

# 柴油车尾气四效催化净化技术 研究进展

张桂臻<sup>1</sup>, 韩丽艳<sup>2</sup>, 赵震<sup>1</sup>, 刘坚<sup>1</sup>, 段爱军<sup>1</sup>, 姜桂元<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249;

2. 吉林工业职业技术学院化学工程系, 吉林 吉林 132013)

**摘要:**从四效催化转化器和四效催化剂2个方面概述了用于柴油车尾气(主要污染物包括烃类、一氧化碳、颗粒物和氮氧化物)处理的四效催化技术的国内外研究进展情况,并探讨了其主要难点与发展前景。

**关键词:**柴油车尾气;碳烟颗粒;氮氧化物;四效催化转化器;四效催化剂

**中图分类号:**X701;TQ426.96

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2008)01-0035-04

## Progress in four-way catalytic technology for treatment of exhaust gases from diesel automobiles

ZHANG Gui-zhen<sup>1</sup>, HAN Li-yan<sup>2</sup>, ZHAO Zhen<sup>1</sup>, LIU Jian<sup>1</sup>, DUAN Ai-jun<sup>1</sup>, JIANG Gui-yuan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Department of Chemical Engineering, Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China)

**Abstract:** In this paper, the four-way catalytic technology for controlling diesel automobile exhaust gases emissions including four kinds of main pollutants such as hydrocarbons, carbon monoxide, particulate matter (PM) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), is reviewed in terms of the four-way catalytic converters and four-way catalysts, and the main challenge and development prospect of the four-way catalytic technique are also discussed.

**Key words:** diesel exhaust gases; particulate matter; nitrogen oxides; four-way catalytic converter; four-way catalysts

柴油车和汽油车相比有其自身的优势,它的功率强劲,热效率高,油耗少,温室气体排量小,使用寿命长,也正是因为这些优点,使得柴油车在欧美等发达国家日益普及<sup>[1]</sup>。我国“十一五”汽车产业规划也大力支持柴油车的发展。柴油车尾气的主要组分<sup>[2]</sup>一般含有水蒸气 2.6% (体积分数,下同)、O<sub>2</sub> 15%、CO<sub>2</sub> 7.1%、N<sub>2</sub> 75.21%,以及微量颗粒物(PM)、一氧化碳 CO、碳氢化合物(HC)、氮氧化物 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、硫酸盐、醛等,其中危害最大、最难消除的污染物是 PM 和 NO<sub>x</sub><sup>[3]</sup>。PM 和 NO<sub>x</sub> 二者的形成与含量存在相互制约关系<sup>[4]</sup>,PM 是在高温缺氧区产生的,NO<sub>x</sub> 却是在高温富氧区生成的,努力减少其一,必然导致另一污染物增加,所以仅通过单一的机内改良措施把 NO<sub>x</sub> 和 PM 排放同时降低,达到日益严格的排放标准是极其困难的。鉴于此,除了大力发展机内处理技术,生产出“绿色柴油发动机”之外,还要进一步发展柴油车尾气排放后处理技术<sup>[5-6]</sup>。

目前,柴油车尾气排放后处理关键技术主要有以下4种:①氧化催化转化器(OCC),主要用于氧化除去 PM 中的可溶有机成分(SOF)和烃类;②微粒捕集器(DPF)及其再生技术,用于过滤去除碳烟等颗粒状物质;③氮氧化物净化技术,主要有选择催化还原(SCR)和氮氧化物储存还原(NSR)2种方法;④PM、HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 同时净化的四效催化技术<sup>[7-10]</sup>。前3种技术只能去除某(几)种污染物,不能将4种污染物同时除去。如果把这些处理单元组装到同一个系统中,则可很好地净化柴油车尾气。但是这样的组装系统体积庞大、成本高昂,令人难以接受。于是,人们着手于四效催化技术的研究,力求将污染物在一个催化系统中同时除去。

### 1 四效催化技术

四效催化技术<sup>[11]</sup>是从汽油车的三效催化技术引申借鉴过来的。汽油车的三效催化技术已经非常

收稿日期:2007-10-09

基金项目:国家“863”计划资助项目(2006AA06ZZ346);国家自然科学基金资助项目(20473053);北京市自然科学基金资助项目(2062020)

作者简介:张桂臻(1977-),女,博士生;赵震(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事环境催化、石油化工及表面化学方面的研究,通讯联系人,010-89731586, zhenzhao@cup.edu.cn。

成熟,并且得到了广泛应用,但却无法应用在柴油车上,这主要存在以下原因<sup>[12]</sup>:①在柴油车排气这样氧含量很高的氧化氛围中进行 NO<sub>x</sub> 还原反应,对催化剂的还原选择性要求极高;②柴油车排气温度明显低于汽油车排气温度;③柴油车排气中含有大量颗粒物和 SO<sub>x</sub>,容易导致催化剂中毒。在柴油车排气控制系统中,开发像汽油车三效催化剂那样有效的柴油车用四效催化体系是一个难点,更是一个具有挑战性的课题。如同在汽油车三效催化转化器中 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 互为还原剂和氧化剂那样,让 PM、CO、HC 和 NO<sub>x</sub> 也互为还原剂和氧化剂,将它们在同一催化剂层面上同时除去,实现柴油车尾气的净化,达到长期环保法规的要求,这将是柴油车研究努力的方向<sup>[12]</sup>。四效催化技术的关键是催化转化器的优化组合以及四效催化剂的开发。

### 1.1 四效催化转化器

目前,国内外已经开发了许多类型的车用柴油机四效催化转化系统,这些系统以催化氧化技术和 NO<sub>x</sub> 催化还原技术相结合的复合技术为主。具体来讲,即由贫燃 NO<sub>x</sub> 催化剂(LNC)和微粒捕集器(DPF) 2 种技术或者由 LNC 和柴油氧化催化剂(DOC) 2 种技术综合为一体的单一装置,或者由 NO<sub>x</sub> 储存还原三效催化技术(NSR-TWC)和共轨燃料喷射系统技术结合的装置。尽管这些复合技术能够在一定程度上实现四效催化转化,但是都面临各自的问题<sup>[13]</sup>。

近年来,欧洲和日本的许多大公司比较注重对同时催化去除 4 种污染物的单一技术的研究,但是还没有实质性进展,因而他们先后推出了以复合技术为主的四效催化转化器,从而推动四效催化转化器技术逐渐向实用化方向发展。

美国 Ceryx 公司宣布该公司旗舰产品的柴油车排气净化采用 QuadCAT 四元催化转化器<sup>[7]</sup>。该转化器由 4 个部分组成:①热交换器;②柴油颗粒物过滤器或柴油氧化催化转化器;③稀燃 NO<sub>x</sub> 催化剂;④燃料喷射系统和控制系统。将 QuadCAT 转化器装载于 12 L 排气量、300 kW 的重型柴油车上,使用 2 号柴油(含硫量大于 350 μg/g)时,可以使柴油车排放的 CO 和 HC 量减少 95% 以上,PM 减少 90%,NO<sub>x</sub> 减少 44%。该转化器已经投产,供重型柴油车和柴油小轿车使用。但是 QuadCAT 转化器还有待改进,需提高 NO<sub>x</sub> 的转化率和 NO<sub>x</sub> 转化为 N<sub>2</sub> 的选择性。

日本三菱汽车(Mitsubishi Motors)公司<sup>[14-15]</sup>开发出新一代柴油轿车排气四元催化转化器,该转化器由 2 段蜂窝陶瓷负载催化剂构成:前段是添加 HC

吸附剂的 Pt 基选择还原催化剂(HC-SCR),能够高效净化 NO<sub>x</sub>;后段是将 HC、CO 和碳烟颗粒中的可溶有机成分 SOF 氧化的 Pt 基氧化催化剂。将前段和后段催化剂中贵金属 Pt 的含量调至平衡,即可抑制前段的 HC 由于氧气氧化而造成的损失,从而确保了前段的 NO<sub>x</sub> 转化率和后段的 SOF 氧化效果;改进后段催化剂涂层材料的组分,可以增强其氧化选择性,抑制 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>(减少 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成)。使用含硫 500 μg/g 的 2 号柴油,在发动机排气量 2.835 L、总质量 2 410 kg 的汽车上进行了 8 万 km 寿命试验,结果表明这种具有优良氧化还原催化性能的四效催化剂和 EGR 共同组成的四元催化系统使排气中的 NO<sub>x</sub> 排放量小于 0.4 g/km,PM 排放量小于 0.08 g/km。这一四元催化转化器已装在该公司对应长期标准的柴油轿车上使用,同时向欧洲推广使用。

2000 年,英国 Johnson Matthey 公司公开了一种新的 SCRT 四元催化转化器技术<sup>[8]</sup>,它由连续再生颗粒物过滤器(CRT-DPF)和选择催化还原技术(SCR)结合而成。该转化器适用于重型柴油卡车和公共汽车发动机排气中 NO<sub>x</sub>、CO、HC 和 PM 的净化,已在欧洲广泛使用;SCRT 四元转化器可降低 PM 和 NO<sub>x</sub> 排放的 75%~90%,对 CO 和 HC 也有较好的净化效果。如果 SCRT 技术与无硫燃料配合使用,则可满足美国 2007 年排放标准。

2000 年,日本丰田(Toyota)汽车公司公布了车用柴油机新一代催化转化器 DPNR 技术。该装置以多孔陶瓷颗粒过滤器和稀薄混合汽油机所使用的 NO<sub>x</sub> 储存还原三效催化技术<sup>[9-10]</sup>为基础。在稀燃条件下 NO<sub>x</sub> 被催化剂吸附储藏,然后在富燃条件下被释放出来得以还原净化;PM 在稀燃条件下被排气中的氧气氧化,在富燃条件下,被储存的 NO<sub>x</sub> 脱附后还原时放出的活性氧氧化。在操作的初始阶段,DPNR 使 PM 和 NO<sub>x</sub> 转化率大于 80%。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 装置的直喷式柴油机,且须使用低硫柴油(含量小于 30 μg/g),才能长期保持高转化率。

### 1.2 四效催化剂

柴油机的空燃比大于 1,尾气中氧气含量高,柴油车的尾气动态监测表明,排放的 HC 和 NO<sub>x</sub> 的比例低不利于二者之间的反应。因为大部分 NO 是在高负荷的高温状况下产生的,此时 HC 氧化进行得较为完全,没有足够的 HC 来还原 NO。但是柴油车尾气中的 PM 也属于还原性物质,因而,利用 HC、CO 和 PM 在富氧条件下还原 NO<sub>x</sub>,以达到同时除去污

染物的目的,在理论上是可行的。目前,世界上几家著名的催化剂公司,如英国 Johnson Matthey 公司、美国 Allide Signal 公司和德国 Degussa 公司和国内许多单位都致力于四效催化剂的开发。有关四效催化剂的报道较少,目前研制开发的四效催化剂主要有 2 类:贵金属四效催化剂和非贵金属四效催化剂。

### 1.2.1 贵金属四效催化剂

新鲜的铂催化剂在 180 ~ 210℃ 具有最高的还原 NO 的效率,经过老化实验后活性一般降低,且在 260 ~ 280℃ 的高温区显示出高活性。但是排放 NO<sub>x</sub> 最多时的尾气进入催化转化器的入口温度并不在这个温度范围内,这就为四效催化剂的设计带来了很大困难<sup>[16]</sup>。例如,有一种以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体<sup>[16]</sup>、Pt 质量浓度为 2.47 g/dm<sup>3</sup> 的四效催化剂,在 SO<sub>2</sub> (体积分数为 48 × 10<sup>-6</sup>) 和水蒸气 (10%) 气氛下,于 650℃ 下老化 16 h,经欧洲机动车排放循环测试:该催化剂使 CO 和 HC 的转化率接近 90%,PM 也有 40% 以上的净化率,但是氮氧化物的还原率较低,约为 10%。

美国 Engelhard 公司<sup>[17]</sup>生产了一种选择性还原催化剂,能够实现柴油机尾气四效催化,该催化剂由贵金属组分、不存在贵金属的第一沸石组分、包括沸石与贵金属的第二沸石组分以及非催化性含孔沸石构成。当温度没有达到催化剂工作的环境温度时,利用 β 沸石的物理吸附特性吸附尾气中的 HC、SOF 及 NO<sub>x</sub>;温度升高到催化剂正常工作的温度后,被吸附的气体释放出来,在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化作用下,HC 和 CO 被氧化成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,SOF 被裂化或轻微氧化,在 Pt/ZSM-5 作用下,PM 和 NO<sub>x</sub> 进行反应生成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>。尾气通过此催化剂后,出口 NO<sub>x</sub> 的质量浓度小于 20 mg/m<sup>3</sup>。

中国科学院生态环境研究中心<sup>[18]</sup>开发了一种在含 SO<sub>2</sub> 气氛下能选择性去除 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 的催化体系,主要包括多孔无机物载体和贵金属 Pt、Au、Ag 等,NO<sub>x</sub> 的转化率最高超过 90%,但是对于 PM 的消除有限。

目前开发的贵金属四效催化剂确实能够同时去除 PM、HC、CO 和 NO<sub>x</sub>,但是效果并不十分理想,各自都存在不同的问题,还不能满足长期排放法规的要求。同时,贵金属四效催化剂的应用还受贵金属资源匮乏及其价格昂贵的限制。

### 1.2.2 非贵金属四效催化剂

近年来,人们发现稀土钙钛矿型复合氧化物催化剂对于 PM 和 NO<sub>x</sub> 的同时消除有很好的活性,于是研究者把研究重点放到稀土钙钛矿氧化物催化剂

上。通过研究发现,Mn 基、Co 基、Fe 基和 Cu 基钙钛矿型复合氧化物对于柴油机尾气催化处理的活性最高,并且以碳颗粒的起燃温度进行活性评价,发现活性顺序为:Co > Mn > Fe。利用钙钛矿型复合氧化物结构可“化学剪裁”的特点,将钙钛矿结构的 A 位或 B 位用不同量、不同种类的碱金属或碱土金属活性组分进行修饰,可以提高催化活性。Teraoka<sup>[19]</sup>在钙钛矿 LaMO<sub>3</sub> (M = Co、Mn、Fe) 中掺杂适量的碱金属 K,降低了碳烟颗粒的起燃温度,提高了 NO<sub>x</sub> 转化为 N<sub>2</sub> 的选择性。其中 La<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> 使碳烟颗粒的起燃温度降低最多,降为 240℃;以 La<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> 为催化剂,NO<sub>x</sub> 被还原为 N<sub>2</sub> 的选择性最好,可达 5.1%。

笔者研究组<sup>[20-21]</sup>采用一定的方法将钙钛矿型复合氧化物制备成纳米级颗粒,增大了催化剂的比表面积以及表面粒子的活动性,使其对柴油机尾气处理的效果大大提高。在松散接触条件下,碳黑颗粒燃烧的催化活性与目前世界上所报道的活性最高的贵金属催化剂的活性相当;同时有 30% ~ 40% 的 NO<sub>x</sub> 可以被还原为 N<sub>2</sub>。为达到实际应用,笔者研究组在不同比表面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上负载钙钛矿复合氧化物 La<sub>0.8</sub>K<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>,并进行柴油车尾气四效催化活性的考察。结果表明,这些负载的 Mn 基钙钛矿复合氧化物催化剂表现出较好的催化性能,对于 CO 和碳颗粒的燃烧活性较好,起燃温度明显降低,并且对于生成 CO<sub>2</sub> 的选择性高于 99%,烃类在较低温度下就有 90% 被转化,但是对于 NO 选择还原为 N<sub>2</sub> 的催化性能还有待提高<sup>[22]</sup>。

四效催化剂的开发是一项系统工程,影响催化剂性能的因素很多,主要有发动机尾气的排放状况,催化剂载体、涂层材料、活性组分的选择等因素。这就要求研究者综合考虑各因素,根据柴油车尾气排放特点和对催化性能的要求去设计催化剂。

## 2 问题与展望

随着环保法规的日益严格,国内近年来开展了很多柴油车尾气净化的研究工作,主要集中在 NO<sub>x</sub> 和 PM 的单独净化,或者 PM、NO<sub>x</sub> 同时净化方面。经过多年的努力,在 NO<sub>x</sub> 还原和 PM 燃烧催化剂、碳颗粒新型过滤材料、高性能稀土储氧材料、耐高温比表材料、贵金属负载技术和耐久性涂层技术等,满足欧 II 排放标准的三效催化剂和满足欧 III 排放标准的密偶催化剂和三效催化剂等方面都取得了很大的成绩<sup>[23-30]</sup>。通过大量的研究已经证明,柴油车四

效催化技术能够有效降低尾气中的 HC、CO、PM 和  $\text{NO}_x$ ,但是要想达到商业化的要求,还有大量工作要做:

(1)柴油较汽油的含硫量高,硫的存在容易使催化剂中毒,因此开发柴油车四效催化剂在追求高活性、高选择性的同时还要注重催化剂抗硫性能的提高,以延长催化剂的使用寿命;

(2)低温冷启动时催化剂的活性低,污染物的排放较高,因此对冷启动时,排放污染物的有效转化或吸附也是必须解决的关键问题之一;

(3)目前所研发的四效催化剂效果不很理想,因此如何科学利用各种材料的特性来合理地设计制备出高活性的多组分四效催化剂是亟待解决的核心问题之一;

(4)柴油车四效催化净化体系是远非一种催化剂所能实现的,其中包括各种催化剂的制备科学规律及技术、催化剂性能及表征、整个催化剂体系的构建以及各催化剂反应的耦合等。这些都是成功开发四效催化剂的关键问题,有待于进一步研究和发

展。柴油车四效催化技术被认为是一种最理想的柴油车尾气排放控制技术,具有诱人的应用前景。目前,柴油车尾气四效催化净化技术已经取得了较大进展,尽管净化效果还不够理想,但是经过不懈的技术开发和组合创新,柴油车尾气四效催化净化技术将会逐渐成熟,并被普及,最终成为解决柴油车尾气排放控制问题的最主要方法。

### 参考文献

- [1] 张文豪,杜传进.低温等离子体与催化剂协同降低柴油机尾气排放装置的开发[J].上海汽车,2006(3):39-41.
- [2] 胡成南,郝郑平,沈迪新.柴油车排放净化技术[J].中国环保产业,2002(5):26-28.
- [3] Twigg M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70: 2-15.
- [4] 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(6):1169-1177.
- [5] Liu Z, Jenkins S J, King D A. Car exhaust catalysis from first principles: Selective NO reduction under excess  $\text{O}_2$  conditions on Ir[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(34): 10746-10750.
- [6] Liu J, Zhao Z, Xu C, et al. Diesel soot oxidation over supported vanadium oxide and K-promoted vanadium oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61: 36-46.
- [7] Page D, Edgar B L, MacDonald R J. The Quadcat four-way catalytic converter: An integrated aftertreatment system for diesel engine[C]//Society of Automotive Engineers Inc. Combustion and controls for advanced engines. Warrendale: SAE Inc, 1999.
- [8] Walker A P, Chandler G R, Cooper B J. An integrated SCR and continuously regenerating trap system to meet future  $\text{NO}_x$  and PM legislation [C]//Society of Automotive Engineers Inc. Diesel exhaust aftertreatment. Warrendale: SAE Inc, 2000-01-0188.
- [9] 杨妙梁.柴油颗粒捕集器(DPF)的最新技术进展(一):DPNR问世[J].汽车与配件,2002,26:17-19.
- [10] 杨妙梁.柴油颗粒捕集器(DPF)的最新技术进展(二):DPNR问世[J].汽车与配件,2002,27:24-25.
- [11] 中华人民共和国交通部公路司.汽车排放污染物控制实用技术[M].北京:人民交通出版社,1999:162.
- [12] 王建昕,傅立新,黎维彬.汽车排气污染治理及催化转化器[M].北京:化学工业出版社,2000:301-305.
- [13] 王伟,杜传进.车用柴油机四效催化转化装置的研究与进展[J].交通科技,2006,214(1):82-85.
- [14] 商国华.柴油车用四效催化转化器[J].上海汽车,2000(3):23-25.
- [15] 仲岛浩之,须泽匠,田代圭介.ディーゼル用 4 Way 触媒の開発[J].自動車技術,1999,53:62-64.
- [16] 孙锦宜,林西平.环保催化材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2002:104-105.
- [17] 恩格尔哈德公司.四元柴油尾气催化剂和应用方法:中国,1260735A[P].2000-07-19.
- [18] 中国科学院生态环境研究中心.含硫富氧尾气中氮氧化物净化催化剂:中国,1631531A[P].2005-06-29.
- [19] Teraoka Y, Kanada K, Kagawa S. Synthesis of La-K-Mn-O perovskite-type oxides and their catalytic property for simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and diesel soot particulates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34: 73-78.
- [20] Wang H, Zhao Z, Xu C, et al. The catalytic behavior of La-Mn-O nanoparticle perovskite-type oxide catalysts for the combustion of the soot particle from the diesel engine[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(14): 1440-1444.
- [21] Wang H, Zhao Z, Xu C, et al. Nanometric  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  perovskite-type oxides-highly active catalysts for the combustion of diesel soot particle under loose contact conditions[J]. Catalysis Letter, 2005, 102(3/4): 251-256.
- [22] 许洁,赵震,段爱军,等.柴油机尾气净化四效担载 Mn 基钙钛矿复合氧化物催化剂的研究[C]//中国稀土学会专业委员会.第十四届全国稀土催化学术会议论文集,无锡,2007:152-155.
- [23] Peng X, Lin H, Shuangguan W, et al. A highly efficient and porous catalyst for simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and diesel soot[J]. Catalysis Communication, 2007, 8(2): 157-161.
- [24] Sun K, Xia H, E Hensen, et al. Chemistry of  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition on active sites with different nature: Effect of high-temperature treatment of Fe/ZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2006, 238: 186-195.
- [25] Yu J, Jiang Z, Zhu L, et al. Adsorption/desorption studies of  $\text{NO}_x$  on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 4291-4300.
- [26] Dai H, He H, Li P, et al. The relationship of structural defect-redox property catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and  $\text{NO}_x$  removal[J]. Catalysis Today, 2004, 90: 231-244.

(下转第 40 页)

相似,是在 DADHB 完全脱去 HCl 后,加入 1,4-NDA,反应体系有膨胀的现象,待膨胀的泡沫消失并且体系呈均相后,加入碳纳米管(质量分数 5%),然后按照合成 PNBO 的温度及时间进行反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PNBO 的结构表征

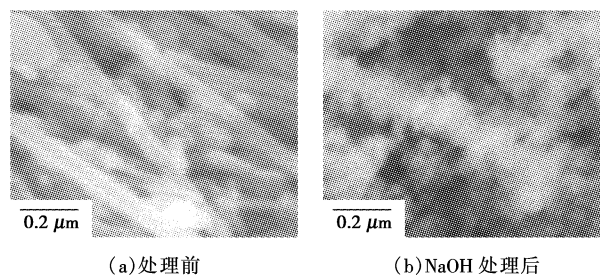
PNBO 的红外光谱:1 523、1 458、1 427、1 386  $\text{cm}^{-1}$ 分别为 1,4-亚萘基环上 C=C 键的伸缩振动吸收,2,3 位 C-H 键的面内弯曲振动,5,8 位 C-H 键的面内弯曲振动,以及 6,7 位 C-H 的面内弯曲振动吸收。1 620、1 049  $\text{cm}^{-1}$ 分别为 ■ 唑环上的 C=N 键的伸缩振动吸收以及 C-O 键的伸缩振动吸收。766  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环上 C-H 键的面外弯曲振动吸收。在 1 720、1 670  $\text{cm}^{-1}$ 处无明显的羰基和酰胺的吸收峰,说明聚合物闭环已基本完全<sup>[9]</sup>。

PNBO 的元素分析结果(括号内为理论值,%):C 75.83 (76.05), N 9.62 (9.85), H 3.07 (2.84)。PNBO 的 C、N 的质量分数低于理论值,H 的质量分数高于理论值,这是由于 PNBO 中含有少量未关环的端基,以及聚合物中残留的多聚磷酸,导致元素分析的实测值与理论值有所偏差。PNBO 的 C、H、N 的实测值与理论值非常接近。

### 2.2 PNBO/CNTs 复合材料的结构表征

处理前后的碳纳米管红外光谱中 1 635、1 102  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 C=O 键及二级醇的 C-O 键的面外弯曲振动吸收,表明碳纳米管经处理后引入了活性基团,碳纳米管的表面-OH 或-COOH 结构明显增加。1 384  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为共轭烯烃 C-H 键的面外弯曲振动吸收,说明碳纳米管的端口已部分打开。碳纳米管处理前后的扫描电镜照片如图 1。

由于碳纳米管具有极大的比表面积,很容易聚集,因此未经分散处理的碳纳米管缠绕成图 1(a)中微米级大小的团状结构,使用前必须细化处理,以使碳纳米管微米团分散。图 1(b)表明经碱溶液中超声回流处理的碳纳米管分散程度大大提高。



(a)处理前

(b)NaOH 处理后

图 1 处理前后的碳纳米管扫描电镜照片

CNTs、PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的红外光谱如图 2,1 384  $\text{cm}^{-1}$ 峰在 CNTs 中存在,而且在 PNBO/CNTs 复合材料中的比在 PNBO 中有很大增强,这是由于碳纳米管端口的共轭烯烃 C-H 键与亚萘基上 C-H 键吸收互相增强的结果。值得注意的是,在 PNBO/CNTs 复合材料的谱图中 1 635、1 102  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰已基本消失,说明已不存在羰基和二级醇这 2 种结构,可以推断碳纳米管基本与 PNBO 复合。

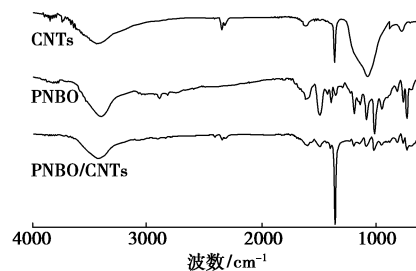


图 2 CNTs、PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的红外光谱比较图

### 2.3 PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的热性能比较

PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料在氮气氛中的热重量分析结果如图 3。PNBO 失重 10% 对应的温度

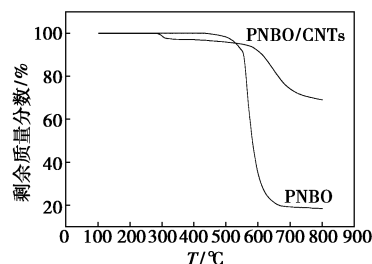


图 3 PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的热重分析图

(下转第 42 页)

(上接第 38 页)

- [27] 刘冬旭,翁端. 柴油车尾气颗粒物净化用 SiC 过滤材料的研究与应用[J]. 环境工程学报, 2007(5): 134-138.
- [28] Lu W, Lu G, Liu X, et al. Effects of support and modifiers on catalytic performance of zinc oxide for hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 120-127.

- [29] Zhu J, Zhao Z, Xiao D, et al. CO oxidation, NO decomposition, and NO + CO reduction over perovskite-like oxides  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : An MS-TPD study [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 4227-4233.
- [30] 中国石油大学(北京). 用于柴油机尾气中碳颗粒燃烧的纳米超细微粒催化剂及其制备方法: 中国, 1743067A[P]. 2006-03-08. ■