

# 四效催化技术的研究现状和展望

冯超,刘珊珊,侯冉冉,樊星

(山东科技大学 化学与生物工程学院,山东 青岛 266590)

**摘要:**随着柴油发动机使用数量的日益增长,其尾气中大量污染物(碳颗粒、氮氧化物、一氧化碳、短链烃等)排放造成的大气污染,已成为导致雾霾天气的主要原因之一。四效催化技术通过耦合催化反应机制,在单一系统内实现多污染物同步净化。本文综述了柴油机尾气后处理四效催化技术的研究进展,系统评述了柴油机氧化催化剂、颗粒捕集器及氨逃逸催化剂装置的结构设计及其在尾气催化反应中的作用机理。同时,针对现有研究中四效催化设备耦合以及催化材料在实际应用中的潜力等关键问题进行了深入探讨,并展望了未来发展趋势,强调了催化系统在推动柴油车尾气处理技术向高效化、低成本化及可持续化方向发展的核心作用。

**关键词:**柴油机尾气;催化净化;四效催化设备;四效催化剂;研究进展

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

## Research status and prospect of four-way catalytic technology

FENG Chao, LIU Shanshan, HOU Ranran, FAN Xing

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** The increasing utilization of diesel engines has led to significant atmospheric pollution caused by emissions of multiple pollutants (including carbon particulates, nitrogen oxides, carbon monoxide, and short-chain hydrocarbons) from exhaust gases, which constitutes one of the primary contributors to haze formation. Four-way catalytic technology enables simultaneous purification of multiple pollutants within a single system through coupled catalytic reaction mechanisms. This review examines the recent research advances in four-way catalytic technology for diesel engine exhaust aftertreatment and systematically evaluates the structural designs of critical components, including diesel oxidation catalysts (DOC), particulate filters (DPF), and ammonia slip catalysts (ASC), and their mechanistic roles in exhaust catalytic reactions. It also makes an in-depth analysis of key challenges in the existing research, particularly regarding the coupling of four-way catalytic devices and the practical application potential of catalytic materials. It further forecasts the development trends, emphasizing the core role of catalytic systems in advancing diesel exhaust treatment technologies toward more efficient, cost-effective, and sustainable solutions.

**Key words:** diesel engine exhaust; catalytic purification; four-way catalytic equipment; four-way catalyst; research advance

相比于汽油发动机,柴油发动机具有油耗低、热效率高、功率强劲、温室气体排放量低等优势,在矿山、农业、运输业等领域有着广泛的应用。然而由于柴油发动机燃料柴油组分的特性,其尾气污染物的排放给环境带来了很大的负荷。柴油发动机排放尾气主要成分为:水蒸气约2.6%(体积分数,下同)、N<sub>2</sub>约占75.2%,CO<sub>2</sub>约7.1%,O<sub>2</sub>约15%,有害污染物约0.81%。其中有害排放物主要包括:氮氧化物(NO<sub>x</sub>),35.4%;CO,35.3%;烃类化合物(hydrocarbons, HC),8.54%;微量颗粒物(particulate matter, PM);SO<sub>2</sub>;硫酸盐;

收稿日期:2025-01-06

基金项目:国家自然科学基金项目(22406191);青岛市自然科学基金项目(23-2-1-14-zyyd-jch)

作者简介:冯超(1990—),男,山东聊城人,讲师,博士,主要从事大气污染物催化净化、生物质加氢脱氧催化及DFT计算研究。E-mail: fengchao@sdu.edu.cn

醛等<sup>[1]</sup>。相较于汽油发动机的空燃比( $14.7:1$ ),柴油发动机运行空燃比( $>20:1$ )明显更高,稀薄燃烧条件虽可有效抑制爆震倾向,却加剧了碳烟(soot)的生成,导致二者的尾气污染物组成存在本质差异。表1对比了汽油车、燃气车和柴油车排放的污染物在区域大气污染总量中所占的比例(分担率)<sup>[2]</sup>。柴油发动机尾气中的 $O_2$ 含量较汽油发动机更高,而CO和HC的排放量则相对较少。然而,尾气中危害最大、最难消除的污染物是微量颗粒物和氮氧化物<sup>[3]</sup>。因此,如何降低柴油发动机尾气中PM和 $NO_x$ 的含量是柴油发动机尾气催化净化研究领域的主要难题。目前用于柴油发动机尾气催化的技术包括植物修复、三元催化剂转化、稀土催化降解和纳米 $TiO_2$ 催化降解等,但这些技术无法一次性实现对四种污染物的完全消除<sup>[4]</sup>。能够在柴油发动机排气系统中同时除去HC、CO、PM和 $NO_x$ 的后处理技术,被称为四效催化技术。研究四效催化技术不仅有利于控制各类污染物的排放,改善空气质量,减少对生态系统和人类健康的危害,还能在一定程度上促进柴油发动机的工作过程优化,降低燃油消耗,实现节能减排,推动柴油发动机行业的发展。

## 1 四效催化技术概述

柴油发动机因采用压缩点火方式和稀薄燃烧特性,其混合气的平均空燃比显著高于汽油发动机,这一燃烧特性使其常规污染物排放呈现以下显著特征:CO和HC排放量较汽油发动机低, $NO_x$ 排放水平则与汽油发动机相当,但PM排放量可达汽油发动机的 $30\sim100$ 倍。更为复杂的是,柴油发动机PM与 $NO_x$ 排放存在典型的互为消长关系,这种矛盾源于两者差异化的生成机理:PM主要生成于高温缺氧的扩散燃烧阶段,而 $NO_x$ 则形成于中高温富氧的预混燃烧区域。贺泓等<sup>[5]</sup>研究表明,通过燃烧系统优化(如废气再循环效率提升或喷油参数调整)将PM排放降低40%时, $NO_x$ 排放量可能反而增加25%以上,这种此消彼长的关系使得单纯依靠机内净化技术难以满足日趋严苛的排放法规要求。为突破这一技术瓶颈,现代柴油发动机普遍采用集成式后处理系统(如图1所示),其典型构成为:柴油机氧化催化器(diesel oxidation catalyst, DOC)、柴油机颗粒捕集器(diesel particulate filter, DPF)以及氮氧化物降解催化器( $NO_x$  degradation catalyst, De $NO_x$  Catalyst)等核心单元<sup>[6]</sup>。这种多级净化装置通过DOC催化氧化碳氢化合物、DPF物理拦截并再生燃烧颗粒物、选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)氮氧化物的协同作用,可实现对主要污染物的协同控制,使尾气满足排放标准。

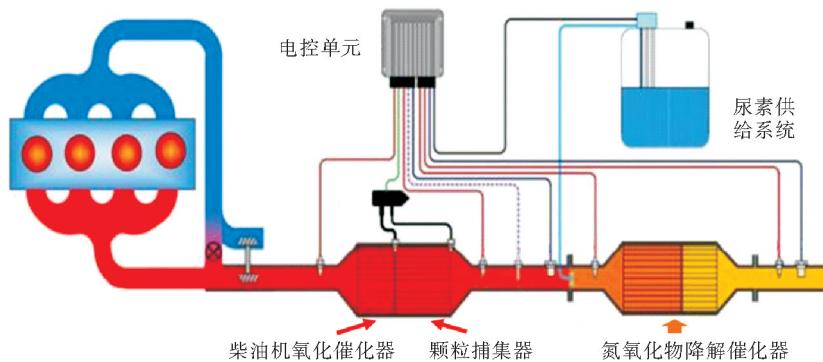


图1 柴油车尾气净化系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of diesel exhaust purification system

1) DOC作为首道净化单元,通常采用模块化设计集成于发动机排气歧管下游。其核心结构由堇青石陶瓷或金属合金制成的流通式蜂窝载体构成,以铂、钯、铑等贵金属催化剂或稀土催化剂为活性成分,将负载后的涂层材料 $\gamma-Al_2O_3$ 或沸石分子筛附着在载体上<sup>[7]</sup>。DOC通过多相催化作用实现污染物转化(式(1)~

表1 不同燃料类型车辆尾气排放分担率<sup>[2]</sup>

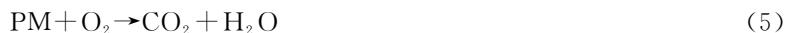
Table 1 Share rate of exhaust emissions from vehicles of different fuel types %

车辆类型	$NO_x$	HC	CO	PM
汽油车	26.8	73.5	85.0	—
燃气车	4.9	3.6	3.1	—
柴油车	68.3	22.9	11.9	99.0

(3)), 在 200~400 °C 工作窗口内, 对气态污染物 CO 和 HC 的催化氧化效率可达 90% 以上, 同时可消除颗粒物中 90%~95% 的可溶性有机组分(soluble organic components, SOF)。值得注意的是, DOC 对 NO 的氧化具有显著选择性, 能将排气中 90%~95% 的 NO 转化为 NO<sub>2</sub>, 从而提升快速选择性还原(fast SCR)反应动力学性能<sup>[8]</sup>。但受限于物理结构特性, DOC 对固态碳烟颗粒的脱除效率不足 5%。在硫耐受性方面, 传统 DOC 催化剂表面酸性位点易将 SO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub>, 进而形成硫酸盐导致催化剂失活。为此, 早期技术方案通过在载体中掺杂钒钛氧化物(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>)或碱土金属(如 BaO)来抑制 SO<sub>3</sub> 生成<sup>[9]</sup>。随着国六标准限制柴油硫含量, 配合 DOC 载体表面疏硫涂层的应用, 新型 DOC 的硫中毒风险已大幅降低, 催化剂使用寿命可满足耐久性要求。



2) DPF 是一种安装在柴油发动机排放系统中的过滤器。以目前应用最广泛的壁流式 DPF 为例, DPF 为蜂窝状多孔结构, 当尾气经过 DPF 时, 大颗粒的 PM 被迫分散从孔道壁面通过, 通过扩散、拦截、吸附, 沉积在 DPF 表面, 从而在进入大气之前将其捕捉。PM 被吸附后, 与 O<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 发生催化氧化, 降解为无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(式(4)~(6)), 从而达到净化的目的<sup>[10]</sup>。目前国内常用的过滤材料主要是陶瓷材料, 包括蜂窝陶瓷和泡沫陶瓷, 具有耐高温性能好、机械强度高等优点。壁流式蜂窝陶瓷材料, 通过孔道入口和出口的交叉封堵, 过滤效率可达到 90% 左右。但是微粒捕捉器在使用一段时间后, 由于积炭而阻塞孔道, 需要进行再生操作, 再生的过程通常采用电加热的方法或使用催化剂降低微粒的燃烧温度, 使积炭燃烧而消除<sup>[11]</sup>。



3) DeNO<sub>x</sub> Catalyst 是氮氧化物催化的关键。根据技术特点, 目前常见的柴油发动机尾气 NO<sub>x</sub> 处理技术包括 NO<sub>x</sub> 选择性催化还原(SCR)技术、NO<sub>x</sub> 储存还原(NO<sub>x</sub> storage reduction, NSR)技术、低温等离子体(non-thermal plasma, NTP)技术、NO<sub>x</sub> 直接分解技术以及 NO<sub>x</sub> 和 PM 同时净化技术<sup>[12]</sup>。表 2 列举了不同氮氧化物处理技术的特点, 可以看到, SCR 技术和 NSR 技术由于催化活性好、设备成本低、运行安全稳定, 具有较为成熟的应用。

表 2 氮氧化物处理的技术特点  
Table 2 Technical characteristics of nitrogen oxide treatment

净化方式	优点	缺点
NH <sub>3</sub> -SCR	催化活性好, 催化窗口宽, 催化选择性高, 机械强度高	NH <sub>3</sub> 作为还原剂对设备具有腐蚀性, 需要氨逃逸装置辅助
HC-SCR	以尾气中 HC 作还原剂, 安装空间较小, 还原剂对设备腐蚀性较小	催化窗口较窄, 低温催化活性较差
NSR	不需要额外还原剂, 运行温度区间宽	设备维护复杂, 双工况系统成本高, 催化剂再生较差
NTP	运行温度较低, 催化效率高, 无二次污染	安装成本高, 运行能耗高, 安全性存疑
NO <sub>x</sub> 直接分解技术	不需要额外还原剂	运行温度高, 催化剂稳定性较差, 技术复杂
NO <sub>x</sub> 和 PM 同时净化技术	可以同时催化 NO <sub>x</sub> 和 PM	NO <sub>x</sub> 和 PM 存在此消彼长的关系, 两者催化性能需要根据工况匹配

目前重型柴油车广泛应用的 NH<sub>3</sub>-SCR 技术通过尿素替代策略解决氨腐蚀问题。在实际运行中, 尿素水溶液在排气热场作用下发生水解和热解反应生成 NH<sub>3</sub>, 继而与 NO<sub>x</sub> 在 SCR 催化剂表面发生选择性还原

反应(式(7)~(9)),经优化设计的SCR系统可实现90%以上的 $\text{NO}_x$ 净化效率<sup>[13]</sup>。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术的核心催化剂体系经历显著变化。早期SCR催化剂以 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 为活性组分。然而,V基催化剂虽然具有宽温域适应性,但存在V流失风险,形成的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉尘会对呼吸系统和神经系统造成重大危害。因此,近年来催化剂活性组分由 $\text{V}_2\text{O}_5$ 逐步转向低温活性和水热稳定性优异,并且环境友好型的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[14]</sup>、 $\text{CuO}$ <sup>[15]</sup>和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[16]</sup>等过渡金属氧化物。催化剂载体主要为各种氧化物,如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 以及沸石分子筛,活性炭,堇青石蜂窝载体等,尤其是孔径较小的Chabazite(CHA)、Allied-Engelhard-ICI(AEI)、Ruhr-Theme-Hochschule(RTH)型分子筛等<sup>[17-18]</sup>。但 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术仍存在两大技术瓶颈:其一,催化反应存在明显温度窗口限制,高温段 $\text{NH}_3$ 易发生非选择性氧化,低温段则因催化剂活性不足导致 $\text{NO}_x$ 转化率骤降;其二,尿素喷射系统存在氨逃逸风险,尤其在瞬态工况下未反应的 $\text{NH}_3$ 会形成二次污染,为此需在SCR下游加装氨逃逸催化器(ammonia slip catalyst, ASC),通过负载Pt、Pd等贵金属将残余 $\text{NH}_3$ 定向氧化为 $\text{N}_2$ ,该技术组合虽保障了重型车的达标排放,却因系统复杂度高而难以适配空间受限的轻型柴油车平台。



作为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术补充的烃选择性催化还原(hydrocarbons selective catalytic reduction, HC-SCR)体系,以HC作为还原介质,采用过渡金属交换型分子筛催化剂(如Cu/ZSM-5、Cu/MFI-102等)实现 $\text{NO}_x$ 催化还原。HC-SCR技术体系中,活性组分选择具有双重路径<sup>[19]</sup>:一方面,基于Brønsted酸位点的金属离子交换分子筛(如 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^3$ 改性沸石)通过吸附活化HC实现低温 $\text{NO}_x$ 转化;另一方面,贵金属基催化剂(Pt-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ag-CeO<sub>2</sub>等)则依赖表面氧化还原循环促进 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_7\text{H}_8$ 等长链烃的活化效率。然而,HC-SCR技术存在显著性能局限:其一,在小于250℃的低温区间,受限于碳氢还原剂的活化能垒,其 $\text{NO}_x$ 转化率普遍低于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 系统;其二,复杂排气组分易引发竞争吸附。这些特性使得HC-SCR技术只能作为辅助净化手段应用于特定工况场景。

氮氧化物储存还原( $\text{NO}_x$  storage and reduction, NSR)技术作为机动车尾气后处理领域的创新方案,由Toyota实验室于1990年代中期率先提出<sup>[20]</sup>。相较于依赖外部还原剂的SCR技术,NSR系统通过独特的双工况循环实现 $\text{NO}_x$ 的高效转化(图2)。在稀燃阶段,Pt等贵金属催化剂将NO氧化为 $\text{NO}_2$ ,随后扩散至碱金属/碱土金属氧化物构成的碱性位点,与之结合生成硝酸盐或亚硝酸盐完成储存;当切换至浓燃模式时,过量燃料脉冲至储存位点,在Pt催化作用下,储存的 $\text{NO}_x$ 与HC、CO等还原性气体发生反应,最终 $\text{NO}_x$ 还原为无害的 $\text{N}_2$ 。碱金属/碱土金属则由硝酸盐或亚硝酸盐转化为氧化物结构,完成催化剂的再生循环<sup>[21]</sup>。该技术通过动态工况切换实现无外加还原剂的 $\text{NO}_x$ 治理,其核心创新在于催化剂材料的多相协同作用机制。

综上所述,四效催化技术主要在三效催化剂体系基础上发展改良而来,由于柴油发动机与汽油发动机在燃烧室温度、空燃比等关键工况参数上存在显著差异,导致四效催化技术面临以下技术挑战:

1) 氧化还原环境失衡。富氧燃烧特性使柴油发动机尾气长期处于强氧化氛围( $\text{O}_2 > 5\%$ ),虽有利于NO向 $\text{NO}_2$ 的转化。但过量 $\text{O}_2$ 竞争占据催化剂表面活性位,会导致大量本应用于还原 $\text{NO}_2$ 的CO、HC等还原剂被 $\text{O}_2$ 氧化消耗,进而抑制 $\text{NO}_x$ 的选择性催化还原效率。

2) 催化活性窗口受限。相较于汽油车的高温催化环境(500~800℃),柴油车的宽域低温(200~500℃)排气特性对催化剂低温活化性能提出更高要求。

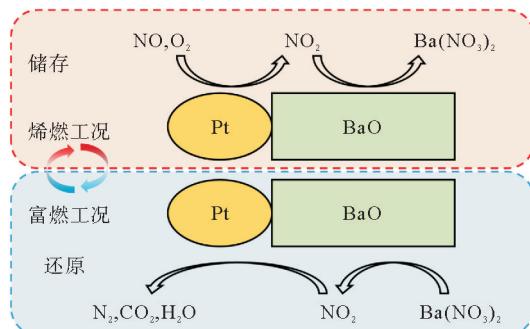


图2 NSR技术反应机理图

Fig. 2 Illustration of NSR reaction mechanism

3) 多相污染物协同处理挑战。柴油尾气中粒径分布在  $10\sim100\text{ nm}$  的碳烟颗粒(PM 负荷  $0.1\sim0.5\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ )要求催化剂具有特殊的多级孔道结构和表面疏水特性,需要催化剂具有较高的机械强度和稳定性。其中,SOF 在  $200\sim350\text{ }^{\circ}\text{C}$  的动态温度区间极易产生积碳沉积,而硫化物则会导致催化剂活性组分不可逆中毒。

4) 多相催化体系耦合难题。在传统三效催化气相反应体系中引入固态 PM 处理单元后,构建气-固-固三相催化反应体系需要突破空间位阻效应,须确保活性组分在气态污染物( $\text{NO}_x$ 、CO、HC)、固态颗粒物(PM)间的电子转移通道畅通。

目前研究中,四效催化技术的研发关键点主要集中在两个方向:四效催化设备的优化以及四效催化剂的开发。

## 2 四效催化设备

四效催化设备的优化旨在通过对 DOC、DPF 和 De $\text{NO}_x$  Catalyst 装置组合联用,简化柴油机尾气后处理装置,实现对四种污染物的协同净化。常用的四效催化设备的优化方案有:四效组合催化和碳烟- $\text{NO}_x$  协同氧化还原技术。

### 2.1 四效组合催化

四效组合催化是一种通过整合多种现有技术来实现四效催化性能的方案,这些系统优化组合了现有成功的单项技术,包括 DOC、DPF、SCR 和 NSR 等,发展成为具有四效催化性能的单体技术装置。相比传统的单项净化技术,四效组合催化系统能够同时处理多种污染物。传统的 DOC 只能处理 CO、HC 和部分 PM,对  $\text{NO}_x$  的处理效果有限;而 SCR 技术虽然对  $\text{NO}_x$  有高效的处理能力,但无法直接处理 PM。四效组合催化通过技术整合,弥补了单一技术的不足。但其体积和成本相对较高。由于需要多个催化单元的配合,系统的复杂性和维护难度也有所增加。总体来说,传统技术虽然在单一功能上可能更成熟,但在整体系统集成度和多污染物处理能力上不如四效组合催化。

DPF-NSR 耦合技术通过集成 DPF 与 NSR 单元,构建了分级式后处理系统,简化了后处理系统,并提高了效率<sup>[22]</sup>。其运行机制包含两阶段协同作用:初级 DPF 单元采用壁流式堇青石载体实现碳烟物理捕集,并通过表面负载的 Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层催化表面碳烟氧化;次级 NSR 单元则通过交替富氧/富燃工况调控,实现  $\text{NO}_x$  的动态吸附与周期性催化还原。此外,李斯特内燃机及测试设备公司(AVL List GmbH)<sup>[23]</sup>和美国 Ceryx 公司<sup>[24]</sup>也开发了相似的处理技术。

Ceryx 公司于 2000 年研发的 Quad-CAT 四元催化转化器<sup>[24]</sup>通过集成 DOC、DPF 和 NSR 技术(图 3),在搭载排量 12 L、功率 300 kW 的重型柴油车且使用硫含量大于  $350\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的 2 号柴油时,可将尾气中 95% 的 CO 与 HC 催化降解,并消除尾气中 90% 以上的 PM 颗粒物。该装置已实现量产并适配柴油车辆系统,但其  $\text{NO}_x$  转化效率仅 56%,且伴随  $\text{N}_2$  选择性较差,有大量  $\text{N}_2\text{O}$  等副产物生成的问题。

日本三菱汽车(Mitsubishi Motors)于 2000 年开发的柴油车四效催化转化器<sup>[25]</sup>采用双载体轴向梯度结构:前段配置蜂窝陶瓷负载铂基催化剂,通过 HC-SCR 实现  $\text{NO}_x$  高效脱除;后段在蜂窝陶瓷上搭载铂基氧化催化剂,专司 SOF 的深度氧化。该装置创新性采用双载体铂负载量的梯度调控策略,实现  $\text{NO}_x$  催化转化与 SOF 氧化分解的同步调控。实验数据显示,当该催化剂系统与废气再循环(exhaust gas recirculation, EGR)装置联用时,在使用含硫量  $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的 2 号柴油、发动机排气量 2.835 L 的稳态工况下,可将尾气中  $\text{NO}_x$  排放控制在  $0.4\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  以下,PM 排放稳定于  $0.08\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  水平。并且通过调整运行中空气比例,发现其动态空燃比窗口的氧浓度适应性较传统三效催化剂更宽。

英国 Johnson Matthey 公司于 2000 年发布了选择性催化还原-捕集(selective catalytic reduction-trap, SCRT)四效催化转化器技术,采用轴向同心圆梯度设计将连续再生式颗粒过滤器(continuous regeneration

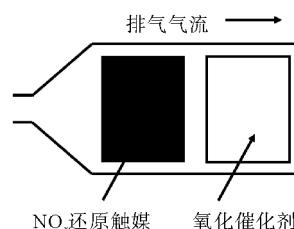


图 3 四效转化器示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of four-way converter

diesel particulate filter, CR-DPF)与 SCR 系统集成。以堇青石质 DPF 为载体,在蜂窝孔道表面负载 SCR 催化涂层,构建出 PM 过滤与 NO<sub>x</sub> 还原的二级协同净化体系。该转化器结构紧凑,适用于重型柴油卡车和公共汽车发动机中,SCRT 转化器可将 PM 和 NO<sub>x</sub> 浓度同时降低至转化器入口浓度的 10%~25%,基本可达到欧 V 排放标准<sup>[26]</sup>。与无硫燃料配合使用,可满足美国 2007 年的排放标准。

尽管许多汽车公司都公布了成熟的柴油发动机四效催化转化器技术,但是四效催化转化器仍然存在成本昂贵、结构复杂、空间占有率高、净化效果不理想等缺点。

## 2.2 催化碳烟-NO<sub>x</sub> 氧化还原

与 HC-SCR 技术类似,柴油车尾气中的碳烟颗粒同样属于还原性物质,在催化剂的作用下,碳烟颗粒可与 NO<sub>x</sub> 发生氧化还原反应,结合 CO、HC 与 NO<sub>x</sub> 的氧化还原反应,可实现在同一催化床层同时去除 PM 和 NO<sub>x</sub> 等多种污染物的目的。由于碳烟颗粒为固体,因此在碳烟-NO<sub>x</sub> 氧化反应过程中,反应体系由 HC-SCR 中的气-固反应变为气-固-固反应。多相催化的特点导致系统对催化剂的适应性和稳定性提出了更高的要求。催化剂不仅应具有较大的比表面积和反应接触位点,而且需要迅速活化碳烟颗粒。研究结果<sup>[27]</sup>表明,通过对柴油颗粒过滤器(DPF)装置进行结构优化,可使其同时具备捕集功能与催化活性,从而促进碳烟与 NO<sub>x</sub> 的协同净化。具体方法是在堇青石质壁流式过滤器表面涂覆 Pt-Rh 双金属催化剂,在富氧条件下实现对颗粒物(PM)的物理捕集及对 NO<sub>x</sub> 的催化还原反应的耦合。Chen 等<sup>[28]</sup>进一步开发三维有序大孔(three dimensionally order macroporous, 3DOM)钙钛矿催化剂,借助其贯通孔道结构将 PM 氧化与 NO<sub>x</sub> 还原控制在重叠温区,催化机制研究表明 NO<sub>x</sub> 吸附生成的表面硝酸盐可降低 PM 燃烧活化能,实现 PM 和 NO<sub>x</sub> 的协同催化。

在碳烟-NO<sub>x</sub> 协同净化领域,当前主流技术主要依托碳烟燃烧主导型催化体系。以雪铁龙、Johnson Matthey 和 Engelhard 为代表的公司,开发了基于多级载体结构的四效催化剂<sup>[29]</sup>:采用 SiC 壁流式过滤体或堇青石蜂窝陶瓷作为第一载体,涂覆钛酸铝基过渡层后,再负载 Pt、Pd、Rh 贵金属的沸石分子筛的复合催化层,通过轴向梯度设计实现碳烟捕集、HC/CO 氧化及 NSR 的逐级净化。在非贵金属活性组分研究方面,Liu 等<sup>[30]</sup>创新性地将钙钛矿催化剂与分子筛复合,借助钙钛矿的晶格氧迁移特性提升 NO<sub>x</sub> 吸附容量,提升 NO<sub>x</sub> 催化转化效率。Niu 等<sup>[31]</sup>则合成尖晶石催化剂(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),将其负载于金属骨架支撑的玻璃陶瓷基板,实现碳烟与 NO<sub>x</sub> 的协同催化净化。然而,现有体系仍面临核心瓶颈:贵金属依赖导致的中毒敏感性问题,以及钙钛矿/尖晶石材料主要以碳烟催化剂为主,因此普遍存在 NO<sub>x</sub> 转化率低和 N<sub>2</sub> 选择性差等缺点,催化活性仍需提高。

日本丰田汽车公司(Toyota)于 2000 年推出的柴油发动机颗粒-氮氧化物协同净化(diesel particulate-NO<sub>x</sub> reduction,DPNR)技术<sup>[32]</sup>,采用轴向梯度功能化设计的壁流式堇青石蜂窝陶瓷为载体,在其交替封端通道内壁涂覆具有 NSR 和催化碳烟燃烧双功能特性的催化剂。该技术通过工况调控实现动态催化:稀燃阶段,尾气中 NO<sub>x</sub> 在催化剂表面以硝酸盐形式化学吸附储存,同时 PM 被截留在开放通道内;富燃阶段,储存的硝酸盐热解离生成 NO<sub>2</sub>,与碳烟发生表面氧化-还原反应,通过碳烟催化燃烧与 NO<sub>x</sub> 原位还原的耦合机制实现同步净化。在初始阶段,PM 捕集效率达 92%,DPNR 使 PM 和 NO 转化率达到 80% 以上。但是,DPNR 系统必须采用共轨式燃油喷射装置、涡轮增压器、中冷器、EGR 装置的直喷式柴油发动机,且须使用低硫柴油(硫含量小于 30 μg·g<sup>-1</sup>),才能长期保持高转化率。

## 3 四效催化剂

柴油发动机四效催化技术的另一个核心突破方向聚焦于碳烟-NO<sub>x</sub> 协同净化催化剂的设计,催化碳烟-NO<sub>x</sub> 氧化还原研究结果<sup>[17]</sup>表明,在富氧条件下,借助 PM 表面吸附的 HC 与 CO 作为原位还原剂,通过 Mars-van Krevelen 机理实现 NO<sub>x</sub> 的选择性催化还原具有理论可行性。目前,很多催化剂公司,如英国的 Johnson Matthey 公司、美国的 Allide Signal 公司以及德国的 Degussa 公司,以及国内外很多高校都致力于四效催化剂的开发<sup>[25]</sup>。四效催化剂按成分主要分为贵金属四效催化剂和非贵金属四效催化剂两类。

这两类催化剂在性能、成本及适用性上呈现出显著差异,各有优劣。贵金属催化剂的催化活性高、抗硫

性强、技术也更为成熟,但其成本高昂、资源匮乏、热稳定性差;非贵金属钙钛矿催化剂成本低廉、高温稳定性优异、活性位点可调控,但低温活性不足、在长期耐久性上受限较大,使用寿命较短。

### 3.1 贵金属四效催化剂

在已商业化的四效催化体系中,贵金属催化剂仍占据主导地位,其技术路线延续并扩展了三效催化剂的贵金属框架。典型代表如美国恩格尔哈德公司在专利“四元柴油尾气催化剂和应用方法”<sup>[33]</sup>中披露的轴向梯度催化剂设计,活性相限定为 Pt-Pd-Rh 三元贵金属催化剂。该体系特别限定铂族金属(Pt、Pd、Rh、Ru)与碱土金属(Ba、Sr、Ca)的原子比需精确控制在 1:60 至 1:6 区间,通过贵金属纳米颗粒与碱土金属氧化物的强电子相互作用维持催化活性稳定。

美国通用汽车公司在其专利“具有四效和尿素 SCR 催化器的排气处理系统及使用方法”<sup>[34]</sup>中,对催化剂和吸附剂成分作出明确限定:该系统的核心催化剂采用 Pt、Pd 和 Rh 等贵金属材料,而吸附剂则选用碱金属(K、Na、Li、Cs)或碱土金属(Ba、Ca、Sr、Mg、La)元素的单一氧化物或混合氧化物体系。具体实施过程中,选用耐高温的金属或陶瓷蜂窝状基体,将第一种组分涂覆为内层,第二种组分涂覆为外层,通过两层协作催化,达到四效催化的目的。

济南大学在专利“柴油车尾气碳烟燃烧和 NO<sub>x</sub> 存储-还原的双功能催化剂及制备方法”<sup>[35]</sup>中创新性地开发了基于水滑石载体的贵金属-碱金属复合催化体系:采用镁铝水滑石为载体,通过浸渍法负载钯与钾,构建具有层状双羟基结构的 Pd-K 的镁铝水滑石催化剂。该催化剂在壁流式堇青石蜂窝陶瓷表面构筑涂层后,借助 K<sup>+</sup>的电子助剂效应与 Mg-Al 载体的酸碱协同作用,可实现高效碳烟催化燃烧,并通过表面吸附的 K-O-Pd 活性位点促进低温 NO<sub>x</sub> 的选择性催化还原。

中国科学院生态环境研究中心贺泓院士团队<sup>[36]</sup>成功研制出一种适用于含硫环境的复合催化体系,该体系能够在含 SO<sub>2</sub> 下实现 HC、CO 及 NO<sub>x</sub> 的高效协同催化转化。其催化剂采用多孔无机材料作为载体基质,以贵金属 Pt、Au、Ag 等作为活性组分,在含硫工况下虽展现出优异的氮氧化物净化性能,但研究数据显示该催化剂对 PM 的催化氧化能力仍存在明显局限,后续仍需通过改性提升多污染物协同处理效能。

尽管当前贵金属四效催化剂在实验室条件下可实现 PM、HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 的同步净化,但其工业化应用仍存在瓶颈。由于贵金属催化剂通常具有较强的氧化性能以及对氧气的活化性能,很容易实现 PM、HC 和 CO 的催化氧化,导致 HC 和 CO 还原 NO<sub>x</sub> 效果较差,无法实现四种物质同时达到排放标准,暴露出动态工况适应性不足的缺陷。经济性方面,贵金属负载量导致的成本压力显著,且受限于全球铂族金属产能,难以支撑催化器的生产需求。更为严峻的是,贵金属催化剂的硫中毒阈值温度低,迫切需要新型非贵金属或贵金属-过渡金属复合催化体系的研发。

### 3.2 非贵金属钙钛矿四效催化剂

非贵金属四效催化剂的研究重点集中在稀土钙钛矿结构复合氧化物催化剂上。钙钛矿型复合氧化物的通式为 ABO<sub>3</sub>,A 位通常包含碱土金属或稀土金属元素,B 位包含过渡金属元素,钙钛矿氧化物具有可调节的电子结构和灵活的组成,对 A/B 位点进行修饰可以增强钙钛矿催化剂的氧化还原活性<sup>[37]</sup>。

Shangguan 等<sup>[38]</sup>通过等离子体辅助技术,系统揭示了钙钛矿型与尖晶石型复合金属氧化物的协同催化机制。钙钛矿型和尖晶石型催化剂通过表面氧化还原性质,同步实现 NO<sub>x</sub> 还原和 PM 催化燃烧。周国俊等<sup>[39]</sup>通过筛选发现,ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿中 B 位阳离子对催化活性具有决定性影响。Mn 基、Co 基、Fe 基及 Cu 基钙钛矿催化剂具有很高的四效催化活性,催化活性顺序为:Co>Mn>Fe>Cu。过渡金属中高/低价态循环平衡(如 Co 基催化剂中 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 氧化还原对)对 PM、NO<sub>x</sub> 协同催化起到关键作用。

相较于尖晶石型复合氧化物催化剂,国内外研究<sup>[40]</sup>揭示了钙钛矿型复合氧化物在 NO<sub>x</sub> 催化转化及 PM 起燃温度、燃点温度调控方面更具优势。在 PM 与 NO<sub>x</sub> 协同催化方面,钙钛矿体系展现出更优的多污染物同步去除效能。实验证实,相较于 NO 与 O<sub>2</sub> 混合体系,采用 NO<sub>2</sub> 作为氧化剂可使 PM 颗粒的氧化反应活化能显著降低,反应温度降低约 50 °C,这为低温催化技术提供了新路径。特别值得注意的是,钙钛矿型催化剂在产物选择性方面表现出更优异的 N<sub>2</sub> 定向转化能力。通过对 Co、Mn、Fe 基钙钛矿在碳烟-O<sub>2</sub>-NO 氧化还原体系中的催化行为研究,发现其还原选择性遵循 Co < Mn < Fe 的递变规律,该发现为多组分催

化剂的理性设计提供了重要理论支撑。

李晨等<sup>[41]</sup>采用溶液燃烧法成功制备了钙钛矿型氧化物催化剂  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$ , 并构建柴油车尾气四效催化测试体系。实验数据显示, 该催化剂在模拟工况下展现出显著的四效协同催化性能。NO<sub>x</sub> 转化率达 75.03%, 碳烟颗粒起燃温度低至 235 °C, 完美契合柴油发动机常规排气温度区间(200~500 °C)。在硫耐受性测试中,  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$  在 400 °C 高温含硫环境中展现出优异稳定性, PM 转化率在持续 2 h 以上仍维持 100%, 同时对 NO、CO 和 HC 的转化率始终稳定在 50% 以上, 证实其具备实际工况应用潜力。

针对钙钛矿型复合氧化物在四效催化中的性能优化瓶颈, 研究者基于  $\text{ABO}_3$  晶格的“化学剪裁”原理, 系统开发了 A 位碱/碱土金属掺杂策略, 通常采用的方法是在 A 位上加入碱金属或碱土金属进行修饰。例如在  $\text{LaCoO}_3$  体系中引入  $\text{Sr}^{2+}$  替代  $\text{La}^{3+}$  诱导晶胞体积膨胀。或者利用  $\text{K}^+$  的电子助剂效应, 将  $\text{K}^+$  掺杂至 A 位进行修饰, 使 B 位的氧化还原电位降低。这些定向掺杂策略为设计宽温域、抗中毒的四效催化材料提供了理论支撑。

Wang 等<sup>[42]</sup>系统研究了 A 位碱金属掺杂对锰基钙钛矿四效催化性能的调控机制: X 射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)结果表明,  $\text{K}^+$  掺杂使钙钛矿晶格参数畸变, 显著提升表面氧迁移率。碱金属的引入可以提供粗糙的孔表面, 增加催化剂与反应气体之间的接触面积。同时, 碱金属掺杂可以促进更多氧空位和不饱和结构的形成, 提高 NO 氧化和碳烟燃烧的催化活性。催化性能测试表明, 在模拟柴油尾气条件下,  $\text{K}^+$  的掺杂导致催化碳烟燃烧效率、HC 催化氧化效率显著提升。通过与 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积关联分析发现, 负载型催化剂的 PM 催化活性不随载体比表面积升高而提升, 碳烟氧化反应受限于催化剂外表面活性氧物种( $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$ )的浓度, 而非向催化剂孔道内的扩散过程, 该研究揭示了钙钛矿四效催化剂设计中表面氧工程相较于载体织构优化的优先级原则。

高戈武等<sup>[43]</sup>通过柠檬酸络合法开发了 A 位双金属掺杂的锰基钙钛矿催化剂体系: 在  $\text{LaMnO}_3$  的晶格 A 位中分别引入  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$ , 成功合成  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。 $\text{Sr}$  和  $\text{Ce}$  的掺杂使钙钛矿晶胞体积变化。同时 AB 位的电子转移调变了 B 位  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  比值。在模拟柴油发动机排气条件下,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  催化剂展现出卓越的四效催化性能: 碳烟燃烧温度低至 239.9 °C, 300 °C 时实现了  $\text{C}_3\text{H}_6$  和 CO 的高效降解。当反应温度升至 400 °C 时, HC、CO 与 PM 综合净化效率突破 90%, NO<sub>x</sub> 转化率稳定在 80% 以上, 远优于  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  与  $\text{LaMnO}_3$  催化剂。在含硫工况测试中,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  催化剂通过 Sr-O-Mn 活性位的硫耐受机制, 维持 NO<sub>x</sub> 和 HC 较高转化率, 并且 CO 转化率始终高于 50%, 其性能稳定性为柴油发动机后处理系统在硫敏感环境中的工程应用提供了新方案。

李天鸣等<sup>[44]</sup>通过浸渍法制备了一系列钙钛矿复合氧化物催化剂  $\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{CeO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ), 调控活性组分负载量(50% 基准)及过渡金属 Fe 的掺杂比例, 并对其四效协同催化性能进行系统研究。实验数据显示,  $\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3/\text{CeO}_2$  与  $\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3/\text{CeO}_2$  两种催化剂展现出显著优势: 在 50% 活性组分负载条件下, 前者实现 NO<sub>x</sub> 最高转化率 36%, 后者提升至 44%; 碳烟燃烧温度分别降至 348 和 356 °C, 且对应 CO<sub>2</sub> 选择性高达 95% 与 97%。HC 完全转化温度分别优化至 335 和 338 °C, 均处于柴油车尾气典型温度窗口。该研究通过过渡金属点位精细调控, 成功实现了四效污染物的协同低温净化, 展现出良好的工程应用前景。

朱淑维等<sup>[45]</sup>通过构筑钴基钙钛矿复合氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  体系并开展四效催化系统评估, 揭示了 A 位钾离子掺杂对催化剂结构与性能的调控机制。研究显示,  $\text{K}^+$  的引入诱导钙钛矿晶格发生畸变, 诱导颗粒尺寸增大, 增加了表面类蜂窝孔道数量, 该结构演变不仅有效抑制活性组分团聚, 还显著提升表面氧化还原能力。经 K 改性的催化剂均展现多污染物协同净化特性,  $\text{K}^+$  掺杂质量分数为 0.15 时,  $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{CoO}_3$  催化剂在 414 °C 工况下性能尤为突出: NO<sub>x</sub> 转化率突破 98%, CO 转化率达 80.3%, 丙烯( $\text{C}_3\text{H}_6$ )实现近完全转化(>99%), 同时碳烟颗粒起燃温度低至 238 °C, 处于柴油车尾气处理理想温度窗口, 具有高效多污染物协同净化催化剂的潜质。

田军吉等<sup>[46]</sup>通过溶胶-凝胶-浸渍法设计开发了多组分协同的 La-K-Co-Mn 四效催化剂, 在 750 °C 合成了  $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  钙钛矿, 随后通过浸渍将其负载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体表面, 形成活性涂层。在模拟柴

油发动机瞬态工况测试中,该催化剂展现出良好的四效催化活性。CO 在 380 °C 实现近完全转化,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的转化率达到 93.5%。而 PM 在 365 °C 即可实现 93.8% 燃烧效率,NO<sub>x</sub> 在 325 °C 呈现 75.8% 的峰值转化率,展现出优异的四效催化性能。

Wang 等<sup>[47]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了一系列 La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(M=Ce, Ca; N=Fe, Mn) 钙钛矿型催化剂样品,用于四效催化。结果表明,La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> 钙钛矿型样品的净化效率最好,PM、NO<sub>x</sub>、CO 和 HC 的净化效率分别为 90%、85%、94% 和 100%。在 La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> 钙钛矿掺杂铁离子,可进一步提高催化剂样品对 PM 和 NO<sub>x</sub> 的净化效率。当 La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> 钙钛矿的 B 位掺杂锰离子时,可以进一步提高催化剂样品对 PM 的净化效率。从模拟实验可以看出,La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿的催化活性最好,对 PM、NO<sub>x</sub>、CO、HC 的净化效率分别为 95%、92%、94% 和 100%。

在柴油车尾气催化体系设计中,针对碳烟颗粒粒径普遍超过 25 nm,导致传统微孔催化剂内扩散受限的瓶颈问题,三维有序大孔材料(3DOM)因其特殊的拓扑结构(孔径>50 nm、孔壁厚度 10~30 nm、三维贯通孔道)成为突破性解决方案。3DOM 材料通过精确调控的模板法制备,形成大孔-介孔多级孔道网络,其比表面积可达 80~150 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容 0.8~1.2 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,不仅允许碳烟颗粒深入催化剂内部,更通过周期性排列的孔道窗口强化反应物的传质效率<sup>[48]</sup>。

Chen 等<sup>[49]</sup>构建的 3DOM 结构的 La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoNiO<sub>6</sub> 催化剂由于其大孔骨架增大了 PM-催化剂接触面积实现了低温碳烟高效催化燃烧。王瑞丹等<sup>[50]</sup>开发的 CeMO<sub>6</sub>/3DOM ZrTiO<sub>4</sub>(M=Mn, Fe, Co) 系列复合氧化物催化剂通过表面 CeMO<sub>6</sub> 和 ZrTiO<sub>4</sub> 的协同作用,实现了碳烟催化性能的提升。段智琛等<sup>[51]</sup>系统研究了具有 3DOM 结构的 M<sub>0.05</sub>/Ce<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(M=Cd, Co, Cu, Fe, Mn) 催化剂,M<sub>0.05</sub>/Mg-Al 层状复合氧化物(layered double oxide, LDO) 催化剂和 M/Cu-Fe LDO(M=Ce, Co, Mn) 催化剂,探究了 3DOM 催化剂同时催化 PM 和 NO<sub>x</sub> 的催化活性。符璇等<sup>[52]</sup>合成了具有 3DOM 结构的铈锰复合氧化物,并探究了其甲苯催化活性。Pei 等<sup>[53]</sup>则制备了部分镶嵌在 3DOM 结构 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨架中的 Pt 纳米颗粒催化剂,实现了甲苯催化稳定性的有效提升。Jiang 等<sup>[54]</sup>采用模板法,制备了一系列用于 CO-SCR 的 3DOM 结构 Cu-Ce 复合氧化物,实现了对 CO 和 NO 的同时降解。这些突破性进展证实 3DOM 材料通过物理限域与化学活性位点协同,为 PM、NO<sub>x</sub>、CO 和 HC 的协同净化提供了革命性载体平台。

综上所述,碱金属或过渡金属掺杂改性的钙钛矿型复合氧化物催化剂在四效协同催化领域展现出显著优势(表 3),其独特的多活性位点协同作用机制不仅赋予其对 CO、HC、PM 和 NO<sub>x</sub> 等污染物的高效同步转化能力,更在高温环境下展现优异的热稳定性及抗硫中毒能力。尤为突出的是,通过 A/B 位元素精准掺杂可调控催化剂表面氧空位浓度及电子结构,从而强化氧化还原循环动力学,使污染物起燃温度显著降低。然而,在长期高温运行工况下,该类催化剂仍面临活性组分烧结导致的比表面积衰减、晶格氧迁移受阻等问题,由此引发的活性位点密度下降及传质效率降低将导致催化性能衰退。未来研究需聚焦于钙钛矿骨架稳定性强化机制,通过表面修饰、纳米结构调控或引入热稳定助剂等策略提升其高温耐久性,以推进该类催化剂在复杂工况下的实际工程应用。

表 3 3DOM 钙钛矿催化剂的四效催化活性对比

Table 3 Comparison of four-way catalytic activity of 3DOM perovskite catalysts %

3DOM 钙钛矿催化剂	PM 去除率	NO <sub>x</sub> 转化率	CO 转化率	HC 转化率
La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> NiO <sub>3</sub>	100(400 °C)	50	50	50
La <sub>0.75</sub> K <sub>0.25</sub> M <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	—	44	97	100
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	90	80	90	90
La <sub>0.85</sub> K <sub>0.15</sub> CoO <sub>3</sub>	—	98	80.3	99
La <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> Co <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	93.5	75.8	接近完全	93.5
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	95	92	94	100

### 3.3 复合氧化物

水滑石(layered double hydroxides, LDHs)作为一类具有层状双羟基结构的阴离子型功能材料<sup>[55]</sup>,通过调控二价金属( $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ )与三价金属( $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ )的摩尔比及层间阴离子( $CO_3^{2-}$ 、 $NO_3^-$ ),可实现酸碱位点与孔结构的精准设计,具有化学组成可调变的性质,呈现独特的结构和性能。在500 °C煅烧后,LDHs经历拓扑转变形成镁铝尖晶石复合氧化物,这种材料有较高的比表面积,并且具有强碱性<sup>[56]</sup>。通过浸渍法负载碱金属可以进一步增强其碱性,从而提高催化活性。

近年来,水滑石基复合氧化物因其可调控的层状结构及表面特性,在四效协同催化领域得到广泛研究。Li等<sup>[57]</sup>创新性地将活性组分K负载于CoMgAl三元水滑石基底,成功构筑K/CoMgAl-LDHs新型催化体系。研究表明,该材料独特的层板限域效应与碱性位点协同作用,使其兼具碳烟颗粒低温燃烧与 $NO_x$ 动态存储的双重优势,这种结构-性能的精准调控为开发高效耐用的四效协同催化剂提供了新范式。

张业新等<sup>[58]</sup>系统研究了钾改性镁铝水滑石衍生氧化物(K/MgAlO)在碳烟- $NO_x$ 协同净化中的构效关系。分析结果表明, $K^+$ 的引入诱导产生表面活性氧的“溢流效应”:K表面的活性氧通过生成中间产物碳氧络合物-烯酮,进而通过烯酮(C=O)桥接机制(C—O—K → C=O…O—K)实现碳烟低温氧化,实现碳烟的分解,从而显著降低碳烟起燃温度。该机制显著降低了对碳烟-催化剂紧密接触的依赖度,在松散接触条件下仍保持高PM燃烧效率。此外,由于Al和K的相互作用,使K可以稳定存在,因此催化剂应用于碳烟燃烧具有很高的可重复性。

张业新等<sup>[59]</sup>在K/MgAlO复合载体催化体系基础上,创新引入活性组分Pd构建Pd-K/MgAlO双功能催化剂。通过浸渍法将Pd-K/MgAlO均匀负载于壁流式蜂窝陶瓷上,并集成催化-过滤一体化模块进行四效协同催化台架试验。稳态工况测试显示,该催化体系对PM展现出卓越的捕集-氧化协同效应,去除效率突破90%;但在高温段(>400 °C) $NO_x$ 净化效率仅维持在6%,HC转化率约为10%,揭示其在富氧条件下的氧化能力存在明显局限。通过耦合NSR技术进行动态工况优化,在稀燃阶段实现 $NO_x$ 的有效吸附,吸附的 $NO_x$ 转化为亚硝酸盐溢流扩散至Pd位。浓燃阶段借助Pd-K协同催化 $O_2$ 与亚硝酸盐反应,触发氮氧化物释放与还原,使 $NO_x$ 整体转化率提升至20%,同时获得81.9%的CO转化率与36.9%的HC净化效率。该结果表明,双活性位点(Pd-K)的协同作用机制可有效拓宽催化窗口,但HC低温活性不足及 $NO_x$ 深度还原效率偏低等问题,仍需通过表面酸性调控或贵金属空间分布优化等策略加以改善。

张君伍等<sup>[60]</sup>揭示了K掺杂量对镁铝复合氧化物催化性能的调控规律。采用浸渍法在 $MgAl_2O_4$ 尖晶石载体表面负载7%的K元素,并进行了四效催化反应测试。催化性能测试显示:在松散接触模式下,碳烟燃烧温度降至253 °C,归因于K-O-Al位点诱导的界面氧溢流机制,343 °C时NO转化率可达80%,335 °C时CO氧化效率达80%,298 °C即实现 $C_3H_6$ 催化燃烧效率80%,催化活性较未掺杂的镁铝复合氧化物有了很大提高。

除了水滑石材料,铈锆复合氧化物也是良好的催化剂材料。Guo等<sup>[61]</sup>采用非稳态共沉淀法制备了 $Pr_6O_{11}$ - $Nd_2O_3$ - $CeO_2$ - $ZrO_2$ 复合氧化物,Pr和Nd的加入导致晶格缺陷,增加了氧空位的数量,提高了晶格氧的迁移率,即促进了氧化物的储氧性能、气体吸附潜力和催化氧化还原能力。改性后的 $Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ce_{0.6}Zr_{0.3}O_2$ 具有良好的耐高温老化性能,延长了使用寿命,降低了PM的最低着火温度和氮氧化物的最低催化活性温度,提高了 $NO_x$ 还原率。PM的最低着火温度约为150 °C,NO的最低催化活性温度约为130 °C。最大 $CO_2$ 生成率为68.3%,最大NO还原率为45%。

综上所述,复合氧化物在四效催化领域展现出显著优势。首先,复合氧化物金属组分类型较钙钛矿更多,通过多金属组分的氧化还原协同与结构可调控性,能同时激活PM、HC、CO氧化与 $NO_x$ 还原的反应,克服贵金属催化剂对氧气环境的依赖。其次,相较于多为层状结构的钙钛矿,复合氧化物可以设计合成多孔结构,并且可以与非金属材料(如石墨烯)进行复合,从而优化活性位点分布,提升污染物接触效率。然而,复合氧化物也存在缺陷:相较于贵金属催化剂,复合氧化物对PM催化效率不足,且仍需高温(>550 °C),与 $NO_x$ 还原的温度需求存在热力学矛盾,并且在实际应用中还存在硫/水蒸气中毒风险。另外,复杂材料的规模化制备与结构均一性控制难度大。因此,复合氧化物虽具多效协同潜力,但仍需优化低温活性与抗干扰能

力,并依托多级催化系统实现工程化应用。

#### 4 问题与展望

尽管四效催化设备和四效催化剂有了一定的实践应用,但随着国内外环保要求的日趋严格,以及柴油车行业的发展,四效催化技术仍然需要更多更深入的研究。目前柴油发动机四效催化剂研究中主要存在如下问题:

1) 柴油发动机尾气多相催化净化体系面临反应网络复杂的严峻挑战。其多相反应体系同时包括气态 HC、CO 及固态 PM 的氧化反应,以及  $\text{NO}_x$  的还原转化过程。受制于车载催化装置对固态催化剂的强制性需求,该体系涉及气-固(气体分子与催化剂)、固-固(碳烟颗粒与催化剂)双重界面反应机制。实际运行中,水蒸气介导的水煤气变换与重整反应会显著影响催化表面氧物种的迁移能力;当燃油含硫时, $\text{SO}_2$  引发的催化剂硫中毒现象将导致活性位点永久失活。更关键的是,各反应路径间存在动态竞争与协同效应——如  $\text{NO}_x$  还原过程中生成的活性氧物种可促进碳烟燃烧,而 HC 氧化反应可能抑制  $\text{NO}_x$  的吸附活化。当前研究对多污染物耦合转化过程中的电子传递机制、表面酸性位点演变规律及热力学-动力学平衡调控等基础科学问题仍缺乏系统性认知,制约着四效协同催化体系的突破性发展。因此,需要更多先进的原位表征技术,实时观察四效催化过程中不同污染物之间的相互作用以及与催化剂的反应过程,深入研究催化过程。或利用计算模拟辅助,结合密度泛函理论与分子动力学,揭示 PM 与  $\text{NO}_x$  协同反应路径。

2) 富氧工况下的  $\text{NO}_x$  选择性催化还原技术面临多重技术瓶颈。首先,催化体系的反应窗口存在显著局限性,传统催化剂在低温段( $<250\text{ }^\circ\text{C}$ )活性显著降低,同时在高温区域( $>400\text{ }^\circ\text{C}$ )易发生烧结失活,导致有效工作温域狭窄。其次,还原剂的选择与副反应控制成为难题,以氨类还原剂为例,其存储、喷射精度偏差易引发氨逃逸,未完全反应的  $\text{NH}_3$  与烟气中未燃烃类在催化剂酸性位点反应,生成异氰酸、丙烯腈等剧毒副产物,形成二次污染风险。此外,氧抑制效应普遍存在,烟气中过量的  $\text{O}_2$  不仅与  $\text{NO}_x$  竞争活性位点,还会加速催化剂表面硫酸盐沉积,导致活性位点被覆盖而失活。针对复杂烟气环境(如高硫、高碱金属含量),催化剂的抗中毒能力不足,碱金属离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )易与活性组分发生离子交换,破坏催化剂结构稳定性,而  $\text{SO}_2$  氧化生成的  $\text{SO}_3$  会与飞灰中的  $\text{CaO}$  反应形成  $\text{CaSO}_4$  覆盖层,进一步加剧孔道堵塞。这些矛盾使得催化剂设计需在表面氧迁移能力、酸碱位点协同作用及孔道拓扑结构优化等方面寻求突破,以实现多污染物协同净化与长效稳定运行的双重目标。因此,需要更多的设计双功能催化剂,调控氧化-还原反应位点,匹配  $\text{NO}_x$  的还原区间。此外,通过氢辅助 HC-SCR 技术,利用  $\text{H}_2$  活化烃类生成强还原性中间体,将  $\text{NO}_x$  还原窗口拓宽,也是有前景的解决方案。

3) 柴油发动机尾气多相催化体系中,气态污染物(HC、CO、 $\text{NO}_x$ )与固态 PM 的耦合反应机制研究面临重大技术瓶颈。现有表征手段(如原位光谱技术、动态追踪技术等)受限于多相界面反应的时空异质性,难以在分子尺度实时解析气-固( $\text{NO}_x$  催化还原)与固-固(PM 氧化燃烧)反应的动态演变过程。尤其对 PM- $\text{NO}_x$  协同转化路径中活性氧物种迁移、表面酸性位点重构及中间态自由基的生成-湮灭机制缺乏定量描述,导致无法构建完整的反应动力学模型与电子传递网络。这种机理认知的缺失使得催化剂设计陷入“试错式”开发困境——活性位点的空间分布、氧化还原能力的协同匹配以及抗烧结/抗硫中毒性能的优化缺乏理论指导,难以建立“组成-结构-性能”的精准构效关系。突破该困局亟需发展高时空分辨的原位表征技术(如同步辐射 X 射线吸收谱、原位环境电镜),结合多尺度模拟(密度泛函理论计算、分子动力学)揭示多相界面反应的热力学-动力学耦合机制,通过解耦竞争性反应路径、调控活性位点微环境,最终实现四效协同催化剂的理性设计。因此,针对四效催化过程中气-固-固反应的特点,开发能够在原位、动态条件下对催化剂表面和反应过程进行表征的技术,或将不同的表征手段进行联用,实现优势互补。

4) 当前柴油发动机尾气四效催化剂的工程化研究仍存在显著短板。基础研究与工程实践之间存在明显的参数断层,实验室开发的催化剂材料(如多孔结构金属氧化物)在比表面积、孔径分布等特性优化时,往往忽视实际工况下的机械强度、热稳定性及抗硫中毒等关键工程参数。在催化层设计方面,现有研究多聚焦于活性位点密度提升,但对车载装置中气固传质效率、热应力分布等工程热物理问题的系统性研究不足。更

严峻的是,产学研链条存在机制性割裂,高校研发的钙钛矿型催化剂虽在模拟测试中展现出宽温窗特性,却因缺乏企业参与的生产工艺放大验证,面临规模化生产时孔道结构坍塌、贵金属负载不均匀等技术转化瓶颈。突破该困境需构建深度协同创新体系:通过校企共建联合实验室实现需求导向型研发(如针对 DPF 被动再生工况开发梯度孔道催化剂),建立涵盖材料合成-表征测试-台架验证的全链条合作平台;同时引入工程专家参与基础研究立项,将催化剂的机械振动耐受性、快速起燃特性等工程指标纳入材料设计标准,形成“实验室创新-中试优化-产线适配”的三级技术转化路径。

综上所述,目前四效催化技术研究的重点为四效催化剂的合成与评价。催化材料则集中于 3DOM 钙钛矿催化剂,活性组分为单一组分或双组分催化剂。后续的研究方向,认为可以制备一类同时具有大孔和介孔结构的 3DOM 材料,其中大孔采用 3DOM 制备的方式,通过聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate),PMMA)、聚苯乙烯(polystyrene,PS)微球或  $\text{SiO}_2$  微球刻蚀的方法进行制备。在合成的过程中,在反应物中添加十二烷基三甲基氯化铵等表面活性剂,起到拓孔的作用,生成介孔。对于大孔材料,可选用利于碳烟脱除的钙钛矿等催化材料。介孔中,通过浸渍扩散的方法,负载 Mn、Fe、V 等脱硝性能优异的活性位点。在催化过程中,由于碳烟颗粒无法进入到介孔,经过梯级孔的孔道效应,可以起到分隔固体碳烟和气体 HC、CO、 $\text{NO}_x$  的效果,实现反应物的分离,继而可以简化反应步骤,避免反应之间的相互干扰。HC、CO 和  $\text{NO}_x$  小分子进入介孔后,在脱硝位点发生 HC-SCR 反应,由于介孔尺寸的限域作用,活性位点具有更高的结构稳定性,从而增强脱硝性能,最终实现四效协同催化。

## 参考文献:

- [1] JAYABAL R. Ammonia as a potential green dual fuel in diesel engines: A review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 188: 1346-1354.
- [2] 汪涛,陈明功,赵彬彬,等.柴油车尾气颗粒物净化研究进展[J].山东化工,2024,53(3):71-73.  
WANG Tao, CHEN Minggong, ZHAO Binbin, et al. Research progress in particulate matter purification of diesel vehicle exhaust[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(3): 71-73.
- [3] 周大权,李吉爽,林树军,等.柴油机国六排放控制技术[J].汽车零部件,2020(6):106-109.  
ZHOU Daquan, LI Jishuang, LIN Shujun, et al. Emission control technology for diesel engine based on national VI standard [J]. Automobile Parts, 2020(6): 106-109.
- [4] LI T, YANG H L, XU L T, et al. Comprehensive treatment strategy for diesel truck exhaust[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30: 54324-54332.
- [5] 贺泓,翁端,资新运.柴油车尾气排放污染控制技术综述[J].环境科学,2007,28(6):1169-1177.  
HE Hong, WENG Duan, ZI Xinyun. Diesel emission control technologies: A review[J]. Environmental Science, 2007, 28 (6): 1169-1177.
- [6] 韦家宝,郭朋彦,申杰,等.柴油机 DPF 再生技术的发展及研究现状[J].内燃机与配件,2024(16):143-146.  
WEI Jiabao, GUO Pengyan, SHEN Jie, et al. Development and research status of DPF regeneration technology for diesel engines[J]. Internal Combustion Engine and Parts, 2024(16): 143-146.
- [7] 刘飞锋,陈康.关于柴油车后处理净化技术的研究[J].内燃机与配件,2021(23):56-57.  
LIU Feifeng, CHEN Kang. Research on diesel vehicle aftertreatment and purification technology[J]. Internal Combustion Engine and Parts, 2021(23): 56-57.
- [8] 喻乐蒙.柴油机(车)尾气 SCR 脱硝催化剂的制备及性能研究[D].南京:南京理工大学,2017.  
YU Lemeng. Study on preparation and performance of SCR denitration catalysts for diesel vehicle exhaust[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [9] LUO J, KISINGER D, ABEDI A, et al. Sulfur release from a model  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  diesel oxidation catalyst: Temperature-programmed and step-response techniques characterization[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 383(1): 182-191.
- [10] HUANG J F, GAO J B, LIU J L, et al. A review of the application of soot catalysts: Focus on the soot oxidation-induced fragmentation process[J]. Energy and Fuels, 2024, 38 (21): 20057-20083.
- [11] 李奕闻,范宪涛,杨培兴,等.柴油机 DPF 再生技术的研究进展[J].内燃机与动力装置,2023,40(6):21-28.

- LI Yiwen, FAN Xiantao, YANG Peixing, et al. Research progress in PDF regeneration technology for diesel engines[J]. Internal Combustion Engine and Powerplant, 2023, 40(6): 21-28.
- [12] 路延, 陈明功, 赵彬彬. 柴油车尾气中  $\text{NO}_x$  净化研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(3): 131-133.
- LU Yan, CHEN Minggong, ZHAO Binbin. Research progress on  $\text{NO}_x$  purification in diesel vehicle exhaust[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(3): 131-133.
- [13] YIN Y, LI X, LI K Z, et al. Formic acid-mediated regeneration strategy for as-poisoned  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts with lossless catalytic activity and simultaneous as recycling[J]. Environmental Science and Technology, 2022, 56: 12625-12634.
- [14] GENG Y, LIAN Z H, ZHANG Y, et al. Heteropoly acid-grafted iron oxide catalysts for efficient selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. Catalysis Science and Technology, 2024, 14: 3064-3075.
- [15] JIA L F, ZHANG L, LIU B, et al. Interface induced by hydrothermal aging boosts the low-temperature activity of Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ [J]. Environmental Science and Technology, 2024, 58: 15038-15051.
- [16] CAI J H, HAO S J, ZHANG Y, et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as an efficient passive  $\text{NO}_x$  adsorber for emission control during cold-start of diesel engines[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 66(2): 1-7.
- [17] 李佳幸, 高传, 隆云鹏, 等. 柴油车尾气后处理关键材料研究进展[J]. 科学通报, 2024, 70(14): 2033-2043.  
LI Jiaxing, GAO Chuan, LONG Yunpeng, et al. Research status and prospects on key materials for diesel vehicle exhaust aftertreatment system[J]. Chinese Science Bulletin, 2024, 70(14): 2033-2043.
- [18] 于青, 邢英, 王洪培, 等. 晶化条件对 SAPO-34 分子筛合成及性能的影响[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2016, 35(2): 94-100.  
YU Qing, XING Ying, WANG Hongpei, et al. Effects of crystallization conditions on synthesis and properties of SAPO-34 [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2016, 35(2): 94-100.
- [19] 周强, 殷成阳, 刘百军, 等. 氢气辅助 HC-SCR 脱硝性能和作用机制的研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(11): 6140-6154.  
ZHOU Qiang, YIN Chengyang, LIU Baijun, et al. Research progress on the performance and mechanism of  $\text{H}_2$ -assisted HC-SCR denitration[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(11): 6140-6154.
- [20] ZHAO D Y, SONG H T, LIU J, et al. Advances in designing efficient La-based perovskites for the  $\text{NO}_x$  storage and reduction process[J/OL]. Catalysts, 2022, 12(6). DOI: 10.3390/catal12060593.
- [21] 刘若冰, 夏文正, 杨冬霞, 等.  $\text{NO}_x$  储存还原(NSR)催化剂研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(3): 425-440.  
LIU Ruobing, XIA Wenzheng, YANG Dongxia, et al. Review on  $\text{NO}_x$  storage reduction catalyst[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2023, 47(3): 425-440.
- [22] ZHENG L, CASAPU M, GRUNWALDT J D. Understanding the multiple interactions in vanadium-based SCR catalysts during simultaneous  $\text{NO}_x$  and soot abatement[J]. Catalysis Science and Technology, 2022, 12: 3969-3981.
- [23] HERRMUTH H, CARTUS T, DUCELLARI R, et al. Combined  $\text{NO}_x$  and PM exhaust gas aftertreatment approaches for HSDI diesel engines[J]. SAE Transactions, 2004, 113: 703-718.
- [24] LI S Q, FAN Z A, LI Y L, et al. Efficient catalysis for acidic methanol oxidation: Exploration of a low-platinum quaternary alloy catalyst via a two-step method[J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156355.
- [25] 张桂臻, 韩丽艳, 赵震, 等. 柴油车尾气四效催化净化技术研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(1): 35-38.  
ZHANG Guizhen, HAN Liyan, ZHAO Zhen, et al. Progress in four-way catalytic technology for treatment of exhaust gases from diesel automobiles[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(1): 35-38.
- [26] ZOU Y, ZHAO Y Q, LIU X L, et al. Catalytic oxidation of CO coupled with selective catalytic reduction (SCR) denitrification: An alternative supplemental heating strategy and catalyst design[J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2025, 519. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.145972.
- [27] 徐尧, 邹谷初, 王舒捷, 等. 溶液燃烧法制备  $\text{LiCoO}_2$  及其同时催化去除碳烟和  $\text{NO}_x$  性能研究[J]. 分子催化, 2015, 29(1): 52-59.  
XU Yao, ZOU Guchu, WANG Shujie, et al. Solution combustion synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  for simultaneously catalytic removal of soot and  $\text{NO}_x$ [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2015, 29(1): 52-59.
- [28] CHEN Y, LIU J, ZHAO Z, et al. The simultaneous purification of PM and  $\text{NO}_x$  in diesel engine exhausts over a single 3DOM  $\text{Ce}_{0.9-x}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_x\text{O}_2$  catalyst[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4: 1168-1177.

- [29] RUMMINGER M D, ZHOU X, BALAKRISHNAN K, et al. Regeneration behavior and transient thermal response of diesel particulate filters[J/OL]. SAE Technical Paper, 2001, 1. DOI: 10.4271/2001-01-1342.
- [30] LUI J, XU J, ZHAO Z, et al. A novel four-way combining catalysts for simultaneous removal of exhaust pollutants from diesel engine[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(7): 1104-1109.
- [31] NIU X, ZHOU L, HU X J. Mesoporous  $\text{Ce}_x \text{Co}_{1-x} \text{Cr}_2 \text{O}_4$  spinels: Synthesis, characterization and catalytic application in simultaneous removal of soot particulate and  $\text{NO}_x$ [J]. RSC Advances, 2015, 5: 52595-52601.
- [32] JOHNSON T V. Vehicular emissions in review[J]. SAE International Journal of Engines, 2016, 9(2): 1258-1275.
- [33] 德巴·M, 刘Y·K, 德特林格J·C. 四元柴油尾气催化剂和应用方法: CN1260735[P]. 2000-07-19.
- [34] 米塔尔R. 具有四效和尿素SCR催化剂的排气处理系统及使用方法: CN101845978A[P]. 2010-09-29.
- [35] 张昭良, 卞宗刚, 于鹏飞, 等. 柴油车尾气碳烟燃烧和  $\text{NO}_x$  存储-还原的双功能催化剂及制备方法: CN1775350[P]. 2006-05-24.
- [36] 贺泓, 王进, 解淑霞. 含硫富氧尾气中氮氧化物净化催化剂: CN1631531[P]. 2005-06-29.
- [37] CHEN P, FANG J, ZUO Z N, et al. A review of perovskite catalysts for the simultaneous elimination of soot and  $\text{NO}_x$  emissions from diesel engine[J/OL]. Sustainability, 2024, 16(23). DOI: 10.3390/su162310793.
- [38] SHANGGUAN W F, TERAOKA Y, KAGAWA S. Kinetics of soot- $\text{O}_2$ , soot- $\text{NO}$  and soot- $\text{O}_2$ - $\text{NO}$  reactions over spinel-type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 12(2-3): 237-247.
- [39] 周国俊, 夏倩, 黄华, 等.  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$  钙钛矿催化剂的制备及烟碳颗粒催化燃烧性能[J]. 工业催化, 2014, 22(12): 944-948.
- ZHOU Guojun, XIA Qian, HUANG Hua et al. Preparation of  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$  perovskite catalysts and their performances for catalytic oxidation of cigarette soot[J]. Industrial Catalysis, 2014, 22(12): 944-948.
- [40] 田军吉, 刘少光, 刘少明, 等. 钙钛矿型四效催化剂净化柴油烟气的研究现状[J]. 环境工程, 2015, 33(9): 84-87.
- TIAN Junji, LIU Shaoguang, LIU Shaoming, et al. Research status of perovskite type four-way catalyst for purifying diesel smoke[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(9): 84-87.
- [41] 李晨, 舒新前, 王苏健, 等.  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$  钙钛矿型催化剂四效催化性能的研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(3): 119-122.
- LI Chen, SHU Xinqian, WANG Sujian, et al. Research on four-way diesel exhaust catalyst of  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$ [J]. Environmental Science and Technology, 2017, 40(3): 119-122.
- [42] WANG X B, HE M, WANG P, et al. Alkali metal enhanced cerium manganese-based three-dimensional ordered macroporous catalyst for NO oxidation and soot combustion[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(37): 24947-24954.
- [43] 高戈武, 舒新前, 杨丽, 等.  $\text{LaMnO}_3$ 掺杂Sr/Ce催化剂的制备及研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(12): 1-5.
- GAO Gewu, SHU Xinqian, YANG Li, et al. Catalyst  $\text{LaMnO}_3$  doped with Sr/Ce: Preparation and characterization[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 40(12): 1-5.
- [44] 李天鸣, 段智琛, 丁成贺, 等.  $\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{CeO}_2$  催化净化柴油车尾气[J]. 石油化工, 2015, 44(4): 500-505.
- LI Tianming, DUAN Zhichen, DING Chenghe, et al. Purification of diesel vehicle exhaust gases over  $\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{CeO}_2$  catalysts[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(4): 500-505.
- [45] 朱淑维, 杨丽, 景有志, 等. 碱金属K的掺杂对钙钛矿型催化剂  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  四效催化性能的影响[J]. 环境工程, 2018, 36(10): 108-112.
- ZHU Shuwei, YANG Li, JING Youzhi, et al. Effects of alkali metal K doping on four-way catalytic performance of perovskite-type catalyst  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(10): 108-112.
- [46] 田军吉, 刘少光. 四效催化剂  $\text{La-K-Co-Mn}$  同时去除  $\text{CO}$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y$ 、PM 和  $\text{NO}_x$  的研究[J]. 工业催化, 2015, 23(8): 654-658.
- TIAN Junji, LIU Shaoguang. Study of La-K-Co-Mn four-way catalyst for simultaneous removal of CO,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , PM and  $\text{NO}_x$ [J]. Industrial Catalysis, 2015, 23(8): 654-658.
- [47] WANG Y H, GUO X R, DU D F, et al. Study of Ce, Ca, Fe, and Mn-doped  $\text{LaCoO}_3$  perovskite oxide for the four-way purification of PM,  $\text{NO}_x$ , CO, and HC from diesel engine exhaust[J/OL]. Materials, 2022, 15. DOI: 10.3390/ma15124149.
- [48] LIU X, LV X Y, WANG Y Q, et al. Effect of calcination process on performance of 3DOM  $\text{CeMnO}_3$  catalysts[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(9): 1073-1081.
- [49] CHEN K X, XU L S, LI Y F, et al. Cerium doping effect in 3DOM perovskite-type  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CoNiO}_6$  catalysts for boosting

- soot oxidation[J/OL]. Catalysts, 2024, 14(1). DOI:10.3390/catal14010018.
- [50] 王瑞丹,杨林蛟,祖兴. CeMO<sub>8</sub>/3DOM ZrTiO<sub>4</sub> ( $M=Mn, Fe, Co$ ) 催化剂的制备及其对炭烟颗粒的催化消除性能[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2024, 42(4):300-303.  
WANG Ruidan, YANG Linjiao, ZU Xing. Preparation of CeMO<sub>8</sub>/3DOM ZrTiO<sub>4</sub> ( $M=Mn, Fe, Co$ ) catalysts and their catalytic elimination performance for soot particles[J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science Edition), 2024, 42(4):300-303.
- [51] 段智琛. 柴油车尾气中颗粒物和氮氧化物在大孔复合氧化物上的消除研究[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2019.  
DUAN Zhichen. The simultaneous purification of PM and NO<sub>x</sub> from diesel engines over 3DOM oxide catalysts[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [52] 符璇,张天娇,马秀彪,等. 三维有序大孔铈锰复合氧化物催化氧化 VOCs[J]. 油气田环境保护, 2022, 32(6):41-46.  
FU Xuan, ZHANG Tianjiao, MA Xiubiao, et al. Three-dimensional ordered macropores cerium-manganese composite oxides catalyze the oxidation of VOCs[J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 2022, 32(6):41-46.
- [53] PEI W B, LIU Y X, DENG J G, et al. Partially embedding Pt nanoparticles in the skeleton of 3DOM Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An effective strategy for enhancing catalytic stability in toluene combustion[J/OL]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.117814.
- [54] JIANG Y, JI Z, SUN X, et al. 3DOM Cu-Ce binary composite oxides for selective catalytic reduction of NO with CO[J/OL]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12. DOI:10.1016/j.jece.2024.113684.
- [55] 王哲,张维维,江婷婷,等. 镁合金原位生长水滑石研究进展[J]. 涂料工业, 2024, 54(1):74-80.  
WANG Zhe, ZHANG Weiwei, JIANG Tingting, et al. Research progress of in-situ growth of layered double hydroxides on magnesiumalloys[J]. Paint and Coatings Industry, 2024, 54(1):74-80.
- [56] 汪文静,刘红缨,车琳,等. Ni/镁铝水滑石催化剂解聚木质素[J]. 化学工程, 2022, 50(12):6-10.  
WANG Wenjing, LIU Hongying, CHE Lin, et al. Depolymerization of lignin over Ni /Mg-Al hydrotalcite catalyst[J]. Chemical Engineering (China), 2022, 50(12):6-10.
- [57] LI Q, MENG M, TSUBAKI N, et al. Performance of K-promotedhydrotalcite-derived CoMgAlO catalysts used for soot combustion, NO<sub>x</sub> storage and simultaneous soot-NO<sub>x</sub> removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1):406-415.
- [58] 张业新,苏庆远,王仲鹏,等. 钾对镁铝水滑石复合氧化物的表面改性[J]. 物理化学学报, 2010, 26(4):921-926.  
ZHANG Yexin, SU Qingyun, WANG Zhongpeng, et al. Surface modification of Mg-Al hydrotalcite mixed oxides with potassium[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(4):921-926.
- [59] 张业新,王晓,王力,等. Pd-K/MgAlO 催化剂上的 NO<sub>x</sub> 存储、脱附和还原过程[J]. 环境化学, 2013, 32(7):1300-1307.  
ZHANG Yexin, WANG Xiao, WANG Li, et al. NO<sub>x</sub> storage desorption and reduction over Pd-K/MgAlO catalyst[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(7):1300-1307.
- [60] 张君伍,杨丽,张玉秀,等. 掺钾对镁铝复合氧化物四效催化性能的影响[J]. 中国科学院大学学报, 2018, 35(3):308-313.  
ZHANG Junwu, YANG Li, ZHANG Yuxiu, et al. Four-way catalytic performance of MgAlO doped by K[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(3):308-313.
- [61] GUO L Y, GUO J W. Study on the catalytic activity modification of Pr and Nd doped Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> catalysts for simultaneous removal of PM and NO<sub>x</sub>[J]. Science of Advanced Materials, 2024, 16:821-828.

(责任编辑:吕海亮)