刘若雯,樊 星,苗静文.热和水热老化处理提升 Pd−SSZ−13 吸附储存 NO_x 性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4195−4206.
Liu R W, Fan X, Miao J W. Improved NO_x storage performance of Pd-SSZ-13 by thermal and hydrothermal aging treatment [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4195−4206.

热和水热老化处理提升 Pd−SSZ−13 吸附储存 NO_x 性能

刘若雯,樊 星*,苗静文 (北京工业大学,区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124)

摘要：采用离子交换法制备了 Pd 负载量为 1.64wt.%的 Pd–SSZ–13 被动式 NO_x 吸附剂,并在温度为 700℃,气氛为 10%O_2、2%H_2O(水热处理时)、N_2 平衡的温和条件下对 Pd–SSZ–13 分别进行了 10h 的热和水热老化处理,考察了热和水热老化处理对 Pd–SSZ–13 吸脱附 NO_x 性能的影响.采用 N_2 吸脱附、XRF、ICP–OES、XRD、SSNMR、XPS、TEM、NH_3–TPD 和 in situ Drifts 等手段对吸附剂理化特性和 NO 吸附过程进行了表征.结果表明,进气中含 2%H_2O 时 SSZ–13 载体不具备吸附储存 NO_x 的能力,而 Pd–SSZ–13 能够在吸附阶段以及程序升温至 100~230℃时吸附储存 NO_x,NO_x 吸附容量为 81.3μmol/g;NO_x 脱附温度(230~493℃)处于 SCR 催化剂高效工作的温度区间内,脱附较为完全.热和水热老化处理 Pd–SSZ–13 后,其含水条件下的 NO_x 吸附容量进一步提高至 113.4 和 126.2μmol/g,热老化处理后的样品具有更好的循环使用稳定性.热和水热老化处理虽然造成了一定程度的分子筛骨架脱 Al,但没有改变 SSZ–13 的微孔特性,也未造成分子筛骨架结构坍塌或破坏,且促使分子筛表面 Pd 物种向孔道内部迁移,提高了 Pd 的分散度,增加了 Pd^{2+} 离子(Z−[Pd^{2+}(OH)]$^+$和 Z_2−Pd^{2+})位点的数量,进而提高了 Pd–SSZ–13 吸附储存 NO_x 的能力.与水热老化处理的样品相比,热老化处理的样品分子筛骨架脱 Al 较轻微,比表面积和微孔孔容更高,Pd 分散更好,可能是其具有更好的循环使用稳定性的原因.含水条件下 NO 主要吸附储存在 Pd^{2+}离子位点上,形成 Pd^+–NO、Pd^{2+}–NO 和水合 Pd^{2+}–NO 物种,温度升高后 H_2O 对 Pd^{2+}离子位点的竞争吸附减弱.Pd–SSZ–13 含有的大量 Brønsted 酸位点可能在热和水热老化处理促使 Pd 迁移和 Pd^{2+}离子的形成中发挥了重要作用.

关键词：NO_x；PNA；Pd–SSZ–13；热老化；水热老化
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000–6923(2025)08−4195−12

Improved NO_x storage performance of Pd-SSZ-13 by thermal and hydrothermal aging treatment. LIU Ruo-wen, FAN Xing*, MIAO Jing-wen (Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4195~4206

Abstract：The passive NO_x adsorbent, Pd-SSZ-13 with a Pd loading of 1.64wt.%, was prepared by the ion-exchange method. Then, the Pd-SSZ-13 was subjected to thermal and hydrothermal aging treatments separately for 10h under mild conditions: at a temperature of 700℃ and in an atmosphere consisting of 10%O_2, 2%H_2O (for hydrothermal treatment only), and N_2 as the balance. The effects of these treatments on the NO_x adsorption/desorption performance of Pd-SSZ-13 were investigated. The physicochemical properties of adsorbents and the NO adsorption process were characterized using N_2 adsorption-desorption, XRF, ICP-OES, XRD, SSNMR, XPS, TEM, NH_3-TPD and in situ Drifts techniques. The results showed that when the feed gas contained 2%H_2O, the SSZ-13 support was unable to adsorb NO_x, whereas Pd-SSZ-13 exhibited NO_x adsorption during both the adsorption stage and the temperature-programmed stage (100~230℃), demonstrating an adsorption capacity of 81.3μmol/g. The NO_x desorption temperature range (230~493℃) fell within the active temperature window of SCR catalysts, and complete NO_x desorption was achieved. After undergoing thermal and hydrothermal aging treatments, the NO_x adsorption capacity of Pd-SSZ-13 in the presence of H_2O further increased to 113.4 and 126.2μmol/g, respectively, and the thermally aged sample showed better cyclic stability. Although thermal and hydrothermal aging treatments induced partial dealumination of the SSZ-13 framework, they neither altered the micropore characteristics of SSZ-13 nor caused structural collapse or framework destruction. Instead, the aging processes promoted the migration of Pd species from external surfaces to interior pores, enhanced the dispersion of Pd, and increased the amount of Pd^{2+} (Z-[Pd^{2+}(OH)]$^+$ and Z_2-Pd^{2+}) sites, thereby improving the NO_x adsorption-storage capability of Pd-SSZ-13. Compared with the hydrothermally-aged Pd-SSZ-13, the thermally-aged sample showed less framework dealumination, a higher specific surface area and a larger micropore volume, and better dispersion of Pd species, all of which likely contributed to its superior cyclic stability. With H_2O in the feed gas, NO was mainly adsorbed and stored at the Pd^{2+} sites in the forms of Pd^+-NO, Pd^{2+}-NO and hydrated Pd^{2+}-NO species, with the competitive adsorption of H_2O attenuated at elevated temperatures. During the thermal and hydrothermal aging of

收稿日期：2025−01−03
基金项目：国家自然科学基金资助项目(21707004);北京市自然科学基金资助项目(8152011)
* 责任作者, 副教授, fanxing@bjut.edu.cn

Pd-SSZ-13, the abundant Brønsted acid sites likely played an important role in facilitating the migration of Pd species and the formation of Pd^{2+} sites.

Key words: NO_x; PNA; Pd-SSZ-13; thermal aging; hydrothermal aging

固定源和移动源排放的氮氧化物(NO_x)会引起酸雨、细颗粒物污染、光化学烟雾等大气环境问题[1-2].柴油车对移动源 NO_x 的排放贡献显著[3-4].氨–选择性催化还原(NH_3–SCR)是控制柴油车尾气 NO_x 排放的主要技术,但 SCR 催化剂(如 Cu–SSZ–13)在低温(<200℃)下尚未起活,无法控制柴油车冷启动期间排放的 NO_x[5].在 SCR 单元之前安装被动式 NO_x 吸附器(PNA)被认为是一种减少冷启动期间 NO_x 排放的有效策略,其工作原理是将低温下(如冷启动期间)排放的 NO_x 吸附捕集到 PNA 上,尾气温度升高至 SCR 催化剂的工作温度(200~500℃)后,NO_x 脱附并被 SCR 单元去除[6-7].目前广泛研究的 PNA 材料包括氧化物负载金属和金属改性分子筛两类,其中 Pd 基分子筛,尤其是负载 Pd 的 SSZ–13 分子筛,由于具有优异的水热稳定性和合适的 NO_x 释放温度(200~450℃),被认为是一种具有实际应用潜力的 PNA 材料[5-8].

Pd–SSZ–13 的制备方法包括一锅法、离子交换法和浸渍法等,Pd 可以孤立 Pd^{2+}离子、PdO_x 和金属 Pd 等形式存在,其中孤立 Pd^{2+}离子包括与成对 Al 配位的 Z_2–Pd^{2+}和与单一 Al 配位的 Z–$[Pd^{2+}(OH)]^+$两种形式[9-14].无水条件下 NO 可以分别以 Z_2–Pd^{2+}–NO 和 Pd^+–NO 的形式吸附在两种 Pd^{2+}离子位点上[15-17].另外,PdO_x 也可吸附存储或转化 NO[18-19].除 Pd 物种外,分子筛的 Brønsted 酸位点也可以存储一定量的 NO,但缺点是吸附的 NO(以 NO^+形式存在)容易在较低的温度(100~200℃)下脱附[16,20].

实际柴油车尾气成分复杂,尾气中的 H_2O 等组分会对 NO 的吸脱附性能产生较大的影响[13,16,21].含水条件下 Pd^{2+}离子被认为是 NO_x 的主要吸附位点,且不同形式的 Pd^{2+}离子(Z_2–Pd^{2+}、Z–$[Pd^{2+}(OH)]^+$)对 H_2O 的抗性也有所不同[19].有研究表明,与 Z–$[Pd^{2+}(OH)]^+$)相比,Z_2–Pd^{2+}在含水条件下具有更高的吸附储存 NO_x 能力[16].优化 Pd–分子筛吸附剂制备方法以及对吸附剂进行后处理,如在相对温和的条件下对吸附剂进行热和水热老化处理被证明是促进 Pd 分散、增加 Pd^{2+}离子位点的有效方式[22-24].研究表明[25],在 750℃、空气气氛下对 Pd–SSZ–13(1.0wt.%Pd)进行热和水热(气氛中含 10%H_2O)处理 24h,可以使 PdO 转变为孤立的 Pd 离子,并使 Pd 物种在 SSZ–13 载体上再分散,增强吸附剂的吸附能力.

为了进一步增加 Pd^{2+}离子位点的数量,本研究以 NH_4^+型 SSZ–13 为载体,采用离子交换法制备了 Pd 理论负载量为 2.0wt.%的 Pd–SSZ–13 吸附剂,并对其进行了温和的热和水热处理以促进 Pd 的分散.基于 NO_x 吸脱附性能测试、吸附过程原位红外(in situ Drifts)测试以及吸附剂理化特性表征结果等,揭示了吸附剂制备和处理条件与吸附剂理化特性及 PNA 性能之间的关联.

1 材料与方法

1.1 吸附剂制备

用超纯水洗涤 SSZ–13(麦克林,Si/Al=7.5)分子筛,洗涤后的样品于 110℃烘干,然后在马弗炉中空气气氛下 550℃焙烧 4h.

将预处理后的 SSZ–13 分子筛与 5mol/L 的 NH_4Cl 溶液在 80℃下离子交换 5h,用超纯水洗涤、抽滤后于 110℃下干燥,得到 NH_4–SSZ–13 载体.按照固液比 1:10 将 $Pd(NO_3)_2$(百灵威)溶液(0.0188mol/L)加入 NH_4–SSZ–13 中,80℃下离子交换 5h 后用超纯水洗涤、抽滤,110℃下烘干,然后在马弗炉中空气气氛下 550℃焙烧 4h,制得 Pd 理论负载量为 2.0wt.%的 Pd–SSZ–13 吸附剂.焙烧后的样品经压片、研磨后筛分至 40~60 目的颗粒备用.

为了研究热和水热老化处理对 Pd–SSZ–13 吸脱附性能的影响,将离子交换法制得的 Pd–SSZ–13 样品在 700℃、1.0L/min 的气流下老化处理 10h,其中热处理时气氛条件为 10%O_2+N_2 平衡,制得的样品记为 Pd–SSZ–13–TA;水热处理时气氛条件为 10%O_2+2%H_2O+N_2 平衡,制得的样品记为 Pd–SSZ–13–HTA.

1.2 NO_x 吸脱附性能测试

利用放置在温控仪控温的管式炉中的石英玻璃管反应器(内径 8mm、壁厚 1mm、长 500mm)测试吸附剂吸脱附 NO_x 的性能.实验所用 N_2、空气和

NO/N_2 由高纯钢瓶气提供,通过质量流量控制器调控流量,进气总流量固定为 1.0L/min.模拟废气组成为 200×10^{-6}NO、10%O_2、2%H_2O(使用时)、N_2 平衡,吸附剂用量为 0.25g,空速(GHSV)约为 120000h^{-1}.测试前吸附剂需在 10%O_2+N_2 气氛、500℃下预处理 1h,降温至 100℃后引入模拟废气开始吸附过程,吸附平衡后以 10℃/min 的速率从 100℃升温至 500℃,考察程序升温过程中 NO_x 的吸脱附情况.

吸附前后气体组成采用带有气体池(光程 2.4m,容积 300mL,温度 120℃)的傅里叶变换红外(FT–IR)光谱仪(Nicolet iS10,美国 Thermo Scientific)和化学发光法 NO_x 分析仪(42i,美国 Thermo Scientific)进行检测,其中红外光谱仪用于分析 NO_2 浓度(误差为±2%),NO_x 分析仪用于分析 NO 浓度(误差为±1%)并校核红外光谱仪对于 NO_2 的分析结果.

吸附剂吸附容量(C_a)和脱附量(C_d)计算公式如下:

$$C_a=\frac{c_1\times t_a-\int_0^{t_a}c_2\mathrm{d}t}{G}\times\frac{1}{24.45}\times Q \tag{1}$$

$$C_d=\frac{\int_0^{t_d}(c_2-c_1)\mathrm{d}t}{G}\times\frac{1}{24.45}\times Q \tag{2}$$

式中:C_a 为吸附剂的吸附容量,μmol/g;C_d 为吸附剂的脱附量,μmol/g;G 为吸附剂的质量,g;c_1 为 NO_x 进口浓度,$\times10^{-6}$;c_2 为 NO_x 出口浓度,$\times10^{-6}$;t_a 为总吸附时间,min;t_d 为总脱附时间,min;24.45 为常温常压(298K,101kPa)下气体摩尔体积,L/mol;Q 为体积流量,L/min.

1.3　吸附剂与吸附过程表征

采用全自动气体吸附分析仪(Quantachrome Autosorb–iQ)测定吸附剂在−196℃下的 N_2 吸脱附等温线,测定前在 250℃下对样品进行真空脱气 8h 预处理.分别根据多点 BET 法和 t−plot 法计算得到吸附剂比表面积和微孔孔容.

采用透射电子显微镜(TEM,JEM–2100F)观测了吸附剂表面 Pd 颗粒的形貌、平均尺寸和分散情况,测试时加速电压为 200kV.

分别利用 Agilent ICP–OES 730 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP–OES)仪和 Axios mAX 型 X 射线荧光光谱(XRF)仪测定了吸附剂样品中 Pd 的含量和 Si/Al 比.采用 X 射线衍射仪(D8Advance,德国 Bruker)测定了样品的 X 射线衍射(XRD)光谱,衍射仪辐射源为 Cu Kα(λ=0.15406nm),管电压为 40kV,管电流为 30mA,2θ 扫描范围为 5°~50°,扫描速率为 4°/min,步长为 0.02°.

固体核磁共振(SSNMR)^{27}Al 和 ^{29}Si 谱在 Bruker Avance Ⅲ HD 400M 光谱仪上采集.采集 Al 和 Si 的光谱时谱窗分别为 104.3 和 79.50MHz.采集单脉冲光谱,弛豫延迟为 3s.分别采用 $NaAlO_2$ 和 DSS 作为 Al 和 Si 的化学位移参考基准物.

样品的 X 射线光电子能谱(XPS)在 Thermo Escalab 250Xi 上测得.以 C 1s 的结合能(284.8eV)对元素的结合能进行校准.

NH_3–TPD 测试装置与 NO_x 吸脱附性能测试装置相同,测试过程中进气总流量保持为 1.0L/min.测试 NH_3–TPD 时,称取 0.1g 样品置于反应管中,10%O_2+N_2 气氛、500℃下预处理 1h 后,N_2 吹扫下降温至 100℃,然后通入 $500\times10^{-6}$$NH_3$($N_2$ 平衡)至样品吸附饱和,再用 N_2 吹扫至出口 NH_3 浓度稳定,最后以 10℃/min 的升温速率程序升温至 600℃,检测升温过程中反应器出口 NH_3 的浓度.

利用傅立叶变换红外光谱仪(Bruker Tensor II)和原位池测试了 NO 吸附过程的漫反射红外光谱(in situ Drifts).所有测定均在常压下进行,总气量为 50mL/min,采用液氮冷却的 MCT 检测器,扫描范围为 400~4000cm^{-1},分辨率为 4cm^{-1}.测试前吸附剂在 10%O_2+1%H_2O+N_2 气氛、400℃下预处理 1h,相同气氛下降温至目标吸附温度(100,150,200℃)后采集背景,然后引入 200×10^{-6}NO 开始吸附,吸附过程持续 60min.

2　结果与讨论

2.1　有无水条件下 SSZ–13 和 Pd–SSZ–13 的吸附性能

如图 1(a)所示,在无水条件下,SSZ–13 在吸附 3min 后 NO_x 浓度达到最低,为 161.8×10^{-6},在吸附 30min 左右后达到饱和.Pd–SSZ–13 在吸附 4min 后 NO_x 浓度达到最低,为 7.5×10^{-6},在吸附 10min 左右后达到饱和.根据吸附峰面积计算得到 SSZ–13 和 Pd–SSZ–13 的 NO_x 吸附容量分别为 129.6 和 161.9μmol/g.与 SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13 吸附 NO_x 容量高,且吸附速率和吸附效率高,表明离子交换引

入的 Pd 物种极大地促进了 NO_x 吸附.

程序升温过程中,SSZ–13 表面吸附的 NO_x 主要在 100~200℃脱附出来,对应 Brønsted 酸位点上吸附的 NO_x;另外在 200~347℃检测到第二个较小的 NO_x 脱附峰.NO_x 总脱附量为 127.6μmol/g,仅略低于 NO_x 吸附量(129.6μmol/g),表明脱附较为完全.第Ⅰ和第Ⅱ阶段的脱附分别占 81.4%和 18.6%.第Ⅰ阶段脱附的 NO_x 由同步脱附的 NO 和 NO_2 组成,脱附的 NO_x 中 NO 和 NO_2 分别占 23.9%和 76.1%,表明大部分 NO 在吸附过程中发生了氧化.第Ⅱ阶段脱附的 NO_x 以 NO_2 为主,NO_2 脱附的同时伴随了 NO 的消耗,与尾气中部分 NO 被氧化为 NO_2 有关.脱附结束后 NO 和 NO_2 浓度分别逐渐稳定在 160×10^{-6} 和 38×10^{-6},说明 500℃下 SSZ–13 表面 NO 氧化效率为 19.2%.

从图 1(a)还可以看出,Pd–SSZ–13 除了在 100~200℃和 200~312℃分别出现一个较大和较小的 NO_x 脱附峰外,还在 312~480℃出现了第三个 NO_x 脱附峰,推测与 Pd 物种对于 NO_x 的强吸附有关.NO_x 总脱附量为 155.1μmol/g,也仅略低于 NO_x 吸附量(161.9μmol/g),表明脱附也较为完全.第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ阶段的脱附分别占 61.3%、22.0%和 16.7%.第Ⅰ阶段脱附的 NO_x 由同步脱附的 NO 和 NO_2 组成,脱附的 NO_x 中 NO 和 NO_2 分别占 36.2%和 63.8%.第Ⅱ和第Ⅲ阶段脱附的 NO_x 分别以 NO 和 NO_2 为主,高温下尾气中 NO 的氧化是导致 NO 出现消耗峰而 NO_2 出现较大脱附峰的原因.430℃时 NO_2 浓度达到峰值,为 88.2×10^{-6},更高的温度下 NO 氧化由于受到热力学平衡的限制而逐渐减弱,温度达到 500℃后,反应器出口 NO 和 NO_2 浓度分别逐渐稳定在 141×10^{-6} 和 52×10^{-6},说明 500℃下 Pd–SSZ–13 表面 NO 氧化效率为 26.9%,高于相同温度下 SSZ–13 表面 NO 氧化效率(19.2%).

在进气中含有 2%H_2O 的条件下,如图 1(b)所示,SSZ–13 基本无吸附 NO_x 能力,程序升温脱附过程中也只在温度高于 240℃时观察到了 NO 的氧化,500℃时 SSZ–13 表面 NO 氧化效率为 10%左右.这表明含水条件下 SSZ–13 载体本身不具备吸附储存 NO_x 的能力,与 H_2O 在 Brønsted 酸位点上的竞争吸附有关[13,26].而 Pd–SSZ–13 除在吸附阶段(阶段 I)吸附储存了 NO_x 外,还在程序升温过程中温度升至 100~230℃时发生了第 II 阶段的吸附,与文献报道的升温过程导致 H_2O 从占据的 Pd 位点脱附,释放出来的 Pd 位点吸附 NO_x 有关[13,17].此阶段的 NO 吸附过程伴随了 NO_2 的脱附,可能与 NO 在 $Z-[Pd^{2+}(OH)]^+$ 位点上的吸附会导致 NO_2 的生成($2Z-[Pd^{2+}(OH)]^+ + 3NO\rightarrow 2Z-Pd^+-NO + NO_2 + H_2O$)有关,而这也从侧面印证 $Z-[Pd^{2+}(OH)]^+$ 位点对于 NO 的吸附受到了 H_2O 的抑制,升温过程中 H_2O 脱附后其吸附 NO 性能有所恢复[10,20,27].

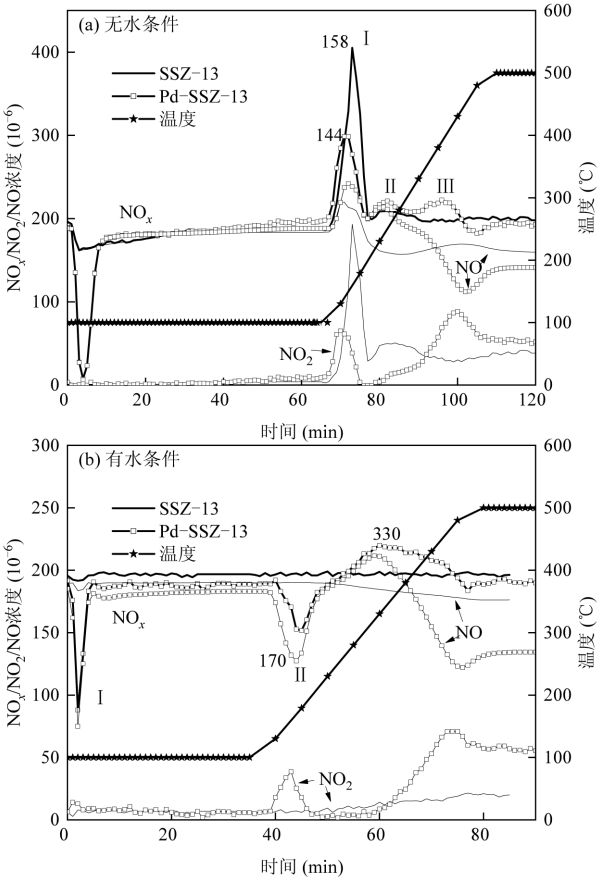


图 1 无水和有水条件下 SSZ–13 和 Pd–SSZ–13 的 NO_x 吸脱附曲线

Fig.1 NO_x adsorption and desorption curves of SSZ–13 and Pd–SSZ–13without and with 2% H_2O in the feed gas

进气组成:(a) 200×10^{-6}NO,10%O_2,N_2 平衡,(b)200×10^{-6}NO,2%H_2O,10%O_2,N_2 平衡;吸附温度:100℃

从图 1(b)还可以看出,含水条件下发生第Ⅰ阶段的吸附时 NO_x 在吸附 2min 后浓度达到最低,为 63.2×10^{-6},在吸附 5min 左右后达到饱和.第Ⅱ阶段吸附过程中温度达到 170℃时 NO_x 浓度达到最低,为 140.2×10^{-6}.第Ⅰ和第Ⅱ阶段的 NO_x 吸附量分别为 49.5 和 31.8μmol/g,总吸附量为 81.3μmol/g,约为无水

条件下 Pd–SSZ–13 表面 NO_x 吸附容量(161.9μmol/g)的一半,表明含水条件下 Pd 物种具有良好的吸附储存 NO_x 能力.需要说明的是,由于第 II 阶段的吸附仍发生在较低的温度下,可用于控制冷启动阶段排放的 NO_x,因此本研究基于两个阶段的总吸附量评价含水条件下吸附剂的吸附性能.

含水条件下继续升高温度后,在 230~493℃范围内观察到 NO_x 的脱附(图 1(b)).与无水条件下低温(100~200℃)、中温(200~312℃)和高温(312~480℃)下都存在 NO_x 脱附峰(图 1(a))不同,有水条件下仅存在一个较宽的 NO_x 脱附峰且脱附温度整体提高,与 Pd 物种对于 NO_x 的吸附强度较高有关,但 NO_x 脱附温度(230~493℃)仍处于 SCR 催化剂高效工作的温度区间内,表明所制备的 Pd–SSZ–13 吸附剂具有在实际尾气(含水)条件下使用的潜力.另外 NO_x 脱附较为彻底,脱附量(78.2μmol/g)与吸附量(81.3μmol/g)相差极小.脱附过程中温度高于 300℃时也观察到了 NO 的氧化,462℃时 NO_2 浓度达到峰值,为 70.9×10^{-6},温度达到 500℃后 NO 和 NO_2 浓度分别逐渐稳定在 140×10^{-6} 和 50×10^{-6},对应的 NO 氧化效率为 26.3%.

2.2　热处理和水热处理对 Pd–SSZ–13 吸附性能的影响

图 2(a)给出了 Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在含水条件下吸脱附 NO_x 的曲线.可以看出,3 个样品吸脱附 NO_x 规律相似,表明所采用的温和的热和水热老化处理未改变 Pd–SSZ–13 吸脱附 NO_x 的基本特性.与 Pd–SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在阶段 I 的吸附量显著增加,由 Pd–SSZ–13 的 49.5μmol/g 提高至 Pd–SSZ–13–TA 的 80.9μmol/g 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 114.5μmol/g.Pd–SSZ–13–TA 在阶段 II 的吸附量较 Pd–SSZ–13 变化不大,但 Pd–SSZ–13–HTA 有所降低,Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在阶段 II 的吸附量分别为 31.8,32.5 和 11.1μmol/g.热和水热处理均导致 NO_x 总吸附量增加,由 Pd–SSZ–13 的 81.3μmol/g 增加至 Pd–SSZ–13–TA 的 113.4μmol/g 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 126.2μmol/g.

以上结果表明,热和水热老化处理都主要通过提高阶段 I 的吸附量而提高了 NO_x 的总吸附量,可能与热和水热处理后 SSZ–13 表面 Pd 分散更好,可用于 NO_x 吸附的 Pd^{2+} 离子位点更多有关.有研究表明,含水条件下 NO 可以以水合 Pd^{2+} 离子–亚硝基配合物(如 $Pd^{2+}(NO)(H_2O)_3$)的形式吸附在 Pd^{2+} 位点上[12,16,24-25].热和水热处理后 Z_2–Pd^{2+} 位点增多可能是含水条件下 Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 较 Pd–SSZ–13 吸附 NO_x 性能有所改善的主要原因.

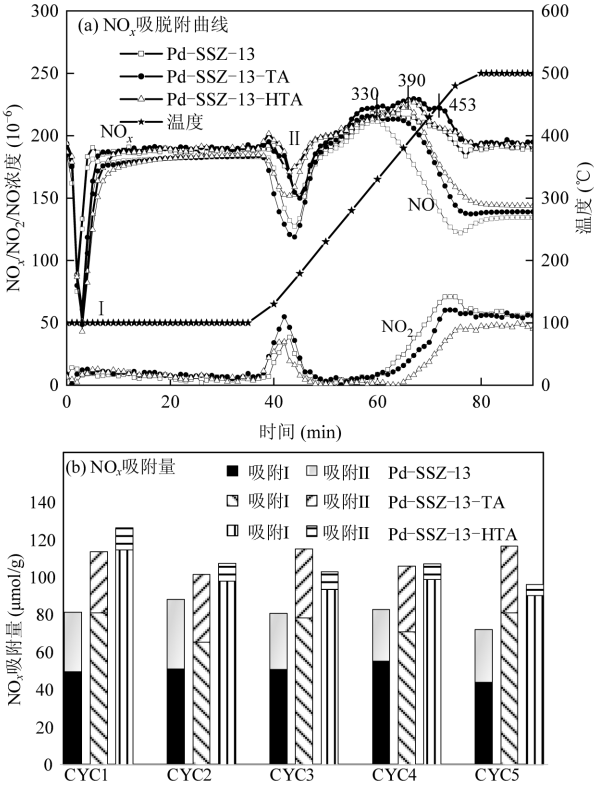


图 2　Pd–SSZ–13,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 NO_x 吸脱附曲线及循环使用吸附量

Fig.2　NO_x adsorption and desorption curves and cyclic adsorption capacity of Pd–SSZ–13, Pd–SSZ–13–TA and Pd–SSZ–13–HTA

进气组成:200×10^{-6}NO,2%H_2O,10%O_2,N_2 平衡;吸附温度:100℃

从图 2(a)还可以看出,与 Pd–SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在高温区脱附的 NO_x 有所增加,与 NO 的脱附曲线向高温区移动有关.据报道,Pd 对 NO 的结合力高于 Pd^{2+},高温下 NO 脱附增加表明吸附剂以 Pd–NO 形式吸附储存了更多 NO[16,28-29].而 Pd–NO 的形成与 $Z^-[Pd^{2+}(OH)]^+$ 位点有关,因此热和水热老化处理可能也增加了吸附剂表面 $Z^-[Pd^{2+}(OH)]^+$ 位点的数量.热老化处理后 $Z^-[Pd^{2+}(OH)]^+$ 位点增加更多可能是 Pd–SSZ–13–TA 在阶段 II 吸附了更多 NO 的同时生成了更多 NO_2 的原因.而水热老化处理后 Z_2–Pd^{2+} 位点增加更多可能是 Pd–SSZ–13–HTA 在阶段 I 吸附储存了更多

NO_x 的原因.Wang 等也报道了热和水热老化处理后的 Pd–SSZ–13 样品分别含有更多的 Z–$[Pd^{2+}(OH)]^+$ 和 Z_2–Pd^{2+}位点的结果[25].

与吸附量增加相对应,NO_x 脱附量由 Pd–SSZ–13 的 78.2μmol/g 增加至 Pd–SSZ–13–TA 的 107.5μmol/g 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 123.1μmol/g,不同吸附剂表面 NO_x 的脱附都较为完全.另外,与 Pd–SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在高温下生成的 NO_2 更少(图 2(a)),可能与热和水热老化处理后吸附剂表面能够催化 NO 氧化的 PdO_x 物种减少有关.

图 2(b)给出了 Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在 5 次吸脱附循环过程中 NO_x 吸附量的变化.整体而言,Pd–SSZ–13 和 Pd–SSZ–13–TA 具有较好的循环使用稳定性,NO_x 吸附量随使用次数增加而处于波动变化中.而 Pd–SSZ–13–HTA 吸附 NO_x 性能随循环使用次数增加呈衰减趋势,NO_x 总吸附量由第 1 次吸附时的 126.2μmol/g 降至第 5 次吸附时的 96.1μmol/g,高于 Pd–SSZ–13 在第 5 次使用时的吸附量(71.9μmol/g),但远低于 Pd–SSZ–13–TA 在第 5 次使用时的吸附量(115.4μmol/g).以上结果表明,虽然热和水热老化处理都能提高 Pd–SSZ–13 吸附 NO_x 的性能,但热老化处理过的样品(Pd–SSZ–13–TA)具有更好的循环使用稳定性.

2.3 吸附剂理化特性表征结果

2.3.1 元素组成分析结果 根据 XRF 测试结果,SSZ–13 和 Pd–SSZ–13 的 Si/Al 比分别为 7.5 和 7.8,与所购 SSZ–13 分子筛的理论 Si/Al 比(7.5)相同或相近.而基于 ICP–OES 测试结果,Pd–SSZ–13 中 Pd 的实际含量为 1.64wt.%,略低于 Pd 的理论负载量(2.0wt.%),表明离子交换制备 Pd–SSZ–13 的过程中损失了部分 Pd.

2.3.2 N_2 吸脱附测试结果 从图 3 可以看出,不同样品的 N_2 吸脱附等温线均符合国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定的 I 型等温线,表明所有样品均主要为微孔结构,说明 Pd^{2+}离子交换、热和水热老化处理以及循环使用过程都没有改变 SSZ–13 的微孔特性.

从表 1 可以看出,与 SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13 的 BET 比表面积和微孔体积略有降低,与离子交换负载的 Pd 物种占据了部分分子筛表面和孔道有关.而与新鲜制备的 Pd–SSZ–13 相比,热和水热老化处理后样品比表面积和微孔体积进一步降低,可能与热和水热老化处理导致分子筛骨架脱 Al,Al 物种占据了部分孔道有关.循环使用 5 次后 Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的比表面积和微孔体积都较使用前有所增加,可能与多次的升降温过程促进了孔道内 Al 物种重新向骨架迁移有关.另外,与水热老化处理的样品(Pd–SSZ–13–HTA)相比,热老化处理的样品(Pd–SSZ–13–TA)在循环使用前后都具有更高的比表面积和微孔体积,可能是其具有更好的循环使用稳定性的原因之一.

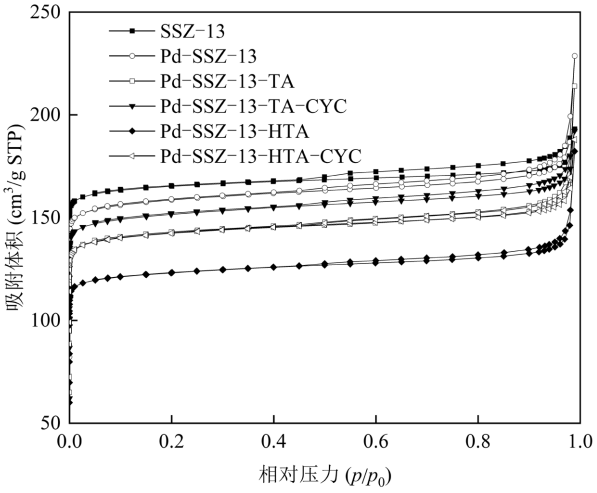


图 3 不同样品的 N_2 吸脱附等温线

Fig.3 N_2 adsorption–desorption isotherms of different samples

表 1 不同样品的表面与孔结构特性参数及晶粒尺寸和相对结晶度

Table 1 Surface and pore–structure parameters, crystalline size and relative crystallinity of different samples

样品	BET 比表面积(m^2/g)	微孔体积(cm^3/g)	晶粒尺寸(nm)[a]	相对结晶度(%)[b]
SSZ–13	684.3	0.25	43.4	100
Pd–SSZ–13	650.4	0.24	46.2	94.2
Pd–SSZ–13–TA	580.7	0.22	45.9	95.4
Pd–SSZ–13–TA–CYC	621.3	0.23	48.0	103.3
Pd–SSZ–13–HTA	504.8	0.20	47.0	94.4
Pd–SSZ–13–HTA–CYC	579.7	0.22	47.0	99.5

注: [a]根据衍射峰(2θ=20.8°)的半峰宽,由Scherrer方程计算得到;[b]样品衍射峰(2θ=20.8°、25.2°、31.0°)总强度与SSZ–13相应衍射峰总强度之比.

2.3.3 XRD 分析结果 从图 4 可以看出,所有测试

样品均呈现 CHA(菱沸石)结构的 XRD 图谱,表明 Pd^{2+}离子交换、热和水热老化处理以及循环使用过程都未造成 SSZ–13 分子筛骨架结构的坍塌或破坏,与 SSZ–13 为小孔分子筛,本身具有较好的水热稳定性有关[13,30].所有含 Pd 的样品都未检测到与 Pd 物种有关的衍射峰,可能与 Pd 负载量低、Pd 物种在 SSZ–13 分子筛表面的分散较好有关.

由表 1 所示不同样品的晶粒尺寸及相对结晶度可以看出,SSZ–13 表面负载 Pd 后晶粒尺寸略有增加,但热和水热老化处理以及循环使用后样品的晶粒尺寸都无显著变化.另外,负载 Pd、热和水热老化处理以及循环使用后的样品相对于 SSZ–13 的结晶度都保持在 100%左右,再次表明 SSZ–13 具有较好的结构稳定性.

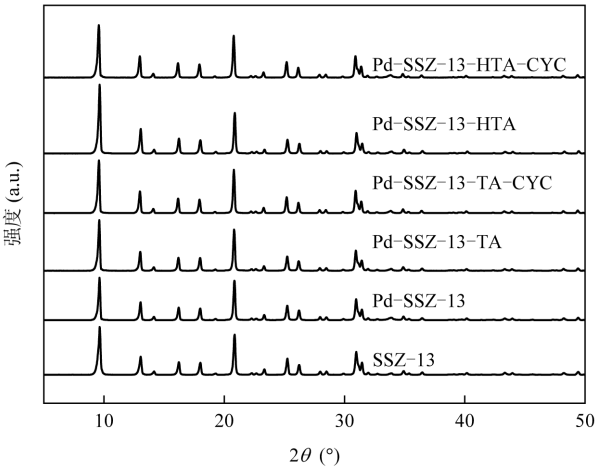


图 4　不同样品的 XRD 谱图

Fig.4　XRD patterns of different samples

2.3.4　SSNMR 分析结果　如图 5(a)所示,所测样品均在化学位移为 58×10^{-6} 和 0 处检测到 ^{27}Al 的 NMR 信号,其中位于 58×10^{-6} 处的峰归属于四配位骨架 Al,而位于 0 处的峰归属于非骨架 Al[18-19,26].与 SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13 在 58×10^{-6} 处的信号强度略有降低,表明离子交换过程中存在轻微的骨架脱 Al 现象.而 Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 在 58×10^{-6} 处的信号强度较 Pd–SSZ–13 显著降低且信号峰向低化学位移方向扩展,表明热和水热老化处理 Pd–SSZ–13 过程中存在较为严重的分子筛骨架脱 Al 现象,非骨架 Al(30×10^{-6} 处)的信号相应增强.

从图 5(b)可以看出,所测样品均在化学位移为 −111 和 -105×10^{-6} 处检测到 ^{29}Si 的 NMR 信号,其中位于 -111×10^{-6} 处的峰归属于 $Si(OSi)_4$ 物种,而位于 -105×10^{-6} 处的峰归属于 $Si(OAl)(OSi)_3$ 物种[25,31],两个峰的相对强度变化可反映分子筛骨架脱 Al 情况.SSZ–13、Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 对应的–111 和 -105×10^{-6} 两个峰的峰强之比分别为 4.5、4.6、5.5 和 7.5.与 SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13 的峰强之比略有增加,与图 5(a)所示离子交换仅导致分子筛骨架轻微脱 Al 的结果一致.与 Pd–SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的峰强之比显著增加,也与图 5(a)所示热和水热老化处理导致分子筛骨架显著脱 Al 的结果一致.与 Pd–SSZ–13–TA 相比,Pd–SSZ–13–HTA 的峰强之比更大,表明水热老化处理 Pd–SSZ–13 时分子筛骨架脱 Al 较热老化处理时更严重,与 H_2O 的存在更易导致骨架 Al 的水解有关[18-19,26].水热老化处理时分子筛骨架脱 Al 更严重可能也是表 1 所示 Pd–SSZ–13–HTA 样品较 Pd–SSZ–13–TA 样品具有更低的比表面积和微孔容积的原因.

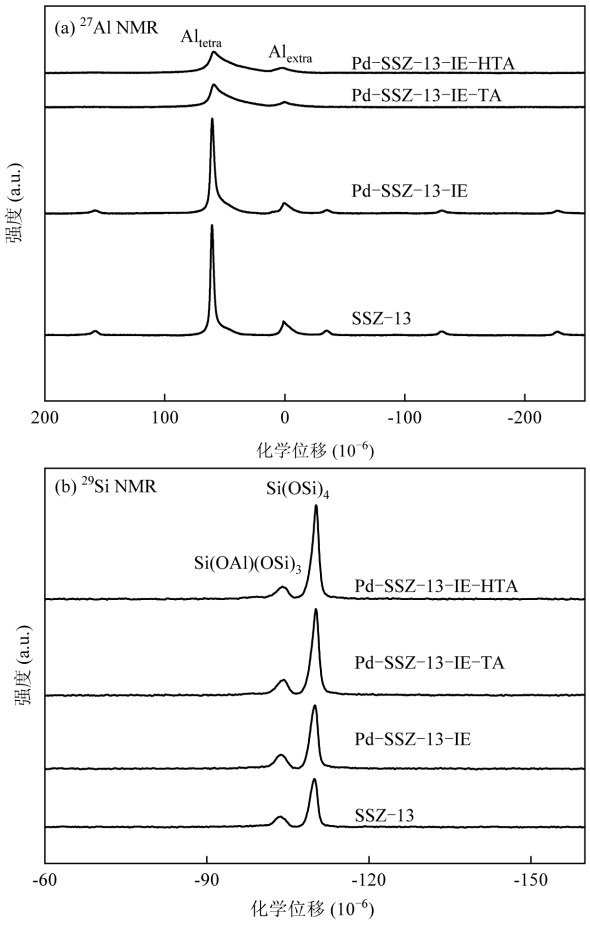


图 5　不同样品的固态 ^{27}Al MAS NMR 和 ^{29}Si MAS NMR 谱图

Fig.5　Solid state ^{27}Al MAS NMR and ^{29}Si MAS NMR spectra of different samples

2.3.5 XPS 分析结果 图 6 给出了 Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 表面 Pd 3d 的 XPS 分析结果.Pd–SSZ–13 在 337.03eV(Pd $3d_{5/2}$)和 342.40eV(Pd $3d_{3/2}$)处出现的强峰可归属于 Pd^{2+},而在 338.23eV(Pd $3d_{5/2}$)和 343.99eV(Pd $3d_{3/2}$)出现的弱峰可归属于 Pd^{4+}[13,22,32-33],表明离子交换负载的 Pd 主要以二价(孤立 Pd^{2+}离子、PdO、$Pd(OH)_2$ 等)形式存在,另外可能还有少量 PdO_2.与 Pd–SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 样品检测到的 Pd 3d XPS 信号强度显著降低,可能与热和水热老化处理过程中分子筛表面的 Pd 物种向孔道内部发生了迁移有关[22,32].而这种迁移可能正是热和水热老化处理导致 Pd 物种重新分散、Z-$[Pd^{2+}(OH)]^+$和 Z_2-Pd^{2+}位点增多的原因.Wang 等也认为热和水热老化处理 Pd–SSZ–13 过程中发生的 Pd 物种向分子筛孔道内的迁移是导致 Pd 的 XPS 信号显著减弱的原因[25].

2.3.6 TEM 分析结果 通过 TEM 分析进一步研究了 Pd 在 SSZ–13 表面的分散情况.如图 7 所示,Pd–SSZ–13 样品表面 Pd 颗粒分布不均匀,且颗粒尺寸分布较宽(1.5~5.5nm),平均粒径为(2.75±0.50)nm.而 Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 表面 Pd 分散更好,颗粒尺寸也更小,Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 表面 Pd 颗粒平均尺寸分别为(1.30±0.20)nm 和(1.75±0.50)nm.以上结果再次表明热和水热老化处理促进了 Pd 的分散,尤其是热老化处理的样品中 Pd 分散更好,颗粒更小,有利于 Pd 物种的充分利用.

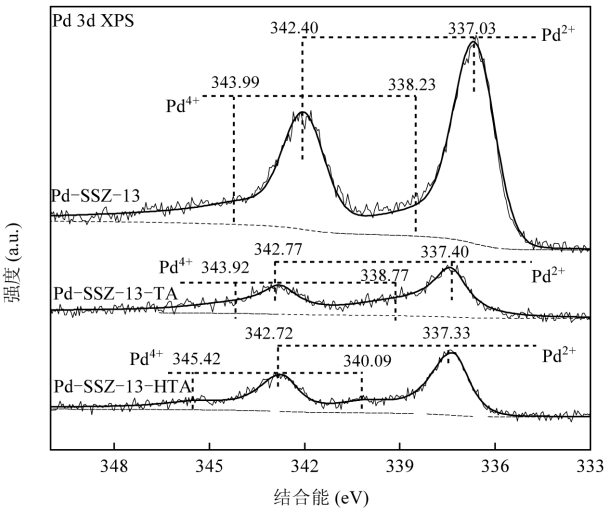


图 6 不同样品的 Pd 3d XPS 谱图

Fig.6 Pd 3d XPS profiles of different samples

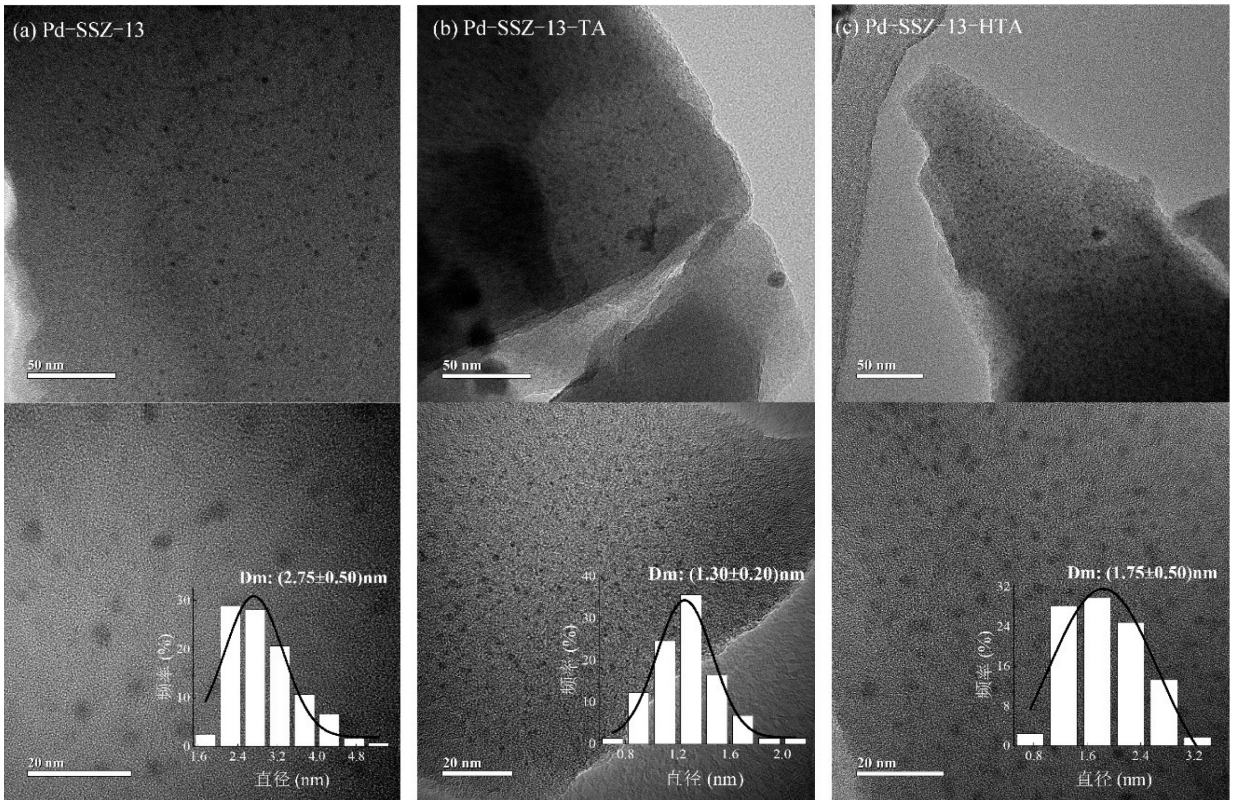


图 7 Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 TEM 图像

Fig.7 TEM images of Pd–SSZ–13, Pd–SSZ–13–TA, and Pd–SSZ–13–HTA

2.3.7　NH_3–TPD 分析结果　图 8 给出了 Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 NH_3–TPD 曲线.可以看出,Pd–SSZ–13 在 300~500℃出现了一个大的 NH_3 脱附峰,为分子筛骨架上 Brønsted 强酸位点上吸附 NH_3 的脱附[19,21].另外在 100~300℃的温度范围内还有一个 NH_3 脱附峰,可能源自物理吸附 NH_3 以及 Lewis 中等强度酸位点(如 Pd^{2+}、非骨架 Al 位点)上吸附 NH_3 的脱附[18,33-34].

与 Pd–SSZ–13 相比,Pd–SSZ–13–TA 高温下脱附的 NH_3 未显著减少而中低温下的脱附有所增加,Pd–SSZ–13–HTA 在高温下 NH_3 脱附显著减少的同时中低温下的脱附有所增加(图 8).可以看出,热老化处理后吸附剂 B 酸位点变化不显著,但水热老化处理后显著减少,热和水热老化处理后吸附剂中等强度酸位点都有所增加.前述结果表明,热老化处理 Pd–SSZ–13 时分子筛骨架脱 Al 较水热老化处理时轻微,且热老化处理后形成了更多的 $Z–[Pd^{2+}(OH)]^+$ 位点,可能是热老化处理并未导致吸附剂 B 酸位点显著减少的原因.而水热老化处理时分子筛骨架脱 Al 严重,B 酸位点相应减少.另一方面,热和水热老化处理后 Pd 分散更好,$Z–[Pd^{2+}(OH)]^+$和 $Z_2–Pd^{2+}$等位点增多,是热和水热老化处理后吸附剂表面 Lewis 中等强度酸位点增加的主要原因.

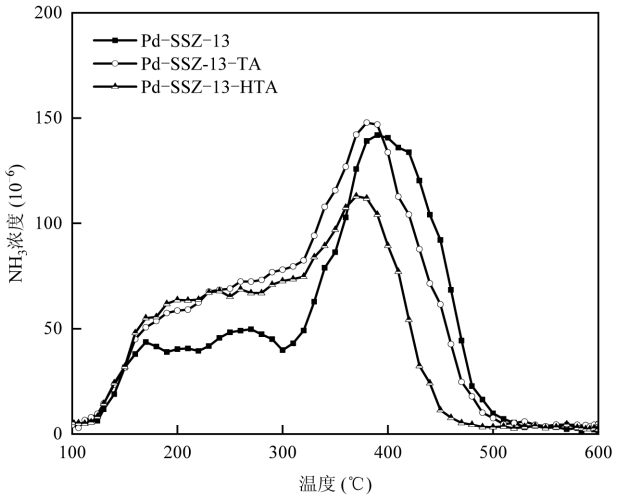


图 8　不同样品的 NH_3–TPD 曲线

Fig.8　NH_3–TPD patterns of different samples

吸附阶段进气组成:500×$10^{-6}$$NH_3$,$N_2$ 平衡;吸附温度:100℃;脱附阶段进气组成:N_2;脱附温度 100~600℃;升温速率 10℃/min

2.4　NO 吸附过程原位红外(in situ Drifts)表征结果

利用 in situ Drifts 装置,在进气组成为 200×10^{-6}NO、1%H_2O、10%O_2 和 N_2 平衡条件下采集了 Pd–SSZ–13 和 Pd–SSZ–13–TA 吸附 NO 过程中的红外光谱,结果如图 9 所示.从图 9(a)可以看出,采用 Pd–SSZ–13 吸附剂时,分别在 1817 和 1860cm^{-1} 处检测到红外吸收峰,可分别归属于 $Z–[Pd^{2+}(OH)]^+$和 $Z_2–Pd^{2+}$位点上以 Pd^+–NO 和 Pd^{2+}–NO 形式吸附的 NO[12,35].另外根据文献报道,1817cm^{-1} 处的峰也可能归属于水合 Pd^{2+} 离子位点上吸附的 NO,如 $(Pd^{2+}(NO)(H_2O)_3)$物种.实验中未观测到分子筛 B 酸位点上以 NO^+形式吸附的 NO 的特征峰(~2150cm^{-1}处)[26],与进气中的 H_2O 优先吸附在 B 酸位点上有关.

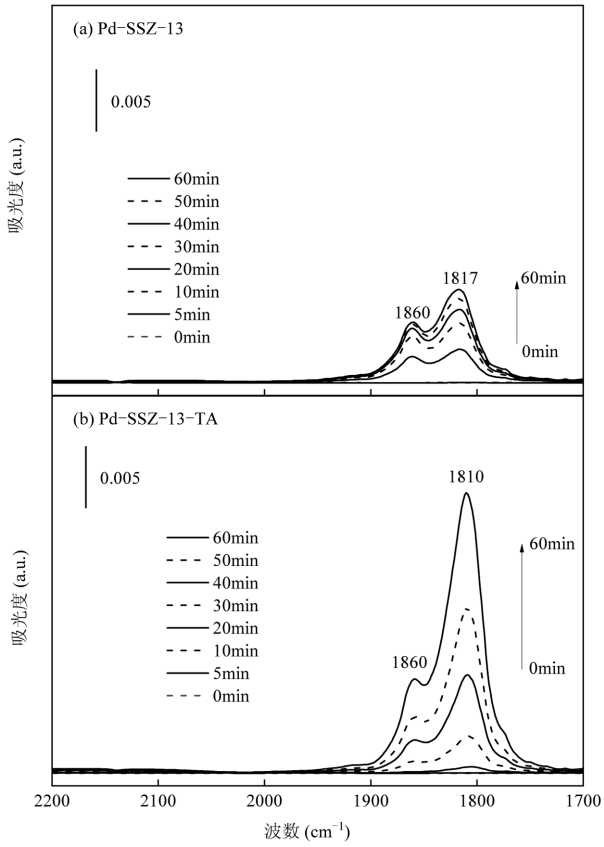


图 9　Pd–SSZ–13 和 Pd–SSZ–13–TA 表面 NO 吸附过程 in situ Drifts 分析结果

Fig.9　In situ Drifts results of NO adsorption on Pd–SSZ–13and Pd–SSZ–13–TA

进气组成:200×10^{-6}NO,1%H_2O,10%O_2,N_2 平衡;进气总流量:50mL/min;吸附温度:100℃

对比图 9(a)和(b)可以看出,热老化处理后的吸附剂(Pd–SSZ–13–TA)在相同条件下具有更高的吸附 NO_x 容量(光谱强度更高),与吸附剂吸附性能评价结果一致(图 2(a)).另外,以 Pd–SSZ–13–TA 为吸附剂

时,低波数(1810cm^{-1})处的峰相对于高波数(1860cm^{-1})处的峰有所增强,可能与 Pd–SSZ–13–TA 表面 Z−[Pd^{2+}(OH)]$^{+}$和 Z$_2$−Pd^{2+}位点增多,以 Pd^{+}–NO 和水合 Pd^{2+}–NO 形式吸附的 NO 增加有关.

图 10 给出了 Pd–SSZ–13–TA 吸附剂在不同温度下吸附 NO 的 in situ Drifts 测试结果.

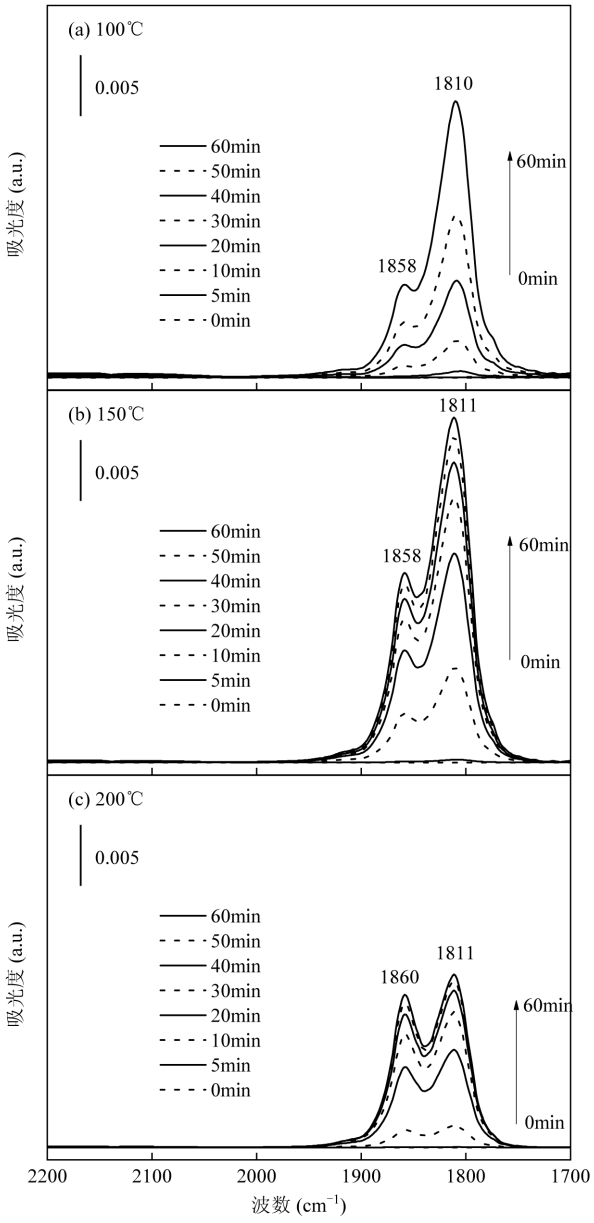


图 10 100,150 和 200℃下 Pd–SSZ–13–TA 表面 NO 吸附过程 in situ Drifts 分析结果

Fig.10 In situ Drifts results of NO adsorption on Pd–SSZ–13–TA at 100, 150 and 200℃

进气组成:200×10^{-6} NO,1%H_2O,10%O_2,N_2 平衡;进气总流量:50mL/min

可以看出,相同进气组成下随着吸附温度的提高,高波数(1858,1860cm^{-1})处的峰相对于低波数(1810,1811cm^{-1})处的峰峰强逐渐增加,与温度高时 H_2O 与 Pd^{2+}离子的结合减弱,水合 Pd^{2+}离子减少,更多 NO 直接吸附在 Z$_2$−Pd^{2+}位点上有关.温度升高后更多 Pd 位点释放出来并吸附 NO_x,是图 10 所示 150℃下 NO_x 吸附量较 100℃下增加的原因,与图 2(a)所示程序升温起始阶段再次发生 NO_x 吸附的结果一致.但继续升高温度至 200℃后 NO_x 吸附量有所降低(图 10(c)).

以上结果表明,含水条件下 Z−[Pd^{2+}(OH)]$^{+}$和 Z$_2$−Pd^{2+}位点仍具有吸附储存 NO_x 的作用,可能与 Z−[Pd^{2+}(OH)]$^{+}$位点上形成的 Pd^{+}–NO 较稳定,同时水合 Pd^{2+}离子可吸附储存 NO 有关.热老化处理后 Pd 分散增强,Z−[Pd^{2+}(OH)]$^{+}$和 Z$_2$−Pd^{2+}位点增多,是 Pd–SSZ–13–TA 吸附 NO_x 性能较 Pd–SSZ–13 提高的重要原因.

2.5 热和水热老化处理 Pd–SSZ–13 促进 NO_x 吸附储存机理

在 Pd–SSZ–13 吸附剂上,NO 的吸附储存主要通过与 Pd^{2+}离子按摩尔比 1:1 形成亚硝酰基配合物(Pd^{2+}–NO/Pd^{+}–NO)来实现,这意味着吸附剂中 Pd^{2+}离子位点的数量决定了其吸附储存 NO 的容量[9,16,29,32].根据测得的 NO_x 吸附量(图 2)和 Pd–SSZ–13 中 Pd 的实际含量(1.64wt.%)计算得到 Pd–SSZ–13、Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 NO_x/Pd 摩尔比分别为 0.52、0.74 和 0.82,热和水热老化处理后 NO_x/Pd 摩尔比显著增加,推测与热和水热老化处理后更多 Pd 以离子形式(Z$_2$−Pd^{2+}和 Z−[Pd^{2+}(OH)]$^{+}$)存在,NO_x 吸附量增加有关.但 Pd–SSZ–13–TA 和 Pd–SSZ–13–HTA 的 NO_x/Pd 摩尔比仍小于 1,可能与热和水热老化处理后仍有部分 Pd 以 PdO_x 的形式存在,含水条件下无法吸附储存 NO 和/或不是所有 Pd^{2+}离子都能够吸附 NO 有关[13,26].

温和条件下的热和水热老化处理虽会导致一定程度的骨架脱 Al,但由于 B 酸位点在含水条件下基本不具备吸附储存 NO_x 的能力,骨架脱 Al 并未对 NO_x 的吸附造成负面影响.相反,热和水热老化处理后 Pd 分散更好,Z$_2$−Pd^{2+}和 Z−[Pd^{2+}(OH)]$^{+}$等位点增多,这些高度分散的 Pd^{2+}离子在含水条件下也具备一定的吸附储存 NO 能力,因此热和水热老化处理后样品的吸附储存能力大幅提高.

关于热和水热老化处理 Pd–SSZ–13 过程中 Pd

的再分散机理,有研究认为 Brønsted 酸通过质子分解作用锚定 PdO 和 $Pd(OH)_2$ 物种并与其反应(式(3)~(5)),在促使 Pd 迁移和 Pd^{2+}离子的形成中发挥了重要作用[13,16,36-38].NH_3–TPD 结果表明,Pd–SSZ–13 样品中含有的丰富 Brønsted 酸位点,可能是热和水热老化处理显著促进了 Pd 的迁移和分散的原因.

$$PdO + 2Z{-}H^{+} \rightarrow Z_2{-}Pd^{2+} + H_2O \quad (3)$$

$$Pd(OH)_2 + 2Z{-}H^{+} \rightarrow Z_2{-}Pd^{2+} + 2H_2O \quad (4)$$

$$Pd(OH)_2 + Z{-}H^{+} \rightarrow Z{-}[Pd^{2+}(OH)]^{+} + H_2O \quad (5)$$

3　结论

3.1　进气中含 2%H_2O 时 SSZ–13 不具备吸附储存 NO_x 能力,而 Pd–SSZ–13 能够在吸附以及程序升温至 100~230℃时吸附储存 NO_x,NO_x 吸附容量为 81.3μmol/g,脱附温度(230~493℃)处于 SCR 催化剂高效工作的温度区间内,脱附较为完全.

3.2　700℃、短时间(10h)的热和水热老化处理显著提高了 Pd–SSZ–13 在含水条件下吸附储存 NO_x 的能力.与水热老化处理的样品相比,热老化处理的样品具有更好的循环使用稳定性.

3.3　热和水热老化处理促使分子筛表面 Pd 物种向孔道内部迁移,Pd^{2+}离子位点($Z{-}[Pd^{2+}(OH)]^{+}$和 $Z_2{-}Pd^{2+}$)增多,促进了 NO_x 的吸附储存.与水热老化处理的样品相比,热老化处理的样品分子筛骨架脱 Al 较轻微,比表面积和孔容更高,Pd 分散更好,可能是其具有更好的循环使用稳定性的原因.

3.4　低温(100℃)、含水条件下 NO 主要通过在 $Z{-}[Pd^{2+}(OH)]^{+}$和 $Z_2{-}Pd^{2+}$位点上形成 Pd^{+}–NO、Pd^{2+}–NO 和水合 Pd^{2+}–NO 物种进行储存.与原始 Pd–SSZ–13 相比,热老化处理后的样品表面以 Pd^{+}–NO 和水合 Pd^{2+}–NO 形式吸附的 NO 占比增多.适当升高温度有利于 H_2O 从 Pd^{2+}位点脱附,从而有利于 NO 吸附.

3.5　Pd–SSZ–13 含有的大量 Brønsted 酸可能在热和水热老化处理促使 Pd 迁移和 Pd^{2+}离子的形成中发挥了重要作用.

参考文献：

[1] Chu B W, Ma Q X, Liu J, et al. Air pollutant correlations in China: Secondary air pollutant responses to NO_x and SO_2 control [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2020,7(10):695−700.

[2] 蒋　凯,侯晓松,程水源.典型工业城市 O_3 污染成因及控制策略研究 [J]. 中国环境科学, DOI:10.19674/j.cnki.issn1000−6923.20250107.012.
Jiang K, Hou X S, Cheng S Y. Research on causes and control strategies of O_3 pollution in a typical industrial city [J]. China Environmental Science, DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000−6923.20250107.012.

[3] Yang L H, Franco V, Mock P, et al. Experimental assessment of NO_x emissions from 73Euro 6diesel passenger cars [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(24):14409−14415.

[4] 潘柔杏,于庆君,唐晓龙,等.被动 NO_x 吸附剂在柴油车冷启动排放控制中的研究进展 [J]. 化工进展, 2022,41(1):400−417.
Pan R X, Yu Q J, Tang X L, et al. Research progress of passive NO_x adsorbent in diesel vehicle for cold start emission control [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022,41(1):400−417.

[5] Rao S, Sarlashkar J, Rengarajan S, et al. A controls overview on achieving ultra−low NO_x [A]. SAE Technical Paper, 2020, DOI: 10.4271/2020−01−1404.

[6] Li Y, Chen D D, Xu X, et al. Cold−start NO_x mitigation by passive adsorption using Pd−exchanged zeolites: From material design to mechanism understanding and system integration [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(9):3467−3485.

[7] Gu Y T, Epling W S. Passive NO_x adsorber: An overview of catalyst performance and reaction chemistry [J]. Applied Catalysis A: General, 2019,570:1−14.

[8] Lee J, Theis J R, Kyriakidou E A. Vehicle emissions trapping materials: Successes, challenges, and the path forward [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,243:397−414.

[9] 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_x adsorbers [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2018,57(51):16672−16677.

[10] Theis J R, Ura J, Getsoian A B, et al. Effect of framework Al pairing on NO storage properties of Pd−CHA passive NO_x adsorbers [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,322:122074.

[11] Gu Y T, Zelinsky P R, Chen Y R, et al. Investigation of an irreversible NO_x storage degradation mode on a Pd/BEA passive NO_x adsorber [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,258:118032.

[12] Gu Y T, Majumdar S S, Pihl J A, et al. Investigation of NO adsorption and desorption phenomena on a Pd/ZSM−5passive NO_x adsorber [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,298:120561.

[13] Zheng Y, Kovarik L, Engelhard M H, et al. Low−temperature Pd/zeolite passive NO_x adsorbers: Structure, performance, and adsorption chemistry [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017,121(29):15793−15803.

[14] Song I, Khivantsev K, Wu Y Q, et al. Unusual water−assisted NO adsorption over Pd/FER calcined at high temperatures: The effect of cation migration [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,318: 121810.

[15] Mandal K, Gu Y T, Westendorff K S, et al. Condition−dependent Pd speciation and NO adsorption in Pd/zeolites [J]. ACS Catalysis, 2020,10(21):12801−12818.

[16] Gupta A, Kang S B, Harold M P. NO_x uptake and release on

Pd/SSZ-13: Impact of feed composition and temperature [J]. Catalysis Today, 2021,360:411-425.

[17] Khivantsev K, Jaegers N R, Kovarik L, et al. Palladium/zeolite low temperature passive NO_x adsorbers (PNA): Structure-adsorption property relationships for hydrothermally aged PNA materials [J]. Emission Control Science and Technology, 2020,6:126-138.

[18] Gao F, Wang Y L, Washton N M, et al. Effects of alkali and alkaline earth cocations on the activity and hydrothermal stability of Cu/SSZ-13NH_3-SCR catalysts [J]. ACS Catalysis, 2015,5(11):6780-6791.

[19] Wang A Y, Lindgren K, Di M Q, 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.

[20] Li D, Yang G J, Chen M Y, et al. Na co-cations promoted stability and activity of Pd/SSZ-13 for low-temperature NO adsorption [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,309:121266.

[21] Zhao H W, Chen X Y, 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.

[22] Ryou Y, Lee J, Cho J S, 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.

[23] Lee J, Ryou Y, Hwang S, et al. Comparative study of the mobility of Pd species in SSZ-13and ZSM-5, and its implication for their activity as passive NO_x adsorbers (PNAs) after hydro-thermal aging [J]. Catalysis Science & Technology, 2019,9(1):163-173.

[24] Lee J, Kim J, Kim Y, et al. Improving NO_x storage and CO oxidation abilities of Pd/SSZ-13 by increasing its hydrophobicity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,277:119190.

[25] Wang Y J, Shi X Y, Liu Z Q, et al. The study of Pd-SSZ-13 as low-temperature passive NO_x adsorber materials: High dispersal of Pd in small-pore CHA zeolites by thermal treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,324:122254.

[26] Chen H Y, Collier J E, Liu D X, 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.

[27] Yasumura S, Ueda T, Ide H, et al. Local structure and NO adsorption/desorption property of Pd^{2+} cations at different paired Al sites in CHA zeolite [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021,23(39):22273-22282.

[28] Villamaina R, Iacobone U, Nova I, et al. Mechanistic insight in NO trapping on Pd/Chabazite systems for the low-temperature NO_x removal from diesel exhausts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,284:119724.

[29] Cui Y R, Chen J Z, Peng B, et al. Onset of high methane combustion rates over supported palladium catalysts: From isolated Pd cations to PdO nanoparticles [J]. JACS Au, 2021,1(4):396-408.

[30] 司庆宇,樊 星,张玮航,等.Fe 和 Cu 分子筛催化剂同时催化 NO_x还原和 N_2O 分解 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):4826-4834.
Si Q Y, Fan X, Zhang W H, et al. Simultaneous reduction of NO_x and decomposition of N_2O over Fe and Cu zeolite catalysts [J]. China Environmental Science, 2024,44(9):4826-4834.

[31] Wang Y X, Wang Y J, Shi X Y, et al. Unveiling the roles of distinct active sites over Pd/SSZ-13 for low-temperature NO_x adsorption [J]. Applied Surface Science, 2024,659:159938.

[32] Li S H, Zheng A M, Su Y C, et al. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007,129(36):11161-11171.

[33] 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.

[34] 杜延年,周 祥,周 涵,等. FAU 分子筛骨架中 Al 原子的分布规律及对 Brønsted 酸强度的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2019,35(1):11-19.
Du Y N, Zhou X, Zhou H, et al. Distribution of aluminum atoms in FAU structured framework and their influence on Brønsted acid strength [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2019,35(1):11-19.

[35] 马 倩,王 赫,屈嘉鑫,等.Ni-Ce 复合协同促进 CO 同步催化去除 NO 的性能和机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):671-681.
Ma Q, Wang H, Qu J X, et al. Performance and mechanism of Ni-Ce composite synergistically promoting CO-selective catalytic reduction of NO [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):671-681.

[36] Van der Mynsbrugge J, Head-Gordon M, Bell A T. Computational modeling predicts the stability of both Pd^{+} and Pd^{2+} ion-exchanged into H-CHA [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021,9(4):2161-2174.

[37] Mei D H, Gao F, Szanyi J, et al. Mechanistic insight into the passive NO_x adsorption in the highly dispersed Pd/HBEA zeolite [J]. Applied Catalysis A: General, 2019,569:181-189.

[38] Hosseiniamoli H, Bryant G, Kennedy E M, et al. Understanding structure-function relationships in zeolite-supported Pd catalysts for oxidation of ventilation air methane [J]. ACS Catalysis, 2018,8(7):5852-5863.

作者简介：刘若雯(2000-),女,河北邯郸人,北京工业大学硕士研究生,主要从事大气污染控制工程研究.发表论文 2 篇.15614085707@163.com.