG J, TANG X, LI J, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2023, 13(11): 3386–3394.
- [73] DONG S, WANG J, TANG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 855: 157444.
- [74] SU Y, YUAN S, NING D, *et al.* European Journal of Inorganic Chemistry[J], 2018, 2018(25): 2927–2934.
- [75] JAMPAIAH D, VENKATASWAMY P, COYLE V E, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(84): 80541–80548.
- [76] JUNG C H, YUN J, QADIR K, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2014, 154: 171–176.
- [77] VALECHHA D, MEGARAJAN S K, AL-FATESH A, *et al.* Catalysis Letters[J], 2019, 149(1): 127–140.
- [78] KIBIS L S, SVINTSITSKIY D A, KARDASH T Y, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2019, 570: 51–61.
- [79] QIAN K, LV S, XIAO X, *et al.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2009, 306(1/2): 40–47.
- [80] MOBINI S, REZAEI M, MESHKANI F. Environmental Science and Pollution Research[J], 2021, 28(1): 547–563.
- [81] 王虹, 赵震, 徐春明, 等. 催化学报[J], 2008(7): 649–654.

- WANG H, ZHAO Z, XU C M, *et al.* Chinese Journal of Catalysis [J], 2008(7): 649–654.
- [82] 王建强, 杨建军, 高继东, 等. 科技导报[J], 2011, 29(11): 67–75.
- WANG J Q, YANG J J, GAO J D, *et al.* Science & Technology Review[J], 2011, 29(11): 67–75.
- [83] KIJLSTRA W S, BRANDS D S, SMIT H I, *et al.* Journal of Catalysis [J], 1997, 171(1): 219–230.
- [84] XU H, WANG Y, CAO Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2014, 240: 62–73.
- [85] LIU Y, XU J, LI H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(21): 11543–11553.
- [86] WANG C, YU F, ZHU M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 346: 182–192.
- [87] WANG C, TANG X, YI H, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2021, 612: 126007.
- [88] HAN W, YI H, TANG X, *et al.* ChemistrySelect[J], 2019, 4(16): 4664–4671.
- [89] NIE W, ZHOU W, LI N, *et al.* Catalysis Letters[J], 2022, 152(12): 3642–3654.
- [90] GUO J, XIAO J, GUI R, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 465: 142611.
- [91] 赵爽, 黄黎明, 江博琼, 等. 催化学报[J], 2018, 39(4): 800–809.
- ZHAO S, HUANG L M, JIANG B Q, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2018, 39(4): 800–809.
- [92] MARTÍN N, PARIS C, VENNESTRØM P N R, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2017, 217: 125–136.
- [93] SHAN Y, DU J, YU Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 266: 118655.
- [94] MARTÍN N, VENNESTRØM P N R, THØGERSEN J R, *et al.* ChemCatChem[J], 2017, 9(10): 1754–1757.
- [95] WANG Y, XIE L, LIU F, *et al.* Journal of Environmental Sciences[J], 2019, 81: 195–204.
- [96] MARTÍNEZ-FRANCO R, MOLINER M, CORMA A. Journal of Catalysis[J], 2014, 319: 36–43.
- [97] INOMATA Y, MINO M, HATA S, *et al.* Journal of the Japan Petroleum Institute[J], 2019, 62(5): 234–243.
- [98] SHELEF M, JONES J H, KUMMER J T, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 1971, 5(9): 790–798.
- [99] DUAN K, LIU Z, LI J, *et al.* Catalysis Communications[J], 2014, 57: 19–22.
- [100] SHAW C A, ROBERTSON S, MILLER M R, *et al.* American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology[J], 2011, 44(6): 840–851.
- [101] SCHWARZE P E, TOTLANDSDAL A I, LAG M, *et al.* BioMed Research International[J], 2013, 2013: 685142.
- [102] KONSTANDOPOULOS A G, KOSTOGLIOU M, SKAPERDAS E, *et al.* SAE Transactions[J], 2000: 683–705.
- [103] MENG Z, CHEN C, LI J, *et al.* Fuel[J], 2020, 262: 116589.
- [104] SHI Y X, CAI Y X, LI X H, *et al.* International Journal of Automotive Technology[J], 2014, 15: 871–876.
- [105] CAO C, LI X, ZHA Y, *et al.* Nanoscale[J], 2016, 8(11): 5857–5864.
- [106] XING L, YANG Y, REN W, *et al.* Catalysis Today[J], 2020, 351: 83–93.
- [107] YANG H, YANG X, XIAO J, *et al.* Fuel[J], 2022, 326: 125036.
- [108] YI X, YANG Y, XU D, *et al.* Transactions of Tianjin University[J], 2022, 28(3): 174–185.
- [109] WEI K, WANG X, SHI L, *et al.* Chemical Papers[J], 2023, 77(11): 7045–7052.
- [110] GODOY M L, BANÚS E D, BON M, *et al.* Catalysts[J], 2023, 13(4): 660.
- [111] DU Y, WEI Z, SHU R, *et al.* Ceramics International[J], 2023, 49(17): 28974–28987.
- [112] 徐大为, 张家琳, 高越, 等. 燃料化学学报[J], 2024, 52(2): 184–194.
- XU D W, ZHANG J L, GAO Y, *et al.* Journal of Fuel Chemistry and Technology[J], 2024, 52(2): 184–194.
- [113] ZHAI G, WANG J, CHEN Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 337: 488–498.
- [114] SHANG Z, SUN M, CHE X, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2017, 7(20): 4710–4719.
- [115] CHENG L, MEN Y, WANG J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2017, 204: 374–384.
- [116] JI F, MEN Y, WANG J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 242: 227–237.
- [117] YU X, ZHAO Z, WEI Y, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 43894.
- [118] YU X, LI J, WEI Y, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2014, 53(23): 9653–9664.
- [119] UCHISAWA J O, OBUCHI A, ZHAO Z, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 1998, 18(3/4): L183–L187.
- [120] YU D, YU X, ZHANG C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 338: 123022.
- [121] KHAN F I, GHOSHAL A K. Journal of Loss Prevention in the Process Industries[J], 2000, 13(6): 527–545.
- [122] LAVVAS P, ARFAUX A. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society[J], 2021, 502(4): 5643–5657.
- [123] LU S, XUE W, WANG H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 471: 144570.
- [124] HUANG W, ZHU B, ZHU J, *et al.* Chemical Physics Letters[J], 2023, 812: 140270.
- [125] MIRANDA A F, RODRÍGUEZ M L, SERRA F M, *et al.* Catalysts[J], 2023, 13(5): 897.
- [126] MO S, ZHANG Q, REN Q, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2019, 364: 571–580.
- [127] ZHAO Q, ZHENG Y, SONG C, *et al.* Applied Catalysis B: Envi-

- ronmental[J], 2020, 265: 118552.
- [128] GAO H, LV X, ZHANG M, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2022, 434: 134618.
- [129] HAN D, XIAO M, WEI Y, *et al.* Environmental Science: Nano[J], 2023, 10(1): 284–294.
- [130] GUAN Y, ZHOU Y, WANG S, *et al.* Chemical Engineering Research and Design[J], 2022, 177: 659–669.
- [131] HUANG Q, ZHAO P, LV L, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2023, 57(24): 9096–9104.
- [132] WEI Y, LI Z, GAO Y, *et al.* Catalysis Today [J], 2023, 418: 114107.
- [133] CHEN X, ZHAO Z, ZHOU Y, *et al.* Applied Catalysis A: General [J], 2018, 566: 190–199.
- [134] LI H, WANG Y, CHEN X, *et al.* RSC Advances[J], 2018, 8(27): 14806–14811.
- [135] 吕春旺, 陈鸿伟, 胡明江, 等. 燃料化学学报[J], 2021, 49(9): 1336–1346.
- LV C W, CHEN H W, HU M J, *et al.* Journal of Fuel Chemistry and Technology[J], 2021, 49(9): 1336–1346.
- [136] CHEN X, LI J, WANG Y, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2020, 607: 117839.
- [137] ZHU A, ZHOU Y, WANG Y, *et al.* Journal of Rare Earths [J], 2018, 36(12): 1272–1277.
- [138] ZHAO H, WANG H, QU Z. Journal of Environmental Sciences[J], 2022, 112: 231–243.
- [139] KAN J, DENG L, LI B, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2017, 530: 21–29.
- [140] MA M, YANG R, JIANG Z, *et al.* Fuel[J], 2021, 303: 121244.
- (编辑 吴 锐)