

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究 许稳,金鑫,罗少辉,冯兆忠,张霖,潘月鹏,刘学军(1279)

兰州春夏季 PM₁₀ 碳组分昼夜变化特征与来源分析 马丽,余晔,王博,赵素平,李刚(1289)

海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征 王璐,刘子锐,温天雪,苗红妍,王跃思(1298)

2015年北京城区大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 及前体气体的污染特征 丁萌萌,周健楠,刘保献,王焱,张博韬,石爱军,杨懂艳,常森(1307)

北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险 齐丽,任玥,刘爱民,黄业茹,赵震,王江,李泓(1317)

北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征 胡亚东,马安周,吕鹏翼,张扬,庄国强(1327)

基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析 李笑语,吴琳,邹超,张意,毛洪钧,荆博宇(1340)

过渡金属掺杂对镉锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响 李曦峰,孙宇琦,王仲鹏,牟宗刚,崔兆杰(1348)

南水北调中线北京段水质状况分析 徐华山,赵磊,孙昊苏,任玉芬,丁涛,常帅,王海东,李森,果钊(1357)

三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征 杨兵,何丙辉,王德宝(1366)

基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应 李琳琳,张依章,唐常源,郑磊,孟伟,卢少勇,敦宇(1376)

抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征 王琳杰,余辉,牛勇,牛远,张有林,刘倩,吉正元(1384)

千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 俞焰,刘德富,杨正健,张佳磊,徐雅倩,刘晋高,严广寒(1393)

高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征 王靖淇,王书平,张远,林佳宁,高欣,臧小苗,赵茜(1403)

三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响 戴文芳,郭永豪,郁维娜,熊金波(1414)

沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 金赞芳,龚嘉临,施伊丽,金漫彤,李非里(1423)

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征 丁洋,黄焕芳,李绘,罗杰,郑煌,孙焰,杨丹,张原,祁士华(1431)

太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 边博,周燕,张琴(1442)

锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果 朱广伟,李静,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军,张运林,秦伯强(1451)

超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除 杨海燕,王灿,鄢忠森,李冬平,赵焱,瞿芳术,梁恒,徐叶琴,李圭白(1460)

UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学 李青松,李学艳,姚宁波,骆靖宇,李国新,陈国元,高乃云(1467)

真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素 韩慧丽,王宏杰,董文艺(1477)

g-C₃N₄ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 李莉莉,陈翠柏,兰华春,刘菲,安晓强(1483)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究 范艺,王哲,赵连勤,吴德意(1490)

3种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较 郑吉,周振超,陈芳,陈涛,魏媛媛,韩玥,陈红(1497)

典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除 张秋亚,马晓妍,王晓昌,游猛(1506)

SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响 吕文洲,张树林,乔宇祥,刘英(1513)

分散染料 neocron black(NB) 的生物降解特性 杨波,丁凤友,徐辉,李方,田晴,马春燕(1520)

多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能 南亚萍,周厚田,苏雪莹,袁林江(1529)

生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 付昆明,周厚田,苏雪莹,王会芳(1536)

厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 曹雁,王桐屿,秦玉洁,韩彬,任君怡(1544)

内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响 何正坤,宋博宇,朱南文,董军(1551)

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH₄ 厌氧去除特性 王立立,何婷,龙焰,刘常宝(1558)

应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 孙境蔚,于瑞莲,胡恭任,苏光明,王晓明(1566)

畜禽粪有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 何梦媛,董同喜,茹淑华,苏德纯(1576)

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 葛蔚,程琪琪,柴超,曾路生,吴娟,陈清华,朱祥伟,马东(1587)

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素 王建伟,张彩香,潘真真,廖小平,刘媛,吕幽,汤蜜(1597)

基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 蔡观,胡亚军,王婷婷,袁红朝,王久荣,李巧云,葛体达,吴金水(1606)

秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响 陈珊,丁成庆,祝贞科,王娟,彭佩钦,葛体达,吴金水(1613)

生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响 张阳阳,胡学玉,邹娟,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬(1622)

淹水水稻土消耗 N₂O 能力及机制 王玲,邢肖毅,秦红灵,刘毅,魏文学(1633)

不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放 李惠娟,彭党聪,刘文博,姚倩,卓杨(1640)

施用不同污泥堆肥对土壤温室气体排放的影响 杨雨滢,易建婷,张成,陈宏,木志坚(1647)

不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 迟苏琳,徐卫红,熊仕娟,王卫中,秦余丽,赵婉伊,张春来,李彦华,李桃,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(1654)

不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 彭琴,李哲,梁东丽,王梦柯,郭璐(1667)

褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 刘仕翔,黄益宗,罗泽娇,黄永春,蒋航(1675)

不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 金彩霞,司晓薇,王万峰,王春峰,王子英,张琴文,王婉(1683)

三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响 孙松,李楚娴,张成,王永敏,王定勇(1689)

重庆市居民头发重金属富集特征及其相关性分析 何明靖,李琦,王登祥,赵佳渊,杨婷(1697)

16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性 杨浩,张国珍,杨晓妮,武福平,赵炜,张洪伟,张翔(1704)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能 黄力华,李秀芬,任月萍,王新华(1717)

美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定 容跃(1726)

《环境科学》征稿简则(1505) 《环境科学》征订启事(1682) 信息(1339, 1459, 1612)

过渡金属掺杂对镧锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响

李曦峰^{1,2}, 孙宇琦², 王仲鹏^{2*}, 牟宗刚², 崔兆杰^{1*}

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 催化燃烧是去除机动车排放碳烟颗粒物的有效方法之一。利用 CTAB 辅助法制备了不同过渡金属掺杂的镧锡烧绿石型 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.8}\text{TM}_{0.2}\text{O}_7$ (TM 为 Sn、Mn、Fe、Co 和 Cu) 复合氧化物催化剂。采用 XRD、氮气吸脱附、SEM、FT-IR、 H_2 -TPR 和荧光光谱 (PL) 等手段表征了催化剂的理化性质, 采用程序升温氧化 (TPO) 技术评价了其催化碳烟燃烧的活性。研究发现, 催化剂经 900°C 焙烧后呈球形形貌, 具有相对较大的比表面积 ($\sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。低价过渡金属离子的掺杂使氧空位的整体浓度增加, 有利于催化剂活化吸附氧分子, 改变材料的氧移动和氧化还原性能。富氧气氛下, 少量过渡金属掺杂提高了烧绿石催化碳烟燃烧的活性和选择性, 这与氧空位浓度的增加以及氧化还原能力的提高有关, 其中 Co-LSO 具有较好的催化性能, 起燃温度 (T_{10}) 为 379°C , CO_2 选择性接近 100%; NO_x 气氛存在可以进一步提升催化剂氧化去除碳烟的活性。利用等温反应和碳烟厌氧滴定实验进行了活性浓度的定量和反应动力学分析, 并计算出富氧气氛下催化反应的转化频率 (TOF), 其中 Co-LSO 样品的 TOF 值最大为 $3.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 基于 TOF 的活性顺序与 TPO 法得到的起燃性能的结果基本一致。

关键词: 烧绿石; 过渡金属; 氧空位; 碳烟; 催化氧化

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1348-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201609228

Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals

LI Xi-feng^{1,2}, SUN Yu-qi², WANG Zhong-peng^{2*}, MU Zong-gang², CUI Zhao-jie^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Ji'nan, Ji'nan 250022, China)

Abstract: Catalytic combustion is an efficient way to remove soot particulates from automobile exhausts. A series of rare earth pyrochlore oxides $\text{La}_2\text{Sn}_{1.8}\text{TM}_{0.2}\text{O}_7$ (TM = Sn, Mn, Fe, Co, Cu) were prepared with CTAB-assisted sol-gel method. The products were characterized by XRD, N_2 Adsorption-Desorption, SEM, FT-IR, H_2 -TPR and PL techniques. Their catalytic activity for soot oxidation was investigated by TPO under tight conditions in both O_2 and $\text{NO} + \text{O}_2$ atmospheres. After calcination at 900°C , the as-synthesized oxides with pure pyrochlore phase displayed nanospheres with diameter of 30-60 nm and relatively large surface areas. The partial substitution of Sn with transition metals largely influenced the reduction behavior of pyrochlores especially on the low temperature range in H_2 -TPR profiles, which was due to the interactions between Sn and transition metals. The improved oxygen mobility might be derived from the structure defects induced by transition metals doping, which could be helpful in oxidation reactions. In comparison with uncatalyzed reactions, the $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ catalyst exhibited modest catalytic activity for soot combustion, while transition metals incorporation further enhanced the activity and selectivity. The improved activity of transition metals doped samples was likely to be associated with the improved reducibility and increased surface oxygen vacancies on the pyrochlore oxides. The presence of NO in the gas phase significantly enhanced the soot oxidation activity, which was due to the promotion effect of NO_2 . Especially, the densities of active oxygen sites and turnover frequency (TOF) values of the catalysts, quantified by isothermal anaerobic titration with soot as a probe molecule, were used to explain the different soot combustion behaviors. Among the pyrochlore oxides, the Co-doped pyrochlore sample displayed the highest ignition activity and the largest intrinsic activity with TOF of $3.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Key words: pyrochlore; transition metal; oxygen vacancy; soot particulates; catalytic oxidation

柴油车排放的主要污染物碳烟颗粒物 (PM) 和氮氧化物 (NO_x) 都是致霾的重要前体污染物, 严重危害自然环境和人类健康。最新发布的《2015 年中国机动车污染防治年报》显示, 机动车尾气污染是造成灰霾、光化学烟雾污染的重要原因, 而柴油车在整个机动车中的污染排放最大, 柴油车尾气清洁化迫在眉睫。目前普遍认为, 在柴油车排气系统中安装颗粒过滤器 (DPF) 捕集碳烟颗粒, 同时利用高活性的催化剂使碳烟在排气温度条件下被氧化为

CO_2 , 是控制、减少碳烟颗粒污染的最有效和最经济的方法之一, 而高活性的碳烟燃烧催化剂是该技术的核心^[1-3]。催化剂的活性不仅与催化材料本身的

收稿日期: 2016-09-28; 修订日期: 2016-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21277059); 山东省重点研发计划项目 (2014GSF117039, 2015GSF117025); 山东省自然科学基金项目 (ZR2014DM011)

作者简介: 李曦峰 (1970~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境功能材料, E-mail: chm_lxf@ujn.edu.cn

* 通信作者, E-mail: chm_wangzp@ujn.edu.cn; cuijz@sdu.edu.cn

氧化还原性能这一内因有关,还与碳烟颗粒物的接触方式这一外因有关。目前研究报道的催化碳烟燃烧再生的催化剂大体可分为:贵金属催化剂^[4]、碱金属/碱土金属催化剂、过渡金属或其氧化物催化剂^[5,6]和钙钛矿和尖晶石型等复合型催化剂^[7-9]以及熔盐类催化剂。

烧绿石型($A_2B_2O_7$)复合氧化物是一类结构开放的新型无机功能材料,在催化反应中体现出良好的化学和热稳定性、可调变的氧化还原能力和低的烧结速度等优点^[10-13]。烧绿石结构中通过选择 A 位和 B 位阳离子,烧绿石呈现广泛的物理化学性质,其结构和性能的修饰如同钙钛矿型氧化物,在电导材料、催化剂、高温颜料和磁性材料等诸多领域得到广泛的研究。烧绿石结构是一种开放式结构^[14,15],可以通过其他低价离子取代结构中的 A 原子 B 原子,如稀土或碱土金属可发生 A 位取代,而带变价的过渡金属可取代 B 位,进而产生处于不同化学环境的两种氧空位。文献^[16-18]将烧绿石基催化剂应用于碳烟催化燃烧,取得了良好的效果,稀土烧绿石型复合氧化物有望继钙钛矿型催化剂后成为新型高效的柴油车 DPF 再生催化剂。由烧绿石氧化物的结构特性可知 $A_2B_2O_7$ 中存在一定量的氧空位,而高价元素部分取代 A 位或 B 位元素使结构中进一步产生了氧空位,从而使氧空位的整体浓度增加,有利于催化剂活化吸附氧分子,改变材料的氧移动性和氧化还原性能,这将促进催化氧化反应的进行。笔者前期^[17]采用共沉淀法制备了不同稀土元素在烧绿石 A 取代的 $Ln_2Sn_2O_7$ (Ln 为 La、Nd 和 Sm)碳烟燃烧催化剂,研究了稀土元素取代对催化剂氧空位的影响,建立了氧空位浓度调变与催化碳烟燃烧活性之间的关联关系。通过调控 $Ln_2Sn_2O_7$ 烧绿石 A 位阳离子组成,可提高催化剂氧空位浓度,改善活性物种的量和移动性,进而使催化剂的活性呈现规律性的调变。

一般认为,催化剂比表面积越大,会使得暴露出的活性位点越多,有利于多相催化反应的进行。溶胶-凝胶法^[13]所需反应温度低,合成的样品产量高且比表面积较大,分散性好,是广泛使用的制备方法。以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为辅助的溶胶凝胶法,可以降低颗粒的附聚,增大比表面积,改善孔的分布^[19,20]。本文采用 CTAB 辅助溶胶-凝胶法制备系列过渡金属元素掺杂的镧锡烧绿石复合氧化物催化剂,考察了 B 位元素被少量过渡金属取代对催化剂氧空位浓度、晶粒大小、孔

结构性质、氧化还原性能的影响,并建立其与催化碳烟燃烧活性之间的构效关系,同时采用等温反应结合和厌氧滴定技术对碳烟催化氧化的反应动力学和内在活性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

采用 CTAB 辅助溶胶-凝胶方法制备系列 $La_2Sn_{1.8}TM_{0.2}O_7$ (TM 为 Sn、Mn、Fe、Co 和 Cu)烧绿石复合氧化物。将化学计量的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 和过渡金属硝酸盐(金属阳离子 0.01 mol)溶解在 30 mL 去离子水中,加热至 80℃,将适量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液加入到上述溶液中不断搅拌,形成白色沉淀混合液;再用相同的方法使 0.01 mol 的 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 形成沉淀溶液。将上述两种沉淀溶液混合,不断搅拌,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液将混合溶液的 pH 调至 10。然后按照金属阳离子与 CTAB 摩尔比 1:1 的比例向上述混合溶液中加入十六烷基三甲基溴化铵的水溶液,调节保持 pH 在 12 左右。接着将混合溶液在 80℃ 下连续搅拌 5 h, 80℃ 恒温静置 24 h。沉淀混合溶液洗涤过滤,用酒精和去离子水洗涤 6 次。所获得的滤饼 110℃ 干燥过夜, 900℃ 煅烧 6 h, 最终得到系列镧锡烧绿石复合氧化物,所得样品按照原料投入量可标记为 $La_2Sn_{1.8}TM_{0.2}O_7$, 各催化剂样品按照组成分别简写为 LSO、Mn-LSO、Fe-LSO、Co-LSO 和 Cu-LSO。

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在 BRUKER-AXS GMBH D8 Focus 型衍射仪上进行,以 Cu K α 为辐射源 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° ,扫描速率为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。比表面及孔径分布表征采用静态氮气吸附法,在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型全自动比表面积及孔隙度分析仪上进行。SEM 测试利用 QUANTA FEG250 型扫描电子显微镜观察催化剂的微观形貌。FT-IR 光谱分析采用德国 BRUKER 公司的 TENSOR27 型红外光谱仪测定,使用 KBr 压片技术制样,分辨率为 4 cm^{-1} 。氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验,称取 50 mg 样品,在 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯氮气中 500℃ 预处理 1 h,然后降至室温;将气体切换为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 5% 的 H_2/N_2 混合气,以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 900℃,用热导探测器 (TCD) 在线检测氢气的消耗。荧光光谱 (PL) 采用

英国爱丁堡仪器公司的 FLS 980 组合式稳态/瞬态荧光光谱仪,分析条件为:激发波长为 310 nm,发射光谱的扫描范围是 325 ~ 600 nm.

1.3 催化剂的活性评价

采用程序升温氧化 (temperature-programmed oxidation, TPO) 技术来评价催化剂催化碳烟燃烧的活性^[21]. 选用德国 Degussa 公司的 Printex-U 炭黑代替真实柴油车排放碳烟颗粒物. 催化剂与碳烟混合采用紧密接触的方式,按照质量比 9:1 分别称取催化剂和碳烟混合后置于玛瑙研钵中研磨 10 min. 称取 50 mg 催化剂与碳烟的混合物,在 He 气流 (50 mL·min⁻¹) 中 200℃ 预处理 1 h,除去碳烟表面的吸附物种. 降至室温后,通入 100 mL·min⁻¹ 的氧气混合气 (5% O₂, He 平衡气) 或富氧含 NO_x 混合气 (0.1% NO + 5% O₂, He 平衡气),以 4℃·min⁻¹ 的速率升温至 800℃. 用氮氧化物气体分析仪 (美国热电公司 42i-HL 型) 分析产物 NO_x,用配备了 Poropak Q 色谱柱和甲烷化炉的 SP-6890 型气相色谱 (山东鲁南瑞虹) 检测产物 CO 和 CO₂. 为比较催化剂的活性,将碳烟转化率在 10% 时的温度表示为 T₁₀,转化率在 50% 时的温度表示为 T₅₀,转化率通过对产物浓度曲线积分求算. CO₂ 的选择性 (S_{CO₂}) 定义为反应生成的 CO₂ 的体积与生成的 CO 和 CO₂ 总体积之比.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 CTAB 辅助法制备的不同过渡金属掺杂型镧锡烧绿石复合氧化物的 XRD 谱图如图 1 所示,经过 900℃ 焙烧后各样品晶相单一,峰型尖锐,表明材料具有较高的结晶度. 样品的各衍射峰与标准谱库中烧绿石氧化物 La₂Sn₂O₇ (JCPDS 13-0082) 基本一致,分别在 29°、48° 和 57° 附近出现对应于 La₂Sn₂O₇ 的 (222)、(440) 和 (622) 晶面的衍射峰,这说明用 CTAB 辅助溶胶凝胶法成功合成出了具有立方烧绿石结构的复合氧化物. 由图 1 可以看出,过渡金属引入后,没有出现过渡金属氧化物的衍射峰,衍射峰向高角度有所移动,这说明少量过渡金属掺杂可以进入烧绿石的结构,部分取代 Sn 的位置. 根据 (222) 衍射峰的半峰宽,通过谢乐公式计算出样品的晶粒尺寸,见表 1,所合成镧锡烧绿石催化剂的晶粒大小介于 25 ~ 60 nm. 由烧绿石氧化物的结构特性可知 La₂Sn₂O₇ 中存在一定量的氧空位,而低价过渡金属的掺杂增加了 Sn 离子的配位不饱和度,使结

构中进一步产生了氧空位以保持电中性,从而使氧空位的整体浓度增加,这将有利于催化剂活化吸附氧分子,改变材料的氧移动和氧化还原性能.

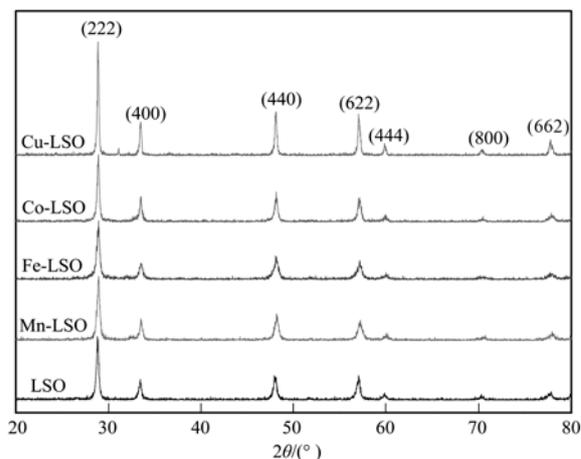


图 1 烧绿石型 La₂Sn_{1.8}TM_{0.2}O₇ 复合氧化物 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of La₂Sn_{1.8}TM_{0.2}O₇
(TM = Sn, Mn, Fe, Co, Cu) pyrochlore oxides

表 1 烧绿石催化剂的结构参数

催化剂	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	V _p /cm ³ ·g ⁻¹	D _p /nm	v _{Sn-O} /cm ⁻¹	X _s /nm
LSO	15.9	0.04	11	589	28
Mn-LSO	18.2	0.04	8	597	26
Fe-LSO	22.5	0.02	20	592	26
Co-LSO	18.1	0.04	9	595	33
Cu-LSO	11.3	0.02	8	583	57

1) S_{BET} 为样品的比表面积; V_p 为总孔体积; D_p 为平均孔径; X_s 为粒径尺寸

2.2 低温 N₂ 吸脱附分析

图 2 是用 CTAB 辅助法制备的 La₂Sn_{1.8}TM_{0.2}O₇ 烧绿石氧化物的 N₂ 吸脱附等温线,各样品等温曲线的形状相同,与 IUPAC 中 II 型吸附等温线相近,这种类型的等温线一般由非孔或大孔粉末颗粒产生. 由于毛细凝聚现象,在吸附-脱附曲线上会形成滞后环. 由图 2 可知所有样品吸附等温曲线在相对压力 (p/p₀) 为 0.8 ~ 1.0 范围内出现了 H3 型滞后环,这通常意味着该材料中具有狭缝状孔道,孔径分布延伸至大孔范畴. 在低相对压力区间,吸附等温线几乎平直的部分由不受限制的单层或多层吸附形成,意味着该样品具有大孔结构.

催化剂的 BET 比表面积、孔体积和平均孔径见表 1. LSO 样品的比表面积为 15.9 m²·g⁻¹,孔体积为 0.04 cm³·g⁻¹,平均孔径为 11 nm,其比表面积高于普通共沉淀法制备样品 (12.6 m²·g⁻¹). 掺杂过

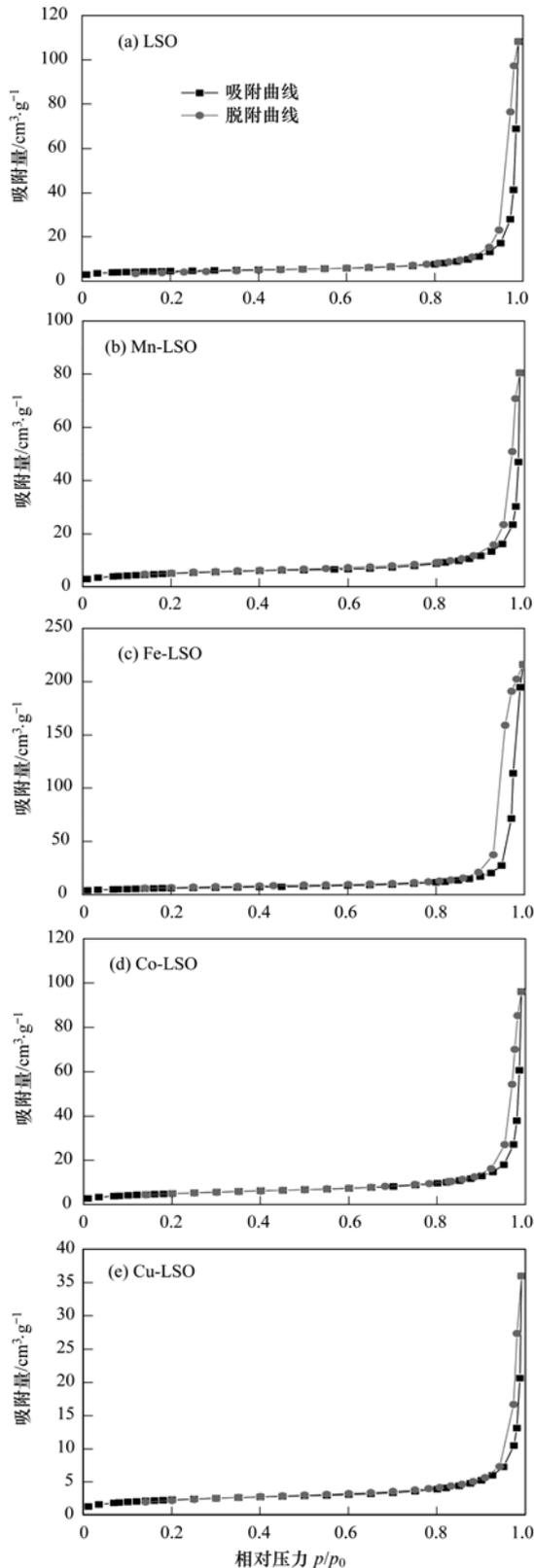


图2 烧绿石催化剂的 N_2 吸脱附等温线图

Fig. 2 N_2 Adsorption and desorption isotherms of the pyrochlore oxides

过渡金属后,除 Cu-LSO 具有较小的比表面积 ($11.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),其它样品的比表面积变大,其中 Fe-LSO

具有最大的比表面积 $22.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;此外,对比普通共沉淀法合成的样品^[18],CTAB 辅助法所得过渡金属掺杂的样品比表面积都增大到 2 倍左右.这说明 CTAB 辅助合成可以增加烧绿石复合氧化物的比表面积,过渡金属掺杂引起了催化剂孔结构性质的变化.

2.3 SEM 分析

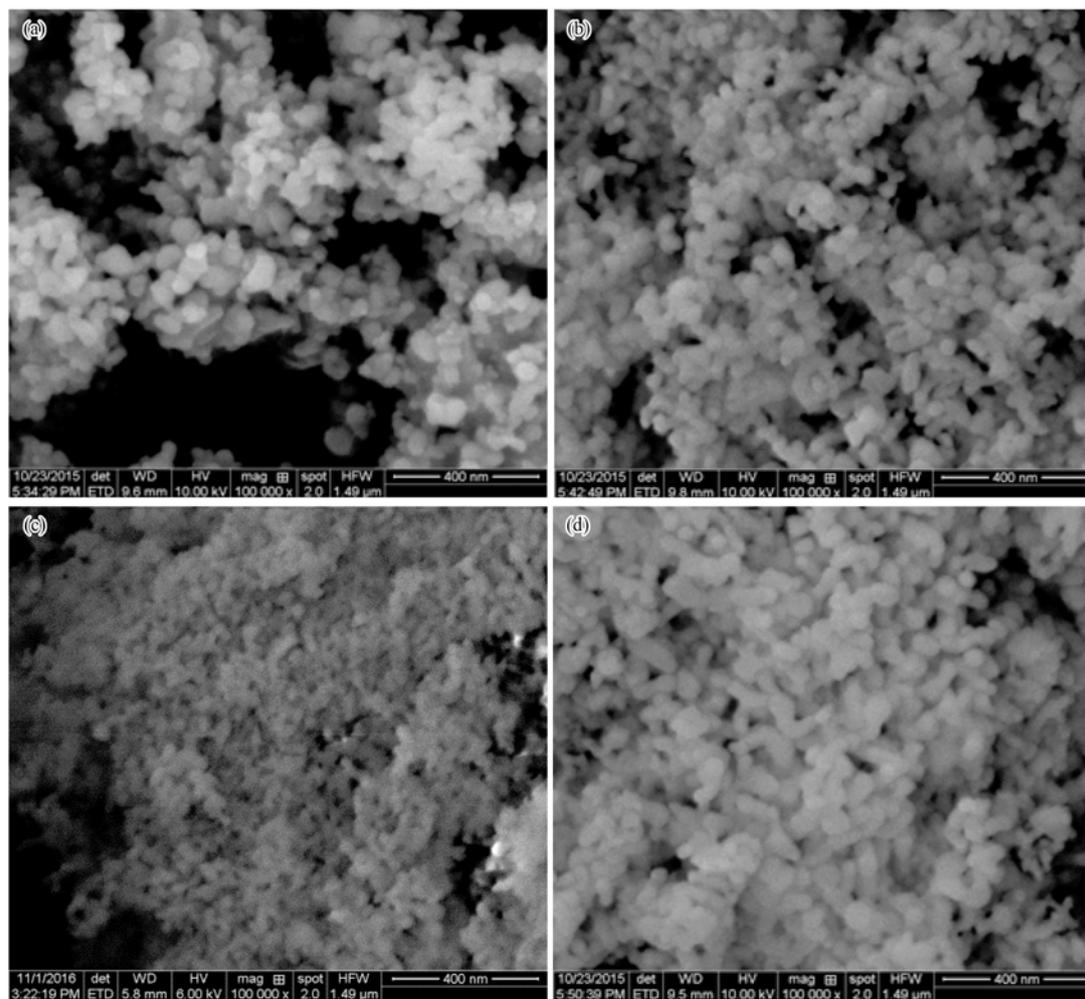
图 3 是催化剂 LSO、Mn-LSO、Fe-LSO 和 Co-LSO 放大 10 万倍的 SEM 照片,可以看出制备的烧绿石样品具有类球形结构,且颗粒团聚在一起,这可能与 900°C 高温煅烧有关.过渡金属掺杂前后,催化剂形貌和团聚变化不大,颗粒平均尺寸在 $50 \sim 200 \text{ nm}$,大于由 XRD 谱图计算的结果,这是由于 SEM 得出的是由多个晶粒聚集在一起的颗粒尺寸,而 XRD 计算出的只是单个晶粒的大小.

2.4 FT-IR 分析

烧绿石氧化物在 $750 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ 波数区间有 7 种红外振动模式^[11],主要是由金属氧键的伸缩振动和弯曲振动引起的,且 M—O 键的拉伸振动频率与 M—O 键的强度有关.图 4 是在 $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的催化剂的红外光谱图.其中在 600 cm^{-1} 左右的峰是由于在 SnO_6 八面体中 Sn—O 键的伸缩振动引起,而在 420 cm^{-1} 左右的峰可能是由于多面体 LaO_6O_2 中的 La—O 键的伸缩振动引起的. $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 烧绿石中 Sn—O 键能小于 La—O 键能,所以当外界提供足够的能量时,Sn—O 键会首先活化断裂,释放出晶格氧,同时形成氧空位.结合图 4 和表 1 可以看出,半径不同的过渡金属离子部分取代 Sn 的位置,使得 $\nu(\text{Sn—O})$ 发生了移动,这说明 Sn—O 键强度发生变化.因为 Sn—O 主要负责晶格氧的释放,Sn—O 键强度的变化会影响催化剂晶格氧的移动性和氧空位浓度,这可能有利于碳烟氧化过程中活性物种的迁移转化.

2.5 H_2 -TPR 分析

图 5 是 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.8}\text{TM}_{0.2}\text{O}_7$ 烧绿石复合氧化物的 H_2 -TPR 谱图,TPR 谱线上的还原峰温度的高低表明了样品的可还原性能的强弱.从中可以看出,LSO 催化剂有两个氢气消耗峰,第一个消耗峰峰值出现在 700°C 左右,第二个还原峰出现在 800°C 以上,分别归属于 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$ 的还原.过渡金属掺杂后,还原峰向低温方向移动,可还原性增强;在低温区出现了对于不同过渡金属氧化物的还原峰,其中 Cu-LSO 的还原峰出现在更低温度. Mn-LSO 和 Fe-LSO 样品在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 左右都出现了一



(a) LSO, (b) Mn-LSO, (c) Fe-LSO, (d) Co-LSO

图 3 烧绿石催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of the pyrochlore catalysts

个宽的还原峰,分别属于 Mn 离子和 Fe 离子的还原^[22, 23]. Co-LSO 样品在 414℃ 氢气消耗峰归属于 Co^{3+} 到 Co^{2+} 的还原,在 577℃ 的消耗峰则是 Co^{2+} 到 Co^0 的还原^[11]. Cu-LSO 在 273℃ 的还原峰归属于 Cu^{2+} 离子的还原,414℃ 的高温还原峰可能是由于 Cu 与 Sn 之间的强相互作用而产生了还原滞后. 显然,过渡金属部分取代烧绿石 Sn 的位置,提高了在复合氧化物的可还原性能,这可能与过渡金属氧化物本身的性质以及 Sn—O 键强度的变化等两方面因素有关.

2.6 PL 光谱分析

PL 光谱可以用来表征氧化物催化剂的表面缺陷^[24],由烧绿石结构特性可知 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 中存在一定量的氧空位,而异价元素的掺杂使结构中进一步产生氧空位,从而使氧空位的整体浓度增加,这有利于催化剂活化吸附氧分子,改善材料的氧移动性和氧

化还原性能. 图 6 为所合成烧绿石纳米材料在 310 nm 的激发波长下的 PL 发射光谱. $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品在 410 nm 和 460 nm 处有两个明显的发射峰,这可归属于表面氧空位产生的发光中心^[25, 26]. 过渡金属掺杂后,各烧绿石样品 PL 谱图形状相似,荧光强度相近,但比 LSO 样品的强度有大幅降低. 有研究表明,氧空位的量可与荧光强度相关联,较低的荧光强度可能是由于较高的氧空位浓度造成^[27, 28]. 因此,不同过渡金属掺杂烧绿石后荧光强度减弱,氧空位浓度增大,进而能加快催化剂中体相氧离子的迁移速率,增强催化剂表层对 O_2 的吸附和释放能力.

2.7 催化碳烟燃烧活性

采用 TPO 技术在富氧气氛和富氧含 NO_x 气氛下评价了烧绿石复合氧化物催化碳烟燃烧的活性. 图 7 显示了碳烟转化率随程序升温变化的趋势,催化剂的性能参数汇总于表 2,经过计算反应前后碳

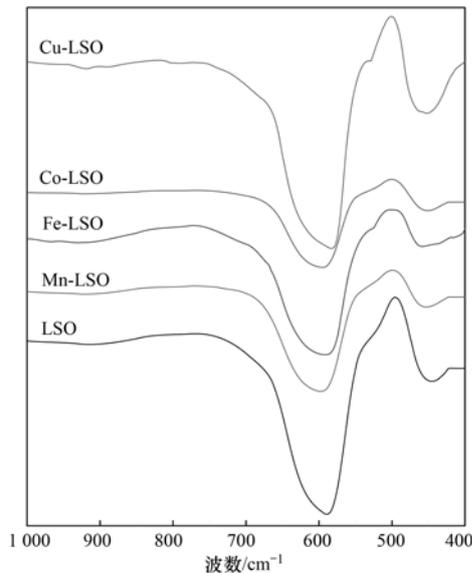
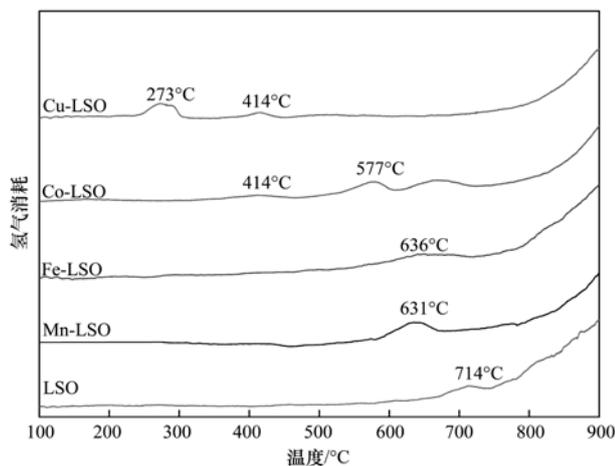


图4 烧绿石催化剂的 FT-IR 谱图

Fig. 4 Infrared spectra of the Sn-O stretching vibration of samples

图5 烧绿石催化剂的 H₂-TPR 谱图Fig. 5 H₂-TPR profiles of the pyrochlore samples

平衡为 100% (5%, 这说明催化反应前后存在较好的物料守恒关系。

在富氧气氛下, 碳烟非催化燃烧的起燃温度 (T_{10}) 和半转化温度 (T_{50}) 分别为 511°C 和 590°C, 生成 CO_2 选择性为 37.7%, 燃烧过程中有大量 CO 生

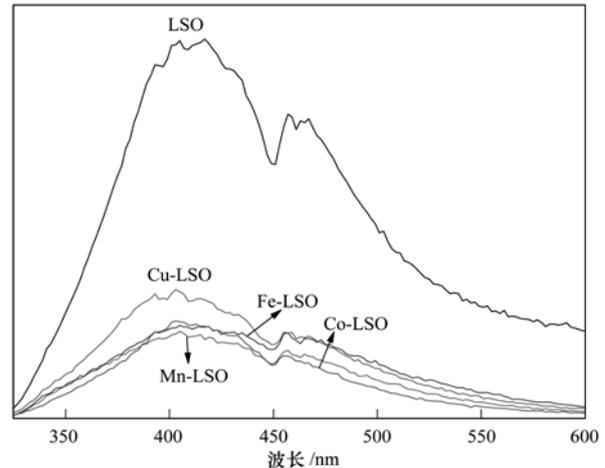


图6 烧绿石催化剂在 310 nm 激发波长下的发射光谱

Fig. 6 PL spectra of the pyrochlore samples

(excitation wavelength 310 nm)

成. 加入烧绿石 LSO 催化剂后, 碳烟的燃烧温度大大降低 100°C 左右, CO_2 选择性提高至 84.1%, 其催化碳烟燃烧活性和选择性也与普通共沉淀法得到的 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 烧绿石^[16] ($T_{50} = 495^\circ\text{C}$, $S_{\text{CO}_2} = 79.7\%$) 相比都有提高, 这可能与 CTAB 辅助合成提高了催化剂的表面积有关. 少量过渡金属掺杂镧锡烧绿石后, 催化碳烟燃烧活性和选择性进一步提升, 其中 Co-LSO 具有最好的催化活性, 起燃温度为 379°C, CO_2 选择性接近 100%. 加入催化剂后 ΔT 值 ($\Delta T = T_{50} - T_{10}$) 都有减小, 这表明催化反应能加快碳烟燃烧速率. 催化碳烟燃烧性能的改善可能与烧绿石中 Sn 被少量过渡金属取代后氧空位浓度的增加以及氧化还原能力的提高有关. 氧空位浓度增加有利于催化剂活化吸附氧分子, 改善材料的活性氧的移动性, 这将有利于碳烟氧化过程中氧溢流机制的作用; TPR 实验证实了氧化还原能力的改善, 同时催化剂有大量氧物种在 300 ~ 600°C 的区间内释放出来, 这有利于碳烟氧化过程中氧化还原机制的作用. 普遍认为在催化碳烟燃烧过程中这两种机制会同时存在^[29, 30], 这也解释了过渡金属掺杂后碳烟燃烧性能改善的原因. 在所制备的烧绿石样品中, Cu-LSO 具

表2 催化剂催化碳烟燃烧的活性参数

Table 2 Catalytic performance of pyrochlore samples for soot combustion

样品	O_2				$\text{O}_2 + \text{NO}$			
	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$S_{\text{CO}_2}/\%$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$S_{\text{CO}_2}/\%$
SiO_2	511	590	79	37.7	509	601	92	49.1
LSO	415	487	72	84.1	401	483	82	87.2
Mn-LSO	383	458	75	95.7	365	445	80	94.2
Fe-LSO	395	467	72	92.0	385	463	78	90.1
Co-LSO	379	445	66	98.6	351	421	70	99.2
Cu-LSO	387	453	66	99.2	377	438	61	98.5

有最强的的氧化还原性能, Fe-LSO 比表面积最大, 但两者在富氧气氛和富氧含 NO_x 气氛下的催化碳烟燃烧活性都不理想, 这说明碳烟催化氧化反应体系比普通的气-固相反应更为复杂, 它发生在“气-固

(催化剂)-固(碳烟颗粒)”三相接触点^[31, 32], 受内因(不同活性组分)和外因(不同比表面积、形貌和颗粒尺寸引起的碳烟和催化剂接触差异)等多方面因素的影响。

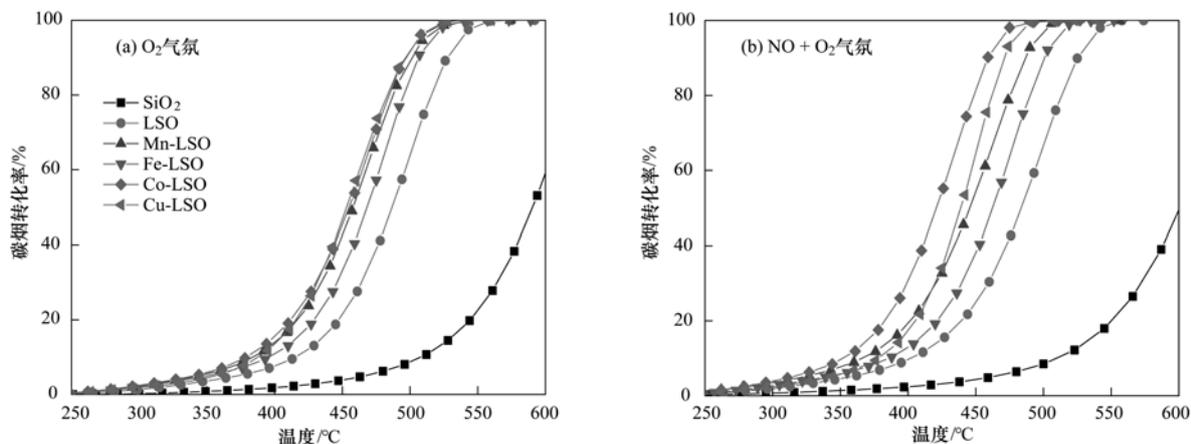


图7 烧绿石催化剂催化碳烟燃烧的转化率曲线

Fig. 7 Temperature dependence of soot catalytic combustion over pyrochlore catalysts

图7(b)是富氧含 NO_x 气氛下催化碳烟燃烧的转化率曲线, 与富氧气氛相比, 曲线向低温方向移动, 燃烧温度降低, 而掺杂过渡金属后催化碳烟燃烧曲线进一步向低温区移动, 这体现出气氛中的 NO 对提高碳烟燃烧活性的促进作用. 在 TPO 反应过程中发现有 20% ~ 30% 左右的 NO 被催化氧化成 NO_2 , 而 NO_2 具有比 NO 或者 O_2 更强的氧化性能, 可以使碳烟氧化反应在相对较低的温度区间发生^[31]. 富氧含 NO_x 气氛下不同催化剂碳烟燃烧起燃活性可能又要受催化剂对 NO 氧化能力影响^[8], NO_2 产率越高可能越易促进碳烟燃烧反应的进行. 在所研究镧锡烧绿石样品中, Co-LSO 具有最好的碳烟催化燃烧活性, 即起燃温度 $T_{10} = 351^\circ\text{C}$, CO_2 选择性接近 100%. 值得注意的是 Cu-LSO 样品的转化率曲线, 在 420°C 以上时其转化率优于 Mn-LSO 和 Fe-LSO, 说明碳烟燃烧反应速率加快, 这可能与其较强的氧化还原性能有关。

2.8 等温反应及厌氧滴定结果分析

严格意义上燃烧温度并不是催化活性, 而反应速率或转换频率 TOF (turnover frequency) 才是催化剂的真实活性或内在活性^[33]. 根据笔者前期的研究结果^[17, 34], 采用微分反应器模型进行了碳烟燃烧反应的动力学分析. 为了保证反应在动力学区进行, 要求碳烟的转化率不能超过 15%, 也不宜太低, 并且随着反应的进行转化率要基本稳定. 样品粒径在 $48 \mu\text{m}$ 以下, 流量用 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 基本可以排

除内扩散和外扩散的影响; 催化剂中机械混合部分石英砂可以排除热扩散的影响. 对于复合氧化物来说, 其活性中心一般位于样品的酸性位或碱性位, 可以通过 NH_3 和 CO_2 吸附来确定^[35, 36]. 有报道指出^[37], 在某一温度下的等温反应和厌氧滴定实验中, 用一种反应物作为分子探针来计算活性氧 (O^*) 密度是可行的. 因此, 采用碳烟作为分子探针来计算活性氧量, 经过反复实验确定 320°C 富氧气氛下等温反应计算 CO_2 的生成速率, 然后温度保持不变进行厌氧滴定反应, 由 CO_2 生成量计算活性氧的数量, 最后根据公式(1)计算 TOF (单位: s^{-1}).

$$\text{TOF} = \text{CO}_2 \text{ 生成速率} / \text{活性氧的数量} \quad (1)$$

图8为在富氧气氛 320°C 下烧绿石复合氧化物

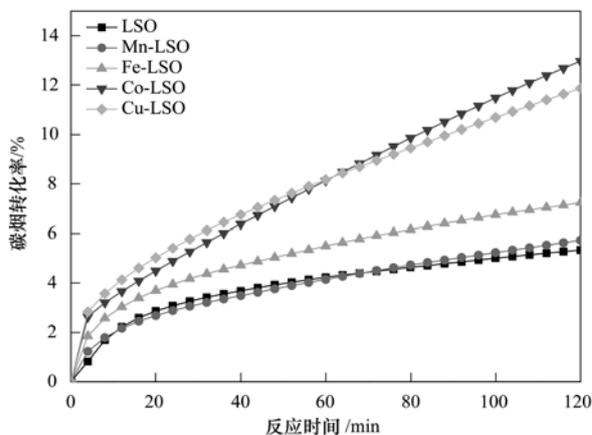


图8 碳烟在 320°C 等温氧化的转化率曲线

Fig. 8 Soot conversion at 320°C as a function of time over the pyrochlore catalysts

催化碳烟燃烧的等温转化率曲线。从中可以看出, 反应 120 min 后转化率没有超过 15%, 说明此时间段内碳烟的消耗量不会影响其反应速率。刚切入氧气时碳烟燃烧速率不稳定, 故使得开始时转化率曲线弯曲; 而后曲线的斜率逐渐稳定, 反应达到了稳态, 根据曲线拟合的斜率计算 CO_2 的生成速率。等温反应后, 继续恒温 320°C 进行厌氧滴定反应, 由 CO_2 生成量计算活性氧的数量, 求得各参数。

在富氧气氛 320°C 下烧绿石催化剂催化碳烟燃烧的反应速率、活性氧密度及转换频率汇总于表 3 中。过渡金属掺杂烧绿石后, 反应速率大大加快, 这可能与活性氧量的增加和氧化还原性能的改善有

关; 就表现活性即比速率而言, Co-LSO 和 Cu-LSO 的增加幅度最大, 这可能与其较多的活性氧量和较大的 TOF 值有关; 而活性氧量的增多可能与过渡金属掺杂后催化剂氧空位整体浓度增大有关, 因为氧空位浓度增加后可以提供更多的活性位以吸附活化氧分子。由表 3 可看出, Co-LSO 催化剂具有最高的内在活性, 其 TOF 值为 $3.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 基于 TOF 的碳烟燃烧活性顺序与 TPO 得到的起燃性能的结果基本一致。值得注意的是 Cu-LSO 样品, 虽然 Cu-LSO 催化剂表现活性和转换频率 TOF 的值都较大, 但是可能由于比表面积较小使得暴露出的活性位点少, 导致其起燃温度并不理想。

表 3 催化剂在 320°C 下催化碳烟燃烧的反应速率、活性氧密度及 TOF

样品	反应速率 $\times 10^{-8}$ / $\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$	比速率 $\times 10^{-9}$ / $\text{mol} \cdot (\text{s} \cdot \text{m})^{-2}$	O^* 量 $\times 10^{-6}$ / $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	O^* 密度/ nm^{-2}	TOF $\times 10^{-3}$ / s^{-1}
LSO	6.00	3.79	2.39	0.90	2.51
Mn-LSO	7.46	4.10	2.63	0.87	2.84
Fe-LSO	8.93	3.97	3.32	0.89	2.68
Co-LSO	22.78	12.58	7.12	2.37	3.20
Cu-LSO	18.44	16.32	6.25	3.32	2.95

3 结论

(1) 利用 CTAB 辅助法可制备出晶相单一、少量过渡金属掺杂的烧绿石复合氧化物 $\text{La}_2\text{Sn}_{1.8}\text{TM}_{0.2}\text{O}_7$ (TM 为 Sn、Mn、Fe、Co 和 Cu) 催化剂。催化剂经 900°C 焙烧后具有相对较大的比表面积 ($\sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

(2) 低价过渡金属离子的掺杂增加了烧绿石结构中 Sn 离子的配位不饱和度, 使氧空位的整体浓度增加, 有利于催化剂活化吸附氧分子, 改善材料的氧化还原性能。

(3) 富氧气氛下, 过渡金属掺杂使烧绿石催化碳烟燃烧活性和选择性提高, 这与其氧空位浓度的增加以及氧化还原能力的提高有关, 其中 Co-LSO 具有较好的催化性能, 起燃温度为 379°C , CO_2 选择性接近 100%; NO_x 气氛存在可以进一步提升催化剂氧化去除碳烟的活性和选择性。

(4) 等温反应和碳烟厌氧滴定实验可计算催化反应速率和转换频率 TOF, 基于 TOF 的催化活性顺序与 TPO 得到的起燃性能的结果基本一致, Co-LSO 的 TOF 值最大为 $3.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 郝郑平, 翁端, 沈美庆, 等. 我国机动车排放污染控制与稀土催化剂的应用[J]. 稀土, 2000, **21**(3): 74-77.
Hao Z P, Weng D, Shen M Q, et al. Vehicle emission pollution control and application of rare earth catalysts in China [J].

Chinese Rare Earths, 2000, **21**(3): 74-77.

- [2] Fino D, Bensaid S, Piumetti M, et al. A review on the catalytic combustion of soot in diesel particulate filters for automotive applications: from powder catalysts to structured reactors [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, **509**: 75-96.
- [3] 于学华, 韦岳长, 刘坚, 等. 柴油车尾气排放 $\text{PM}_{2.5}$ 氧化消除催化剂的设计、制备与催化作用 [J]. 中国科学: 化学, 2014, **44**(12): 1905-1922.
Yue X H, Wei Y C, Liu J, et al. Design, preparation and catalysis of the catalysts for oxidative elimination of soot particles ($\text{PM}_{2.5}$) emitted from diesel-powered vehicle exhaust [J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, **44**(12): 1905-1922.
- [4] Wei Y C, Zhao Z, Li T, et al. The novel catalysts of truncated polyhedron Pt nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous oxides (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with nanoporous walls for soot combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **146**: 57-70.
- [5] Wu X D, Liu S, Weng D, et al. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides for soot oxidation: activity and thermal stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **187**(1-3): 283-290.
- [6] Wagloehner S, Nitzer-Noski M, Kureti S. Oxidation of soot on manganese oxide catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **259**: 492-504.
- [7] Hernández S, Blengini G A, Russo N, et al. Kinetic study of diesel soot combustion with perovskite catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(22): 7584-7589.
- [8] Shao W, Wang Z P, Zhang X M, et al. Promotion effects of cesium on perovskite oxides for catalytic soot combustion [J]. Catalysis Letters, 2016, **146**(8): 1397-1407.
- [9] 何绪文, 於俊杰, 康守方, 等. 复合氧化物催化材料上碳颗粒物的催化燃烧 [J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 28-31.

- He X W, Yu J J, Kang S F, *et al.* Catalytic combustion of soot on combined oxide catalysts[J]. *Environmental Science*, 2005, **26**(1): 28-31.
- [10] Jiang Z, Su J X, Han Y, *et al.* The effects of transition metal in Sn-based pyrochlores on the methane catalytic combustion[J]. *Progress in Natural Science*, 2005, **15**(1): 134-138.
- [11] Cheng J, Wang H L, Hao Z P, *et al.* Catalytic combustion of methane over cobalt doped lanthanum stannate pyrochlore oxide [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(5): 690-695.
- [12] Cheng J, Li J J, Ma C Y, *et al.* Catalytic combustion of methane over $\text{La}_2\text{TM}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{7.8}$ (TM = Mn, Fe, and Co) pyrochlore oxides[J]. *Catalysis Communications*, 2009, **10**(8): 1170-1173.
- [13] Tian J S, Peng H G, Xu X L, *et al.* High surface area $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5**(4): 2270-2281.
- [14] 谢亚红, 刘瑞泉, 王吉德, 等. 烧绿石型复合氧化物结构及离子导电性[J]. *化学进展*, 2005, **17**(4): 672-677.
Xie Y H, Liu R Q, Wang J D, *et al.* Structure and ionic conductivities of oxides with a pyrochlore-type structure [J]. *Progress in Chemistry*, 2005, **17**(4): 672-677.
- [15] Wilde P J, Catlow C R A. Defects and diffusion in pyrochlore structured oxides[J]. *Solid State Ionics*, 1998, **112**(3-4): 173-183.
- [16] Zhang X M, Liu X H, Lu P, *et al.* Hydrothermal synthesis of lanthanide stannates pyrochlore nanocrystals for catalytic combustion of soot particulates [J]. *The Scientific World Journal*, 2015, 2015: 254165.
- [17] Wang Z P, Zhu H J, Ai L J, *et al.* Catalytic combustion of soot particulates over rare-earth substituted $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlores (Ln = La, Nd and Sm) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **478**: 209-216.
- [18] Wang Z P, He F, Li Q, *et al.* Catalytic oxidation of diesel soot over transition metal doped lanthanum stannate pyrochlores with a O_2/No mixture [J]. *Procedia Engineering*, 2011, **24**: 436-440.
- [19] Akgorsompeak A, Witoon T, Mungcharoen T, *et al.* Development of synthetic CaO sorbents via CTAB-assisted sol-gel method for CO_2 capture at high temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **237**: 189-198.
- [20] Wang Z H, Li X J, Feng Z P. The effect of CTAB on the citrate sol-gel process for the synthesis of sodium beta-alumina nanopowders[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011, **32**(4): 1310-1314.
- [21] 张业新, 苏庆运, 王姿姿, 等. Pd 和 K 共负载的 Mg-Al 水滑石基氧化物同时去除碳烟和 NO_x [J]. *燃烧科学与技术*, 2012, **18**(1): 56-61.
Zhang Y X, Su Q Y, Wang Z Z, *et al.* Simultaneous catalytic removal of diesel soot and NO_x over Pd and K Co-supported Mg-Al hydrotalcite oxides[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2012, **18**(1): 56-61.
- [22] Stobbe E R, de Boer B A, Geus J W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides[J]. *Catalysis Today*, 1999, **47**(1-4): 161-167.
- [23] Giecko G, Borowiecki T, Gac W, *et al.* $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the N_2O decomposition in the nitric acid industry [J]. *Catalysis Today*, 2008, **137**(2-4): 403-409.
- [24] Wang H K, Kalytchuk S, Yang H H, *et al.* Hierarchical growth of SnO_2 nanostructured films on FTO substrates: structural defects induced by Sn(II) self-doping and their effects on optical and photoelectrochemical properties [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(11): 6084-6091.
- [25] Hu J Q, Ma X L, Shang N G, *et al.* Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO_2 nanoribbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(15): 3823-3826.
- [26] Yan H, He R, Pham J, *et al.* Morphogenesis of one-dimensional ZnO nano- and microcrystals[J]. *Advanced Materials*, 2003, **15**(5): 402-405.
- [27] Cheng H, Wang L P, Lu Z G. A general aqueous sol-gel route to $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(2): 025706.
- [28] Battisha I K, Speghini A, Polizzi S, *et al.* Molten chloride synthesis, structural characterisation and luminescence spectroscopy of ultrafine Eu^{3+} -doped BaTiO_3 and SrTiO_3 [J]. *Materials Letters*, 2002, **57**(1): 183-187.
- [29] Mul G, Kapteijn F, Doornkamp C, *et al.* Transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: a study with $^{18}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **179**(1): 258-266.
- [30] Li Q, Wang X, Xin Y, *et al.* A unified intermediate and mechanism for soot combustion on potassium-supported oxides [J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 4725.
- [31] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB_2O_4 spinel-type oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **8**(2): 217-227.
- [32] Wang Z P, Li Q, Wang L G, *et al.* Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides [J]. *Applied Clay Science*, 2012, **55**: 125-130.
- [33] 李倩, 王仲鹏, 孟明, 等. 柴油车尾气碳烟颗粒催化消除研究进展[J]. *环境化学*, 2011, **30**(1): 331-336.
Li Q, Wang Z P, Meng M, *et al.* Research progresses on the catalytic removal of soot from diesel engines [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(1): 331-336.
- [34] Zhang Z L, Han D, Wei S J, *et al.* Determination of active site densities and mechanisms for soot combustion with O_2 on Fe-doped CeO_2 mixed oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **276**(1): 16-23.
- [35] Suzuki K, Aoyagi Y, Katada N, *et al.* Acidity and catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica-alumina [J]. *Catalysis Today*, 2008, **132**(1-4): 38-45.
- [36] Zhu Z H, Lu G Q, Yang R T. New insights into alkali-catalyzed gasification reactions of carbon: comparison of N_2O reduction with carbon over Na and K catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **192**(1): 77-87.
- [37] Nair H, Baertsch C D. Method for quantifying redox site densities in metal oxide catalysts: application to the comparison of turnover frequencies for ethanol oxidative dehydrogenation over alumina-supported VO_x , MoO_x , and WO_x catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, **258**(1): 1-4.

CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM ₁₀ During Spring and Summer of Lanzhou	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in PM _{2.5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM _{2.5}) of Beijing and Baoding	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohé River Through High-throughput Sequencing	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO ₂ ⁻	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N ₂ O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO ₂ Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States	RONG Yue (1726)