



铈基材料在N₂O催化分解中的研究进展

张弼凤^{1,2}, 李子禧^{1,2}, 高武^{1,2}, 纪小雨^{1,2}, 仝庆³, 刘安鼎⁴, 谭伟^{1,2*}, 董林^{1,2}

1. 水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023

2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京大学, 南京 210023

3. 南京大学科研设施共享中心, 南京 210023

4. 中国石化催化剂有限公司, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: tanwei@nju.edu.cn

收稿日期: 2025-03-15; 接受日期: 2025-04-15; 网络版发表日期: 2025-06-09

国家自然科学基金(编号: 22306090, 22476085, 22272077)和江苏省自然科学基金(编号: BK20230773, BK20231513)资助项目

摘要 氧化亚氮(N₂O)作为主要的温室气体之一, 其大量排放会严重威胁生态环境和人体健康. 催化分解是消除N₂O的有效技术路线之一. 开发高性能N₂O分解催化剂是当前催化领域的热点问题. 由于铈(Ce)元素具有4f-5d轨道能级重叠的特性, 氧化铈(CeO₂)表现出优异的储释氧和氧化还原能力, 当将其作为N₂O分解催化剂的载体/助剂时, CeO₂与活性金属之间容易形成强相互作用, 并调节活性物种的分散状态和氧化还原性能, 从而改善催化剂的N₂O分解性能. 目前, 研究者围绕“铈基材料在N₂O分解中的应用”这一课题开展了广泛的研究. 本文综述了当前铈基N₂O分解催化剂的研究进展, 并对未来N₂O催化分解领域潜在的研究方向进行了展望, 以期对未来N₂O分解催化剂的创制和应用提供指导.

关键词 N₂O催化分解, 铈基催化剂, 反应机理, 抗中毒性能

1 引言

氧化亚氮(N₂O)是主要的温室气体之一, 温室效应指数(GWP)是CO₂的300倍, 且在大气中的寿命长达150年. 除此之外, N₂O会以类似于氯氟烃(CFC)的方式破坏臭氧层, 并且会严重影响地球辐射平衡, 至2021年在全部长寿命温室气体浓度升高所产生的总辐射强迫中的贡献率约为7%^[1-3]. 一般来说, N₂O主要由自然生态系统中氮元素的转化和人类活动两种途径生成, 且从全球范围来看, 自然生态系统产生的N₂O约占总排放量的57%, 剩下约43%的N₂O排放主要来源于人类活

动. 例如, 农业生产时使用的合成/有机肥料降解或秸秆焚烧、硝酸和己二酸的合成及化石燃料的燃烧均会导致大量N₂O的生成. 除此之外, 移动源尾气及固定源烟气后处理系统也是N₂O的主要来源之一. 对于汽油车尾气后处理系统, 空燃比(air-fuel ratio)及三效催化剂(three-way catalysts, TWC)的组分会影响最终排放尾气中N₂O的浓度; 而柴油车尾气后处理系统排放的N₂O主要是氨选择性催化还原反应(NH₃ selective catalytic reduction, NH₃-SCR)和氨选择性催化氧化(NH₃ selective catalytic oxidation, NH₃-SCO)反应的副产物; 固定源烟气后处理系统排放的N₂O主要是NH₃-SCR反

引用格式: Zhang B, Li Z, Gao W, Ji X, Tong Q, Liu A, Tan W, Dong L. Research progress of ceria-based materials in catalytic decomposition of N₂O. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2004–2018, doi: 10.1360/SSC-2025-0075

应的副产物, 且研究表明, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中 N_2O 的成因主要是低温条件下反应中间体硝酸铵分解及高温条件下 NH_3 的过氧化^[4-6].

由于人类活动的增多和工业化进程的加快, 全球大气的 N_2O 浓度不断升高(图 1 a). 世界气象组织(WMO)于 2024 年 10 月 28 日发布的《WMO 温室气体公报(2023 年)第 20 期》显示, 2023 年全球大气中主要温室气体的平均浓度达到新高, 其中 N_2O 平均浓度达到 336.9 ± 0.1 ppb, 为工业化前排放量的 125%^[7]. 《中国温室气体公报(2023 年)第 13 期》显示, 2023 年中国大气中 N_2O 平均浓度达 337.3 ± 0.1 ppb, 略高于全球平均值^[8]. 近年来, 随着环境问题的日益加剧和人们环保意识的提高, 减少温室气体排放和抑制气候变暖趋势成为了全球共识. 为了在 21 世纪末将地表平均气温升高幅度控制在 1.5°C 以下, 全球需在 2050 年前实现温室气体的“净零排放”. 考虑到 N_2O 等非碳温室气体具有更强的温室效应, N_2O 减排问题也引起了我国的高度重视. 目前, 已有多个针对 N_2O 的排放标准被制定出来. 例如, 《硝酸工业污染物排放标准(GB 26131-2010)》对硝酸生产过程中的 N_2O 排放进行了规定, 要求 N_2O 的排放浓度不能超过 100 mg m^{-3} ^[9]. 自 2020 年 7 月 1 日起全国范围内实施的轻型汽车国 VI 排放标准要求 N_2O 排放不能超过 20 mg km^{-1} ^[10]. 另外, 国际上也出台了相关法律法规对 N_2O 的排放进行了限制. 例如, 1997 年颁布的《京都协议书》将 N_2O 列为 6 种受控温

室气体之一; 欧盟的《综合污染防治与控制指令》(IPPC) 要求硝酸生产厂采取最佳可行技术(BAT)来控制 N_2O 的排放, 如德国的 TA Luft 规定每生产 1 t 硝酸, N_2O 排放量应低于 $2.5\text{ kg}^{[11]}$. 2017 年美国的 Tier 3 要求移动源尾气 N_2O 排放要满足 EPA 标准, 即 N_2O 排放量不能超过 0.0063 g km^{-1} ^[12].

现阶段控制 N_2O 排放的手段主要包括热分解(thermal decomposition)、非选择性催化还原(non-selective catalytic reduction, NSCR)、选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)和直接催化分解(direct catalytic decomposition)等^[15-20]. 其中, 直接催化分解($2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$)由于过程简单、无二次污染和效率高等优势被认为是最有效的方法之一. 虽然一般认为吉布斯自由能(ΔG)为负值的分子稳定性较差, 且 N_2O 在 $0\text{--}1000^\circ\text{C}$ 环境下 ΔG 为 -100 至 -179 kJ mol^{-1} , 但其在室温条件下却极稳定, N-O 键的断裂需要克服 $250\text{--}270\text{ kJ mol}^{-1}$ 的能垒, 分解温度常高达 900 K . 为实现 N_2O 的高效分解, 需要使用催化剂降低反应活化能, 从而降低 N_2O 分解的反应温度区间^[21]. 前文也有提到, 硝酸工厂和机动车尾气后处理系统均会产生 N_2O , 且额外引入还原性气体进行 N_2O 还原会增加许多额外成本, 因此催化分解是消除 N_2O 性价比相对较高的方式. 这两种场景的尾气后处理工艺流程图如图 2a, b 所示. 但是, 尽管这两种工况尾气温度均较高, 但是在经历多阶段反应后尾气温度会有所下降, 这就对 N_2O 分解

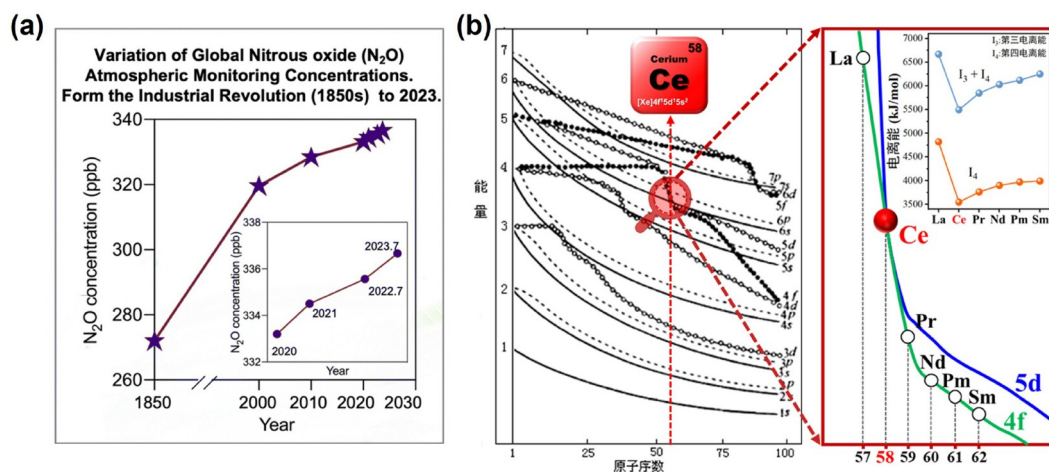


图 1 (网络版彩图) (a) 全球大气中 N_2O 浓度变化(数据来自 NOAA 全球监测实验室)^[13]; (b) 科顿原子轨道能级图^[5,14]

Figure 1 (Color online) (a) Variation of global N_2O atmospheric concentrations (Data were obtained from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements) [13]; (b) Cotton atomic orbital energy level diagram [5,14].

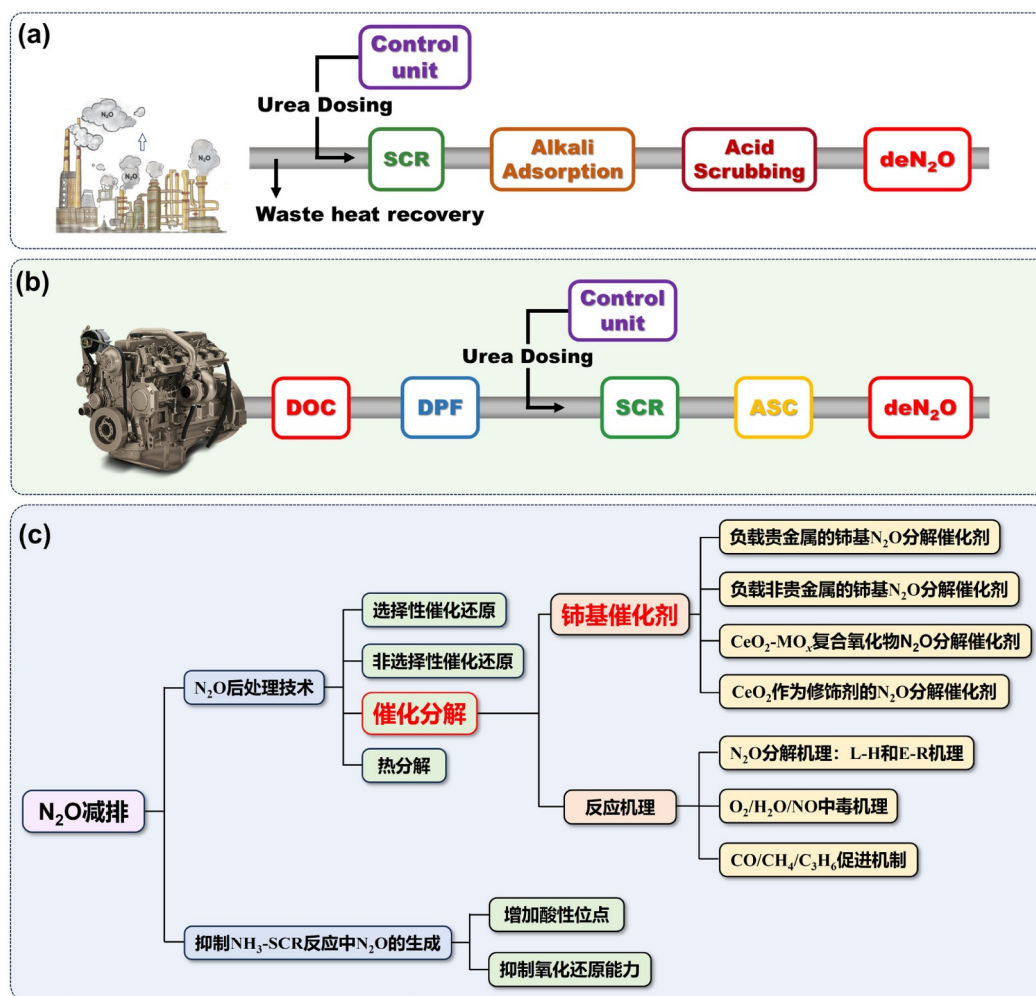


图 2 (网络版彩图) (a) 硝酸厂^[13]和(b) 柴油车尾气后处理示意图^[22]; (c) 本文工作脉络示意图

Figure 2 (Color online) Scheme of exhaust after treatment for (a) nitric acid plant [13] and (b) diesel vehicle [22]; (c) scheme diagram of this work.

催化剂的催化性能提出了较高的要求(目前N₂O分解催化剂的反应温度大多在300~600℃)^[13,22].

目前, 主流的N₂O分解催化剂可以分为负载型贵金属催化剂、非贵金属氧化物催化剂和离子交换沸石催化剂三大类. 其中, 负载型贵金属催化剂主要研究的是Pt族贵金属催化剂(Rh/Pd/Pt/Ru/Ir), 其中Rh催化剂因其良好的催化性能, 受到了广泛的关注. 负载型Rh基催化剂的催化活性受载体种类、Rh物种分散状态或配位环境以及Rh-载体相互作用的影响. Yuzaki等^[23]曾系统研究了不同载体对Rh分散状态及N₂O分解催化活性的影响, 发现Rh物种高度分散的Rh/USY表现出最佳N₂O分解活性. Kim等^[24]发现, Rh/CeO₂催化剂因其优异的氧化还原能力表现出比Rh/Al₂O₃催化剂更佳

的N₂O分解活性. 但是, 贵金属催化剂高昂的价格、较差的热稳定性及抗O₂/H₂O/NO中毒能力限制了其工业应用. 研究者还关注了非贵金属氧化物催化剂及离子交换沸石催化剂. 目前主流的非贵金属N₂O分解催化剂主要包括Co/Cu/Ni基催化剂, Inoue等^[25]系统探究了多种金属氧化物在含O₂气氛中的N₂O分解性能, 发现催化活性存在以下规律: NiO > CuO > Co₃O₄ > MnO₂ > Fe₃O₄ > Al₂O₃ ≈ CeO₂ ≈ Cr₂O₃. 为进一步提高非贵金属氧化物催化剂的N₂O分解活性, 通常将两种或多种金属氧化物复合. 另外, 过渡金属离子交换(如Fe/Co/Cu)的ZSM-5/ZSM-11/MOR/BEA/FER等沸石催化剂由于优异的热稳定性及低廉的价格被广泛研究, 但是H₂O容易导致沸石催化剂的不可逆中毒^[26,27]. 因此, 目

前N₂O分解催化剂的研究主要围绕提升低温性能和抗O₂/H₂O/NO中毒性能两方面展开。

稀土铈(Ce)是我国储量最丰富的稀土元素之一。基于科顿原子轨道能级图(图1b), 我们率先认识到Ce原子(核外电子排布: [Xe]4f¹5d¹6s²)4f-5d轨道能级重叠的本征结构可能是Ce⁴⁺和Ce³⁺之间实现低能垒可逆转换的本质原因^[5,14]。因此, CeO₂表现出优异的储释氧和氧化还原能力, 并被广泛应用于大气污染物催化净化领域。研究表明, 虽然CeO₂的N₂O分解活性较差, 但将其用作载体或助剂时可以通过与贵金属/过渡金属活性位点形成强金属-载体相互作用调控活性金属的分散状态和氧化还原性能, 并形成活性金属-CeO₂界面氧空位, 从而提高催化剂的N₂O分解活性。因此, CeO₂在N₂O分解领域表现出了广阔的应用前景。

综上所述, 为实现非碳温室气体N₂O的高效减排, 亟需开发高性能N₂O分解催化剂。铈基材料因其具有优异的储释氧和氧化还原能力, 被广泛应用作N₂O分解催化剂的载体和助剂。本文综述了现阶段铈基材料在N₂O分解反应中的应用和铈基N₂O分解催化剂的表面反应机理, 还讨论了减少铈基NH₃-SCR脱硝催化剂上副产物N₂O生成量的可行举措, 以期对未来N₂O的治理提供指导(图2c)。

2 铈基N₂O分解催化剂

目前铈基N₂O分解催化剂主要分为以下三类: (1) 负载贵金属的铈基N₂O分解催化剂; (2) CeO₂-MO_x复合氧化物N₂O分解催化剂和负载非贵金属的铈基N₂O分解催化剂; (3) CeO₂作为修饰剂的N₂O分解催化剂。

2.1 负载贵金属的铈基N₂O分解催化剂

负载型贵金属催化剂因其优异的催化性能被广泛应用于多相催化反应, 其中, Rh基催化剂在N₂O分解反应中表现出了优异的催化活性。Parres-Esclapez等^[28,29]探究了负载在CeO₂或Al₂O₃载体上的不同贵金属催化剂(Rh、Pt和Pd)在N₂O分解反应中的活性, 并发现催化活性的顺序: Rh > Pd > Pt。除此之外, 载体种类和表面性质会影响贵金属的分散状态(粒径大小或电子状态)或配位环境, 进而影响催化剂的催化性能。研究表明, Rh/CeO₂表现出比Rh/Al₂O₃更加优异的N₂O催化分解性能(图3a, b), 并且两种催化剂表面的活性物种有所

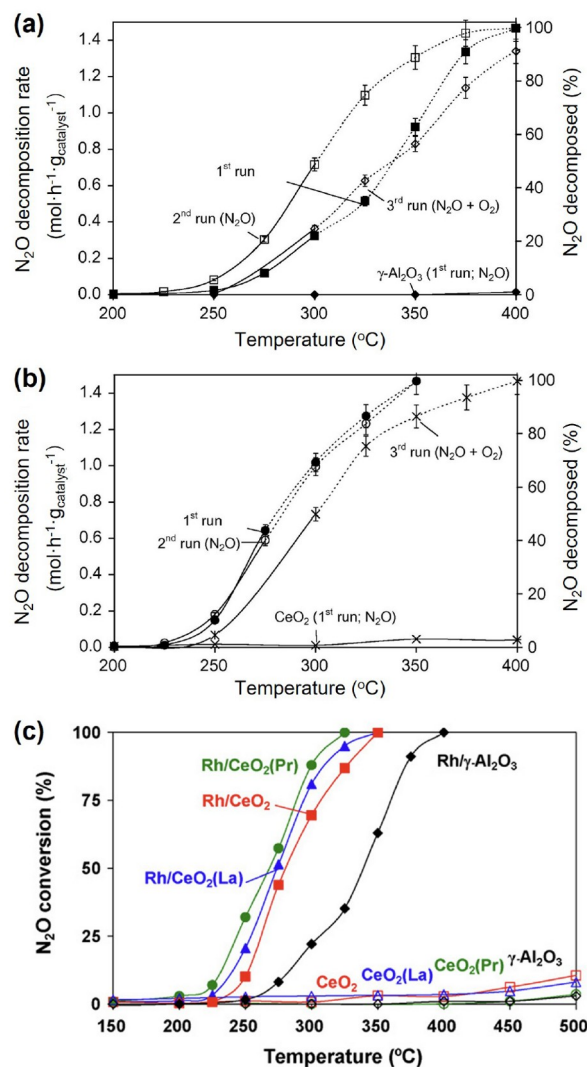


图3 (网络版彩图) N₂O催化分解循环测试: (a) Rh/Al₂O₃; (b) Rh/CeO₂^[29]; (c) 不同载体及其负载的Rh基催化剂的N₂O催化分解活性^[28]

Figure 3 (Color online) The cycle test of N₂O catalytic decomposition on (a) Rh/Al₂O₃ and (b) Rh/CeO₂^[29]. (c) N₂O catalytic decomposition activity on different supports and supported Rh catalysts^[28].

区别。Rh/CeO₂催化剂表面具有高氧化还原能力的Rh^{δ+}-O物种是N₂O分解的主要活性位点, 且该位点被N₂O还原后可以通过Rh-CeO₂界面的氧传递过程或N₂O分子再氧化, 因此Rh/CeO₂也表现出了良好的稳定性。Rh/Al₂O₃催化剂在循环测试中N₂O分解活性由于富电子的Rh⁰物种浓度增加而提升, 表明Rh⁰物种是Rh/Al₂O₃催化剂N₂O分解的主要活性位点。但是, Rh/Al₂O₃催化剂表面Rh-O物种的氧化还原能力相对较弱, 氧物

种脱附相对困难, 因此Rh/Al₂O₃催化剂仍表现出比Rh/CeO₂催化剂更差的N₂O分解活性, 且O₂气氛会严重抑制Rh/Al₂O₃催化剂的N₂O分解性能。

为进一步提升Rh/CeO₂催化剂的N₂O分解性能, 研究者提出了一系列载体工程策略用于调控Rh/CeO₂催化剂表面Rh物种的分散状态或配位结构, 以期构筑出高活性Rh位点。离子掺杂是常用的载体改性方法之一^[28,30,31]。研究者通过Zr/La/Pr等元素掺杂CeO₂, 从而调节了CeO₂的氧化还原性质和Rh-CeO₂相互作用。Imamura等^[30]研究了Zr掺杂对CeO₂抗烧结特性及表面Rh物种分散状态的影响, 发现Rh物种负载在900°C高温老化的CeO₂表面时容易团聚形成纳米颗粒; 而Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂载体经900°C高温煅烧后负载Rh物种仍可以保持Rh物种高度分散的状态, 且Rh/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂催化剂表现出优越的N₂O催化分解活性。Kim等^[31]同样也研究了Zr掺杂对Rh/CeO₂催化剂的影响, 且他们将Rh/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂的高N₂O分解活性归因于表面丰富的富电子态Rh³⁺物种及其优异的低温氧化还原能力。氧物种的脱附被认为是N₂O分解的关键步骤, 由于Zr⁴⁺离子半径小于Ce⁴⁺ (0.72和0.97 Å), Zr掺杂会引起CeO₂晶格收缩, 从而在表面形成丰富的氧空位并削弱Ce-O/Zr-O键的强度, 有利于促进氧物种的流动, 从而提高催化剂N₂O分解能力。此外, Pr/La元素也常用于CeO₂掺杂改性。由于La³⁺ (1.16 Å)离子半径大于Ce³⁺和Ce⁴⁺ (分别为1.14和0.97 Å), La元素掺杂通常会导致CeO₂晶格膨胀, 而Pr⁴⁺和Pr³⁺的离子半径分别为0.96和1.13 Å, 和Ce³⁺/Ce⁴⁺离子半径相近, 因此Pr元素掺杂不会影响晶胞大小, 但会影响Ce-O键键长和强度, 从而影响催化剂的氧化还原能力。Bueno-López团队^[29]向CeO₂晶相中分别掺杂10 wt%的La和Pr并负载Rh (0.5 wt%), 发现Rh/CeO₂催化活性均有所提升(图3c)。Rico-Pérez等^[32]探究了Pr掺杂量对Rh/CeO₂催化N₂O分解活性的影响, 发现催化剂活性顺序为: RhO_x/Ce_{0.9}Pr_{0.1} > RhO_x/CeO₂ ≈ RhO_x/Ce_{0.5}Pr_{0.5}。同时, 他们还发现Rh浸渍时使用的溶剂对Rh物种的分散状态有着显著的影响, 当溶剂为乙醇或丙酮时, 高温煅烧会致使CeO₂载体和RhO_x物种团聚, 不利于N₂O反应的进行。

除了载体工程, 利用贵金属前驱盐溶液中的阴离子调控贵金属分散状态也是常用的方法之一。Kim等^[33]发现, 当使用湿浸渍法制备Rh/CeO₂催化剂时, 使用Rh(NO₃)₃·xH₂O作为Rh前驱盐比使用RhCl₃更有利

于提升催化剂的N₂O分解活性。同样的反应条件下, Rh-N/CeO₂催化剂的T₅₀ (N₂O转化率达到50%时的温度)比Rh-Cl/CeO₂低57°C左右。进一步表征表明, 对于使用RhCl₃为前驱盐制备的Rh-Cl/CeO₂催化剂, 表面残留的Cl与Rh物种之间形成相互作用形成Rh⁴⁺物种, 不利于N₂O反应的进行。Agustin Bueno-López团队^[34]研究了不同煅烧条件制备的Rh/CeO₂催化剂N₂O分解性能的区别, 他们发现, 负载Rh后较高的煅烧起始温度(250/350°C)有利于获得小尺寸的RhO_x物种, 小尺寸RhO_x物种与CeO₂之间形成丰富的RhO_x-CeO₂界面有利于N₂O分解反应的进行。朱海洋等^[35]发现水热老化(在含有10% H₂O的气氛下750°C煅烧20 h)处理Rh/CeO₂可以提升催化剂表面Ce³⁺和富电子Rh^{δ+}物种的浓度, 这有利于N₂O的吸附及N-O键的活化, 所以水热老化后的Rh/CeO₂催化剂表现出更高的N₂O分解活性。

精准调控Rh单原子的配位环境也是提升Rh/CeO₂催化剂N₂O分解活性的常用方法之一。如刘福东团队^[36]通过调控CeO₂表面羟基浓度, 即使用CeO₂和Ce(OH)_x两种载体负载Rh物种, 成功制备了配位环境不同的Rh单原子(Rh₁)催化剂, 其中, Rh-O配位数更高的Rh₁位点表现出更好的N₂O分解活性。进一步的表征表明, 高Rh-O配位数的Rh₁位点周围丰富的氧空位及Rh/CeO₂-H优异的氧化还原性能有利于促进N₂O的吸附和活化以及氧物种的脱附。刘昊等^[20]构建了一种不对称的Rh-O-Ce结构, 并认为Rh 4d-O 2p-Ce 4f轨道耦合有利于促进Ce 4f轨道的电子向O 3p*反键轨道填充, 从而促进N-O键的断裂。

2.2 CeO₂-MO_x复合氧化物N₂O分解催化剂和负载非贵金属的铈基N₂O分解催化剂

尽管贵金属催化剂在N₂O催化分解反应中表现出了良好的催化活性, 但是高昂的价格严重限制了其工业应用。相比贵金属催化剂, 非贵金属催化剂在工业应用方面表现出了极大的价格优势。虽然CeO₂相比于NiO, CuO和Co₃O₄等过渡金属氧化物表现出了相对较弱的N₂O催化分解活性^[25], 但是已有研究表明, 利用CeO₂优异的氧化还原性能, 将CeO₂用作载体或助剂可以有效提升过渡金属氧化物催化剂的N₂O分解性能。Xu等^[37]通过水热法制备了一系列NiO-CeO₂催化剂, 发现Ni的比例对Ni_xCe_{1-x} (x为Ni/Ce摩尔比, 1 < x < 9)催化剂催化分解N₂O性能有显著影响。如图4a所示, 当

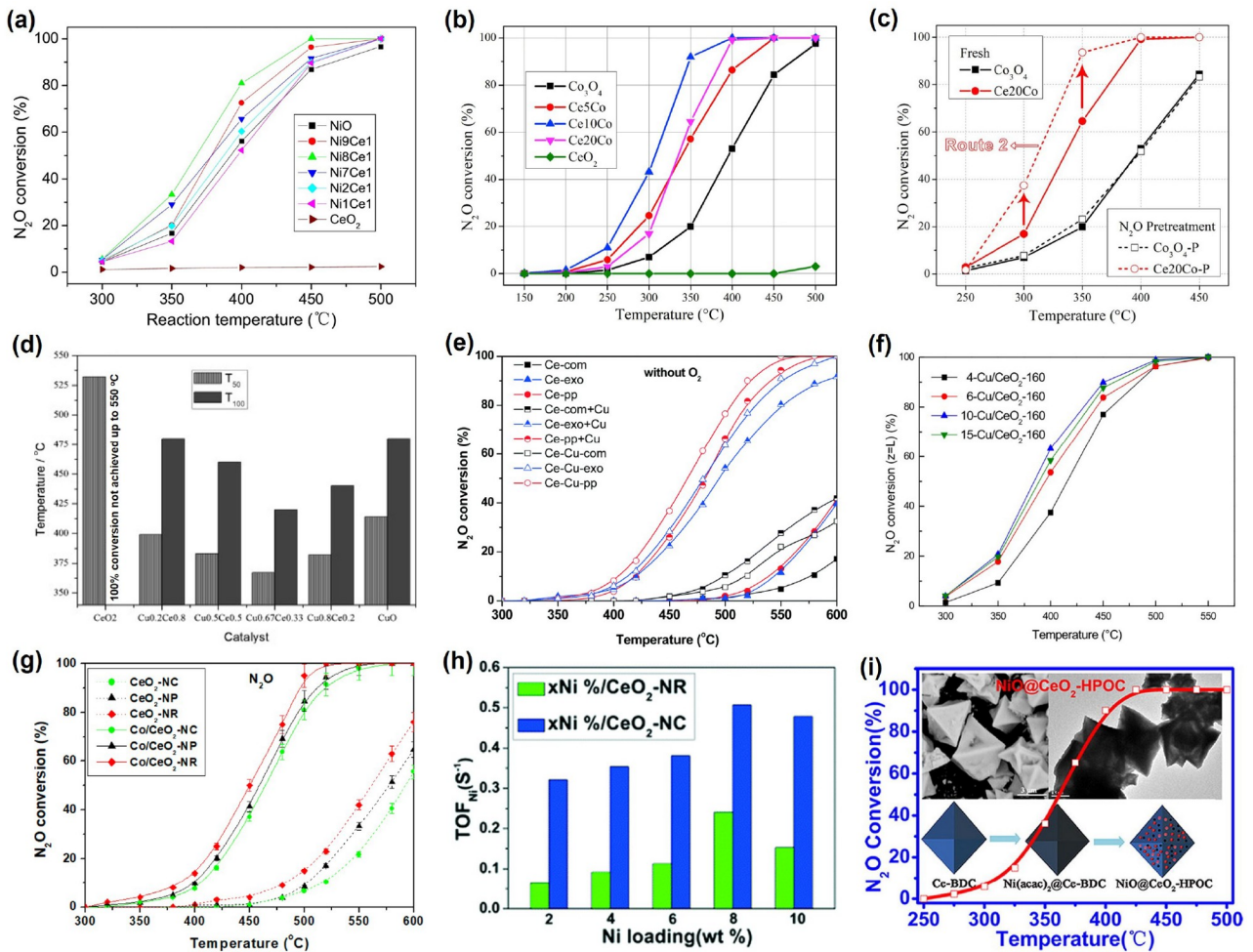


图 4 (网络版彩图) (a) NiO、CeO₂和Ni_xCe催化剂^[37], (b) Co₃O₄、CeO₂和CexCo催化剂^[38], 以及(c) N₂O反应气氛处理前后的Co₃O₄和Ce₂₀Co^[38]的N₂O分解活性; (d) Cu_xCe_{1-x}O_y催化剂的T₅₀和T₁₀₀ (T₅₀和T₁₀₀分别表示转化率达到50%和100%时的温度)^[39]; (e) 不同方法制备的CuO-CeO₂催化剂在无氧条件下的N₂O催化分解活性^[40]; (f) CuO/CeO₂催化剂的N₂O催化分解活性^[41]; (g) CeO₂形貌对Co/CeO₂催化剂N₂O催化分解活性的影响^[43]; (h) CeO₂形貌对不同Ni载量的xNi/CeO₂催化剂的N₂O催化分解活性的影响^[44]; (i) 中空多孔八面体结构的NiO@CeO₂-HPOC催化剂的N₂O分解活性^[45]

Figure 4 (Color online) N₂O decomposition activity on (a) NiO, CeO₂ and Ni_xCe catalysts [37], and (b) Co₃O₄, CeO₂ and CexCo catalysts [38], (c) Co₃O₄, Ce₂₀Co with or without N₂O pretreatment [38]; (d) the T₅₀ and T₁₀₀ of different Cu_xCe_{1-x}O_y catalysts (T₅₀ and T₁₀₀ represent the temperatures at which N₂O conversion reaches 50% and 100%, respectively) [39]; (e) N₂O catalytic decomposition activity in the absence of oxygen on CuO-CeO₂ catalysts prepared through different methods [40]; (f) N₂O catalytic decomposition activity on CuO/CeO₂ catalysts [41]; (g) the influence of CeO₂ morphology on N₂O catalytic decomposition activity of Co/CeO₂ [43]; (h) the influence of CeO₂ morphology on N₂O catalytic decomposition activity of xNi/CeO₂ [44]; (i) N₂O catalytic decomposition activity of hollow porous NiO@CeO₂-HPOC [45].

Ni/Ce摩尔比为8时, Ni₈Ce₁由于表面具有丰富的Ni²⁺和Ce³⁺物种, 表现出优异的N₂O分解性能. 同时他们认为NiO-CeO₂相互作用有利于稳定高活性的Ni²⁺物种. 类似地, 李俊华团队^[38]利用共沉淀法制备了一系列CeO₂-Co₃O₄催化剂(图4b, c). 他们发现Ce的添加可以有效地抑制Co₂O₃的结晶, 且当Ce的摩尔量为10 mol%时, Ce₁₀Co表现出最佳N₂O分解活性. 他们还发现反应后

的CeCo催化剂的N₂O催化分解活性有所提升, 这主要是由于CeO₂优越的储释氧能力使得表面积累了大量的活性O⁻/O₂²⁻物种, 有利于促进反应以E-R机理快速进行. 徐华龙等^[39]制备了一系列具有不同Cu/Ce摩尔比的Cu_xCe_{1-x}O_y催化剂, 发现Cu_{0.67}Ce_{0.33}O_y表现出最佳的N₂O分解能力(图4d), 这可能是由于CeO₂和CuO之间的相互作用有利于富电子态Cu⁺物种的形成.

另外, 制备方法也会影响过渡金属氧化物(如NiO、Co₃O₄、CuO等)或CeO₂的分散状态及两者之间的相互作用, 从而影响催化剂的N₂O分解性能. Konso-lakis等^[40]以沉淀法和外模板法合成的CeO₂为载体, 通过浸渍法制备了两种CuO/CeO₂催化剂, 并将其与共沉淀法或外模板法制备的复合型CuO-CeO₂催化剂进行对比, 发现共沉淀法制备的CuO-CeO₂催化剂具有更强CuO-CeO₂相互作用, 这改善了催化剂的低温氧化还原性能, 并提升了催化剂的N₂O分解性能(图4e). 然而, 相比于复合型催化剂, 负载型催化剂上更容易实现活性物种分散状态的调控. Zabil'skiy等^[41]系统探究了Cu负载量对CuO在CeO₂表面分散状态的影响, 发现当Cu的载量由4 wt%增加至15 wt%时, CeO₂表面Cu物种分散程度的变化可描述为: 高度分散的Cu离子 → CuO团簇 → CuO颗粒. Cu物种主要以CuO小团簇形式存在的10-Cu/CeO₂-160表现出最佳的N₂O分解活性(图4f).

在确定活性组分种类和载量的基础上, 通过形貌控制进一步调控活性组分分散状态及催化剂氧化还原能力也是改善催化剂N₂O分解性能的有效手段.

Zabil'skiy等^[42]将4 wt% Cu负载在不同形貌的CeO₂表面, 发现使用氧化铈纳米棒(CeO₂-NR)为载体的4Cu/CeO₂-NR催化剂表现出最佳的N₂O分解活性, 375°C时反应速率为63.2 μmol(N₂O) mmol(Cu)⁻¹ min⁻¹. 这主要是由于CeO₂-NR上优先暴露的[100]和[110]晶面更有利于促进N₂O反应过程中的氧物种的脱附和活性位点的再生. 类似地, Lykaki等^[43]探究了负载在不同形貌CeO₂上的Co₃O₄催化剂的N₂O分解活性, 发现CeO₂-NR负载的Co₃O₄催化剂N₂O分解活性较好(图4g). 意外的是, 徐华龙团队^[44]发现, 尽管Ni/CeO₂-NR表面氧空位浓度更高, 但是由于氧化铈纳米立方块(CeO₂-NC)能够更好地锚定NiO团簇, 形成更有利于N₂O分解的Ni-O-Ce结构, 所以Ni/CeO₂-NC表现出更佳的N₂O分解活性(图4h). 进一步, 他们通过MOFs辅助合成了一种中空多孔的NiO@CeO₂-HPOC催化剂, 发现MOFs独特的结构有利于促进NiO物种的分散和表面氧空位浓度的形成, 使得NiO@CeO₂-HPOC催化剂表现出优越的N₂O分解性能(图4i)^[45].

由上述内容不难发现, 在CeO₂表面构建合适尺寸的活性物种团簇或增加活性物种(Cu、Co、Ni)的电子密度有利于提升催化剂的N₂O分解活性. 碱金属/碱土

金属被证明可以有效地调控活性位点的电子结构, 从而影响催化剂的N₂O催化分解活性^[12,16,46-48]. 例如, 贺泓等^[46,47]用K₂CO₃作为沉淀剂制备Co₃O₄-CeO₂复合物, 发现残留的K⁺有利于提升催化剂的N₂O分解性能. 随后, 他们又系统地研究了碱金属/碱土金属改性对Co₃O₄-CeO₂催化剂催化分解N₂O的影响, 发现碱金属/碱土金属的促进作用存在以下规律: Li < Na < K < Rb < Cs和Mg < Ca < Sr, Ba. 他们认为, 碱金属/碱土金属可以向活性物种Co提供电子, 促进N₂O的吸附/活化和活性Co²⁺物种的再生, 所以有效提升了Co₃O₄-CeO₂催化剂的N₂O分解活性. 但是, 碱土金属由于电负性更强表现出相对较弱的促进作用. Ma等^[12]也发现了碱金属对Co₃O₄催化剂N₂O分解活性的促进作用, 同时他们发现Cs的引入方式也会对Co的电子结构产生影响. 浸渍法制备的4Cs/Co₃O₄表面丰富的Cs-O-Co结构有利于促进高活性Co²⁺物种的生成. 类似地, Sojka等^[15]发现水热法引入的Li物种会嵌入Co₃O₄体相, 导致Co⁴⁺浓度上升; 而浸渍法引入的Li物种位于Co₃O₄表面, 会诱导大量活性Co²⁺生成.

2.3 CeO₂作为修饰剂的N₂O分解催化剂

CeO₂也经常被用作修饰剂调控活性位点的分散状态及其N₂O分解性能. Pachatouridou等^[49]通过向Ir/Al₂O₃中添加20 wt%CeO₂有效提升了催化剂的N₂O分解性能, 并且, 他们认为这主要是由于CeO₂的加入促进了小尺寸的IrO₂纳米颗粒的形成, 丰富的Ir-CeO₂界面有利于保证Ir^{δ+}/Ir⁰物种及氧空位浓度相对稳定. Konsolakis等^[50]将20 wt% CeO₂-La₂O₃混合物和Al₂O₃复合并负载Pt, 他们发现金属-载体界面处形成了富电子的Pt物种, 这有效地提高了催化剂的N₂O分解性能. 另外, CeO₂的引入方式也会影响催化剂的结构及N₂O分解性能. Kim等^[24]发现共沉淀法制备CeO₂-Al₂O₃催化剂表面CeO₂物种分散程度更高, 有利于促进Rh物种的分散和N₂O分解活性的提升. Atuchin等^[51]发现, 浸渍法制备的Fe/Ce/Al催化剂表面形成了丰富的活性Fe²⁺物种, 因此表现出更优异的N₂O分解活性, 而共沉淀法制备的Fe/(Ce + Al)催化剂由于形成了高稳定性的Ce³⁺物种不利于氧物种的流动, N₂O分解性能较差.

根据以上分类, 目前一部分具有代表性的铈基N₂O分解催化剂的反应性能被总结归纳于表1.

表 1 铈基N₂O分解催化剂反应性能Table 1 Catalytic performance of ceria-based N₂O decomposition catalysts

催化剂种类	催化剂	反应条件	T ₅₀ /T ₉₀ ^{a)} (°C)	参考文献
负载贵金属的铈基催化剂	Pt/Al ₂ O ₃	GHSV ^{b)} = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	500/-	
	Rh/CeO ₂	GHSV = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	280/331	
	Rh/CeO ₂ (Pr)	GHSV = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	268/303	[29]
	Rh/CeO ₂ (Pr)	GHSV = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O + 5% O ₂	283/324	
	Rh/CeO ₂ (La)	GHSV = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	275/314	
	Rh/CeO ₂ -H	WHSV ^{c)} = 100000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 200 ppm N ₂ O + 5% CO ₂	367/400	[36]
	Rh/Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂	WHSV = 45,000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ , 500 ppm N ₂ O	188/250	[31]
	Ir/CeO ₂	WHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	499/-	[49]
CeO ₂ -MO _x 复合氧化物催化剂	Ce ₁₀ Co	GHSV = 80000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	304/359	
	Ce ₁₀ Co-P ^{d)}	GHSV = 80000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	272/312	[38]
	Cu _{0.67} Ce _{0.33} O _y	GHSV = 19000 h ⁻¹ , 2600 ppm N ₂ O	365/409	[39]
	Ni ₈ Ce ₁	GHSV = 105000 h ⁻¹ , 2000 ppm N ₂ O + 2% O ₂	367/424	[37]
负载非贵金属的铈基催化剂		GHSV = 45000 h ⁻¹ , 2500 ppm N ₂ O	380/460	
	10Cu/CeO ₂ -160	GHSV = 45000 h ⁻¹ , 2500 ppm N ₂ O + 1.5% H ₂ O	390/470	[41]
		GHSV = 40000 h ⁻¹ , 2500 ppm N ₂ O + 1.5% NO	445/-	
	10%Co ₃ O ₄ /CeO ₂	GHSV = 30000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	400/474	[52]
	Co/CeO ₂ -NR	GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	450/497	[43]
		GHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O + 2% O ₂	487/552	
	NiO@CeO ₂ -HPOC	GHSV = 19000 h ⁻¹ , 2% N ₂ O	362/404	[45]
CeO ₂ 作为修饰剂的催化剂	Ni/CeO ₂ -NC	GHSV = 19000 h ⁻¹ , 2% N ₂ O	350/387	[44]
		GHSV = 19000 h ⁻¹ , 2% N ₂ O + 2% O ₂	363/470	
	Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ CP	GHSV = 60000 h ⁻¹ , 500 ppm N ₂ O + 6% O ₂ + 6% H ₂ O	263/284	[24]
	Ir/AlCe	WHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	479/538	[49]
		WHSV = 40000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O + 2% O ₂	499/562	
CeO ₂ 作为修饰剂的催化剂	Pt/Al-CeLa	GHSV = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O	375/432	
		GHSV = 10000 h ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O + 2% O ₂	395/464	[53]
		GHSV = 20000 h ⁻¹ , 2000 ppm N ₂ O	215/278	
	Ce _{1.0} Ba _{1.5} Ni ₉	GHSV = 20000 h ⁻¹ , 2000 ppm N ₂ O + 5% O ₂	235/284	
	GHSV = 20000 h ⁻¹ , 2000 ppm N ₂ O + 2% H ₂ O	276/330	[54]	
	GHSV = 10000 h ⁻¹ , 2000 ppm N ₂ O + 5% O ₂ + 2% H ₂ O	284/331		

a) T_x表示转化率为x%时的反应温度; b) GHSV = 气时空速(gas hourly space velocity); c) WHSV = 重时空速(weight hourly space velocity); d) Ce₁₀Co-P代表Ce₁₀Co在N₂O气氛中500°C处理1 h.

3 抑制NH₃-SCR反应中N₂O的生成

NH₃-SCO和NH₃-SCR反应过程中会伴随着副产物N₂O的生成, 了解NH₃-SCO和NH₃-SCR反应过程中N₂O生成机制并切断N₂O的生成路径对N₂O减排工作也具有深远意义. 在之前的工作中, 我们从N-H键断裂程度的角度总结归纳了NH₃-SCO反应机理, 并发现铈

基催化剂表面NH₃-SCO反应遵循联氨机理和*i*-SCR机理是其具有高N₂选择性的关键因素. 而铈基催化剂表面N₂O主要是通过酰亚胺机理和*i*-SCR机理生成的. 通过调变CeO₂表面性质调控其表面活性物种的分散状态或电子结构, 促使反应由联氨机理进行是减少铈基催化剂表面N₂O生成量并提高N₂选择性的有效手段^[5]. 在本综述中, 我们主要讨论减少NH₃-SCR反应中N₂O

生成的可行途径。

目前, V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂被广泛用于NH₃-SCR脱硝, 但是该催化剂在高温下容易导致副产物N₂O的生成。此外, 具有优异氧化还原能力的Cu、Mn和Ce基NH₃-SCR催化剂也存在类似的问题。一般认为, NH₃-SCR中N₂O的生成主要有两种路径: (1) 低温条件下(< 300℃)吸附态的NO₃⁻和NH₄⁺结合形成NH₄NO₃并发生热分解; (2) 高温条件下(> 300℃) NH₃被过度氧化(图5a)^[55]。因此, 为了提升催化剂在NH₃-SCR反应中N₂选择性并减少N₂O的生成, 一方面可以通过增加催化剂表面酸性位点的手段促进NH₃的吸附, 并抑制NO的吸附, 从而切断低温段NH₄NO₃生成路径, 另一方面可以通过元素掺杂降低活性位点的氧化还原能力, 从而抑制高温段NH₃的过氧化。

李永丹团队^[58]发现酸性金属氧化物MoO_x (5或10 mol%)修饰可以大幅减少CeO₂催化剂表面N₂O的生成, 且这主要是NH₃非选择性氧化(non-selective NH₃ oxidation, NSNO)过程被抑制导致的; 而当MoO_x的负载量增加至20 mol%时, 促进了反应以NSCR路径进行, 导致N₂O生成量增加。MnO_x/CeO₂催化剂作为常见的复合型Mn基催化剂, 表现出优异的低温NH₃-SCR活性, 但是N₂选择性较差, 易产生大量的N₂O。翁端团队^[56]探究了WO₃掺杂对MnO_x-CeO₂催化剂NH₃-SCR活性和N₂选择性的影响, 发现随着WO₃掺杂量的增加, 低温段NH₃-SCR活性下降, 而高温段NH₃-SCR活性有所上升, 且N₂选择性普遍提高。其中, W_{0.03}Mn_{0.4}Ce可以在保持较高NH₃-SCR活性的同时大幅降低副产物N₂O生成量(图5b, c)。单文坡等^[59]也发现了同样的现象, 并且他们认为, 低温段NH₃-SCR活性下降是因为WO₃掺杂后催化剂氧化还原能力降低, 催化剂表面NO氧化过程被抑制; 而高温段NH₃-SCR活性提升是由于NH₃氧化过程受到抑制, 同时, 高温段由Langmuir-Hinshelwood (L-H)路径生成的N₂O也大幅减少。MnO_x-TiO₂催化剂在NH₃-SCR反应中的应用也被广泛研究。吴晓东团队发现Ce/V掺杂均可以有效地减少MnO₂-TiO₂催化剂表面N₂O的生成, 其中, CeMnTi催化剂可以在牺牲少量NH₃-SCR活性的情形下获得高N₂选择性, 而V的添加会导致Mn₂O₃物种团聚, 极大地抑制了催化剂的氧化还原能力, 导致VMnTi催化剂的低温NH₃-SCR活性大幅下降^[60]。类似地, 惠世恩团队^[61]也发现V修饰可以抑制N₂O的生成, 并且他们认为这主要是V的

引入增加了Lewis位点数量并适当削弱了Mn基催化剂表面的强氧化性导致的。但是, 该工作中的MnCeTi催化剂在V修饰后NH₃-SCR活性下降幅度较低, 这可能是V添加量较少导致的。另外, 有研究发现, VO₄单体更有利于抑制N₂O的生成^[62]。Gevers等^[6]制备了一系列不同Mn/Ce/Ti比的催化剂(图5d), 并发现适量Ce的添加可以提高催化剂N₂选择性。一方面, Ce的添加可以诱导MnTi基催化剂以无定形的形式存在, Mn活性位点的隔离可以有效地抑制吸附态的NO₃⁻和NH₄⁺结合生成N₂O; 另一方面, Ce的添加可以降低催化剂的氧化还原性能, 从而抑制高温段NH₃的过氧化, 提高催化剂的N₂选择性。翁端等^[57]还曾利用共沉淀法向Mn/Ce/Ti催化剂中引入酸性金属氧化物Nb₂O₅, 并系统探究了Nb₂O₅的修饰效果。实验结果表明, Nb₂O₅的引入导致了Mn/Ce/Ti催化剂表面酸性位点及Ce³⁺浓度/氧空位浓度的增加, 这有利于NH₃的吸附活化和NO的氧化(NO → NO₂), 从而诱导了快速NH₃-SCR反应的发生, 提升了催化剂的低温NH₃-SCR活性。此外, Nb-Mn相互作用还降低了Mn的平均价态, 削弱了Mn物种的氧化还原能力, 这一特性有效抑制了副产物N₂O的生成(图5e, f)。

在NH₃-SCR脱硝催化剂的实际应用中, 烟气/废气中存在的碱金属、重金属、SO₂和H₂O等组分可能会导致催化剂中毒失活或N₂选择性的下降^[58,63-65]。因此, 厘清催化剂中毒机制, 并开发出在实际工况中仍能保持高活性及高N₂选择性(尤其是低N₂O生成量)的催化剂至关重要。Zhao等^[66]发现, 水热法制备的CeO₂-SnO₂催化剂表面丰富的Sn⁴⁺-O位点可以作为牺牲位点, 保护高活性Ce-O位点免受K物种毒害, 提升CeO₂-SnO₂催化剂的NH₃-SCR活性。但是, K物种会造成高温段(> 300℃) N₂O的大量生成。李俊华等^[67]研究了CeW/Ti催化剂As中毒的原因, 发现强氧化性的As容易与Lewis酸位点Ce结合形成Ce-O-As结构, 从而抑制NH₃的吸附并破坏Ce物种的氧化还原循环, 不利于NH₃-SCR反应。另外, As的引入会使得表面氧物种浓度升高, 导致NH₃的过氧化, 并促进反应以非选择性催化还原的路径进行, 导致N₂O的大量生成。通过H₂还原的方法可以有效地提升催化剂表面Ce³⁺浓度, 从而促进NO的吸附和活化, 恢复催化剂的NH₃-SCR活性, 并抑制N₂O的生成。李想等^[68]通过共沉淀法制备了CeO₂-WO₃-Al₂O₃ (CeWAl)催化剂, 发现Al₂O₃的引入可以破坏Ce-O-As结构, 释放活性Lewis酸位点和表面氧空位, 并削弱

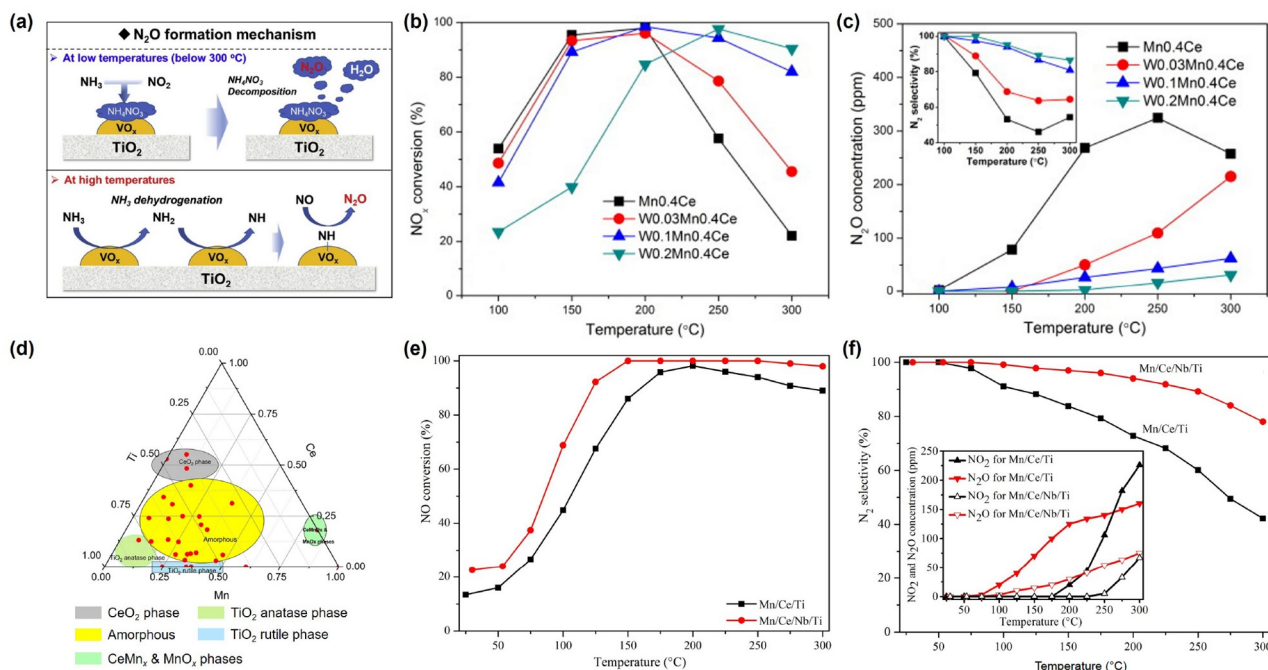


图 5 (网络版彩图) (a) V基催化剂表面N₂O形成机制^[55]; Mn_{0.4}Ce和W_xMn_{0.4}Ce催化剂的(b) NO_x转化率及(c) N₂O生成量和N₂选择性^[56]; (d) MnCeTiO_x催化剂的三元相图^[6]; Mn/Ce/Ti和Mn/Ce/Nb/Ti的(e) NO_x转化率及(f) N₂选择性、NO₂和N₂O生成量^[57]
Figure 5 (Color online) (a) Mechanism of N₂O formation pathways over V-based catalyst [55]; (b) NO conversion and (c) N₂O generation and N₂ selectivity over Mn_{0.4}Ce and W_xMn_{0.4}Ce [56]; (d) ternary phase diagram of the synthesized MnCeTiO_x catalyst samples [6]; (e) NO_x conversion and (f) N₂ selectivity, NO₂ and N₂O formation over Mn/Ce/Ti and Mn/Ce/Nb/Ti [57].

As⁵⁺的强氧化性, 从而提高催化剂的NH₃-SCR活性并降低N₂O生成量. 反应气氛中引入H₂O分子普遍会对催化剂的NH₃-SCR活性起抑制作用. 例如, Hu等^[69]发现H₂O会抑制NH₃的吸附, 从而阻碍反应从Eley-Rideal机理快速进行. Zhang等^[70]发现OMS-2的H₂O中毒现象可以通过向OMS-2表面构建二甲基硅氧烷疏水层缓解. 但是, H₂O也可以抑制N₂O的生成. 李永丹团队^[58]发现, H₂O可以抑制N-H键深度断裂, 从而减少催化剂表面N₂O的生成. 杨石建团队^[71]认为H₂O的引入会抑制MnO_x-CeO₂催化剂表面NH₃的吸附和深度氧化, 从而抑制-NH物种与气态NO反应生成N₂O物种.

4 铈基材料上的N₂O分解反应机理

N₂O催化分解过程主要包括N₂O的吸附/活化(N-O键的断裂)和氧物种的脱附两个关键步骤. 根据氧物种脱附的方式, 可以将N₂O分解反应机理归纳为Eley-Rideal (E-R)机理和Langmuir-Hinshelwood (L-H)机理两种. 在E-R机理中, 气态N₂O与吸附态氧物种反应生

成N₂和O₂, 而在L-H机理中, 吸附态N₂O分解为N₂和吸附氧物种, 随后相邻的两个吸附氧物种结合生成O₂, 并释放活性位点用于N₂O的吸附和活化(图6a)^[13,29]. 对于铈基催化剂而言, Ce元素除了作为载体/助剂调控贵金属/过渡金属的分散状态和配位环境, 在N₂O分解过程中也可以作为活性位点参与反应. 例如, Ce-O可以直接与N₂O反应(E-R机理)或与附近的M-O物种结合脱附O₂ (L-H机理, M为活性金属位点). 另外, CeO₂和其他金属之间的相互作用有利于促进活性金属位点和氧空位的再生^[29]. Zabilskiy等^[41,72]认为, 表面具有最多CuO团簇的10-Cu/CeO₂-160催化剂优异的N₂O分解性能是由于活性Cu⁺物种可以通过表面相邻的Cu²⁺-O快速复合再生. 进一步, 他们还通过一系列原位XAS实验追踪了反应过程中Cu²⁺/Cu⁺和Ce⁴⁺/Ce³⁺两个氧化还原对的动态演变过程, 证实了CuO和CeO₂在N₂O分解反应中的协同作用, 并且发现催化剂在经历N₂O分解反应后CuO-CeO₂界面浓度会升高, 很好地解释了N₂O预处理铈基催化剂后催化活性提升的原因. 贺泓团队^[73]通过理论计算发现, CeO₂和Co₃O₄-CeO₂催化剂表面氧

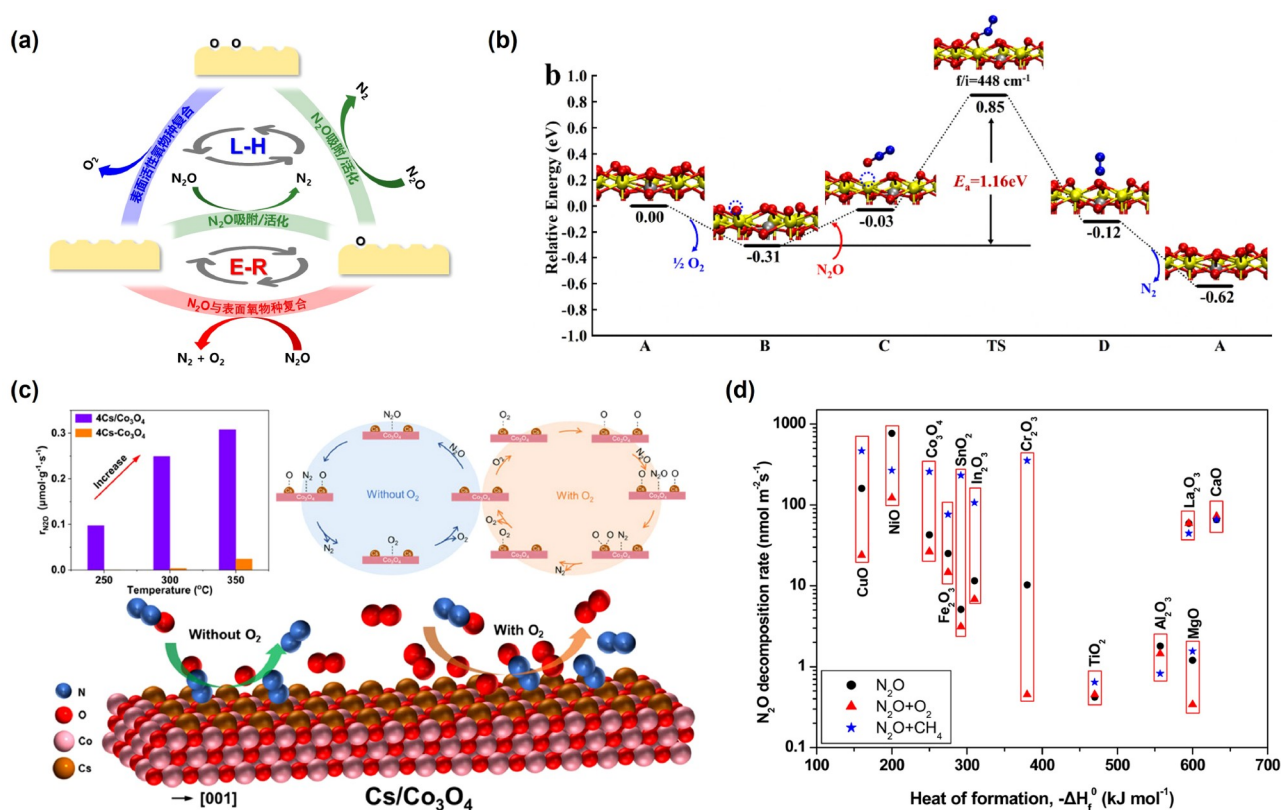


图6 (网络版彩图) (a) N₂O分解反应机理图; (b) Co掺杂CeO₂表面基于氧空位的N₂O分解反应机理^[73]; (c) 4Cs/Co₃O₄催化剂表面在无O₂和有O₂条件下的N₂O分解机理^[12]; (d) N₂O、N₂O + CH₄和N₂O + O₂气氛中金属氧化物生成热和N₂O在500℃下分解速率的关系^[1,57]

Figure 6 (Color online) (a) The diagram of the mechanism of N₂O decomposition; (b) oxygen vacancy-based N₂O decomposition mechanism over Co doped CeO₂ [73]; (c) N₂O decomposition mechanism on 4Cs/Co₃O₄ in the absence or presence of O₂ [12]; (d) N₂O decomposition rate at 500 °C in a stream of N₂O or N₂O + CH₄ or N₂O + O₂ as a function of the heat of the formation of metal oxides [1,57].

空位相比Co/Ce金属位点作为活性位点的反应能垒更低,且Co物种的引入可以有效地促进氧空位的生成(图6b)。

实际工况中O₂/H₂O/NO等气体会与N₂O共存,并可能削弱催化剂的N₂O分解性能^[31,38,41]。揭示催化剂失活机制,对改善催化剂在实际工况下的稳定性至关重要。Kim等^[31]的研究表明,O₂/H₂O与N₂O竞争吸附是导致N₂O分解催化剂中毒的主要原因,当O₂/H₂O从反应气氛中移除时,毒化作用则会消失。Kundakovic等^[74]发现,H₂O倾向以分子的形式吸附在氧化态的Rh/CeO₂催化剂表面,而在还原态Rh/CeO₂催化剂表面主要是以OH的形式存在。Zabilskiy等^[75]认为,当Cu/CeO₂催化剂暴露在含H₂O的反应气氛中时,H₂O会解离吸附在CeO₂表面氧空位处,这会抑制氧物种的流动,且不利于活性Cu⁺物种的再生,从而降低了催化剂的N₂O分

解性能。他们还发现,当反应气氛中存在NO时,NO会吸附在Cu²⁺上,而N₂O分解的活性位点是Cu⁺,因此,NO中毒并不是由于NO与N₂O的竞争吸附。但NO吸附后会与表面活性氧物种反应生成硝酸盐物种,并随着反应温度升高进一步转化为NO₂脱附,同时导致Cu²⁺转化为Cu⁺物种。大量Cu⁺物种的累积不利于Ce³⁺和氧空位的生成,从而导致Cu/CeO₂催化剂的N₂O反应活性受抑制。朱海洋等^[35,76]发现水热老化处理Rh/CeO₂有利于提升催化剂抗H₂O中毒能力,这主要是因为水热老化处理后催化剂表面羟基覆盖度降低,亲水性的降低不利于H₂O的吸附。Ma等^[12]发现,Cs修饰Co₃O₄可以提升催化剂的抗O₂中毒能力,且他们认为这主要是由于Cs可以抑制活性Co物种被N₂O氧化,但是当O₂分压增加至一定程度时,4Cs/Co₃O₄催化剂的N₂O分解活性仍会大幅下降。另外,他们创新性地提出了O₂存在时4Cs/

Co₃O₄催化剂表面的N₂O分解机理,即O₂会首先吸附解离成O*物种,随后N₂O吸附在活性位点上并进一步与活性O*物种反应(图6c).

此外,反应气氛中也有可能存在CO/CH₄/C₃H₆等还原性气体,还原性气体通常可以促进反应以N₂O还原的路径进行,降低N₂O分解反应温度^[1,19,20,77]. Satsuma等^[77]曾系统探究了多种非贵金属氧化物催化剂在O₂/CH₄存在时的N₂O分解性能,并揭示了金属氧化物生成热和N₂O分解速率之间的关系.他们发现具有更低生成热的金属氧化物对O₂/CH₄更敏感,即N₂O分解活性更容易受O₂的抑制或CH₄的促进(图6d). Konstantin Khivantsev等^[19]探究了0.25Ru/Ceria及0.25Rh/Ceria催化剂在N₂O + CO反应中的催化活性,发现CO的存在可以大幅提升催化剂的N₂O分解活性,且0.25Ru/Ceria催化剂表现出最佳的N₂O分解活性,在200℃左右即可达到100%转化率.他们还进一步探究了两种催化剂在N₂O + CO反应气氛中的表面结构动态演变机制,并发现Ru物种在CO存在的情况下仍可保持单分散状态,且有利于促进CeO₂表面氧空位的生成,而单分散的Rh物种在CO存在的情况下会形成团簇,导致CeO₂表面Ce³⁺和氧空位的浓度相对较低,因此0.25Rh/Ceria表现出相对较弱的N₂O分解活性.

5 总结与展望

由于人类活动的加剧和工业化进程的加快,大气

中的N₂O浓度逐年升高,对生态环境和人体健康造成了严重的威胁. N₂O催化分解是从源头减少N₂O排放的最有效途径之一. CeO₂因其优异的储释氧/氧化还原能力,常用作载体和助剂以提升贵金属/过渡金属催化剂的N₂O分解活性. 本文系统综述了有关铈基材料在N₂O分解领域的应用,并讨论了铈基N₂O分解催化剂上的反应机理. 另外,考虑到NH₃-SCR脱硝系统是人为N₂O排放的主要来源之一,本工作还详细地介绍了抑制铈基NH₃-SCR催化剂上N₂O生成的可行策略. 基于对铈基N₂O分解催化剂研究进展的充分了解,本文指出了当前研究的不足之处,并提出了未来可能的研究方向.

(1) 构效关系尚不明确: 缺少对铈基N₂O催化分解催化剂表面活性物种分散状态或配位环境的直接表征(如电子显微镜/X射线精细结构光谱等); 并且构效关系的认识不够深刻,需要结合原位光谱、能谱分析手段和理论计算对N₂O分解反应机理进行深入解析.

(2) 低温活性有待提升: 现有的铈基N₂O催化分解催化剂起燃温度相对较高,难以满足部分应用场景的需求,需要进一步开发具有优越低温活性的高性能N₂O分解催化剂.

(3) 抗中毒性能亟待改善: 目前报道的N₂O分解催化剂普遍存在较为严重的O₂/H₂O/NO中毒问题,严重制约了复杂工况下的实际应用. 开发有效的抗中毒策略,提高催化剂的稳定性和使用寿命,是未来N₂O分解催化剂研究的重要方向.

参考文献

- 1 Konsolakis M. *ACS Catal*, 2015, 5: 6397–6421
- 2 Ravishankara AR, Daniel JS, Portmann RW. *Science*, 2009, 326: 123–125
- 3 Li L, Xu J, Hu J, Han J. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5290–5297
- 4 Lambert C, Dobson D, Gierczak C, Guo G, Ura J, Warner J. *Int J Powertrains*, 2014, 3: 4
- 5 (a) Cai Y, Ji X, Zhang B, Mu Y, Tong Q, Liu A, Tan W, Liu F, Dong L. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 295–308 (in Chinese); (b) [蔡彦迪, 纪小雨, 张弼凤, 穆屹波, 全庆, 刘安鼎, 谭伟, 刘福东, 董林. 中国科学: 化学, 2024, 54: 295–308]
- 6 Gevers LE, Enakonda LR, Shahid A, Ould-Chikh S, Silva CIQ, Paalanen PP, Aguilar-Tapia A, Hazemann JL, Hedhili MN, Wen F, Ruiz-Martinez J. *Nat Commun*, 2022, 13: 2960
- 7 World meteorological organization. WMO greenhouse gas bulletin. 2024. <https://wmo.int/publication-series/wmo-greenhouse-gas-bulletin-no-20>
- 8 中国气象局气候变化中心. 中国温室气体公报. 2024. https://www.cma.gov.cn/zfxgk/gknr/qxbg/202412/t20241209_6734975.html
- 9 Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. Emission standard of pollutants for nitric acid industry (in Chinese). GB 26131—2010, 2010-12-30 [环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 硝酸工业污染物排放标准. GB 26131—2010, 2010-12-30]

- 10 Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. Limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles (CHINA 6) (in Chinese). GB 18352.6—2016, 2016-12-23 [环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段). GB 18352.6—2016, 2016-12-23]
- 11 Pérez-Ramírez J. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 70: 31–35
- 12 Gong Y, Liu Z, Li Z, Liu C, Yan N, Ma L. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 906–914
- 13 Wu X, Du J, Gao Y, Wang H, Zhang C, Zhang R, He H, Lu GM, Wu Z. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 8379–8423
- 14 Cotton FA, Wilkinson G, Gaus PL. *Basic Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1996
- 15 Nowakowski L, Hudy C, Zasada F, Gryboś J, Piskorz W, Wach A, Kayser Y, Szlachetko J, Sojka Z. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 24450–24466
- 16 Sun J, Song A, Tian Y, Zhan H, Deng J, Wang H, Ke M. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202201449
- 17 Rohrig M, Petersen EL, Davidson DF, Hanson RK. *Int J Chem Kinet*, 1996, 28: 599–608
- 18 Michael JV, Lim KP. *J Chem Phys*, 1992, 97: 3228–3234
- 19 Song I, Wang Y, Szanyi J, Khivantsev K. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 343: 123487
- 20 Liu H, Yang S, Mi J, Sun C, Chen J, Li J. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 17125–17136
- 21 Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn JA. *Appl Catal B-Environ*, 1996, 9: 25–64
- 22 Åberg A, Widd A, Abildskov J, Huusom JK. *Top Catal*, 2016, 59: 945–951
- 23 Yuzaki K, Yarimizu T, Ito SI, Kunimori KK. *Catal Lett*, 1997, 47: 173–175
- 24 Kim SS, Lee SJ, Hong SC. *Chem Eng J*, 2011, 169: 173–179
- 25 Ohnishi C, Asano K, Iwamoto S, Chikama K, Inoue M. *Catal Today*, 2007, 120: 145–150
- 26 Zhang Y, Tian Z, Huang L, Fan H, Hou Q, Cui P, Wang W. *Catalysts*, 2023, 13: 943
- 27 Lim JB, Cha SH, Hong SB. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 243: 750–759
- 28 Parres-Escapuz S, Illán-Gómez MJ, de Lecea CSM, Bueno-López A. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 96: 370–378
- 29 Parres-Escapuz S, Such-Basañez I, Illán-Gómez MJ, Salinas-Martínez de Lecea C, Bueno-López A. *J Catal*, 2010, 276: 390–401
- 30 Imamura S, Hamada R, Saito Y, Hashimoto K, Jindai H. *J Mol Catal A Chem*, 1999, 139: 55–62
- 31 Kim MJ, Kim HJ, Lee SJ, Ryu IS, Yoon HC, Lee KB, Jeon SG. *Catal Commun*, 2019, 130: 105764
- 32 Rico-Pérez V, Lecea CSM, Bueno-López A. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 472: 134–142
- 33 Kim SS, Lee SJ, Hong SC. *J Industrial Eng Chem*, 2012, 18: 1263–1266
- 34 Rico-Pérez V, Bueno-López A. *Appl Sci*, 2014, 4: 468–481
- 35 Zhu H, Li Y, Zheng X. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 571: 89–95
- 36 Xie S, Kim D, Ye K, Tetard L, Liu F. *J Rare Earths*, 2023, 41: 941–951
- 37 Liu Z, Zhou Z, He F, Chen B, Zhao Y, Xu Q. *Catal Today*, 2017, 293-294: 56–60
- 38 You Y, Chang H, Ma L, Guo L, Qin X, Li J, Li J. *Chem Eng J*, 2018, 347: 184–192
- 39 Zhou H, Huang Z, Sun C, Qin F, Xiong D, Shen W, Xu H. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 492–498
- 40 Konsolakis M, Carabineiro SAC, Papista E, Marnellos GE, Tavares PB, Moreira JA, Romaguera-Barcelay Y, Figueiredo JL. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3714–3727
- 41 Zabitskiy M, Djinović P, Erjavec B, Dražić G, Pintar A. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 163: 113–122
- 42 Zabitskiy M, Djinović P, Tchernychova E, Tkachenko OP, Kustov LM, Pintar A. *ACS Catal*, 2015, 5: 5357–5365
- 43 Lykaki M, Papista E, Kaklidis N, Carabineiro SAC, Konsolakis M. *Catalysts*, 2019, 9: 233
- 44 Zhao P, Qin F, Huang Z, Sun C, Shen W, Xu H. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 276–288
- 45 Zhao P, Qin F, Huang Z, Sun C, Shen W, Xu H. *Chem Eng J*, 2018, 349: 72–81
- 46 Xue L, Zhang C, He H, Teraoka Y. *Catal Today*, 2007, 126: 449–455
- 47 Xue L, He H, Liu C, Zhang C, Zhang B. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 890–895
- 48 Li Y, Wang X, Shi C. *J Environ Chem Eng*, 2023: 109970
- 49 Pachatouridou E, Papista E, Delimitis A, Vasiliades MA, Efsthathiou AM, Amiridis MD, Alexeev OS, Bloom D, Marnellos GE, Konsolakis M, Iliopoulou E. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 187: 259–268
- 50 Konsolakis M, Aligizou F, Goula G, Yentekakis IV. *Chem Eng J*, 2013, 230: 286–295
- 51 Pinaeva L, Prosvirin I, Chesalov Y, Atuchin V. *Catalysts*, 2022, 12: 938

- 52 Grzybek G, Stelmachowski P, Gudyka S, Indyka P, Sojka Z, Guillén-Hurtado N, Rico-Pérez V, Bueno-López A, Kotarba A. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 180: 622–629
- 53 Konsolakis M, Drosou C, Yentekakis IV. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 123-124: 405–413
- 54 Zhang F, Wang X, Zhang X, Turxun M, Yu H, Zhao J. *Chem Eng J*, 2014, 256: 365–371
- 55 Wang X, Du X, Xue J, Yang G, Chen Y, Zhang L. *Catal Today*, 2020, 355: 555–562
- 56 Ma Z, Wu X, Feng Y, Si Z, Weng D. *Catal Commun*, 2015, 69: 188–192
- 57 Zhao B, Ran R, Guo X, Cao L, Xu T, Chen Z, Wu X, Si Z, Weng D. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 545: 64–71
- 58 Wang J, Cui H, Dong X, Zhao H, Wang Y, Chen H, Yao M, Li Y. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 505: 8–15
- 59 Geng Y, Shan W, Liu F, Yang S. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124223
- 60 Wu X, Si Z, Li G, Weng D, Ma Z. *J Rare Earths*, 2011, 29: 64–68
- 61 Niu Y, Shang T, Hui S, Zhang X, Lei Y, Lv Y, Wang S. *Fuel*, 2016, 185: 316–322
- 62 Youn S, Song I, Lee H, Cho SJ, Kim DH. *Catal Today*, 2018, 303: 19–24
- 63 Li X, Li X, Zhu T, Peng Y, Li J, Hao J. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 8578–8587
- 64 Xiong S, Liao Y, Xiao X, Dang H, Yang S. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 2132–2140
- 65 Tan W, Liu A, Xie S, Yan Y, Shaw TE, Pu Y, Guo K, Li L, Yu S, Gao F, Liu F, Dong L. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 4017–4026
- 66 Zhao W, Rong J, Luo W, Long L, Yao X. *Appl Surf Sci*, 2022, 579: 152176
- 67 Li X, Li J, Peng Y, Chang H, Zhang T, Zhao S, Si W, Hao J. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 184: 246–257
- 68 Jiang S, Li T, Zheng JK, Zhang H, Li X, Zhu T. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 14740–14749
- 69 Hu P, Huang Z, Hua W, Gu X, Tang X. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 437-438: 139–148
- 70 Zhang G, Huang X, Tang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 36598–36606
- 71 Xiong S, Liao Y, Xiao X, Dang H, Yang S. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 4180–4187
- 72 Zabilskiy M, Arčon I, Djinović P, Tchernychova E, Pintar A. *ChemCatChem*, 2021, 13: 1814–1823
- 73 Wang X, Duan R, Li Z, Gao M, Fu Y, Han Y, He G, He H. *Environ Sci Technol*, 2025, 59: 5839–5847
- 74 Kundakovic L, Mullins DR, Overbury SH. *Surf Sci*, 2000, 457: 51–62
- 75 Zabilskiy M, Djinović P, Tchernychova E, Pintar A. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 197: 146–158
- 76 Li Y, Sundermann A, Gerlach O, Low KB, Zhang CC, Zheng X, Zhu H, Axnanda S. *Catal Today*, 2020, 355: 608–619
- 77 Satsuma A, Maeshima H, Watanabe K, Suzuki K, Hattori T. *Catal Today*, 2000, 63: 347–353

Research progress of ceria-based materials in catalytic decomposition of N₂O

Bifeng Zhang^{1,2}, Zixi Li^{1,2}, Wu Gao^{1,2}, Xiaoyu Ji^{1,2}, Qing Tong³, Annai Liu⁴, Wei Tan^{1,2*}, Lin Dong^{1,2}

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

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

³ Centre for Shared Scientific Research Facilities, Nanjing University, Nanjing 210023, China

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

*Corresponding author (email: tanwei@nju.edu.cn)

Abstract: Nitrous oxide (N₂O), as one of the major greenhouse gases, poses serious threats to the ecological environment and human health due to excessive emissions. Catalytic decomposition is one of the effective technologies to eliminate N₂O. Developing efficient N₂O decomposition catalysts has become a research hotspot recently. The unique 4f-5d orbital hybridization in cerium atoms endows cerium oxide (CeO₂) with exceptional oxygen storage capacity (OSC) and redox properties. When employed as a support or promoter in N₂O decomposition catalysts, CeO₂ could form strong metal-support interactions with the active metals, and modulate the dispersion state and redox properties of the active metals, thus improving the N₂O catalytic performance of the catalysts. Currently, researchers have extensively investigated the topic of the application of cerium-based materials in N₂O decomposition. This review summarizes the recent research progress in ceria-based N₂O decomposition catalysts, and prospectively analyzes the potential research directions of N₂O decomposition, aiming at provide guidance for the future preparation and application of N₂O decomposition catalysts.

Keywords: N₂O decomposition, ceria-based catalysts, reaction mechanism, poisoning resistance

doi: [10.1360/SSC-2025-0075](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0075)