

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.012

贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO_x

朱荣淑^{1,2}, 王俊佳¹, 闫庆允¹, 何建昇¹, 吴祖力¹, 欧阳峰^{1,2}

(1. 深圳水资源利用与环境污染控制重点实验室(哈尔滨工业大学深圳研究生院), 518055 广东 深圳;

2. 城市废弃物能源再生公共技术服务平台, 518055 广东 深圳)

摘要: 为系统研究贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的活性及抗硫抗水性能, 采用等体积浸渍法制备了一系列贵金属催化剂 (Ru/ZrO_2 、 Ag/ZrO_2 、 Rh/ZrO_2 、 Pd/ZrO_2 、 Pt/ZrO_2 、 Ir/ZrO_2 、 Au/ZrO_2), 研究了富氧条件下其催化去除碳颗粒和 NO_x 的活性, 并考察了 SO_2 和 H_2O 对其催化活性的影响. 结果表明: 在富氧条件下, 贵金属的负载提高了碳颗粒和 NO_x 同时去除的活性, 其中 Ru/ZrO_2 、 Ag/ZrO_2 和 Pd/ZrO_2 的催化活性较佳; SO_2 和 H_2O 对 Ir/ZrO_2 催化同时去除碳颗粒和 NO_x 、 Pt/ZrO_2 催化去除碳颗粒、 Ru/ZrO_2 催化去除 NO_x 有促进作用, 但对其他贵金属有抑制作用.

关键词: 富氧; 贵金属催化剂; 同时去除; 碳颗粒; NO

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2015)08-0059-07

Simultaneous removal of soot and NO_x with noble metal catalysts

ZHU Rongshu^{1,2}, WANG Junjia¹, YAN Qingyun¹, HE Jiansheng¹, WU Zuli¹, OUYANG Feng^{1,2}

(1. Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Utilization and Environmental Pollution Control (Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School), 518055 Shenzhen, Guangdong, China; 2. Public Platform for Technological Service in Urban Waste Reuse and Energy Regeneration, 518055 Shenzhen, Guangdong, China)

Abstract: In order to systematically evaluate the activities of the noble metal catalysts for simultaneous removal of soot and NO_x and the corresponding effect of sulfur and water, a series of noble metal catalysts (Ru/ZrO_2 , Ag/ZrO_2 , Rh/ZrO_2 , Pd/ZrO_2 , Pt/ZrO_2 , Ir/ZrO_2 , Au/ZrO_2) were prepared by iso-volumetric impregnation method firstly. Then the activities of the noble metal catalysts for simultaneous removal of soot and NO_x were measured under oxygen-rich condition, and the effect of SO_2 and H_2O on the performances of those catalysts were also studied. Experimental results showed that noble metal can improve the activities of simultaneous removal of soot and NO_x significantly. Compared with the other catalysts, Ru/ZrO_2 , Ag/ZrO_2 and Pd/ZrO_2 have higher catalytic activity. The existence of SO_2 and H_2O promoted Ir/ZrO_2 catalyze for soot and NO_x simultaneously, promoted Pt/ZrO_2 catalyze for soot oxidation, Ru/ZrO_2 for NO_x reduction and inhibited the catalytic activities of other noble metals.

Keywords: oxygen-rich condition; noble metal catalysts; simultaneous removal; soot; NO

由于柴油机是在富氧条件下燃烧, 其排放尾气富含氧气导致传统的三效催化剂并不适用, 使得碳颗粒和氮氧化物 (NO_x) 的排放一直是柴油车尾气治理的

重点和难点. 自 Yoshida 等^[1] 提出“soot- O_2 - NO ”3 组分之间的反应以来, 用柴油机过滤器上收集的碳颗粒还原氮氧化物 (NO_x) 引起普遍关注^[2-4]. 文献[5-6]研究了钙钛矿型 (ABO_3) 和尖晶石型 (AB_2O_4) 复合氧化物在富氧条件下同时去除碳颗粒和 NO_x 的可能性, 发现该体系对催化同时去除碳颗粒和 NO_x 具有较高的活性. 朱荣淑等^[3] 制备了系列单一金属氧化物催化剂, 研究其同时催化去除碳颗粒和 NO_x 的活性, 考察碳颗粒与催化剂之间的接触方式对催化活性的影响, 并分析了碳颗粒和 NO_x 催化同时去除的路径. 结果表明, Cr、Mn、Co 和 Ni 金属氧化物催化

收稿日期: 2014-04-03.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (20907012); 深圳市战略性新兴产业发展专项资金 (JCYJ20130329162012793); 深圳市科技研发资金 (CXZZ20130516145955144).

作者简介: 朱荣淑 (1977—), 女, 副教授, 硕士生导师;
欧阳峰 (1957—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 朱荣淑, rszhu@hitsz.edu.cn;
欧阳峰, ouyangfh@hit.edu.cn.

剂对同时去除碳颗粒和 NO_x 具有较高的催化活性. 但由于过渡金属催化剂普遍存在抗水抗硫性能差的缺点, 在真实柴油车尾气环境下催化活性大幅下降^[7-8].

贵金属催化剂因具有良好的抗硫抗水性能而得到广泛关注^[4, 9-10]. Matsuoka 等^[11]研究了在富氧条件下碳颗粒催化还原 NO_x , 并发现 Pt 催化剂比 K、Ca 和 Cu 催化剂有更好的催化活性. 即使在氧含量为 8% 时, Pt 催化剂也能保持很好的催化活性, 在反应温度为 500 °C 时 NO 被完全还原为 N_2 . 朱荣淑等^[4]对 $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在富氧条件下同时催化去除 NO_x 和碳颗粒进行了研究, 发现 $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 有更高的催化活性. 然而, 贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO 的系统研究尚未见报道. 本实验制备了一系列单贵金属催化剂 (Ru/ZrO_2 、 Ag/ZrO_2 、 Rh/ZrO_2 、 Pd/ZrO_2 、 Pt/ZrO_2 、 Ir/ZrO_2 、 Au/ZrO_2), 研究了富氧条件下其催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的活性, 并考察了 SO_2 和 H_2O 对其催化活性的影响.

1 实验

1.1 原料和试剂

贵金属前驱物包括 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (昆明铂锐金属材料有限公司, 纯度 $\geq 99.9\%$)、 AgNO_3 (上海博达化工有限公司, 纯度 $> 99.8\%$)、 $\text{Pd}(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (上海拓思化学有限公司, 纯度 $\geq 99.9\%$). 载体采用纳米 ZrO_2 (南京埃普瑞纳米材料有限公司, 纯度 $\geq 99.9\%$, 粒径 40 nm, 比表面 $40 \text{ m}^2/\text{g}$). 采用 Printex-U 型碳颗粒 (Degussa, 德国) 模拟柴油车尾气中的碳颗粒.

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备催化剂, 贵金属负载总量为 1% (质量分数). 经计算量取一定浓度的贵金属前驱物溶液浸渍在 ZrO_2 载体上, 室温下静置 24 h 后在 110 °C 干燥 10 h, 最后在 850 °C 1.5% H_2/N_2 的气氛中煅烧 3 h, 得到实验所需贵金属催化剂.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性通过程序升温反应 (temperature program reaction, TPR) 技术进行评价. 评价实验在连续流动固定床反应装置上进行, 反应器为内径 6 mm 的石英管. 实验所需温度由单管电阻炉提供, 其温度由可编程温控仪 (北京朝阳自动化仪表厂, CKW-2200) 控制, 程序升温速率为 4 °C/min. 反应过程中产生的 CO 和 CO_2 经 Ni 触媒转化炉转化后由带有 FID 检测器的气相色谱仪 (岛津仪器 (苏州) 有限公

司, GC-2014C) 检测; NO 、 NO_2 、 NO_x (包括 NO 和 NO_2) 由 NO_x 分析仪 (澳大利亚 ECOTECH 公司, EC9841) 检测. 气体检测均为在线检测.

为增强实验的可重复性, 催化剂与碳颗粒采用“紧密接触”方式, 即将碳颗粒与催化剂按 1 : 10 的质量比混合后置于玛瑙研钵中研磨 1 h, 然后在 20 MPa 压力下压片, 经破碎后筛分出粒径为 0.125 ~ 0.425 mm 的样品颗粒备用. 每次实验取总质量为 0.055 g 的样品置于反应器中. 反应混合气的体积分数组成为 NO (0.042%)、 O_2 (4%)、Ar (平衡气), 气体总流量为 100 mL/min. 为了考察 SO_2 和 H_2O 的影响, 添加的 SO_2 和 H_2O 的体积分数分别为 0.003% 和 4%.

催化剂对碳颗粒和 NO_x 去除的催化活性, 主要可由两个参数评价, 即碳颗粒氧化的峰值温度 (t_{peak}) 和 NO_x 的最大转化率 (η). η 由下式计算

$$\eta = \frac{420 - \varphi(\text{NO}_x)}{420} \times 100\% \quad (1)$$

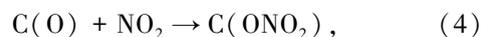
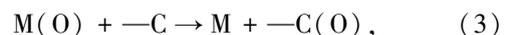
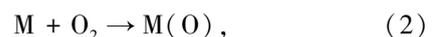
其中 420 代表初始通入 NO_x 体积分数为 420 mL/m³, $\varphi(\text{NO}_x)$ 为检测到的 NO_x 体积分数. t_{peak} 越低, η 越大, 催化剂活性越高.

2 结果与讨论

2.1 富氧条件下贵金属的催化活性

图 1 为富氧条件下单贵金属催化去除碳颗粒和 NO_x 过程中 CO_x 和 NO_x 的 TPR 曲线, 其 t_{peak} 和 η 见表 1. 从图 1 可以看出, 碳颗粒和 NO_x 的去除发生在同一温度区间内. 这一现象表明碳颗粒和 NO_x 发生了同时去除. 从表 1 可以看出, ZrO_2 的 t_{peak} 为 543.9 °C, η 为 8.6%. 对于碳颗粒的去除, 贵金属催化剂的 t_{peak} 均比 ZrO_2 的低, 其活性顺序为 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 > \text{Ag}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{Pd}/\text{ZrO}_2 > \text{Pt}/\text{ZrO}_2 > \text{Ir}/\text{ZrO}_2 > \text{Au}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$. 对于 NO_x 的去除, 除 Au/ZrO_2 的 η 值低于 ZrO_2 外, 其他贵金属催化剂的 η 值均比 ZrO_2 的高, 其活性顺序为 $\text{Ag}/\text{ZrO}_2 > \text{Pd}/\text{ZrO}_2 > \text{Ru}/\text{ZrO}_2 > \text{Ir}/\text{ZrO}_2 > \text{Pt}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Au}/\text{ZrO}_2$. 由此可见, 贵金属的负载普遍提高了催化剂的活性.

Jeguirim 等^[12-13]深入研究了贵金属催化氧化碳颗粒的机理, 发现 Ru 和 Pt 等贵金属在富氧条件下可与氧气作用形成 $\text{M}(\text{O})$, $\text{M}(\text{O})$ 与碳颗粒反应生成 $\text{C}(\text{O})$, 使 C 活化, 从而促进了碳颗粒和 NO_2 的反应, 降低了碳颗粒的氧化温度, 其反应式如下:



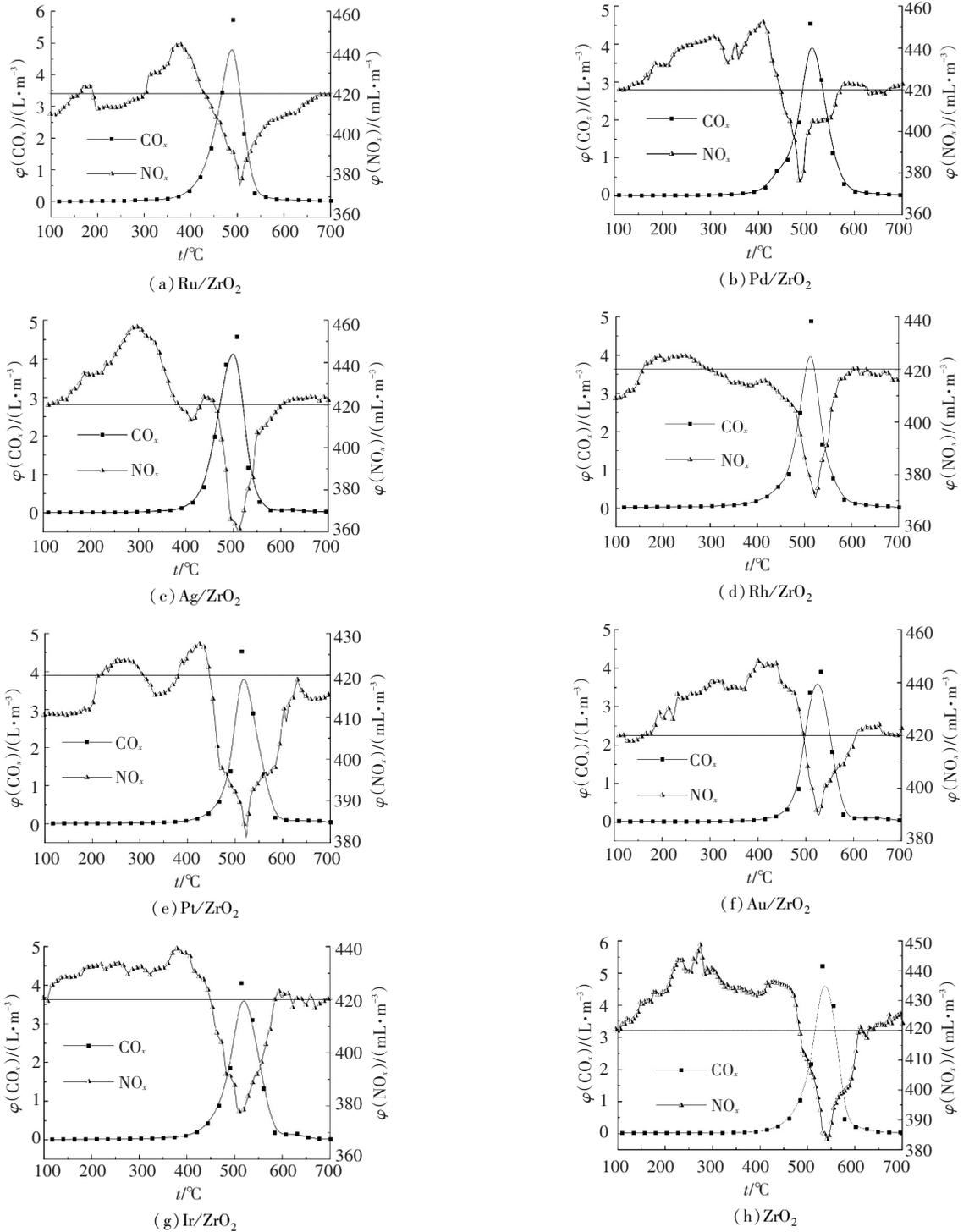


图 1 富氧条件下贵金属催化去除碳颗粒和 NO_x 的 TPR 曲线

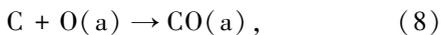
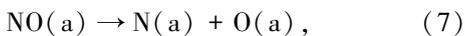
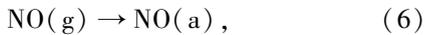
表 1 富氧条件下贵金属催化去除碳颗粒和 NO_x 的 t_{peak} 和 η 值

催化剂	t _{peak} /°C	η/%
Ru/ZrO ₂	487.5	11.0
Pd/ZrO ₂	508.4	13.1
Ag/ZrO ₂	499.5	14.3
Rh/ZrO ₂	506.7	9.6
Pt/ZrO ₂	517.9	9.9
Au/ZrO ₂	524.1	8.2
Ir/ZrO ₂	518.1	10.2
ZrO ₂	543.9	8.6

对于贵金属的催化氧化活性顺序, Chen 等^[14]研究了 Ru、Rh、Pd 和 Pt 催化氧化 CO 的催化活性, 发现不同贵金属吸附氧的能力有所差异进而影响其催化氧化 CO 的能力, 不同贵金属吸附 O 原子的强弱顺序为 Ru>Rh>Pd>Pt. 吸附 O 原子越强, 有利于催化剂表面形成以活性氧为主的位点, 从而使其氧化活性也越强. 显然, 本研究中观察到的贵金属 Ru、Rh、Pd 和 Pt 的氧化活性顺序与 Chen 等^[14]报道的一致, 这表明贵金属催化氧化碳颗粒的活性主要与

氧在贵金属表面的吸附性有关.对于 Ir、Au、Zhang 等^[9-10]的研究表明其具有很强的表面氧吸附,表面可形成类氧化物层.由于氧吸附过强,其可能利于氧化物形成(如方程(2)所示)而不利于 O 的传递(如方程(3)所示)^[15],从而导致 Ir、Au 表现了低的催化氧化碳颗粒的活性.对于 Ag、Li 等^[16]的研究也表明其具有很强的表面氧吸附,但并不稳定,导致其表现了高的催化氧化碳颗粒的活性.

对于 NO_x 减少表现为与碳颗粒同时去除(如图 1 所示),这主要归因于 NO 与碳氧化中间产物 C(O) 之间的反应^[4],即 $\text{NO} + \text{C}(\text{O}) \rightarrow \text{N}_2(\text{N}_2\text{O}) + \text{CO}_2$. Wang 等^[17]研究了富氧条件下贵金属催化 CO 还原 NO,发现其催化活性顺序为 Ir > Pd > Pt > Rh. 显然,除 Pd 外,这一活性顺序与本研究观察到的贵金属催化还原 NO_x 的活性顺序一致.对于 Pd 催化 NO 还原的高活性,Ohitsuka 等^[18]也观察到类似现象,并且观察到 Pd 催化 $\text{NO} + \text{O}_2$ 生成 NO₂ 的活性较低,但催化 $\text{NO}_x + \text{O}_2$ (NO_x 为 NO 或 NO₂) 与甲烷反应的活性很高,这可能与 NO 在 Pd 表面具有较好的分解活性相关^[19-20],其可能的 NO_x 去除路径如下:



即吸附在 Pd 表面的 NO 分解形成吸附态的 N 和 O,吸附态的 O 经 Pd 传递到 C 表面反应生成 C(O),促进了碳颗粒的氧化.吸附 O 被消耗,使吸附态的 N 更容易形成 N₂ 而从催化剂表面释放出来,导致 NO_x 浓度出现一个较大的降低峰,从而使 Pd 具有较高的 η 值.但值得注意的是,这一机理与早期分析 Ir/Al₂O₃ 在富氧条件下催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的反应路径^[4]略有不同,其中的机理差异还有待进一步研究.对于 Ag 和 Ru,有关其催化 NO 直接分解的报道很少.但 Ru 具有较强的传输氧能力^[21],利于碳氧化中间产物 C(O) 形成,从而利于促进 NO 与碳氧化中间产物 C(O) 之间的反应.从碳颗粒的氧化活性(如表 1 所示)可以看出,Ag 可能与 Ru 有类似之处,具有较强的传输氧能力,较利于碳氧化中间产物 C(O) 形成,而其催化氧化性略低于 Ru,从而更利于 C(O) 还原 NO.对于 Au 对 NO_x 减少低于载体,从其催化氧化碳颗粒的活性可知,主要是其催化氧化活性高于载体,从而更利于将 C(O) 直接氧化而不利于 C(O) 还原 NO.

2.2 SO₂ 和 H₂O 对催化活性的影响

图 2 为添加 SO₂ 和 H₂O 条件下单贵金属催化

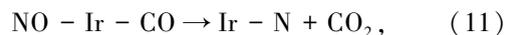
去除碳颗粒和 NO_x 过程中 CO_x 和 NO_x 的 TPR 曲线,其 t_{peak} 和 η 列于表 2.图 3 比较了在富氧和富含硫含水条件下贵金属催化去除碳颗粒和 NO_x 的 t_{peak} 和 η. 可以看出,SO₂ 和 H₂O 的添加对 Ir 催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的活性有促进作用,对 Ru 催化去除 NO_x 的活性有促进作用,对 Pt 催化去除碳颗粒的活性有促进作用,但对其他贵金属普遍存在抑制作用,而对 Pd 和 Au 的抑制尤其明显.

表 2 含硫含水条件下贵金属催化去除碳颗粒和 NO_x 的 t_{peak} 和 η 值

催化剂	t _{peak} /°C	η/%
Ru/ZrO ₂	509.2	26.2
Pd/ZrO ₂	554.5	5.7
Ag/ZrO ₂	514.3	11.6
Rh/ZrO ₂	519.2	8.9
Pt/ZrO ₂	497.3	5.5
Au/ZrO ₂	564.2	7.8
Ir/ZrO ₂	493.6	12.7
ZrO ₂	619.9	5.9

Oi-Uchisawa 等^[22]研究了 SO₂ 和 H₂O 对 Pt/SiO₂ 催化氧化碳颗粒的影响,发现 SO₂ 和 H₂O 的存在降低了碳颗粒的氧化温度,认为在程序升温过程中生成的 SO₃ 和硝酸促进了碳颗粒氧化. Liu 等^[23]研究了 H₂SO₄ 对 Pt/Al₂O₃ 催化氧化碳颗粒和催化还原 NO_x 的影响,发现 H₂SO₄ 能促进碳颗粒的氧化,但对 NO_x 的还原具有抑制作用,认为硫酸盐有利于 NO_x 在碳颗粒表面的吸附,促进了碳颗粒和 NO₂ 的反应,但其不利于 NO_x 在催化剂表面的吸附,使催化剂催化分解 NO_x 的量降低.这与本研究中观察到的 Pt 催化现象一致.

Fujitani 等^[24]研究了富氧条件下 SO₂ 在 Ir(111) 表面的反应,当温度在 200 K 时 SO₂ 分子吸附在 Ir 表面,温度升高到 300 K 时, Ir 表面的 SO₂ 会发生反应生成 S 和 SO₃,而当温度升高到 500 K 以上时, Ir 表面只有 S, S 能与 Ir 表面的 O 反应,提高 Ir 的抗氧化性能,因此, Ir 在含硫条件下仍然能保持较高的催化活性. Haneda 等^[25]研究了 SO₂ 对 Ir、Pt、Rh、Pd 催化还原 NO 活性的影响,发现 SO₂ 能提高 Ir 催化还原 NO 的活性,主要因为 SO₂ 能使 Ir 具有稳定活性中心,且有利于 NO-Ir-CO 的生成,从而提高了 NO 的去除率,其反应如下



Haneda 等^[26]也发现 H₂O 存在时能提高 Ir 的催化活性,认为 H₂O 存在有利于 IrO₂ 被还原生成 Ir,使催化剂保持催化活性.因此,SO₂ 和 H₂O 的存在起到防止 Ir 被氧化的作用,从而使催化剂保持较高的催化活性.

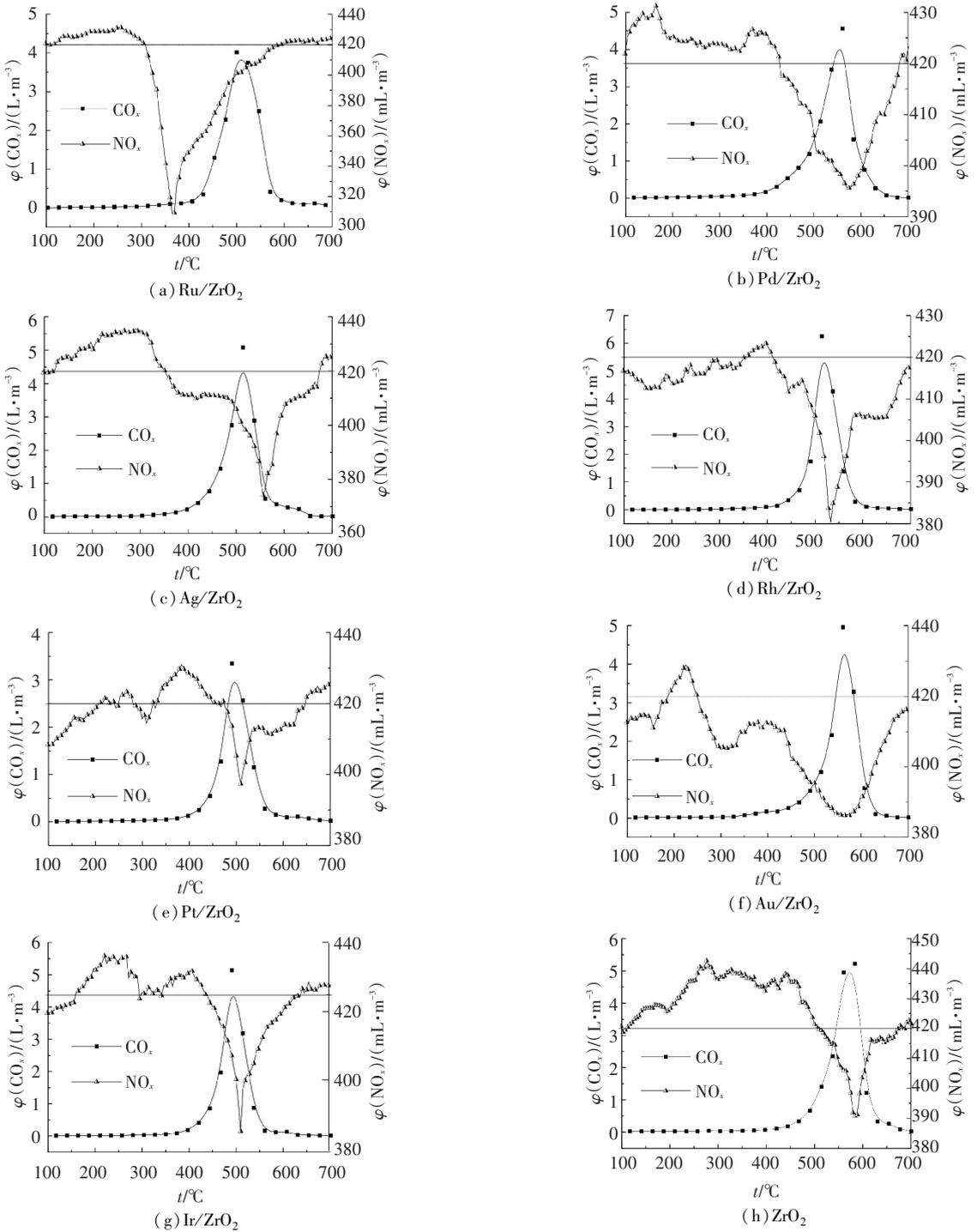


图 2 含硫含水条件下贵金属催化去除碳颗粒和 NO_x 的 TPR 曲线

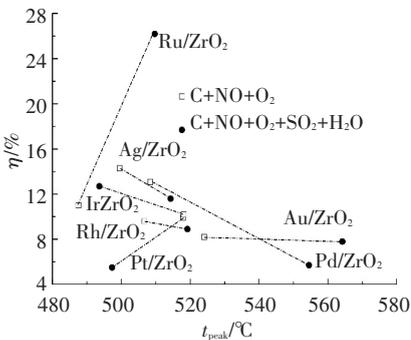


图 3 贵金属催化剂在富氧和含硫含水条件下同时去除碳颗粒和 NO_x 时 t_{peak} 和 η 的相关性

Kolli 等^[27]研究了 SO₂ 对 Pd/ZrO₂ 催化氧化 CO 的影响,发现在反应过程中 SO₂ 以硫酸盐的形式吸附在 Pd 表面,覆盖了催化剂上的活性位点,导致催化剂活性降低.李兰廷等^[28]研究了富氧条件下 SO₂ 对 Au 催化氧化 CO 的影响,发现在反应过程中 SO₂ 被氧化并以硫酸盐的形式吸附在催化剂的活性位点上,使催化剂出现 SO₂ 中毒现象.Pekridis 等^[29]研究了 SO₂ 对 Rh 催化还原 NO 的影响,发现在反应过程中 SO₂ 吸附在催化剂表面而阻碍了 NO 的吸附,使 NO 的去除率降低.Fujitani 等^[24]对照了 SO₂ 在 Ir

(111) 和 Rh(111) 表面的吸附和反应, 结果表明, 当温度升高到 500 K 以上时, Ir 表面 S 能与其表面的 O 反应, 而 Rh 表面 S 不能与其表面的 O 反应. 石晓燕等^[30]研究表明, H₂O 对 Ag/Al₂O₃ 催化还原 NO_x 表现出抑制作用. 尽管 Ouyang 等^[31]报道了 SO₂ 可促进 4% Ag/Al₂O₃ 催化 NO_x 还原, 但在 Ag 载量为 1.2% 低载量时, SO₂ 因吸附于催化剂表面而使催化剂失活^[32]. 由此可见, Pd/ZrO₂、Au/ZrO₂、Rh/ZrO₂、Ag/ZrO₂ 在含硫含水条件下贵金属催化剂活性有所降低, 主要是因为 SO₂ 吸附在催化剂表面导致催化剂中毒.

Tschamber 等^[21]研究发现, 富氧条件下 Ru 催化 NO₂ 氧化碳颗粒的活性强于 Pt, 这主要是由于 Ru 易将 NO₂ 分解, 而分解后产生的活性氧易与碳颗粒反应形成 C(O) 物种, 促进碳颗粒的氧化. 这与本研究中观察到的催化现象一致. 但 SO₂ 和 H₂O 的存在对 Ru 催化去除 NO_x 的促进作用与文献报道并不一致. Marnellos 等^[33]研究了 SO₂ 和 H₂O 对 Ru/Al₂O₃ 催化分解 N₂O 的影响, 发现在无硫条件下 N₂O 的转化率为 80%, 但当反应气体中含有 5% 的水或少量的 SO₂ 时, N₂O 的转化率不足原来的一半. 对于 SO₂ 和 H₂O 的存在对 Ru 催化去除 NO_x 的促进作用, 对照图 1(a) 和图 2(a) 可以看出, SO₂ 和 H₂O 的存在使 Ru 在 370 °C 催化去除 NO_x, 且碳颗粒的去除过程与 NO_x 的去除过程也不一样, 这可能与 Ru 在富氧含硫含水条件下的催化特性有关. 有关 Ru 在富氧含硫含水条件下的催化特性还有待进一步研究.

3 结 论

1) 在富氧条件下, 碳颗粒和 NO_x 可同时去除, 贵金属的负载普遍提高了催化剂的催化活性, 其中 Ru/ZrO₂、Ag/ZrO₂ 和 Pd/ZrO₂ 具有较高的催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的活性.

2) SO₂ 和 H₂O 对 Ir/ZrO₂ 催化同时去除碳颗粒和 NO_x 有促进作用, 对 Pt 催化去除碳颗粒有促进作用, 对 Ru 催化去除 NO_x 有促进作用, 对其他贵金属有抑制作用.

参考文献

- [1] YOSHIDA K, MAKINO S, SUMIY A, et al. Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions from diesel engine exhaust[R]. SAE Paper No.892046. 1989.
- [2] TERAOKA Y, NAKANO K, SHANGGUAN Wenfeng, et al. Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides[J]. Catalysis Today, 1996, 27(1/2): 107-113.
- [3] 朱荣淑, 郭明新, 欧阳峰. 单一金属氧化物同时催化去除碳颗粒和 NO_x [J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 131-136.
- [4] ZHU Rongshu, GUO Mingxin, CI Xibo, et al. An exploratory study on simultaneous removal of soot and NO_x over Ir/gamma-Al₂O₃ catalyst in the presence of O₂ [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1184-1188.
- [5] SHANGGUAN Wenfeng, TERAOKA Y, KAGAWA S. Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16(2): 149-154.
- [6] WANG Zhongpeng, LI Qian, WANG Ligu, et al. Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides [J]. Applied Clay Science, 2012, 55(1): 125-130.
- [7] 刘光辉, 黄震, 上官文峰, 等. 尖晶石型 MnCo₂O₄ 催化剂的制备及 SCR 性能研究 [J]. 科学通报, 2002, 47: 1620-1623.
- [8] BUENO-LOPEZ A, GARCIA-GARCIA A. Influence of SO₂ in the reduction of NO_x by potassium-containing coal pellets [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(1): 94-100.
- [9] ZHANG Hong, ALOYSIUS S, BERNARD D, et al. Stability, structure, and electronic properties of chemisorbed oxygen and thin surface oxides on Ir(111) [J]. Physical Review B, 2008, 78: 045436.
- [10] SHI Hongqing, CATHERINE S. First-principles investigations of the structure and stability of oxygen adsorption and surface oxide formation at Au(111) [J]. Physical Review B, 2007, 76: 075327.
- [11] MATSUOKA K, ORIKASA H, ITOHY, et al. Reaction of NO with soot over Pt-loaded catalyst in the presence of oxygen [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 26(1): 89-99.
- [12] JEGUIRIM M, TSCHAMBER V, BRILHAC J F, et al. Interaction mechanism of NO₂ with carbon black: effect of surface oxygen complexes [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72(1): 171-181.
- [13] JEGUIRIM M, TSCHAMBER V, VILLANI K, et al. Mechanistic study of carbon oxidation with NO₂ and O₂ in the presence of a Ru/Na-Y catalyst [J]. Chemical Engineering Technology, 2009, 32(5): 830-834.
- [14] CHEN M S, CAI Y, YAN Z, et al. Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt [J]. Surface Science, 2007, 601(23): 5326-5331.
- [15] 江凌, 王贵昌, 关乃佳, 等. CO 在某些过渡金属表面吸附活化的 DFT 研究 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(5): 393-397.
- [16] LI Weixue, CATHERINE S, MATTHIAS S. Oxygen adsorption on Ag(111): a density-functional theory

- investigation [J]. *Physical Review B*, 2002, 65: 075407.
- [17] WANG Aiqin, MA Lei, YU Cong, et al. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(4): 319-329.
- [18] HIROFUMI O. The selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on noble metal-loaded sulfated zirconia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33(4): 325-333.
- [19] NAKAMURA I, FUJITANI T, HAMADA H. Adsorption and decomposition of NO on Pd surfaces [J]. *Surface Science*, 2002, 514(1): 409-413.
- [20] GARIN F. Mechanism of NO_x decomposition [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222(1): 183-219.
- [21] TSCHAMBER V, JEGUIRIM M, VILLANI K, et al. Comparison of the activity of Ru and Pt catalysts for the oxidation of carbon by NO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(3/4): 299-303.
- [22] OI-UCHISAWA J, OBUCHI A, OGATA A, et al. Effect of feed gas composition on the rate of carbon oxidation with Pt/SiO₂ and the oxidation mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 21(1): 9-17.
- [23] LIU Shuang, WU Xiaodong, WENG Duan, et al. Sulfation of Pt/Al₂O₃ catalyst for soot oxidation: high utilization of NO₂ and oxidation of surface oxygenated complexes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 138-139: 199-211.
- [24] FUJITANI T, NAKAMURA I, KOBAYASHI Y, et al. Adsorption and reactivity of SO₂ on Ir(111) and Rh(111) [J]. *Surface Science*, 2007, 601(6): 1615-1622.
- [25] MASAOKI H, PUSPARATU, YOSHIKI K, et al. Promotional effect of SO₂ on the activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 197-205.
- [26] HANEDA M, HAMADA H. Promotional role of H₂O in the selective catalytic reduction of NO with CO over Ir/WO₃/SiO₂ catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 273(1): 39-49.
- [27] KOLLI T, HUUHTANEN M, HALLIKAINEN A, et al. The effect of sulfur on the activity of Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂ and Pd/ZrO₂ diesel exhaust gas catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 127(1/2): 49-54.
- [28] 李兰廷, 高小华, 张军, 等. 纳米 Au/TiO₂ 催化剂的制备及其抗湿/抗硫性能研究 [J]. *催化学报*, 2007, 27(2): 162-165.
- [29] PEKRIDIS G, KAKLIDIS N, KOMVOKIS V, et al. Surface and catalytic elucidation of Rh/gamma-Al₂O₃ catalysts during NO reduction by C₃H₈ in the presence of excess O₂, H₂O, and SO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 114(11): 3969-3980.
- [30] 石晓燕, 张长斌, 贺泓. 富氧条件下 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 组合催化剂催化 C₃H₆ 选择性还原 NO_x 的性能 [J]. *催化学报*, 2005, 1: 69-73.
- [31] OUYANG Feng, ZHU Rongshu, KAZUHITO S, et al. Promotion of surface SO_x on the selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon over Ag/Al₂O₃ [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 6390-6393.
- [32] MEUNIER F C, ZUZANIUK V, BREENJ P, et al. Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt-and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study [J]. *Catalysis Today*, 2000, 59(3/4): 287-304.
- [33] MARNELLOS G E, EFTHIMIADIS E A, VASALOS I A. Effect of SO₂ and H₂O on the N₂O decomposition in the presence of O₂ over Ru/Al₂O₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 46(3): 523-540.

(编辑 刘 彤)

封面图片说明

封面图片出自论文“纳米 TiO₂ 颗粒与腐殖酸和 SDBS 的相互作用机制”。基于纳米 TiO₂ 颗粒与腐殖酸和 SDBS 相互作用及环境水化学条件对其相互作用的影响研究,探讨了纳米 TiO₂ 颗粒同腐殖酸和 SDBS 的相互作用机制。图片显示了纳米 TiO₂ 颗粒与腐殖酸和 SDBS 相互作用过程的 3 步骤,即聚集、接近和强相互作用。且表明了纳米 TiO₂ 颗粒与腐殖酸和 SDBS 强相互作用的不同之处:颗粒表面带负电荷时,腐殖酸因配位体交换作用在颗粒表面发生吸附,而 SDBS 的疏水尾端因疏水作用和氢键促使其在纳米 TiO₂ 颗粒表面产生吸附。该图片从机理角度阐明了纳米材料同环境有机物在水环境中的相互作用,为控制纳米污染物在水环境中的污染效应提供了理论基础。

(图文提供:鲁晶,刘冬梅,刘世光,刘海星,杨晓南,赵英,崔福义.哈尔滨工业大学市政环境工程学院)