

鸟巢状 CuCeZrO_x 三元复合氧化物的合成及其对 碳烟颗粒的催化氧化性能研究

赵 晗^{1,2}, 周晓霞¹, 潘琳钰^{1,2}, 陈航榕¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 采用尿素均相沉淀法合成了 CuCeZrO_x (CCZ) 三元复合氧化物催化剂。采用 X 射线衍射分析(XRD)、 N_2 -吸附脱附测试、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描透射电镜(STEM)、程序升温还原(脱附、氧化)等技术, 考察煅烧温度对催化剂的物化性质和催化碳烟燃烧活性的影响。结果表明: 350℃煅烧产物 CCZ-350 表现出最优的催化活性: 在空速为 $12000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h})$, O_2 浓度为 10vol%, NO 浓度为 500×10^{-6} , 催化剂和碳烟以 10:1 质量比松散接触条件下, 碳烟颗粒最大燃烧速率温度 $T_{50} = 407^\circ\text{C}$, 同时表现出极佳的抗水汽中毒和抗 SO_2 中毒性能, 这与活性组分的高度分散以及催化剂表面大量高活性吸附氧物种的存在有关。此外, 催化剂材料具有疏松多孔的鸟巢状结构, 有利于催化剂和碳烟颗粒的充分接触。该催化剂在柴油车尾气排放温度范围内(150~400℃)还能完全催化氧化柴油车尾气中 CO、 C_3H_6 和 C_3H_8 等其他污染物, 显示出优异的催化净化柴油车尾气的综合性能。

关 键 词: 三元复合氧化物催化剂; CuCeZrO_x ; 碳烟氧化; 抗水抗硫性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Birdnest-like CuCeZr Mixed Oxides: Synthesis and Excellent Catalysts for Diesel Exhaust Oxidation

ZHAO Han^{1,2}, ZHOU Xiao-Xia¹, PAN Lin-Yu^{1,2}, CHEN Hang-Rong¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of ternary composite oxides CuCeZrO_x calcined at different temperatures were prepared by a homogeneous precipitation method using urea as the precipitant. X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning transmission electron microscope (STEM), and temperature-programmed reduction (or desorption, oxidation) (TPR, TPD or TPO) measurements were utilized to investigate the influence of calcination temperatures on the physicochemical property and catalysis performance towards soot catalytic oxidation. The CCZ-350 (calcined at 350°C) sample exhibits the optimized catalysis performance: temperature at the maximum rate of soot oxidation (T_{50}) = 407°C , under test conditions of space velocity = $12000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h})$, $c(\text{O}_2) = 10\text{vol}\%$, $c(\text{NO}) = 500 \times 10^{-6}$, and mass ratio of (loosely contacted) catalyst/soot = 10/1. It is believed that the abundant high-reactive adsorbed oxygen species on CCZ-350 surface contribute much to its outstanding catalysis performance. Besides, CCZ-350 with a loose-packing and porous morphology favors its sufficient contact with soot, thus further benefiting the catalytic activity towards soot combustion. More importantly, CCZ-350 also presents good

收稿日期: 2016-11-28; 收到修改稿日期: 2017-01-16

基金项目: 国家重大科技基础研究发展计划(973)(2013CB933200); 国家杰出青年科学基金(51225202); 国家自然科学基金(51502330)

National Key Basic Research Program of China (2013CB933200); China National Funds for Distinguished Young Scientists (51225202); National Natural Science Foundation of China (51502330)

作者简介: 赵 晗(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: zhaohan@student.sic.ac.cn

通讯作者: 陈航榕, 研究员. E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

water vapor and SO_2 resistance performance as well as good capability of eliminating other pollutants in diesel exhaust at low temperatures (150–400°C), such as CO , C_3H_6 and C_3H_8 .

Key words: ternary composite oxides catalyst, CuCeZrO_x , soot oxidation, water vapor and SO_2 resistance

空气污染已成为当今世界尤其是中国社会广泛关注的重要问题之一,其中柴油车尾气中的碳烟是造成城市雾霾的元凶之一^[1]。碳烟粒径较小,难以沉降,可被人类吸入呼吸道并沉积,会造成严重的健康损伤。基于此,我国已接连出台了严控柴油车尾气的法律法规,对其中的污染物包括碳烟浓度提出了严格的限制。目前产业界常用的应对措施有燃油添加剂,发动机结构改造以及尾气后处理系统等。尾气后处理系统中的颗粒捕集器(DPF)经检验是一种行之有效的治理措施,可滤除超过 90% 的碳烟颗粒^[2]。然而柴油车尾气温度普遍偏低(不超过 400°C)^[3],远低于碳烟颗粒的起燃点(约 600°C)^[4],因此会造成 DPF 中碳烟颗粒堆积堵塞,进而造成发动机背压升高,最终影响燃油效率和发动机的正常运行。为此,一种新式的催化型颗粒捕集器(CDPF)因其涂覆的催化剂层可显著降低碳烟颗粒的燃点而得到广泛关注。目前,多种类型的碳烟颗粒氧化催化剂已得到广泛研究,如贵金属基催化剂^[5], CeO_2 基催化剂^[6], 过渡金属(复合)氧化物催化剂^[7], 碱(土)金属型催化剂等^[8]。另外,由于碳烟颗粒尺寸较大,催化剂中大孔结构的设计制备就显得尤为重要,目前非常普遍的大孔结构如三维有序大孔结构(3-DOM)虽然可以显著提升催化性能,但其制备复杂、成本高昂而急需替代方案^[8]。

Cao 等^[9]在 Ti 基板上水热制备了 CeO_2 纳米带阵列,该阵列具有较大的开放空隙(~300 nm),可容纳较大的碳烟颗粒,且草丛状的 CeO_2 纳米带阵列可通过所谓“重力驱动”机制与碳颗粒实现充分接触。受此启发,本工作利用更为简易实用的尿素均相沉淀法,通过调控煅烧温度,得到了疏松多孔、由纳米棒堆积而成的鸟巢状结构 CuCeZrO_x (350°C 煅烧)。此外,本工作通过多种测试分析手段,考察了煅烧温度对催化剂物化性能以及碳烟燃烧催化性能的影响,并探究了活性氧化物对催化性能的重要作用。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

CuCeZrO_x 三元复合氧化物采用尿素均相沉淀法制备。首先将总和为 52.35 mmol 的 Cu、Ce、Zr

的硝酸盐(CR, 国药集团)共同充分溶解在 225 mL 水中(原子比 $\text{Cu/Ce/Zr} = 23:54:23$),再加入 452 mmol 尿素(CR, 国药集团),溶解完全后置于 80°C 水浴锅中反应 7 h,然后密封并置于 95°C 烘箱中处理 11 h。冷却至室温,过滤水洗后 100°C 过夜干燥,最后在不同温度下煅烧 2 h(以 1°C/min 的速度升温,保温后随炉冷却至室温)。以 $\text{CCZ-}x$ 来表示不同温度下煅烧得到的产物(x 表示煅烧温度)。

1.2 催化剂的表征

在 Rigaku D/Max-2200 PC 型 X 射线衍射仪上测试 XRD 图谱, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。在 Micromeritics Tristar 3000 型孔径分析仪上分别用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 和 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法测量样品的比表面积和孔径分布数据,先将样品置于 He 气氛中进行 120°C 预处理 6 h,再在液氮温度下进行 N_2 吸附-脱附实验。采用 Magellan 400 型场发射扫描电子显微镜进行微观形貌(STEM)和元素分布分析(EDS)。通过 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱测试仪得到 XPS 谱图。 H_2 -TPR 曲线采用 Micromeritics ChemiSorb 2750 化学吸附仪测得,催化剂用量为 0.05 g,先在 He 气氛中 150°C 吹扫 1 h(30 mL/min),冷却到室温后,再切换到 5% H_2/He 气氛,待基线平衡后以 10°C/min 的速度升温到 900°C,同时用 TCD 检测器来检测信号。 O_2 -TPD 曲线同样采用 Micromeritics ChemiSorb 2750 化学吸附仪测得,催化剂用量为 0.05 g,先在 He 气氛中 150°C 吹扫 1 h(30 mL/min),冷却到室温后,通以 4% O_2 -96% Ar 在室温下吸附 1 h,切换到 He 气氛,待基线平衡后以 10°C/min 升温至 650°C,同时用 TCD 检测器来检测脱附信号。

1.3 碳烟氧化催化性能评价

在固定床反应器中进行碳烟催化氧化性能测试。根据文献中的通用标准,采用德固赛 Printex U 型炭黑作为碳烟模拟物, $S_{\text{BET}} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$, 粒径 25 nm。先将 100 mg 催化剂与 10 mg 碳烟颗粒充分搅拌混合 20 min 达到“松散接触”(loose contact)的状态,之后将混合物与 1 g 石英砂颗粒搅拌混合 5 min,然后装入 U 形石英管中。向石英管中通入 170 mL N_2 、20 mL O_2 和 10 mL 1% NO/N_2 的混合气体(10% O_2 , $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$, 空速 $12000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h})$),将石英管置于管式炉中,以 5°C/min 的速度从室温升至 650°C。

反应产物(CO_x, $x = 1, 2$)采用气相色谱 GC2060 中碳分子筛柱分离和后置甲烷转化器转化, 由氢火焰(FID)在线检测, 用 CO_x 生成量计算碳烟颗粒的转化率, 以 CO₂ 总生成量除以 CO_x 总生成量得到 CO₂ 选择性 S_{CO_2} 。以转化率达到特定数值(50%和 90%)时的温度为特征温度(分别记为 T_{50} 和 T_{90}), 特征温度越低说明催化性能越好。

2 结果和讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为不同温度煅烧产物 CCZ- x 的 XRD 图谱, 可以看出, 所有产物都以单一立方萤石结构 CeO₂ 相为主晶相, 且煅烧温度越高, 产物品化程度越好。煅烧温度不高于 600℃时, 产物的 XRD 图谱峰形宽化, 这与低温煅烧产物品粒度较小有关; 煅烧温度升高时, 逐渐出现了 Zr_{0.88}Ce_{0.12}O₂、CuO 等第二相; 而当煅烧温度升高到 1000℃时, 产物物相完全分离, 呈现 CeO₂、ZrO₂ 和 CuO 三相共存状态。上述物相演变表明, 当煅烧温度低于 500℃时, Cu、Zr 物种可能进入 CeO₂ 的晶格或呈现出高分散甚至无定形结构, 所以并未检测出第二相。分析结构精修(使用 Jade 软件)所得的晶胞参数(如表 1)可知: 低温煅烧产物($\leq 800^\circ\text{C}$)中 CeO₂ 晶格膨胀(晶胞参数为 5.415~5.420 nm, 大于 CeO₂ 标准 PDF 卡片 JCPDS # 65-5923 中的 5.404 nm), 说明一部分 Cu 离子掺杂进入了 CeO₂ 的间隙位, 这与文献[10]报道相一致; 因为 Zr 离子半径稍低于 Ce 离子 [$r(\text{Ce}^{4+}) = 0.097 \text{ nm}$, $r(\text{Zr}^{4+}) = 0.084 \text{ nm}$, $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.073 \text{ nm}$], 故若存在 Zr 掺杂的情况(下文 XPS 测试结果证实其存在), 则 Zr 离子通常会替代晶格位 Ce 离子并造成 CeO₂ 晶格收

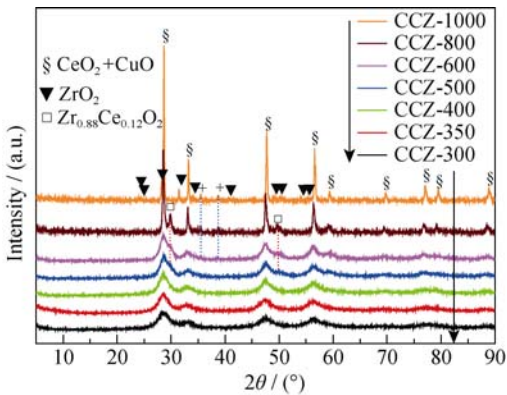


图 1 不同煅烧温度下所得产物 CCZ- x 的 XRD 图谱($x = 300\sim 1000$)
Fig. 1 XRD patterns of the different CCZ- x catalysts($x = 300\sim 1000$)

表 1 不同温度煅烧产物 CCZ- x 的晶胞参数、比表面积、孔容和孔径($x = 300\sim 1000$)

Table 1 Structural properties of different CCZ- x catalysts ($x = 300\sim 1000$)

| Sample | Lattice parameter /nm ^a | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ ^b | $V_{\text{BJH}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ ^c | D_p/nm ^c |
|----------|------------------------------------|--|---|------------------------------|
| CCZ-300 | 5.416 | 198.0 | 0.960 | 33.8 |
| CCZ-350 | 5.415 | 186.0 | 0.900 | 32.6 |
| CCZ-400 | 5.420 | 160.0 | 0.850 | 33.6 |
| CCZ-500 | 5.418 | 128.0 | 0.800 | 32.5 |
| CCZ-600 | 5.420 | 110.0 | 0.700 | 32.9 |
| CCZ-800 | 5.415 | 12.0 | 0.150 | 49.0 |
| CCZ-1000 | 5.389 | 0.1 | 0.001 | No data |

^aFrom cell refinement based on XRD patterns.
^bSpecific surface area determined by BET method.
^cPore volume determined by BJH method.

缩^[11]。而 CCZ-1000 中发生的晶格收缩可能由 CuO 析出和 CeO₂ 中存在氧空位所致。

2.2 N₂ 吸-脱附结构性能分析

表 1 给出了不同温度煅烧产物 CCZ- x 的比表面积和孔容、孔径数据, 可以看出, 随着煅烧温度升高, 产物的比表面积和孔容都逐渐降低, 而孔径在 300~600℃煅烧温度区间保持一致, 约 33 nm 左右。800℃及以上温度产物的比表面积显著降低, 这与样品结晶程度急剧增加有关。

2.3 碳烟催化氧化性能

图 2 给出了催化剂-碳烟颗粒松散接触时, CCZ- x 催化氧化碳烟过程的碳烟转化率曲线(a), 以及特征温度 T_{50} 、 T_{90} 和 CO₂ 选择性(S_{CO_2})随煅烧温度的变化曲线(b)。从图 2 可以看出, 对于所有催化剂 CCZ- x , S_{CO_2} 都在 95%左右; 除了 CCZ-300, 特征温度 T_{50} 、 T_{90} 都随着煅烧温度的升高而增大。其中, 在 350~600℃煅烧区间, 特征温度 T_{50} 、 T_{90} 数值较为接近; 而在 600~1000℃煅烧区间, 特征温度增加显著, 这与催化剂比表面积的急剧降低有关。为了进一步探究煅烧温度对催化剂的物化性质以及催化活性的影响, 本研究选择四个代表性的催化剂 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)进行进一步分析。

2.4 XPS 表面化学成分分析

图 3 给出了 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)的 Ce3d、Cu2p、Zr3d 和 O1s XPS 谱图。图 3(a)中, Ce3d XPS 谱图经过分峰拟合可以得到八个峰, 分别是 Ce3d_{5/2}: $v+v'+v''+v'''$ 和 Ce3d_{3/2}: $u+u'+u''+u'''$, 其中 u' 和 v' 源于 Ce³⁺物种, 而其余六个峰 ($u-v, u''-v'', u'''-v'''$)则源于 Ce⁴⁺^[12]。虽然纯相 CeO₂ 中存在自发氧化还原反应($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$), Zr、Cu 与 Ce 物种的相互作用会进一步影响 Ce 物种的价态分布。有研究表明,

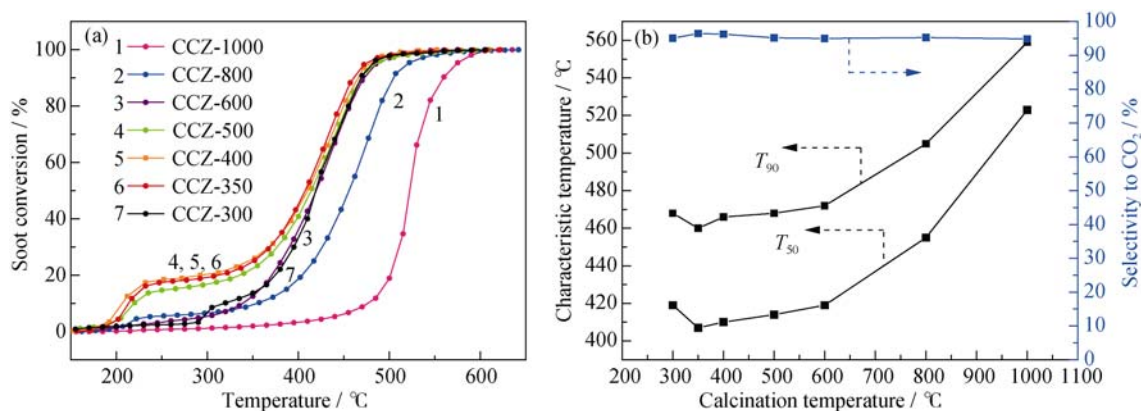


图 2 CCZ- x ($x=300-1000$) 催化碳烟氧化过程的 (a) 碳烟转化率曲线, (b) 特征温度 T_{90} 、 T_{50} 及 CO_2 选择性 S_{CO_2} 随煅烧温度的变化
Fig. 2 Temperature-programmed oxidation of soot catalyzed by different CCZ- x catalysts ($x = 300-1000$): soot conversion curves (a), and the change in characteristic temperatures (T_{90} and T_{50}) and selectivity to CO_2 (S_{CO_2}) with increasing calcination temperature (b)

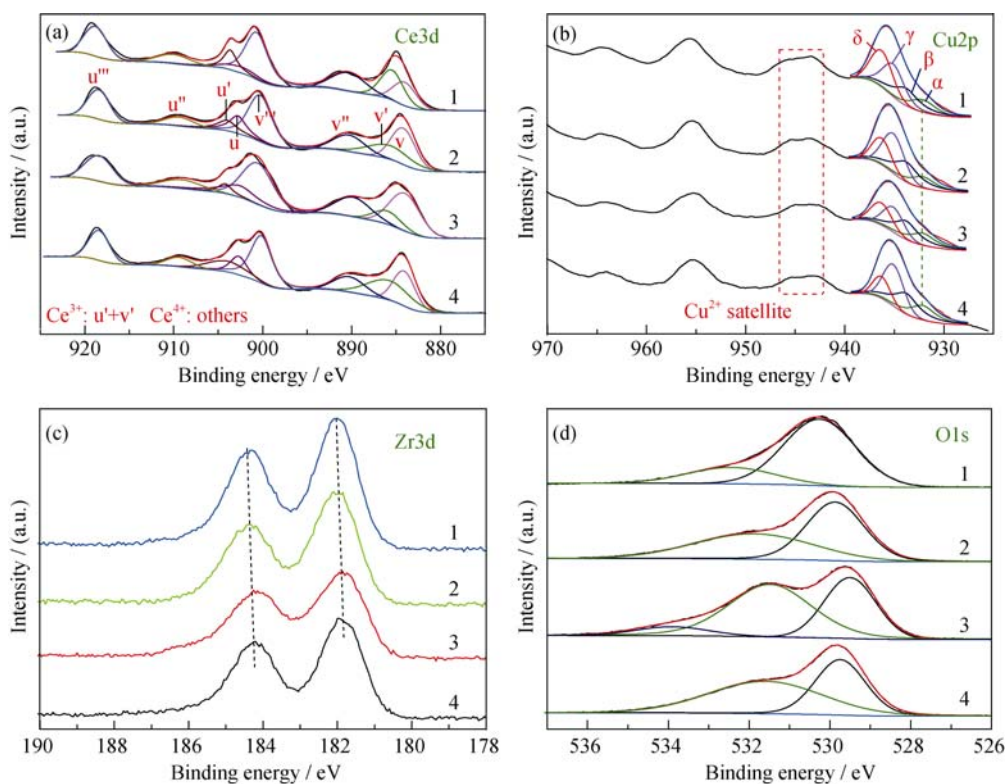


图 3 CCZ- x (4: $x = 300$, 3: $x = 350$, 2: $x = 500$, 1: $x = 800$) 的 XPS 谱图: Ce 3d (a), Cu 2p (b), Zr 3d (c), O 1s (d)
Fig. 3 Ce 3d (a), Cu 2p (b), Zr 3d (c), and O 1s (d) XPS patterns of CCZ- x (4: $x = 300$, 3: $x = 350$, 2: $x = 500$, 1: $x = 800$)

Cu 与 Ce 之间可通过电荷转移实现协同催化作用^[13]。另外, 原子半径较小的 Zr^{4+} 掺入 CeO_2 晶格中可诱导 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的转化, 因为后者半径较大, 可补偿 Zr 掺杂引起的晶格收缩^[11]。图 3(b) 中, $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ XPS 谱图经分峰拟合可得到 α (932.1 eV), β (933.8 eV), γ (935.1 eV), δ (936.3 eV) 四个峰, 其中 α 峰对应于表面高分散的 Cu_2O 团簇, 其他三峰各自对应于不同类型的 Cu(II) 离子^[14]。图 3(c) 中 Zr 3d XPS 谱图在 181.9~182.0 eV 处的峰, 结合能高于 Zr 金属中的

180.0 eV, 低于 ZrO_2 中的 182.9 eV, 而与 ZrO_x ($0 < x < 2$) 中的 181.4 eV 接近, 因此可认为一部分 Zr^{4+} 掺杂进入 CeO_2 的晶格^[11]。

复合氧化物中金属元素之间的电荷转移往往伴随着氧空位或晶格氧的产生、消失或转移以保持电荷守恒^[15]。而在催化氧化反应中, 氧空位至关重要, 因其可以吸附、激活气态氧分子得到高氧化活性的吸附氧物种 O_{ads} 。图 3(d) 中的 O 1s XPS 谱图经过分峰拟合可得到分别对应于晶格氧 (O_{latt} , 529.5~530.3 eV)

和吸附氧物种(>531.0 eV)的多个峰^[16]。由表 2 可以看出, 在 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)中除了 CCZ-300, 煅烧温度越高, 催化剂表面 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 比例越低。这与催化活性随煅烧温度的升高而降低相一致, 说明吸附氧物种对催化碳烟氧化的积极作用。此外, 表 2 还显示出煅烧温度对产物的化学组分存在一定的影响。相比于 CCZ-500, 尽管 CCZ-300 的吸附氧比例较高, 其催化活性却与 CCZ-500 接近。

2.5 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 氧物种分析

H_2 -TPR 可以反映物质表面以及内部可还原物种的数量以及其被还原的难易程度。图 4 给出了 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)的 H_2 -TPR 曲线, 由图可见, 随着煅烧温度升高, H_2 -TPR 曲线的积分面积逐渐降低, 表明催化剂中可还原性物种(包含吸附氧等)的数量随比表面积下降而减少。需要注意, CeZrO_x 固溶体需要较高温度($\sim 560^\circ\text{C}$)^[13]才得到有效还原, 因此图 4 中的低温还原峰($90\sim 190^\circ\text{C}$)可归于高分散 CuO_x ^[17]物种的还原。另外, 随着煅烧温度升高, H_2 还原峰的峰温整体上逐渐降低, 尤其是当煅烧温度从 300°C 升高到 350°C 时, 还原峰峰温的下降非常显著, 这说明 CCZ-350 的可还原活性较高。需要注意的是, H_2 的可还原活性远高于碳颗粒, 所以 H_2 -TPR 中 H_2 还原峰温低于碳烟催化燃烧的温度。CCZ-500 的还原峰峰温整体上与 CCZ-350 接近, 而 CCZ-800 虽然拥有最低的还原峰峰温, 但其积分面积过小, 即可还原物种数量过低, 从而限制了催化活性的提升。

O_2 -TPD 常被用来探究催化剂与氧气的相互作用, 以及催化剂表面吸附氧物种的类型。如图 5 所示, 不同煅烧温度产物 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)的 O_2 -TPD 曲线呈现如下规律: 随着煅烧温度升高, 曲线积分面积缩小, 说明吸附氧物种数量减少, 这与 H_2 -TPR 结果一致。其中, CCZ-300 的 O_2 -TPD 曲线呈现出一个低温尖峰(94°C)和一个高温宽峰(248°C), 前者可归于物理吸附氧或者弱化学

表 2 不同煅烧温度产物 CCZ- x ($x = 800, 500, 350, 300$) 表面化学组分的 XPS 分析

Table 2 XPS surface analyses of different CCZ- x ($x = 800, 500, 350, 300$)

| Sample | Cu: Ce: Zr ^a | $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{latt}})$ |
|---------|-------------------------|--|
| CCZ-800 | 0.17: 0.60: 0.23 | 0.23 |
| CCZ-500 | 0.15: 0.65: 0.20 | 0.46 |
| CCZ-350 | 0.12: 0.67: 0.21 | 0.64 |
| CCZ-300 | 0.12: 0.69: 0.19 | 0.57 |

^aAtomic ratio

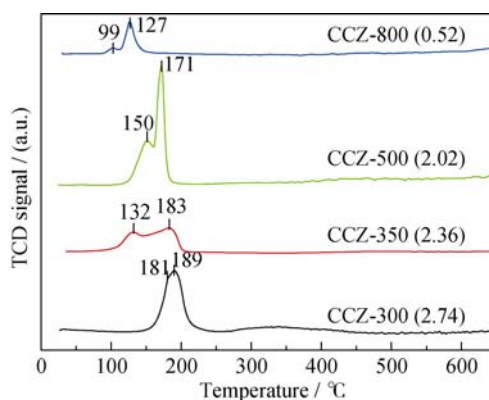


图 4 不同煅烧温度产物 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)的 H_2 -TPR 曲线 (括号中的数据为 H_2 -TPR 曲线的积分面积)
Fig. 4 H_2 -TPR profiles of the selected CCZ- x catalysts ($x = 300, 350, 500, \text{ and } 800$)

Data in the brackets indicate the integrated area of the H_2 -TPR curves

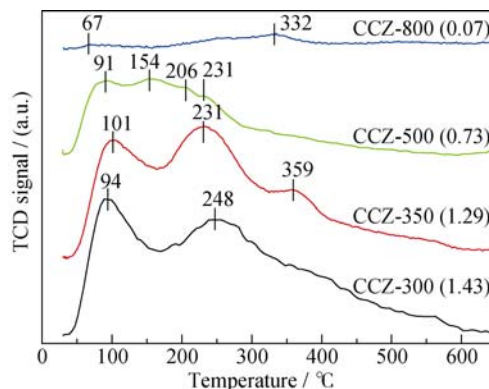


图 5 不同煅烧温度产物 CCZ- x ($x = 300, 350, 500, 800$)的 O_2 -TPD 曲线 (括号中的数据为 O_2 -TPD 曲线的积分面积)
Fig. 5 O_2 -TPD profiles of the selected CCZ- x catalysts ($x = 300, 350, 500, \text{ and } 800$)

Data in the brackets indicate the integrated area of the O_2 -TPD curves

吸附氧, 而高温宽峰可归于强化学吸附氧(O_2^- , O^-)甚至是晶格氧^[18]。相比于 CCZ-300, CCZ-350 的 O_2 -TPD 曲线在 359°C 处出现一个新的峰, 说明 CCZ-350 表面存在数量较多的化学吸附氧(O_{ads}), 这与图 3(b)中 CCZ-350 的 $\text{O } 1s$ XPS 谱图显示的较高比例的 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 相一致。煅烧温度升高到 500°C 时, O_2 -TPD 曲线积分面积显著降低, 且出现多个分峰, 可能是因为氧物种在 CCZ-500 中多个不同物相上的脱附能力不同。而随着煅烧温度进一步升高到 800°C , 脱附曲线积分面积几乎为零, 这是因为过高的结晶度导致比表面积过低。综上所述, 催化剂的催化活性受其表面活性氧的数量和活性强度的双重控制。整体上, CCZ-350 因具有数量较多、活性较强的吸附氧物种而具有最优的催化活性。

2.6 STEM 形貌和元素分布分析

对优化产物 CCZ-350 的扫描透射电子显微镜观

测(图 6)显示, 样品显现出疏松多孔鸟巢状结构。其中纳米棒平均直径为 3.8 nm, 孔径为 4~41 nm。这种疏松多孔结构不仅有利于气态物质的扩散传输, 而且能够牢固吸附碳烟颗粒, 保证碳烟颗粒和催化剂的充分接触。另外, 在催化燃烧过程中, 碳烟颗粒逐渐缩小, 继而可进入鸟巢结构内部较小的空隙中, 充分利用催化活性位点。由元素分布图也可以看出, Cu、Ce 和 Zr 三元素均匀分布, 这与 XRD 测试结果相一致。

2.7 碳烟氧化催化机理示意

图 7 给出了鸟巢结构在 CCZ-350 催化碳烟氧化过程中“过滤+催化”双重作用的示意图; 并基于上述测试分析, 在图 7 中还给出了氧空位在催化过程中“直接”和“间接”两种不同的作用机制^[19]。图 7 中鸟巢结构可对流动气氛中的碳烟颗粒起到一定的过滤作用, 而碳烟颗粒在被氧化而缩小之后, 又可进入鸟巢结构的内部空隙, 继而充分实现 CCZ-350 催化消除的作用, 最终使得尾气得到充分净化。在图 7 中催化剂 CCZ-350 中三元素均匀分布, 其中 Zr 可起到提高 CeO_2 热稳定性, 增加缺陷的作用^[20], CeO_2 作为“氧池”可持续稳定地提供氧物种给 CuO_x , 并从气氛氧中得到补充^[21]。而根据 H_2 -TPR 测试分析可知, CuO_x 可以高效激活氧物种, 继而产生高活性氧物种 O^* , 后者既可直接在催化剂表面氧化碳烟, 也可以先与 NO 作用得到高氧化活性的

游离态 NO_2 (强于 O_2)^[22], 再由 NO_2 氧化碳烟。

2.8 针对柴油车尾气的综合催化性能

由于柴油车尾气中还有一定数量的水汽、 SO_2 等容易使催化剂中毒失活的物质, 因此需要进行耐水、耐硫性测试; 在此过程中保持其他参数不变, 仅加入 SO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 测试条件及所得结果如图 8 所示。由图 8 可见, 催化剂 CCZ-350 对 SO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 有非常好的耐受性: 高温段催化活性几乎不受影响。其中低温段(200~250℃) CO_x 积分面积的下降可能与 SO_2 和/或 H_2O 物种在低温时发生吸附, 进而覆盖催化剂活性位点, 高温时受热脱附继而活性位点得到恢复有关。另外, CCZ-350 对柴油车尾气中

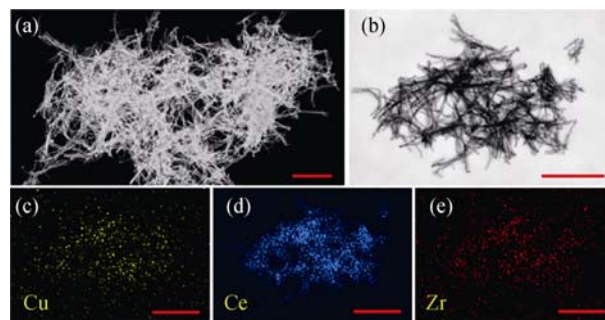


图 6 CCZ-350 的 STEM (a, b) 图像和元素分布图(c-e)

Fig. 6 Dark-field (a) and bright-field (b) STEM images and elements mapping (c-e) (corresponding to TEM image in b) of CCZ-350

Scale bars: 100 nm

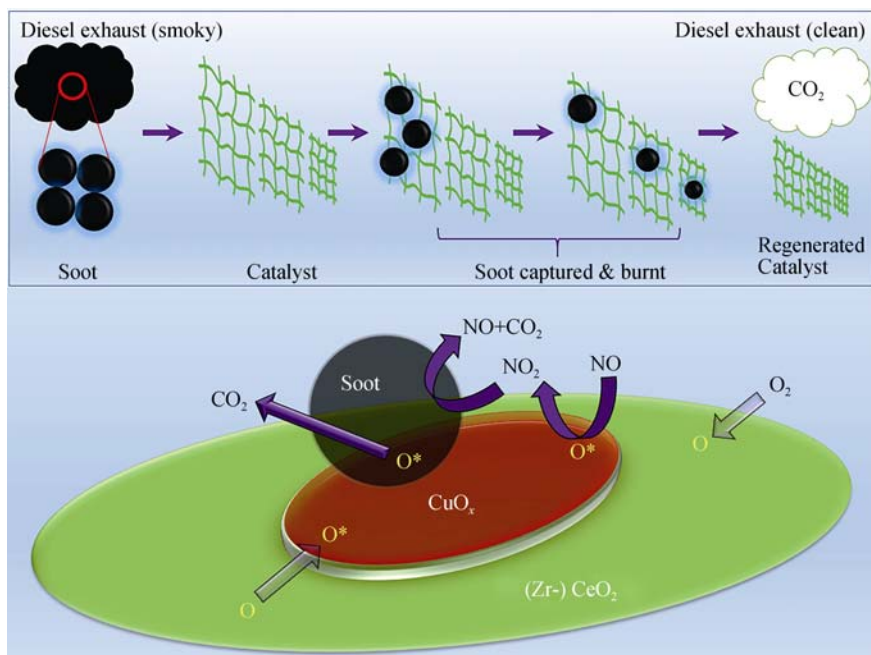


图 7 CCZ-350 催化碳烟燃烧过程中鸟巢结构“过滤+催化”作用示意图(a), 活性氧物种对碳烟氧化的催化作用机制(b)

Fig. 7 Schematic representation of (a) the role of the “nest structure” of CCZ-350 in soot combustion process, and (b) the soot combustion in NO_x/O_2 over CCZ-350 catalyst

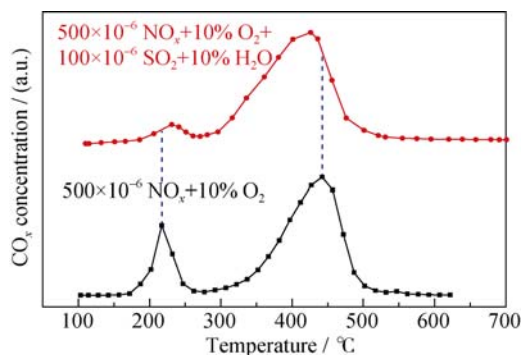


图 8 CCZ-350 催化碳烟燃烧活性的耐水耐硫性测试

Fig. 8 Water vapor and SO_2 resistance properties of catalytic activity towards soot oxidation for CCZ-350

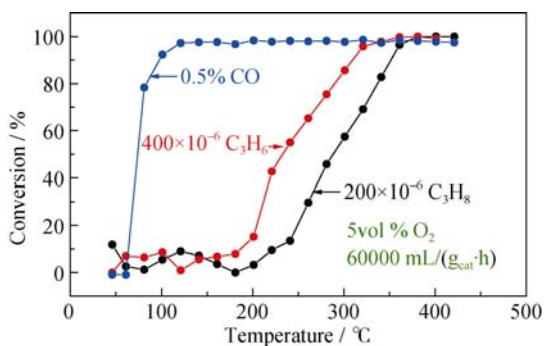


图 9 CCZ-350 催化氧化 CO 、 C_3H_6 、 C_3H_8 测试结果

Fig. 9 Catalytic co-oxidation of CO , C_3H_6 and C_3H_8 over CCZ-350

的其他污染物如 CO 、 C_3H_6 、 C_3H_8 同样有很好的消除能力, 催化结果如图 9 所示, 在正常尾气温度范围内($<400^\circ\text{C}$), 上述污染物已得到完全转化。

3 结论

采用尿素均相沉淀法制备了 CuCeZrO_x 三元复合氧化物的前驱体, 通过控制煅烧温度, 得到不同物化性能和催化活性的一系列催化剂。其中 350°C 煅烧产物因为拥有数量较多、活性较高的吸附氧物种, 且显现出利于催化剂与碳烟颗粒接触的疏松多孔的鸟巢状结构, 所以表现出较为优异的针对柴油车尾气中碳烟燃烧的催化活性。此外, 该催化剂表现出极佳的抗水汽中毒和抗 SO_2 中毒性能, 还可以在正常尾气温度范围内($<400^\circ\text{C}$)完全消除柴油车尾气中的其他污染物, 如 CO 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等。本研究表明, 利用尿素均相沉淀法并 350°C 煅烧制得的 CuCeZrO_x 三元复合氧化物具有优异的催化净化柴油车尾气的综合性能。

参考文献:

- [1] HORVATH H. Atmospheric light absorption—a review. *Atmospheric Environment*, 1993, **27**(3): 293–317.
- [2] VAN SETTEN B A A L, MAKKEE M, MOULIJN J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2001, **43**(4): 489–564.
- [3] YU X H, ZHAO Z, WEI Y C, *et al.* Synthesis of K-doped three-dimensionally ordered macroporous $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_\delta$ catalysts and their catalytic performance for soot oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36**(11): 1957–1967.
- [4] OBEID E, LIZARRAGA L, TSAMPAS M N, *et al.* Continuously regenerating diesel particulate filters based on ionically conducting ceramics. *Journal of Catalysis*, 2014, **309**: 87–96.
- [5] UCHISAWA J O, OBUCHI A, ZHAO Z, *et al.* Carbon oxidation with platinum supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **18**(3/4): L183–L187.
- [6] LIU J, ZHAO Z, WANG J Q, *et al.* The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(1/2): 185–195.
- [7] WU X D, LIU S, LIN F, *et al.* Nitrate storage behavior of $\text{Ba/MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalyst and its activity for soot oxidation with heat transfer limitations. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1/2/3): 722–728.
- [8] XU J F, LIU J, ZHAO Z, *et al.* Easy synthesis of three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ catalysts and their high activities for the catalytic combustion of soot. *Journal of Catalysis*, 2011, **282**(1): 1–12.
- [9] CAO C M, ZHANG Y X, LIU D S, *et al.* Gravity-driven multiple collision-enhanced catalytic soot combustion over a space-open array catalyst consisting of ultrathin ceria nanobelts. *Small*, 2015, **11**(30): 3659–3664.
- [10] AMADINE O, MATTI H, ABDELOUHADI K, *et al.* Ceria-supported copper nanoparticles: a highly efficient and recyclable catalyst for N-arylation of indole. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **395**: 409–419.
- [11] LIU L J, YAO Z J, LIU B, *et al.* Correlation of structural characteristics with catalytic performance of $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for NO reduction by CO. *Journal of Catalysis*, 2010, **275**(1): 45–60.
- [12] JIANG D, WANG W Z, ZHANG L, *et al.* A strategy for improving deactivation of catalytic combustion at low temperature via synergistic photo catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**: 399–407.
- [13] KONSOLAKIS M. The role of copper–ceria interactions in catalysis science: recent theoretical and experimental advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **198**: 49–66.

- [14] SAINZ-VIDAL A, BALMASEDA J, LARTUNDO-ROJAS L, *et al.* Preparation of Cu – mordenite by ionic exchange reaction under milling: a favorable route to form the mono-(μ -oxo) dicopper active species. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **185**: 113–120.
- [15] VERHELST J, DECROUPET D, DE VOS D. Catalytic self-cleaning coatings for thermal oxidation of organic deposits on glass. *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3(6)**: 1579–1590.
- [16] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, *et al.* Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, **2(6)**: 1319–1324.
- [17] HUO C L, OUYANG J, YANG H M. CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials *via* direct synthetic route. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 3682.
- [18] FEI Z Y, LU P, FENG X Z, *et al.* Geometrical effect of CuO nanostructures on catalytic benzene combustion. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2(8)**: 1705–1710.
- [19] BUENO-LOPEZ A. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **146**: 1–11.
- [20] ANEGGI E, DE LEITENBURG C, DOLCETTI G, *et al.* Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂. *Catalysis Today*, **114(1)**: 40–47.
- [21] KASPAR J, FORNASIERO P, GRAZIANI M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, 1999, **50(2)**: 285–298.
- [22] SETIABUDI A, MAKKEE M, MOULIJN J A. The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **50(3)**: 185–194.