



Research  
Engines and Fuels—Article

## H<sub>2</sub> 对 Pt-Ba-Ce / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 NO<sub>x</sub> 存储和还原机理的影响研究

王攀\*, 裔静, 孙川, 罗鹏, 雷利利

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 April 2018  
Revised 20 August 2018  
Accepted 15 February 2019  
Available online 19 April 2019

#### 关键词

Pt-Ba-Ce /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂  
物理化学性质  
NO<sub>x</sub> 存储和还原  
NO<sub>x</sub> 排放  
H<sub>2</sub> 还原剂

### 摘要

本研究采用浸渍法制备了 Pt-Ba-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 利用实验评价了 H<sub>2</sub> 对 NSR (NO<sub>x</sub> storage and reduction) 催化剂存储和还原机理的影响, 并采用综合表征技术研究了 Pt-Ba-Ce / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的理化性能。结果表明, 透射电子显微镜 (TEM) 显示 X 射线衍射 (XRD) 光谱中观察到的 PtO<sub>x</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 BaCO<sub>3</sub> 峰很好地分散在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, X 射线光电子能谱 (XPS) 检测到 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 之间的差异, Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 促进了活性氧在催化剂上的迁移。在 NO<sub>x</sub> 完全存储 - 还原实验中, NO<sub>2</sub> 产量的增加使 NO<sub>x</sub> 的存储能力在 250~350 °C 的温度范围内大大提高, 在 350 °C 达到最大值 315.3  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 NO<sub>x</sub> 吸附和脱附循环实验中, 随着 H<sub>2</sub> 暴露时间 (30 s、45 s 和 60 s) 延长, NO<sub>x</sub> 的存储效率和转化率增加。当稀燃和富燃持续时间分别为 240 s 和 60 s 时, 催化剂的 NO<sub>x</sub> 最大转化率达到 83.5%。适当增加 H<sub>2</sub> 量加速了硝酸盐或亚硝酸盐的分解, 有利于 NO<sub>x</sub> 存储 - 还原, 并促进了下一循环 NSR 吸附位点的再生。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

与传统的化学当量比发动机相比, 稀燃发动机可以提供更高的燃料效率并产生更低的二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 排放。然而, 由于废气中氧气 (O<sub>2</sub>) 含量较高, 稀燃发动机排放的氮氧化物 [NO<sub>x</sub>, 指一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)] 无法通过传统的三效催化剂 (TWC) 脱除。目前, 降低 NO<sub>x</sub> 排放主要有选择性催化还原和 NO<sub>x</sub> 存储-还原 (NSR) 技术, 这些技术最初由丰田公司研究人员在 20 世纪 90 年代提出以满足排放标准要求 [1,2]。NSR 催化剂主要由用于 NO<sub>x</sub> 存储的碱金属或碱土金属 (如 BaO 和 CeO<sub>2</sub>) 以及良好分散在载体上的贵金属如铑 (Rh) 和铂 (Pt) 组成。研究发现, 氧化铈 (CeO<sub>2</sub>) 可以有效

地促进 NSR 催化剂的稳定性和耐久性。在 NSR 作用过程中, 废气中的 NO 被贵金属氧化成 NO<sub>2</sub>, 在稀燃期内以亚硝酸盐或硝酸盐的形式存储; 在富燃期中, 还原剂如氢气 (H<sub>2</sub>)、一氧化碳 (CO) 或丙烯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 等被引入废气中, 引起亚硝酸盐或硝酸盐分解为 NO<sub>2</sub>, 随后与还原剂反应转化成氮气 (N<sub>2</sub>) [3]。

为了获得较高 NO<sub>x</sub> 转化率, 国内外学者对催化剂配方和制备工艺的优化进行了大量研究 [4-11]。传统的 NSR 催化剂通常选用 Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。然而, 研究发现, CeO<sub>2</sub> 作为 NO<sub>x</sub> 存储组分, 有利于提高 NO<sub>x</sub> 存储效率 (NO<sub>x</sub> storage efficiency, NSE), 促进水蒸气重整反应和水煤气反应, 并有利于保持催化剂中贵金属的高分散度 [12]。CeO<sub>2</sub> 用作载体的催化剂已经得到广泛研究, 其较高的 NO<sub>x</sub> 存储

\* Corresponding author.

E-mail address: [wangpan@ujs.edu.cn](mailto:wangpan@ujs.edu.cn) (P. Wang).

能力与硝酸盐和亚硝酸盐物质有关[13–15]。Le Phuc等[16]制备了一系列具有不同铈/钡 (Ce/Ba) 摩尔比的Pt/Ba/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂, 发现Ce的存在在一定程度上可以促进NO<sub>x</sub>转化率增加。最近, NSR条件的影响得到了广泛研究, 包括还原剂类型、还原剂量和不同的稀燃和富燃持续时间[17,18]。在还原剂类型方面, Masdrag等[19]研究了H<sub>2</sub>、CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>和H<sub>2</sub>+CO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>对Pt/10%-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂NO<sub>x</sub>转化率的影响。结果表明, H<sub>2</sub>在200~400 °C温度范围内是一种优良的还原剂, 在400 °C时获得最大转化率为78%——这一发现与Abdulhamid等[20]研究的结果相似。AL-Harbi和Epling[18]在NSR催化剂模型上检测了200~500 °C的温度窗口中不同再生方案作用下稀燃和富燃持续时间对NSR的影响。结果表明, 在200 °C、300 °C和400 °C条件下, 再生时间增加后催化剂性能有明显改善。此外, Ansari等[21–24]通过溶胶-凝胶法合成CoTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米催化剂, 当钴/钛 (Co/Ti) 的摩尔比为1:1时, 在X射线衍射 (XRD) 图谱和能量色散谱 (EDS) 中发现均匀分布的球形纳米粒子。Mahdiani等[23,24]采用溶胶-凝胶法制备了PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>纳米催化剂, 发现纳米结构的赝氨酸为5123 Oe。

本研究目的是优化NSR催化剂性能, 进而在模拟气实验中上获得更高的NO<sub>x</sub>转化率。本文通过在Pt-Ba-Ce /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (在此表示为PBCA) 催化剂上分别进行NO<sub>x</sub>完全存储-还原实验及NO<sub>x</sub>吸附和脱附循环实验, 研究温度和H<sub>2</sub>通入时间对NO<sub>x</sub>演化机制的作用。通过浸渍法制备催化剂, 根据XRD、透射电子显微镜 (TEM) 和X射线光电子能谱 (XPS) 来表征催化剂的Pt分散、形态和尺寸以及表面化学组分价态。

## 2. 实验方案

### 2.1. 催化剂制备

通过浸渍法制备一系列PBCA催化剂。首先, 将 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Umicore) 浸渍在Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶液 (AR, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China) 中使Ce负载量为15% (质量分数)。随后使用相同的方法将Ba(O<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (AR, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China) 作为前体掺入样品中, 使Ba负载量为10% (质量分数)。将样品在120 °C下干燥24 h, 并于550 °C条件下在空气中煅烧5 h。将H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (AR, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China) 溶解在去离子水中, 并进行超声波振荡30 min以获得均匀的分散溶液。然

后, 将其加入上述样品中分别获得0.285%、0.577%和0.855%的Pt负载量。每次浸渍后, 将样品干燥并在上述相同条件下煅烧。最后, 研磨筛选40~60目的催化剂用于表征和模拟气实验。

### 2.2. 催化剂表征

在Bruker D8 Advance X射线衍射仪上对催化剂样品进行XRD测试。辐射源采用镍 (Ni)-过滤铜 (Cu) K $\alpha$  ( $\lambda=0.154068$  nm); 测试时扫描角速度为7°·min<sup>-1</sup>, 扫描角度范围: 20°~80°扫描; 管电压为40 kV, 管电流为200 mA。利用MDI Jade 5.0 软件 (Jade Software Co., Ltd., New Zealand) 对测得的XRD谱图进行分析处理, 将获得的谱图与标准卡片 (JCPDS) 进行对比分析, 确定催化剂的物相信息。利用FEI Tecnai 12电子显微镜 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) 对所制备催化剂进行TEM测试, 加速电压为120 kV。在对催化剂样品进行TEM表征测试前, 首先将催化剂样品进行充分研磨, 然后取少量催化剂样品溶于适量的无水乙醇中, 并超声震荡15 min, 将得到的悬浮溶液滴于200目的碳支撑膜铜网上, 充分干燥后进行TEM测试。XPS实验在美国Thermo Fisher Scientific公司生产的型号为ESCAL-AB™ 250Xi仪器上进行。该仪器采用单色铝 (Al) K $\alpha$ 源 ( $h\nu=1486.6$  eV) 双阳极靶作为X射线源, 分析室的真空度优于5×10<sup>-14</sup> MPa。所测样品中元素的结合能均以有机污染碳的结合能C 1s (284.6 eV) 作为标准来校正。

### 2.3. 催化剂性能评价

NSR实验的装置如图1所示。该装置由反应器、气路、气路控制部分和气体分析仪组成。利用内径为10 mm的固定床石英管反应器, 对0.3 mL (0.40 g) 催化剂进行性能评价。将催化剂置于管状升温炉内, 其温度通过嵌入式热电偶控制。将催化剂插入并夹在两个石英棉之间以防止样品移动。气路和气路控制部分包括气瓶、减压阀、阀门控制器和质量流量控制器。所有气体均由质量流量控制器引入, 总流速为280 mL·min<sup>-1</sup>, 空速为5.6×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>。通过NO<sub>x</sub>分析仪 (Thermo Scientific™ Model 42i-HL, Thermo Fisher Scientific Inc., USA) 检测出NO<sub>x</sub> (NO和NO<sub>2</sub>) 浓度。在NSR实验前, 催化剂样品温度在N<sub>2</sub>中升高 (20 °C·min<sup>-1</sup>) 至450 °C, 然后持续暴露于由1%H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>组成的还原气体混合物中30 min。然后, 在N<sub>2</sub>中将催化剂冷却至所需的反应温度, 反应温度在250~400 °C之间变化。当在350 °C下进行NO<sub>x</sub>吸附

和脱附循环实验时，选用固定的稀燃时间240 s和变化的富燃时间（30 s、45 s、60 s）。NO<sub>x</sub>完全存储-还原和NO<sub>x</sub>吸附脱附循环实验的气体组成及参数如表1所示。

通过下式评价稀燃和富燃期间催化剂样品的活性。NO<sub>x</sub>存储量（NSC）定义如下：

$$NSC = \frac{\int_0^{t_L} (f_{NO_{x,in}} - f_{NO_{x,out}}) dt}{m_{cat}} \quad (1)$$

式中， $f_{NO_{x,in}}$ 是入口处的NO摩尔流量（mol·min<sup>-1</sup>）； $f_{NO_{x,out}}$ 是出口处的NO<sub>x</sub>摩尔流量； $t_L$ 是稀燃阶段的持续时间； $m_{cat}$ 是催化剂的质量（g）。

平均NO<sub>x</sub>转化率根据下式计算：

$$NO_{x,conversion} = \frac{f_{NO_{x,in}} t_L - \int_0^t f_{NO_{x,out}} dt}{f_{NO_{x,in}} t_L} \quad (2)$$

式中， $t$ 是循环总时间。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 催化剂的表征

图2显示了PBCA催化剂的XRD图谱。结果分析表明，PBCA中的主相是 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（JCPDS No.48-0366），其表现出典型的立方萤石结构。在国际衍射数据中心（ICDD）数据库中观察到BaCO<sub>3</sub>（JCPDS No.05-0378）的存在，这是由于催化剂在500 °C煅烧时，Ba(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>分解产生BaCO<sub>3</sub>晶体[25]。BaCO<sub>3</sub>的峰值随着Pt含量的增加而降低，并且当Pt含量为0.855%（质量分数）时完全消失。在XRD图谱中未发现Pt和PtO<sub>x</sub>，这表明Pt以无定形或单相层存在，大量分散在存储组分 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面上，因此不能通过XRD直接观察到。当 $2\theta$ 等于28.04°、28.68°和66.80°时，衍射峰属于BaO，CeO<sub>2</sub>（JCPDS No.43-1002）峰出现在28.68°和47.02°时。

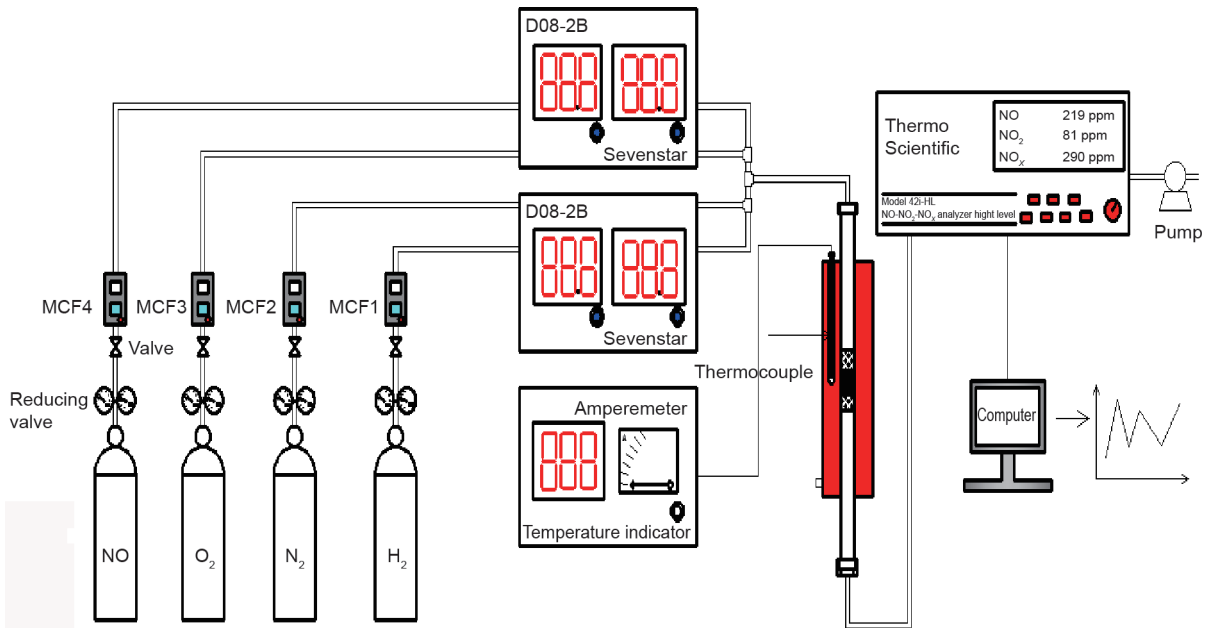


图1. NSR实验装置。MCF：质量流量计。

表1 实验气体组成和含量

Experiment type	Phase	Flow conditions					Reaction temperature (°C)	Time
		Space velocity (h <sup>-1</sup> )	NO content (ppm)	O <sub>2</sub> content	H <sub>2</sub> content	N <sub>2</sub> content		
Complete NSR	Lean	$5.6 \times 10^4$	500	10%	0	10%	250, 300, 350, and 400	Till the spilled NO <sub>x</sub> concentration is equal to the inlet NO concentration
	Rich	$5.6 \times 10^4$	0	0	1%	1%		Till outlet NO <sub>x</sub> concentration is equal to zero
Cycling NSR	Lean	$5.6 \times 10^4$	500	10%	0	10%	350	240 s
	Rich	$5.6 \times 10^4$	0	0	1%	1%		30, 45, and 60 s

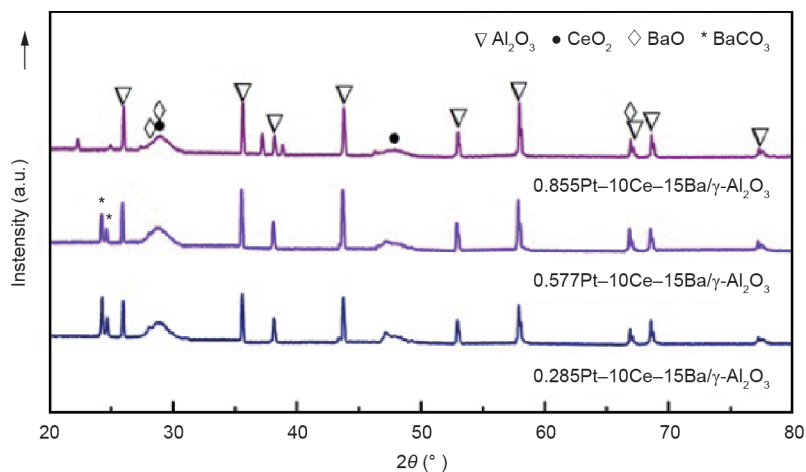


图2. PBCA样品的XRD图谱。2 $\theta$ : 散射角。

图3显示PBCA催化剂的TEM结果，用于检测0.577Pt-10Ce-15Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的形态和尺寸。TEM图像显示在催化剂上存在许多尺寸在1~5 nm范围内变化的纳米颗粒（如红色圆圈所示），主要为Pt或PtO<sub>x</sub>颗粒，且Pt分散性好，这主要由于Pt和CeO<sub>2</sub>之间存在强相互作用[26]。图中较大的黑色颗粒（由白色圆圈表示）为CeO<sub>2</sub>和BaCO<sub>3</sub>的聚集体。PtO<sub>x</sub>、CeO<sub>2</sub>和BaCO<sub>3</sub>沉积的浅灰色区域主要是 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

图4显示了PBCA催化剂的XPS结果，扫描分析在0和1200 eV之间的结合能范围内进行。图4 (a) 显示，在0.577Pt-10Ce-15Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂表面上存在Ce、Ba、O、C、Pt和Al，并且没有明显的杂质存在。Ce的化学状态XPS光谱如图4 (b) 所示。Ce 3d水平谱具有复杂的3d<sub>5/2</sub>和3d<sub>3/2</sub>的自旋轨道双峰，V和U分别对应于Ce 3d<sub>5/2</sub>和Ce 3d<sub>3/2</sub>。此外，V' (882.6 eV)、V'' (889.2 eV)、V''' (898.4 eV)、U (901.1 eV)、U'' (906.9 eV) 和U''' (916.9 eV) 峰归属于Ce<sup>4+</sup>，V' (885.6 eV)和U' (903.6 eV) 处的峰属于Ce<sup>3+</sup>。这些峰清楚地表明Ce主要以Ce<sup>4+</sup>形式存在，且含有少量的Ce<sup>3+</sup>。根据光谱区域，Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>为0.06。Ba 3d<sub>5/2</sub>的结合能为780.1 eV，这表明在催化剂上Ba主要以BaCO<sub>3</sub>形式存在，这与观察到280.9 eV附近的C 1s组分是一致的，表明是碳酸盐结构。图4 (c) 中描绘了具有两个峰的窄谱O 1s，位于529.1 eV的峰（以下表示为O<sub>a</sub>）对应于表面晶格氧物种（O<sup>2-</sup>）[27]，其中一小部分可归因于PtO<sub>x</sub>物种[28]。此外，531.2 eV的第二个峰（以下称为O <sub>$\beta$</sub> ）对应于化学吸附氧[29]。文献表明表面化学吸附氧是最活跃的氧，在NO-NO<sub>2</sub>氧化反应中起重要作用[30,31]。对于Pt，仅记录了Pt 4d<sub>5/2</sub>光谱，Pt 4f的峰值被Al 2p峰值（74.1 eV）覆盖[32,33]。从图4 (d)

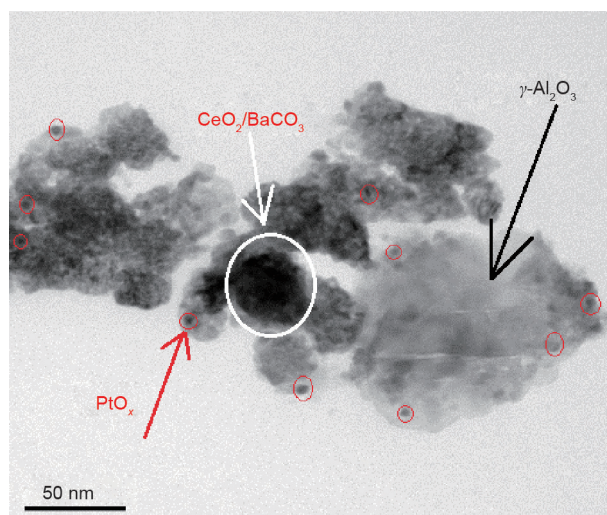


图3. 0.577Pt-10Ce-15Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的TEM图像。

可以看出，较低结合能（314.5 eV）的主峰与金属Pt（Pt<sup>0+</sup>）相关，而较高位（316.8 eV）的较小峰表示存在氧化Pt（PtO或PtO<sub>2</sub>）。

### 3.2. 完全存储 - 还原 NO<sub>x</sub> 实验

为了更好地研究NSR过程，进行了完全存储-还原NO<sub>x</sub>实验。稀燃阶段持续到溢出的NO<sub>x</sub>浓度等于入口NO浓度，然后切换为富燃阶段，并且当富燃阶段出口NO<sub>x</sub>浓度降低至零时才开始下一循环。该实验在250 °C、300 °C、350 °C和400 °C下进行，采用稀燃阶段500 ppm NO、10% O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>（平衡）混合气，在富燃阶段使用1% H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>（平衡）混合气。通过NO<sub>x</sub>分析仪获得出口处的NO<sub>x</sub>（NO + NO<sub>2</sub>）浓度值。图5显示了在不同温度下完全存储-还原NO<sub>x</sub>实验中NO/NO<sub>2</sub>组分的演变。完全存储-还原NO<sub>x</sub>实验结果如表2所示。如图5 (a) 所示，

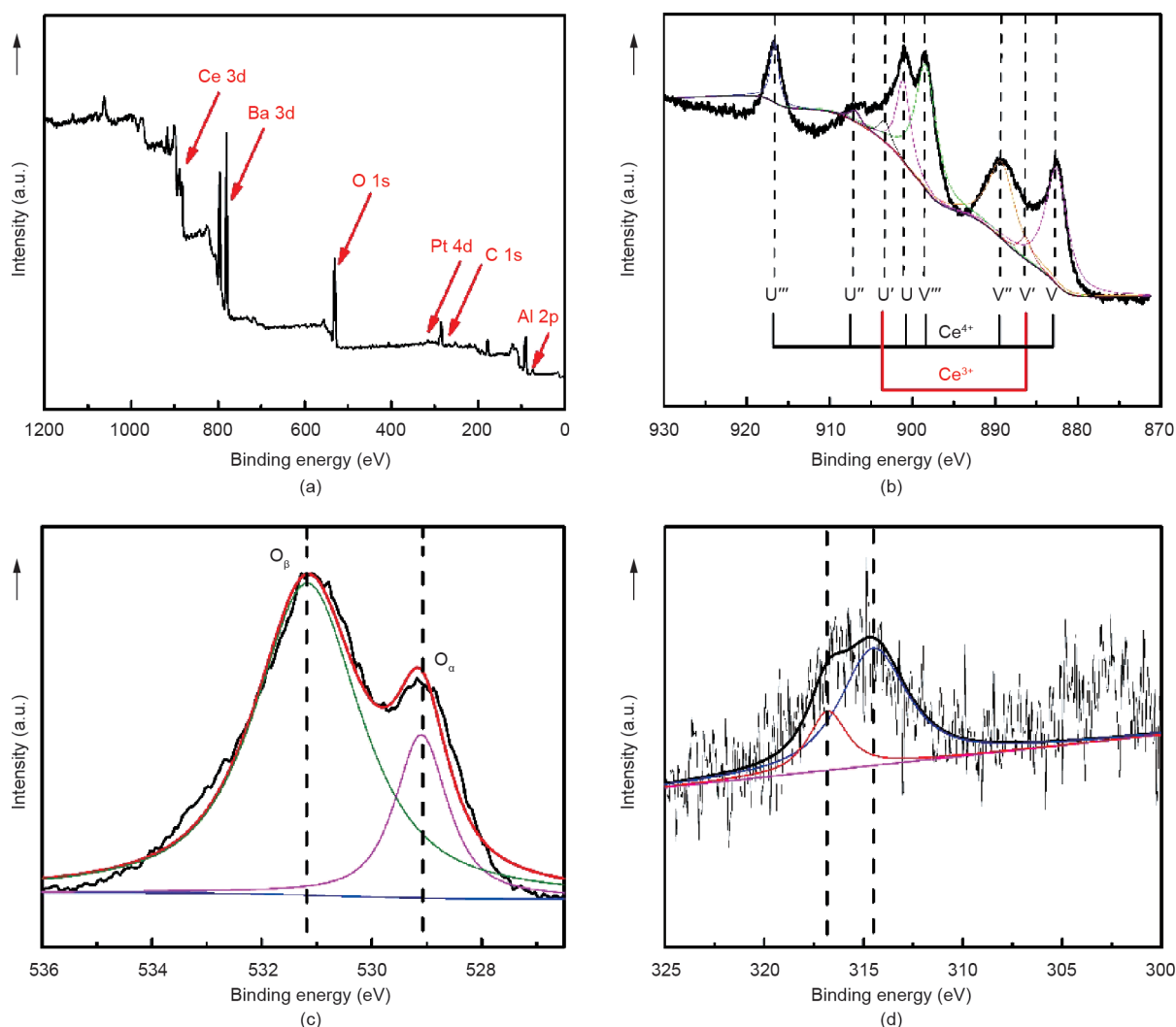
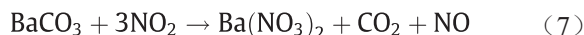
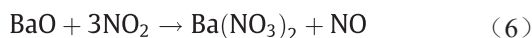
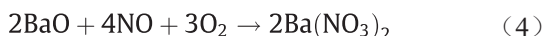
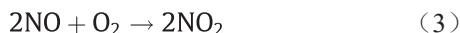


图4. 0.577Pt-10Ce-15Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的XPS图谱: (a) 全谱图; (b) Ce 3d; (c) O 1s; (d) Pt 4d。

当实验开始时 ( $t=0$ ), 气体混合物切换为稀燃状态混合气时, NO<sub>x</sub>浓度保持为0, 3 min后逐渐增加至NO入口浓度500 ppm左右。在NO<sub>x</sub>中, NO最先被检测到, 通过反应(3) NO在Pt或Pt的氧化位点上氧化为NO<sub>2</sub>, 使得NO<sub>2</sub>也被观察到。正如文献[34,35]中所述, NO<sub>x</sub>分子在不同的Ba吸收位点上被吸收, 其中最活跃的成分是BaO, 尽管主要以BaCO<sub>3</sub>存在[36], 如下反应(3)~(7):



由图5和表2可知, 在250°C条件下, NO<sub>x</sub>完全存储所需时间为41 min, NSC为119.8  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相应的NSE

为18.7%。值得注意的是, 当气体成分转换为富燃状态时, H<sub>2</sub>迅速将NO浓度降低至零, 而NO<sub>2</sub>在迅速降至零之前显示出大的脉冲增长至650 ppm[清楚地显示在图5(a)中的放大区域]。NO<sub>x</sub>脱附峰面积主要由NO<sub>2</sub>组成, 表明NO<sub>2</sub>比NO更容易存储。当引入H<sub>2</sub>时, 表面吸附NO<sub>x</sub>被迅速还原, 催化剂温度升高导致NO<sub>x</sub>放热反应, 加速硝酸盐或亚硝酸盐的分解。NO<sub>x</sub>脱除效率不仅与稀燃状态中的NSC有关, 还与富燃阶段存储的NO<sub>x</sub>的减少有关。因此, 与NSE相比, 富燃状态中的NO<sub>x</sub>释放导致其转化率降低(13.5%)。当温度从250°C升高到400°C时, NO<sub>x</sub>的变化曲线与250°C时的曲线相似。然而, NSC在250~350°C的范围内大大增强, 并且在350°C时达到最大值315.3  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在400°C时略有下降, 这归因于NO<sub>2</sub>产量增加。此外, NO<sub>2</sub>浓度随温度升高, 并且NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>比率在250~400°C的温度范围内从0.09增加到0.59。在250~350°C温度范围内, NSC增加可主要归因于NO<sub>2</sub>/

$\text{NO}_x$ 增加, 与 $\text{NO}$ 相比,  $\text{NO}_2$ 以硝酸盐或亚硝酸盐形式更有利地被存储在 $\text{BaO}$ 位点上。在 $400^\circ\text{C}$ 时,  $\text{NSC}$ 达到接近 $350^\circ\text{C}$ 观察到的值, 但 $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 比率较高(表2)。这表明较高的温度加速 $\text{NO}_x$ 存储过程中硝酸盐或亚硝酸盐的热分解, 并且在较高温度下占优势, 导致 $\text{NSC}$ 降低。催化剂在 $350^\circ\text{C}$ 达到最大 $\text{NSC}$ , 远高于 $250^\circ\text{C}$ 和 $300^\circ\text{C}$ 。然而, 整个测试温度范围内的 $\text{NO}_x$ 转化率在 $13.5\%\sim 21.3\%$ 的范围内变化, 如表2所示。

图6描绘了 $\text{NSE}$ 在不同温度下随存储时间变化曲线。由图中清楚地显示, 在所有温度下,  $\text{NSE}$ 在最初的 $5\text{ min}$ 内随存储时间的增加而降低, 所有温度下的 $\text{NSE}$ 都大于 $90\%$ , 在 $350^\circ\text{C}$ 时最大为 $94.7\%$ 。在初始稀燃阶段期间 $\text{NO}_x$ 被催化剂捕获。当存储时间达到 $40$ 时,  $\text{NSE}$ 分别在 $250^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 和 $400^\circ\text{C}$ 下降至 $22.5\%$ 、 $28.5\%$ 、 $42.9\%$ 和 $43.7\%$ , 这是由于 $\text{NO}_x$ 吸附相位逐渐减少并最终达到饱和。

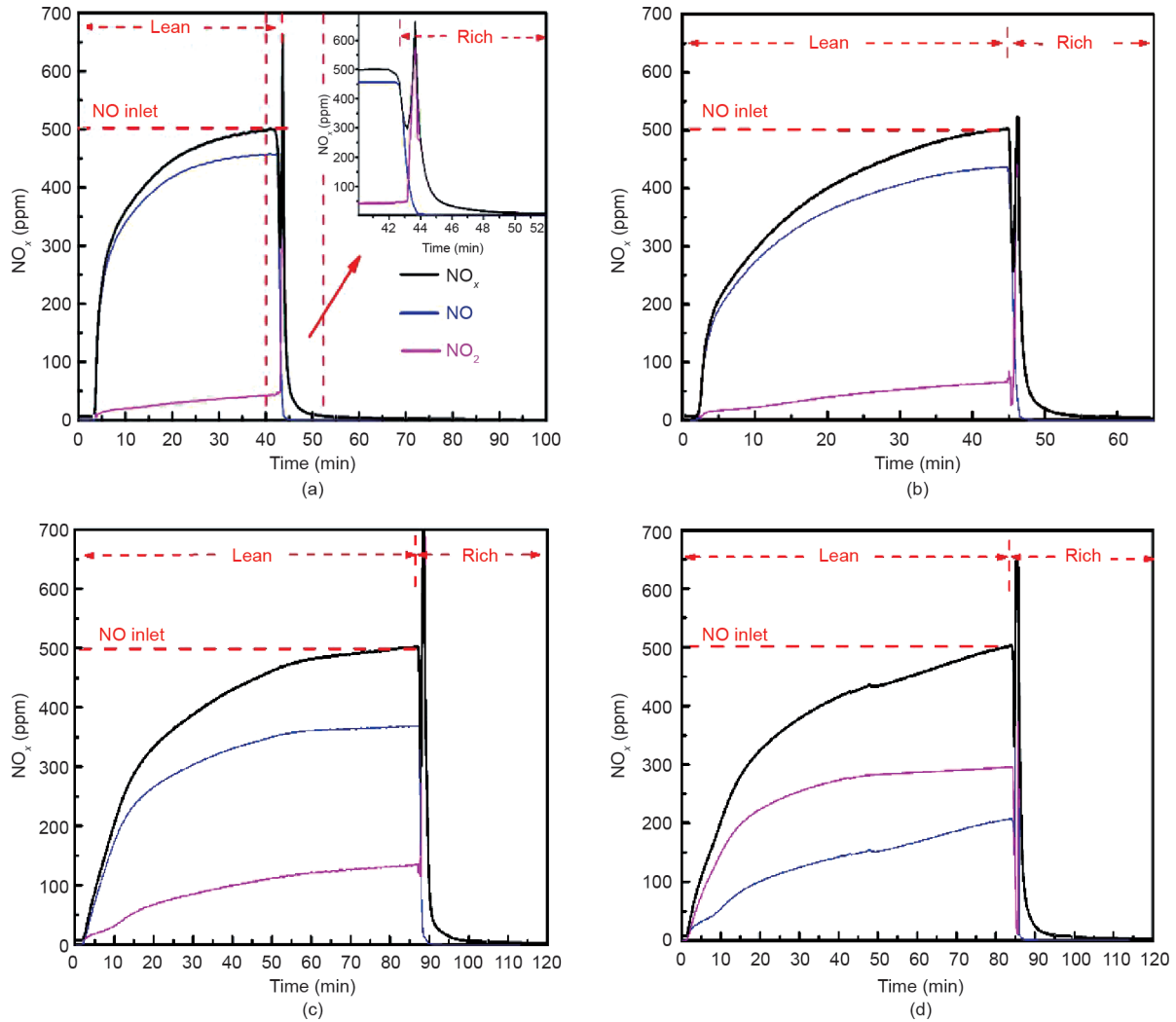


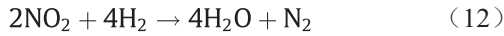
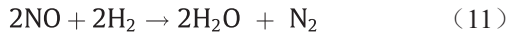
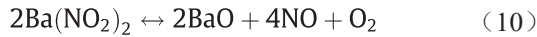
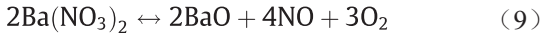
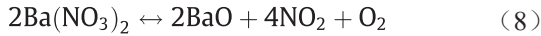
图5. 在不同温度下完全存储-还原实验中 $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) 的变化: (a)  $250^\circ\text{C}$ ; (b)  $300^\circ\text{C}$ ; (c)  $350^\circ\text{C}$ ; (d)  $400^\circ\text{C}$ 。

表2 在不同温度下完全存储-还原 $\text{NO}_x$ 实验结果

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{NO}_2/\text{NO}_x$	$\text{NSC}$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\text{NSE}$ (%)	$\text{NO}_x$ conversion rate (%)
250	0.09	119.8	18.7	13.5
300	0.13	186.3	22.5	19.5
350	0.27	315.3	24.1	21.3
400	0.59	295.1	25.4	20.6

### 3.3. NO<sub>x</sub> 吸附和脱附循环实验

如上所述, 在350 °C时NO<sub>x</sub>吸附量最大。图7为350 °C时NO<sub>x</sub>吸附和脱附循环实验结果, 富燃时间为30 s、45 s和60 s, 稀燃时间为240 s。由图7可知, 在约5个循环后, NO<sub>x</sub>的吸附脱附曲线达到稳定状态, 结果如表3所示。从局部放大视图中可以看出, 在稀燃阶段催化剂能有效吸附NO<sub>x</sub>并具有非常低NO<sub>x</sub>浓度, 富燃时间分别为30 s、45 s和60 s时, 稀燃阶段NO<sub>x</sub>浓度分别稳定在116 ppm、102 ppm和81 ppm, 且都远小于通入的NO浓度(500 ppm), 表明NO<sub>x</sub>可以有效地存储在催化剂上; 对于30 s、45 s和60 s再生时间, 催化剂对NO<sub>x</sub>的吸附量分别为112.6 μmol·g<sup>-1</sup>、117.2 μmol·g<sup>-1</sup>和118.4 μmol·g<sup>-1</sup>, 对应的NO<sub>x</sub>吸附效率分别为90.0%、93.4%和94.7%。此外, 在每个实验循环的稀燃阶段观察到NO<sub>2</sub>, 表明NO<sub>x</sub>吸附效率不受NO氧化动力学的限制。当稀燃阶段向富燃阶段切换, 出现了显著的NO<sub>x</sub>峰值, 这可以说明硝酸盐或亚硝酸盐的分解速率(反应(8)~(10) [37,38]) 高于NO<sub>x</sub>被还原速率[反应(11)和(12)]。



此外, NO<sub>x</sub>的脱附量显著增加, 尤其是在富燃期内随着再生时间的延长, 未还原NO<sub>2</sub>持续增加。如表3所示, 随着再生时间延长, NO<sub>x</sub>的吸附量先增加, 随后迅

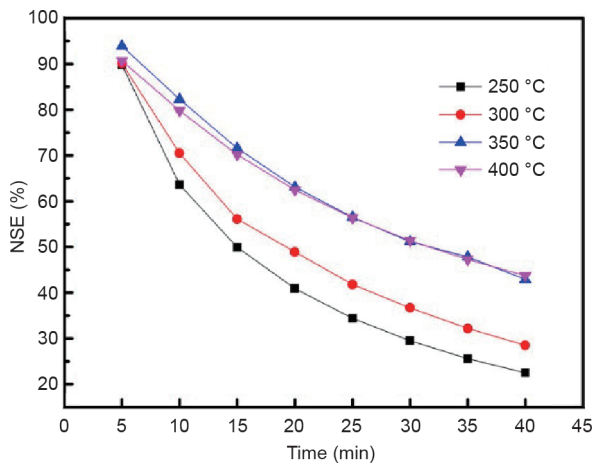


图6. NSE在不同温度下随时间的变化关系。

速降低, 但降低程度不同, 在富燃时间为30 s时, NO<sub>x</sub>最低为50 ppm; 但当富燃时间逐渐增加至45 s和60 s时, NO<sub>x</sub>分别降至最低30 ppm和17 ppm。这是因为随着富燃时间增加, 通入还原剂H<sub>2</sub>量增加, 可以将稀燃阶段吸附

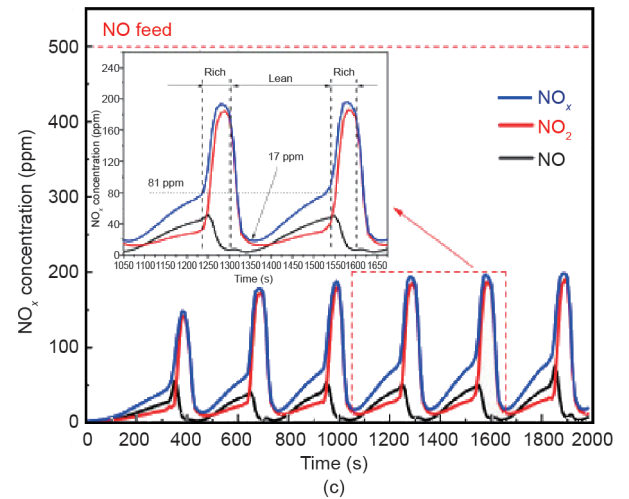
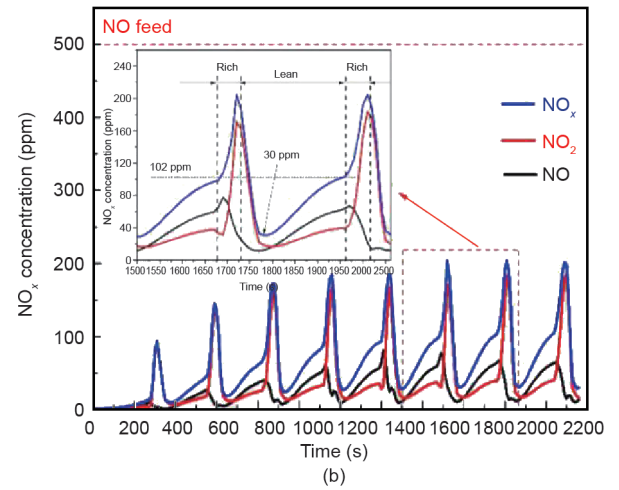
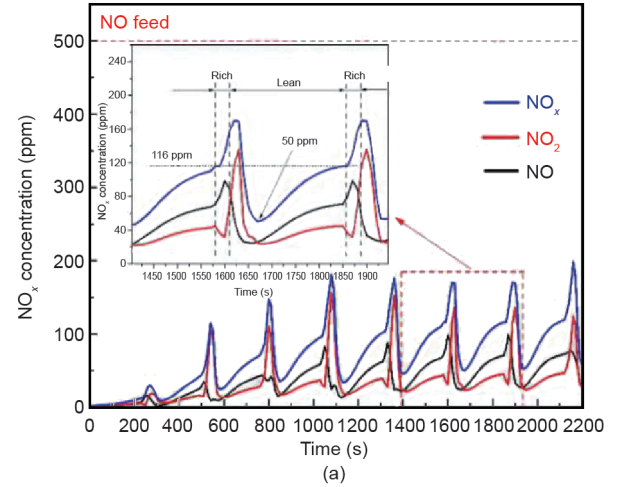


图7. NO<sub>x</sub>吸附脱附循环实验图: (a) 30 s; (b) 45 s和 (c) 60 s。

表3 不同富燃时间下的循环NSR测量

Lean, rich phase time	Trapped NO <sub>x</sub> (μmol·g <sup>-1</sup> )	NSE (%)	NO <sub>x</sub> conversion rate (%)
240 s, 30 s	112.6	90.0	76.3
240 s, 45 s	117.2	93.4	80.4
240 s, 60 s	118.4	94.7	83.9

的NO<sub>x</sub>更多地还原为N<sub>2</sub>,为下一循环提供更多的NO<sub>x</sub>吸附活性位,进而使对NO<sub>x</sub>的吸附量增加。随着富燃时间增加,被还原的NO<sub>x</sub>量增加。通过上述分析可知,当稀燃和富燃持续时间分别为240 s和60 s时,NO<sub>x</sub>吸附效率和NO<sub>x</sub>转化率达到最高。该结果表明,适当延长富燃时间有利于促进硝酸盐或亚硝酸盐的分解以及为下一循环提供NO<sub>x</sub>吸附位点。

#### 4. 结论

本文通过浸渍法制备了PBCA催化剂,利用XRD、TEM和XPS技术对其理化性能进行表征。通过NO<sub>x</sub>完全存储-还原及NO<sub>x</sub>吸附和脱附循环实验,研究了H<sub>2</sub>对NSR催化剂上NO<sub>x</sub>吸附和脱附演变机制的影响。结果表明,催化剂结晶良好。TEM结果显示活性组分,特别是粒径在1~5 nm范围内的PtO<sub>x</sub>,均匀地分散在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上。此外,Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>为0.06,Ce促进了活性氧在催化剂上的迁移。在NO<sub>x</sub>完全存储-还原实验中,在250~350 °C的温度范围内NSC增加,主要是由于NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>增加,NO<sub>2</sub>更利地存储在BaO位点上。在富燃阶段内,NO<sub>2</sub>迅速降低到零。NO<sub>x</sub>吸附和脱附循环实验结果表明,与NO<sub>x</sub>完全存储-还原实验相比,NO<sub>x</sub>转化率显著增加。此外,当再生时间延长(30 s、45 s和60 s)时,NSE和转化率逐渐增加,这是由于硝酸盐或亚硝酸盐的分解增加以及下一循环的活性吸附位点再生。当稀燃和富燃时间分别为240 s和60 s时,催化剂的最大NO<sub>x</sub>转化率达到83.5%,表明适当延长再生时间有利于提高NO<sub>x</sub>的转化效率。

#### 致谢

感谢国家自然科学基金(51676090)、江苏省自然科学基金(BK20150513)和江苏省六大人才项目的资助。同时感谢乔冠军教授对本文提供的技术支持。

#### Compliance with ethics guidelines

Pan Wang, Jing Yi, Chuan Sun, Peng Luo, and Lili Lei

declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

#### References

- [1] Fridell E, Skoglund M, Westerberg B, Johansson S, Smedler G. NO<sub>x</sub> storage in barium-containing catalysts. *J Catal* 1999;183(2):196–209.
- [2] Rico-Pérez V, García-Cortés JM, Bueno-López A. NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub> with commercial fuel in a real diesel engine exhaust using a dual bed of Pt/beta zeolite and RhO<sub>x</sub>/ceria monolith catalysts. *Chem Eng Sci* 2013;104(50):557–64.
- [3] Park S, Choi B, Kim H, Kim JH. Hydrogen production from dimethyl ether over Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with zeolites and its effects in the lean NO<sub>x</sub> trap performance. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(6):4762–73.
- [4] Dai H. Environmental catalysis: a solution for the removal of atmospheric pollutants. *Sci Bull* 2015;60(19):1708–10.
- [5] Wu W, Wang X, Jin S, Wang R. LaCoO<sub>3</sub> perovskite in Pt/LaCoO<sub>3</sub>/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the improvement of NO<sub>x</sub> storage and reduction performances. *RSC Advances* 2016;6(78):74046–52.
- [6] Harold MP. NO<sub>x</sub> storage and reduction in lean burn vehicle emission control: a catalytic engineer's playground. *Curr Opin Chem Eng* 2012;1(3):303–11.
- [7] He X, Meng M, He J, Zou Z, Li X, Li Z, et al. A potential substitution of noble metal Pt by perovskite LaCoO<sub>3</sub> in ZrTiO<sub>4</sub> supported lean-burn NO<sub>x</sub> trap catalysts. *Catal Commun* 2010;12(3):165–8.
- [8] Rui Y, Zhang Y, Liu D, Meng M, Jiang Z, Zhang S, et al. A series of ceria supported lean-burn NO<sub>x</sub> trap catalysts LaCoO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> using perovskite as active component. *Chem Eng J* 2015;260:357–67.
- [9] Perng CCY, Easterling VG, Harold MP. Fast lean-rich cycling for enhanced NO<sub>x</sub> conversion on storage and reduction catalysts. *Catal Today* 2014;231(8):125–34.
- [10] Kabin KS, Muncrief RL, Harold MP, Li Y. Dynamics of storage and reaction in a monolith reactor: lean NO<sub>x</sub> reduction. *Chem Eng Sci* 2004;59(22):5319–27.
- [11] Mei X, Wang J, Yang R, Yan Q, Wang Q. Synthesis of Pt doped Mg-Al layered double oxide/graphene oxide hybrid as novel NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst. *RSC Advances* 2015;5(95):78061–70.
- [12] Atribak I, Bueno-López A, García-García A. Combined removal of diesel soot particulates and NO<sub>x</sub> over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *J Catal* 2008;259(1):123–32.
- [13] Casapu M, Grunwaldt JD, Maciejewski M, Baiker A, Eckhoff S, Gobel U, et al. The fate of platinum in Pt/Ba/CeO<sub>2</sub> and Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during thermal aging. *J Catal* 2007;251(1):28–38.
- [14] Roy S, Baiker A. NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance. *Chem Rev* 2009;109(9):4054–91.
- [15] Caglar B, Uner D. NO oxidation and NO<sub>x</sub> storage over Ce-Zr mixed oxide supported catalysts. *Catal Commun* 2011;12(6):450–3.
- [16] Le Phuc N, Courtois X, Can F, Royer S, Marecot P, Duprez D. NO<sub>x</sub> removal efficiency and ammonia selectivity during the NO<sub>x</sub> storage-reduction process over Pt/BaO(Fe,Mn,Ce)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts. Part II: influence of Ce and Mn-Ce addition. *Appl Catal B* 2011;102(3):362–71.
- [17] Lin S, Yang L, Yang X, Zhou R. Redox properties and metal-support interaction of Pd/Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO, HC and NO<sub>x</sub> elimination. *Appl Surf Sci* 2014;305:642–9.
- [18] AL-Harbi M, Epling WS. Effects of different regeneration timing protocols on the performance of a model NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst. *Catal Today* 2010;151(3–4):347–53.
- [19] Masdrag L, Courtois X, Can F, Duprez D. Effect of reducing agent (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, H<sub>2</sub>) on the NO<sub>x</sub> conversion and selectivity during representative lean/rich cycles over monometallic platinum based NSR catalysts. Influence of the support formulation. *Appl Catal B* 2014;146(5):12–23.
- [20] Abdulhamid H, Fridell E, Skoglund M. Influence of the type of reducing agent (H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) on the reduction of stored NO<sub>x</sub> in a Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst. *Top Catal* 2004;30(1–4):161–8.
- [21] Ansari F, Sobhani A, Salavati-Niasari M. Simple sol-gel synthesis and characterization of new CoTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents. *J Colloid Interface Sci* 2018;514:723–32.
- [22] Amiri O, Mir N, Ansari F, Salavati-Niasari M. Design and fabrication of a high



- performance inorganic tandem solar cell with 11.5% conversion efficiency. *Electrochim Acta* 2017;252:315–21.
- [23] Mahdiani M, Sobhani A, Ansari F, Salavati-Niasari M. Lead hexaferrite nanostructures: green amino acid sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and considering magnetic property. *J Mater Sci Mater Electron* 2017;28(23):17627–34.
- [24] Mahdiani M, Soofivand F, Ansari F, Salavati-Niasari M. Grafting of  $\text{CuFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoparticles on CNT and graphene: eco-friendly synthesis, characterization and photocatalytic activity. *J Clean Prod* 2018;176:1185–97.
- [25] Shi C, Ji Y, Graham UM, Jacobs G, Crocker M, Zhang Z, et al.  $\text{NO}_x$  storage and reduction properties of model ceria-based lean  $\text{NO}_x$  trap catalysts. *Appl Catal B* 2012;119–120:183–96.
- [26] Shinjoh H, Hatanaka M, Nagai Y, Tanabe T, Takahashi N, Yoshida T, et al. Suppression of noble metal sintering based on the support anchoring effect and its application in automotive three-way catalysis. *Top Catal* 2009;52:1967.
- [27] Shi C, Zhang ZS, Crocker M, Xu L, Wang C, Au C, et al. Non-thermal plasma-assisted  $\text{NO}_x$  storage and reduction on a  $\text{LaMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  perovskite catalyst. *Catal Today* 2013;211(4):96–103.
- [28] Peuckert M. XPS investigation of surface oxidation layers on a platinum electrode in alkaline solution. *Electrochim Acta* 1984;29(10):1315–20.
- [29] Zhang ZS, Chen BB, Wang XK, Xu L, Au C, Shi C, et al.  $\text{NO}_x$  storage and reduction properties of model manganese-based lean  $\text{NO}_x$  trap catalysts. *Appl Catal B* 2015;165:232–44.
- [30] Jing L, Xu Z, Sun X, Shang J, Cai W. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles. *Appl Surf Sci* 2001;180(3–4):308–14.
- [31] Kang M, Park ED, Kim JM, Yie JE. Manganese oxide catalysts for  $\text{NO}_x$  reduction with  $\text{NH}_3$  at low temperatures. *Appl Catal A* 2007;327(2):261–9.
- [32] Persson K, Ersson A, Jansson K, Fierro J, Jaras S. Influence of molar ratio on Pd–Pt catalysts for methane combustion. *J Catal* 2006;243(1):14–24.
- [33] Infantes-Molina A, Righini L, Castoldi L, Loricera CV, Fierro JLG, Sin A, et al. Characterization and reactivity of Ce-promoted PtBa lean  $\text{NO}_x$  trap catalysts. *Catal Today* 2012;197(1):178–89.
- [34] Lietti L, Forzatti P, Nova I, Tronconi E.  $\text{NO}_x$  storage reduction over Pt–Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. *J Catal* 2001;204(1):175–91.
- [35] Symalla MO, Drochner A, Vogel H, Büchel R, Pratsinis SE, Baiker A. Structure and  $\text{NO}_x$  storage behaviour of flame-made  $\text{BaCO}_3$  and Pt/ $\text{BaCO}_3$  nanoparticles. *Appl Catal B Environ* 2009;89(1–2):41–8.
- [36] Broqvist P, Panas I, Grönbeck H. Toward a realistic description of  $\text{NO}_{(x)}$  storage in BaO: the aspect of  $\text{BaCO}_3$ . *J Phys Chem B* 2005;109(19):9613–21.
- [37] Castoldi L, Righini L, Matarrese R, Lietti L, Forzatti P. Mechanistic aspects of the release and the reduction of  $\text{NO}_x$  stored on Pt–Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J Catal* 2015;328:270–9.
- [38] Mudiyansele K, Weaver JF, Szanyi J. Catalytic Decomposition of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  on Pt(111). *J Phys Chem C* 2011;115(13):5903–9.