



铈基催化剂用于NH₃选择性催化氧化的研究进展

蔡彦迪^{1,2}, 纪小雨^{1,2}, 张弼凤², 穆屹波², 全庆^{2,3}, 刘安鼎⁴, 谭伟^{1,2*}, 刘福东^{5*}, 董林^{1,2,3}

1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023
2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210023
3. 南京大学现代分析中心, 南京 210023
4. 中国石化催化剂有限公司, 北京 100029
5. 中佛罗里达大学土木、环境和建筑工程系, 可再生能源和化学转化催化集群, 奥兰多 32816

*通讯作者, E-mail: tanwei@nju.edu.cn; fudong.liu@ucf.edu

收稿日期: 2023-12-01; 接受日期: 2024-01-07; 网络版发表日期: 2024-01-15

国家自然科学基金项目(编号: 22306090, 22106067, 22272077)、江苏省自然科学基金项目(编号: BK20230773)

摘要 逃逸到大气中的氨对人体健康和生态环境均会造成严重危害. 为应对工业(固定源)和机动车(移动源)污染控制中造成的氨逃逸问题, 氨选择性催化氧化技术得以有效开发, 其中高效的催化剂是该技术的核心. 铈基材料由于其优越的氧化还原性能、可调的表面状态和与金属容易形成强相互作用被广泛用于氨氧化催化剂的制备. 本文对当前铈基氨选择性催化氧化催化剂的研究进展进行了系统总结、归纳和评述, 并对该领域的未来发展方向提出了展望.

关键词 氨逃逸, 氨选择性催化氧化, 铈基催化剂

1 引言

氨(NH₃)是一种重要的化工原料, 在化肥、电子、食品和燃料合成等领域都有广泛的应用. 工业上应用的NH₃主要通过N₂和H₂在高温高压下经由各类催化剂直接合成. NH₃在常温常压下虽然是一种无色气体, 但有强烈的刺激性气味, 当浓度高于50 ppm时就能被闻到. 同时NH₃还具有生物毒性, 环境中浓度高于300 ppm的NH₃就会腐蚀人体的眼睛和呼吸系统, 高于10000 ppm时甚至会对人的生命造成危害^[1-3]. 同时氨排放对于大气环境的危害也十分明显, 相比于氮氧化物排放, 过量的氨排在加重PM_{2.5}的形成方面具有更明显的效应, 这将加剧城市的雾霾污染^[4-6]. 据统计, 每

年有至少4400万吨的氨气被排放到大气环境中. 其中农业上的氨气排放占大部分, 但是由于农业排放的地点远离人群聚集区, 因此农业源排放的氨气对人体和环境的危害并不明显. 随着近年来工业的发展和机动车数量的迅速增长, 工业(固定源)和机动车(移动源)排放的NH₃也在逐年增加^[7-9]. 固定源和移动源排放的NH₃主要来自于两方面, 一是各类生产、使用NH₃的工厂造成的NH₃逃逸, 二是固定源烟气/柴油车尾气后处理系统中NH₃选择性催化还原(NH₃-SCR)模块造成的NH₃逃逸或汽油车三效催化剂上产生的NH₃^[10-12]. 在中国, 机动车的NH₃年排放量从2000年的32.8千吨上涨到2019年的100千吨, 增长得十分迅速. 并且, 由于机动车主要使用在人口密集的地区, 因此机动车排放的

引用格式: Cai Y, Ji X, Zhang B, Mu Y, Tong Q, Liu A, Tan W, Liu F, Dong L. Research progress in ceria-based catalysts for the selective catalytic oxidation of NH₃. *Sci Sin Chim*, 2024, 54, doi: [10.1360/SSC-2023-0231](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0231)

NH₃对于环境和人体的危害更大^[10,13~15]。根据欧委会2022年11月公布的“欧洲第七阶段排放标准(欧7)”, 欧洲未来对于机动车的NH₃排放提出了严苛的标准, 这也说明NH₃逃逸的治理将成为大气污染治理领域的重要议题之一。我国的机动车排放标准一直在追赶欧洲标准, 可以推测, 在即将制定的国七排放标准中也将对NH₃的排放进行严格的管控。

目前控制治理NH₃排放的方法多种多样, 主要有吸收分解^[16~18]、生物过滤^[19~21]、催化分解^[22,23]、催化燃烧(氧化)^[24~28]等。吸收分解法就是利用HNO₃和H₂SO₄等酸性液体对NH₃进行吸附转化^[29]; 生物过滤法是将微生物放入多孔介质的反应器中来分解空气中的NH₃^[30,31]。催化分解法是高温下将NH₃催化分解成氮气和氢气, 但是这种方法的应用条件较为苛刻^[32,33]。催化燃烧(氧化)法是通过催化剂使废气中的NH₃在较低温度下实现转化。此方法操作简便, NH₃去除率高, 反应迅速, 适用于处理大通量的含O₂、NH₃的废气, 但在使用过程中催化剂容易受到废气中硫、氮、氯等毒化组分的影响, 进而失活^[24,34]。考虑到治理成本, 降解效率和实际工作条件, NH₃催化燃烧(氧化)法被认为是目前最合适的处理工厂固定源和机动车移动源尾气氨逃逸的治理工艺。因为在机动车尾气治理领域中NH₃催化氧化的目标产物一般是氮气和水, 因此催化燃烧(氧化)法在机动车尾气治理领域中一般指的是NH₃选择性催化氧化法(Selective catalytic oxidation of NH₃, NH₃-SCO)^[28,35]。也因如此, 对NH₃-SCO催化剂的研究主要集中在提升低温活性和N₂选择性两方面。

按照主活性位点的种类划分, 目前主流的NH₃-SCO催化剂主要分为贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂两类。贵金属催化剂主要指的是负载型Pt族贵金属(Pt、Pd、Ir等)和Ag催化剂。例如, Kim等人^[36]合成的Pt/V/TiO₂催化剂在220℃对于NH₃的转化率就达到了90%, 但N₂选择性只有70%左右, 这说明在反应过程中产生了大量的副产物。Wang等人^[37]发现, 经过H₂还原的Ag/Al₂O₃催化剂在120℃时催化活性就达到了90%, 但同样存在N₂选择性低的问题。工业上广泛应用的Pt/Al₂O₃催化剂虽然在低温活性、水热稳定性等方面都表现优异, 但在低温下N₂O的产物选择性甚至会大于40%。这说明目前贵金属NH₃-SCO催化剂具有低温活性好的优势, 但是在反应过程中会产生大量的副

产物(NO₂、NO、N₂O), 这会对环境造成二次污染, 并且贵金属催化剂还存在价格昂贵的劣势。因此当前有研究者将研究的方向转为寻找可以替代贵金属催化剂的非贵金属催化剂。Gang等人^[38]以硝酸铜作为前驱盐, 使用初湿浸渍法制备了一系列不同载量的Cu/Al₂O₃催化剂。研究发现当Cu负载量为10 wt.%时, 催化剂具有最佳的催化活性, 在300℃时NH₃的转化率达到90%以上且拥有97%的N₂选择性。Liang等人^[39]报道了以醋酸铜作为前驱盐制备的Cu/γ-Al₂O₃催化剂在290℃时催化剂的转化率能达到90%, 同时还具有良好的N₂选择性。不难发现, 过渡金属氧化物催化剂虽然具有良好的N₂选择性和巨大的成本优势, 但是低温段的NH₃氧化活性与贵金属催化剂差距较大。因此, 针对贵金属催化剂N₂选择性较弱和过渡金属氧化物催化剂低温活性不足的问题, 学界进行了深入的探究, 以期找到低温活性和N₂选择性都令人满意的NH₃-SCO催化剂。其中, 开发新型载体和选择合适的助剂是改善NH₃-SCO催化剂活性和N₂选择性的主要手段。

我国的稀土储量位居世界前列, 同时我国也是稀土开采和出口大国。目前我国的稀土加工、出口也都围绕着具有高附加值的中重稀土元素(镧、铈、镨、钕以外的稀土元素)展开, 但这也使得富含轻稀土元素(镧、铈、镨、钕)的稀土尾矿大量积累。因此, 如何实现深度利用轻稀土元素也是我国稀土资源深度开发利用面临的另一个重要课题。铈(Ce)是储量最丰富的稀土元素。目前, 铈基材料已被广泛应用于催化、合金和磁体等领域。其中, 二氧化铈(Cerium dioxide, CeO₂)作为最常见的铈的化合物之一, 在催化领域扮演着重要角色^[40]。由科顿原子能级图可知(图1a), 相比于其他稀土元素, Ce原子(核外电子排布: [Xe]4f¹5d¹6s²)的5d和4f轨道能级非常接近, 因此, Ce离子除了能够以稳定的+4价存在外(失去4f¹5d¹6s²电子), 还可以保留4f¹电子, 显示出稀土元素离子常见的+3价。在CeO₂晶体中, 当Ce⁴⁺转化为Ce³⁺, CeO₂会发生脱氧并产生氧空位(Oxygen vacancy, O_V)以平衡电荷, 这个过程可以表达为: 4Ce⁴⁺ + 2O_{lattice} → 4Ce³⁺ + 2O_V + O₂ (O_{lattice}为晶格氧)。Ce离子得失电子的可逆性(Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺)使得CeO₂具有良好的氧化还原能力和储释氧能力(图1b)^[41]。当作为催化剂载体时, CeO₂良好的氧化还原能力和储释氧能力有利于O₂的吸附和活化, 进而提升催化剂的NH₃氧化能力。此外, Pd、Pt、Cu等元素与CeO₂载体

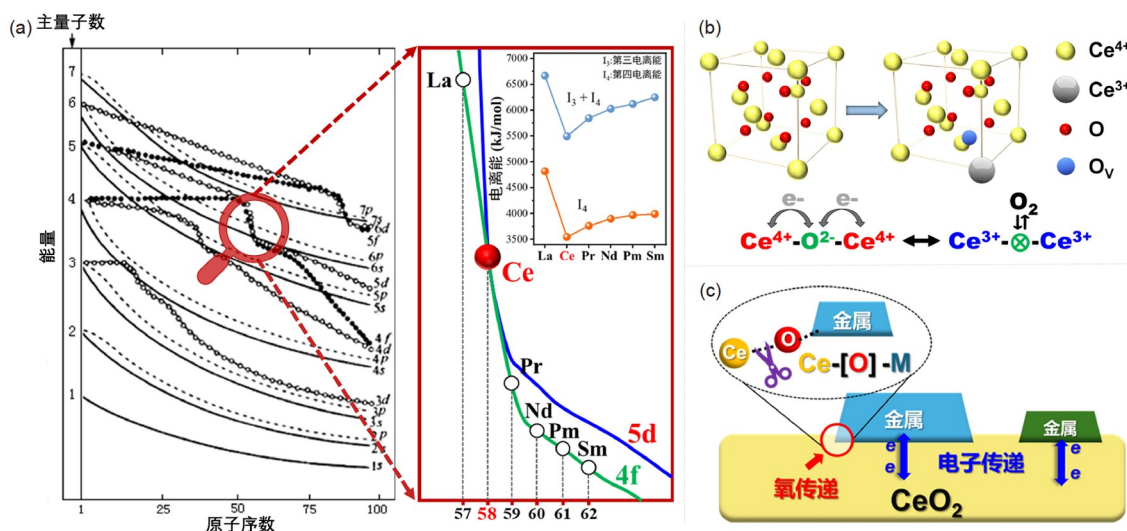


图1 (a) 科顿原子轨道能级图. (b) CeO_2 中Ce得失电子和氧空位(O_v)形成过程示意图. (c) 金属- CeO_2 间电子迁移和氧活化/迁移示意图 (网络版彩图)

Figure 1 (a) Cotton atomic orbital energy level diagram. (b) Scheme for electron gain/loss of Ce and formation of oxygen vacancy (O_v). (c) Scheme for the electron transfer and oxygen activation/transfer on CeO_2 (color online).

间的电子传递会削弱Ce-O键的强度, 能够促进物种的活化和迁移(图1c). 同时, CeO_2 表面状态(如: 暴露晶面、缺陷浓度等)的可调性还可以被用来调控活性物种的分散程度和电子状态, 为提升催化剂的活性和 N_2 选择性提供了很大的空间^[42,43]. 因此, CeO_2 在 NH_3 -SCO领域表现出巨大的应用前景.

综上所述, NH_3 的排放对大气环境和人类健康产生了严重威胁, 针对 NH_3 逃逸问题开发高性能的 NH_3 -SCO催化剂迫在眉睫. 而铈基催化剂由于其优越的氧化还原性能和表面状态的可调性, 在 NH_3 -SCO反应中表现出良好的应用前景. 在最近十几年来, 研究者们探索了将铈基材料用作 NH_3 -SCO催化剂的可能性. 本文对当前铈基 NH_3 -SCO氧化催化剂的研究进展进行了系统的总结、归纳和评述, 以期对 NH_3 -SCO领域的研究者提供参考.

2 铈基材料与 NH_3 选择性催化氧化

目前对铈基 NH_3 选择性催化氧化催化剂材料的研究主要集中在: (1) 负载贵金属的铈基 NH_3 -SCO催化剂; (2) 铈-非贵金属混合氧化物 NH_3 -SCO催化剂和负载非贵金属的铈基 NH_3 -SCO催化剂; (3) CeO_2 作为修饰剂的 NH_3 -SCO催化剂; (4) 基于 NH_3 -SCR催化剂开

发的铈基 NH_3 -SCO催化剂这四方面.

2.1 负载贵金属的铈基 NH_3 -SCO催化剂

贵金属材料由于其优异的 NH_3 氧化活性, 一直被作为活性物种深入研究. 将贵金属负载到铈基载体上, 并通过载体工程、控制煅烧或预处理条件调节贵金属位点状态以提升其 NH_3 氧化活性是目前 NH_3 -SCO领域的研究热点之一. 四川大学陈耀强团队^[44]系统研究了浸渍法制备的 Pt/CeZrO_2 和 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 NH_3 -SCO反应中的性能差别(图2a, 2b). 他们发现, 由于Pt与 CeZrO_2 和 Al_2O_3 载体的相互作用强度不同, Pt/CeZrO_2 和 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的Pt物种以不同状态存在. 其中, Pt-载体相互作用较强的 Pt/CeZrO_2 催化剂上Pt物种主要以离子态 $\text{Pt}(\text{PtO}_x)$ 的状态存在. 而Pt-载体相互作用较弱的 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上Pt物种主要以金属态存在, 这导致两种催化剂上的催化机理不同. Pt/CeZrO_2 催化剂上 N_2H_4 和 HNO 物种是主要的反应中间体, 而 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NH 物种是主要的反应中间体. 相比于 N_2H_4 和 HNO , NH 是活性更高的反应中间体, 这使得 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出比 Pt/CeZrO_2 催化剂更好的催化活性. 但值得注意的是, NH 物种更容易进一步转化为 N_2O , 这是 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 N_2 选择性相对更低的原因. 这也说明铈基载体在提升Pt催化剂在 NH_3 -SCO中 N_2 选择性方面

具有独特的作用. Guo等^[45]还探究了负载了不同贵金属(Pt、Pd、Ag和Rh)的CeO₂在NH₃氧化反应中的催化性能, 如图2c所示, 上述催化剂的催化活性顺序为Pt/CeO₂ > Ag/CeO₂ ≥ Rh/CeO₂ > Pd/CeO₂. 昆明理工大学的易健宏团队^[46]还尝试用Si掺杂改性Pt/CeO₂催化剂. 他们发现Pt/CeO₂-SiO₂催化剂表现出比商用Pt/Al₂O₃催化剂更好的NH₃氧化活性.

CeO₂基载体负载的贵金属单原子催化剂因其近100%的贵金属原子利用率, 在近年来受到了研究者的广泛关注. 在前期的研究中我们发现, CeO₂负载的Pt单原子催化剂(Pt₁/CeO₂)表现出良好的NH₃氧化活性. 同时, 我们还发现通过控制浸渍后的煅烧温度, 可以精准控制Pt单原子在CeO₂载体上的配位环境及Pt-O-Ce配位数^[43]. 如图2d所示, 550℃焙烧制备的Pt₁/CeO₂催化剂(Pt/CeO₂-550)上Pt单原子主要位于CeO₂晶面上的台阶边缘位点, Pt-O配位数约为5, 而800℃焙烧制备的Pt₁/CeO₂催化剂(Pt/CeO₂-800)上Pt单原子主要位于CeO₂晶面平台上的Ce取代位, 并伴有局部畸变, Pt-O配位数约为4. Pt/CeO₂-800催化剂上特殊的Pt-O-Ce配位环境使其具有更强的表面酸性, 并有利于反应中间体(羟基物种)的解离脱附, 因此Pt/CeO₂-800催化剂具有更好的低温NH₃氧化活性. 在上述认识的基础上, 我们还开发了一种简便的ZrO₂掺杂策略, 有效调控了Pt₁/CeO₂催化剂上Pt-CeO₂相互作用强度和Pt单原子的Pt-O-Ce配位数, 并将Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂催化剂用于催化氧化NH₃. 系统的结构表征和活性测试结果表明, 载体表面缺陷和ZrO_x物种的浓度共同影响了Pt₁的配位环境和Pt-CeO₂相互作用强度, 并进而决定了Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂的NH₃氧化活性. 如图3所示, 当向CeO₂载体中掺杂适量的ZrO₂ (Ce-Zr摩尔比为9:1)时, 可以诱导产生最多的Pt-O-Ce结构(即最高的Pt-O-Ce配位数)和最强的Pt-CeO₂相互作用, 这样的Pt单原子位点能更好地催化氧化NH₃^[47]. 上述工作从调控活性位点配位环境的角度为设计高效氨氧化催化剂提供了新的思路.

2.2 CeO₂-MO_x复合氧化物NH₃-SCO催化剂和负载非贵金属的铈基NH₃-SCO催化剂

虽然单一组分的CeO₂表现出较弱的NH₃氧化活性, 但将CeO₂与第二种金属氧化物(MO_x)复合后, 则有可能获得一种高性能的复合氧化物NH₃氧化催化剂. 大连理工大学的曲振平团队^[48]系统地研究了CeO₂-

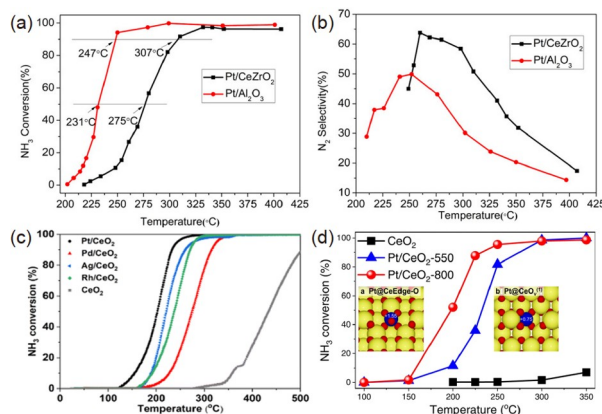


图2 Pt/CeZrO_x和Pt/Al₂O₃催化剂在NH₃氧化反应中的(a)活性和(b) N₂选择性^[44], (c) CeO₂、Pt/CeO₂、Pd/CeO₂、Ag/CeO₂和Rh/CeO₂催化剂的NH₃氧化活性^[45], (d) Pt/CeO₂-550和Pt/CeO₂-800催化剂以及CeO₂载体的NH₃氧化活性^[43] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Activity and (b) N₂ selectivity on Pt/CeZrO_x and Pt/Al₂O₃ in NH₃ oxidation reaction [44]. (c) NH₃ oxidation activity on CeO₂, Pt/CeO₂, Pd/CeO₂, Ag/CeO₂ and Rh/CeO₂ [45]. (d) NH₃ oxidation performance on Pt/CeO₂-550 and Pt/CeO₂-800 catalysts as well as CeO₂ support [43] (color online).

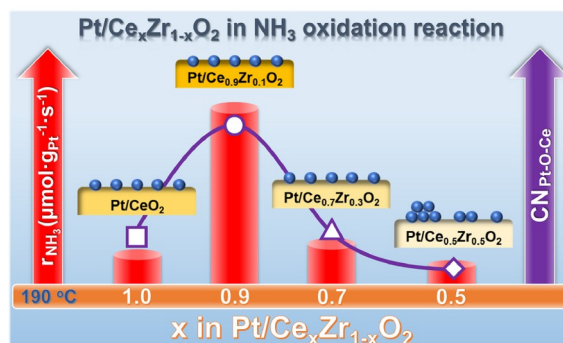


图3 Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂催化剂上Pt位点Pt-O-Ce配位数(CN_{Pt-O-Ce})与NH₃氧化反应速率的关系示意图^[47] (网络版彩图)

Figure 3 The relationship between the Pt-O-Ce coordination number (CN_{Pt-O-Ce}) of Pt sites and the NH₃ oxidation reaction rate on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts [47] (color online).

ZrO₂材料用作NH₃氧化催化剂的潜力. 研究发现, Ce-Zr比例对Ce_{1-x}Zr_xO₂催化剂(0.2 ≤ x ≤ 0.8)的NH₃氧化活性有着显著的影响. 如图4a所示, 当Ce-Zr比例为4:6时, Ce_{1-x}Zr_xO₂具有最强的表面酸性和最大的表面Ce³⁺浓度, 这使得Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂表现出最佳的NH₃氧化活性. 同时他们还发现, Zr含量的增加可以有效提升Ce_{1-x}Zr_xO₂催化剂的N₂选择性(图4b). 当将3%的Al掺杂进Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂中后, 其氨氧化活性进一步提高了13%, 这是因

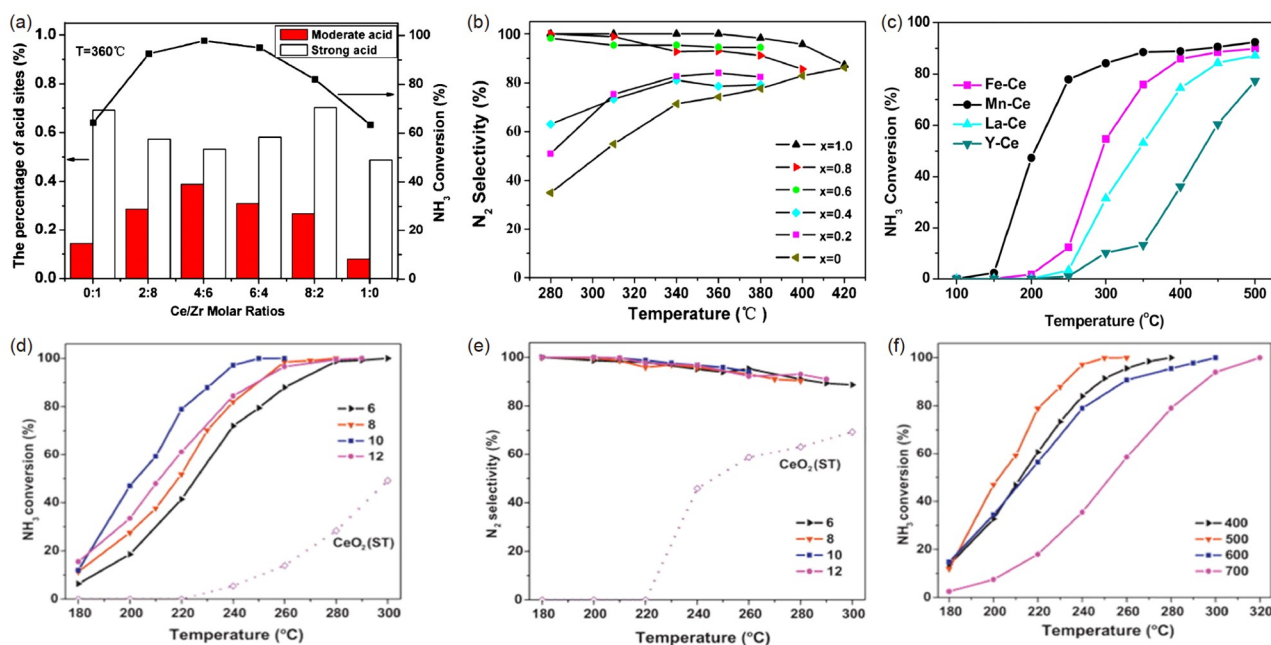


图4 (a) $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的表面酸性与 360°C 下的 NH_3 氧化活性关系图^[48]; (b) $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂在 NH_3 氧化反应中的 N_2 选择性^[48]; (c) Fe、Mn、La和Y掺杂的 CeO_2 催化剂的 NH_3 氧化活性^[49]; Cu掺杂量不同(x wt.% Cu)的 $x\text{Cu}-\text{CeO}_2$ 催化剂 NH_3 氧化(d)活性和(e) N_2 选择性; (f) 不同温度煅烧的 $10\text{Cu}-\text{CeO}_2$ 催化剂的 NH_3 氧化活性^[50] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The relationship between surface acidity and NH_3 oxidation activity on $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts. (b) N_2 selectivity on $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts in NH_3 oxidation reaction^[48]. (c) NH_3 oxidation activity on CeO_2 doped with Fe, Mn, La and Y^[49]. (d) NH_3 oxidation activity and (e) N_2 selectivity on $x\text{Cu}-\text{CeO}_2$ with different Cu loadings (x wt.% Cu). (f) NH_3 oxidation activity on $10\text{Cu}-\text{CeO}_2$ calcined at different temperatures^[50] (color online).

为 Al_2O_3 的加入使催化剂中形成了尺寸更小的 CeO_2 (4.4~5.8 nm), 同时改善了氧的流动性并产生了更多的活性氧物种(O^- 和 O^{2-}), 使得 $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ 的氧化还原性得到提升, 促进了 NH_3 的活化和进一步的氧化^[51]. 类似地, Liu等^[52]通过共沉淀法制备了一系列Ce-Sn比例不同的 CeSnO_x 催化剂并用于催化 NH_3 氧化反应. 他们发现 CeSnO_x 催化剂在中高温下表现出优异的 NH_3 氧化性能. 这可能是因为Sn的加入提升了催化剂表面吸附和活化氧的能力, 使得 CeSnO_x 表现出比 CeO_2 更好的 NH_3 氧化性能. 清华大学的李俊华团队^[49]系统研究了不同掺杂离子(Fe、Mn、La、Y)对 CeO_2 在 NH_3 氧化反应中活性的影响. 活性测试和理论计算的结果表明, 上述离子对 CeO_2 活性提升幅度的顺序为: $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{La} > \text{Y}$ (图4c). 相比于La和Y, Mn或Fe掺杂后 CeO_2 表面酸性和氧活化能力得到明显改善, 这是Mn-Ce和Fe-Ce催化剂 NH_3 氧化活性提升的主要原因. Lee等人^[53]还发现煅烧温度对 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的 NH_3 氧化活性和 N_2 选择性有着显著的影响. 结果表明, 虽然高温煅烧($\geq 600^\circ\text{C}$)有利于提升 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的低温活性, 但是低温煅烧的催

剂表现出更高的 N_2 选择性.

在 CeO_2 或 CeO_2-MO_x 混合氧化物催化剂的基础上, 还可以通过引入非贵金属(如Cu、Ni等)活性组分, 进一步提升其 NH_3 氧化性能. 曲振平团队还系统研究了一系列Cu- CeO_2 和Cu-Ce-Zr催化剂的 NH_3 氧化性能^[50,54-56]. 如图4d-f所示, Cu的负载量和煅烧温度会影响CuO在催化剂上的晶粒尺寸和分散程度, 从而影响催化剂的 NH_3 氧化活性. CuO- CeO_2 催化剂还表现出良好的 N_2 选择性. 他们认为, 高度分散的CuO物种和小尺寸的 CeO_2 之间Cu-Ce的强相互作用有利于提升CuO- CeO_2 催化剂的氧化还原性能($\text{Cu}^+ + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+}$), 进而促进了 O_2 和 NH_3 活化, 使得CuO- CeO_2 表现出优越的 NH_3 氧化活性^[50]. 通过溶胶凝胶法、共沉淀法及浸湿渍法向CuO- CeO_2 催化剂中引入 ZrO_2 后, 发现溶胶凝胶法制备的催化剂上CuO物种分散程度最高, 该催化剂表现出最佳的催化活性和抗 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中毒能力^[55,56]. 除了 CeZrO_x , $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 也广泛应用于环境催化领域. Lee等^[57]通过向 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 中添加 V_2O_5 , 提升了Ce物种在 TiO_2 上的分散度, 增强了 CeO_2 与 TiO_2

之间的相互作用, 并改善了CeO₂-TiO₂的低温氧化还原能力, 因此Ce/V/TiO₂催化剂表现出优越的NH₃氧化活性, 同时Ce/V/TiO₂催化剂还表现出良好的硫中毒能力. 人们还发现, CeO₂载体可以有效的抑制负载的Co₃O₄向CoO转化, 相比于CoO, Co₃O₄/CeO₂表现出更优越的催化活性和N₂选择性.

2.3 CeO₂作为修饰剂的NH₃-SCO催化剂

CeO₂也可以作为修饰剂(助催化剂), 用以调节主活性位点的状态, 进而提升催化剂的NH₃氧化活性. Zhang等^[58]通过向Ag/Al₂O₃催化剂中加入CeO₂改善了催化剂对O₂的吸附和活化能力, 活化后的O会对促进NH₃的活化和解离, 进而提升其低温下的NH₃氧化活性. Duan等^[59]研究了Ce修饰对Cu-Mn/TiO₂催化剂NH₃氧化性能的影响. 结果发现通过溶胶凝胶法将低含量的Ce作为助剂修饰Cu-Mn/TiO₂催化剂有利于提升NH₃氧化性能. 低含量Ce修饰还可以提升Cu-Mg-Fe-O和Cu-Mg-Al等水滑石型催化剂的低温NH₃氧化活性, 这可能是由于小尺寸CeO₂颗粒有利于提升催化剂的氧化还原性能^[60,61].

2.4 基于NH₃-SCR催化剂开发的铈基NH₃-SCO催化剂

利用CeO₂、其他过渡金属氧化物或贵金属修饰传统的NH₃-SCR(Selective reduction of NO_x by NH₃)脱硝催化剂用于NH₃氧化也被广泛报道^[62-67]. 例如: Hu等^[63]尝试使用Ce(SO₄)₂修饰V/Ti催化剂用于催化氧化NH₃, 结果表明Ce(SO₄)₂可以诱导V物种以聚合物形式存在, 这种多聚VO_x物种有利于NH₃上N-H键的活化解离, 因此V-Ce(SO₄)₂/Ti催化剂相比于V-W/Ti催化剂表现出更高的NH₃氧化活性. Liu等^[65]发现Ag修饰可以改善Mn/Ce-Ti催化剂的表面酸性和氧活化能力, 进而提升其NH₃-SCR脱硝活性和NH₃氧化活性(图5). 但必须要指出的是, 基于氧化物型NH₃-SCR催化剂开发的NH₃-SCO催化剂的应用场景主要以固定源为主, 目标是在不改变催化剂主体配方的情况下, 实现对NO_x和NH₃排放的同时治理. 这些工作为未来固定源脱硝装置加装氨逃逸处理系统提供了重要的参考.

按照上述分类, 部分具有代表性的铈基NH₃-SCO催化剂的催化性能被总结归纳于表1. 虽然CeO₂已被广泛应用于NH₃-SCO催化剂的设计制备, 然而到目前

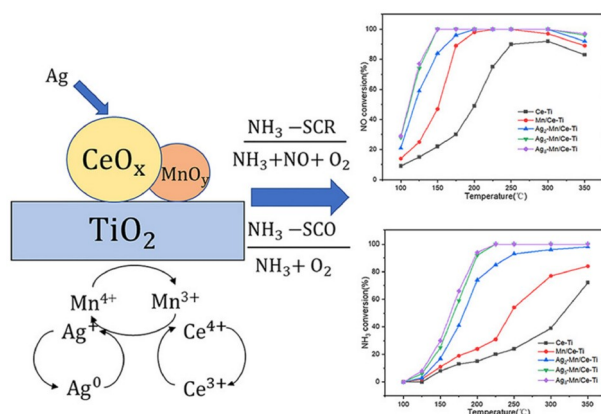


图5 Ag修饰对Mn/Ce-Ti催化剂的NH₃-SCR和NH₃氧化活性提升作用示意图^[65] (网络版彩图)

Figure 5 The improvement effect of Ag modification on the catalytic performance of Mn/Ce-Ti catalyst^[65] (color online).

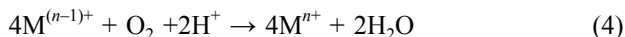
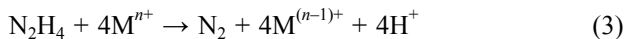
为止, 常见的铈基NH₃-SCO催化剂上的反应机理尚未被系统地总结归纳. 接下来的部分将重点探讨铈基NH₃-SCO催化剂上的几种反应机理.

3 铈基NH₃氧化催化剂上的反应机理

随着铈基NH₃-SCO催化剂上活性物种的类别变化, 表面的反应机理也会发生明显的改变. 如图6所示, 到目前为止, NH₃氧化催化剂上常见的反应路径按照反应过程中NH₃分子深度氧化前N-H键断裂的程度可以归为5类: 联氨机理(Hydrazine mechanism)、内部SCR机理(Internal SCR mechanism, *i*-SCR mechanism)、酰亚胺机理(Imide mechanism)、-NH机理(-NH mechanism)和联氮离子机理(N₂⁻ mechanism).

上述5种反应机理的具体步骤如下:

(1) 联氨机理, NH₃深度氧化前平均断裂1个N-H键^[68,69]:



(2) *i*-SCR机理, NH₃深度氧化前平均断裂1~2个N-H键^[70-73]:



表 1 铈基NH₃-SCO催化剂反应性能Table 1 Catalytic performance of NH₃-SCO catalysts

催化剂种类	催化剂	反应条件 ^{a)}	T ₅₀ /T ₁₀₀ (°C) ^{b)}	N ₂ 选择性 (%)	参考文献
负载贵金属的 铈基催化剂	Pt/Al ₂ O ₃	GHSV = 100000 h ⁻¹ , 200 ppm NH ₃	231/247 (T ₉₀)	43/49 (T ₉₀)	[43]
	Pt/CeZrO ₂	GHSV = 100000 h ⁻¹ , 200 ppm NH ₃	275/307 (T ₉₀)	65/52 (T ₉₀)	[43]
	Pt/CeO ₂	WHSV = 240000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	200/236 (T ₉₀)	78/76 (T ₉₀)	[44]
	Pd/CeO ₂	WHSV = 240000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	275/315 (T ₉₀)	73/74 (T ₉₀)	[44]
	Ag/CeO ₂	WHSV = 240000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	221/260 (T ₉₀)	78/80 (T ₉₀)	[44]
	Rh/CeO ₂	WHSV = 240000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	237/271 (T ₉₀)	66/68 (T ₉₀)	[44]
	Pt/CS40	WHSV = 407000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 200 ppm NH ₃	-/225	-/45	[45]
	Pt/CeO ₂ -800	WHSV = 200000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	200/300	83/47	[42]
	2Ag/CeSnO _x	GHSV = 100000 h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	150/250	100/90	[74]
	Ag/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	GHSV = 30000 h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	210/300	100/85	[75]
CeO ₂ -MO _x 复合 氧化物催化剂	Ce _{0.4} Zr _{0.6} O ₂	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	310/380	95/95	[46]
	3-Al-CZ	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	290/330 (T ₉₀)	100/97	[47]
	Ce ₄ Sn ₆	GHSV = 100000 h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	248/300 (T ₉₀)	96/98	[48]
	Mn-Ce	WHSV = 60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	200/500 (T ₉₀)	-	[49]
	Fe-Ce	WHSV = 60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	280/-	-	[49]
	La-Ce	WHSV = 60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	350/-	38.8/-	[49]
	Y-Ce	WHSV = 60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	430/-	-	[49]
	Ce/TiO ₂ (600)	GHSV = 120000 h ⁻¹ , 200 ppm NH ₃	270/350	36/60	[50]
	Cu-Ce-Zr (SOL)	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	160/220	94/98	[53,54]
	Cu-Ce-Zr (HP)	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	190/270	96/98	[53,54]
负载非贵金属的 铈基催化剂	10-CuO-CeO ₂ (ST/500)	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	200/250	100/95	[51]
	CuO@CeO ₂ -8	GHSV = 45000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	220/240	96/95	[52]
	Cu/Ce-Zr (IW)	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃	245/330	98/95	[53, 54]
	10Ce-2V/TiO ₂	GHSV = 60000 h ⁻¹ , 200 ppm NH ₃	250/300	28/62	[55]
	2V/10Ce/TiO ₂	GHSV = 60000 h ⁻¹ , 200 ppm NH ₃	260/300	40/90	[55]
CeO ₂ 作为修饰剂 的催化剂	Ag _{0.1} Ce _{0.1} /Al ₂ O ₃	WHSV = 60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	-/160	50	[56]
	800-Cu ₅ -Mg-Fe-Ce	WHSV = 30000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 350 ppm NH ₃	320/-	80/-	[58]
	800-Cu ₁₂ -Mg-Fe-Ce	WHSV = 30000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 350 ppm NH ₃	350/-	70/-	[58]
	Cu ₅ Mg ₆₂ Al ₃₃ -Ce0.5%	WHSV = 12000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm NH ₃	350/450	100/100	[59]
	Cu-Ce ₁₀ /SCR	GHSV = 30000 h ⁻¹ , 50 ppm NH ₃	180/275 (T ₉₀)	93/83 (T ₉₀)	[64]

a) GHSV = Gas hourly space velocity (气时空速), WHSV = Weight hourly space velocity (重时空速). b) T_x = 转化率为x%时的反应温度. 有些工作中没有给出T₁₀₀, 所以用T₉₀代替.



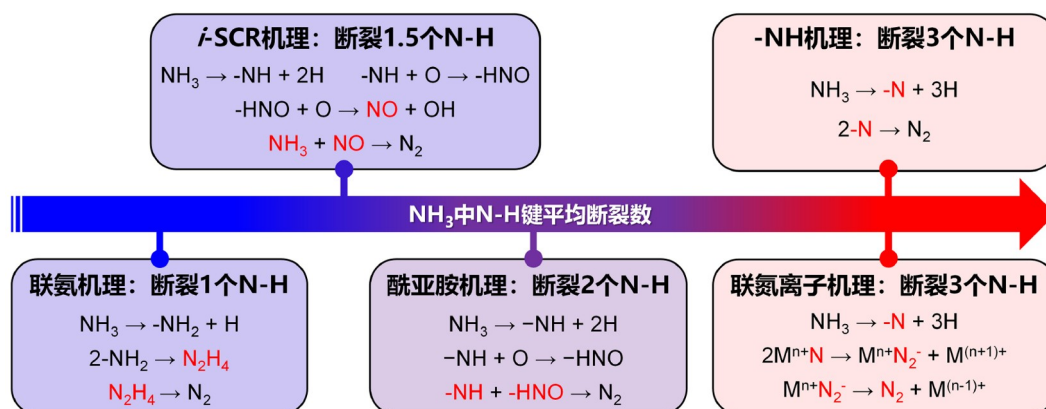
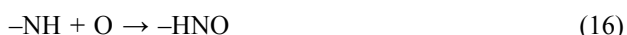
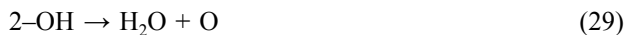
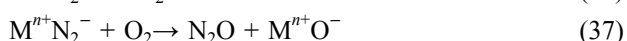
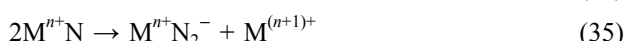
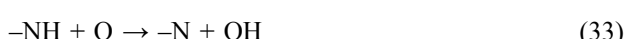

 图 6 5种常见的NH₃氧化反应机理 (网络版彩图)

 Figure 6 5 common NH₃ oxidation reaction mechanisms (color online).


(4) $-\text{NH}$ 机理, NH₃深度氧化前平均断裂3个N-H键^[44]:



(5) 联氮离子机理(N₂⁻ mechanism), NH₃深度氧化前平均断裂3个N-H键, 和 $-\text{NH}$ 机理具有相似之处^[75]:



3.1 铈基NH₃氧化催化剂上常见的反应机理

从以上五种机理可以看出, 催化剂上的氧化物对NH₃的活化具有重要的作用, 因此对NH₃-SCO催化剂的表面反应过程也主要围绕着O₂的吸附/活化位点和NH₃的解离过程展开讨论. 铈基NH₃-SCO催化剂上常见的机理有联氨机理和*i*-SCR机理和酰亚胺机理. 具体的反应机理与催化剂上的主活性金属类型以及活性金属与载体间相互作用有关.

联氨机理被发现主要发生在负载在CeZrO_x的Pt催化剂上^[44]. 与Pt/Al₂O₃催化剂上Pt物种主要以金属态存在不同, Pt物种与CeZrO_x间的强相互作用使得Pt/CeZrO_x上的Pt物种主要以离子态形式存在, 这种离子态Pt物种对O₂和N-H键的活化能力弱于金属态Pt纳米颗粒. 同时还发现, 由于两种催化剂产生的中间体不同, 使得遵循联氨机理的Pt/CeZrO_x比遵循 $-\text{NH}$ 机理的Pt/Al₂O₃表现出更高的N₂选择性^[44]. 铈基复合氧化物催化剂和Ag/CeO₂、Cu/CeO₂等铈基负载型催化剂表面一般都遵循*i*-SCR机理, 即吸附的NH₃物种与硝酸盐或NO_x发生反应. 例如: Liu等^[52]系统研究了CeSnO_x催化剂上的NH₃氧化机理. 结果表明, CeSnO_x催化剂上的NH₃氧化机理主要是*i*-SCR机理. 其中Ce-□ (□ = 氧空位)位点将NH₃深度氧化为NO或NO₂, Sn作为Brønsted酸位点(Sn-OH)吸附NH₃物种(Sn-OH₄)并与NO/NO₂发生反应, 从而完成*i*-SCR反应路径. 他们还发现Ag/CeSnO_x催化剂上NH₃氧化反应主要遵循*i*-SCR机理. 如图7所示, 在低温段, Ag物种是主要的活性位点, NH₃的活化和后续的反应主要在Ag上进行, 而在高温

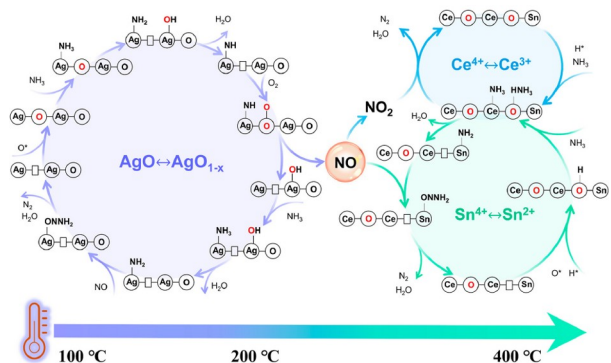


图7 Ag/CeSnO_x催化剂上NH₃氧化反应路径^[76] (网络版彩图)
Figure 7 NH₃-SCO reaction path over the Ag/CeSnO_x catalyst^[76] (color online).

下, Ag位点上产生的NO则与Ce/Sn位点上吸附的NH₃物种发生反应. 这使得Ag/CeSnO_x除了表现出优越的NH₃氧化活性, 还表现出良好的N₂选择性^[76]. Tang等在Ag/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂催化剂上也发现了类似的反应机理^[77].

对于Cu/CeO₂催化剂, 高度分散的CuO团簇和CeO₂载体更容易产生强相互作用, 并进而提升了CuO/CeO₂催化剂的氧化还原性能(Cu⁺ + Ce⁴⁺ ↔ Cu²⁺ + Ce³⁺)^[50]. CuO-CeO₂界面上的Cu⁺-O_V-Ce³⁺结构是主要的活性位点, 吸附在Cu⁺-O_V-Ce³⁺位点上的NH₃首先被氧化为硝酸盐物种, 这些硝酸盐物种后续与NH₃反应生成N₂或其他副产物, 同时还发现单齿硝酸盐表现出比双齿硝酸盐更高的反应活性^[78]. 晏乃强团队还发现, 当反应气体中含有CO时, CO将促进Cu/CeO₂催化剂表面Cu⁺/Cu²⁺氧化还原循环的进行和活性氧物种的产生, 活性氧物种可以促进NH₃的活化, 从而提升Cu/CeO₂催化剂的NH₃氧化活性(图8)^[79], 同时我们认为, CO还有可能与NH₃过度氧化产生的NO发生反应, 有利于提升Cu/CeO₂催化剂在NH₃-SCO反应中的N₂选择性^[80,81]. 宾峰团队^[82]还提出, 当NH₃浓度较高时(≥2.5%), CuO/CeO₂催化剂上的NH₃氧化反应在低温下(<270 °C)主要遵循酰亚胺机理, 而在高温区间(>270 °C)主要遵循*i*-SCR机理.

对于CeO₂作为修饰剂的NH₃氧化催化剂, 其表面反应机理基本与修饰前相同. 例如, CeO₂修饰前后, Ag/Al₂O₃催化剂, 其表面反应过程都遵循酰亚胺机理. CeO₂的作用主要是参与O₂的吸附和活化, 并促进N-H键的活化(图9a)^[58]. 如图9b所示, CuO-CeO₂修饰的商

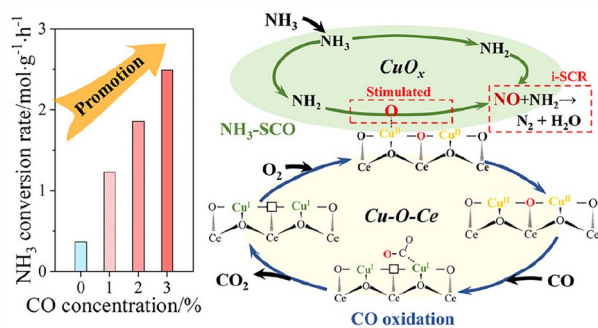


图8 CuO/CeO₂催化剂上CO氧化和NH₃-SCO反应协同作用示意图^[79] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic diagram of the synergistic effect of CO oxidation and NH₃-SCO reaction on CuO/CeO₂ catalysts^[79] (color online).

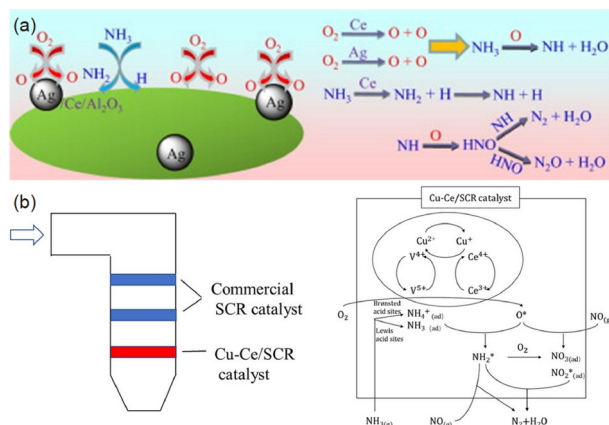


图9 (a) CeO₂修饰对Ag/Al₂O₃催化剂NH₃氧化活性的促进机制示意图^[58]; (b) Cu-Ce/SCR催化剂的应用场景和表面反应机理示意图(SCR = V-W-Ti)^[66] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Scheme of the promotion effect of CeO₂ modification on the NH₃ oxidation activity over Ag/Al₂O₃ catalyst^[58]. (b) Scheme of the application scenarios of Cu-Ce/SCR catalyst and the surface reaction mechanism on it (SCR = V-W-Ti)^[66] (color online).

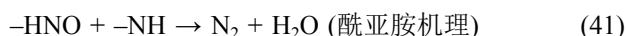
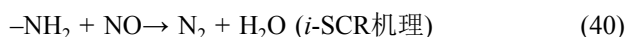
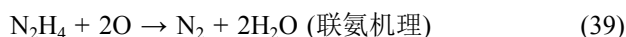
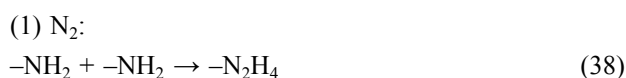
用SCR脱硝催化剂(V-W-Ti)还可以被用作高效的NH₃氧化催化剂Cu-Ce-V-W-Ti, 催化剂上的NH₃氧化反应遵循*i*-SCR机理进行^[66]. 同时也发现, 基于NH₃-SCR催化剂发展出的NH₃氧化催化剂表面反应机理大多都是*i*-SCR机理^[62,63,83,84].

3.2 铈基NH₃氧化催化剂上不同产物的生成机理

到目前为止, 铈基复合氧化物及其负载的过渡金属/贵金属催化剂被认为是最有希望应用于治理机动车尾气后处理系统氨逃逸问题的一类催化剂, 这与其较好的低温活性和联氨机理/*i*-SCR机理带来的高N₂选

择性有关. 同时, 调控NH₃氧化的反应产物选择性也是制硝酸、笑气工业关注的问题. 将CeO₂基催化剂用于NH₃氧化制NO_x和N₂O也引起了一些研究者的关注, 这些工作也为理解NH₃-SCO催化剂的产物选择性提供了参考. 例如: Nieuwenhuys团队^[85,86]发现, 虽然Li₂O-CeO₂修饰的Au/Al₂O₃催化剂在被Li₂O-CeO₂修饰后NH₃活性大幅提升, 但同时产物主要变为N₂O (400℃时N₂O选择性为80%), 这意味着Au/Li-Ce-Al₂O₃可能是一种优秀的制N₂O催化剂. 进一步的机理研究表明, CeO₂的添加促进了酰亚胺物种的大量形成, 进而导致N₂O选择性大幅提高(2-HNO → H₂O + N₂O). 也有研究发现Pt/CeO₂-TiO₂在800℃下具有比传统Pt网催化剂更高的NH₃氧化制NO的活性和NO选择性^[87]. Pérez-Ramírez团队^[88]发现CeO₂载体上Au物种表现出远高于Ag、Pd、Ru、Rh、Ir和Pt物种的N₂O选择性, 并且当Au颗粒尺寸为2~3 nm时Au/CeO₂催化剂表现出最高的N₂O选择性(83%). 虽然他们将Au/CeO₂催化剂上的NH₃氧化过程归类为Mar-Van Krevelen型反应路径, 即CeO₂的晶格氧参与了Au颗粒上NH₃的氧化过程. 但根据NH₃分子中的N-H键断裂过程, 仍可以认为Au/CeO₂催化剂上主要遵循酰亚胺机理. CeO₂修饰的Ag/Al₂O₃催化剂上也观察到了类似的过程^[88]. 在上述研究的基础上, 他们还探究了CeO₂负载的贵金属和过渡金属催化剂的NH₃氧化的产物选择性. 如图10所示, V/CeO₂、Mo/CeO₂、Fe/CeO₂、Cu/CeO₂和Ni/CeO₂催化剂表现出较高的N₂选择性, 而Mn/CeO₂催化剂则表现出和Au/CeO₂催化剂相近的N₂O选择性^[89]. 上述关于Au/CeO₂催化剂的研究进一步明确了NH₃氧化反应中N₂O的生成机理.

通过总结归纳前文提及的反应机理, 可以进一步归纳出铈基催化剂上不同的NH₃氧化产物的产生路径:



(2) NO:



(3) N₂O:

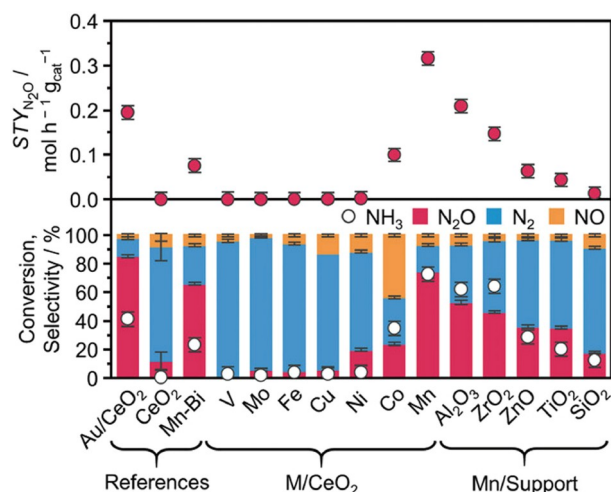
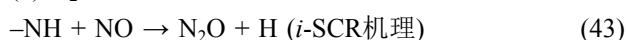


图10 CeO₂载体、参比催化剂、CeO₂负载的过渡金属催化剂和不同氧化物载体负载的Mn催化剂在NH₃氧化反应中的催化性能示意图^[89] (网络版彩图)

Figure 10 Catalytic performance in NH₃ oxidation of CeO₂ support and reference catalysts (References), transition metals supported on CeO₂ (M/CeO₂) and manganese supported on different carriers (Mn/Support) [89] (color online).



综上所述, 催化剂活化O₂的能力是影响催化剂反应机理的主要因素. 虽然遵循酰亚胺机理的铈基NH₃-SCO催化剂通常表现出更好的NH₃氧化活性, 但是联氨机理和*i*-SCR机理有利于N₂选择性的提升. 大多数铈基催化剂表面的NH₃氧化反应都遵循*i*-SCR机理, 这也是铈基NH₃氧化催化剂通常表现出比其他类型NH₃氧化催化剂更高的N₂选择性的主要原因.

3.3 NH₃氧化催化剂的中毒失活机理

除了NH₃氧化过程的反应机理, 催化剂的中毒机理也引起了研究者的关注. Wang等^[90]系统研究了碱(土)金属Ca、K和Na对CeZrO_x催化剂NH₃氧化活性的影响. 上述三种碱(土)金属对CeZrO_x具有不同的毒化作用, 其中K和Na的毒化作用比Ca更强, 这主要是因为K和Na将大幅降低CeZrO_x催化剂表面晶格氧浓度, 并毒化表面酸性位点. 他们还发现, 与CeZrO_x催化剂上NH₃氧化反应机理主要为-NH机理不同, K/Na/Ca-CeZrO_x催化剂上的NH₃氧化机理在低温(<350℃)和高温(>350℃)区间分别遵循-NH机理和*i*-SCR机理.

晏乃强团队^[72,91]还系统探究了SO₂对CeZrO_x负载的Ru和Ir催化剂NH₃-SCO性能的影响和SO₂对反应机

理的影响. 如图11所示, Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂上的NH₃氧化反应主要遵循*i*-SCR机理(Ru-NO与Ru-NH₂物种直接反应). 通入SO₂后, 虽然硫酸化的Ru位点表现出更强的酸性, 并促进了NH₃的吸附, 但是表面硫酸化也抑制了Ru-HNO物种向Ru-NO物种的转换, 使得吸附的NH₃物种与Ru-NO物种间的高效反应被切断. 因此SO₂的存在会降低Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂的催化活性, 但同时也减少了副产物NO和N₂O的形成, 进而提高N₂选择性^[72]. 在IrO₂/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂催化剂上也发现了相似的现象^[91]. 同时, 还有研究者发现H₂O和SO₂对催化剂的NH₃-SCO活性具有协同抑制作用. 一方面, H₂O会与NH₃在相同的活性位点上形成竞争吸附, 抑制NH₃吸附, 另一方面, SO₂会造成活性位点的硫酸化和硫酸铵盐的沉积^[91]. 综上所述, 碱(土)金属和硫酸盐物种等毒化组分主要通过改变催化剂活化O₂的能力和NH₃相关中间体的转化过程来影响NH₃氧化催化剂的催化活性和产物选择性. 随着未来NH₃氧化催化剂的应用场景不断增多, 针对NH₃氧化催化剂的中毒机理有望被深入研究.

4 总结与展望

CeO₂材料优越的氧化还原性能、多变可调的表面性质和与其他金属/金属氧化物之间容易形成强相互作用的性质使得CeO₂作为活性组分、载体或助剂被广泛应用于NH₃-SCO催化剂的制备. 研究发现, 铈基NH₃氧化催化剂的活性和N₂选择性主要取决于负载(掺杂)的金属物种种类和存在状态, CeO₂的主要作用是吸附和活化O₂参与反应. 大多数铈基NH₃氧化催化剂的表面反应过程遵循联氨机理、*i*-SCR机理和酰亚胺机理. 其中遵循联氨机理和*i*-SCR机理的催化剂表现出相对更高的N₂选择性和更少的N₂O生成量. 虽然目前已报道的铈基催化剂的低温NH₃氧化活性仍然普遍低于目前广泛应用的Pt/Al₂O₃催化剂, 但铈基NH₃氧化

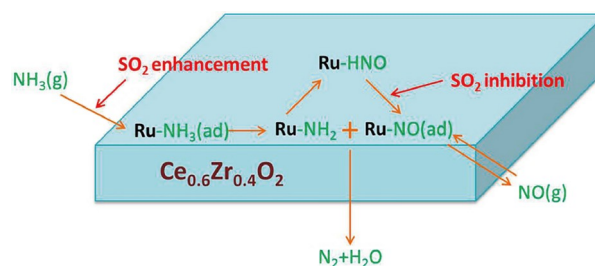


图 11 Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂催化剂上NH₃氧化反应机理及SO₂对反应机理的影响示意图^[72] (网络版彩图)

Figure 11 The reaction mechanism and the effect of SO₂ over Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts [72] (color online).

催化剂在N₂选择性、抗中毒性能等方面具有独特的优势. 随着未来国家对NH₃排放标准的提升和对NH₃氧化催化剂抗中毒性能、N₂选择性要求的提高, 铈基材料将具有广阔的应用前景. 基于当前NH₃-SCO领域的研究进展, 和对铈基材料特性的认识, 在这里给出几个铈基NH₃-SCO催化剂可能的研究方向:

- 第一, 目前对铈基NH₃氧化催化剂的中毒失活机制认识尚不明确, 缺乏对提升铈基NH₃氧化催化剂水热稳定性、抗中毒能力的针对性研究;
- 第二, 随着对(贵)金属物种在铈基载体上分散特征的认识不断加深, 精准调控(贵)金属物种在铈基载体上的分散程度、价态和配位环境为制备高性能铈基NH₃-SCO催化剂提供了新的思路. 其中, 单原子催化剂在NH₃-SCO反应中的应用是值得重点研究的课题;
- 第三, 氨逃逸问题存在于生活生产的多个场景, 如何利用铈基NH₃氧化催化剂的性能特点(如: 高抗硫、高N₂选择性等), 针对特定使用场景(如: 汽油车、柴油车、堆肥厂和氨蒸汽重整厂等)设计适配的NH₃-SCO催化剂是未来研究的重点方向之一;
- 第四, NH₃作为未来可能大规模应用的新型“无碳”燃料, 无论是作为载氢介质还是用于直接燃烧(NH₃内燃机)都可能会导致严重的NH₃逃逸. 这也为NH₃-SCO催化剂的开发和应用提出了新的要求和挑战.

参考文献

- 1 Park SJ, Jin SY. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 286: 417–419
- 2 Michaels RA. *Environ Health Perspect*, 1999, 107: 617–627
- 3 Behera SN, Sharma M, Aneja VP, Balasubramanian R. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 8092–8131
- 4 Gu B, Zhang L, Van Dingenen R, Vieno M, Van Grinsven HJ, Zhang X, Zhang S, Chen Y, Wang S, Ren C, Rao S, Holland M, Winiwarter W, Chen D, Xu J, Sutton MA. *Science*, 2021, 374: 758–762

- 5 Fu X, Wang S, Xing J, Zhang X, Wang T, Hao J. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4: 221–227
- 6 Wen Y, Zhang S, Wu Y, Hao J. *Atmos Chem Phys*, 2023, 23: 3819–3828
- 7 Sutton MA, Dragosits U, Tang YS, Fowler D. *Atmos Environ*, 2000, 34: 855–869
- 8 Kong L, Tang X, Zhu J, Wang Z, Pan Y, Wu H, Wu L, Wu Q, He Y, Tian S, Xie Y, Liu Z, Sui W, Han L, Carmichael G. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 12529–12538
- 9 Pan Y, Tian S, Liu D, Fang Y, Zhu X, Zhang Q, Zheng B, Michalski G, Wang Y. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8049–8056
- 10 Sun K, Tao L, Miller DJ, Pan D, Golston LM, Zondlo MA, Griffin RJ, Wallace HW, Leong YJ, Yang MM, Zhang Y, Mauzerall DL, Zhu T. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 2472–2481
- 11 Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa J, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
- 12 Heeb NV, Forss AM, Brühlmann S, Lüscher R, Saxer CJ, Hug P. *Atmos Environ*, 2006, 40: 5986–5997
- 13 Farren NJ, Davison J, Rose RA, Wagner RL, Carslaw DC. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 15689–15697
- 14 Fenn ME, Bytnerowicz A, Schilling SL, Vallano DM, Zavaleta ES, Weiss SB, Morozumi C, Geiser LH, Hanks K. *Sci Total Environ*, 2018, 625: 909–919
- 15 Chang Y, Zou Z, Deng C, Huang K, Collett JL, Lin J, Zhuang G. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 3577–3594
- 16 Critoph RE. *Appl Therm Eng*, 2002, 22: 667–677
- 17 Hsu CH, Chu H, Cho CM. *J Air Waste Manage Assoc*, 2012, 53: 246–252
- 18 Melse RW, Ogink NWM. *Trans ASAE*, 2005, 48: 2303–2313
- 19 Ramírez M, Gómez JM, Aroca G, Cantero D. *Chemosphere*, 2009, 74: 1385–1390
- 20 Baquerizo G, Maestre JP, Sakuma T, Deshusses MA, Gamisans X, Gabriel D, Lafuente J. *Chem Eng J*, 2005, 113: 205–214
- 21 Yani M, Hirai M, Shoda M. *J Fermentation Bioeng*, 1998, 85: 502–506
- 22 Lendzion-Bielun Z, Narkiewicz U, Arabczyk W. *Materials*, 2013, 6: 2400–2409
- 23 Inaba M, Murata K, Saito M, Takahara I. *Energy Fuels*, 2006, 20: 432–438
- 24 Bruno JC, Ortega-López V, Coronas A. *Appl Energy*, 2009, 86: 837–847
- 25 Burch R, Southward BWL. *J Catal*, 2001, 198: 286–295
- 26 Wu Y, Luo C, Su Q. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 5054–5063
- 27 Jabłońska M, Palkovits R. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 332–351
- 28 Scheuer A, Hauptmann W, Drochner A, Gieshoff J, Vogel H, Votsmeier M. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111–112: 445–455
- 29 Busca G, Pistarino C. *J Loss Prevention Process Industries*, 2003, 16: 157–163
- 30 Maia GDN, Day V GB, Gates RS, Taraba JL. *Atmos Environ*, 2012, 46: 659–664
- 31 Lee S, Li C, Heber AJ, Ni J, Huang H. *Bioresource Tech*, 2013, 127: 366–377
- 32 Kielbasa K, Pelka R, Arabczyk W. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 4531–4534
- 33 Ozawa Y, Tochiyama Y. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 5364–5367
- 34 Berndt M, Landri P. *Catal Today*, 2002, 75: 17–22
- 35 Lan T, Gao M, Hasegawa J, Shen Y, Qu W, Hu Q, Deng J, Cheng D, Zhang D. *ACS Catal*, 2023, 13: 14070–14079
- 36 Kim GJ, Kwon DW, Shin JH, Kim KW, Hong SC. *Environ Tech*, 2019, 40: 2588–2600
- 37 Wang F, He G, Zhang B, Chen M, Chen X, Zhang C, He H. *ACS Catal*, 2019, 9: 1437–1445
- 38 Gang L, van Grondelle J, Anderson BG, van Santen RA. *J Catal*, 1999, 186: 100–109
- 39 Liang C, Li X, Qu Z, Tade M, Liu S. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 3738–3743
- 40 Vita A. *Catalysts*, 2020, 10: 576–579
- 41 Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. *Chem Rev*, 2016, 116: 5987–6041
- 42 Tan W, Xie S, Cai Y, Wang M, Yu S, Low KB, Li Y, Ma L, Ehrlich SN, Gao F, Dong L, Liu F. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 12607–12618
- 43 Tan W, Xie S, Le D, Diao W, Wang M, Low KB, Austin D, Hong S, Gao F, Dong L, Ma L, Ehrlich SN, Rahman TS, Liu F. *Nat Commun*, 2022, 13: 7070
- 44 Guo Y, Ma L, Li Z, Liu Z, Chang H, Zhao X, Yan N. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 6507–6517
- 45 Chang S, Harle G, Ma J, Yi J. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 604: 117775
- 46 Sun M, Liu J, Song C, Ogata Y, Rao H, Zhao X, Xu H, Chen YQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 23102–23111

- 47 Tan W, Cai Y, Yu H, Xie S, Wang M, Ye K, Ma L, Ehrlich SN, Gao F, Dong L, Liu F. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 15747–15758
- 48 Wang Z, Qu Z, Quan X, Wang H. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 411–412: 131–138
- 49 Wang Z, Qu Z, Fan R. *Separation Purification Tech*, 2015, 147: 24–31
- 50 Zhou L, Zhang M, Liu C, Wang H, Zhang Y, Zang Y, Zhang Z, Han R, Ji N, Song C, Lu X, Wang W, Liu Q. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 14211–14221
- 51 Peng Y, Yu W, Su W, Huang X, Li J. *Catal Today*, 2015, 242: 300–307
- 52 Lee SM, Lee HH, Hong SC. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 470: 189–198
- 53 Wang Z, Qu Z, Quan X, Li Z, Wang H, Fan R. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 134–135: 153–166
- 54 Zhang X, Wang H, Jiang X, Sun H, Qu Z. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 2968–2981
- 55 Qu Z, Wang Z, Zhang X, Wang H. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 4491–4502
- 56 Zhang X, Wang H, Wang Z, Qu Z. *Appl Surf Sci*, 2018, 447: 40–48
- 57 Lee SM, Hong SC. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 163: 30–39
- 58 Zhang L, Liu F, Yu Y, Liu Y, Zhang C, He H. *Chin J Catal*, 2011, 32: 727–735
- 59 Duan K, Tang X, Yi H, Ning P, Wang L. *J Rare Earths*, 2010, 28: 338–342
- 60 Górecka S, Pacultová K, Górecki K, Smýkalová A, Pamin K, Obalová L. *Catalysts*, 2020, 10: 153
- 61 Basąg S, Kocoł K, Piwowarska Z, Rutkowska M, Baran R, Chmielarz L. *Reac Kinet Mech Cat*, 2017, 121: 225–240
- 62 Chen C, Cao Y, Liu S, Chen J, Jia W. *Fuel Processing Tech*, 2018, 181: 268–278
- 63 Hu W, Zhang S, Xin Q, Zou R, Zheng C, Gao X, Cen K. *Catal Commun*, 2018, 112: 1–4
- 64 Liu W, Long Y, Tong X, Yin Y, Li X, Hu J. *Mol Catal*, 2021, 515: 111888
- 65 Liu W, Long Y, Zhou Y, Liu S, Tong X, Yin Y, Li X, Hu K, Hu J. *Mol Catal*, 2022, 528: 112510
- 66 Liu W, Long Y, Liu S, Zhou Y, Tong X, Yin Y, Li X, Hu K, Hu J. *J Industrial Eng Chem*, 2022, 107: 197–206
- 67 Liu W, Long Y, Liu S, Zhou Y, Tong X, Yin Y, Li X, Hu K, Hu J. *J Rare Earths*, 2023, 41: 1022–1030
- 68 Darvell LI, Heiskanen K, Jones JM, Ross AB, Simell P, Williams A. *Catal Today*, 2003, 81: 681–692
- 69 Amores JMG, Escrivano VS, Ramis G, Busca G. *Appl Catal B-Environ*, 1997, 13: 45–58
- 70 Amblard M, Burch R, Southward BWL. *Catal Today*, 2000, 59: 365–371
- 71 Qi G. *J Catal*, 2004, 226: 120–128
- 72 Chen W, Ma Y, Qu Z, Liu Q, Huang W, Hu X, Yan N. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 12199–12205
- 73 Wang H, Ning P, Zhang Q, Liu X, Zhang T, Fan J, Wang J, Long K. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 561: 158–167
- 74 Svintsitskiy DA, Slavinskaya EM, Stonkus OA, Romanenko AV, Stadnichenko AI, Kibis LS, Derevyannikova EA, Evtushkova AA, Boronin AI. *J Struct Chem*, 2019, 60: 919–931
- 75 Wang F, Ma J, He G, Chen M, Zhang C, He H. *ACS Catal*, 2018, 8: 2670–2682
- 76 Zhang Y, Zhang M, Zang Y, Wang H, Liu C, Wei L, Wang Y, He L, Wang W, Zhang Z, Han R, Ji N, Song C, Lu X, Ma D, Sun Y, Liu Q. *ACS Catal*, 2023, 13: 1449–1461
- 77 Tang X, Zhang Y, Lei Y, Liu Y, Yi H, Gao F. *J Environ Sci*, 2023, 124: 491–504
- 78 Sun H, Wang H, Qu Z. *ACS Catal*, 2023, 13: 1077–1088
- 79 Liao Y, Liu Z, Li Z, Gao G, Ji L, Xu H, Huang W, Qu Z, Yan N. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 10402–10411
- 80 Tan W, Cai Y, Xie S, Xu J, Ma K, Ye K, Ma L, Ehrlich SN, Zou W, Gao F, Dong L, Liu F. *Chem Eng J*, 2023, 456: 140807
- 81 Tan W, Xie S, Wang X, Xu J, Yan Y, Ma K, Cai Y, Ye K, Gao F, Dong L, Liu F. *ACS Catal*, 2022, 12: 12643–12657
- 82 Liu H, Zhao Y, Zhang C, Wang Z, Bin F, Wei X, Dou B. *J Catal*, 2023, 425: 20–31
- 83 Góra-Marek K, Brylewska K, Tarach KA, Rutkowska M, Jabłońska M, Choi M, Chmielarz L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 589–598
- 84 Rutkowska M, Pacia I, Basąg S, Kowalczyk A, Piwowarska Z, Duda M, Tarach KA, Góra-Marek K, Michalik M, Díaz U, Chmielarz L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 246: 193–206
- 85 Lippits MJ, Gluhoi AC, Nieuwenhuys BE. *Catal Today*, 2008, 137: 446–452
- 86 Lin SD, Gluhoi AC, Nieuwenhuys BE. *Catal Today*, 2004, 90: 3–14
- 87 Schäffer J, Kondratenko VA, Steinfeldt N, Sebek M, Kondratenko EV. *J Catal*, 2013, 301: 210–216
- 88 Tang Z, Surin I, Rasmussen A, Krumeich F, Kondratenko EV, Kondratenko VA, Pérez-Ramírez J. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202200772

- 89 Surin I, Tang Z, Geiger J, Damir S, Eliasson H, Agrachev M, Krumeich F, Mitchell S, Kondratenko VA, Kondratenko EV, Jeschke G, Erni R, López N, Pérez-Ramírez J. *Adv Mater*, 2023, 35: e2211260
- 90 Wang Z, Li S, Wang D, Wang B, Xu L, Chen D, Li X. *Surfs Interfaces*, 2022, 30: 101971
- 91 Chen W, Qu Z, Huang W, Hu X, Yan N. *Fuel*, 2016, 166: 179–187

Research progress in ceria-based catalysts for the selective catalytic oxidation of NH₃

Yandi Cai^{1,2}, Xiaoyu Ji^{1,2}, Bifeng Zhang², Yibo Mu², Qing Tong^{2,3}, Annai Liu⁴, Wei Tan^{1,2*}, Fudong Liu^{5*}, Lin Dong^{1,2,3}

¹State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

²Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing University, Nanjing 210023, China

³Center of Modern Analysis, Nanjing University, Nanjing 210023, China

⁴Sinopec Catalyst Co. Ltd., Sinopec Group, Beijing 100029, China

⁵Department of Civil, Environmental, and Construction Engineering, Catalysis Cluster for Renewable Energy and Chemical Transformations (REACT), University of Central Florida, Orlando 32816, United States

*Corresponding authors (email: tanwei@nju.edu.cn; fudong.liu@ucf.edu)

Abstract: The inadvertent release of ammonia into the atmosphere poses a significant threat to both human health and the environment. To mitigate NH₃ slip from industry (stationary source) and vehicle (mobile source) emission control systems, the selective catalytic oxidation of NH₃ (NH₃-SCO) technique has been developed, with catalyst efficiency at its core. Ceria-based materials, renowned for their superior redox capacity, tunable surface states, and facile formation of robust metal-support interactions, are extensively employed in crafting NH₃-SCO catalysts. This paper provides a comprehensive synthesis and review of the current research progress in ceria-based NH₃-SCO catalysts, offering insights into future development directions.

Keywords: ammonia slip, NH₃-SCO, ceria-based catalysts

doi: [10.1360/SSC-2023-0231](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0231)