

稀土多孔材料用于 NO 催化氧化的研究进展

么甲赛¹, 于成成², 胡子康¹, 李振兴^{*1}

(1. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249; 2. 中科合成油技术股份有限公司, 北京 101407)

摘要:当前环境污染问题已经成为影响社会可持续发展的重大问题之一, 而催化氧化技术的迅猛发展为上述问题提供了技术支撑。稀土多孔材料由于具有稳定的晶体结构、优异的氧化还原性能和储氧能力、较好的催化性能等优点, 在 NO 催化氧化领域展现出巨大的应用潜力, 成为环境催化领域的研究热点。梳理总结了近年来国内外研究者在稀土多孔材料催化氧化 NO 领域中所取得的主要研究进展, 重点讨论了高性能稀土多孔材料催化剂的合成方法, 如共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法/溶剂热法、模板法等, 通过形貌调控、缺陷工程、组分优化等手段, 调控材料的孔容、孔径以及比表面积, 从而优化材料的微观结构, 进一步提升其催化活性、选择性和稳定性。同时, 深入剖析了不同类型催化剂, 如多金属氧化物催化剂、负载型催化剂和钙钛矿型催化剂在 NO 催化氧化领域的基础应用研究, 并对稀土多孔纳米材料催化氧化 NO 的未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词: 稀土多孔材料; 催化氧化; 一氧化氮; 制备方法; 应用

中图分类号: O614. 33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283 (2025) 05-0021-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0016

Research Progress of Rare Earth Porous Materials for Catalytic Oxidation of NO YAO Jia-sai¹, YU Cheng-cheng², HU Zhi-kang¹, LI Zhen-xing^{*1} (1. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Synfuels China Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: At present, the problem of environmental pollution has become one of the major problems affecting the sustainable development of society, and the rapid development of catalytic oxidation technology provides technical support for the above problems. Rare earth porous materials have shown great application potential in the field of NO catalytic oxidation due to their stable crystal structure, excellent oxidation reduction performance, oxygen storage capacity and good catalytic performance, and have become a research hotspot in the field of environmental catalysis. This paper systematically summarized the main research progress made by domestic and foreign researchers in the field of catalytic oxidation of NO in rare earth porous materials in recent years, and focused on the synthesis methods of high-performance rare earth porous materials catalysts, such as co-precipitation method, sol-gel method, hydrothermal method/solvothermal method, template method, etc., through morphology control, defect engineering, component optimization and other means, the pore volume, pore size and specific surface area of the material were adjusted to optimize the microstructure of the material and further enhance its catalytic activity, selectivity and stability. At the same time, the basic application research of different types of catalysts, such as polymetallic oxide catalysts, supported catalysts and perovskite catalysts in the field of NO catalytic oxidation was deeply analyzed, and the future research direction and development trend of the catalytic oxidation of NO by rare earth porous nanomaterials were prospected.

Key words: rare earth porous materials; catalytic oxidation; nitric oxide; synthesis methods; application

在大气污染物中, 化石燃料燃烧所产生的氮氧化物(NO_x)占据着主要地位。 NO_x 的排放会诱发一系列生态环境问题, 包括但不限于光化学烟雾、酸雨以及霾现象^[1], 同时还对人体健康造成严重危害, 因此需要对其进行有效控制^[2,3]。氮氧化物(NO_x)涵盖了一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)以及一氧化二氮(N_2O)等。在燃煤烟气产生的 NO_x 里, NO 的占比超过 90%。值得注意的是, NO 在水中的溶解度极低, 这一特性使得其难以通过水吸收或碱性溶液吸收的常规方式进行脱

除, 从而对相关污染控制技术的开发和应用提出了特殊挑战。

在 NO 脱除的诸多技术路径中, 相较于物理方法或非催化反应途径, 催化反应在 NO 脱除方

收稿日期: 2025-01-22; 修回日期: 2025-03-31

基金项目: 国家重点研发计划“稀土新材料”重点专项项目 (2022YFB3506200)。

作者简介: 么甲赛 (1996-), 男, 山东聊城人, 博士生, 主要研究方向为多孔纳米材料催化。

通讯作者: 李振兴, E-mail: lizx@cup.edu.cn。

面展现出更为突出的适用性。NO 的催化反应主要包含催化分解、催化还原以及催化氧化 3 种类型。催化分解过程是将 NO 直接转化为 O_2 和 N_2 的过程^[4],该方法无需额外添加其他化学试剂,从理论和环保角度而言具有突出优势。然而,目前尚未研发出兼具高效性和抗失活性能的催化剂,这在很大程度上限制了该方法的实际应用。选择性催化还原(SCR)技术在实际应用过程中,需预先脱除废气中的硫氧化物,且该技术对反应温度要求较高,这就限制了其在诸如汽车尾气等流动废气源中 NO_x 脱除方面的应用。从经济与实用性角度综合考量,催化氧化技术作为 NO 脱除的备选技术,呈现出较大的发展潜力。催化氧化的常见方法包括直接氧化法和选择性催化氧化(SCO)法。直接氧化法是利用强氧化剂(如 O_3 、 ClO_2 、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 等)将 NO 直接氧化,随后采用液体进行吸收。但该方法运行成本较高,同时强氧化剂会对烟道及脱硝设备造成腐蚀,容易引发二次污染问题^[5]。选择性催化氧化(SCO)法是在特定催化剂的作用下,借助烟气中的 O_2 将 NO 氧化为 NO_2 ,进而通过湿法脱硫的吸收剂进行吸收,实现脱硫脱硝一体化。该方法工艺简洁,能够同时实现脱硫脱硝且不会产生二次污染物,是一项极具广阔应用前景的烟气脱硝技术。

根据 NO 与 O_2 的化学反应式及反应机理^[6,7]可知,从热力学角度而言,该反应具备可行性,然而,在常温下,由于 NO 的弱极性及其较为稳定的化学性质,致使反应速率非常迟缓。需要高效的催化剂实现快速的 NO 氧化,使尾气中的 NO 和 NO_2 的物质的量比例接近 1:1,使尾气能快速处理。贵金属尤其是铂和金具备出色的氧化性能^[8,9]。然而贵金属存在价格昂贵,储量有限等问题。因此,探寻并设计非贵金属催化剂是目前脱硝领域关注的重点方向之一。

近年来,一类把稀土金属当作活性主体的新型催化剂,吸引了国内外科研人员的广泛关注^[10,11]。诸多学者围绕这类催化剂开展了各式各样的研究。由于稀土元素具有丰富的能级和特殊的 4f 外电子层结构,赋予稀土独特的物理和化学性能,不仅本身具有催化性能,而且可以作为添加剂和助催化剂,对其他催化剂进行改性,提高催化剂的催化性能。以 CeO_2 为典型代表,在二氧化铈的晶体结构中,当电子价态在 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 之间相互转化时,会诱导产生氧空位。这种特殊的

结构变化赋予了 CeO_2 优良的储放氧性能,进而增加了催化反应所需的活性位点数量^[12,13]。由于稀土材料具备独特的物理化学性质,在 NO 催化氧化领域展现出显著的应用潜力。因此,稀土材料成为当下 NO 催化氧化领域的研究热点之一。

在稀土催化材料的构建研究进程中,多孔纳米结构凭借其高比表面积、低密度以及独特孔道等优势而深受关注。这种多孔结构还是其他活性催化分子的理想载体,赋予了材料较大的比表面积、有利于活性组分的分散,促进反应物分子的吸附和活化,同时对反应物和产物具有一定的择型作用,从而提高催化剂的活性及对反应终产物的选择性^[14]。

本文详细介绍了稀土多孔材料的主要制备方法以及其作为催化剂在 NO 催化氧化的研究进展,最后,对稀土多孔材料在 NO 催化氧化应用中面临的机遇和挑战进行了展望。

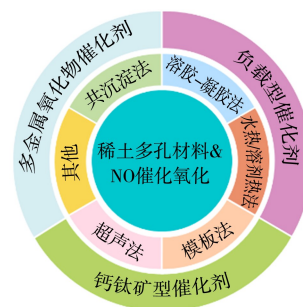


图 1 稀土多孔材料的合成方法及其 NO 催化氧化催化的应用

Fig.1 Synthesis methods of rare earth porous materials and the application of NO catalytic oxidation catalysis

1 稀土多孔材料的合成方法

稀土多孔材料的性能和广泛的应用前景在一定程度上取决于材料本身的结构、形貌、结晶度和尺寸等,因此选择合适的材料制备方法非常重要。目前合成稀土多孔材料的方法主要包括:共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法、模板法和超声法等,下面将具体介绍这几种方法。

1.1 共沉淀法

共沉淀法是通过将合适的沉淀剂添加到溶有稀土离子和其他金属的盐溶液中,使它们在一定条件下生成均匀的沉淀,经过后续的洗涤、干燥和煅烧等处理步骤,形成具有特定结构的稀土多孔材料。该方法的优点在于成本较低、可调控性强、

可实现大规模生产、产物纯度较高以及适合制备多种化合物^[15]。

Li 等^[16]以 Mn、Ce 的硝酸盐或醋酸盐为金属源, 聚乙二醇为溶剂, 利用共沉淀法合成出 Mn-Ce-O_x 催化剂。研究发现, 少量 Ce 的添加不仅增加了 MnO_x 的比表面积, 增强了 Mn 物种在催化剂中的分散, 而且对催化氧化 NO 表现出良好的活性。Xu 等^[17]以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为铈源, (NH₄)₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 作为沉淀剂, H₂O₂ 作为氧化剂, 利用共沉淀法合成了具有高比表面积的介孔 CeO₂, 研究表明, H₂O₂ 作为氧化剂诱导原始铈前驱体向具有初始多孔结构的 CeO₂ 前驱体发生相变, 这是合成介孔 CeO₂ 的先决条件。同时介孔 CeO₂ 粉末可用作合适的吸附剂, 能快速有效地去除染料。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是先制备出含有稀土元素的溶胶, 然后在液相中进行水解和缩合反应使溶胶逐渐转化为凝胶。通常以化学活性高的组分为前驱体, 通过改变反应物浓度、pH 及溶剂的种类, 可以在溶液中形成稳定的网状溶胶体系。这种方法可以在分子水平上控制材料的组成和结构, 从而制备出具有高度均匀性和高纯度的稀土多孔材料。

Qu 等^[18]以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球为硬模板, 采用溶胶-凝胶法在微球的空隙中浸渍 Ce³⁺ 和 Mn²⁺ 盐, 通过将微球模板烧制成具有三维有序微孔 (3DOM) 结构的铈-锰复合氧化物。这些催化剂表现出较高的比表面积和热稳定性, 大的孔结构与催化剂有更好的接触, 同时, Ce-Mn 的协同作用增加了活性氧物种的生成, 形成的 Ce-Mn 固溶体改善了催化氧化性能。Chen 等^[19]同样采用 PMMA 为模板, 但是通过多金属协同策略将 Ce 掺杂至 La-Co-Ni 钙钛矿催化剂骨架中。通过优化催化剂中铈的掺杂比例及其独特的三维有序大孔结构, 不仅优化了催化剂的晶格氧活化效率, 还增强了抗烧结性。

Wang 等^[20]采用无模板溶胶-凝胶法将 Co 掺杂到二氧化铈中制备出复合 Ce-Co 氧化物催化剂。在合成过程中, Co/Ce 的物质的量之比为 0.51, 煅烧温度为 400 °C, Ce-Co-O_x 展现出的最高催化活性原因在于避免了高温煅烧导致的结构坍塌, 保留了独特的结构特性、结晶模式、以及 Co-Ce 之间强烈的金属相互作用。

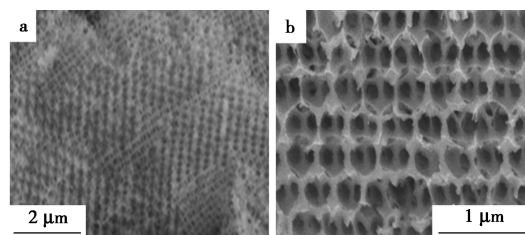


图 2 a. 铈锰比 1:2 的三维有序锰铈氧化物^[18];

b. LaFe_{0.1}Mn_{0.9}O₃ 催化剂的三维有序大孔结构^[21]

Fig.2 a. Three-dimensional ordered manganese-cerium oxides with cerium-manganese ratio of 1:2^[18];

b. Three-dimensional ordered macropore structure of LaFe_{0.1}Mn_{0.9}O₃ catalyst^[21]

1.3 水热/溶剂热法

在稀土多孔材料的制备中, 水热/溶剂热法是一种常用且有效的方法。在密闭的容器中, 通常以水/有机物为溶剂, 在一定的温度和压力下, 稀土盐和其他反应物经溶解、重结晶等过程, 从而形成稀土多孔材料。与其他方法制备的方法相比, 水热/溶剂热法通过调节溶剂的种类、反应温度、反应时间以及反应物的浓度等关键参数, 可以精确控制材料的孔径大小、孔道结构和比表面积等关键参数。有利于形成均匀且结晶性良好的多孔结构, 同时配体选择、模板剂使用及阳离子掺杂策略的差异会导致显著的结构与性能分化。

Zhao 等^[22]使用 Eu(NO₃)₃·6H₂O 作为前驱体, 利用水热法制备了外观呈菜花状的 Eu-BTC, Eu-BTC 由许多宽度约为 500 nm 的纳米棒组成, 纳米棒的密集排列产生了丰富的活性位点, 这有助于 Eu-BTC 和电解质之间充分接触, 从而提高了电子传输效率。Rao 等^[23]在没有添加任何表面活性剂或模板剂的情况下, 以 Ce(NO₃)₃·6H₂O、NaOH 及甲醛溶液为反应物, 通过控制溶液中的阳离子类型和酸碱度, 采用溶剂热反应得到介孔 CeO₂ 纳米带。所得介孔 CeO₂ 纳米带凭借其较大的比表面积和扩大的晶胞参数而展现出比 CeO₂ 纳米粒子更卓越的催化性能。这一成果为高性能稀土多孔氧化物纳米材料的设计和构筑提供了重要的思路和借鉴。Yang 等^[24]创新性的引入竞争配体策略, 以 1,3,5-苯三甲酸 (H₃BTC) 为配体, 2,5-噻吩二甲酸 (H₂TDC) 为竞争配体和保护剂, 通过溶剂热法合成了空心球形 Tb-MOFs, 该方法为进一步开发空心 MOFs 拓展了合成策略和方法的通用性。Yu 等^[25]以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为金属前驱体, 通过水热掺杂法成功合成了不同 Ce

含量的 Ce_nMnO_x 催化剂, 由于 Ce 的掺杂, Ce_nMnO_x 催化剂比纯 MnO_x 催化剂具有更高的比表面积、更大的孔隙率和更好的催化氧化能力。

1.4 模板法

模板法作为材料制备领域的重要方法, 在稀土多孔材料的制备中展现出卓越的效能。它为精确调控纳米微粒在结构材料中的排列状态提供了有效途径, 显著提升了材料内部结构的有序性, 进而优化材料性能。在制备过程中, 模板自身的结构特点和物理化学性质对最终所得稀土多孔材料的性能起着决定性的作用。依据模板的结构特征及模板与客体的相互作用差异, 模板法可分为硬模板法和软模板法。这两种方法各自具有独特的优势和适用范围, 为研究人员根据不同的材料需求和应用场景, 精准选择合适的制备工艺提供了多样化的选择。

硬模板法是利用具有特定孔结构的固体材料(如介孔二氧化硅、碳纳米管等)作为模板, 在模板的孔隙中填充稀土前驱体, 然后通过煅烧或化学刻蚀等方法去除模板, 从而得到稀土多孔材料。通过调控模板的尺寸、形貌和结构, 可控制多孔结构的大小、形貌及规整度。Zuo 等^[21]以 PMMA 为模板, 经由聚合浸渍填充模板并煅烧处理后获得三维有序大孔 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 。Xie 等^[26]以 PMMA 为模板, 聚乙烯醇(PVA)为保护剂的还原策略, 制备了一系列三维有序大孔(3DOM) CeO_2 及其负载型 $\text{Pd@Co}(\text{Co}_x\text{Pd}/3\text{DOM CeO}_2, x(\text{Co}/\text{Pd} \text{ 物质的量比}) = 2.4 \sim 13.6)$ 纳米催化剂。虽然利用硬模板法可以制备出具有高度有序孔道的稀土多孔材料。但是在模板去除过程可能会对材料的结构造成一定的破坏, 导致部分孔道塌陷或材料表面产生缺陷, 对材料的结构和性能产生一定的影响。软模板法是利用表面活性剂、聚合物等分子在溶液中形成的自组装结构(如胶束、囊泡等)作为模板, 稀土前驱体在这些模板的作用下发生聚集和生长, 形成稀土多孔材料。在制备过程中, 通过调节表面活性剂的浓度、类型以及反应条件等, 可以控制模板的结构和尺寸, 从而制备出不同孔径和结构的材料。Zhang 等^[27]以 PMMA 为硬模板, F127、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或聚乙二醇作为软模板, 柠檬酸作为配合剂, 制备了具有介孔壁和立方晶体结构的三维有序大孔 CeO_2 。其特殊结构使得该催化剂可潜在用于多相催化。虽然软模板法制备过程相对简单, 不需要复杂的

模板去除过程, 但是材料的孔径和结构的精确控制相对较难, 而且软模板的稳定性较差。

1.5 超声法

超声法即通过超声波将溶于溶剂的反应物进行不断超声, 使溶剂中不断地形成气泡的产生、生长和破裂, 使材料成核均匀, 通过加速化学反应速率或触发新的反应产生相应的产物, 有助于制备出具有特殊结构的稀土多孔材料。相对于其它合成方法, 超声法具有高效性、均匀性好、低温节能和绿色环保等优点。Ding 等^[28]以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 及十二烷基硫酸钠(SDS)或 CTAB 为反应物, 采用超声法制备均匀的三维多孔 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 结构。在超声处理条件下, 通过改变表面活性剂浓度、表面活性剂分子结构和 pH, 可以控制三维多孔结构的形貌、尺寸和结构。此外, 采用超声法的便捷合成路线可以很容易地扩展到其他三维稀土多孔结构中。

1.6 其他方法

除了上述主要的合成方法外, 还有一些其他的方法也被用于稀土多孔材料的制备。例如, 微波辅助合成法利用微波的快速加热特性, 能够在短时间内促进反应的进行, 提高反应效率, 同时可以更好地控制材料的结构和性能。

2 稀土多孔材料在 NO 催化氧化方面的应用

对近年来稀土多孔材料在催化氧化 NO 方面的研究成果展开了系统的归类、总结与深入分析, 着重阐述多金属氧化物催化剂、负载型催化剂以及钙钛矿型催化剂在催化氧化 NO 中的研究进展, 旨在为 NO 催化氧化技术的进一步发展和改进提供有价值的参考依据。

2.1 多金属氧化物催化剂

多金属氧化物催化剂(在中低温度范围($100 \sim 320^\circ\text{C}$))中不同互补物的协同作用可以提高催化性能。通过调节稀土元素与其他金属元素的比例, 如镧、铈、钇等稀土元素与过渡金属元素的组合, 制备出不同结构和性能的氧化物催化剂。其中, 锰和二氧化铈复合氧化物因其优异的氧化还原性能、储氧能力和优异的 NO 氧化性能已被多次报道。表 1 总结了金属氧化物型催化剂的制备方法、反应条件和最高 NO 转化率。

CeO_2 在稀土氧化物中具有重要地位, 它可作催化剂或载体, 与贵金属或过渡金属复合能增强催化剂还原性并促进氧空位形成, 同时自身的晶

表 1 多金属氧化物催化剂催化性能

Tab.1 Catalytic performance of multi-metal oxide catalysts

Multi-metal Oxide catalysts	Preparation method	Reaction condition	NO conversion/ %
Mn-Ce-O _x	Co-precipitation	0.039% NO, 8% O ₂ , 30 000 h ⁻¹ , 150 °C	60 ^[16]
Ce-Mn-O	Sol-gel Method	250 °C	98 ^[18]
Ce-Co-O _x	Sol-gel Method	0.05% NO, 3% O ₂ , 20 000 h ⁻¹ , 230 °C	93 ^[20]
Ni _x Mn _{6-x} Ce	Template Method	210 °C	95 ^[29]
Ce-Co-Mn-O	Sol-gel Method	450 °C	72 ^[30]
Mn-Co-Ce-O _x	Co-precipitation	150 °C、 GHSV = 35 000 h ⁻¹	80 ^[31]

格缺陷和氧迁移率对 NO 催化氧化活性有重要作用。Li 等^[16]通过共沉淀法制备了用于低温催化 NO 氧化的锰氧化物催化剂和锰-铈氧化物催化剂。结果表明, Mn-Ce-O_x 在 100~200 °C 的低温窗口内是一种优异的 NO 氧化催化剂。该催化剂在温度低至 150 °C 和空速 >50 000 h⁻¹ 下产生了超过 60% 的 NO 转化率。添加少量 Ce 可大幅增加 MnO_x 催化剂的比表面积, 增强 Mn 物种在催化剂中的分散性。Lin 等^[32]运用溶胶-凝胶法合成了不同 Mn/Ce 物质的量比的 CeO₂-MnO_x 催化剂, 以评估 NO 氧化催化活性。当 Mn 掺杂量为 0.4 时, 催化剂在 238 °C 时可达 96% 的最高 NO 转化效率。Cui 等^[33]对通过共沉淀法、浸渍法以及机械混合法所制备的 MnO_x-CeO₂ 催化剂展开研究, 结果表明共沉淀法所制备的催化剂展现出最高的 NO 氧化性能, 在 250 °C 时 NO 转化率可达 60%。获得最优催化活性的原因在于共沉淀法制备的催化剂具有更大的比表面积, MnO_x 与 CeO₂ 间较强的相互作用增强了氧化物的还原性, 增加了 Mn⁴⁺ 和活性氧的含量, 有利于 NO 氧化为 NO₂。Qu^[18]运用溶胶-凝胶法合成了一系列不同 Ce/Mn 物质的量比的 3DOM Ce-Mn-O 复合催化剂。3DOM 结构提高了 NO 和催化剂的接触效率。通过在 CeO₂ 晶格中引入 Mn³⁺ 离子, 形成了具有有序大孔结构的 Ce-Mn 固溶体, 并且 Ce 和 Mn 之间的相互作用显著增加了活性氧物种的数量。在 250 °C 下, 当催化剂的 $n(\text{Ce}) : n(\text{Mn}) = 1 : 2$ 时, 最高转化率达 98%, 远高于纯 CeO₂ 和纯 Mn₂O₃ 催化剂。Liu 等^[34]在不同氧气浓度下合成了 MnCeO_x 复合

氧化物催化剂并进行了催化氧化 NO 性能研究, 发现 MnCeO_x-10% O₂/N₂ 催化剂具有最高的 NO 转化效率, 在 0.04% 的 NO、5% 的 O₂ 含量、GHSV 为 360 000 mL/(g·h) 条件下, NO 转化率在 275 °C 下约为 80.5%。其优异的催化性能主要归因于锰氧化物与氧化铈之间的强相互作用。Sun 等^[35]通过将稀土金属 (Ce、La、Pr) 掺杂到氧化锰中, 得到一系列非晶态的 Mn-Ce-O_x、Mn-La-O_x 和 Mn-Pr-O_x 的催化剂。研究表明, 稀土金属掺杂增加了表面吸附氧的含量。在氧化反应中当有 O₂ 存在时, 稀土金属催化剂的大表面积具有很强的吸收 O₂ 的能力, 这对低温 NO 转化率有促进作用。Mn-Ce-O_x 催化剂在反应温度为 239 °C 时, 表现出最高的 NO 氧化转化率 94.0%。

除了 Mn 元素可以显著增强 NO 氧化能力外, 还有其他金属也被广泛进行研究。Wang 等^[20]研究了 Co、Mn、Fe、Cr 和 Ni 修饰 CeO_x 后的 NO 氧化性能。结果显示, Co 改性的 CeO_x 展现出最佳的催化活性, 在 230 °C 时 NO 转化率 > 90%。Li 等^[29]制备了一系列介孔 Ni_xMn_{6-x}Ce 三元氧化物, 并研究其 NO 催化氧化能力。Ni₂Mn₄Ce₄ 样品在 210 °C 下显示出 95% 的 NO 转化率。表征结果证明, Ni₂Mn₄Ce₄ 良好的催化性能归因于其高比表面积、更多的表面氧和高价锰物种, 这可归因于 3 种元素的掺入。Zhao 等^[30]运用溶胶-凝胶法, 以柠檬酸为配合剂, 合成了 Ce-Co-Mn-O 复合氧化物催化剂, 当 $n(\text{Ce}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 2 : 1 : 3$ 、焙烧温度为 450 °C 时, 催化剂呈现出无定形态、大量孔隙通道及较大比表面积, 此时 NO 的催化氧化转化率为 72%, 而当焙烧温度为 750 °C 时, 催化剂的表面伴生出尖晶石相 CoMn₂O₄ 晶体, 抑制了 NO 氧化, 导致其活性急剧降低, 所以合适的焙烧温度也是提升性能的关键。Li 等^[31]通过共沉淀法合成了一系列锰钴铈氧化物 (Mn-Co-Ce-O_x) 催化剂, 锰-钴-铈混合氧化物在氧气存在下对 NO 的低温催化氧化具有很高的活性。最佳催化剂 Mn-Co-Ce(20)-400 在 150 °C、GHSV = 35 000 h⁻¹ 的条件下获得了超过 80% 的 NO 转化率。优异的催化活性主要归功于非晶相、孔结构和高比表面积。Wang 等^[36]以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为硬模板, 制备了 3DOM 和碱金属掺杂的铈锰基催化剂, 该催化剂呈现出规则排列的大孔结构。平均孔径约为 280 nm。当 K 掺杂量为 5% 时, 催化剂在 250 °C 时 NO 转化率可达 81.9%, 在 320 °C 时

NO 转化率最高可达 99.7%, 其优异的催化性能归功于碱金属的加入形成的粗糙孔表面增加了催化剂与反应气体的接触面积, 有效提高了催化效率。另外, 较厚的孔壁使催化剂更加稳定, 提高了催化剂的循环稳定性。

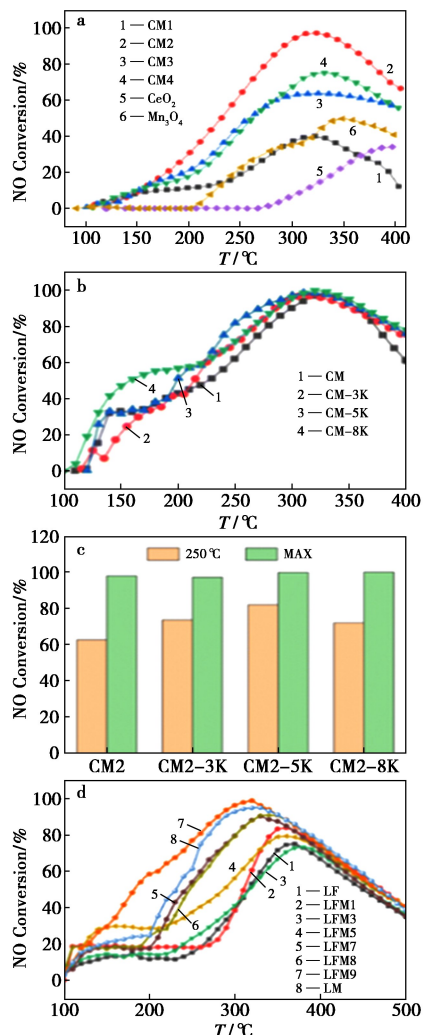


图 3 a. 不同温度下三维有序铈锰氧化物 NO 氧化转化率^[18]; b. 不同 K 含量掺杂的铈锰氧化物 NO 氧化转化率; c. 不同 K 含量掺杂的铈锰氧化物催化剂在 250 °C 下的 NO 氧化转化率和最高转化率^[36]; d. 不同比例的三元金属 (La、Fe、Mn) 钙钛矿催化剂的 NO 氧化转化率^[21]

Fig.3 a. NO oxidation conversion of three-dimensional ordered cerium-manganese oxides at different temperatures^[18]; b. NO oxidation conversion of cerium manganese oxides doped with different K content; c. NO oxidation conversion and maximum conversion of cerium manganese oxide catalysts doped with different K content at 250 °C (c)^[36]; d. NO oxidation conversion of perovskite catalysts with different proportions of ternary metals (La, Fe, Mn)^[21]

2.2 负载型催化剂

对于负载型催化剂, 采用大比表面、多孔性的载体材料可使得催化活性组分包括助剂组分都能得到很好的分散, 有利于反应物分子的吸脱附, 同时可使得活性相的结构得到优化, 进而产生优异的催化氧化性能。目前常用的作为 NO 氧化载体的是 Al_2O_3 和 TiO_2 材料。

Al_2O_3 具有良好的热稳定性、较高的比表面积和酸性位点, 其微孔表面具有催化作用所需的性质, 有利于氮物种的吸附, 被视作极具潜力的载体材料之一。Wang 等^[37] 运用溶胶-凝胶法合成了一系列不同 Mn/Ce 物质的量比的 $x\text{Mn}_{10}\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=5, 6, 7, 8$) 催化剂。与其他催化剂相比, $6\text{Mn}_{10}\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 350 °C 展现出 60.57% 最优的转化率。Wang 等^[38] 运用酸辅助的溶胶-凝胶法制备了一系列 $x\text{Mn}_{10}\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=4, 6, 8$ 和 10) 催化剂, 该催化剂具有较高的比表面积, 良好的结晶性和分散性。与其他催化剂相比, $6\text{Mn}_{10}\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 300 °C 展现出 83.5% 最优的转化率。Li 等^[39] 研究了 Fe 修饰的 Mn-Ce/ Al_2O_3 - TiO_2 复合载体催化剂。结果表明, 在空速为 $15\,000\text{ h}^{-1}$ 、氧气体积分数为 8%、添加 Fe 质量分数为 4% 时, 280 °C 时 Mn-Ce/ Al_2O_3 - TiO_2 催化剂的 NO 的转化率达到 86%, 性能显著提升在于 Fe 的修饰使 Mn-Ce/ Al_2O_3 - TiO_2 催化剂的还原峰向低温方向移动, 改善了催化剂的氧化还原活性。

与 Al_2O_3 相比, TiO_2 的酸性较弱, 然而, 在为活性成分提供良好分散性以及抗 SO_2 性能方面表现卓越。Li 等^[40] 针对 Ce 掺杂的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂开展了 NO 氧化性能研究。研究表明, 在 250 °C, Ce/Mn 掺杂物质的量比为 1:3 时, NO 转化率可达 85%, 远高于未掺杂 Ce 的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂。获得最优的 NO 的氧化活性原因在于添加 Ce 可以提高催化剂的储氧能力, 促进催化剂的氧迁移。Zhang 等^[41] 研究了负载不同 Cr/Ce 物质的量比例的 TiO_2 催化剂对 NO 氧化性能。最佳的催化剂 $\text{Cr}_1\text{Ce}_{0.25}\text{TiP}$ 在 350 °C 下 ($\text{GHSV} = 35\,400\text{ h}^{-1}$) 的条件下将 NO 转化为 NO_2 的转化率为 69%。结果表明, 通过适当添加 CeO_x 不仅增加了金属与载体的相互作用, 而且还可以促进化学吸附氧的形成, 有利于反应的进行。

2.3 钙钛矿型催化剂

钙钛矿型氧化物因其成本低、良好的活性和

热稳定性被证明是一类很有前途的 NO 氧化催化剂^[42]。这类材料的通式为 ABO_3 , 其中 A 位上通常是稀土或碱性阳离子 (La 或 Ce), B 位是过渡金属 (Mn、Co、Fe 和 Ni 等)。该结构中易形成表面晶格缺陷, 使表面晶格氧具有高活性的氧化中心, 表现出优异的 NO 氧化能力。表 2 总结了钙钛矿型催化剂的制备方法、反应条件和最高 NO 转化率。

表 2 钙钛矿型催化剂催化性能

Tab.2 Catalytic performance of perovskite type catalysts

Perovskite type catalyst	Preparation method	Reaction condition	NO conversion/%
$LaFe_{1-x}Mn_xO_3$	Template Method	318 °C	99 ^[21]
$LaCoO_3$	Template Method	310 °C	64 ^[43]
$La_{0.9}MnO_3$	Sol-gel Method	250 °C	50 ^[44]
$LaCoO_3$	Sol-gel Method	0.01% NO, 10% O ₂ , GHSV = 30 000 h ⁻¹	83 ^[45]

Zuo 等^[21] 采用模板法制备了一系列不同比例的 3DOM 结构的三元金属 (La、Fe、Mn) 钙钛矿催化剂, 具有低价态的铁和锰提供了大量的氧空位, 促进了 NO 的氧化。 $LaFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ 在 250 °C 时 NO 氧化转化率达到 77%, 在 318 °C 时 NO 氧化转化率最高达到 99%。Wang 等^[43] 使用介孔 SiO_2 (KIT-6) 为模板, 通过一步法共纳米铸型合成了具有结晶良好的钙钛矿骨架和高表面积的介孔 $LaCoO_3$ 氧化物 (270 m²/g)。与非介孔材料相比, 所制备的介孔 $LaCoO_3$ 氧化物对 NO 氧化表现出较高的催化活性、更高的 NO_x 存储能力和 NO 氧化力, 低温 (310 °C) 下 NO 去除率高达 64%。 $LaCoO_3$ 增强的催化活性归因于其介孔结构、高表面积和丰富的氧空位。Chen 等^[44] 采用溶胶-凝胶法合成了一系列用于 NO 氧化的结构修饰钙钛矿 La_xMnO_3 ($x = 0.9, 0.95, 1, 1.05, 1.11$), 对其进行表征发现, $La_{0.9}MnO_3$ 样品表现出最佳的 NO 氧化活性, 在 250 °C 时, NO 转化率为 50%。 $La_{0.9}MnO_3$ 表现出最佳的催化活性是因为 La 含量较低, Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 的转变, 有利于电荷平衡和结构稳定, 导致了更多的活性氧键与 Mn^{4+} 的结合。Chen 等^[45] 研究了溶胶-凝胶法合成的 $LaMeO_3$ (Me = Mn, Fe, Co) 钙钛矿的催化性能。其中 $LaCoO_3$ 催化剂在 260 °C 表现出最大 83% 的 NO 转化率。Liu 等^[46] 通过调节甘氨酸与硝酸盐的物质的量比合成了一系列锆锰钙钛矿 ($PrMnO_3$)。值得注意的是, 当物质的量之比为 1 时, 表现出最高 80% 的 NO 转化

率。 $PrMnO_3$ 催化剂优异的催化氧化性能归因于其多级孔结构提供的大比表面积和活性位点的广泛分散, 提高了与活性位点的接触效率。

3 结论及展望

NO_x 会给环境和人体健康带来显著危害。随着经济持续发展, 治理 NO_x 污染已成为亟待解决的重要问题。在众多 NO_x 治理技术中, NO 氧化是关键环节之一, 对有效去除 NO_x 起着重要作用。本文对稀土多孔材料的制备方法进行了总结, 同时梳理了该材料在 NO 催化氧化方面的研究进展, 以期对相关研究和应用提供参考。

从合成方法来看, 沉淀法通过离子共沉淀与后续处理制备材料, 成本低; 水热/溶剂热法可在高温高压下创造特殊环境来控制材料结构; 模板法利用模板引导合成出规则结构材料; 其他方法如超声法和溶胶-凝胶法也各有优势。在 NO 氧化方面, 多金属氧化物催化剂通过调节稀土与其他金属比例, 分析结构与性能关系; 载体催化剂通过不同载体与稀土元素结合, 调控负载量与载体性质影响催化性能; 钙钛矿催化剂则基于特定结构设计, 严格控制合成条件优化性能。

未来研究可在以下几个方面深入拓展。从合成方法上, 可探索多种方法的协同使用, 设计与开发新型稀土多孔材料, 进一步优化材料结构和性能。对于催化剂, 深入研究其催化机理, 尤其是在不同反应条件下的微观反应过程, 为设计更高效催化剂提供理论依据。此外, 还应注重材料的可持续性和可回收性研究, 减少对环境的潜在影响, 推动稀土多孔材料在 NO 氧化及相关领域的可持续发展。

参考文献:

- [1] Wang B, Wang Z P, Ai L J, Liu W, Li Q, Wang X J, Wang L G. *Fuel*, 2022, **317**: 123 467.
- [2] Chen T, Wang X W, Ma S J, Ma X, Zhang Y L, Luo L Q, Yuan Z H. *Solid State Sci.*, 2020, **108**: 106 425.
- [3] Ali S, Wu X D, Zuhra Z, Ma Y, Abbas Y, Jin B F, Ran R, Weng D. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **512**: 145 602.
- [4] Zhang Y, Tian Z G, Huang L, Fan H H, Hou Q F, Cui P, Wang W Q. *Catalysts*, 2023, **13**(6): 943.
- [5] Zhao Y, Yuan B, Hao R L, Tao Z C. *Energy Fuels*, 2017, **31**(7): 72 82-7 289.
- [6] Despres J, Elsener M, Koebel M, Krocher O, Schnyder B, Wokaun A. *Appl. Catal. B*, 2004, **50**(2): 73-82.
- [7] Xue Y S, Wang P, Yang C, Zhang T B, Zhang X, Xiong J,

- Sun X H, Wei Y C, Li Z X. *ChemCatChem*, 2025, **17**: e202 401 984.
- [8] Fang Z X, Zhou M, Tao J Q, Hou Y D, Ho W K, Yang C, Yu J C, Anpo M, Zhang J S, Wang X C. *Appl. Catal. B*, 2025, **369**: 125 164.
- [9] Schmitz P, Kudla R, Drews A, Chen A, Lowe-ma C, McCabe R, Schneider W, Jr C. *Appl. Catal. B*, 2006, **67**(3/4): 246-256.
- [10] Yin H, Meng Y, Qu C, Luo L X, Zhang L Y, Li S R, Meng P J. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(12): 33-40.
殷慧, 孟颖, 曲超, 罗利霞, 张凌燕, 李淑荣, 孟佩俊. 化学试剂, 2023, **45**(12): 33-40.
- [11] Huang J, Zhang Z Y, Meng Y Z, Li C, Guo L S, Zhang C H, Wei Y X, Sun S. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(10): 95-100.
黄菊, 张志远, 孟影子, 李淳, 郭立升, 张成华, 魏宇学, 孙松. 化学试剂, 2023, **45**(10): 95-100.
- [12] Maqbool M S, Pullur A K, Ha H P. *Appl. Catal. B*, 2014, **152/153**: 28-37.
- [13] Boningari T, Somogyvari A, Smiriotis P G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**(19): 5 483-5 494.
- [14] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, Wu H, Liu N, Hu L B, Nix W D, Cui Y. *Nano Lett.*, 2011, **11**(7): 2 949-2 954.
- [15] Slavinskaya E M, Gulyaev R V, Zadesenets A V, Stonkus O A, Zaikovskii V I, Shubin Y V, Korenev S V, Boronin A I. *Appl. Catal. B*, 2015, **166/167**: 91-103.
- [16] Li H, Tang X L, Yi H H, Yu L L. *J. Rare Earths*, 2010, **28**(1): 64-68.
- [17] Xu Y H, Li R X, Zhou Y. *RSC Adv.*, 2019, **9**(39): 22 366-22 375.
- [18] Qu C Y, Wang P, He M, Yang C, Xiong J, Sun X H, Wei Y C, Li Z X. *Catal. Sci. Technol.*, 2023, **13**(20): 5 989-5 997.
- [19] Chen K X, Xu L S, Li Y F, Xiong J, Han D W, Ma Y X, Zhang P, Guo H Q, Wei Y C. *Catalysts*, 2024, **14**(1): 18.
- [20] Wang Z H, Lin F W, Jiang S D, Qiu K Z, Kuang M, Whiddon R, Cen K F. *Fuel*, 2016, **166**: 352-360.
- [21] Zuo S J, Wang P, He M, Yao J S, Li H C, Sun X H, Wei Y C, Li Z X. *Chem. Commun.*, 2024, **60**(39): 5 157-5 160.
- [22] Zhao L, Song X Z, Ren X, Wang H, Fan D W, Wu D, Wei Q. *Biosens. Bioelectron.*, 2021, **191**: 113 409.
- [23] Rao R C, Yang M, Ling Q, Zhang Q Y, Liu H D, Zhang A M, Chen W. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **169**: 81-87.
- [24] Yang X Z, Liang Y C, Feng W L, Yang C L, Wang L, Huang G J, Wang D Y. *RSC Adv.*, 2022, **12**(7): 4 153-4 161.
- [25] Yu D, Peng C, Yu X H, Wang L Y, Li K X, Zhao Z, Li Z G. *Fuel*, 2022, **307**: 121 803.
- [26] Xie S H, Liu Y X, Deng J G, Zhao X T, Yang J, Zhang K F, Han Z, Dai H X. *J. Catal.*, 2016, **342**: 17-26.
- [27] Zhang H, Zhang L, Deng J G, Liu Y X, Jiang H Y, Shi F J, Ji K M, Dai H X. *Chin. J. Catal.*, 2011, **32**(5): 842-852.
张晗, 张磊, 邓积光, 刘雨溪, 蒋海燕, 石凤娟, 吉科猛, 戴洪兴. 催化学报, 2011, **32**(5): 842-852.
- [28] Ding Y H, Li C Y, Guo R. *Ultrason. Sonochem.*, 2010, **17**(1): 46-54.
- [29] Li W M, Liu H D, Zhang M, Chen Y F. *RSC Adv.*, 2019, **9**(53): 31 035-31 042.
- [30] Zhao F, Yu X F, Hu G X, Zou W. *Gas&Heat*, 2010, **30**(5): A03-A07.
赵峰, 余雪飞, 胡国新, 邹巍. 煤气与热力, 2010, **30**(5): A03-A07.
- [31] Li K, Tang X L, Yi H H, Ning P, Kang D J, Wang C. *Chem. Eng. J.*, 2012, **192**: 99-104.
- [32] Lin F W, He Y, Wang Z H, Ma Q, Whiddon R, Zhu Y Q, Liu J Z. *RSC Adv.*, 2016, **6**: 31 422-31 430.
- [33] Cui M S, Li Y, Wang X Q, Wang J, Shen M Q. *J. Rare Earths*, 2013, **31**(6): 572-576.
- [34] Liu L, Zheng C H, Wu S H, Gao X, Ni M J, Cen K F. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **416**: 78-85.
- [35] Sun Y Y, Zhong S F, Xin H C, Zhang F, Chen L, Li X B. *Catal. Commun.*, 2016, **77**: 94-97.
- [36] Wang X B, He M, Wang P, Yao J S, Xiong J, Zhang X, Sun X H, Wei Y C, Li Z X. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**: 24 947.
- [37] Wang P, Sun C, Zhang B, Luo P, Lei L L. *Chin. Intern. Combust. Engine Eng.*, 2018, **39**(2): 53-58.
王攀, 孙川, 张博, 罗鹏, 雷利利. 内燃机工程, 2018, **39**(2): 53-58.
- [38] Wang P, Luo P, Yin J C, Lei L L. *J. Nanomaterials*, 2016, **2016**: 1-5.
- [39] Li Y X, Liu S C, Zhang L J, Zhang N, Liu Z L. *Chem. Eng.*, 2019, **47**(10): 21-25.
李艳霞, 刘世超, 张丽君, 张宁, 刘中良. 化学工程, 2019, **47**(10): 21-25.
- [40] Li X H, Zhang S L, Jia Y, Liu X X, Zhong Q. *J. Nat. Gas Chem.*, 2012, **21**(1): 17-24.
- [41] Zhang J X, Zhang S L, Cai W, Zhong Q. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **268**: 535-540.
- [42] Ziaei-azad H, Khodadadi A, Esmaeilnejad-ahranjani P, Mortazavi Y. *Appl. Catal. B*, 2011, **102**(1/2): 62-70.
- [43] Wang Y X, Cui X Z, Li Y S, Shu Z, Chen H R, Shi J L. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **176**: 8-15.
- [44] Chen J H, Shen M Q, Wang X Q, Qi G S, Wang J, Li W. *Appl. Catal. B*, 2013, **134/135**: 251-257.
- [45] Chen J H, Shen M Q, Wang X Q, Wang J, Su Y G, Zhao Z. *Catal. Commun.*, 2013, **37**: 105-108.
- [46] Liu J X, Yang Z, Zhai Y J, Zhang J, Liu W, Wang L G, Wang Z P. *Sep. Purif.*, 2025, **354**: 129 227.