



移动扫码阅读

高传, 李佳幸, 李一凡, 等. 柴油车被动式 NO<sub>x</sub> 吸附剂 (PNAs) 的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 1-15.

GAO Chuan, LI Jiaying, LI Yifan, et al. Research Progress on Passive NO<sub>x</sub> Adsorbents (PNAs) for Diesel Vehicles [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 1-15.

## 柴油车被动式 NO<sub>x</sub> 吸附剂 (PNAs) 的研究进展

高 传, 李佳幸, 李一凡, 隆云鹏, 李俊华, 彭 悦\*

(清华大学 环境学院, 北京 100084)

**摘要:** 柴油车冷启动阶段是 NO<sub>x</sub> 排放的主要阶段, 对环境污染和人体健康造成了严重威胁。应用被动式 NO<sub>x</sub> 吸附剂 (Passive NO<sub>x</sub> Adsorbent, PNA) 是实现柴油车 NO<sub>x</sub> 超低排放的有效措施。系统综述了 PNA 领域在材料设计、机理探究和性能评估方面的最新进展。首先从吸/脱附性能、氧化活性、稳定性等方面, 讨论了过渡金属氧化物和分子筛 2 种类型 PNA 材料的优缺点。然后从含氮物种的迁移转化层面, 提出了 2 套 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附机理, 即 NO<sub>x</sub> 以亚硝酸盐/硝酸盐形式存储分解的吸附氧化脱附机理和以离子络合物形式存储释放的吸附络合脱附机理。此外, 论述了气体组分 (H<sub>2</sub>O、CO、HC)、水热老化以及磷硫化学中毒对 PNA 材料的 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附行为的影响。最后, 基于目前研究进展, 提出了 PNA 材料未来研究的主要挑战。

**关键词:** 被动式 NO<sub>x</sub> 吸附剂; NO<sub>x</sub>; 柴油排放后处理; 过渡金属氧化物; 分子筛

中图分类号: X505; X701 文献标识码: A 文章编号: 2097-4183(2025)02-0001-15

### Research Progress on Passive NO<sub>x</sub> Adsorbents (PNAs) for Diesel Vehicles

GAO Chuan, LI Jiaying, LI Yifan, LONG Yunpeng, LI Junhua, PENG Yue\*

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The cold start phase of diesel engines represents a critical stage for nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emissions, which pose significant challenges to environmental sustainability and public health. During this phase, the exhaust gas temperature remains low, making conventional selective catalytic reduction (SCR) systems ineffective. To address this issue, passive NO<sub>x</sub> adsorbents (PNAs) have emerged as an effective solution for achieving ultra-low NO<sub>x</sub> emissions, serving as pivotal components in next-generation diesel exhaust aftertreatment systems. These materials are designed to capture NO<sub>x</sub> at low temperatures and subsequently release them when the exhaust reaches higher temperatures, allowing efficient mitigation through downstream SCR catalysts. This review systematically explores recent advancements in PNA technology, focusing on materials design strategies, reaction mechanisms, and performance evaluation. Transition metal oxides (e.g., CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Ru/CeO<sub>2</sub>) and zeolites (e.g., Pd/SSZ-13, Pd/BEA, and Co/SSZ-13) are two typical types of materials currently being studied in the PNAs; they exhibit unique advantages and are discussed in terms of their adsorption/desorption performance, oxidizing activity, and thermal stability. Transition metal oxides exhibit superior catalytic oxidation abilities for CO and hydrocarbons (HCs), and good NO<sub>x</sub> storage, with CeO<sub>2</sub> achieving adsorption capacities up to 0.32 mmol/g at 30 °C. In contrast, zeolites possess unique pore structure, large specific surface areas, and exceptional hydrothermal stability (e.g., Pd/SSZ-13 maintaining

收稿日期: 2024-07-18

修回日期: 2024-08-19

接受日期: 2024-08-22

DOI: 10.20078/j.eep.20240903

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22276104)

第一作者: 高 传(1996—), 男, 湖南岳阳人, 博士研究生, 主要研究方向为 NO<sub>x</sub> 净化催化剂。E-mail: gaoc22@mails.tsinghua.edu.cn

\*通讯作者: 彭 悦(1983—), 男, 吉林吉林人, 副研究员, 主要研究方向为大气污染控制化学。E-mail: pengyue83@tsinghua.edu.cn

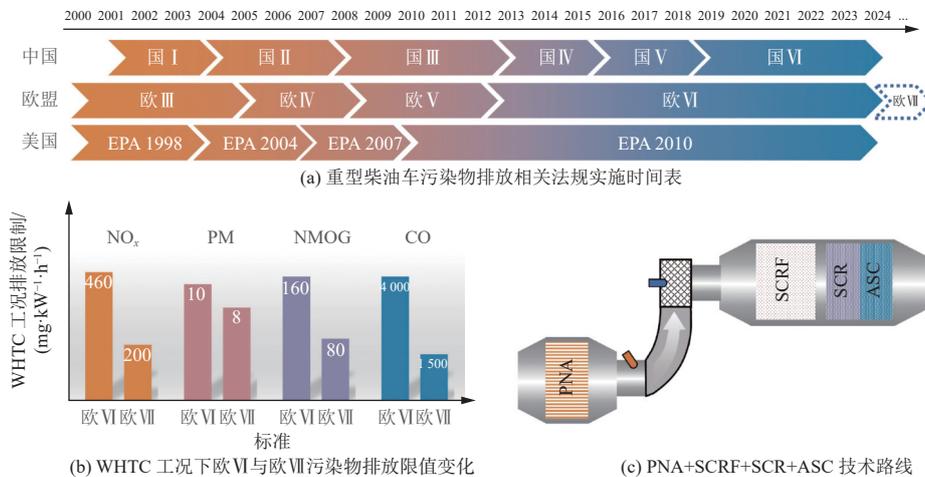
performance after 1 000 °C hydrothermal aging). Further discussion on the role of precious metals and the potential of non-precious metal-based zeolites in PNA application is presented. Considering the distinct physicochemical properties of the above materials, a detailed discussion of the NO<sub>x</sub> adsorption-desorption mechanisms is proposed. The first mechanism, the NO<sub>x</sub> oxidative storage mechanism, primarily occurs on metal oxide surfaces and involves NO<sub>x</sub> storage as nitrite/nitrate, accompanied by NO oxidation by active oxygen species. NO<sub>x</sub> release results from nitrite/nitrate decomposition at high temperature. The second mechanism, the metal-ion-complex mechanism, corresponds to NO<sub>x</sub> adsorption as metal ionic complexes, widely found in zeolite-type PNA materials. Furthermore, the effects of exhaust components in practical application, such as H<sub>2</sub>O, CO, and HC, on the NO<sub>x</sub> adsorption-desorption behavior, dynamic structural transformation, and reaction species are discussed. This review also summarizes the impact of hydrothermal aging and chemical poisoning (phosphorus and sulfur) on adsorption sites and related solutions regarding protection and regeneration of PNA materials. Despite significant advancements in PNA materials, several challenges remain, including the need to optimize high-surface-area oxides for hydrothermal resilience, prevent Pd ion agglomeration, and elucidate a deeper understanding of the HC interaction mechanism. Future research efforts should prioritize multifunctional materials with enhanced poison resistance and scalable synthesis methods to meet evolving global emission regulation.

**Keywords:** Passive NO<sub>x</sub> adsorbers (PNAs); NO<sub>x</sub>; Diesel exhaust aftertreatment; Transition metal oxides; Zeolites

## 0 引 言

近年来我国大气污染治理卓见成效,氮氧化物(NO<sub>x</sub>)、细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)等污染物得到有效控制,但与世界卫生组织发布的《全球空气质量指导值(2021)》存在较大差异(24 h 浓度水平: NO<sub>2</sub> 25 μg/m<sup>3</sup>、PM<sub>2.5</sub> 15 μg/m<sup>3</sup>、SO<sub>2</sub> 40 μg/m<sup>3</sup>)。交通运输部门作为仅次于工业部门的第二大能源消费部门,是大气污染物和温室气体的

贡献主力。《2022 年中国生态环境统计年报》显示,我国废气中 NO<sub>x</sub> 排放量为 895.7 万 t,颗粒物(PM)排放量为 493.4 万 t。2022 年我国汽车产生的 NO<sub>x</sub>、PM、一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC) 4 项污染排放量分别达 515.9、5.0、669.0 和 172.6 万 t<sup>[1]</sup>。柴油车贡献 NO<sub>x</sub>、PM 排放量为 456.1 万 t、5.0 万 t,占汽车总排放量的 80%、90% 以上,其中重型柴油车是排放主力。世界各国采取系列排放法规和标准控制柴油车污染排放(图 1(a))。《重



注: NMOG 为非甲烷有机物, SCR 为选择性催化还原, SCRf 为 SCR 和柴油颗粒过滤器(DPF)集成, ASC 为氨逃逸催化器。

图 1 重型柴油车污染物排放法规和控制技术

Fig. 1 Emission regulations and control technologies for heavy duty diesel vehicles

型柴油车排放限值及测量方法》(中国第六阶段,以下简称国VI)规定在世界统一瞬态循环(WHTC)工况下压燃式柴油车 CO、HC、NO<sub>x</sub>、PM 排放限值分别为 4 000、160、460、10 mg/(kW·h),其中 NO<sub>x</sub> 和 PM 排放限值相较于中国第五阶段标准降低了 77% 和 67%。2024 年 4 月,欧VII标准正式通过,对重型车实施了更为严格的排放限值。欧VII(图 1(b))中 WHTC 工况下的 CO、NMOG、NO<sub>x</sub>、PM 排放限值分别加严至 1 500、80、200、8 mg/(kW·h),相较于欧VI分别降低了 62%、50%、56%、20%。2024 年美国加州开始实施《Heavy-Duty Omnibus Regulation》,规定在瞬态测试工况下重型柴油车的 NO<sub>x</sub> 排放限值为 67 mg/(kW·h),相比以往标准提高 75%,到 2027 年将严格至 27 mg/(kW·h)。面对日益严苛的排放法规,柴油车尾气污染物深度减排面临重大挑战。

国VI阶段我国重型柴油车尾气污染物减排采用 EGR(废气再循环)+DOC(柴油氧化催化器)+DPF+SCR+ASC 技术路线。EGR 技术有效降低了燃烧温度,减少 NO<sub>x</sub> 生成,然而该技术导致 HC 和 CO 排放量增加。DOC 装置将 HC 和 CO 氧化,同时将部分 NO 转化成 NO<sub>2</sub>,提升后续 DPF 装置的碳烟氧化效率和 SCR 装置中 NO<sub>x</sub> 催化还原效率。DPF 装置主要控制尾气中 PM 的排放。SCR 装置以尿素为还原剂,将尾气中的 NO<sub>x</sub> 催化还原成无毒害的 N<sub>2</sub>。ASC 装置将 SCR 中未反应的 NH<sub>3</sub> 催化氧化形成 N<sub>2</sub>。该技术路线能满足国VI标准的排放限值,但欧VII法规中 NO<sub>x</sub> 排放限值的进一步下降为 NO<sub>x</sub> 减排带来了新挑战。研究表明,NO<sub>x</sub> 排放主要集中在柴油车冷启动阶段,其排放量占全过程的 40%~90%<sup>[2-3]</sup>。这主要归因于两方面:一方面是冷启动阶段尾气温度低于 200 °C 时,SCR 催化剂受到反应动力学限制导致脱硝活性不足<sup>[4]</sup>;另一方面是尿素通常在尾气温度大于 180 °C 时才会被注入,这主要是避免过低温度下尿素溶液分解产生的氰酸、联二脲、三聚氰胺等有机物会在尾气管道累积<sup>[5-6]</sup>。针对冷启动阶段 NO<sub>x</sub> 减排难题,美国西南研究院提出了如图 1(c)所示的技术路线。PNA 处理单元于 200 °C 以下快速捕获 NO<sub>x</sub>,当温度升高至 200 °C 以上时,NO<sub>x</sub> 从 PNA 中释放被下游 SCR 单元净化。此外,PNA 还需具备 DOC 功能,即对 CO 和 HC 具备良好的氧化性能。因此 PNA 材料需具备吸附和催化的双重功能,这对材料设计提出了更严苛的要求。

## 1 PNA 材料类型

冷启动 NO<sub>x</sub> 排放是瞬态过程,通常集中在柴油发动机冷启动后的 100~200 s<sup>[7]</sup>。因此往往应用瞬态实验对 PNA 材料的性能进行评价,包括尾气温度低于 200 °C 时,材料在有限时间内的 NO<sub>x</sub> 吸附容量、吸附效率和程序升温过程中 NO<sub>x</sub> 脱附温度、脱附效率以及循环测试稳定性等。理想的 PNA 材料能够吸附冷启动阶段产生的所有 NO<sub>x</sub>,在尾气温度达到 200 °C 后以适当的速度释放 NO<sub>x</sub>,避免引起尾气 NO<sub>x</sub> 浓度较大波动而不利下游 SCR 单元高效净化。然而,NO<sub>x</sub> 释放的温度不宜过高,在 200~400 °C 完成释放有利于 PNA 循环使用。目前 PNA 材料主要分为过渡金属氧化物型和分子筛型,其中包括贵金属 Pd、Ru 和其他非贵金属,如 Ce、Co、Mn 等。过渡金属氧化物型和分子筛型 PNA 材料在吸附性能、氧化活性、稳定性等方面各具有优势和缺点。

### 1.1 过渡金属氧化物型 PNA 材料

过渡金属氧化物在汽油车三效催化、甲烷氧化、碳烟氧化等领域均有广泛应用。在 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附方面,CeO<sub>2</sub> 表现出良好的 NO、NO<sub>2</sub> 吸附能力和适中温度下的脱附能力(图 2(a))<sup>[8]</sup>。经过氧化气氛处理后( $\varphi(\text{O}_2)=20\%$ ),CeO<sub>2</sub> 在 30 °C 时对 NO<sub>2</sub> 的吸附容量达到 0.32 mmol/g,对 NO/NO<sub>2</sub> 混合气的吸附容量可达 0.24 mmol/g。脱附性能方面,大部分 NO<sub>x</sub> 在 200~400 °C 区间释放,占总 NO<sub>x</sub> 脱附量的 62%~67%。CeO<sub>2</sub> 在大于 400 °C 区间出现较大占比的 NO<sub>x</sub> 脱附,这归因于稳定的硝酸盐物种得到分解。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具备一定的 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附性能,100 °C 下 NO<sub>x</sub> 吸附容量为 56 μmol/g,低于 200 °C 时捕获 NO 转化为硝酸盐物种存储起来,在 200~350 °C 区间释放 NO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>。应用 Ni 掺杂形成薄片 Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 后 NO<sub>x</sub> 吸附容量和 NO<sub>x</sub> 存储效率进一步提升<sup>[10]</sup>。Co 基水滑石煅烧形成的混合氧化物对低温吸附 NO<sub>x</sub> 具备优势。150 °C 下 NO<sub>x</sub> 吸附实验表明(图 2(b)),Co-Al 和 Co-Mg-Al 类水滑石氧化物均能吸附 NO<sub>x</sub>,其中 550 °C 煅烧的 Co-Mg-Al 氧化物的 NO<sub>x</sub> 吸附容量可达到 0.326 mmol/g,同时还具有良好的循环稳定性和抗水性能<sup>[11]</sup>。此外,以金属有机骨架(MOFs)作为前驱体合成的多孔 Mn-Fe 复合空心纳米立方体被证实 在 200 °C 下 NO<sub>x</sub> 吸附容量超过 2.16 mmol/g,且在

150 min 内维持较高(90%)的吸附速率(图 2(c)), 这有利于冷启动阶段 NO<sub>x</sub> 快速捕集<sup>[12]</sup>。然而, 该

种 Mn-Fe 材料的水热稳定性有待进一步提高。

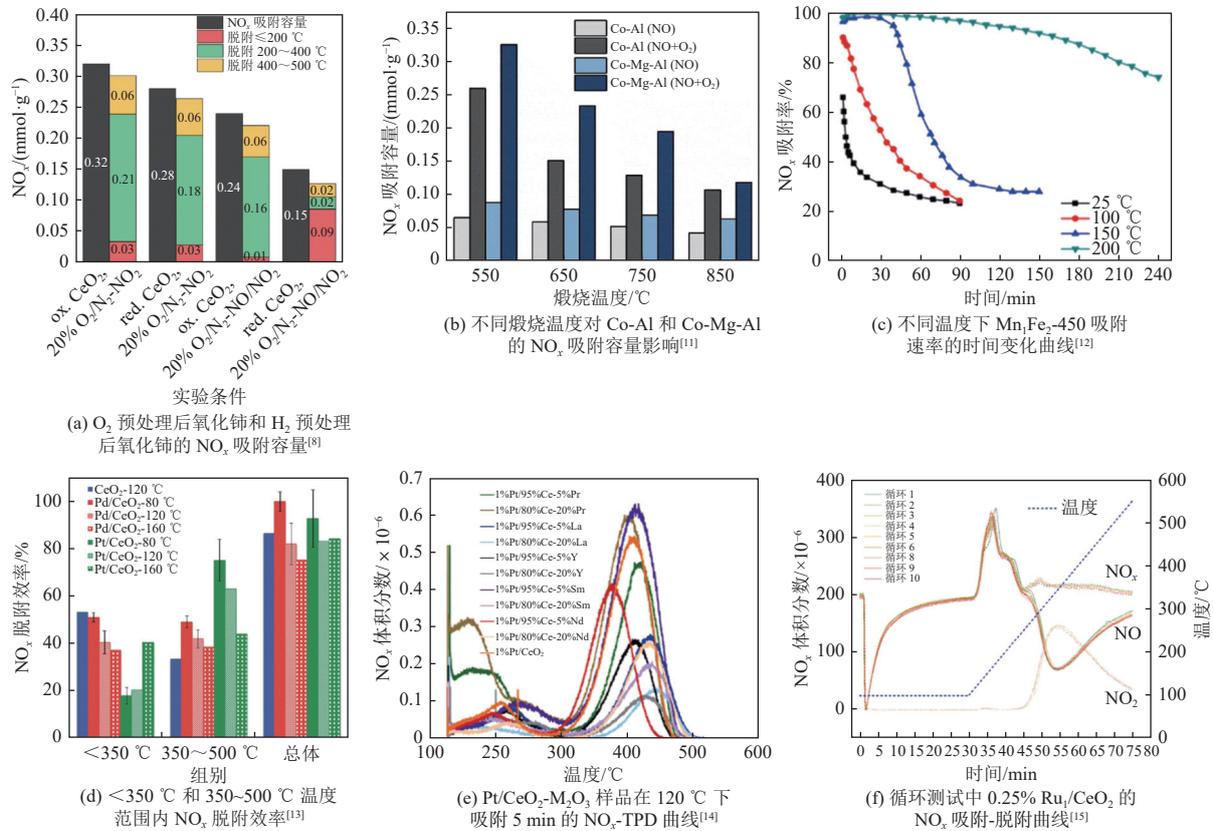


图 2 过渡金属氧化物型 PNA 材料 NO<sub>x</sub> 吸附脱附性能

Fig. 2 NO<sub>x</sub> adsorption and desorption properties of transition metal oxide-based PNA materials

过渡金属氧化物型 PNA 材料中重金属(Pd、Pt、Ru 等)扮演重要角色, 主要功能为调节 NO<sub>x</sub> 吸附、脱附行为和增强 HC、CO 的低温氧化活性。在 PNA 材料中引入 Pd 和 Pt 能显著增加 NO<sub>x</sub> 存储效率, 但存在差异。相较于 Pd/CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> 在 80、120 和 160 °C 表现出更高的 NO<sub>x</sub> 存储效率<sup>[13]</sup>, 说明 Pt 更有利于低温捕获 NO<sub>x</sub>。然而, Pd/CeO<sub>2</sub> 在 350 °C 以下完成绝大多数 NO<sub>x</sub> 释放, 而 Pt/CeO<sub>2</sub> 中 NO<sub>x</sub> 释放需要高于 350 °C(图 2(d))。这主要归因于 Pt/CeO<sub>2</sub> 对氧化 NO 非常活跃, 将 NO 氧化为热稳定性好的硝酸盐形式并存储在表面。此外, 虽然 PdO 的 NO 吸附能力弱, 但是 Pd 负载后 CeO<sub>2</sub> 的 NO 吸附容量增加, 并且在脱附阶段低于 200 °C 释放的 NO<sub>x</sub> 总量明显减少<sup>[16]</sup>。这可能与 Pd 和 CeO<sub>2</sub> 间金属载体相互作用有关。密度泛函理论计算(DFT)发现<sup>[17]</sup>, Pd 与 CeO<sub>2</sub> 相互作用形成环绕 Pd 位点 10 Å 的界面区域, 该界面区域氧空位形成能明显降低, 意味着晶格氧迁移率更高, 这可能有助于更多 NO 吸附氧化后以硝酸

盐形式存储。掺杂其他原子或者复合金属氧化物改性是调控 PNA 材料 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附性能和稳定性的常用方法。对于 Pt/CeO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品(M=La、Pr、Y、Sm、Nd, 5% 掺杂量), 120 °C 温度下 NO<sub>x</sub> 存储效率从大到小依次为 Pr>Nd>Sm>Ce(未掺杂)>Y、La<sup>[18]</sup>, 表明 Pr 有利于低温 NO<sub>x</sub> 吸附。NO<sub>x</sub>-TPD 结果如图 2(e)所示, Pr 虽然显著促进了 CeO<sub>2</sub> 的 NO<sub>x</sub> 吸附, 然而在<200 °C 时出现了大量 NO<sub>x</sub> 脱附, 这说明 Pr 掺杂促进了亚硝酸盐形成, 而 Nd 的加入促进 400 °C 脱附峰向低温方向移动, 但是其 NO<sub>x</sub> 吸附量相较于 Pt/CeO<sub>2</sub> 出现了下降。相较于 CeO<sub>2</sub>, CeZrO<sub>2</sub> 固溶体除具有更好的水热稳定性和储放氧能力以外, 在低温吸附 NO<sub>x</sub> 方面也表现出优势<sup>[19]</sup>。CeZrO<sub>2</sub> 固溶体随着 Ce/Zr 摩尔比增加, NO<sub>x</sub> 吸附过程中产生的亚硝酸盐增加, 并且这些亚硝酸盐在程序升温过程中部分转化为热稳定性强的硝酸盐, 使低于 200 °C 和高于 400 °C 释放的 NO<sub>x</sub> 总量增加<sup>[20]</sup>。为了保证 200~400 °C 间尽可能多地释放 NO<sub>x</sub>, Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> 被认为是 Pd 和 Pt 的合

适载体。此外, Pd/CeSnO<sub>x</sub> 和 Pd/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 被研究应用于 PNA 材料<sup>[15,21]</sup>, 在 NO<sub>x</sub> 脱附效率上具有优势, 但是 NO<sub>x</sub> 吸附容量还需要进一步提升。除了 Pd、Pt 负载型 PNA 材料, 近年来具有低成本的 Ru 负载型材料受到越来越广泛的关注。图 2(f) 显示 0.25% Ru/CeO<sub>2</sub> 在 100 °C 下总 NO 吸附容量达到 190 μmol/g, 同时该材料 10 次循环后 NO<sub>x</sub> 吸附与脱附性能保持稳定<sup>[14]</sup>。原位红外光谱和 DFT 计算表明, Ru 位点为 NO 提供吸附位点(Ru-NO, 约 1 850 cm<sup>-1</sup>), 同时吸附态 NO 溢流至周围 CeO<sub>2</sub> 表面存储, 这解释了 Ru/CeO<sub>2</sub> 良好的 NO<sub>x</sub> 吸附能力。此外, 还发现 Ru/CeO<sub>2</sub> 在 NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 方面同样具备优势, 在 345 °C 能达到 75% 的转化率, 为 Ru 基 PNA 材料研发提供了新的思路。

过渡金属氧化物型 PNA 材料另外一个优势在于 HC 氧化。对于 CO 氧化, Pt 系贵金属催化剂低温活性普遍较高, 能够在 200 °C 甚至更低温度下实现 100% 的转化率<sup>[22-25]</sup>。因此相较于 CO 氧化, 提升 HC 的低温氧化对于柴油车尾气净化具有更重要的意义。Pd 负载型金属氧化物能促进烃类 C—H 键断裂, 在氧化 CH<sub>4</sub> 和其他轻质 HC 方面表现出优异的性能, 如 Pd/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/CeZrO<sub>x</sub><sup>[26-27]</sup>。同时 Pd 还能抑制 CO 对 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 氧化的负面影响<sup>[28]</sup>。Pd 对 O<sub>2</sub> 具有较高亲和力, 因而有利于 O<sub>2</sub> 吸附活化, 促进短链烃类(如 CH<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 深度氧化形成 CO<sub>2</sub>。相较于 PtO<sub>2</sub> 在 327 °C 以上易挥发, Pd 的热稳定性相对较高, 在 850 °C 以下 PdO 能稳定存在, 在 850 °C 以上 PdO 转化形成金属 Pd<sup>[29]</sup>。采用 Pd-Pt 双贵金属策略能促进 PtO<sub>2</sub> 再捕获以减少 Pt 流失, 同时还能防止 Pt 颗粒异常增大<sup>[30]</sup>。Pd-Pt 双贵金属不仅能提升热稳定性, 而且相较于 Pd 或 Pt, 在 HC 和 NO 的氧化方面也具备优势<sup>[31]</sup>。Ru/CeO<sub>2</sub> 于碳烟氧化和氯苯氧化的应用均有报道, 且表现出良好的催化氧化性能<sup>[32-33]</sup>, 但应用于柴油车尾气的 HC 氧化还需进一步研究。

## 1.2 分子筛型 PNA 材料

相较于过渡金属氧化物, 分子筛的抗硫中毒能力和水热稳定性更为出色, 因此近年来分子筛在 PNA 领域的应用受到研究者高度关注。NO<sub>x</sub> 吸附容量和脱附温度与分子筛类型有关。如图 3(a) 所示, Pd 离子经过湿浸渍法负载于 H 型 BEA、ZSM-5、SSZ-13, NO<sub>x</sub> 吸附容量显示以下顺序: Pd/H-BEA>Pd/H-SSZ-13>Pd/H-ZSM-5<sup>[34]</sup>。在 NO<sub>x</sub> 脱附温度方面, Pd/H-ZSM-5 中部分 NO<sub>x</sub> 脱附

出现在 200 °C 以下, Pd/H-SSZ-13 中 NO<sub>x</sub> 脱附主要集中在 200~400 °C 之间, Pd/H-BEA 中大部分 NO<sub>x</sub> 脱附发生在 430~490 °C。对于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 型分子筛, 采用离子交换法合成的 Pd/BEA、Pd/SSZ-13、Pd/ZSM-5 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量和脱附温度发生变化, 其中 Pd/SSZ-13 在 CO 和 H<sub>2</sub>O 存在条件下吸附容量最小, 但其脱附温度仍集中在 200~400 °C 区间<sup>[35]</sup>。另外, 经 750 °C 水热稳定性处理后, Pd/ZSM-5 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量急剧下降, 这主要归因于 Pd 离子在 ZSM-5 分子筛中移动性强, 水热老化环境中形成 Pd 团聚从而导致 NO<sub>x</sub> 位点减少<sup>[36]</sup>。Pd/SSZ-39 在 1 000 °C 水热环境中结构稳定, 且该分子筛中 Pd 物种能在 815 °C 水热老化后维持原子分散状态, 这有利于 PNA 材料长期稳定运行<sup>[37]</sup>。此外, 高 Pd 负载量(3%) 的 SSZ-39 具备良好甲烷催化氧化能力; 相较于 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/SSZ-13, Pd/SSZ-39 水热老化后甲烷氧化性能仅出现了较小幅度失活。Pd/LTA 在 900 °C 水热环境处理后分子筛骨架未发生脱铝现象, 抑制 PdO<sub>x</sub> 纳米颗粒迁移烧结形成块状 PdO<sub>x</sub><sup>[38]</sup>。Pd/FER 中位于特定微孔结构的 Pd 离子具有很高稳定性, 在 10%(体积分数) H<sub>2</sub>O 下可耐受 800 °C 的水热老化, 同时高浓度 CO 形成局部热点, 提升了 Pd/FER 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量<sup>[6]</sup>。

Pd 离子作为 NO<sub>x</sub> 吸附存储的主要位点, 其高度分散是改善分子筛 NO<sub>x</sub> 吸附的关键。Pd 离子通过与分子筛骨架发生静电作用而被锚定, 形成 ZPd<sup>+</sup>、Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>、ZPd<sup>2+</sup>(OH) 等结构(Z 表示分子筛骨架中 Si 被 Al 取代形成的一个负电荷)。与中孔、大孔分子筛相比, 小孔分子筛具有更好的水热稳定性, 然而 Pd 物种依靠常规的离子交换方法难以实现在小孔分子筛中分散<sup>[35]</sup>。以小孔分子筛 SSZ-13 为例(拓扑结构为 CHA 型, 孔道半径为 3.8 Å), Pd 离子与水分子结合形成水合物(Pd<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>), 由于其半径较大难以在分子筛孔道中扩散, 并与骨架上 H<sup>+</sup> 接触发生离子交换, 这使得 Pd 物种主要集中在分子筛外形成 PdO<sub>x</sub> 物种。相较于 H<sup>+</sup> 型 SSZ-13, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 型 SSZ-13 被证明能进一步提升 Pd 离子分散性<sup>[39]</sup>。这主要归因于在煅烧过程中骨架上 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 易析出分解, 促进化学反应向右移动, 即 Pd 离子分散于分子筛骨架 Zeo-O<sup>-</sup> 上。研究表明, 该方法合成的 Pd/SSZ-13(Si/Al 摩尔比为 6), 当 Pd 负载量达到 1.9% 时 NO/Pd 摩尔比为 1, 说明 Pd 离子的利用率为 100%。为了厘清分子筛

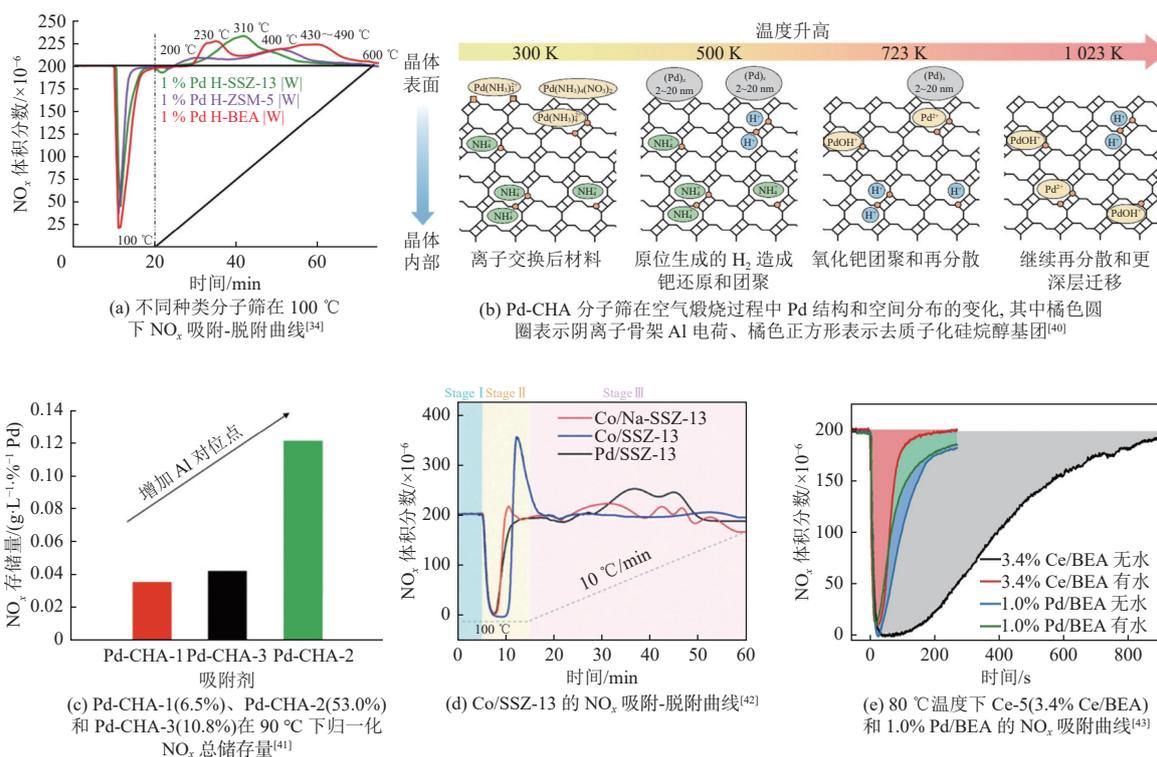


图 3 分子筛型 PNA 材料 NO<sub>x</sub> 吸附脱附性能

Fig. 3 NO<sub>x</sub> adsorption and desorption performance of zeolite-based PNA materials

中 Pd 物种在煅烧过程中的迁移转化规律, LARDINOIS 等<sup>[40]</sup> 研究了不同煅烧温度下 Pd 的结构和空间分布的变化(图 3(b))。原位紫外光谱和 H<sub>2</sub>-TPR 表明, Pd 经过初湿浸渍法引入 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 型 CHA 分子筛后会形成单核 [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 复合物, 该复合物在 573~723 K 空气氛围中煅烧时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分解产生的 H<sub>2</sub> 导致 Pd 离子还原形成 2~20 nm 的金属态 Pd 团聚, 进一步被空气氧化成 PdO 物种; 更高的煅烧温度(723~1 023 K) 促进固相离子交换, 导致 PdO 团聚转化为单核 Pd<sup>2+</sup> 并向分子筛内部深度分散。高温热处理是提升 Pd/SSZ-13 分散的有效手段, 透射电子显微镜(TEM) 证明其在 750 °C 空气氛围中煅烧 24 h 后 PdO 团聚明显消失, 并发现 ZPd<sup>2+</sup>OH 优先形成, 随着热处理时间延长 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup> 含量逐渐增加<sup>[42]</sup>。此外, 水热老化处理有效促进 Pd 离子的分散。研究表明, 除固相离子交换法外, 使用等体积浸渍法、湿浸渍法和离子交换法制备的 Pd/SSZ-13 对 NO 吸附性能影响不大, 经过水热老化处理后所有 Pd/SSZ-13 的 NO 吸附能力大幅上升<sup>[44]</sup>。结合 H<sub>2</sub>-TPR 和 Pd K 边 X 射线吸收精细结构谱(XAFS) 发现, 相较于新鲜样品, 水热老化后的样品中 PdO 物种减少而 Pd<sup>2+</sup> 增加, 表明 PdO 转化为高度分散的 Pd<sup>2+</sup>, 从而提升了 NO 吸附性能。Si/Al 比是影响 Pd 分散的重要因素, 随

着 Si/Al 比的减小, 分子筛中离子交换位点增加, 这有利于 Pd 离子在分子筛骨架中扩散从而减少骨架外 PdO 团聚, 促进 NO 吸附<sup>[39]</sup>。BEA 分子筛也观测到类似现象, 随着 Si/Al 比下降, NO 吸附容量增加, NO/Pd 摩尔比达到 0.92<sup>[45]</sup>。这可归因于 Si/Al 比下降, 骨架中作为 Pd 离子重要离子交换位点的 Al 对结构增多。对于分子筛 Al 对的影响, THEIS 等<sup>[41]</sup> 研究具有相同 Si/Al 比(约为 10)、不同 Al 对含量(Al 对/总 Al 的质量分数: 53.0%、10.8%、6.5%) 的 Pd/H-CHA 发现, 高含量(53.0%) Al 对分子筛中 Pd 几乎以离子形式存在, 而低含量(6.5%) Al 对分子筛骨架外存在大量 PdO 物种, 不利于 NO<sub>x</sub> 吸附(图 3(c))。当气氛中存在 H<sub>2</sub>/CO 等还原性组分时, 高含量 Al 对分子筛仍维持较高 NO<sub>x</sub> 吸附容量且失活速度更慢。然而, 分子筛的 Si/Al 比不宜过低。800 °C 以上水热老化处理导致 Si/Al 比为 6 的 Pd/SSZ-13 骨架发生严重脱铝失活, 而 Si/Al 比为 13 的 Pd/SSZ-13 骨架结构保持相对稳定<sup>[46]</sup>。分子筛骨架脱铝后离子交换位点流失, 这导致作为 NO 吸附位点的 Pd 离子迁移至分子筛骨架外发生团聚长大, 造成 NO 吸附性能显著下降。

除了 Pd 基分子筛 PNA 材料, 低成本的非贵金属基分子筛材料受到越来越多关注。Co 基材

料对 NO 吸附具有良好促进作用。WANG 等<sup>[47]</sup>首次报道了离子交换法合成的 Co/SSZ-13 应用于 PNA 领域,其 NO<sub>x</sub> 吸附容量为 27.3 μmol/g 且脱附温度在 250 °C 以上。由于离子交换过程中 Co 易于转化为硅酸钴,不利于 NO 吸附。如图 3(d)所示,采用一步法制备的 Co/SSZ-13 和 Co/Na-SSZ-13 在潮湿条件下( $\varphi(\text{H}_2\text{O})=10\%$ )NO<sub>x</sub> 吸附容量提升,分别可达 55 μmol/g 和 69 μmol/g,其中 Co/Na-SSZ-13 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量与 Pd/SSZ-13 相近(71 μmol/g)<sup>[48]</sup>。Co/Na-SSZ-13 中少量 Na 离子屏蔽了骨架 Al 中心产生的负电荷,削弱了骨架 Al 与 Co 离子的局部电场强度,并改善了分子筛的疏水性。BEA 分子筛中 Co 离子还能稳定 Pd 离子,这归因于 Pd 与 Co 间的相互作用抑制了 Pd 离子在 CO 作用下发生还原与团聚,保证了 PdCo/BEA 材料的稳定性<sup>[49]</sup>。另外,Ce 基分子筛也可应用于 PNA 领域。研究发现(图 3(e)),干燥条件下 3.4% Ce/BEA 在 80 °C 温度下 NO<sub>x</sub> 吸附容量可达 248 μmol/g,是 1.0% Pd/BEA 吸附容量的 4 倍;然而在 5%(体积分数)水蒸气存在条件下,Ce/BEA 吸附容量显著下降(36 μmol/g)<sup>[43]</sup>。这可能归因于良好亲水性的 Ce 离子导致 NO 与 H<sub>2</sub>O 发生竞争吸附。Ce/BEA 的 NO<sub>x</sub> 脱附温度大约在 290 °C,且对 CO 暴露具有良好稳定性,在 PNA 材料应用方面具备优势。水热老化导致 Ce/BEA 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量迅速下降,650 °C、10%(体积分数)H<sub>2</sub>O 条件下处理 12 h 后 NO<sub>x</sub> 吸附容量下降 75%,这主要归因于高活性的 Ce<sup>4+</sup>-O\*位点转化成为低活性的 CeO<sub>x</sub> 颗粒<sup>[50-51]</sup>。因此,提升 Ce/BEA 的水热稳定性是未来需要解决的难题。

## 2 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附机理

不同类型 PNA 材料中低温吸附 NO<sub>x</sub> 和高温释放 NO<sub>x</sub> 过程存在差异。根据目前研究,本文将 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附机理分为吸附氧化脱附机理和吸附络合脱附机理。吸附氧化脱附机理涉及 NO<sub>x</sub> 吸附后发生氧化,然后以亚硝酸盐/硝酸盐形式储存在 PNA 材料中,后续升温过程中亚硝酸盐/硝酸盐分解释放 NO<sub>x</sub>。这类反应机理与 NO 催化氧化形成 NO<sub>2</sub> 部分反应机理相似,主要发生在过渡金属氧化物型 PNA 材料中。吸附络合脱附机理指 NO<sub>x</sub> 吸附在 Pd 离子上形成络合物,如 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(NO)、ZPd<sup>2+</sup>(OH)(NO),然后在升温过程中 NO<sub>x</sub> 从络合物中解吸脱附,这类机理主要发生在分子筛型

PNA 材料中。

### 2.1 吸附氧化脱附机理

对于吸附氧化脱附机理,主要以典型 PNA 材料 CeO<sub>2</sub> 为例展开讨论。拉曼光谱证实了 CeO<sub>2</sub> 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量与 Ce—O 数量相关<sup>[8]</sup>。如图 4(a)所示,当氧气预处理后的 CeO<sub>2</sub> 暴露在 30 °C、NO+O<sub>2</sub> 气氛下,CeO<sub>2</sub> 表面的离子亚硝酸盐占主导地位,40 min 左右达到最大值。在 20 min 后,离子硝酸盐和双齿/单齿硝酸盐数值增加,同时检测到出口处 NO<sub>x</sub> 浓度下降,这表明离子亚硝酸盐与 NO<sub>x</sub> 反应生成硝酸盐。然而,同样温度、无 O<sub>2</sub> 存在时,只观测到离子亚硝酸盐强度增加,几乎没有硝酸盐形成,这说明 O<sub>2</sub> 在亚硝酸盐转化为硝酸盐过程中至关重要。在 Co 氧化物催化剂中也存在类似的现象,即 O<sub>2</sub> 显著加速亚硝酸盐转化形成硝酸盐<sup>[11]</sup>。根据上述结果,亚硝酸盐向硝酸盐转化的过程如式(1)(2)。然而,较高温度下 CeO<sub>2</sub> 晶格氧流动性增强,使得 CeO<sub>2</sub> 在无 O<sub>2</sub> 存在条件下将亚硝酸盐转化为硝酸盐。另外,还原处理后 CeO<sub>2</sub> 表面离子亚硝酸盐的含量明显降低,这可能是因为 NO 吸附于氧空位形成的 NO<sup>-</sup>(式(3))进一步氧化为亚硝酸盐受阻(式(4))<sup>[18,20]</sup>。NO<sub>x</sub> 脱附阶段亚硝酸盐和硝酸盐热稳定性存在差异,其中亚硝酸盐热稳定性较差,在 40~350 °C 下易分解产生 NO;相对而言,硝酸盐稳定性较好,温度需要达到 350 °C 以上才能实现完全分解。Pd 的加入能够调节 CeO<sub>2</sub> 表面 NO 吸附氧化形成亚硝酸盐物种和硝酸盐物种的比例,从而调控 NO<sub>x</sub> 解吸温度<sup>[15,21]</sup>。NO+O<sub>2</sub> 吸附的原位红外光谱结果如图 4(b)所示,CeO<sub>2</sub> 表面检测到单齿硝酸盐(1 541 cm<sup>-1</sup> 和 1 319 cm<sup>-1</sup>)、螯合双齿硝酸盐(1 574 cm<sup>-1</sup> 和 1 250 cm<sup>-1</sup>)、桥联双齿硝酸盐(1 612 cm<sup>-1</sup> 和 1 182 cm<sup>-1</sup>)以及单齿亚硝酸盐物种(1 417 cm<sup>-1</sup>)<sup>[52]</sup>。对于 Pd/CeO<sub>2</sub>,亚硝酸盐成为主导物种,这与 Pd-O-Ce 结构的形成有关,即 Pd 加入后 NO 以亚硝酸盐的形式存储在该结构中,这也解释了 Pd 加入后 CeO<sub>2</sub> 的高温 NO<sub>x</sub> 脱附峰对应温度降低的原因。亚硝酸盐和硝酸盐物种分布比例与 Pd 和 CeO<sub>2</sub> 间相互作用强度有关。相较于浸渍法,采用球磨法和燃烧法合成的 Pd/CeO<sub>2</sub> 中 Pd 进入 CeO<sub>2</sub> 晶格,从而表现出更强的 Pd-O-Ce 相互作用强度,这使得晶格氧活性增强进而促进亚硝酸盐转化为硝酸盐。因此,浸渍法合成 Pd/CeO<sub>2</sub> 的 NO<sub>x</sub> 脱附温度分布在 400~700 K,而球磨法和燃烧法合成的样品脱附温度主要集中在 650 K 左右<sup>[55]</sup>。对于 Ru/CeO<sub>2</sub>,

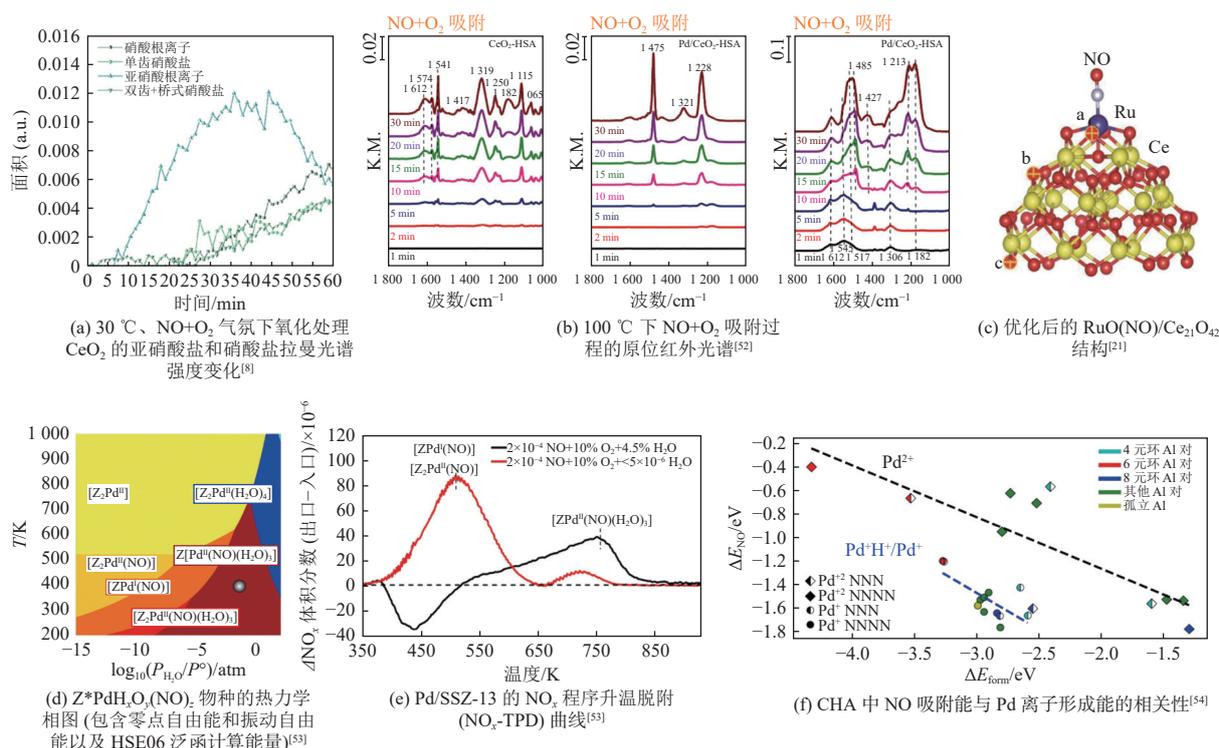
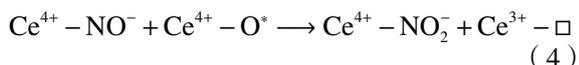
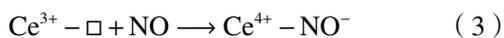
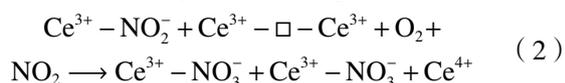
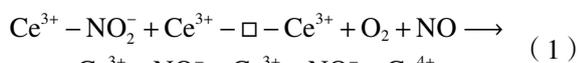


图 4 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附机理

Fig. 4 NO<sub>x</sub> adsorption-desorption mechanism

NO 吸附的原位红外光谱, 首先检测到 1 850 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰, 对应 Ru 的八面体配位结构 (图 4(c)), 随后吸附的 NO 物种溢流到 Ce 位点并被 Ru-O-Ce 界面的 O 物种氧化, 以亚硝酸盐的形式存储<sup>[14]</sup>。亚硝酸盐和硝酸盐分布比例并不是评价 PNA 材料性能优劣的唯一依据, 更应关注不同种类亚硝酸盐和硝酸盐的热稳定性, 该因素决定 NO<sub>x</sub> 脱附温度。假设亚硝酸盐热稳定性稍强于硝酸盐, 使 200 °C 以下亚硝酸盐不易分解以减少低温 NO<sub>x</sub> 释放, 而在 400 °C 左右硝酸盐分解以提升 PNA 材料循环使用性。



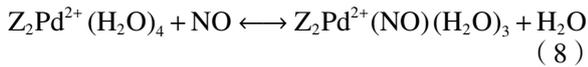
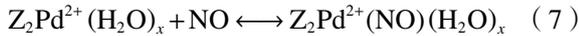
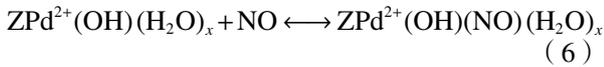
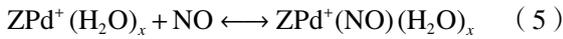
其中, □表示氧空位。

## 2.2 吸附络合脱附机理

对于吸附络合脱附机理, Pd/SSZ-13 分子筛骨架中 Pd 离子是低温 NO 吸附的主要位点, 形成 ZPd<sup>+</sup>(NO)、ZPd<sup>2+</sup>(OH)(NO)、Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(NO) 物种 (式 (5)~(7)), 分别对应的红外光谱中 1 810、1 840、

1 860 cm<sup>-1</sup> 处信号峰<sup>[39,56-57]</sup>。NO 吸附能计算表明, NO 在 Z<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>上吸附放热最少, 在 ZPd<sup>+</sup>上吸附放热最多, 意味着 ZPd<sup>+</sup>(NO) 相对于 ZPd<sup>2+</sup>(OH)(NO) 和 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(NO) 更为稳定<sup>[53]</sup>。图 4(d) 显示了随温度和 H<sub>2</sub>O 分压变化的能量最低物种, 其中 O<sub>2</sub> 和 NO 体积分数分别为 10% 和 2×10<sup>-4</sup><sup>[53]</sup>。在温度为 298 K、无水条件下, Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(NO) 物种具有最低的自由能。当气氛中含有低浓度水蒸气时 (-15 < log<sub>10</sub>(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sup>o</sup>) < -6), Pd<sup>2+</sup>还原形成的 ZPd<sup>+</sup>(NO) 物种具有最低的自由能。当气氛中含水量为 1.0%~4.5%, 温度为 298~660 K 时, ZPd<sup>2+</sup>(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 物种具有最低自由能。随着温度升高, 这些物种释放 NO 并转化为 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>, 即 773 K 下 SSZ-13 中最稳定的构型 (填充六元环中的 AI 对位点, 具有四配位平面几何结构)。基于上述计算结果, 在干燥和 4.5% H<sub>2</sub>O 2 种条件下进行了 NO<sub>x</sub>-TPD 实验 (图 4 (e)), 发现干燥条件下 NO<sub>x</sub> 脱附集中在 500 K 左右, 对应于 Z<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>(NO) 或 ZPd<sup>+</sup>(NO) 物种释放 NO, 而在 4.5% H<sub>2</sub>O 条件下 NO<sub>x</sub> 脱附出现在 750 K, 对应于 ZPd<sup>2+</sup>(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 分解释放 NO。此外, 在 4.5% H<sub>2</sub>O 条件下 NO<sub>x</sub> 在 440 K 左右出现了吸附峰, 这归因于 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> 和 ZPd<sup>2+</sup>(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 间微小的自由能差异 (8 kJ/mol) 导致 H<sub>2</sub>O 被 NO 取代 (式 (8))。H<sub>2</sub>O 同样可以从 Pd<sup>2+</sup>位点取代 NO,

但无法实现 Pd<sup>+</sup>位点上 NO 取代<sup>[56]</sup>。此外, NO 还能与分子筛 Brønsted 酸位点(—OH)作用形成 NO<sup>+</sup>物种(红外信号峰 2 170 cm<sup>-1</sup>)和 H<sub>2</sub>O<sup>[39]</sup>。Pd 离子上 NO 吸附强度与 Pd 离子的稳定性相关。如图 4(f)所示, Pd 离子形成能越小, 对应的 NO 吸附能越大, 这归因于越稳定的阳离子位点可用于结合客体气体分子的电子密度越少<sup>[54]</sup>。在大多数 Al 对排列中, ZPd<sup>+</sup>对 NO 吸附能力比 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>更强, 这可能与 Pd<sup>+</sup>和 NO 的不配对电子完成配对有关, 如前文所述, 在 773 K 下最稳定物种 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>对 NO 吸附能力反而最小。因此, 与 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>相比, ZPd<sup>+</sup>是更为优越的 NO 吸附位点。



吸附氧化脱附机理和吸附络合脱附机理并不是独立的, 在很多场景下二者均存在于 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附过程。吸附络合脱附机理不仅仅存在于分子筛型 PNA 材料中, Pd/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中由于 Pd 物种主要以阳离子形式存在, 原位红外光谱既检测到了硝酸盐物种也检测到了 Pd<sup>2+</sup>(CO)(NO) 物种(2 150 cm<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup>。吸附氧化脱附机理同样存在于 Co/SSZ-13 中, 包括 Co<sup>2+</sup>-(NO)<sub>2</sub> 氧化形成 Co<sup>2+</sup>-(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、Co<sup>2+</sup>-(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 分解为 NO 和 Co<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub> 以及温度升高后 Co<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub> 分解为 NO 和 O<sub>2</sub><sup>[48]</sup>。在 Pd/H-ZSM-5 中也检测到了较弱的硝酸盐红外信号峰(1 643 cm<sup>-1</sup>), 这可能是由于分子筛中 Brønsted 酸和 PdO 物种促进 NO 氧化形成硝酸盐<sup>[58]</sup>。由此可知, 研究 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附过程需要明确 2 种机理的贡献大小, 进而基于机理层面合理化调控 PNA 材料 NO<sub>x</sub> 的吸/脱附行为以满足实际需求。

### 3 PNA 性能影响因素

#### 3.1 气体组分的影响

柴油发动机在燃烧过程中会产生大量水蒸气, 这对 PNA 材料的 NO<sub>x</sub> 吸/脱附性能产生不利影响。当气氛中含有水蒸气时, Pd/SSZ-13 的 NO<sub>x</sub> 吸附能力显著下降, 这主要归因于 H<sub>2</sub>O 和 NO<sub>x</sub> 之间存在竞争吸附作用。H<sub>2</sub>O 进入分子筛后导致 Pd 离子出现溶剂化现象, 形成水合 Pd 离子。在 298 K 下, Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> 和 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(OH)-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 为 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>和 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>(OH) 能量最低形式, 使得低温

环境中 Pd 离子优先与 H<sub>2</sub>O 结合, 从而抑制了 NO 的吸附<sup>[53]</sup>。100 °C、不同 H<sub>2</sub>O 浓度下 Pd/ZSM-5 的 NO 吸附测试表明, 当 H<sub>2</sub>O 浓度在 5%~9% 范围内时, 随着浓度增加 NO 吸附速率降低, 当 H<sub>2</sub>O 浓度超过 9% 后, NO 吸附速率几乎保持不变<sup>[57]</sup>。然而, 5%~13% H<sub>2</sub>O 浓度范围内 NO 吸附容量几乎保持不变(图 5(a)), 表明其与 H<sub>2</sub>O 浓度不相关。这可能是因为 H<sub>2</sub>O 浓度在 5% 以上时, NO 和 H<sub>2</sub>O 在 Pd 离子位点上竞争吸附已经饱和。这也可以用图 4(d)结论进行解释, 即在 373 K(100 °C)温度下, ZPd<sup>2+</sup>(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 在较大的 H<sub>2</sub>O 浓度范围内(包括 5%~13%)稳定存在, 这意味着 NO 吸附容量只与分子筛中 Pd 离子含量有关(不考虑 Brønsted 酸和硝酸盐的影响)。此外, 在 150 °C 条件下, 不同 H<sub>2</sub>O 浓度几乎不影响 NO 吸收速率, 说明 H<sub>2</sub>O 对 NO 吸附速率的抑制作用随着温度升高而减弱。

燃料的未完全燃烧以及稀薄燃烧条件下化学动力学限制均会导致生成 CO。CO 对 NO 吸附影响具有两面性, 一方面 CO 会抑制 NO 吸附。扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)结果表明, CO 加入后 2.5 Å 处 Pd-Pd 散射信号明显增强, 这对应金属 Pd 团聚形成<sup>[59]</sup>。与 H<sub>2</sub> 相比, CO 处理后引起的 Pd 烧结现象更严重。这可能是因为 Pd-羰基物种具有高迁移率, 导致 Pd 从分子筛骨架内迁移到骨架外; 这些 Pd-羰基物种经历奥斯瓦尔德熟化(Ostwald Ripening)和颗粒物迁移后形成 Pd 颗粒, 降低 Pd 离子利用率(图 5(b))<sup>[60-61]</sup>。Pd/CeO<sub>2</sub> 表面也发生类似的 Pd 迁移团聚过程, 即形成 Pd-CO 后 Pd 物种迁移能垒降低<sup>[26]</sup>。CO 引起的 Pd 迁移团聚导致分子筛中具有 NO 储存功能的 Pd 离子丧失, 影响 PNA 材料的耐久性, 特别是大孔分子筛(如 BEA)<sup>[65]</sup>。另一方面, CO 对 NO 吸附有利。CO 加入后 NO/Pd 摩尔比增加, 表明 CO 的存在对低温下吸附 NO 具有促进作用, 这主要归因于 Pd<sup>2+</sup>-(NO)(CO) 共吸附复合物的形成<sup>[42,66]</sup>。此外, CO 减轻了 H<sub>2</sub>O 对 NO 低温吸附(<150 °C)的抑制作用<sup>[57,67]</sup>。CO 对 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>和 ZPd<sup>2+</sup>(OH) 的 NO 吸附过程具有不同影响。ZPd<sup>2+</sup>(OH) 物种可以被 CO 还原为 ZPd<sup>+</sup>, 该位点可吸附 NO 形成 Pd<sup>+</sup>-NO; 而对于 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>, CO 通过抑制 H<sub>2</sub>O 在 Pd 离子上配位, 促进水合 Pd<sup>2+</sup>-NO 的形成<sup>[68-69]</sup>。CO 浓度的增加不会改变 NO<sub>x</sub> 的吸收容量, 但会造成 NO<sub>x</sub> 释放温度降低, 这主要归因于 CO 氧化释放热量形成局部纳米热点从而导致 NO<sub>x</sub> 提前释放<sup>[6]</sup>。CO 与

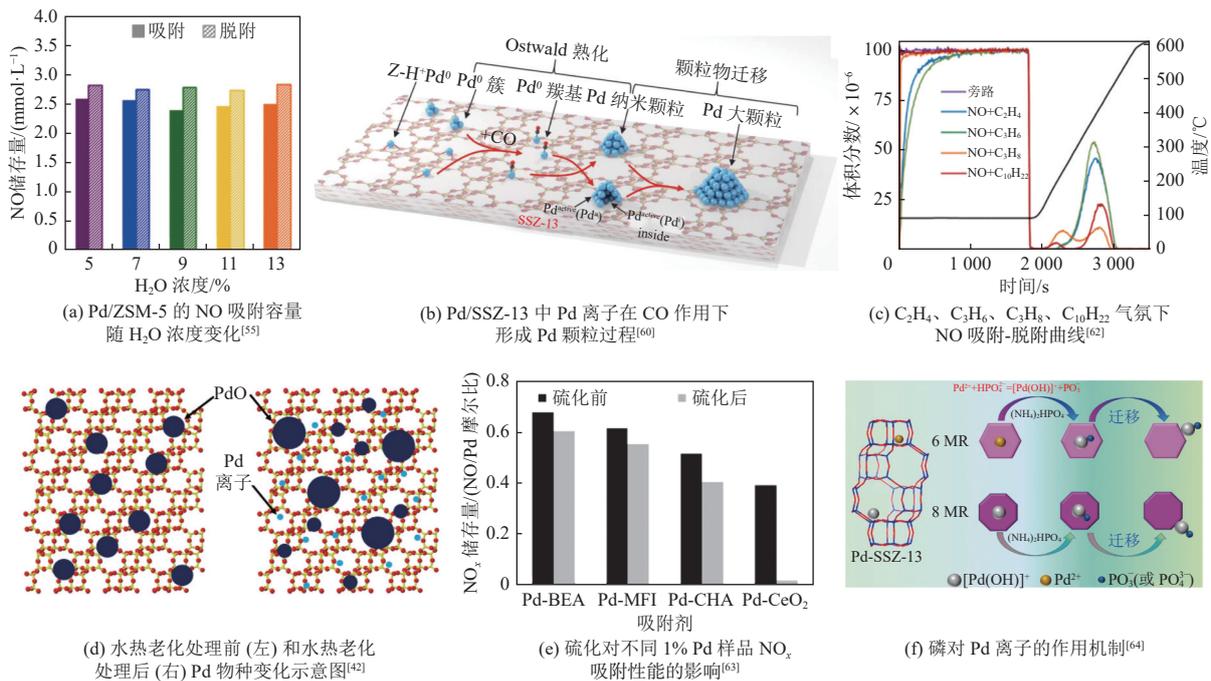


图 5 PNA 性能影响因素

Fig. 5 Influencing factors of PNA performance

NO 在 Pd/CeZrO<sub>2</sub> 表面形成 NCO, 该物种相对不稳定, 在低于 200 °C 时分解释放部分 NO。CO 还原形成的金属 Pd 相较于低活性 PdO<sub>x</sub> 具有更高的 NO 吸附能力, 这归因于金属 Pd 可与 NO 形成 Pd-亚硝酰基(Pd-NO)<sup>[70]</sup>。

HC 主要来源于动力冲程中气缸壁上未燃烧的柴油。不饱和 HC 与饱和 HC 对 PNA 材料的 NO<sub>x</sub> 吸/脱附性能影响不同。气氛中存在 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 时 NO 吸附与脱附曲线如图 5(c) 所示<sup>[62]</sup>。相较于 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, 在 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 气氛中 Pd/SSZ-13 的 NO 吸附容量更高。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 气氛下 NO/Pd 摩尔比分别为 0.46 和 0.51, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 的 NO/Pd 摩尔比均为 0.17。虽然 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(0.45 nm) 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(0.43 nm) 的分子动力学半径大小相当, 但是不饱和烃 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 下的 NO 吸附量几乎是饱和烃 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 气氛下的 3 倍。这些结果说明不饱和 HC 相对于饱和 HC 具有更高的 NO 吸附容量。在脱附阶段, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 气氛影响下 NO 脱附峰集中在 390 °C 左右; 而在 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 气氛影响下观察到 2 个 NO 脱附峰, 较低温度脱附峰在 200 °C 左右, 较高温度脱附峰发生在 400 °C 左右, 这与 NO-TPD 曲线相类似(图 5(c))。这些结果意味着 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 可能可以与分子筛中 Pd 离子发生反应, 进而影响 Pd 离子的 NO 吸附和脱附行为。Pd/BEA、Pd/ZSM-5、Pd/SSZ-13

分子筛的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 吸附实验验证了 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 可接触分子筛 Pd 离子并发生反应<sup>[71-72]</sup>。相较于 H-BEA、H-ZSM-5、H-SSZ-13, Pd 离子引入后 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 吸附容量明显增加, 同时在升温阶段检测到大量 CO<sub>2</sub> 生成, 这表明 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 吸附在 Pd 离子上后发生了氧化。此外, NO 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 相互作用形成亚硝酸烷基酯/硝酸酯, 该物种相对稳定并且直到温度 200 °C 以上才分解, 这表明 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的存在能够促进 NO 吸附<sup>[70]</sup>。

### 3.2 水热老化的作用

水热老化对 PNA 材料的 NO<sub>x</sub> 吸/脱附性能产生重要影响。RYOU 等<sup>[44]</sup> 发现在 750 °C 水热老化处理 25 h 后, Pd/SSZ-13 的 NO 吸附性能得到明显改善, 这主要归因于水热老化提高了 PdO 的流动性, 促进 Pd<sup>2+</sup> 在分子筛中扩散(图 5(d))。然而, 水热环境中 Ostwald 熟化过程(Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>/ZPd<sup>2+</sup>(OH) ↔ Pd(OH)<sub>2</sub> ↔ PdO) 导致 Pd 小颗粒逐渐溶解、Pd 大颗粒逐渐增大, 这些导致水热老化后 Pd/SSZ-13 出现 Pd 离子分散与 Pd 颗粒生长共存的现象。水热老化还会导致分子筛骨架脱 Al, 引起分子筛孔道结构坍塌和离子交换位点丧失, 加速 Pd 颗粒形成, 该现象随着 Si/Al 比的降低而加剧<sup>[46]</sup>。超过 800 °C 的水热老化处理使 Pd/LTA 和 Pd/SSZ-13 的 NO 存储性能急剧下降, NO/Pd 摩尔比分别从 0.53 和 0.49(800 °C) 下降到 0.20 和 0.11(900 °C)<sup>[38]</sup>。水热老化导致 PdO<sub>x</sub> 物种形成, 其中 Pd<sup>4+</sup>O<sub>2</sub> 结构被

证明能氧化 NO 形成 Pd-硝酸盐物种,即吸附氧化脱附机理。水热老化造成了 Pd/BEA 分子筛的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 储存能力和氧化活性的下降,这归因于老化样品中 ZPd<sup>2+</sup>(OH) 占比增高而对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 具有氧化活性的 Pd<sup>2+</sup>减少<sup>[72]</sup>。向 Pd/SSZ-13 中引入少量 Na<sup>+</sup>能提升 NO 吸附性能和水热稳定性<sup>[73]</sup>。Na<sup>+</sup>的存在屏蔽了 Al 中心产生的负电荷,减轻水热老化过程中的分子筛骨架脱 Al 造成离子交换位点损失,从而保存了 NO 吸附位点 Pd<sup>2+</sup>。Co/Na-SSZ-13 中 Na<sup>+</sup>被证实是有效的 NO<sub>x</sub> 吸附位点,同时通过屏蔽骨架 Al 负电荷作用降低了 H<sub>2</sub>O 吸附能,提高了沸石的疏水性,从而增强了 Co/Na-SSZ-13 在潮湿条件下的 NO 存储能力<sup>[48]</sup>。此外,采用再生方法实现水热老化样品 NO<sub>x</sub> 吸附性能部分恢复具有重要实际意义,如采用高温空气氛围中煅烧方法促进 Pd 分散<sup>[40-42]</sup>。YASUMURA 等<sup>[74]</sup>发现经过 500 °C、0.5% H<sub>2</sub>/He 处理和 600 °C、4% NO/He 处理后 CHA 外部的块状金属 Pd 分散到分子筛骨架中,形成 Pd<sup>2+</sup>(负载量达 4.1%),这为 Pd 基分子筛材料再生提供了另一种可行方案。

### 3.3 化学中毒的影响

柴油和润滑油中含有微量的硫,在燃烧过程中产生 SO<sub>2</sub>。虽然中国、欧盟、美国已规定使用低硫柴油(硫含量 ≤ 10 或 15 mg/kg)<sup>[75-76]</sup>,但是长时间使用 PNA 材料会出现硫累积中毒<sup>[77]</sup>。金属态的 Pt 倾向于化学吸附 O<sub>2</sub>,有利于 SO<sub>2</sub> 的氧化 SO<sub>3</sub> 并进一步与 H<sub>2</sub>O 反应形成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。相较于 Pt, Pd 对 SO<sub>2</sub> 的吸附能力相对较弱,但是形成 Pd 硫酸盐热稳定性更高,如硫酸钯的分解温度超过 600 °C<sup>[78]</sup>。硫酸盐的形成会降低 Pd 和 Pt 的电子密度,减少 d 轨道电子与 CO、NO 分子间反馈键的形成,削弱与气体分子的化学吸附。此外,贵金属电子密度下降不利于气相 O<sub>2</sub> 吸附解离,进一步抑制氧化反应发生。不同载体对 SO<sub>2</sub> 中毒具有不同的表现。一方面,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 载体上易形成热稳定的硫酸盐物种,而 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 上形成的硫酸盐易于分解<sup>[79]</sup>。另一方面,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 载体易形成硫酸盐保护贵金属中心而被硫化失活,这导致了载体表面活性物种被消耗,不利于催化氧化反应<sup>[80]</sup>。相对于过渡金属氧化物型 PNA 材料, Pd 分子筛型 PNA 材料由于分子筛孔道限域效应延缓了 Pd 离子硫化速度,表现出较好的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能,但仍观察到 NO<sub>x</sub> 吸附性能一定程度的衰减(图 5(e))<sup>[63, 81]</sup>。DFT 计算表明,

Pd/SSZ-13 中 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>不吸附 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 硫中毒主要与 ZPd<sup>2+</sup>(OH) 和 PdO 团簇相关<sup>[82]</sup>。尾气中水蒸气能有效减少 SO<sub>2</sub> 的负面影响,因为 SO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 之间存在竞争吸附,减缓了 SO<sub>2</sub> 中毒进程。目前 SO<sub>2</sub> 中毒后催化剂再生方法包括高温水热再生法、氢气等离子处理法以及化学洗涤法。水热再生 SO<sub>2</sub> 中毒 Pd/CeO<sub>2</sub> 发现,再生后其低温 NO 吸附能力不可逆转地下降,这主要归因于 PdO 和 CeO<sub>2</sub> 之间的相互作用减弱<sup>[16]</sup>。采用冷等离子体处理和氧化煅烧可以恢复 Pd/CeO<sub>2</sub> 近 90% 的 NO<sub>x</sub> 吸附容量。虽然脱硫会导致 Pd 颗粒形成,但通过 500 °C 氧化煅烧处理重建了 Pd-O-Ce 结构,恢复了 Pd 原子的利用率<sup>[52]</sup>。

磷元素存在于润滑油添加剂(例如二烷基二硫代磷酸锌, ZDDP)或生物质衍生的替代燃料中,进入尾气后造成 PNA 材料失活。磷中毒导致 Pd/SSZ-13 的吸附容量从 119.1 μmol/g 下降至 32.5 μmol/g。一方面,这可归因于磷中毒导致 Pd/SSZ-13 分子筛骨架中孤立 Pd 离子位点(Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>、ZPd<sup>2+</sup>(OH))的丢失。如图 5(f)所示,磷中毒导致 Z<sub>2</sub>Pd<sup>2+</sup>、ZPd<sup>2+</sup>(OH) 中 Pd 离子从离子交换位点迁移到沸石表面,在高温下形成无活性的偏磷酸盐 [Pd(OH)]<sup>+</sup>PO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 PdO<sub>x</sub><sup>[64]</sup>。另一方面,PO<sub>3</sub><sup>-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 堵塞分子筛孔道,抑制气体分子的扩散。当磷中毒与水热老化双重作用时, Pd/SSZ-13 除了降低孔隙率和酸度,其骨架中孤立 Pd 离子在磷的作用下转变为块状 PdO,同时骨架 Al 脱落形成 AlPO<sub>4</sub>,这导致 NO<sub>x</sub> 吸附性能和稳定性下降<sup>[83]</sup>。对于磷中毒后的分子筛再生,热水洗涤处理被认为是有效的解决方式<sup>[84]</sup>。LI 等<sup>[85]</sup>结合使用 Na<sup>+</sup>交换方法和水热老化再生方法实现 Pd/Na-SSZ-13 耐磷中毒性能改善和中毒再生。Na<sup>+</sup>的存在抑制了 AlPO<sub>4</sub> 的形成,保证了分子筛骨架的稳定性,这对 NO<sub>x</sub> 吸附性能再生恢复具有重要意义。水热老化再生后 Pd/Na-SSZ-13 的 NO<sub>x</sub> 吸附性能几乎完全恢复,表明 Na 离子对磷中毒分子筛水热老化再生具有促进作用。

## 4 总结与展望

尽管目前 PNA 材料在应用研究和机理探索方面已取得许多实质性进展,但仍存在如下问题:(1)过渡金属氧化物型 PNA 材料的比表面积与 NO<sub>x</sub> 吸附性能密切相关,高比表面积能够显著提升 NO<sub>x</sub> 吸附容量,因此如何在提升比表面积同时

保证结构在极端水热环境中保持稳定成为目前需要解决的难题；(2)分子筛型 PNA 材料 Pd 离子稳定性直接影响 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附性能，在 CO、HC 存在下水热老化会导致 Pd 离子不可避免地出现烧结现象，这不利于分子筛型 PNA 材料的长期运行，需考虑如何提升 Pd 离子抗烧结能力；(3)HC 对 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附的作用机制尚未明晰，虽然目前在吸附性能评价上取得了进展，但 HC 对 NO<sub>x</sub> 吸附-脱附过程的微观作用机制仍需深入探索；(4)抗磷、硫中毒 PNA 材料设计和再生方法需进一步研究，特别是过渡金属氧化物型 PNA 材料的抗硫中毒能力，以及磷、硫复合中毒后 PNA 材料的物化性质变化和再生方法研究；(5)按照美国西南研究院提出的 PNA 技术路线，需要全面评估 PNA 材料的柴油机氧化型催化器(Diesel Oxidation Catalyst, DOC)性能，包括 CO、HC 催化氧化能力以及 NO 氧化形成 NO<sub>2</sub> 的活性。

#### 参考文献 (References) :

- [1] 生态环境部. 中国移动源环境管理年报 2023[EB/OL]. (2023-10-07) [2024-07-15]. [https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/ydyhjl/202312/t20231207\\_1058460.shtml](https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/ydyhjl/202312/t20231207_1058460.shtml).
- [2] 国际清洁交通委员会. 国六重型柴油车低负荷试验报告 [EB/OL]. (2022-10) [2024-07-15]. [https://theicct.org/wp-content/uploads/2022/10/%E6%B5%8B%E8%AF%95%E6%8A%A5%E5%91%8A\\_%E6%9C%80%E7%BB%88%E7%89%88.pdf](https://theicct.org/wp-content/uploads/2022/10/%E6%B5%8B%E8%AF%95%E6%8A%A5%E5%91%8A_%E6%9C%80%E7%BB%88%E7%89%88.pdf).
- [3] TANG Gangzhi, WANG Shuaibin, DU Baocheng, et al. Study on pollutant emission characteristics of different types of diesel vehicles during actual road cold start[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153598.
- [4] MOLINER M, CORMA A. From metal-supported oxides to well-defined metal site zeolites: The next generation of passive NO<sub>x</sub> adsorbers for low-temperature control of emissions from diesel engines[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2019, 4(2): 223-234.
- [5] REŞİTOĞLU İ A, ALTINIŞIK K, KESKIN A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, 17(1): 15-27.
- [6] KHIVANTSEV K, WEI Xinyi, KOVARIK L, et al. Palladium/ferrierite versus palladium/SSZ-13 passive NO<sub>x</sub> adsorbers: Adsorbate-controlled location of atomically dispersed palladium(II) in ferrierite determines high activity and stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(3): e202107554.
- [7] CHEN Haiying, MULLA S, WEIGERT E, et al. Cold start concept (CSC<sup>TM</sup>): A novel catalyst for cold start emission control[J]. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2013, 6(2): 372-381.
- [8] FILTSCHEW A, HESS C. Unravelling the mechanism of NO and NO<sub>2</sub> storage in ceria: The role of defects and Ce—O surface sites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 1066-1081.
- [9] CAI Jinhuan, HAO Shijie, ZHANG Yun, et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an efficient passive NO adsorber for emission control during cold-start of diesel engines[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 66: 1-7.
- [10] WU Guohao, CHEN Bingbing, BAI Zhifeng, et al. Cobalt oxide with flake-like morphology as efficient passive NO<sub>x</sub> adsorber[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106203.
- [11] CHOI Y, JUNG H, KIM S, et al. Structural changes of hydrotalcite-based co-containing mixed oxides with calcination temperature and their effects on NO<sub>x</sub> adsorption: A combined experimental and DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135209.
- [12] ZHU Hongjian, WANG Rui. Exceptionally high and reversible NO<sub>x</sub> uptake by hollow Mn-Fe composite nanocubes derived from Prussian blue analogues[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(4): 1709-1717.
- [13] JONES S, JI Yaying, CROCKER M. Ceria-based catalysts for low temperature NO<sub>x</sub> storage and release[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(5): 909-917.
- [14] KHIVANTSEV K, JAEGER N R, ALEKSANDROV H A, et al. Single Ru(II) ions on ceria as a highly active catalyst for abatement of NO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(9): 5029-5040.
- [15] JI Yaying, BAI Shuli, XU Dongyan, et al. Pd-promoted WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for low temperature NO<sub>x</sub> storage[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118499.
- [16] RYOU Y, LEE J, LEE H, et al. Effect of sulfur aging and regeneration on low temperature NO adsorption over hydrothermally treated Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/Ce<sub>0.58</sub>Zr<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2017, 297: 53-59.
- [17] KIM Y, COLLINGE G, LEE M S, et al. Surface density dependent catalytic activity of single palladium atoms supported on ceria[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(42): 22769-22775.
- [18] JONES S, JI Yaying, BUENO LOPEZ A, et al. CeO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passive NO<sub>x</sub> adsorbers for cold start applications[J]. *Emission Control Science and Technology*, 2017, 3(1): 59-72.
- [19] AZAMBRE B, ZENBOURY L, KOCH A, et al. Adsorption and desorption of NO<sub>x</sub> on commercial ceria-zirconia (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) mixed oxides: A combined TGA, TPD-MS, and DRIFTS study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13287-13299.
- [20] JI Yaying, XU Dongyan, BAI Shuli, et al. Pt- and Pd-promoted CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for passive NO<sub>x</sub> adsorber applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research, 2017, 56(1): 111-125.
- [21] HUANG Shasha, SHAN Yulong, SHI Xiaoyan, et al. A study of CeSnO<sub>x</sub> and Pd/CeSnO<sub>x</sub> as low-temperature NO<sub>x</sub> adsorbers with excellent hydrothermal stability[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(34): 30859-30867.
- [22] MURAVEV V, PARASTAEV A, VAN DEN BOSCH Y, et al. Size of cerium dioxide support nanocrystals dictates reactivity of highly dispersed palladium catalysts[J]. *Science*, 2023, 380(6650): 1174-1179.
- [23] MURAVEV V, SPEZZATI G, SU Yaqiong, et al. Interface dynamics of Pd-CeO<sub>2</sub> single-atom catalysts during CO oxidation[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(6): 469-478.
- [24] XIE S, LU Y, YE K, et al. Enhancing the carbon monoxide oxidation performance through surface defect enrichment of ceria-based supports for platinum catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(28): 12731-12741.
- [25] HE Darong, CHEN Yunfeng, LI Shanshan, et al. Unidirectional electron transfer on bismuth-doped Pt/YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for efficient CO oxidation as diesel oxidation catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(10): 7353-7368.
- [26] JIANG Dong, WAN Gang, HALLDIN STENLID J, et al. Dynamic and reversible transformations of subnanometre-sized palladium on ceria for efficient methane removal[J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6: 618-627.
- [27] LI Qi, SI Wenzhe, PENG Yue, et al. Tuning Pd species via electronic metal-support interaction for methane combustion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 667: 12-21.
- [28] KANG S B, HAZLETT M, BALAKOTAIAH V, et al. Effect of Pt: Pd ratio on CO and hydrocarbon oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 223: 67-75.
- [29] XIONG Haifeng, LESTER K, RESSLER T, et al. Metastable Pd↔PdO structures during high temperature methane oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(5): 1095-1103.
- [30] PORTER S, GHOSH A, LIU C H, et al. Biphasic Janus particles explain self-healing in Pt-Pd diesel oxidation catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(8): 5456-5471.
- [31] AUVRAY X, OLSSON L. Stability and activity of Pd-, Pt- and Pd-Pt catalysts supported on alumina for NO oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 342-352.
- [32] LI Yuanfeng, QIN Tian, WEI Yuechang, et al. A single site ruthenium catalyst for robust soot oxidation without platinum or palladium[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 7149.
- [33] LYU Xuelong, JIANG Mingzhu, CHEN Jin, et al. Unveiling the lead resistance mechanism and interface regulation strategy of Ru-based catalyst during chlorinated VOCs oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121592.
- [34] KHIVANTSEV K, JAEGERS N R, KOVARIK L, et al. Palladium/zeolite low temperature passive NO<sub>x</sub> adsorbers (PNA): Structure-adsorption property relationships for hydrothermally aged PNA materials[J]. *Emission Control Science and Technology*, 2020, 6(2): 126-138.
- [35] ZHENG Yang, KOVARIK L, ENGELHARD M H, et al. Low-temperature Pd/zeolite passive NO<sub>x</sub> adsorbers: Structure, performance, and adsorption chemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(29): 15793-15803.
- [36] LEE J, RYOU Y, HWANG S, et al. Comparative study of the mobility of Pd species in SSZ-13 and ZSM-5, and its implication for their activity as passive NO<sub>x</sub> adsorbers (PNAs) after hydro-thermal aging[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(1): 163-173.
- [37] KHIVANTSEV K, JAEGERS N R, KOVARIK L, et al. The superior hydrothermal stability of Pd/SSZ-39 in low temperature passive NO<sub>x</sub> adsorption (PNA) and methane combustion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119449.
- [38] WANG Aiyong, LINDGREN K, DI Mengqiao, et al. Insight into hydrothermal aging effect on Pd sites over Pd/LTA and Pd/SSZ-13 as PNA and CO oxidation monolith catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119315.
- [39] KHIVANTSEV K, JAEGERS N R, KOVARIK L, et al. Achieving atomic dispersion of highly loaded transition metals in small-pore zeolite SSZ-13: High-capacity and high-efficiency low-temperature CO and passive NO<sub>x</sub> adsorbers[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(51): 16914-16919.
- [40] LARDINOIS T M, BATES J S, LIPPIE H H, et al. Structural interconversion between agglomerated palladium domains and mononuclear Pd(II) cations in chabazite zeolites[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(5): 1698-1713.
- [41] THEIS J R, URA J, GETSOIAN A B, et al. Effect of framework Al pairing on NO storage properties of Pd-CHA passive NO<sub>x</sub> adsorbers[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122074.
- [42] WANG Yingjie, SHI Xiaoyan, LIU Zhongqi, et al. The study of Pd-SSZ-13 as low-temperature passive NO adsorber materials: High dispersal of Pd in small-pore CHA zeolites by thermal treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122254.
- [43] WU Yan, WANG Jun, CHEN Zexiang, et al. A novel material for passive NO adsorber: Ce-based BEA zeolite[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(8): 1163-1170.
- [44] RYOU Y, LEE J, CHO S J, et al. Activation of Pd/SSZ-13 catalyst by hydrothermal aging treatment in passive NO adsorption performance at low temperature for cold start application[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 212: 140-149.
- [45] LI Jian, FAN Kai, SHAN Yulong, et al. Superior perfor-

- mance in passive NO<sub>x</sub> adsorption over an Al-rich beta zeolite supported palladium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123127.
- [46] ZHAO Huawang, CHEN Xiaoyin, BHAT A, et al. Insight into hydrothermal aging effect on deactivation of Pd/SSZ-13 as low-temperature NO adsorption catalyst: Effect of dealumination and Pd mobility[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119874.
- [47] JIANG Qiuren, WANG Chen, SHEN Meiqing, et al. The first non-precious metal passive NO<sub>x</sub> adsorber for cold-start applications[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 125: 103-107.
- [48] CHEN Zhen, TAO Qian, YANG Li, et al. Charge shielding effect of sodium ions in improving the hydrophobicity and performance of Co/Na-SSZ-13 zeolite for passive NO<sub>x</sub> adsorber[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(17): 2310682.
- [49] LEE J, CHEN Junjie, GIEWONT K, et al. Effect of cobalt incorporation on the stability of ionic Pd in the presence of carbon monoxide over Pd/BEA passive NO<sub>x</sub> adsorbers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135834.
- [50] YU Minghui, DING Yiyi, YU Xiaojie, et al. Investigation of Ce/BEA as a passive NO<sub>x</sub> adsorber: 1. The occurrences of cerium and adsorption behavior[J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, 42(7): 1265-1271.
- [51] DING Yiyi, YU Minghui, YU Xiaojie, et al. Investigation of Ce/BEA as a passive NO adsorber: 2. Hydrothermal aging deactivation mechanism[J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, 42(8): 1524-1530.
- [52] WANG Zhihui, CHEN Bingbing, ZHAO Qi, et al. Metal-support interaction induced atomic dispersion and redispersion of Pd on CeO<sub>2</sub> for passive NO<sub>x</sub> adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144080.
- [53] MANDAL K, GU Yuntao, WESTENDORFF K S, et al. Condition-dependent Pd speciation and NO adsorption in Pd/zeolites[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(21): 12801-12818.
- [54] ALJAMA H A, HEAD GORDON M, BELL A T. Assessing the stability of Pd-exchanged sites in zeolites with the aid of a high throughput quantum chemistry workflow[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2910.
- [55] TOSO A, DANIELIS M, DE LEITENBURG C, et al. Key properties and parameters of Pd/CeO<sub>2</sub> passive NO<sub>x</sub> adsorbers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(9): 3329-3341.
- [56] KIM P, VAN DER MYNSBRUGGE J, ALJAMA H, et al. Investigation of the modes of NO adsorption in Pd/HCHA[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120992.
- [57] GU Yuntao, SINHA MAJUMDAR S, PIHL J A, et al. Investigation of NO adsorption and desorption phenomena on a Pd/ZSM-5 passive NO<sub>x</sub> adsorber[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120561.
- [58] AMBAST M, KARINSHAK K, RAHMAN B M M, et al. Passive NO<sub>x</sub> adsorption on Pd/H-ZSM-5: Experiments and modeling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118802.
- [59] RYOU Y, LEE J, KIM Y, et al. Effect of reduction treatments (H<sub>2</sub> vs. CO) on the NO adsorption ability and the physicochemical properties of Pd/SSZ-13 passive NO<sub>x</sub> adsorber for cold start application[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 569: 28-34.
- [60] YAO Dawei, ILMASANI R F, WURZENBERGER J C, et al. Insight into CO induced degradation mode of Pd/SSZ-13 in NO<sub>x</sub> adsorption and release: Experiment and modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135714.
- [61] YAO Dawei, HO P H, ILMASANI R F, et al. Enhanced CO resistance of Pd/SSZ-13 for passive NO<sub>x</sub> adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141681.
- [62] KUNAL P, TOOPS T J, KIDDER M K, et al. Deactivation trends of Pd/SSZ-13 under the simultaneous presence of NO, CO, hydrocarbons and water for passive NO<sub>x</sub> adsorption[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299: 120591.
- [63] CHEN Haiying, COLLIER J E, LIU Dongxia, et al. Low temperature NO storage of zeolite supported Pd for low temperature diesel engine emission control[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(9): 1706-1711.
- [64] CHEN Dongdong, LEI Huarong, XIONG Wuwan, et al. Unravelling phosphorus-induced deactivation of Pd-SSZ-13 for passive NO<sub>x</sub> adsorption and CO oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(22): 13891-13901.
- [65] PACE R B, LARDINOIS T M, JI Yaying, et al. Effects of treatment conditions on Pd speciation in CHA and beta zeolites for passive NO<sub>x</sub> adsorption[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(44): 29471-29482.
- [66] LEE J, KIM J, KIM Y, et al. Improving NO<sub>x</sub> storage and CO oxidation abilities of Pd/SSZ-13 by increasing its hydrophobicity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119190.
- [67] KAUSHIK M, KHAN T S, ALI HAIDER M, et al. Effect of H<sub>2</sub>O and CO on the NO operating cycle in Pd/CHA passive NO<sub>x</sub> adsorbers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(7): 2814-2827.
- [68] WANG Yuxin, WANG Yingjie, SHI Xiaoyan, et al. Unveiling the roles of distinct active sites over Pd/SSZ-13 for low-temperature NO<sub>x</sub> adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 659: 159938.
- [69] VILLAMAINA R, IACOBONE U, NOVA I, et al. Mechanistic insight in NO trapping on Pd/chabazite systems for the low-temperature NO<sub>x</sub> removal from diesel exhausts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119724.
- [70] THEIS J R, LAMBERT C K. Mechanistic assessment of low

- temperature NO<sub>x</sub> adsorbers for cold start NO<sub>x</sub> control on diesel engines[J]. *Catalysis Today*, 2019, 320: 181-195.
- [71] RYU T, JEONG J, BYUN S W, et al. Ethylene trapping of palladium-impregnated zeolites for cold-start emission control[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136197.
- [72] ZELINSKY R P, DEAN D P, BRECKNER C J, et al. Pd/BEA hydrocarbon traps: Effect of hydrothermal aging on trapping properties and Pd speciation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121938.
- [73] LI Dan, YANG Guoju, CHEN Mengyang, et al. Na cations promoted stability and activity of Pd/SSZ-13 for low-temperature NO adsorption[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121266.
- [74] YASUMURA S, IDE H, UEDA T, et al. Transformation of bulk Pd to Pd cations in small-pore CHA zeolites facilitated by NO[J]. *JACS Au*, 2021, 1(2): 201-211.
- [75] WEI Honghong. Impacts of China's national vehicle fuel standards and subway development on air pollution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118399.
- [76] FREY H C. Trends in onroad transportation energy and emissions[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2018, 68(6): 514-563.
- [77] 刘丛玮, 王猛, 张燕, 等. 柴油车尾气氧化催化剂硫磷中毒研究进展 [J]. *石油炼制与化工*, 2024, 55(2): 23-35.  
LIU Congwei, WANG Meng, ZHANG Yan, et al. Research progress on sulfur and phosphorus poisoning in diesel vehicle exhaust oxidation catalysts[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2024, 55(2): 23-35.
- [78] WILBURN M S, EPLING W S. Formation and decomposition of sulfite and sulfate species on Pt/Pd catalysts: An SO<sub>2</sub> oxidation and sulfur exposure study[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(1): 640-648.
- [79] YANG Weiwei, GONG Jian, WANG Xiang, et al. A review on the impact of SO<sub>2</sub> on the oxidation of NO, hydrocarbons, and CO in diesel emission control catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(20): 12446-12468.
- [80] DIAZ MONTENEGRO N, EPLING W S. Effects of SO<sub>2</sub> poisoning and regeneration on spinel containing CH<sub>4</sub> oxidation catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 336: 122894.
- [81] KIM Y, HWANG S, LEE J, et al. Comparison of NO<sub>x</sub> adsorption/desorption behaviors over Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/SSZ-13 as passive NO<sub>x</sub> adsorbers for cold start application[J]. *Emission Control Science and Technology*, 2019, 5(2): 172-182.
- [82] MESILOV V, PON L, DAHLIN S, et al. Computational study of noble metal CHA zeolites: NO adsorption and sulfur resistance[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(16): 7022-7035.
- [83] LI Dan, MENG Ying, HAO Dapeng, et al. Deactivation of Pd/SSZ-13 passive NO<sub>x</sub> adsorber from the perspectives of phosphorus poisoning and hydrothermal aging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136779.
- [84] CHEN Zhen, BIAN Ce, GUO Yanbing, et al. Efficient strategy to regenerate phosphorus-poisoned Cu-SSZ-13 catalysts for the NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>: The deactivation and promotion mechanism of phosphorus[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(21): 12963-12976.
- [85] LI Dan, DING Qianzhao, HAO Dapeng, et al. Na cations and hydrothermal aging cooperatively boost the regeneration of phosphorus-poisoned Pd/SSZ-13 for passive NO<sub>x</sub> adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(48): 19956-19964.