

Pt-BaO 催化剂的 NO_x 储存-还原化学及结构-性能关系

胡 准, 孙科强, 徐柏庆

清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 分子催化与定向转化研究室, 北京 100084

摘要: NO_x 储存-还原 (NSR) 技术是目前稀燃汽车尾气中 NO_x 消除的最有前景的催化技术之一. NSR 催化过程中稀燃/富燃条件的交替运行、NSR 催化剂上化学计量反应与催化反应的耦合赋予了 NSR 催化过程迥异于常规连续流动气固相催化反应的特点. 本文首先介绍了目前人们对 Pt-BaO 催化剂上 NSR 基本化学过程的认识; 在此基础上, 结合本研究组在低 Pt 载量抗烧结 Pt-BaO 催化剂方面的研究成果, 分别评述了 Pt, BaO 及载体 (助剂) 的性质对催化剂性能的影响, 并对现存的问题及未来的研究方向加以归纳和展望.

关键词: 氮氧化物储存-还原; 稀燃氮氧化物消除; 铂-氧化钡催化剂; 低铂含量; 抗烧结

中图分类号: O643

文献标识码: A

NO_x Storage-Reduction Catalysis and Structure-Performance Relationship of Pt-BaO Catalyst

HU Zhun, SUN Keqiang*, XU Boqing

*Innovative Catalysis Program, Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering,
Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract: NO_x storage-reduction (NSR) is one of the most promising techniques for lean NO_x abatement. The periodical lean/rich conditions and the combination of the stoichiometric reaction and the catalytic reaction on NSR catalyst distinguish the NSR catalysis from conventional continuous gas-solid catalytic process. This paper summarized the knowledge and understanding of the NSR catalysis on supported Pt-BaO catalyst. The fundamental chemical processes over the NSR catalysts were discussed first, followed by the role of Pt, BaO and support material. Problems and prospects in the study of NSR catalysts were presented.

Key words: NO_x storage-reduction; lean NO_x abatement; Pt-BaO catalyst; low platinum catalyst; anti-sintering

汽车燃油消耗约占我国能源消耗总量的 20%, 而汽车尾气排放已成为我国部分大中城市空气污染的最主要来源. 因此, 减少汽车油耗、开发高效的尾气净化技术是应对能源过度消耗和环境污染的迫切需求. 在空气过量条件下的稀燃发动机技术, 相对于目前广泛应用的空气/燃油比在化学计量比 (14.6) 条件的发动机技术, 能提高汽车燃油利用率高达 20%~30% (减少 CO_2 排放), 同时尾气中烃类和 CO 的排放也显著减少^[1]. 但是, 稀燃燃烧增加了尾气中 NO_x 的浓度, 且由于高浓度 O_2 (4%~12%) 的存在使得当前广泛用于化学计量比燃烧发动机尾气净化的

三效催化剂失去了将 NO_x 催化还原为 N_2 的能力. 因此, 稀燃尾气中的 NO_x 消除问题是当前该领域具有挑战性的课题之一.

目前最有应用前景的稀燃 NO_x 催化消除技术主要有两种: NO_x 选择催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 和 NO_x 储存-还原 (NO_x storage-reduction, NSR) 催化技术. SCR 技术通过向富 O_2 尾气中加入少量还原剂, 在催化剂作用下, 连续地使还原剂选择性地 将尾气中的 NO_x (而非大量存在的 O_2) 还原为 N_2 ; 而 NSR 技术则依赖于发动机在稀燃和富燃条件下的周期性交替工作, 在稀燃周期内催化

收稿日期: 2010-09-09. 接收日期: 2010-10-19.

联系人: 孙科强. Tel/ Fax: (010)62789022; E-mail: kqsun@mail.tsinghua.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20703028, 20921001).

剂先将尾气中的 NO_x 储存起来, 然后再在富燃周期内使储存的 NO_x 被过量的还原剂所还原.

通过在稀燃/富燃交替条件下的 NO_x 储存-还原, NSR 技术避免了在富 O_2 条件下将 NO_x 选择催化还原为 N_2 的难题; 同时也由于稀燃时间远大于富燃时间 (实际稀燃时间为 1~2 min, 而富燃时间为 3~10 s), NSR 技术仍保持稀燃发动机的高能效特性. NSR 催化剂可以看作碱性 NO_x 储存介质和三效催化剂的组合. NO_x 储存组分通常由碱金属/碱土金属氧化物组成; 其碱性直接影响催化剂的 NO_x 储存能力, 350 °C 下不同元素上的 NO_x 储存量顺序为 $\text{K} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Li} > \text{Mg}$ [2,3]; 但储存介质的碱性过强则会影响贵金属组分的性能, 如催化烃类氧化的能力. 因此文献所用的 NO_x 储存介质主要集中于 Ba 元素, 其负载量 (质量分数) 通常为 $w = 8\% \sim 25\%$. 添加碱金属元素 (如 K) 能提高催化剂的高温 ($> 400^\circ\text{C}$) 储 NO_x 能力 [2,4]; 而将部分 Ba 用 Mg 取代, 则可提高催化剂在低温 ($< 300^\circ\text{C}$) 下的 NO_x 储存能力 [5]. 贵金属元素在稀燃条件下催化氧化 NO, CO 和烃类, 在富燃条件下催化储存的 NO_x 与还原剂发生氧化还原反应. 贵金属元素通常选择催化氧化能力较强的 Pt, 其负载量通常为 $w = 1\% \sim 2\%$. 近年来, 富燃条件下的储存的 NO_x 的还原过程逐渐受到重视, NO_x 还原能力更强的 Pd 和 Rh 元素也受到关注 [6~8]. 这些组分通常负载于高比表面积的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上, 典型的催化剂即为 Pt-BaO/ Al_2O_3 ; 实际应用中还选择 TiO_2 , ZrO_2 和 CeO_2 等作为载体或助剂以提高催化剂性能.

自从日本丰田公司在 1995 年首次提出 NSR 催化技术后 [9], 该技术就引起了工业界和学术界的广泛兴趣. 然而, 目前的 NSR 催化剂性能 (NO_x 储存量、稳定性等) 仍较低, 所用贵金属含量约为三效催化剂中的 2 倍. 因此, 其大规模商业应用还亟待高效低成本催化剂的开发, 而这依赖于我们从分子原子水平上彻底深入地理解 NSR 催化剂及 NSR 过程. 迄今为止, 已有多篇相关综述. Epling 等 [10] 就 NSR 中的基本化学过程, 以及 Pt-BaO 催化剂的结构-性能关系加以评述, 并指出了尚未解决的难点. Baiker 等 [11] 则从贵金属、储存组分以及载体三方面, 详细论述了催化剂组分对 NSR 性能的影响以及实际过程中尾气、 H_2O 和 CO_2 的影响. 另外, 郭丽红等 [12] 综述

了近十余年来 NSR 催化剂的研究进展, 并重点概述了 NSR 途径, 以及催化剂的失活机制. 本文基于本研究组在低 Pt 载量抗烧结 Pt-BaO 催化剂方面的研究结果, 综述了近年来人们对 Pt-BaO 催化剂体系上 NSR 的基本化学过程的理解和认识, 对负载型 Pt-BaO 催化剂中的构-性关系加以评述, 并对现存的问题及未来的研究方向加以归纳和展望.

1 NSR 的基本化学过程

NSR 过程由 NO_x 储存介质与 NO_x 的化学计量反应, 以及贵金属催化的氧化及还原反应耦合而成, 通常可解析为如下五个主要化学过程 [10]: 在稀燃条件下发生的 (1) NO 氧化为 NO_2 和 (2) NO 或 NO_2 的氧化储存; 以及在富燃条件下发生的 (3) 还原剂的生成、(4) 储存 NO_x 的释放和 (5) NO_x 的还原. 这些化学过程相互关联、相互制约, 因此文献中通常延长稀燃/富燃周期时间 (稀燃时间一般大于 30 min, 富燃时间大于 10 min), 在 NO_x 饱和和吸附的情况下研究催化剂的 NSR 性能, 以将 NSR 过程中的诸多步骤解析开来进行研究. 需要注意的是, 由于不同研究组采用的稀燃/富燃条件 (周期长度、稀燃/富燃的比例) 不同, 即使是相同催化剂的性能比较也很困难. 这使得对催化剂结构-性能关系认识成为一个挑战.

1.1 稀燃条件下的 NO_x 储存

图 1 为稀燃条件下 Pt-BaO/ Al_2O_3 催化剂对 NO_x 的储存过程. 当把 NO- O_2 混合气切入反应器后, 在大约 80 s 内, 全部气相的 NO_x 被催化剂吸附, 表明在储存初期发生了快速的 NO_x 储存过程. 当气相 NO_x (NO 和 NO_2) “穿透”催化剂床层后, 其浓度随着储存时间的延长而逐渐升高; 表明随着催化剂的逐渐饱和, NO_x 的储存速率逐渐降低. 当储存时间超过 25 min 后, 催化剂出口的 NO_x 浓度达到进口的 NO 浓度, 说明此时催化剂中的 NO_x 储存介质已被饱和. NO_2 的存在则表明 NO 发生氧化反应, 催化剂吸附饱和时尾气中 NO_2 占 NO_x 的比例, 即 NO 氧化为 NO_2 的转化率, 可用来表征催化剂的氧化能力. 出口 NO_x 浓度随时间的变化关系, 清晰地反映了由于化学计量反应 (NO_x 在 BaO 上的储存) 与贵金属上催化反应的耦合赋予的 NSR 催化过程的积分反应特性.

汽车尾气中 NO_x 主要由 NO 构成, 在无气相 O_2

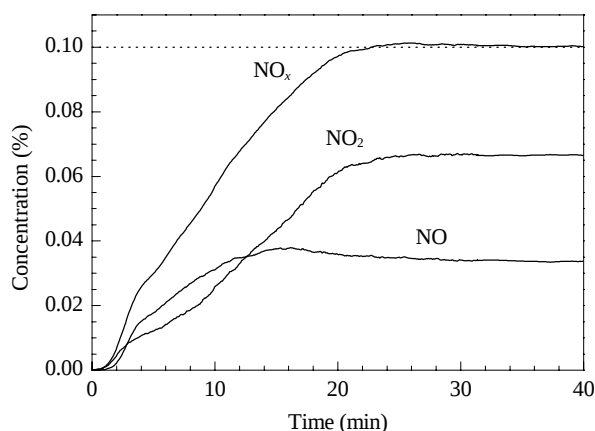


图 1 稀燃条件下 Pt-BaO/Al₂O₃ 催化剂对 NO_x 的储存过程

Fig. 1. NO_x storage performance over Pt-BaO/Al₂O₃ catalyst under lean condition. The Pt and Ba loading was $w = 1\%$ and 15% , respectively. The reactant gas contained 0.1% NO, 10% O₂ with a balance of Ar. The reaction temperature was $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. The space velocity was $40000\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$. The reactor effluent was on-line analyzed by a mass spectrometer (InprocessInstruments, GAM200).

存在时, NO 难以在 Pt-BaO/Al₂O₃ 上储存, 增加气相 O₂ 浓度则可显著提高 NO 的储存量^[13]. 利用原位傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对 NO + O₂ 吸附研究表明^[13~15], 在无 Pt 的 BaO/Al₂O₃ 上, 只观测到微弱的主要归属为亚硝酸盐 (1210 cm^{-1}) 的吸收峰; 而在 Pt-BaO/Al₂O₃ 上, 储存的 NO_x 的红外吸收峰显著增强, 亚硝酸盐虽然也是最初的储存物种, 但吸附 3 min 后就被硝酸盐 (1420 和 1320 cm^{-1}) 完全取代, 提高吸附温度能显著促进上述转变. Nova 等^[14,15] 的结果进一步显示出亚硝酸盐的生成似乎与吸附初始阶段 NO_x 穿透催化剂床层之前的快速储存过程有关.

无 Pt 的 BaO/Al₂O₃ 仅能有效储存 NO₂, 同时 NO₂ 的吸附伴随着 NO 的生成, 储存的 NO₂ 量与生成的 NO 量之比为 3:1. 这说明 BaO 上 NO₂ 的吸附按照如下方程进行: $\text{BaO} + 3\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$. FT-IR 结果表明, 当以 NO₂ 作为吸附质时, 在 Pt-BaO/Al₂O₃ 和 BaO/Al₂O₃ 上只观察到硝酸盐的生成, 未观察到以 NO + O₂ 作为吸附质时的亚硝酸盐向硝酸盐的转化过程^[14,15].

以上结果表明, 以 NO + O₂ 或 NO₂ 作为吸附质时, 催化剂上发生了不同的化学过程. 文献中关于 NO_x 储存途径主要有两类: (1)“亚硝酸盐”途径. 即 NO 和 O₂ 在 Pt 活化作用下, 直接在相邻的 BaO 上

以“亚硝酸盐”形式储存 ($\text{BaO} + 2\text{O}^* + 2\text{NO} \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$); 然后亚硝酸盐继续被氧化为硝酸盐 ($\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{O}^* \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 所需的活性氧既可来源于 Pt 上溢流的氧, 也可由 NO₂ 在 BaO 上的直接分解产生^[16]; (2)“硝酸盐”途径. NO 首先被氧化为 NO₂, NO₂ 再与 BaO 发生歧化反应 ($\text{BaO} + 3\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$) 生成 Ba(NO₃)₂. 在 NO_x 储存初期, 主要发生“亚硝酸盐”途径, 这时 Pt 颗粒周边紧邻的 BaO 上首先快速地储存 NO_x, 导致气相 NO_x 的完全消耗并在催化剂床层中形成 NO_x 的吸附面. 此时 NO_x 的储存速率受限于气相 NO_x 的进样速率. 随着吸附进行, NO_x 的吸附面逐渐向床层下游推移. 当 NO_x 吸附面的前缘移至床层出口时, 则可观察到 NO_x 穿透床层. 此时 NO_x 的储存过程由 NO_x 进样速率控制转变为由表面的化学过程 (如 Pt 上 NO 和 O₂ 的活化, 以及 NO 和 O 物种由 Pt 到 BaO 的迁移等) 所控制. 随着邻近 Pt 颗粒的 BaO 逐渐饱和, NO_x 储存主要发生于远离 Pt 颗粒的 BaO 上, NO 和 O 物种由 Pt 到 BaO 迁移的阻力逐渐增大, 而“硝酸盐”途径的贡献也逐渐增加. NO_x 储存过程的积分反应特点, 及 NO_x 储存途径示于图 2.

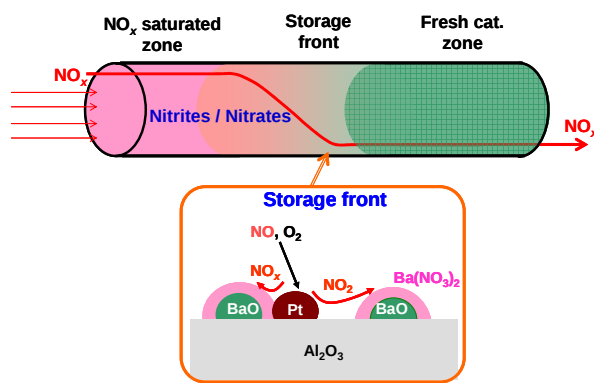


图 2 NO_x 储存过程的积分反应特点以及反应途径示意图
Fig. 2. The integral nature and reaction pathway of NO_x storage.

1.2 富燃条件下储存的 NO_x 的还原

储存 NO_x 的还原过程对催化剂性能提出了更苛刻的要求. 催化剂需具有足够高的活性以将储存的全部 NO_x 在数秒之内的富燃条件下还原 (以恢复催化剂对 NO_x 的储存能力). 近年来, 以 H₂ 为还原剂的研究进一步揭示出产物中除了希望的产物 N₂, 还可能生成有害的 N₂O 和 NH₃^[17~21]. 因此, 催化剂对储存的 NO_x 的还原性能, 尤其是反应选择性的调

控成为人们研究的焦点。

H_2 在 150 °C 就能与储存的 NO_x 反应, 比 CO 和烃类更为有效; 但在较高温度 (350 °C), H_2 , CO 和烃类表现出相近的还原能力^[22]。在实际应用过程中, 烃类和 CO 可分别通过水汽重整反应和水煤气变换反应转化为 H_2 ^[10]; 同时以 H_2 为还原剂时, 可精确地检测各反应产物 (以质谱为检测器), 因此, H_2 被广泛作为还原剂来研究 NO_x 还原过程^[17~21,23,24]。

图 3 为 NO_x 饱和吸附的 Pt-BaO/ Al_2O_3 催化剂在 1% H_2 -99% Ar 中进行 NO_x 还原时, 尾气中各组分浓度随时间的变化情况。在开始阶段, 还原剂 H_2 被完全消耗, 此时 N_2 浓度迅速增至 0.2% 左右。这与 1% H_2 和硝酸盐反应的化学计量值一致 ($Ba(NO_3)_2 + 5H_2 \rightarrow N_2 + BaO + 5H_2O$), 说明在初始阶段 NO_x 的还原速率很快, 受限于 H_2 浓度。随着还原时间的延长, N_2 浓度开始急剧下降, 同时尾气中检测到了 H_2 和 NH_3 。 H_2 的浓度随后迅速增至其进口浓度, 主要反应产物也由初始的 N_2 变为 NH_3 。 NH_3 的生成经过一个峰值后直至 5~10 min 依然能够检测到。这与文献[17~19]中在相近条件下得到的结果一致。

化学计量反应 ($Ba(NO_3)_2$ 的分解) 与贵金属上催化反应 (NO_x 的催化还原反应) 的耦合决定了 NSR 催化剂对储存的 NO_x 的还原行为。文献

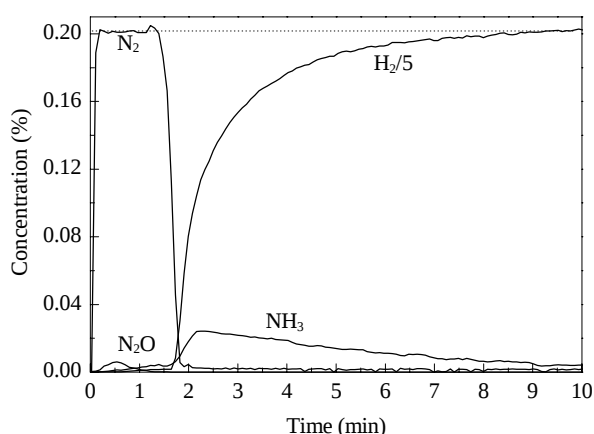


图 3 富燃条件下 Pt-BaO/ Al_2O_3 催化剂上对储存 NO_x 的还原过程

Fig. 3. NO_x storage reduction (NSR) performance over Pt-BaO/ Al_2O_3 catalyst under rich condition. The Pt and Ba loading was $w = 1\%$ and 15% respectively. The reactant gas contained 1% H_2 , balance Ar. The reaction temperature was 300 °C. The space velocity was 40000 ml/(g·h). The reactor effluent was on-line analyzed by a mass spectrometer (InprocessInstruments, GAM200).

[17~21]提出, 在 H_2 与催化剂床层的接触处会形成 H_2 浓度由进口浓度降至零的“反应面”, 其在催化剂床层轴向的厚度取决于 H_2 与储存的 NO_x 的反应速率。在这个“反应面”内, H_2 与储存的硝酸盐反应可生成 N_2 , NH_3 以及 NO_x 和 N_2O ; 生成的 NH_3 可继续与下游的硝酸盐反应, 高选择性地生成 N_2 ^[19,21]。随着还原的进行, 该“反应面”逐渐向床层下游推移。当它的前缘推移至催化剂床层出口时, 由于没有硝酸盐与 NH_3 进一步反应生成 N_2 , 故可观察到 N_2 的选择性迅速下降, 以及 H_2 和 NH_3 几乎同时穿透床层。因此, “反应面”上产物的选择性决定整个还原过程的选择性; 而 H_2 穿透催化剂床层后的产物分布, 实际上反映了“反应面”上硝酸盐还原的选择性。

由于储存的 NO_x 的还原在富燃气氛中进行, 故反应面上硝酸盐的还原通常认为也遵循三效催化剂中贵金属上气相 NO_x 的还原机理, 认为反应活性位是贵金属, 且反应活性位上的 NO_x/H 比决定了 N_2 和 NH_3 的选择性^[10,20]。在 Pt/ Al_2O_3 上气相 NO 与 H_2 催化反应研究表明, 只有当 H_2/NO 浓度比在 1 附近时, 才高选择性生成 N_2 。然而, NSR 催化剂与三效催化剂的明显区别在于: NSR 催化剂上储存的 NO_x 以固态硝酸盐存在, 故 NO_x 还原首先需要释放储存的 NO_x 。

文献 [17,20,25] 通过对比 BaO/ Al_2O_3 , BaO/ Al_2O_3 + Pt/ Al_2O_3 的物理混合样品) 和 Pt-BaO/ Al_2O_3 上储存 NO_x 的还原过程, 发现 Pt-BaO/ Al_2O_3 上硝酸盐的还原温度远低于硝酸盐的热分解温度。这说明 Pt 参与了储存的 NO_x 的释放, 并且需要 Pt 和 BaO 之间紧密的相互作用 (分散在同一载体颗粒上)。 H_2 首先在 Pt 表面上活化, 然后通过 Al₂O₃ 上的溢流迁移至硝酸盐, 使之分解为气相 NO_2 或 NO, 它们再在 Pt 发生还原反应; 另一种可能的途径是 H_2 清除了 Pt 上吸附氧, 促使临近的硝酸盐还原分解为 NO_x , 然后 NO_x 再逆溢流至 Pt 金属上发生还原反应。 NO_x 还原过程的积分反应特点, 及 NO_x 还原途径示于图 4。

2 Pt-BaO/ Al_2O_3 催化剂的结构-性能关系

NSR 催化剂是一个多组分多功能的复杂体系, 高效的 NSR 过程不仅需要 Pt 的氧化-还原催化性能以及 BaO 的 NO_x 储存性能达到最佳, 还需要 Pt 与

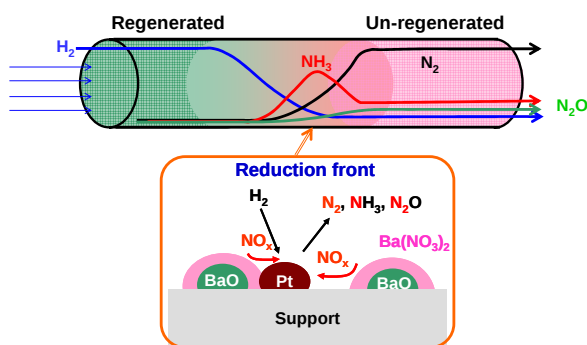


图 4 NO_x 还原过程中的积分反应特点及反应途径示意图

Fig. 4. The integral nature and reaction pathway of NO_x reduction.

BaO 紧密接触以促进 NO_x 的迁移及各功能间的有效协同^[17,25,26]. 下面将以 NSR 过程中的主要化学过程为脉络, 对 Pt-BaO 催化剂的构-性关系加以评述.

2.1 Ba 物种的性质对 NSR 催化剂性能的影响

催化剂的 NO_x 储存能力不足是其大规模应用的一个主要障碍. 在实际的稀燃/富燃周期性循环中, 催化剂中 NO_x 储存材料 BaO 的利用率一般不足 10%^[26]. 提高催化剂 NSR 能力的关键之一是提高 NO_x 储存材料 BaO 的有效利用率.

负载型 Pt-BaO 催化剂上的 NO-O₂ 吸附表明, 催化剂对 NO_x 的饱和吸附量一般在 10⁻⁴ mol/g 量级; 并且 BaO 利用率与其含量的关系呈火山型: 在 $w(\text{Ba}) = 8\% \sim 10\%$ 时, 催化剂上 NO_x 的储存量随 Ba 含量的增加而显著增加; $w(\text{Ba}) = 14\% \sim 23\%$ 时, 催化剂通常具有最高的 BaO 利用率; 当 $w(\text{Ba}) > 20\% \sim 23\%$ 后, 进一步增加 Ba 含量, NO_x 储存量保持不变或略有减少^[27~30].

Piacentini 等^[28,29,31,32]采用 CO₂-TPD(程序升温脱附)表征了 Pt-BaCO₃/Al₂O₃ 样品, 发现催化剂中主要存在三种 Ba 物种: 在 $w(\text{Ba}) \leq 5\%$ 时, 形成与 Al₂O₃ 有较强作用的高分散 BaO 层; 增加 Ba 含量 ($w = 16.5\%$), 会形成在 500~800 °C 发生分解的“低温 BaCO₃”物种; 当 $w(\text{Ba}) > 16.5\%$ 后, 则会形成在 800 °C 以上才发生分解的块体“高温 BaCO₃”物种. 我们进一步分析了他们报道的 Pt-BaCO₃/Al₂O₃ 上 NO_x 储量与上述 Ba 物种分布的关系, 发现与 Al₂O₃ 有较强作用的 BaO 层对 NO_x 的储存效率为 40%, “低温 BaCO₃”的则高达 100%, 而“高温 BaCO₃”无法储存 NO_x. Luo 等^[33]通过合成介孔结构的 BaCO₃/Al₂O₃ 材料, 发现样品中所有的

BaCO₃ 均以“低温 BaCO₃”形式存在, 且这种低温 BaCO₃ 还具有较高的抗硫性能. 文献[34,35]通过同步 X 射线衍射 (XRD) 技术研究不同 Ba 含量 ($w = 2\%, 8\%$ 和 20%) 的 BaO/Al₂O₃ 样品, 发现低 Ba 含量 ($w < 8\%$) 时形成与 Al₂O₃ 紧密作用的表面高分散的 BaO 物种; 当 $w(\text{Ba}) = 20\%$ 时, 则在表面高分散的 BaO 物种上形成了粒径为 5 nm 的 BaO 颗粒. FT-IR 及 ¹⁵N NMR(核磁共振谱)表征表明, 表面高分散的 BaO 物种以双齿硝酸根形式吸附 NO₂, 而块体 BaO 则以体相 Ba(NO₃)₂ 形式储存 NO₂^[36]. NO_x-TPD 结果也表明表面高分散的 BaO 物种上吸附的 NO_x 在较低温度 (400 °C 左右) 分解为 NO₂, 而体相的 Ba(NO₃)₂ 则在较高温度 (520 °C) 分解为 NO. 进一步的 ²⁷Al NMR 结果表明^[35], 在低 Ba 含量 ($w < 4\%$) 的 BaO/Al₂O₃ 上, 位于 γ -Al₂O₃(100) 晶面上的五配位 Al³⁺ 的数量随着 Ba 载量的增加而线性减少, 说明该 Al³⁺ 极有可能“锚定”了表面的 BaO. 基于表面五配位 Al³⁺ 的密度, 文献[37,38]通过密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 当 BaO 颗粒大小为 3~5 nm 时, 与 NO_x 作用的有效 Ba 含量最高, 进而有最高的储存量; 以此推测 Ba 载量在 $w = 13\% \sim 23\%$ 时 NO_x 储存量最多, 与文献[32,34,39]实验结果一致.

在实际应用中, 催化剂的高温脱硫以及在富燃条件下烃类的燃烧不可避免地使催化剂暴露于高温环境而导致性能下降. 高温除会导致 Pt 颗粒的长大, 还促进 BaO 物种与载体特别是 Al₂O₃ 反应形成二元氧化物 (如 BaAl₂O₄)^[34]. 尽管在常温 BaAl₂O₄ 可在酸性溶液中分解, 但在通常的反应条件下, 它是惰性的. 因此, 提高 BaO 的热稳定性和抑制 Ba-Al₂O₄ 的生成是提高催化剂抗烧结能力的重要内容.

Szailer 等^[34]在不同焙烧温度 (500, 800, 1000 °C) 以及不同 Ba 载量 ($w = 2\%, 8\%$ 和 20%) 的 BaO/Al₂O₃ 样品上, 通过 XRD, FT-IR, NO_x-TPD 技术, 发现低 Ba 含量的样品上不生成 BaAl₂O₄, 而只有在具有块体 BaO 的样品 ($w(\text{Ba}) = 20\%$) 上经 1 000 °C 焙烧后才能观测到 BaAl₂O₄. 因此, 他们认为, 表面高分散的 BaO 物种具有较高稳定性, 而体相 BaO 则是生成 BaAl₂O₄ 的前驱体. 但是, 该研究组在 BaO/Al₂O₃ 模型催化剂上的表面化学研究进一步指出, 低 Ba 含量样品上的表面高分散 BaO 实际以表层 BaAl₂O₄ 的形式存在于 Al₂O₃ 表面^[40]. 本实

验组采用沉积-沉淀法 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) 将 BaO_2 负载于 Al_2O_3 上, 所得到的 $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 能显著抑制 BaAl_2O_4 的生成; 经 800°C 焙烧后, 生成的 BaAl_2O_4 的相对数量比由 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 为前体制备样品的分别下降 25% 和 50%, 而对 NO_2 的储存量则提高 1.4 倍左右^[41].

以含 Ba 的钙钛矿结构的复合氧化物为 NSR 催化剂的研究也取得一定进展^[42,43]. 文献中通常没有指明储存介质 Ba 物种的性质, 但检测到游离的 BaO 或 BaCO_3 ; 暗示这些体系中的储存介质可能是钙钛矿结构氧化物负载的 BaO. Xian 等^[43]近期的研究揭示出 BaFeO_3 和游离的 BaCO_3 之间存在有趣的协同作用, NO_x 先在 BaFeO_3 的表面富集, 然后被转移至 BaCO_3 上形成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

2.2 Pt 颗粒的性质对 NSR 催化剂性能的影响

Pt 的催化作用贯穿于 NSR 的各化学过程, 无论“亚硝酸盐”和“硝酸盐”途径的 NO_x 储存, 还是储存的 NO_x 的释放、还原都离不开 Pt 的参与.

NO 氧化为 NO_2 的过程是 NO_x 储存过程的关键环节, 它不仅支撑了“硝酸盐”途径的 NO_x 储存, 而且生成的 NO_2 是比 O_2 更有效的氧化剂, 能提供活性氧物种, 有效促进亚硝酸盐的生成以及亚硝酸盐向硝酸盐的转化^[10,26,44].

动力学因素和热力学平衡限制同时影响 Pt 催化剂上 NO 氧化反应. Olsson 等^[45,46]用程序升温表面反应 (TPSR) 的方法研究了 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 NO 氧化反应. 当温度升至 150°C 时, NO 开始氧化生成 NO_2 ; 在 325°C 时 NO 转化率达到最大值 (75%); 随着温度进一步升高, 由于热力学平衡限制, NO 转化率逐渐下降 (到 500°C 时, NO 转化率降为 13%). Pt 颗粒的尺寸显著影响其对 NO 氧化的反应速率. Lee 等^[47]发现, 分散度为 4.4% 的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 NO 氧化反应的转化频率是分散度为 82% 的 Pt 催

化剂的 100 余倍. Mulla 等^[48]发现, Pt 颗粒尺寸为 7.4 nm 的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO 氧化的反应速率为 $14.7 \text{ mmol}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 是 Pt 颗粒尺寸为 2.4 nm 的 4 倍 ($3.5 \text{ mmol}/(\text{mol}\cdot\text{s})$). Pt 的催化活性随其尺寸增大而增大的现象与 Pt 颗粒对 O_2 的活化紧密相关. Olsson 等^[44]结合 XPS 表征, 在不同分散度的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt-BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上研究了 NO 氧化反应和 NO_2 分解反应; 结果表明, Pt 的催化活性随其分散度增大而减小的原因是小颗粒 Pt 对 O_2 的吸附更强, 更容易转变为活性较低的 Pt 氧化物. 该结果本质上与 Weiss^[49]等发现的 Pt 催化剂对 NO 氧化反应的催化活性与 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位素交换速率呈顺变关系的结果一致. Olsson 等^[44]还发现, $\text{Pt-BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的 Pt 相比 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的更容易转化为 Pt 氧化物, 与 Yoshida 等^[50,51]观察到碱性载体促进 Pt 氧化物生成的结果一致.

Pt-BaO 上 NO_x 的储存是一个热力学平衡推动的过程^[10,11,52](图 5), Pt 颗粒氧化还原性能的改变也必然影响储存的 NO_x 的稳定性, 进而影响其在富燃条件下的释放和还原反应. 当 Pt 尺寸较大时, 它对氧的吸附弱, 按照微观可逆性原理, 则在富燃条件下, 促进邻近硝酸盐分解的氧逆溢流至 Pt 而加速 NO_x 的释放, 进而加快富燃条件下储存的 NO_x 的释放和还原反应.

Pt 分散度改变的另一个重要作用是改变 Pt-BaO 的接触面积. 在 Ba 载量不变的情况下, 增加 Pt 的分散度, 无疑增加了与 Pt 紧密接触的 BaO 的数量, 促进 Pt-BaO 间物种的迁移, 进而促进 NO_x 的储存速率及储量. Pt-BaO 接触面积的变化同样也会影响还原过程中储存的 NO_x 的释放与还原. 需要指出的是, Pt 分散度的增加, 以及所导致的 Pt-BaO 接触面积的增加, 会产生相反的效果^[53]. Pt 分散度的增加会削弱它的氧化能力, 不利于 NO_x 的储存及

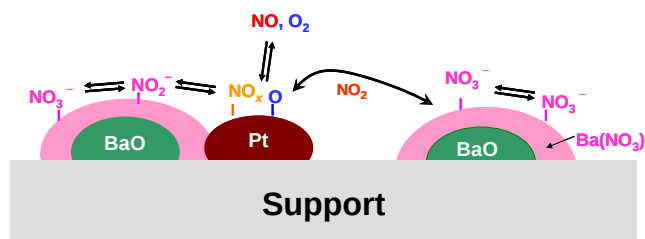


图 5 热力学平衡推动的 NO_x 储存过程示意图

Fig. 5. Thermodynamics equilibrium-driven NO_x storage process

储存 NO_x 的释放; 而 Pt-BaO 接触面积的增加却可以促进以上过程. 因而可能存在一个最佳的 Pt 的分散度范围, 以折衷这两个效果相反的因素.

我们在 Pt 负载量为 $w = 0.1\% \sim 1\%$ 的 Pt-BaO 催化剂上对比研究了以 ZrO₂-Al₂O₃ 和 Al₂O₃ 为载体时催化剂的 NSR 性能^[24]. 这些样品均经 800 °C 焙烧, 具有相近的 BaO 载量和 Pt 颗粒尺寸 (约 30 nm). 对于 Pt-BaO/Al₂O₃ 催化剂, 当 $w(\text{Pt})$ 由 1.0% 降至 0.5% 时, 催化剂在稀燃气氛中的饱和 NO_x 储存量由 0.27 mmol/g 稍降至 0.22 mmol/g, 但在富燃条件下 NO_x 还原为 N₂ 的选择性则由 84.5% 剧降到 52.5%; 当 $w(\text{Pt})$ 进一步降至 0.1% 时, NO_x 储存量显著下降至 0.13 mmol/g, 而 NO_x 还原为 N₂ 的选择性只有 15.6%, 而 NH₃ 的选择性则升至 66.5%. 由于 Pt 颗粒的尺寸接近, Pt 载量减少意味着 Pt-BaO 接触面积的减小. 以上结果清楚说明 Pt-BaO 接触界面对 NSR 性能的影响, 并表明富燃条件下储存的 NO_x 的还原过程对 Pt-BaO 接触界面减小更为敏感, 是决定催化剂稀/富燃性能的关键环节.

对于 Pt-BaO/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂, 当 $w(\text{Pt}) = 1\%$ 时, NO_x 储存量以及 NO_x 还原为 N₂ 的选择性分别为 0.28 mmol/g 和 87.1%; 当 Pt 负载量由 1% 降至 0.5% 时, 催化剂的 NO_x 储存量由 0.28 mmol/g 降至 0.24 mmol/g. 但是, 与 Pt-BaO/Al₂O₃ 催化剂反差明显的是, 富燃条件下 NO_x 还原为 N₂ 的选择性仍分别为 81.7% 和 78.0%; 即使 Pt 负载量降至 0.1%, N₂ 选择性仍为 65.6%. 可见, 以 ZrO₂-Al₂O₃ 为载体显著地抑制了因 Pt 含量减小而导致的性能恶化. H₂-TPR 和 O₂-TPD 结果表明, ZrO₂ 的存在降低了 Pt 颗粒对表面氧的吸附强度, 促进了储存的 NO_x 的释放和 N₂ 的选择性. $w(\text{Pt}) = 0.5\%$ 的 Pt-BaO/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 NSR 性能与 $w(\text{Pt}) = 1.0\%$ 的 Pt-BaO/Al₂O₃ 催化剂的相当, 表明以 ZrO₂-Al₂O₃ 为载体可显著降低 Pt-BaO 催化剂对 Pt 的依赖, 是制备高效低 Pt 含量的 NSR 催化剂的有效方法.

2.3 载体和助剂的作用

载体可通过影响 BaO 和 Pt 的性质而间接地影响催化剂的 NSR 性能, 而 NSR 各个化学过程间的协同, 以及 Pt-BaO 之间的 O, NO_x 和 H 物种的溢流意味着载体本身也直接参与反应而非仅仅起分散 Pt 和 BaO 的作用. 载体的酸碱性强烈地影响 NSR 过

程. Shimizu 等^[54]在 $w(\text{Ba}) = 13\%$ 的 Pt-BaO/MO_x ($M = \text{Al}, \text{Zr}, \text{Mg}$ 和 Si) 催化剂上进行 NO-O₂ 饱和和吸附, 结果表明, 以 MgO 作为载体时 NO_x 储存量最高 (0.62 mmol/g), 而以 Al₂O₃, ZrO₂ 和 SiO₂ 作为载体时, NO_x 储存量分别为 0.23, 0.18 和 0.05 mmol/g. NO_x 储存量随载体不同呈现如下顺序: MgO > Al₂O₃ > ZrO₂ > SiO₂. 这与氧化物碱性的顺序一致. Maeda 等^[55]在 350 °C 考察了载体性质对 Pt-BaO/MO_x ($\text{MO}_x = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2, \text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) 性能的影响, 发现 NO_x 储存量与载体的碱性同样呈顺变规律: $\text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. 然而, 储存的 NO_x 的还原反应速率则随载体碱性呈逆变关系.

载体氧化物 (特别是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 除了通过影响表面物种溢流来参与 NSR 过程外, 还可能提供 NO_x 还原反应的活性位. 在以丙烯为还原剂的 NO_x-SCR 反应中, SnO₂/SiO₂ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的机械混合样具有与 SnO₂/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相近的催化性能, 而单独的 SnO₂/SiO₂ 则没有活性^[56]; 机械混合的 Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则表现出显著的协同效应, 而将 Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 SiO₂ 机械混合则不影响 NO_x 的转化率^[57]. 载体 Al₂O₃ 性质对 NSR 催化性能的影响作用尚有待深入研究.

加入过渡金属氧化物是改善 Pt-BaO/Al₂O₃ 催化剂性能的主要途径. FeO_x 的加入虽导致催化剂 NSR 性能的下降, 但是能明显提高催化剂的抗硫能力^[58]. MnO_x, CeO_x 和 CoO_x 的添加能有效地提高催化剂 NO_x 储存量, 并可显著抑制 NO_x 还原时 NH₃ 的生成, 提高 N₂ 选择性^[4,59-65]. 其中原因之一是由于这些具有较强氧化能力的过渡金属氧化物能提供更多的氧化反应活性位, 促进了 O 和 NO_x 向 BaO 的迁移以及 NO₂ 的生成, 进而提高了 NO_x 的储存量; 而 N₂ 选择性的提高, 则是由于还原过程中这些金属氧化物的还原额外消耗了还原剂, 提高了 Pt 上 NO_x/H 的比例所致^[65]. 需要指出的是, 以 CeO_x 为助剂或载体时 CeO_x 与 Ba 或 Pt 能形成钙钛矿结构的 BaCeO₃ 和 BaPtO₃, 显著抑制了 Pt 和 Ba 在高温条件下的烧结^[66-68].

CoO_x 的添加对提高 Pt-BaO/Al₂O₃ 催化剂的 NO_x 储存能力最为有效. 李新刚等^[60]通过共沉淀法制得 Co-Ba-Al-O 多元氧化物, 然后浸渍上 Pt 制得 Pt/Co-Ba-Al-O 催化剂, 800 °C 焙烧后其 NO_x 储存

量, 比类似方法制得的 Pt/Ba-Al-O 催化剂提高约 21.6%。XRD 结果表明, Co 主要以铝酸钴形式存在, Co 中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 起到氧化 NO 为 NO_2 的作用。运用 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 测定 Co 第一配位壳层结构, 发现分散较好的 CoAl_2O_4 明显提高 NO 氧化为 NO_2 的能力。而文献[61,62,65]用 TPR 和 XRD 表征结果表明, Pt-CoO_x-BaO/Al₂O₃ 中的 Co 主要以 Co_3O_4 的形式存在, Co 的添加形成了 CoO_x 与 BaO 的接触界面, 因而显著提高了 NO_x 储存量。0.25% Pt-15%BaO/Al₂O₃ 催化剂在加入 CoO_x 助剂后, 其 NO_x 储存量与 1.0%Pt-15%BaO/Al₂O₃ 催化剂的相当。

本研究组考察了 Co 的添加量对 0.5%Pt-CoO_x-BaO/Al₂O₃ 催化剂 NSR 性能的影响^[23], 发现经 800 °C 焙烧后, 当 Co 载量不大于 5% 时, CoO_x 的添加使 Pt-BaO/Al₂O₃ 的 NO_x 储量由 0.22 mmol/g 提高至 0.25 mmol/g; 当 Co 含量为 10% 时, NO_x 的储量显著提高至 0.41 mmol/g; 但是, Co 的添加显著降低了催化剂对 NO_x 的还原能力, 当 Co 含量为 10% 时, N_2 选择性降至 30%。由此可见, CoO_x 与 BaO 的接触界面虽然有利于 NO_x 的氧化储存, 但却抑制了 NO_x 向 N_2 的还原过程。

选择 Co 含量为 5%, Pt 含量为 0.5% 以及 Ba 含量为 15% 的 Pt-CoO_x-BaO/Al₂O₃ 催化剂, 通过改变焙烧温度 (350~800 °C) 以优化其结构和性能。结果表明, 当温度由 350 升至 550 °C, 催化剂的 NO_x 储量呈缓慢下降趋势 (由 0.92 降至 0.71 mmol/g), 而还原过程中 N_2 的选择性则由 59% 升至 76%; 进一步提高焙烧温度至 800 °C, NO_x 储量则迅速下降至 0.25 mmol/g, 且 N_2 的选择性也迅速降至 51%。550 °C 焙烧的催化剂表现出最佳的 NO_x 还原催化性能。结合 H_2 -TPR 表征结果, 我们推测 550 °C 焙烧的催化剂上生成了高效催化活性中心 Pt-Co 双金属。它不仅能促进 NO 生成 NO_2 反应而提高催化剂上 NO_x 的储量, 而且还有助于储存硝酸盐的分解进而提高还原过程中 N_2 的选择性。

3 总结与展望

NSR 是新一代高燃油效率的稀燃汽车尾气净化的关键技术。NSR 催化剂本质上可以看作三效催化剂与碱性 NO_x 储存介质的组合, NSR 催化过程中

稀燃/富燃条件的交替运行、以及催化剂上 NO_x 储存介质发生的化学计量反应与贵金属上催化反应的耦合, 赋予了多组分、多功能的 NSR 催化剂的非稳态和积分反应特性。不同研究组所采用的稀燃/富燃条件 (周期时间、一个周期内的贫燃/富燃时间的相对比例、稀燃/富燃气氛等) 不同, 使得催化剂性能的比较变得很困难。因此, 对 NSR 基本化学过程的认识, 以及催化剂结构-性能关系的研究极具挑战性; 而催化剂成本高昂、稳定性不足则是该技术大规模应用的瓶颈所在, 提高 NSR 催化剂的抗烧结能力、降低其贵金属含量是关键。结合我们的研究体会, 现存的迫切问题归纳如下:

(1) 建立标准化的催化剂 NSR 性能的评价程序和条件, 包括相对理想的模型催化体系的反应条件以及接近真实的反应条件 (含 H_2O , CO_2 和 SO_2), 以便不同研究组的结果能够比较, 使大量零散的信息能够纳入统一的知识框架中。(2) 虽然已对 NO_x 储存介质 BaO 物种的多样性有所认识, 但对 BaO 物种的性质、其与载体的相互作用、以及它与 Pt 颗粒协同关系等的研究仍缺乏系统有力的表征手段。(3) 在 NSR 过程中, Pt 上 NO_x 氧化及还原反应的 TOF 随着 Pt 尺寸的增大而增大; 但是 Pt-BaO 之间的协同又要求最大程度地分散 Pt 以增大 Pt-BaO 的接触界面。因此, 可能存在一个最佳的 Pt 的尺寸范围, 相关研究对于探索低 Pt 催化剂有重要的指导作用。(4) 提高催化剂的抗烧结能力是改善其稳定性的根本所在, 钙钛矿结构能抑制 Pt 和 Ba 在高温下的烧结长大; 不含贵金属的钙钛矿结构复合氧化物也表现出良好的 NSR 能力^[69]。相关催化剂体系的结构-性能关系有待于深入系统的研究。

经过十余年的研究, NSR 已展现出鲜明的技术特色和极大的应用潜力。从分子原子水平上更为彻底深入理解 NSR 催化剂及 NSR 过程, 是设计制备高效低成本 NSR 催化剂的有效途径。

参 考 文 献

- 1 Kaspar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, 77: 419
- 2 Matsumoto S. *Catal Today*, 1996, 29: 43
- 3 Verrier C, Kwak J H, Kim D H, Peden C H F, Szanyi J. *Catal Today*, 2008, 136: 121
- 4 Luo J Y, Meng M, Zha Y Q, Xie Y N, Hu T D, Zhang J, Liu T. *Appl Catal B*, 2008, 78: 38

- 5 Basile F, Fornasari G, Gambatesa A, Livi M, Vaccari A. *Catal Today*, 2007, **119**: 59
- 6 Abdulhamid H, Fridell E, Skoglundh M. *Appl Catal B*, 2006, **62**: 319
- 7 Abdulhamid H, Dawody J, Fridell E, Skoglundh M. *J Catal*, 2006, **244**: 169
- 8 Salasc S, Skoglundh M, Fridell E. *Appl Catal B*, 2002, **36**: 145
- 9 Miyoshi N, Matsumoto S, Katoh K, Tanaka T, Harada J, Takahashi N, Yokota K, Sugiura M, Kasahara K. *SAE Technical Paper* 950809, 1995
- 10 Epling W S, Campbell L E, Yezerets A, Currier N W, Parks J E. *Catal Rev-Sci Eng*, 2004, **46**: 163
- 11 Roy S, Baiker A. *Chem Rev*, 2009, **109**: 4054
- 12 郭丽红, 刘咏, 孟明. 化学进展 (Guo L H, Liu Y, Meng M. *Progr Chem*), 2009, **21**: 964
- 13 Elizundia U, Lopez-Fonseca R, Landa I, Gutierrez-Ortiz M A, Gonzalez-Velasco J R. *Top Catal*, 2007, **42-43**: 37
- 14 Nova I, Castoldi L, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P, Prinetto F, Ghiotti G. *J Catal*, 2004, **222**: 377
- 15 Nova I, Castoldi L, Prinetto F, Dal Santo V, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P, Ghiotti G, Psaro R, Recchia S. *Top Catal*, 2004, **30-31**: 181
- 16 Yi C W, Kwak J H, Szanyi J. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 15299
- 17 Nova I, Lietti L, Castoldi L, Tronconi E, Forzatti P. *J Catal*, 2006, **239**: 244
- 18 Nova I, Lietti L, Forzatti P. *Catal Today*, 2008, **136**: 128
- 19 Mulla S S, Chaugule S S, Yezerets A, Currier N W, Delgass W N, Ribeiro F H. *Catal Today*, 2008, **136**: 136
- 20 Forzatti P, Lietti L, Nova I. *Energy Environ Sci*, 2008, **1**: 236
- 21 Lietti L, Nova I, Forzatti P. *J Catal*, 2008, **257**: 270
- 22 Abdulhamid H, Fridell E, Skoglundh M. *Top Catal*, 2004, **30-31**: 161
- 23 Hu Z, Sun K Q, Li W Z, Xu B Q. *Catal Today*, 2010, doi:10.1016/j.cattod.2010.06.008
- 24 Li W Z, Sun K Q, Hu Z, Xu B Q. *Catal Today*, 2010, **153**: 103
- 25 Cant N W, Liu I O Y, Patterson M J. *J Catal*, 2006, **243**: 309
- 26 Kabin K S, Khanna P, Muncrief R L, Medhekar V, Harold M P. *Catal Today*, 2006, **114**: 72
- 27 Castoldi L, Nova I, Lietti L, Forzatti P. *Catal Today*, 2004, **96**: 43
- 28 Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. *Appl Catal B*, 2005, **60**: 265
- 29 Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. *Appl Catal B*, 2005, **59**: 187
- 30 Corbos E C, Courtois X, Bion N, Marecot P, Duprez D. *Appl Catal B*, 2007, **76**: 357
- 31 Piacentini M, Strobel R, Maciejewski M, Pratsinis S E, Baiker A. *J Catal*, 2006, **243**: 43
- 32 Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. *Appl Catal B*, 2006, **66**: 126
- 33 Luo J Y, Meng M, Li X G, Zha Y Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **113**: 277
- 34 Szailer T, Kwak J H, Kim D H, Szanyi J, Wang C M, Peden C H F. *Catal Today*, 2006, **114**: 86
- 35 Kwak J H, Mei D H, Yi C W, Kim D H, Peden C H F, Allard L F, Szanyi J. *J Catal*, 2009, **261**: 17
- 36 Szanyi J, Kwak J H, Kim D H, Burton S D, Peden C H F. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 27
- 37 Mei D H. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 1867
- 38 Mei D H, Kwak J H, Szanyi J, Ge Q F, Peden C H F. *Catal Today*, 2010, **151**: 304
- 39 Froila F, Manzoli M, Prinetto F, Ghiotti G, Castoldi L, Lietti L. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 12869
- 40 Yi C W, Kwak J H, Peden C H F, Wang C M, Szanyi J. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 14942
- 41 Li W Z, Sun K Q, Hu Z, Xu B Q. *Catal Lett*, 2009, **132**: 189
- 42 Ueda A, Yamada Y, Katsuki M, Kiyobayashi T, Xu Q, Kuriyama N. *Catal Commun*, 2009, **11**: 34
- 43 Xian H, Zhang X W, Li X A, Li L Y, Zou H H, Meng M, Li Q A, Tan Y S, Tsubaki N. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 11844
- 44 Olsson L, Fridell E. *J Catal*, 2002, **210**: 340
- 45 Olsson L, Westerberg B, Persson H, Fridell E, Skoglundh M, Andersson B. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 10433
- 46 Olsson L, Persson H, Fridell E, Skoglundh M, Andersson B. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 6895
- 47 Lee J H, Kung H H. *Catal Lett*, 1998, **51**: 1
- 48 Mulla S S, Chen N, Cumarantunge L, Blau G E, Zemlyanov D Y, Delgass W N, Epling W S, Ribeiro F H. *J Catal*, 2006, **241**: 389
- 49 Weiss B M, Iglesia E. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 13331
- 50 Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T. *Catal Today*, 2003, **87**: 19
- 51 Yoshida H, Tsuruta T, Yazawa Y, Hattori T. *Appl Catal A*, 2007, **325**: 50
- 52 Coronado J M, Anderson J A. *J Mol Catal A*, 1999, **138**: 83
- 53 Clayton R D, Harold M P, Balakotaiah V, Wan C Z. *Appl Catal B*, 2009, **90**: 662
- 54 Shimizu K I, Saito Y, Nobukawa T, Miyoshi N, Satsuma A. *Catal Today*, 2008, **139**: 24
- 55 Maeda N, Urakawa A, Baiker A. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 16724
- 56 Yezerets A, Zheng Y, Park P W, Kung M C, Kung H H. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, **130**: 629
- 57 Kung M C, Kung H H. *Top Catal*, 2000, **10**: 21
- 58 Le P N, Corbos E C, Courtois X, Can F, Royer S, Marecot P, Duprez D. *Top Catal*, 2009, **52**: 1771
- 59 Xiao J H, Li X H, Deng S, Wang F R, Wang L F. *Catal Commun*, 2008, **9**: 563
- 60 李新刚, 孟明, 林培琰, 陈加福, 伏羲路, 俞寿明, 谢亚宁, 胡天斗. 催化学报 (Li X G, Meng M, Lin P Y, Chen J F, Fu Y L, Yu Sh M, Xie Y N, Hu T D. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 417
- 61 Vijay R, Hendershot R J, Rivera-Jimenez S M, Rogers W B, Feist B J, Snively C M, Lauterbach J. *Catal Commun*,

- 2005, **6**: 167
- 62 Vijay R, Snively C M, Lauterbach J. *J Catal*, 2006, **243**: 368
- 63 Park J H, Cho H J, Park S J, Nam I S, Yeo G K, Kil J K, Youn Y K. *Top Catal*, 2007, **42-43**: 61
- 64 Kim J G, Lee H M, Lee M J, Lee J H, Kim J G, Jeon J Y, Jeong S K, Yoo S J, Kim S S. *J Ind Eng Chem*, 2008, **14**: 841
- 65 Vijay R, Sakurai H, Snively C M, Lauterbach J. *Top Catal*, 2009, **52**: 1388
- 66 Casapu M, Grunwaldt J D, Maciejewski M, Wittrock M, Gobel U, Baiker A. *Appl Catal B*, 2006, **63**: 232
- 67 Casapu M, Grunwaldt J D, Maciejewski M, Baiker A, Eckhoff S, Gobel U, Wittrock M. *J Catal*, 2007, **251**: 28
- 68 Casapu M, Grunwaldt J D, Maciejewski M, Baiker A, Hoyer R, Wittrock M, Eckhoff S. *Catal Lett*, 2008, **120**: 1
- 69 Kim C H, Qi G S, Dahlberg K, Li W. *Science*, 2010, **327**: 1624