

陈化时间对铈锰碳烟颗粒物 催化剂性能的影响

朱 艺^{1,2*}, 邓冯丹¹, 李晓倩¹, 吴波琴¹, 杨庆露¹, 赵敏慧¹

(1. 玉溪师范学院化学生物与环境学院, 云南 玉溪 653100;

2. 玉溪师范学院生物与环境工程研究院, 云南 玉溪 653100)

摘要:以硝酸铈和硝酸锰为原料,采用共沉淀法制备了系列铈锰催化剂,考察了陈化时间对催化剂性能的影响,并将其用于柴油车尾气中的碳烟颗粒物催化燃烧。结果表明,陈化时间对铈锰催化剂催化碳烟燃烧性能的影响显著。相对未进行陈化的催化剂,陈化 7 h 后催化剂活性曲线上的峰值温度降低了 59℃,主要原因是陈化时间为 7 h 的铈锰催化剂表现出最佳的低温还原性能以及具有最多的表面氧物种吸附和脱附量,降低或增加陈化时间均对这两项关键指标产生不利影响。

关键词:碳烟净化;铈锰催化剂;陈化时间;柴油车尾气治理

中图分类号:TQ426.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)09-0150-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.031

Effect of aging time on performance of cerium manganese catalyst for soot particles

ZHU Yi^{1,2*}, DENG Feng-dan¹, LI Xiao-qian¹, WU Bo-qin¹, YANG Qing-lu¹, ZHAO Min-hui¹

(1. School of Chemistry, Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China;

2. Institute of Biology and Environmental Engineering, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China)

Abstract: A series of cerium manganese catalysts are prepared from cerium nitrate and manganese nitrate through coprecipitation method. The effect of aging time on the performance of the catalyst is investigated, and the catalyst is applied to the catalytic combustion of soot particles in exhaust from diesel vehicle. It is shown that the aging time has a significant effect on the performance of cerium manganese catalyst in soot particles combustion. The peak temperature on the activity curve of the catalyst after having been aged for 7 h is 59℃ lower than that of the unaged catalyst. This is mainly because the cerium manganese catalyst with an aging time of 7 h shows the best reduction performance at low temperature, and has the most amount of adsorption and desorption of surface oxygen species. Shortening or prolonging the aging time has adverse impact on these two key indicators.

Key words: soot purification; cerium manganese catalyst; aging time; control of exhaust from diesel vehicles

柴油机尾气中含有的碳烟颗粒物不仅对呼吸系统造成影响,还会引发心脑血管疾病^[1]。据我国生态环境部公开发布的《中国移动源环境管理年报(2022)》,2021年柴油车排放的颗粒物占汽车颗粒物总排放量的90%以上,是造成我国大气颗粒物污染的首要污染源。在尾气排气管中使用壁流式柴油机颗粒物捕集器(Diesel Particulate Filter, DPF)并涂覆贵金属催化剂是目前最有效且已商业化运用的颗粒物净化去除方法^[2]。

为了降低催化剂的使用成本,科研工作者致力于碱金属^[3]、稀土金属^[4]、过渡金属^[5]等的研究。其中稀土中的铈元素由于具有独特的 $4f^25d^06s^2$ 电子层结构而具有良好的储氧和放氧性能,可在催化

碳烟颗粒物燃烧过程中释放出大量活性氧物种而被广泛研究^[6]。在纯 CeO_2 中掺杂半径不一致、价态可变、熔点低或碱性强的其他金属离子后,可进一步改善 CeO_2 催化剂的结构和性能,提升活性和稳定性^[7]。由于 Mn^{2+} 半径与 Ce^{3+} 不同,因此将其掺杂进入 CeO_2 后会引发 $Ce-O$ 键的波动从而形成氧空位,增加催化剂上活性氧数量。根据 Mars-van-Krevelen(MvK)机制^[8],与碳烟发生反应的是催化剂表面氧空位上的活性晶格氧,因此氧空位越多,越有利于碳烟的催化反应。此外,由于 Mn^{2+} 价态可变,具有较好的氧化还原性能,因此将其掺入 CeO_2 晶格中可提升催化剂的低温还原性能,从而表现出较为优秀的催化活性^[6]。张明等^[9]的研究表明,在

收稿日期:2023-05-09;修回日期:2023-06-26

基金项目:国家自然科学基金(21962021);玉溪师范学院大学生创新创业训练计划项目(2021A004)

作者简介:朱艺(1984-),女,博士,副教授,研究方向为环境催化及机动车尾气治理,通讯联系人,yiyixx1111@163.com。

采用共沉淀法制备不同铈锰摩尔百分比的碳烟催化剂时, $\text{MnO}_x(0.4)-\text{CeO}_2$ 催化剂由于具有最多的原子吸附氧 O^- , 因此其活性最高。

催化剂制备过程中反应条件的调变(如反应时间、反应温度、酸碱度、焙烧温度等)对催化剂的结构和性能会产生明显的影响^[10], 因此, 通过在共沉淀法制备 $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_x$ 催化剂时陈化时间的调变研究该催化剂结构性能、织构性能、氧化还原性能、表面电子性能以及脱附氧性能等的变化对催化碳烟颗粒物燃烧活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR级, 中国鱼台齐鑫化工有限公司生产) 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (AR级, 中国西亚化学科技有限公司生产) 为原料, 采用共沉淀法制备了 Ce:Mn 原子比为6:4的系列铈锰催化剂。沉淀剂选用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物(摩尔比为3:3)。在持续搅拌的情况下将用去离子水溶解后的盐溶液和碱溶液滴定混合在一起, 在此过程中保持 pH 在 8~9 左右。将所得沉淀物在 90℃ 下陈化 0、2、4、6、7、8 h, 之后将所得沉淀浆液用去离子水冲洗, 抽滤, 在 105℃ 下干燥, 600℃ 下煅烧 3 h, 得到催化剂样品。

1.2 催化剂的活性测试

利用瑞士 METTLER 公司生产的 TGA/DSC 热重分析仪进行活性测试, 以德国德固赛公司生产的 Printex-U 碳烟为模拟碳烟测定催化剂对碳烟燃烧的活性。将碳烟和催化剂(质量比为 1:10)在研钵中仔细研磨 10 min, 以达到“紧密接触”的状态。在接近柴油机尾气中氧气体积分数 10% O_2/N_2 条件下进行活性测试。温度范围区间为 30~600℃, 气流流速为 30 mL/min, 加热速率为 10℃/min。以热重 TG 曲线一次微分得到 DTG 曲线中的峰值 T_m (碳烟失重最大时对应的温度)为活性评价的标准, T_m 越低活性越好。

1.3 催化剂的表征

利用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (Rigaku, Japan) 对催化剂的物相进行检测, Cu K α 激发光源, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 检测范围为 10~80°, 扫描步长为 0.02°。

利用 Thermo Scientific Dxr2xi 激光拉曼光谱仪对催化剂进行 Vis-Raman 光谱分析, 激发波长为

532 nm, 数据记录范围 100~1 800 cm^{-1} 。

利用先权 TP-5080 化学吸附仪进行 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 测试。首先在 30 mL/min 的 Ar 流中从室温升温到 450℃ 并保持 60 min, 之后在相同的气氛下冷却至 50℃。气体切换为 10% H_2/Ar , 以 10℃/min 的加热速率加热至 950℃。

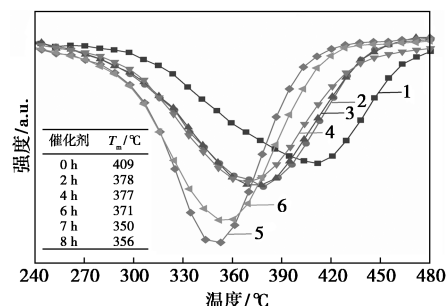
利用 Thermo Scientific™ K-Alpha™+ 光谱仪对样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, Al K α 为激发源, 采用 C 1s=284.8 eV 进行校正。

利用先权 TP-5080 化学吸附仪进行 O_2 程序升温脱附 (O_2 -TPD) 测试。首先在 30 mL/min 的 He 流中从室温升温到 400℃ 并保持 60 min, 之后在相同的气氛下冷却至 50℃。气体切换为 3% O_2/He 并保持 60 min, 气体再次切换为 He 保持 60 min, 以 10℃/min 的加热速率加热至 950℃, TCD 检测信号。

2 结果与分析

2.1 催化剂的活性

陈化时间对铈锰催化剂催化碳烟燃烧活性影响如图 1 所示。



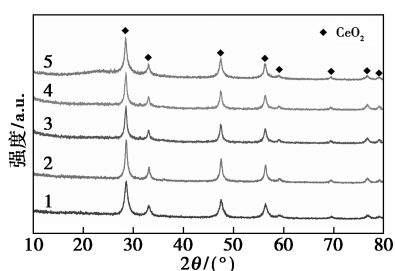
1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h; 5—7 h; 6—8 h

图 1 陈化时间对铈锰催化剂催化碳烟燃烧活性影响

由图 1 可见, 采用共沉淀法制备系列 $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_x$ 催化剂过程中, 陈化时间对催化碳烟颗粒物燃烧活性有影响。若将盐溶液和碱溶液在滴定完成后不进行陈化, 直接将沉淀物进行抽滤、洗涤、干燥、焙烧等程序, 则催化剂表现出较差的活性, T_m 为 409℃。随着陈化时间的延长, 对晶粒生长和堆积会产生影响, 从而使得活性先升高后降低, 陈化时间为 7 h 时表现出最佳的性能, 进一步延长陈化时间反而会使得活性下降。

2.2 催化剂结构及织构性能分析

铈锰催化剂的 XRD 分析结果如图 2 所示。

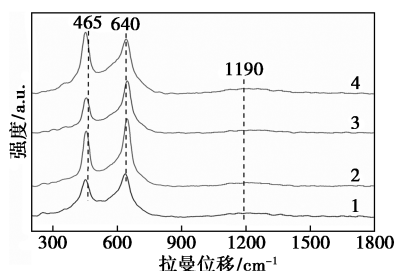


1—2 h; 2—4 h; 3—6 h; 4—7 h; 5—8 h

图 2 系列铈锰催化剂的 XRD 谱

从图 2 中可以看出,所有衍射峰均对应于 CeO_2 立方萤石结构(JCPDS #34-0394), MnO_x 的衍射峰并未观察到。这是因为部分 Mn^{2+} 进入 CeO_2 晶格形成了铈锰固溶体,部分 MnO_x 以高分散的状态分布于固溶体表面而未被 XRD 技术检测到^[11]。陈化时间从 2 h 到 8 h,衍射峰的强度变化不大,说明晶粒的一次生长在 2 h 陈化后已基本完成。

采用对 M—O 键更为敏感的 Raman 技术进一步分析固溶体表面的 MnO_x ,结果如图 3 所示。



1—2 h; 2—4 h; 3—7 h; 4—8 h

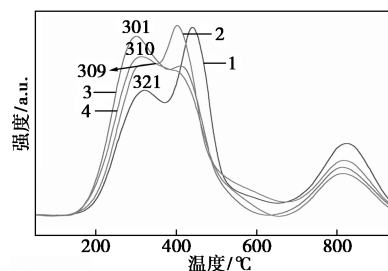
图 3 系列铈锰催化剂的 Raman 谱

从图 3 中可以看出,所有催化剂均在 465 cm^{-1} 附近出现 F_{2g} 特征峰,该峰为立方萤石结构的 CeO_2 ^[12]。在本系列催化剂中,该峰均发生了蓝移,这是因为离子半径小的 Mn^{2+} 进入到 CeO_2 晶格中形成固溶体所致^[13],这和 XRD 分析结果一致。在 1190 cm^{-1} 附近的特征峰归属于二阶纵向光学模式^[14]。在 640 cm^{-1} 附近的特征峰可归属于 MnO_x 的峰^[15],由此可见,确实有 MnO_x 分布于催化剂表面, Mn^{2+} 并未全部进入 CeO_2 晶格中。

2.3 催化剂 H_2 -TPR 分析

由于碳烟燃烧反应的本质是氧化还原反应,因此催化剂的氧化还原性能在催化碳烟燃烧中起到了重要作用^[16-17]。铈锰固溶体在 H_2 -TPR 反应中一般呈现出 4 个还原峰, $200\sim 500^\circ\text{C}$ 左右的峰可归属于 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 的逐步还原^[18-19]; $500\sim 600^\circ\text{C}$

左右的峰可归属于表面 Ce^{4+} 的还原; $700\sim 900^\circ\text{C}$ 左右的峰可归属于体相 Ce^{4+} 的还原。由于碳烟的燃烧温度低于体相的 Ce^{4+} 的还原温度区间,因此体相的 Ce^{4+} 的还原对碳烟燃烧没有影响。低温还原峰面积越大,还原峰温越低,则越有利于降低碳烟的燃烧温度。第 1 个还原峰的耗氢量与 Mn^{4+} 物种和表面氧空位相关^[18]。系列铈锰催化剂的 H_2 -TPR 谱图如图 4 所示。



1—2 h; 2—4 h; 3—7 h; 4—8 h

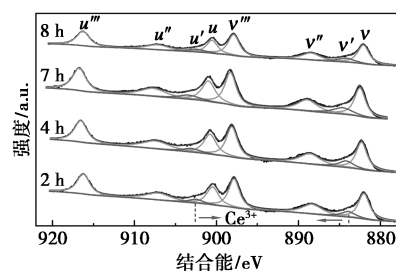
图 4 系列铈锰催化剂的 H_2 -TPR 谱图

由图 4 可见,随着陈化时间的增加,初始峰的峰温先降低后增加,峰面积先增大后减小。陈化 7 h 后,铈锰催化剂的第 1 个还原峰面积最大,峰温最低,因此这是该催化剂表现出最优异的碳烟催化活性的原因之一。

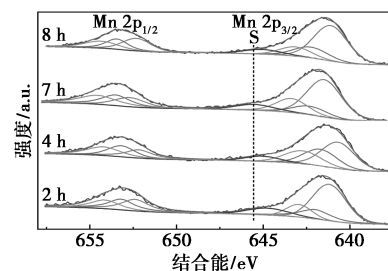
2.4 催化剂 XPS 分析

系列铈锰催化剂的 XPS 谱图如图 5 所示。

从图 5(a)中可以看出,将 Ce 3d 谱峰分为了 Ce $3d_{3/2}$ 和 Ce $3d_{5/2}$ 两组,分别标记为 u 和 v ,其中 v' 和 u' 代表 Ce^{3+} 的特征峰,其他为 Ce^{4+} 的特征峰^[20-21]。将 Ce^{3+} 的特征峰面积除以总的峰面积可以得到 Ce^{3+} 的



(a) Ce 3d



(b) Mn 2p

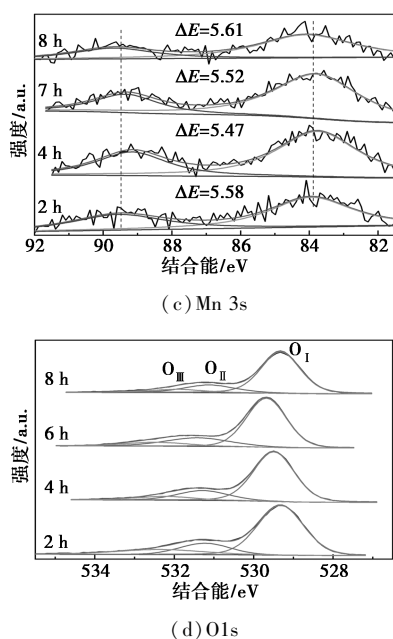


图5 系列铈锰催化剂的XPS谱图

相对原子分数,如表1所示。从表1中可以看出,随着陈化时间的增加,Ce³⁺原子分数先增加后降低,陈化7 h时,Ce³⁺原子分数最高。由于在铈基催化剂中,Ce³⁺有利于氧空位的形成,因此含有越多Ce³⁺的催化剂,越容易活化气态氧,氧化碳烟颗粒物^[22]。

表1 XPS表面元素分析

催化剂	O _{II} / O/ %	Ce ³⁺ / Ce/ %	Mn ²⁺ / Mn/ %	Mn ³⁺ / Mn/ %	Mn ⁴⁺ / Mn/ %	ΔE _s / eV	平均 氧化态/ eV
2 h	17.20	8.49	53.48	25.84	20.68	5.58	2.67
4 h	17.96	9.17	40.07	31.25	28.03	5.47	2.87
7 h	20.86	11.05	50.67	20.97	28.36	5.52	2.78
8 h	18.55	9.96	57.34	23.33	19.33	5.61	2.62

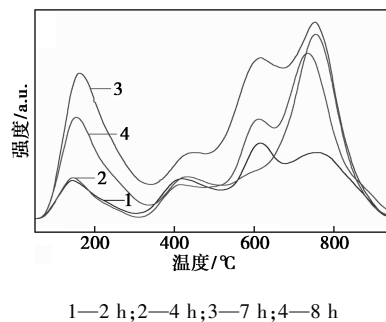
从图5(b)中可以看出,本系列催化剂的Mn 2p谱峰由于自旋轨道分裂为Mn 2p_{3/2}和Mn 2p_{1/2}两组,2组谱峰间的结合能差值约为11.2 eV,在646 eV附近的峰为MnO的卫星峰。将谱峰拟合后可根据峰面积得到Mn²⁺,Mn³⁺和Mn⁴⁺的含量列于表1。Mn 3s谱峰中双峰之间的结合能差值随着催化剂中的平均氧化态的增加而单调递减,因此可用结合能差值ΔE辅助确定催化剂中Mnⁿ⁺平均氧化态的含量^[23]。从表1中可以看出,Mn 2p和Mn 3s对Mnⁿ⁺平均价态的分析结果一致,随着陈化时间的增加,对Mnⁿ⁺价态的影响不大。

从图5(d)中可以看出,将O 1s的谱峰拟合为3

个峰,分别标记为O_I(晶格氧物种)、O_{II}(表面吸附氧物种)和O_{III}(表面吸附的碳酸盐和羟基物种)^[24]。表面吸附氧物种可在催化碳烟氧化时释放出来,量越多越有利于碳烟氧化,也称为活性氧物种^[25-26]。根据表1可知,制备铈锰催化剂时,随着陈化时间的增加,O_{II}含量先增加后降低,在陈化7 h时达到最大值,这与Ce³⁺含量变化一致。因此,采用共沉淀法制备催化剂时,7 h的陈化时间最优,可获得催化剂上最多的活性氧物种,从而表现出最佳的活性。

2.5 催化剂O₂-TPD分析

采用O₂-TPD表征手段测试催化剂脱附氧性能,结果如图6所示。

图6 系列铈锰催化剂的O₂-TPR谱图

据文献[18]报道,位于200℃以下的信号为催化剂物理吸附氧O_{2ad}的脱附,200~500℃温度区间的信号对应于表面化学吸附氧O_{ad}²⁻/O_{ad}⁻的脱附,500℃以上为催化剂中晶格氧O_{lat}²⁻的释放。200~500℃之间释放的表面化学吸附氧更有利于碳烟的催化燃烧^[14],从图6可见,随着陈化时间的增加,该温度区间内脱附氧的性能先增加后降低,在陈化7 h时最大,这与XPS中表面活性氧量的变化一致。

3 结论

分析了采用共沉淀法制备铈锰催化剂时,陈化时间对碳烟催化燃烧活性的影响。结果表明,陈化时间为7 h时,碳烟燃烧反应DTG曲线上的T_m为350℃,远低于未陈化的铈锰催化剂(T_m=409℃),说明陈化时间对铈锰催化剂活性影响极大。结合系列表征结果分析,系列催化剂中的Mnⁿ⁺大部分进入了CeO₂晶格,少部分分布于铈锰固溶体表面,当陈化时间低于7 h时,铈锰催化剂的低温氧化还原性能较差,表面吸附氧物种量及脱附量均不大;将陈化时间增加到7 h,催化剂表现出较低的还原峰温和最

大的低温还原峰面积,由于低价的 Ce^{3+} 原子分数最多,使得表面吸附氧物种和脱附量最大,脱附出的活性氧物种可直接与碳烟发生反应,从而促进碳烟颗粒物的催化燃烧,而陈化时间对 Mn^{*+} 价态的影响则不显著;继续增加陈化时间到 8 h,性能又出现下降,因此随着陈化时间的增加,碳烟催化燃烧活性先升高后下降,7 h 时表现出最佳活性。

参考文献

- [1] Reis H, Reis C, Sharip A, *et al.* Diesel exhaust exposure, its multi-system effects, and the effect of new technology diesel exhaust [J]. *Environment International*, 2018, 114: 252–265.
- [2] Guan B, Zhan R, Lin H, *et al.* Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engine [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 154: 225–258.
- [3] Cao C, Yang H, Xiao J, *et al.* Catalytic diesel soot elimination over potassium promoted transition metal oxide (Co/Mn/Fe) nanosheets monolithic catalysts [J]. *Fuel*, 2021, 305: 121446.
- [4] 翁端, 冉锐, 曹译丹, 等. 铈基稀土催化材料在大气污染治理中的研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2018, 37(10): 756–764.
- [5] Téllez-Salazar W N, Ovalle-Encinia O, Ramírez-Rosales D, *et al.* Chemical synthesis and evaluation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ mixed oxides for the catalytic-assisted combustion of soot [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 234: 116443.
- [6] Wang L, Yu X, Wei Y, *et al.* Research advances of rare earth catalysts for catalytic purification of vehicle exhausts—Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(10): 1151–1180.
- [7] Neha, Prasad R, Singh S V. A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103945.
- [8] Buenolopez A, Krishna K, Makkee M, *et al.* Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La^{3+} -doped CeO_2 [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230(1): 237–248.
- [9] 张明, 付名利, 吴军良, 等. MnO_x - CeO_2 上表面氧性质及其催化碳烟燃烧性能 [J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(3): 303–309.
- [10] 鄢德梅, 陈柳伶, 黄茂林, 等. $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 纳米棒的制备及其对柴油车尾气碳颗粒的催化净化性能 [J]. *环境化学*, 2021, 40(3): 928–937.
- [11] Zhu Y, Wang Q, Lan L, *et al.* Effect of surface manganese oxide species on soot catalytic combustion of Ce-Mn-O catalyst [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(8): 1238–1246.
- [12] Lan L, Chen S, Cao Y, *et al.* New insights into the structure of a CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 composite and its influence on the performance of the supported Pd-only three-way catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4488–4500.
- [13] Zhu Y, Chen Z, Li H, *et al.* Effect of oxygen vacancy and highly dispersed MnO_x on soot combustion in cerium manganese catalyst [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 3386.
- [14] Yao P, He J, Jiang X, *et al.* Factors determining gasoline soot abatement over CeO_2 - ZrO_2 - MnO catalysts under low oxygen concentration condition [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(2): 774–783.
- [15] Sacco N A, Bortolozzi J P, Milt V G, *et al.* Ce-Mn oxides synthesized with citric acid on ceramic papers used as diesel particulate filters [J]. *Catalysis Today*, 2022, 383: 277–286.
- [16] Wang J, Yang S, Sun H, *et al.* Highly improved soot combustion performance over synergetic $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions within mesoporous nanosheets [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 355–367.
- [17] Chen Z, Chen L, Jiang M, *et al.* Controlled synthesis of CeO_2 nanorods and their promotional effect on catalytic activity and aging resistibility for diesel soot oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145401.
- [18] Díaz C C, Pilar Yeste M, Vidal H, *et al.* In situ generation of $\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x$ system on cordierite monolithic supports for combustion of n-hexane. Effects on activity and stability [J]. *Fuel*, 2020, 262: 116564.
- [19] Yang M, Shen G, Liu M, *et al.* Preparation of Ce(-)Mn composite oxides with enhanced catalytic activity for removal of benzene through oxalate method [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2019, 9(2): 197.
- [20] Li H, Li K, Wang H, *et al.* Soot combustion over $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts: Roles of solid solution and interfacial interactions in the mixed oxides [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 513–525.
- [21] Yu X, Wang L, Chen M, *et al.* Enhanced activity and sulfur resistance for soot combustion on three-dimensionally ordered macroporous-mesoporous $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_8/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 246–259.
- [22] Deng J, Li S, Xiong L, *et al.* Preparation of nanostructured CeO_2 - ZrO_2 -based materials with stabilized surface area and their catalysis in soot oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144301.
- [23] Mo S, Zhang Q, Li J, *et al.* Highly efficient mesoporous MnO_2 catalysts for the total toluene oxidation: Oxygen-Vacancy defect engineering and involved intermediates using in situ DRIFTS [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118464.
- [24] Lee C, Jeon Y, Hata S, *et al.* Three-dimensional arrangements of perovskite-type oxide nano-fiber webs for effective soot oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191: 157–164.
- [25] Aneghi E, de Leitenburg C, Trovarelli A. On the role of lattice/surface oxygen in ceria-zirconia catalysts for diesel soot combustion [J]. *Catalysis Today*, 2012, 181(1): 108–115.
- [26] Zhang H, Zhou C, Galvez M E, *et al.* MnO_x - CeO_2 mixed oxides as the catalyst for NO-assisted soot oxidation: The key role of NO adsorption/desorption on catalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 462: 678–684. ■