

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161683

Ag/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂中 Ag 的负载量对碳烟燃烧活性的影响

邓湘玲, 叶松寿, 曹志凯, 张诺伟, 郑进保, 陈秉辉

(厦门大学化学工程与生物工程系, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 能源材料化学协同创新中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 开发低温下高催化活性的柴油机碳烟颗粒燃烧催化剂是当前环境催化领域的热点问题。利用共沉淀的方法制备了用于碳烟催化燃烧反应的 Ag/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂。活性评价结果表明, 相对于 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂, Ag 的引入可显著降低碳烟催化燃烧温度。而且, Ag 的负载量存在一个最佳值。以 XRD、*in-situ* XRD、BET、TPR 等表征手段探究了该系列催化剂结构性质及其变化产生的影响。结果表明, Ag 与 Ce 物种间的相互作用可显著降低催化剂 (特别是 CeO₂ 表面氧) 的还原温度。该相互作用使 Ag/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂在一定温度下 (>200℃) 就表现出 Ag⁺ 的性质。这些性质与该催化剂具有较高的碳烟氧化活性相关。而且, 该催化剂也表现出良好的稳定性。

关键词: Ag; 催化剂; 碳烟燃烧; 氧化; 多相反应

中图分类号: O 643.36

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 08—3064—07

Effect of Ag loading on soot oxidation for Ag/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts

DENG Xiangling, YE Songshou, CAO Zhikai, ZHANG Nuowei, ZHENG Jinbao, CHEN Binghui

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: It is still important to develop soot oxidation catalysts with excellent activity under low temperature. Ag/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ was synthesized *via* coprecipitation method for soot oxidation. Compared with the catalytic performance of Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, the introduction of Ag can lead to the decrease of soot-ignition temperature. Moreover, there is an optimal Ag loading. Subsequently, several methods such as XRD, *in-situ* XRD, BET, TPR were used to characterize the physicochemical properties of Ag-based catalysts. The results showed that the introduction of Ag resulted in decreasing the reduction temperature of surface oxygen species, being due to the interaction of Ag and Ce. The interaction also brings about the occurrence of Ag⁺ nature. And the feature is linked with the outstanding activity of soot oxidation for Ag-based catalyst. Furthermore, the Ag-based catalyst possessed fairly good stability in soot oxidation.

Key words: silver; catalyst; soot combustion; oxidation; multiphase reaction

引言

柴油机发动机是一种热效率高、更节油、低 CO₂ 等温室气体排放、动力性能更好的发动机, 因此在

我国“十二五”规划中大力支持柴油车在汽车产业中的发展, 柴油车数量不断增加。柴油机尾气往往含有 CO、NO_x、未燃烧有机物 (HC) 和碳烟颗粒物 (PM)。其中, HC 和 PM 是城市大气污染物 PM10

2016-11-29 收到初稿, 2017-05-05 收到修改稿。

联系人: 郑进保。第一作者: 邓湘玲 (1987—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21303140, 21673187); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (20720170029)。

Received date: 2016-11-29.

Corresponding author: ZHENG Jinbao, jbzhen@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21303140, 21673187) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (20720170029).

和 PM_{2.5} 的主要来源之一。前者已有较为成熟的处理技术^[1], 但碳烟颗粒的处理尚未令人满意。催化再生过滤器系统 (CDPF) 是将高活性高稳定性的碳烟颗粒催化燃烧催化剂涂覆在高效率的颗粒物过滤器上, 依靠催化剂的高活性在较低温度下除去碳烟, 从而降低柴油机尾气中碳烟的排放量, 被认为是解决柴油机排放颗粒物污染最有效的方法。因此, 提高碳烟燃烧催化剂的低温催化活性和稳定性是当前环境催化领域研究的热点和难点问题。

柴油碳烟的催化燃烧反应是一个固 (反应物) - 固 (催化剂) - 气 (O₂) 三相深度催化氧化反应过程。对于此类催化反应, 催化剂的活性主要受两方面的影响。其一是催化剂与碳烟之间的有效接触; 其二是催化剂本征活性, 即催化剂应该具备良好的氧化还原性能来活化反应气氛中 O₂。

现有的碳烟燃烧催化剂主要包括 Pt、Pd、Rh、Ag、钙钛矿^[2-6]等。其中, Ag 相对较为便宜, Ag 基催化剂起燃温度较低, 是目前碳烟氧化反应中研究较热门的催化剂之一。众所周知, Ag 基催化剂已较广泛地应用于其他催化领域, 如乙烯环氧化等反应。最近的研究结果表明, Ag 基催化剂对碳烟燃烧反应^[7]、CO 氧化反应^[8-10]均表现出良好的催化性能, 如 Ag/SiO₂、Ag/CeO₂、Ag/Sn、Ag/Al₂O₃ 等。值得注意的是, 多数研究将 Ag 与 CeO₂ 配合使用, 如负载于 CeO₂ 的 Ag 催化剂上表现出比其他 Ag 基催化剂更高的活性。Ag 与 Ce 共存时有利于形成 Ag⁺, 而 Ag 与 Zr、Al₂O₃ 共存时更易形成 Ag₂O^[11]。但单一的 CeO₂ 稳定性较差, 高温下容易产生烧结, 这使催化剂比表面积急剧下降以及储氧能力降低, 从而影响其催化性能。研究发现在 CeO₂ 中掺杂组分如 Zr⁴⁺、Pr³⁺、Y³⁺、La³⁺、Ga³⁺ 等阳离子, 可提高 CeO₂ 的抗高温烧结性。特别地, Zr⁴⁺ 的离子半径与 Ce⁴⁺ 的相近, 电荷数相当, 因此, Zr 组分易与 Ce 形成铈锆固溶体。此时, 氧化锆不仅能保持 CeO₂ 储氧能力, 还起到稳定 CeO₂ 结构的作用; 并且 ZrO₂ 的引入易导致 CeO₂ 晶格畸形和表面缺陷, 这有利于增加 CeO₂ 的氧空穴浓度, 从而使其氧化活性提高^[12-15]。自 20 世纪 90 年代开始, 国内外广泛关注的 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体已在汽车尾气净化催化剂中使用, 特别是应用在柴油车尾气后处理催化剂中^[16-21]。

前期研究发现尽管 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 固溶体催化剂在催化碳烟颗粒物燃烧中具有良好的催化活性。但其催化活性温度区间为 260~580℃, 高于实际柴油

发动机尾气排放温度 150~400℃。而尽管负载于 CeO₂ 的 Ag 催化剂能够促进氧物种的生成, 提高催化活性, 但其对温度敏感, 易发生烧结, 导致催化剂失活。因此, 将 Ag 负载于高稳定高储氧能力的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 固溶体将可以同时提高催化剂的低温催化活性及其稳定性。据报道, 稀土金属的掺杂如 Nd 等能够提高复合氧化物催化剂的热稳定性^[22-24]。本文以共沉淀制备方法研究了 Ag 负载量对 Ag/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 碳烟燃烧催化性能的影响, 并且利用 XRD、*in-situ* XRD、BET、TPR 等表征手段探究该系列催化剂对碳烟催化燃烧性能的差异, 并对催化剂的稳定性进行了测试。

1 实验材料和方法

1.1 催化剂制备

本文使用共沉淀的方法合成催化剂, 沉淀剂为 KOH, 以反加法的形式进行共沉淀。方法如下: 分别量取计量的 Zr(NO₃)₄、Ce(NO₃)₃、AgNO₃ 和 KOH 溶液, 以反加的形式在恒温水浴锅内进行共沉淀反应; 之后经过洗涤、干燥、焙烧即可得所需催化剂, 记为 K-Ag_n/CZ 催化剂, 其中, CZ 代表 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, *n* 代表 Ag 的负载量 (%)。类似地, 在共沉淀过程引入相应的 Nd(NO₃)₃ 溶液即可制得改性的 K-Nd/Ag₂₂%/CZ 催化剂。以上采用的化学试剂均为 AR 级, 购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂活性评价

催化剂的活性评价采用程序升温氧化 (TPO) 法, 在常压固定床反应装置上进行, 实验装置如图 1 所示。本实验选用 Degussa 公司生产的 Printex U 商业碳颗粒模拟柴油机尾气中的碳烟颗粒物。将一定量的催化剂和碳烟颗粒物 (19:1), 用机械搅拌的方式将其混合达到疏松接触。评价活性时以 50 ml·min⁻¹ 流量通入 5% O₂+95% N₂ 的原料气体, 反应装置以 2℃·min⁻¹ 进行程序升温, 并利用气相色谱对反应尾气进行分析。催化燃烧碳烟颗粒过程中催化剂氧化能力的强弱以碳烟颗粒的燃烧温度来表示, 即 T₁₀、T₅₀、T₉₀ 分别代表碳烟颗粒在催化剂的催化作用下转化 10%、50%、90% 时的温度。数据计算方法是通过将 TPO 反应中碳烟颗粒燃烧产生的 CO₂ 与 CO 浓度, 作出浓度随温度的变化曲线, 随后对浓度曲线进行积分, 其中 CO₂ 与 CO 总积分之和的 10%、50% 和 90% 时所对应的反应温度即为 T₁₀、T₅₀ 和 T₉₀。T₁₀ 也称为起燃温度。另一个催化剂活性指标是 T_m, 表示反应出口尾气中 CO₂ 浓度达

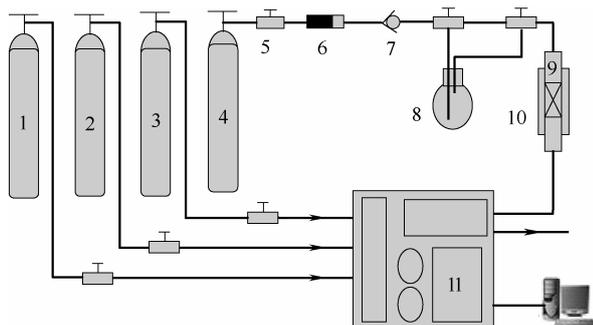


图 1 催化剂活性评价装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for soot combustion

1—H₂; 2—N₂; 3—air; 4—5%O₂+95%N₂; 5—globe valve; 6—mass flowmeter; 7—check valve; 8—flask; 9—reactor; 10—tubular heater; 11—gas chromatograph

到最大时对应的反应温度。

如涉及催化剂的水热处理，主要是将催化剂在 800℃、含水 10%的空气中处理 16 h。

1.3 催化剂表征

催化剂样品的粉末 XRD 和程序升温 *in-situ* XRD 分析分别使用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪和 X'pert Pro X 射线衍射仪，电压分别为 35、40 kV，电流分别为 15、30 mA。它们均使用 Cu 靶 K_α 辐射，仅后者测试时以 5℃·min⁻¹ 程序升温。使用 Micromeritics Tristar ASAP 3000 吸附仪进行样品织构性质的表征，通过 BET 模型得到样品的比表面积、孔容和孔径。H₂-TPR 实验装置由一套气体净化系统、GC-950 气相色谱仪、连续流动微型反应器，小型管式电阻炉和 AI-708P 型程序式精密温度控制仪(厦门宇光电子生产)组成。按一定的程序进行升温还原，由 TCD 在线检测尾气。使用 S8 TIGER 型 XRF 测定催化剂元素含量，测试条件：电压 60 kV，电流 50 mA。

2 实验结果与讨论

2.1 K-Ag_n/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂的催化活性评价

本文选择 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (即 CZ)作为载体，研究其催化剂活性以及 Ag 的加入对碳烟燃烧催化效果的影响。碳烟颗粒在 K-Ag_n/CZ 催化剂上氧化的 CO₂ 浓度和转化率随温度的变化如图 2 所示。从图 2 可以看出，K-CZ 催化剂的起燃温度约为 350℃，明显高于 K-Ag_n/CZ 催化剂的起燃温度。由此可见，相对 K-CZ，K-Ag_n/CZ 对碳烟燃烧的催化活性明显提高。

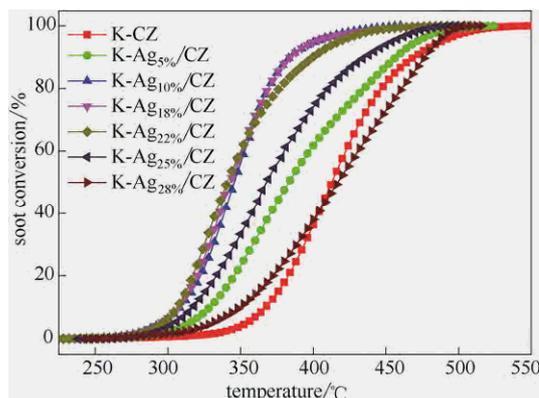


图 2 K-Ag_n/CZ 催化剂的碳烟催化燃烧活性

Fig.2 Activity of soot combustion over K-Ag_n/CZ catalysts

表 1 为碳烟在 K-Ag_n/CZ 催化剂上的燃烧温度。从表 1 可见，相对于 K-CZ，K-Ag_n/CZ 催化剂对碳烟燃烧的 T₁₀、T₅₀、T₉₀ 均明显降低。这说明催化剂 Ag 的加入促进了碳烟催化燃烧。并且随着 Ag 负载量的增加，K-Ag_n/CZ 催化剂催化碳烟燃烧温度先升高后降低，这说明 Ag 负载量存在一个最优值，为 22%。即 K-Ag₂₂%/CZ 催化剂催化碳烟燃烧温度区间为 250~450℃；T_m 为 332℃，相对于 K-CZ 催化剂降低了 76℃。

表 1 K-Ag_n/CZ 催化剂碳烟催化燃烧温度 (疏松接触)

Table 1 Temperatures of soot combustion over K-Ag_n/ CZ catalysts (loose contact)

Catalyst	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C	T _m /°C
K-CZ	367.1	412.6	469.1	408.0
K-Ag ₅ %/ CZ	328.6	383.1	456.9	368.0
K-Ag ₁₀ %/ CZ	308.1	345.6	383.8	344.0
K-Ag ₁₈ %/ CZ	306.9	342.6	384.2	336.0
K-Ag ₂₂ %/ CZ	306.3	340.8	399.7	332.0
K-Ag ₂₅ %/ CZ	317.1	367.8	435.6	362.0
K-Ag ₂₈ %/ CZ	349.1	416.9	476.6	420.0

综上所述，K-Ag_n/CZ 催化剂对碳烟催化燃烧具有优良的催化效果。其中，催化活性最好的为 K-Ag₂₂%/CZ。

2.2 K-Ag_n/CZ 催化剂表征

2.2.1 K-Ag_n/CZ 催化剂的晶相结构 图 3 为不同 Ag 负载量催化剂的 XRD 谱图。从图 3 中可知，Ce 基催化剂在 2θ 角为 28.87°、33.51°、48.09°、57.05°、59.90°、70.40°、77.74°、88.15° 处具有衍射峰。这些衍射峰归属于 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 面心立方萤石晶相结构，分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面 (PDF#28-0271)。与纯 CeO₂ 相比，衍射峰位置向高角度移动，说明 Ce-Zr

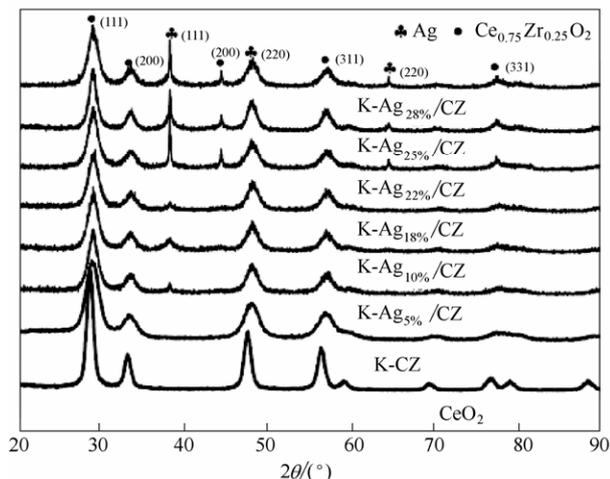


图 3 K-Ag_n/CZ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns for K-Ag_n/CZ catalysts

基催化剂在 500℃ 下焙烧形成了 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 固溶体。在 2θ 角为 38.12°、44.31°、64.45° 处的 3 个衍射峰归属于 Ag 面心立方晶相结构，分别对应于 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (PDF#89-3722)，催化剂中存在金属 Ag。这说明催化剂在 500℃ 下焙烧 Ag₂O 分解形成了金属 Ag。并且，从图 3 可以发现当 Ag 负载量增加时，Ag(111) 晶面的峰变尖锐，说明 Ag 发生了聚集，颗粒长大。

利用谢乐公式对不同 Ag 负载量催化剂的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 晶面和 Ag(111) 晶面进行晶格常数计算，得到 K-Ag_n/CZ 样品中晶相的晶格常数和平均晶粒尺寸，结果如表 2 所示。K-Ag_n/CZ 催化剂中 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 的晶格常数比 K-CZ 催化剂的略小，而晶粒尺寸则相差较大。

表 2 K-Ag_n/CZ 催化剂的晶格常数和晶粒尺寸

Table 2 Lattice parameter and crystal size of K-Ag_n/CZ catalysts

Catalyst	abc _{CZ(111)}	d _{CZ(111)} /nm	abc _{Ag(111)}	d _{Ag(111)} /nm
K-CZ	5.385	6.8	—	—
K-Ag _{5%} /CZ	5.352	5.8	4.088	5.5
K-Ag _{10%} /CZ	5.348	5.8	4.087	10.5
K-Ag _{18%} /CZ	5.346	5.6	4.085	15.1
K-Ag _{22%} /CZ	5.352	5.7	4.085	18.4
K-Ag _{25%} /CZ	5.355	5.8	4.085	20.6
K-Ag _{28%} /CZ	5.350	5.8	4.082	29.6

从表 2 可知，K-Ag_n/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂中 Ag 的晶格常数没有发生明显变化。这表明在催化剂中 Ag 大部分以金属 Ag 颗粒存在。在 K-Ag_n/CZ 催化剂中 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 的晶粒尺寸在 5.7 nm 左右，没有

明显变化，说明 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 结构比较稳定；而 Ag 的晶粒尺寸随着 Ag 含量的增加而增大，从 5.5 nm 增至 29.6 nm，表明 Ag 发生团聚现象。

2.2.2 K-Ag_n/CZ 催化剂的 BET 分析 K-Ag_n/CZ 催化剂的织构特征见表 3。从表 3 中可以看出，K-CZ 催化剂的比表面积、孔容和孔径均略大于 K-Ag_n/CZ 催化剂。随着 Ag 负载量的增加，K-Ag_n/CZ 催化剂的比表面积和孔容减小，孔径基本没变。从 XRD 的分析结果可知，随着 Ag 含量的增加，K-Ag_n/CZ 催化剂发生团聚，颗粒的粒径变大，因而造成了比表面积的减小。尽管比表面积略有减小，但是催化剂仍表现出优良的活性。

表 3 K-Ag_n/CZ 催化剂的织构特征

Table 3 Textural properties of K-Ag_n/CZ catalysts

Catalyst	BET surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume /cm ³ ·m ⁻¹	Pore size/nm
K-CZ	54.3	0.118	6.0
K-Ag _{5%} /CZ	45.1	0.051	4.4
K-Ag _{10%} /CZ	40.3	0.047	4.1
K-Ag _{18%} /CZ	37.1	0.043	4.3
K-Ag _{22%} /CZ	35.5	0.042	4.7
K-Ag _{25%} /CZ	33.2	0.035	4.6
K-Ag _{28%} /CZ	31.3	0.034	4.5

2.2.3 K-Ag_n/CZ 催化剂的 H₂-TPR 分析 图 4 为不同 Ag 负载量的 K-Ag_n/CZ 催化剂的 H₂-TPR 谱图。如图 4 所示，Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂的 H₂-TPR 还原曲线在 380~490℃、490~700℃ 和 >700℃ 范围内有 3 个还原峰，它们分别归属于 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂表面吸附氧的还原，外层晶格氧的还原 (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) 和内层晶格氧的还原^[25]。Ag 的加入使还原峰向低温移动。在 181℃ 处的还原峰归结为 Ag 颗粒上 O⁻ 的还原峰^[26-27]，在 257℃ 处的还原峰为 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂

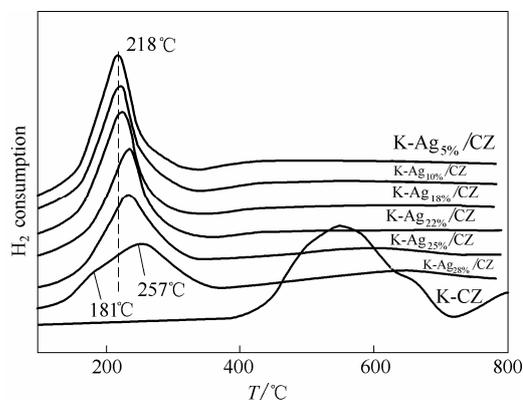


图 4 K-Ag_n/CZ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.4 H₂-TPR profiles of K-Ag_n/CZ catalysts

载体上 CeO₂ 与 Ag 相互作用下产生的表面 O₂⁻ 的还原峰^[28-29]。因此, Ag 的加入能够显著降低 CeO₂ 表面氧的还原温度, 与 Ag 在低温下提高 CeO₂ 的还原性质相一致。而 CeO₂ 与 Ag 相互作用越强, 其还原温度越低^[30]。随着 Ag 含量的增加, K-Ag_n/CZ 催化剂的还原峰向高温有所偏移, 推测原因是随着 Ag 含量的增加, Ag 颗粒团聚, 粒径变大, 分散性降低, 与 CZ 的相互作用减弱所致。

2.2.4 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂 *in-situ* XRD 分析 Ag 的存在显著提高 Ce-Zr 基催化剂的催化性能 (表 1)。为了研究在催化碳烟燃烧过程中 K-Ag_n/CZ 催化剂各晶相的变化情况, 以 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂为研究对象考察在 5% O₂/N₂ 气氛 (模拟反应条件) 下、处理温度从 25℃ 升至 450℃ 过程中该催化剂的晶相变化, 结果如图 5 所示。随着处理温度的升高, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 的 XRD 衍射峰没有明显变化, 而金属 Ag 的 XRD 衍射峰从 200℃ 开始明显往低角度偏移。

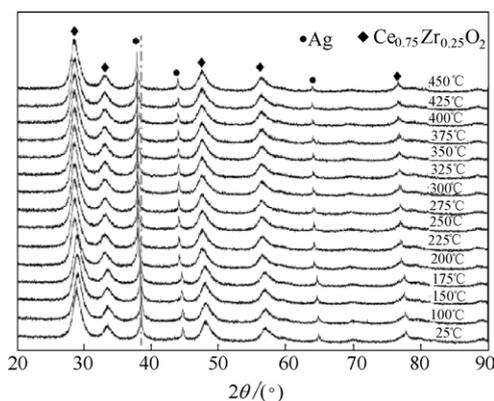


图 5 不同温度下 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂 *in-situ* XRD 谱图
Fig.5 *In-situ* XRD patterns for K-Ag_{22%}/CZ catalyst at different temperature

表 4 为根据谢乐公式计算得到的 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂在不同处理温度下的晶格常数。随着处理温度的提高, 该催化剂的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 的晶格常数仅从 5.352 变至 5.358。可以认为这是由晶格中原子发生振动引起的; 而金属 Ag 的晶格常数却从 4.085 增至 4.113, 变化比较明显。

这些结果表明 K-Ag_{22%}/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂在催化碳烟燃烧的过程中, 金属 Ag 的衍射峰将向低角度偏移、晶格常数将变大。推测是由于 Ag 与氧物种相互作用生成 Ag⁺物种。其中, 氧物种认为来自反应气氛中的 O₂ 或来自 CZ 固溶体活化、储存的氧物种。而活性评价结果也显示, 对于 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂, 碳烟于 200℃ 下开始氧化 (检测到 CO₂ 信

表 4 不同温度下 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂晶相的晶格常数
Table 4 Lattice parameters of K-Ag_{22%}/CZ catalyst crystalline phase at different temperature

Temperature/°C	abc _{CZ(111)}	abc _{Ag(111)}
25	5.352	4.085
100	5.351	4.090
150	5.356	4.092
175	5.350	4.094
200	5.360	4.095
225	5.353	4.096
250	5.353	4.098
275	5.353	4.099
300	5.351	4.102
325	5.356	4.103
350	5.356	4.104
375	5.362	4.107
400	5.359	4.109
425	5.352	4.110
450	5.358	4.113

号), 这正好与在不同温度下 K-Ag_{22%}/CZ 中金属 Ag 晶格常数发生明显变化相对应。据此, 可以认为 Ag⁺物种在 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂催化氧化碳烟中起着重要作用。

2.3 K-Ag_n/CZ 催化剂的稳定性分析

为了进一步探究 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂的水热稳定性, 对其在 800℃ 及含水蒸气条件下进行稳定性实验。结果如表 5 所示。研究结果显示, K-Ag_{22%}/CZ 催化剂水热处理后, 其催化活性明显下降, 其对碳烟燃烧的 T₁₀、T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 347.2、425.2 和 480.4℃。可见, K-Ag_{22%}/CZ 催化剂的水热稳定性仍有待提高。

表 5 水热处理后 Ag 基催化剂对碳烟燃烧的催化活性
Table 5 Soot oxidation activity of aged Ag-based catalysts after hydrothermal treatment

Catalyst	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C	T _m /°C
K-Ag _{22%} /CZ	306.3	340.8	399.7	332.0
K-Ag _{22%} /CZ-HT-800℃	347.2	425.2	480.4	445.0
K-Nd/Ag _{22%} /CZ-HT-800℃	336.4	374.6	410.3	370.0

Note: HT—hydrothermal treatment.

为此, 本研究对 K-Ag_{22%}/CZ 进行改性。结果表明, 稀土元素 Nd 的掺杂提高了催化剂的水热稳定性 (表 5)。K-Nd/Ag_{22%}/CZ 催化剂在水热处理后, 其对碳烟燃烧的 T₁₀、T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 336.4、374.6 和 410.3℃。总之, Nd 的掺杂不仅使 K-Ag_{22%}/CZ 催化剂具有较好的催化活性, 而且显著提高了其水热稳定性。

3 结 论

以反加共沉淀法制备出不同负载量的 K-Ag_n/CZ 催化剂, 并考察了其催化剂活性, 得到如下结论。

(1) Ag 的引入使 K-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂具有更高的碳烟氧化活性。而且, 催化剂的 Ag 含量存在一个最优值, 以 K-Ag_{22%}/CZ 的催化活性最好。

(2) Ag 基催化剂具有较高的碳烟氧化活性, 主要由于 Ag 的加入显著降低了催化剂 (特别是 CeO₂) 表面氧的还原温度。这说明 Ag-Ce 存在相互作用。而且, 该相互作用使该催化剂在一定温度下 (>200℃) 就表现出 Ag⁺ 的性质, 从而有利于氧的活化。

(3) K-Ag_{22%}/CZ 催化剂对碳烟燃烧具有一定的稳定性, 而稀土元素 Nd 的掺杂有利于提高其水热稳定性。

References

- [1] 黄海凤, 陈晓, 顾蕾, 等. 柴油车 DOC 催化剂 Pt/CeZrO₂ 载体的制备及影响[J]. 化工学报, 2017, **68**(4): 1390-1397.
HUANG H F, CHEN X, GU L, *et al.* Preparation and effect of Pt/CeZrO₂ diesel oxidation catalysts support[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(4): 1390-1397.
- [2] AZAMBRE B, COLLURA S, DARCY P, *et al.* Effects of a Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ catalyst and NO₂ on the kinetics of diesel soot oxidation from thermogravimetric analyses[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, **92**(3): 363-371.
- [3] KURNATOWSKA M, MISTA W, MAZUR P, *et al.* Nanocrystalline Ce_{1-x}Ru_xO₂—microstructure, stability and activity in CO and soot oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **148**(2): 123-135.
- [4] NASCIMENTO L F, MARTINS R F, SILVA R F, *et al.* Ru-doped ceria-zirconia mixed oxides catalyze soot combustion[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2014, **111**(1): 149-165.
- [5] LIU Z M, HAO Z P, ZHANG H P, *et al.* Study of perovskite-type oxides and their supported Ag derivatives for catalytic oxidation of diesel soot[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, **77**(7): 800-804.
- [6] XIAN H, ZHANG X W, LI X G, *et al.* Effect of the calcination conditions on the NO_x storage behavior of the perovskite BaFeO_{3-x} catalysts[J]. Catalysis Today, 2010, **158**(158): 215-219.
- [7] HANEDA M, TOWATA A. Catalytic performance of supported Ag nano-particles prepared by liquid phase chemical reduction for soot oxidation[J]. Catalysis Today, 2015, **242**(2015): 351-356.
- [8] YANG F, HUANG J, ODOOM-WUBAH T, *et al.* Efficient Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation prepared with microwave-assisted biosynthesis[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **269**(2015): 105-112.
- [9] NAGY G, BENKO T, BORKO L, *et al.* Bimetallic Au-Ag/SiO₂ catalysts: comparison in glucose, benzyl alcohol and CO oxidation reactions[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, **115**(1): 45-65.
- [10] KHAN I A, SAJID N, BADSHAH A, *et al.* CO oxidation catalyzed by Ag nanoparticles supported on SnO/CeO₂[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015, **26**(4): 695-704.
- [11] ANEGGI E, LLORCA J, LEITENBURG C D, *et al.* Soot combustion over silver-supported catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **91**(1/2): 489-498.
- [12] KRISHNA K, BUENO-LOPEZ A, MAKKEE M, *et al.* Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation (I): Characterisation and catalytic activity with O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **75**(3/4): 189-200.
- [13] KRISHNA K, BUENO-LOPEZ A, MAKKEE M, *et al.* Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation[J]. Topics in Catalysis, 2007, **42/43**(1): 221-228.
- [14] KRISHNA K, BUENO-LOPEZ A, MAKKEE M, *et al.* Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation (II): Characterisation and catalytic activity with NO+O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **75**(3): 201-209.
- [15] KRISHNA K, BUENO-LOPEZ A, MAKKEE M, *et al.* Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation(III): Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O₂ and NO+O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **75**(3/4): 210-220.
- [16] OLIVEIRA C F, GARCIA F A C, ARAUJO D R, *et al.* Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, **413/414**(4): 292-300.
- [17] QING Y, QUN T, DE C H, *et al.* Preparation and characterization of CeO₂-ZrO₂ solid solutions prepared by citric acid sol-gel method[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2006, **23**(1): 64-69.
- [18] WEI Y C, LIU J, ZHAO Z, *et al.* The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous Ce_{1-x}Zr_xO₂-supported gold nanoparticles for soot combustion: the metal-support interaction[J]. Journal of Catalysis, 2012, **287**(3): 13-29.
- [19] HUA G Z, LI S X, HUA W, *et al.* Structure and catalytic property of CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃ mixed oxide catalysts for diesel soot combustion: effect of preparation method[J]. Journal of Rare Earths, 2014, **32**(9): 817-823.
- [20] HERNANDEZ-GIMENEZ A M, XAVIER L P D S, BUENO-LOPEZ A. Improving ceria-zirconia soot combustion catalysts by neodymium doping[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, **462/463**(2013): 100-106.
- [21] CHANG W Y, ZHEN Z, QING J J, *et al.* Preparation of ultrafine Ce-based oxide nanoparticles and their catalytic performances for diesel soot combustion[J]. Journal of Rare Earths, 2014, **32**(2): 124-130.
- [22] KRISHNA K, BUENO-LOPEZ A, MAKKEE M, *et al.* Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation (II): Characterisation and catalytic activity with NO+O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **75**(3/4): 201-209.
- [23] HARADA K, YAMADA H, TAKAMI A, *et al.* The promotion of particulate matter oxidation by oxide ion conductors, Zr-Y-O and Zr-Nd-O[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2011, **84**(12): 1374-1382.

- [24] 徐立昊, 米万良, 苏庆泉, 等. 稀土镱助剂及制备方法对镍基催化剂天然气水蒸气重整性能的影响[J]. 化工学报, 2011, **62**(4): 953-961.
XU L H, MI W L, SU Q Q, *et al.* Influences of additive Yb and its preparation methods on performance of nickel-based catalysts for natural gas steam of reforming[J]. *CIESC Journal*, 2011, **62**(4): 953-961.
- [25] ZHANG G Z, ZHAO Z, XU J F, *et al.* Comparative study on the preparation, characterization and catalytic performances of 3DOM Ce-based materials for the combustion of diesel soot[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**(3/4): 302-315.
- [26] SCIRE S, RICCOBENE P M, CRISAFULLI C. Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **101**(1): 109-117.
- [27] KUNDAKOVIC L, FLYTZANI-STEPHNOPOULOS M. Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **179**(1): 203-221.
- [28] BENSALID S, RUSSO N, FINO D. CeO₂ catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: the importance of the soot-catalyst contact conditions[J]. *Catalysis Today*, 2013, **216**(4): 57-63.
- [29] SCIRE S, MINICO S, CRISAFULLI C, *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **40**(1): 43-49.
- [30] KALLANDER H. The effect of the contact between platinum and soot particles on the catalytic oxidation of soot deposits on a diesel particle filter[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **71**(3/4): 271-278.