

双金属氧化物掺杂对 CDPF 老化性能的影响

张允华¹, 郑森¹, 楼狄明¹, 房亮¹, 冯谦²

(1. 同济大学汽车学院, 上海 201804)

(2. 北京市生态环境监测中心, 北京 100044)

摘要: 基于 XRD、XPS、H₂-TPR 等理化特性表征方法与催化剂活性评价方法, 研究了掺杂不同双金属氧化物催化型柴油机颗粒捕集器 (CDPF) 样品水热老化状态下的理化特性与催化活性。结果表明: 掺杂 Ce-Zr 双金属氧化物的 CDPF 样品物相结构和晶胞参数稳定性较好, 掺杂 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 样品能较好地抑制老化后载体表面贵金属分散度的降低程度。掺杂 Fe-Ce 和 Zr-Fe 的 CDPF 样品在高温老化过程中分散的金属氧化物会再次发生固溶而形成较多的固溶体, 带来更多氧空位。经历高温水热老化后, CDPF 样品的还原峰均不同程度地向高温方向迁移, 其中掺杂 Fe-Ce 的 CDPF 样品还原峰迁移幅度较低, 掺杂 Ce-Zr 的 CDPF 样品还原峰迁移幅度较大。掺杂 Fe-Ce 和 Zr-Fe 的 CDPF 样品老化后对 CO 的氧化活性较高, 劣化程度较小, 并且保持较好的 NO 催化选择性。掺杂 Ce-Zr 的 CDPF 样品老化后对 C₃H₈ 氧化活性略有下降。

关键词: 双金属氧化物; 催化型柴油机颗粒捕集器; 理化特性; 催化活性; 老化性能

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1391-10

柴油机因其良好的动力性、燃油经济性及可靠性而得到广泛使用, 但其颗粒排放问题突出, 严重危害大气环境及人体健康, 亟待加以解决。柴油机颗粒捕集器 (DPF) 是当前降低柴油机颗粒排放的最有效措施。

DPF 排气背压会随着捕集碳烟颗粒的增多不断升高, 对柴油机的动力性和燃油经济性带来不利影响。因此, 需要对沉积在 DPF 多孔介质内碳烟颗粒 (PM) 进行氧化再生, 最为常用的方式是通过在 DPF 多孔介质涂覆贵金属催化剂来降低碳烟颗粒的反应活化能, 从而在柴油机正常排气温度氛围下实现对捕集颗粒的氧化燃烧, 完成 DPF 的再生。

DPF 涂覆贵金属催化剂后, 可以将碳烟的燃烧温度由 500~600 °C 降低至 250~300 °C, 而且可以将尾气中的 NO 转化为氧化性能更强的 NO₂, 进一步促进 PM 的氧化。

ZrO₂ 在催化剂中常作为热稳定性助剂, 具有较高的氧迁移率, 作为氧供体促进催化反应进行^[1]。然而, 由于添加单一过渡金属氧化物对催化剂的性能改善并不理想, 通常将两种过渡金属氧化物制成固溶体, 在热稳定性、晶格氧迁移性、表面酸碱性和机械性能等

方面都优于单一的氧化物。在 CeO₂ 中掺杂 ZrO₂ 能有效抑制 CeO₂ 烧结, 保持 CeO₂ 的储氧性能, 其原理主要是由于 CeO₂ 和 ZrO₂ 在制备过程中形成 CeO₂-ZrO₂ 固溶体, CeO₂-ZrO₂ 固溶体能够增强整个催化体系的热稳定性和储氧性能^[2]。然而, 不同的混合比会影响催化剂的性能。毛小波等^[3]研究了 Ce/Zr 比对低贵金属 Pt-Rh 的催化活性和抗老化性能, 结果表明低 Ce 材料比高 Ce 材料更有利于贵金属的还原和催化剂活性的提高, 并且低 Ce 材料的催化剂抗老化性能更强。在 Ce-Zr 中掺杂第 3 种元素也能改善催化剂的性能, 李光凤^[4]将适量 Fe 掺杂在 Ce-Zr 载体中, 提高了 Ce-Zr 载体表面和体相氧的还原, 同时也促进了载体表面贵金属物种的分散度。江莉龙等^[5]研究了 Fe₂O₃ 对 Pt 活性的影响, 结果表明由于 Fe₂O₃ 与 Pt 物种之间存在强相互作用, 修饰了 Pt 金属颗粒的电子态, 降低了 Pt 和 Fe₂O₃ 的还原温度, 提高了对 CO 的吸附能力和氧化性能。

在以 γ -Al₂O₃ 为主的催化型柴油机颗粒捕集器 (CDPF) 载体涂层中掺杂 Fe₂O₃、CeO₂ 和 ZrO₂ 等金属氧化物可以提高催化剂和载体的热稳定性^[6]。掺杂的 Fe₂O₃ 和负载的贵金属之间产生强相互作用, 这种

收稿日期: 2023-05-31

基金项目: 国家自然科学基金 (52206167); 中央高校基本科研业务费专项资金 (22120220582)

作者简介: 张允华, 男, 1989 年生, 博士, 副教授, 同济大学汽车学院, 上海 201804, 电话: 021-69583759, E-mail: zhangyuhua@tongji.edu.cn

强相互作用在稳定贵金属活性组分、阻止贵金属活性粒子的迁移和烧结等方面起到重要作用^[5]。双金属氧化物掺杂可以起到较好的协同作用，在催化剂中掺杂 CeO₂-ZrO₂ 双金属氧化物对提高 γ -Al₂O₃ 载体的抗高温烧结和储放氧能力具有一定的促进作用^[7]。Fe₂O₃-CeO₂ 双金属氧化物比 CeO₂-ZrO₂ 双金属氧化物更能促进催化剂的氧化还原性能^[8]。由于双金属氧化物与载体的相互作用机理非常复杂，对 CDPF 老化过程中理化特性及催化活性的影响尚不明晰，无法为指导 CDPF 催化剂及助剂优化提供依据。

本实验基于贵金属催化剂，通过掺杂 Fe₂O₃ 和 CeO₂、CeO₂ 和 ZrO₂、ZrO₂ 和 Fe₂O₃，分别制备掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 小样，采用理化特性表征及活性评价方法研究掺杂双金属氧化物对 CDPF 老化性能的影响规律，旨在为优化催化剂配方提升 CDPF 抗老化性能提供依据。

1 实验

采用等体积浸渍法对试验用 CDPF 小样进行制备。该方法是将多孔载体与其完全可吸附体积的浸渍液相浸渍，由于浸渍溶液的体积与载体的微孔体积相当，浸渍后浸渍液恰好浸渍载体而无剩余，具有节约浆料的优点。在制备 CDPF 小样时，首先将一定量的 γ -Al₂O₃ 与硝酸和去离子水配制成载体涂层浆液，经搅拌机 2 h 充分搅拌，然后湿磨 12 h 以后，用浸渍法涂敷于 75 μ m 的堇青石载体 (Φ 100 mm \times 80 mm)，经过 125 $^{\circ}$ C/1 h 烘干处理，然后进行 550 $^{\circ}$ C/4 h 焙烧处理。然后，经计算 CDPF 载体的可吸附浸渍液体积后，根据载体体积计算，按照 Fe₂O₃、CeO₂ 在载体上的掺杂浓度分别为 20 g/L 的剂量在浆料中掺杂前驱体 Fe(NO₃)₃ 和 Ce(NO₃)₃、贵金属 (Pt: Pd: Rh=10:2:1，质量比) 浓度为 1.27 g/m³ 配置催化剂浆料，然后进行堇青石载体等体积浸渍涂敷，进行 125 $^{\circ}$ C/1 h 的烘干处理，550 $^{\circ}$ C 的焙烧固定涂层，制得掺杂 Fe₂O₃ 和 CeO₂ 双金属氧化物的 CDPF 小样品。采用同样的制备工艺流程分别制得掺杂 CeO₂ 和 ZrO₂、ZrO₂ 和 Fe₂O₃ 的双金属氧化物 CDPF 小样品，具体样品参数如表 1 所示。

本研究主要采用管式电阻老化炉对新鲜 CDPF 样品进行高温水热老化处理，水热老化条件为：温度 750 $^{\circ}$ C；时间 20 h；空速 40000 h⁻¹；气体成分（体积分数）分别为 10% O₂、5% CO₂、10% H₂O，N₂ 为平衡气。得到 C1，C2，C3 对应的老化样品 C1-Aged，C2-Aged，C3-Aged。

表 1 CDPF 样品及催化剂组分参数

Table 1 Catalyst components and carrier parameters of CDPF samples

Sample	C1	C2	C3
Main catalyst components	Pt: Pd: Rh (10:2:1)		
Main catalyst load/g \cdot L ⁻¹	1274	1274	1274
Co-catalyst component	Fe ₂ O ₃ +CeO ₂	CeO ₂ +ZrO ₂	ZrO ₂ +Fe ₂ O ₃
Co-catalyst load/g \cdot L ⁻¹	20+20	20+20	20+20

主要采用 XRD (X-ray Diffraction)、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)、H₂-TPR (H₂- temperature programmed reduction) 对 CDPF 样品进行理化表征。采用德国布鲁克 AXS 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对 CDPF 催化剂样品进行检测分析，确定样品的物相变化、结晶度、晶胞参数等信息。采样涂覆在 CDPF 上的催化剂样品，首先进行 CDPF 取样，为了保证样品的代表性，要多取一些样品，取下的碎片样品进行分步研磨，取 0.5 g 研磨后的粉末样品放入玻璃载体的凹槽内，使松散样品粉末略高于玻璃载体平面，取洁净毛玻璃片轻压样品表面，将多余粉末刮掉，反复平整样品表面，使样品表面压实而且不高出载体玻璃表面。针对 XPS 分析，通过对掺杂双金属氧化物的 CDPF 新鲜和老化样品进行 XPS 表征，对样品进行 0~1000 eV 全扫描谱，并进行各原子相关轨道的窄扫描谱，采用 AugerScan 320Demo 软件进行数据分析和拟合分峰，对样品表面原子浓度和化学状态进行定性及定量分析。针对 H₂-TPR 分析，采用美国 MICROMERITICS 公司的 CHEMISORB 2720 化学吸附仪对催化剂样品进行程序升温还原测定，称取 250~380 μ m CDPF 粉末样品 120 mg 置于 U 型石英反应管中，首先在 Ar 气氛下 100 $^{\circ}$ C 预处理 0.5 h，然后 200 $^{\circ}$ C 预处理 1 h，冷却至 50 $^{\circ}$ C。然后通入 H₂-Ar 还原混合气 (10% H₂，90% Ar)，控制载气流量 25 mL/min，粉末样品在 50 $^{\circ}$ C 下吹扫 10 min，然后调控温炉以 10 $^{\circ}$ C/min 进行程序升温至 850 $^{\circ}$ C，最后通过 Ar 吹扫降温。H₂ 的消耗量用热导池 (TCD) 作检测器，仪器自动记录 TCD 信号、加热温度随时间的变化信息，TCD 池温度为 60 $^{\circ}$ C，TCD 电流为 60 mA。在 TPR 谱图上，通过计算峰的面积，便可以求出耗氢量。

采用程序升温的方法对 CDPF 小样品进行活性测试，设计的活性评价装置由配气单元、反应单元和分析单元组成，配气单元模拟反应气体 CO、C₃H₈、NO、O₂ 及 N₂ 按照设定配气单元的浓度和流速经混合器混合，H₂O 通过饱和蒸汽发生器呈气态后进入混合器，与混合器中的气体进

行混合后进入反应单元。反应单元用程序控温电炉控制反应温度,由于柴油机的排气温度更多集中在 150~400 °C,因此,本研究的程序升温范围控制在 50~500 °C,升温速率为 5 °C/min,被检样品前放置热电偶以测量催化剂入口处的气体温度。经反应单元反应后的反应气体经除湿后进入分析单元,通过 Thermo Scientific Nicolet iS10 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪进行连续测试。

2 结果与讨论

2.1 CDPF 样品表征

2.1.1 XRD 检测分析

图 1 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜与老化样品的 XRD 图谱。C1、C2 和 C3 老化样品的 XRD 图谱的特征衍射峰簇的 2θ 角与新鲜样品相接近,对新鲜与老化样品的 3 个最强的特征峰分别标记为 A、B、C、D、E 和 F。与新鲜样品相比, C2 老化样品的特征衍射峰向大角度方向偏移较大,其次是 C3 和 C1 老化样品。由 XRD 谱图峰位迁移理论,衍射峰向大角度偏移,意味着样品的晶格收缩、晶胞参数缩小。

表 2 所示为新鲜与老化样品的晶格常数, C1、C2 和 C3 老化样品的晶胞参数 a 和晶胞体积呈增加趋势。与新鲜样品相比, C1、C2 和 C3 老化样品的晶胞参数 a 和晶胞体积均有不同程度的缩小, C1 老化样品晶胞参数 a 和晶胞体积缩小幅度较大,其次是 C2 和 C3 老化样品。晶胞参数缩小可能有两方面原因,一方面,由于掺杂金属氧化物的阳离子 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 和 Fe^{3+} 半径之间存在差异,在高温水热老化过程中,双金属离子发生相互替代,引起晶格缩小^[9];另一方面, CDPF 载体表面的其他物相晶格在高温过程中发生烧结和畸变,晶格参数可能发生缩小^[10]。C1、C2 和 C3 老化样

品的结晶度分别为 75.83%、75.71% 和 76.82%,与新鲜样品相比, C1 和 C3 老化样品的结晶度分别增加 0.50% 和 1.61%,而 C2 老化样品的结晶度略微降低, C2 老化样品的特征衍射峰向大角度偏移,与晶格参数减小的结果相一致,说明 C2 老化样品物相结构的变化并不是由于催化剂中物相组分烧结和畸变引起的,而是由于新鲜样品表面的 Ce-Zr 固溶体发生析出解离。由 XPS 检测发现, C2 老化样品表面的 Ce 和 Zr 原子浓度相对新鲜样品均增加,与上述 Ce-Zr 固溶体的离析推论相一致。C1 和 C3 样品的结晶度增加,晶胞参数均减小,由于 Fe^{3+} 的半径小于 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} , Fe^{3+} 能够以相互取代和间隙 2 种方式与分散 CeO_2 或 ZrO_2 形成固溶体^[11],同时会造成样品的结晶度有所增加。C1 和 C3 老化样品表面的 Fe 原子比例均减少,表明在载体表面以分散状态存在的 Fe_2O_3 减少,而是与 CeO_2 或 ZrO_2 由相互取代或间隙方式发生固溶。另一方面,由于发生固溶的金属离子半径不同,相互固溶过程中造成电荷不平衡,引起晶格畸变,增加了载体表面氧空位浓度^[12]。

掺杂 Ce-Zr 的 C2 样品对物相结构和晶胞参数具有较好的稳定性,而掺杂 Fe-Ce 的 C1 样品和掺杂 Zr-Fe 的 C3 样品表面的双金属氧化物在高温气氛中进一步形成一定量的固溶体,氧空位浓度增加,在一定程度上提高催化剂样品的催化活性^[13]。

2.1.2 原子全谱图及表面原子浓度

图 2 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜和老化样品的表面原子全谱图。图中 O 元素特征峰较为明显,由于 Pt、Pd、Fe、Ce 和 Zr 等元素在催化剂中微量存在,特征峰在全谱图中并不明显^[14-17]。通过对各元素峰面积进行积分,可以计算得到 CDPF 载体表面 Pt、Pd、Fe、Ce、Zr 和 O 原子相对浓度^[18-19]。

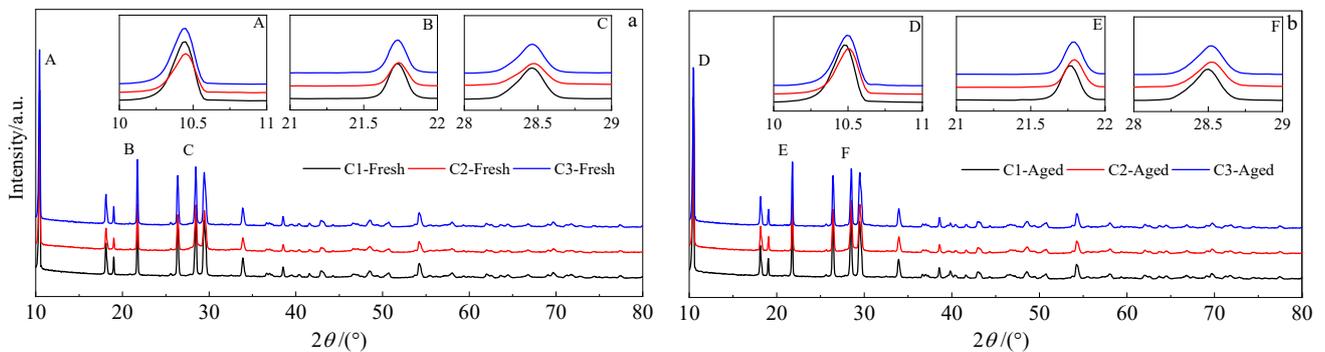


图 1 新鲜、老化 CDPF 样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of fresh (a) and aged (b) CDPF samples

表 2 CDPF 样品的晶胞参数及结晶度

Table 2 Unit cell parameters and crystallinity of CDPF samples

Sample	Unit cell parameter, <i>a</i> /nm	Unit cell parameter, <i>c</i> /nm	Unit cell parameter/nm ³	Crystallinity/%
C1-Fresh	0.97904	0.93346	0.77488	75.33
C1-Aged	0.97456	0.93335	0.76771	75.83
C2-Fresh	0.97855	0.93309	0.77378	75.73
C2-Aged	0.97677	0.93171	0.76984	75.71
C3-Fresh	0.97904	0.93347	0.77488	75.21
C3-Aged	0.97695	0.93178	0.77018	76.82

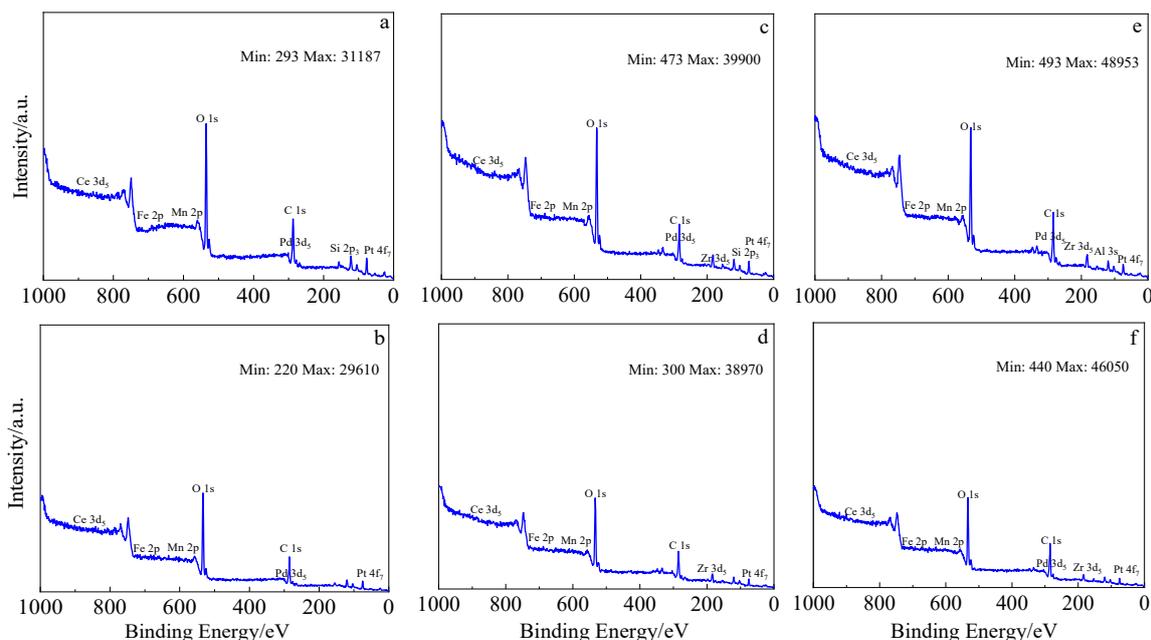


图 2 CDPF 样品原子全谱图

Fig.2 XPS spectra of CDPF samples: (a) C1-Fresh sample, (b) C1-Aged sample, (c) C2-Fresh sample, (d) C2-Aged sample, (e) C3-Fresh sample, and (f) C3-Aged sample

表 3 所示为 CDPF 样品载体表面的原子浓度, C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜样品表面的 Pt 原子浓度分别为 1.48%、1.25%和 1.11%, Fe-Ce 双金属氧化物能够较好地促进 Pt 在载体表面分散。经历高温水热老化后, C1、C2 和 C3 老化样品表面的 Pt 原子浓度分别为 1.29%、1.14%和 1.07%, 与新鲜样品相比, 分别降低了 12.8%、8.8%和 3.9%。比较分析, 高温水热老化过程中, 掺杂 Zr-Fe 双金属氧化物的 C3 样品能较好地抑制贵金属在载体表面分散度的降低, 其次是掺杂 Ce-Zr 金属氧化物的 C2 样品。不同催化剂载体表面 O 原子浓度差异不明显, 而不同氧物种表面氧 O_s、吸附氧 O_{ad} 和晶格氧 O_L 浓度相差较大, 由于吸附氧 O_{ad} 比其他氧物种具有更高的迁移性^[20], 下文将研究掺杂不同双金属氧化物对 CDPF 新鲜和老化样品表面 Pt 化学状态和 O 物种浓度的影响。

表 3 催化剂样品的表面原子浓度

Table 3 Surface atomic concentration of catalyst sample (at%)

Sample	Pt	Pd	O	Fe	Ce	Zr	
C1	Fresh	1.48	0.04	97.3	0.85	0.33	-
	Aged	1.29	0.06	97.5	0.79	0.32	-
C2	Fresh	1.25	0.00	94.8	-	0.34	3.54
	Aged	1.14	0.00	94.3	-	0.43	4.06
C3	Fresh	1.11	0.00	94.1	0.80	-	4.00
	Aged	1.07	0.00	95.1	0.75	-	3.13

2.1.3 表面 Pt 拟合分峰

图 3 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜和老化样品表面 Pt 原子窄谱图的拟合分峰。参考标准卡数据, 催化剂表面的 Pt 元素主要以 PtO₂ 和 PtO 氧化态形式

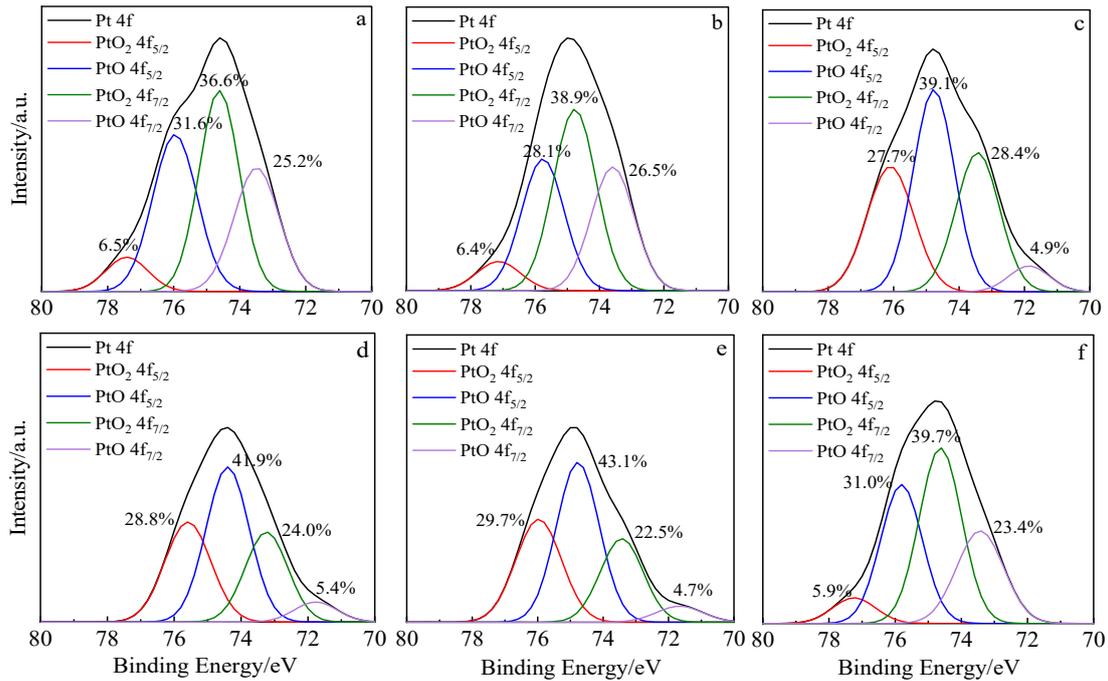


图3 CDPF 样品 Pt 原子拟合分峰

Fig.3 Pt atom fitting peak of CDPF samples: (a) C1-Fresh sample, (b) C2-Fresh sample, (c) C3-Fresh sample, (d) C1-Aged sample, (e) C2-Aged sample, and (f) C3-Aged sample

存在, 77.5~75.5 eV (Pt 4f_{5/2})、74.8~73.2 eV (Pt 4f_{7/2}) 归属于 PtO₂ 的特征峰位, 76.0~74.4 eV (Pt 4f_{5/2})、73.6~71.7 eV (Pt 4f_{7/2}) 归属于 PtO 的特征峰位。分别对 2 种价态的 Pt 4f 轨道峰面积进行积分, 得到 Pt 不同价态的 4f 轨道相应比例。由于 Pt⁴⁺和 Pt²⁺比例是影响催化剂活性的关键参数, 以下重点分析掺杂不同双金属氧化物的催化剂新鲜和老化样品表面 Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺)比值和 Pt 轨道结合能的变化。

C1、C2 和 C3 新鲜样品表面, Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺)比值分别为 43.1%、45.3%和 56.1%, 掺杂 Fe-Ce 的 C1 样品表面低氧化态 Pt²⁺比例较高, 而掺杂 Zr-Fe 的 C3 样品表面的高氧化态 Pt⁴⁺比例较高。在浸渍制备过程中, Pt(NO₃)₂在载体上沉积, 经 550 °C 氧气气氛焙烧处理后, Pt 物种和载体之间的相互作用的影响, Pt(NO₃)₂大多形成氧化态 PtO_x[21], Pt 多以 Pt²⁺和 Pt⁴⁺氧化物形式存在。李素英[22]研究了制备过程中不同焙烧温度对 Pt 氧化物种价态的影响, 随着焙烧温度增加, Pt 物种和载体及涂层之间的相互作用被破坏程度加剧, 氧气将氧化态 Pt²⁺继续氧化为更高价态的 Pt⁴⁺, Pt⁴⁺比例逐渐升高。在相同焙烧温度的制备过程中, 双金属氧化物影响着载体和 Pt 物种的相互作用, 进而影响着载体表面 Pt²⁺和 Pt⁴⁺氧化物种的浓度和比例变化。在焙烧制备过程中, 掺杂 Fe-Ce 双金属氧化物能够较好地抑

制 Pt²⁺→Pt⁴⁺转变, 而掺杂 Zr-Fe 复合金属氧化物对催化剂表面 Pt²⁺→Pt⁴⁺的抑制作用表现较弱。

C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜样品表面的 Pt²⁺当量结合能依次降低, 分别为 74.86、74.71 和 74.45 eV, Pt⁴⁺当量结合能分别为 75.04、75.10 和 74.75 eV。贵金属原子的电子结合能越高, 意味着贵金属与载体表面物种的相互作用越强[23]。由 XRD 分析发现, 掺杂 Ce-Zr 双金属氧化物的 C2 样品表面形成较多的 Ce-Zr 固溶体, 固溶体内部晶格畸变产生电荷作用力与周围 Pt⁴⁺的相互作用强度增加, 引起 Pt⁴⁺周围电子向载体和固溶体偏移, 造成 Pt⁴⁺当量结合能偏高, 而 Pt²⁺的当量结合能受固溶体生成量的影响较小[24]。

C1、C2 和 C3 老化样品相比较, Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺)比值分别为 52.7%、52.2%和 45.6%, 与新鲜样品相比, C1 和 C2 老化样品表面 Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺)比值分别增加了 22.5%和 15.2%, C3 老化样品降低了 18.7%。老化样品表面的不同价态 Pt 比例变化的原因, 一方面可能由于高温水热老化过程中, 载体比表面积减小以及 Pt 物种发生团聚、烧结和湮没等变化[25], 加之, Pt²⁺和 Pt⁴⁺的氧化物种在载体的附着分布并非完全均匀一致, 载体局部的烧结或者团聚现象改变了 Pt 比例分布。另一方面, 在高温有氧气氛中, Pt²⁺可能被氧化成 Pt⁴⁺氧化物[26]。

由 XPS 对 Pt 4f 拟合分峰的电子结合能计算得到不同价态 Pt 的当量结合能, C1、C2 和 C3 老化样品相比, Pt²⁺和 Pt⁴⁺当量结合能均呈依次升高趋势, Pt²⁺当量结合能依次为 74.10、74.46 和 74.79 eV, Pt⁴⁺当量结合能依次为 74.52、74.88 和 74.97 eV。与新鲜样品相比, C1 老化样品中 Pt²⁺和 Pt⁴⁺的当量结合能分别降低了 0.76 和 0.52 eV, C2 老化样品中 Pt²⁺和 Pt⁴⁺的当量结合能分别降低了 0.24 和 0.23 eV, 而 C3 老化样品中 Pt²⁺和 Pt⁴⁺的当量结合能分别升高了 0.34 和 0.22 eV。对比分析, C1 和 C2 老化样品表面的 Pt²⁺比例增加, 并且当量结合能均降低, 由之前 Pt²⁺比例的变化原因分析, 可能是由于 Pt²⁺在高温有氧气氛中被氧化成 Pt⁴⁺, 并且 C1 和 C2 老化样品中结晶度变化不明显, Pt 离子受载体表面其他物质的作用力较小。因此, Pt²⁺和 Pt⁴⁺的当量结合能有所下降。由于 Ce-Zr 双金属氧化物比 Fe-Ce 体系有着更好的抗烧结能力, 并能够和贵金属组分之间形成较强的相互作用力, 抑制贵金属活性组分在高温有氧气氛中向高价态转变, 因此 C2 比 C1 老化样品中的 Pt⁴⁺氧化物增加比例要明显减少。C3 老化样品表面的 Pt²⁺比例增加明显, 并且 Pt²⁺和 Pt⁴⁺离子的当量结合能均增加。结合 XRD 分析的结晶度结果, C3 老化样品的结晶度增加了 1.61%, 主要原因可能是分散的金属氧化物在高温过程中进一步形成了固溶体^[27], 形成的固溶体增加了金属-载体间的相互作用, 在高温老化过程中, 这种相互作用力增强使 Pt⁴⁺

的得电子能力增加, 增加了 Pt⁴⁺→Pt²⁺转变, 导致 Pt²⁺的比例增加。

2.1.4 表面 O 1s 拟合分峰

图 4 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜和老化样品表面的 O 1s 的窄谱图拟合分峰, 参照标准数据卡, 由高到低结合能的顺序分为表面氧 O_s、吸附氧 O_{ad} 和晶格氧 O_L 3 个分峰。吸附氧 O_{ad} 是最活跃的氧^[28], 具有极高的可流动性, 其氧化反应活性较高。晶格氧 O_L 反映了催化剂样品的氧空位浓度, 晶格氧浓度越少, 意味着氧空位浓度越多, 催化剂表面氧空位浓度的增加可以促进外界的氧在氧空位进行吸附活化而形成新的中间体, 促进氧化反应^[29-30]; 另一方面, 氧空位浓度的增加有助于降低晶格氧的迁移壁垒, 增加了晶格氧的迁移速率, 抑制电子-空穴复合过程, 有利于提高催化活性^[31-32]。由于在催化剂中掺杂双金属氧化物能形成固溶体和较多的氧空位, 以下重点分析掺杂不同双金属氧化物对催化剂新鲜和老化样品表面吸附氧 O_{ad} 和晶格氧 O_L 浓度的影响。

C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜样品表面的吸附氧 O_{ad} 浓度依次为 43.8%、41.0% 和 41.6%, 晶格氧 O_L 浓度依次为 25.7%、23.3% 和 28.4%。吸附氧 O_{ad} 具有较高的迁移性, 但浓度过高会抑制 CO 和 NO 在活性位的吸附和活化^[33]。掺杂 Fe-Ce 的 C1 样品表面的吸附氧 O_{ad} 浓度较大, 而掺杂 Ce-Zr 的 C2 样品

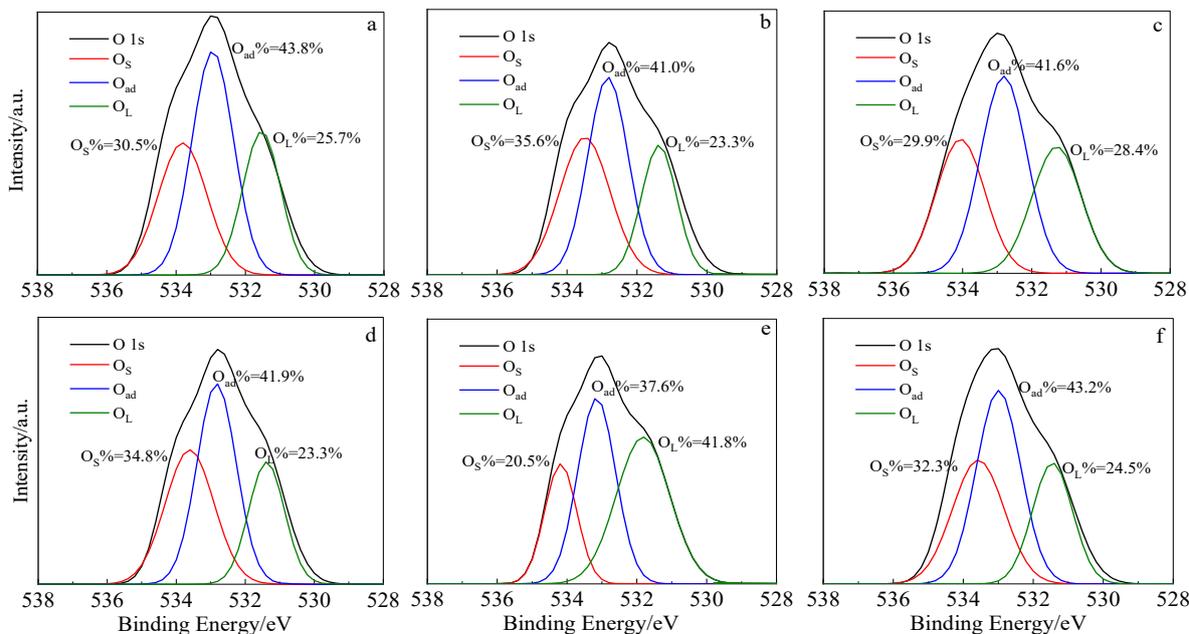


图 4 CDPF 样品 O 1s 拟合分峰

Fig.4 O 1s fitting peak of CDPF samples: (a) C1-Fresh sample, (b) C2-Fresh sample, (c) C3-Fresh sample, (d) C1-Aged sample, (e) C2-Aged sample, and (f) C3-Aged sample

表面的活性氧 O_{ad} 浓度较低。晶格氧 O_L 浓度反映了氧空位浓度大小,晶格氧 O_L 浓度越低,意味着氧空位浓度越高,增加的氧空位能够促进外界的氧在氧空位进行吸附活化而形成新的中间体,进而促进氧化反应^[34]。同时,氧空位降低了晶格氧迁移的能量壁垒,增加了晶格氧的迁移率,提高催化氧化活性。掺杂 Ce-Zr 的 C2 样品的晶格氧 O_L 浓度较低,表明该样品表面的氧空位浓度较高,由于 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 离子半径相差较小,Ce-Zr 复合金属氧化物掺杂后,容易形成有晶格缺陷的 Ce-Zr 固溶体,形成丰富的氧空位。掺杂 Fe-Zr 的 C3 样品的晶格氧 O_L 浓度较高,表明在该样品表面的氧空位浓度较低,意味着形成的 Fe-Zr 固溶体较少。由氧空位推测样品表面的固溶体浓度,掺杂 Ce-Zr 的 C2 样品表面的固溶体浓度最高,其次是掺杂 Fe-Ce 的 C1 样品,掺杂 Zr-Fe 的 C3 样品中生成的固溶体量较少。

C1、C2 和 C3 型 CDPF 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 浓度依次为 41.9%、37.6% 和 43.2%,与新鲜样品相比,C1 和 C2 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 浓度分别降低了 4.3% 和 8.3%,C3 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 浓度增加了 3.8%。吸附氧 O_{ad} 浓度的降低,在一定程度上减弱了样品的氧化活性,而晶格氧浓度降低意味着氧空位浓度增加,在高温过程中由于不同尺寸金属离子发生固溶,产生了晶格扭曲和缺陷,晶格缺陷赋予固溶体高浓度的氧空位,提高了晶格氧迁移能力,催化剂的储氧性能得以提高。结合载体表面 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} 浓度变化特征,C1 和 C2 老化样品表面 Pt^{4+} 浓度均增加,由于高温水热老化过程中部分 Pt^{2+} 被氧化成 Pt^{4+} ,在氧化过程中,氧种的来源大部分是载体表面具有较高活性和迁移率的吸附氧 O_{ad} 。同时,由于载体比表面积的减小和贵金属物种的烧结和包埋现象,气相中的 O_2 分子不能完全补充消耗的吸附氧^[35],老化后的 C1 和 C2 样品载体表面的吸附氧 O_{ad} 浓度有所降低。而 C3 老化样品表面的吸附氧浓度有所增加,这可能由于在 C3 样品表面分散的 ZrO_2 和 Fe_2O_3 金属氧化物在高温下进一步形成了固溶体,样品的结晶度有所增加,形成的固溶体使贵金属 Pt 与载体间的相互作用力有所增强, Pt^{4+} 的得电子能力增加,增加了 $Pt^{4+} \rightarrow Pt^{2+}$ 的转变,部分晶格氧转变为吸附氧形式存在。

C1、C2 和 C3 老化样品表面的晶格氧 O_L 浓度依次为 23.3%、41.8% 和 24.5%,与新鲜样品相比,C1 和 C3 老化样品表面的晶格氧 O_L 浓度分别降低了 9.3% 和 13.7%,而 C2 老化样品表面的晶格氧 O_L 浓度增加显著。CDPF 老化样品表面的晶格氧 O_L 浓度的变化,一方面由于老化样品表面烧结和湮没等效应导致 Pt

氧物种浓度减少,降低了晶格氧的浓度;另一方面,由于载体表面固溶体的析出或者分散的金属氧化物再次发生固溶现象等作用机制导致载体表面的晶格氧浓度发生变化^[36]。结合结晶度和原子浓度分析,C1 和 C3 样品的结晶度增加,主要由于 Fe^{3+} 的半径小于 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} ,在高温有氧气氛中 Fe^{3+} 能够以相互取代和间隙 2 种方式与分散的 Ce^{4+} 或 Zr^{4+} 离子形成固溶体,增加样品的结晶度,载体表面的 Fe 原子更多地进入固溶体晶格或者晶格间隙。

2.1.5 H_2 -TPR 程序升温还原分析

图 5 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 老化样品的 H_2 -TPR 谱图。老化样品的谱图中主要出现 3 个还原峰,分别标记为 d、e 和 f 还原峰,分别位于 140~163、200~210 和 400~630 $^{\circ}C$ 。

C1、C2 和 C3 老化样品的还原峰 d 峰顶温度分别为 140.6、162.6 和 147.3 $^{\circ}C$,还原峰 e 在 C1 和 C2 老化样品的谱图中出现,还原峰温度分别为 207.3 和 209.4 $^{\circ}C$,C3 老化样品谱图中的 e 还原峰不明显。C1、C2 和 C3 老化样品中,还原峰 e 向 d 还原峰逐渐趋近直至在 C3 谱图上两者合并为共同还原峰。还原峰 d 可归属为载体表面 PtO 氧化物的还原,还原峰 e 可归属为载体表面富集的 PtO_2 和表面分散的 PtO_x 和 PdO_x 氧化物种还原叠加的结果^[37]。C1 和 C3 老化样品的还原峰 f 峰顶温度分别为 425.1 和 618.0 $^{\circ}C$,C2 老化样品的还原峰 f 不明显,还原峰 f 可归属为贵金属氧化物与金属氧化物形成的络合物以及复合金属氧化物形成的固溶体晶格氧的共同还原峰叠加结果。中低温区还原的氧物种对催化剂的催化氧化作用起着关键作用,中低温区以还原峰 d 和 e 为主,C1 老化样品的低温还原峰温度较低,其次是 C3 老化样品。与新鲜样品相比,C1、C2 和 C3 老化样品的还原峰 d 分别向高温迁移 15.6、57.4 和 24.1 $^{\circ}C$,C1 老化样品的迁移温度最低,C2 老化样品迁移温度最高。而 C1 老化样品在高温区的 f 还原峰向高温方向迁移 12.5 $^{\circ}C$,C3 老化样品向高温迁移 161.0 $^{\circ}C$ 。综上所述,经历高温水热老化后,掺杂 Fe-Ce 的 C1 样品还原峰向高温方向迁移温度较低,掺杂 Ce-Zr 的 C2 样品还原峰向高温方向迁移温度较高。

H_2 -TPR 谱图反映了催化剂表面的氧物种类型及其迁移性能。经历高温水热老化后,C1、C2 和 C3 催化剂样品的还原峰均不同程度地向高温方向迁移,由 XPS 检测的 CDPF 老化样品表面的 Pt 原子浓度均降低,表明由于高温老化使载体表面发生烧结,部分 Pt 原子发生团聚和湮没,在一定程度上使 Pt 氧化物的还

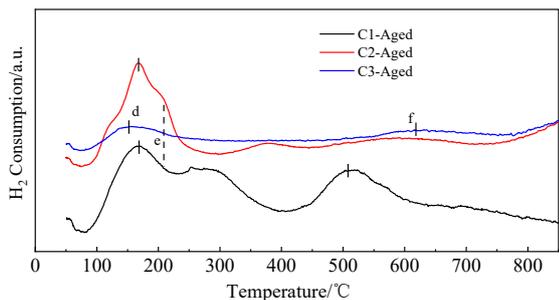


图 5 老化 CDPF 样品 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂-TPR spectra of aged CDPF samples

原温度升高^[38]。然而，H₂-TPR 还原温度的迁移程度并不与催化剂表面 Pt 原子浓度的降低程度呈强相关性。因此，载体表面不同价态 Pt 的比例、分散的双金属氧化物和双金属氧化物形成的固溶体等因素的共同作用影响着催化剂表面的氧化物类型和还原峰迁移。C1 和 C2 老化样品表面 Pt²⁺比例均降低，这是 C1 和 C2 老化样品还原峰 d 向高温迁移的一方面原因。C3 老化样品表面的 Pt²⁺比例增加并高于 Pt⁴⁺比例，在中低温区两类氧化物的还原峰 d 和 e 合并为一个面积较大的还原峰，而且由于 C3 老化样品表面 Pt²⁺和 Pt⁴⁺的当量结合能均向高能迁移，因此，PtO_x为主的还原峰向高温方向迁移。经历高温水热老化后，C2 老化样品表面的 Ce-Zr 固溶体部分消失，固溶体对贵金属 PtO_x和载体的相互作用减弱，而且 C2 老化样品表面的晶格氧浓度显著增加，表明部分 Ce-Zr 固溶体的消失导致晶格中氧缺陷减少，晶格氧浓度有所增加。而 C1 和 C3 老化样品在高温水热老化过程中，分散在载体表面的复合金属氧化物再次发生固溶，形成较多的固溶体，晶格中氧缺陷增加，形成了更多的氧空位^[39]，由于载体表面形成的固溶体浓度增加，减弱了 C1 和 C3 老化样品的还原峰向高温迁移程度。

2.2 CDPF 样品的活性评价

2.2.1 CO、C₃H₈ 和 NO₂ 转换率

图 6 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 老化样品在 150、300 和 450 °C 温度工况对 CO、C₃H₈ 和 NO₂ 的转换(产)率。在低温 150 °C 左右，C1 老化样品对 CO 转换率较高，而 C2 和 C3 老化样品对 CO 的转换率较低，而老化样品对 C₃H₈ 基本没有活性^[40]。在 300 °C 左右，相对于低温工况，老化样品对 CO 转换率明显增加，而对 C₃H₈ 和 NO₂ 的转换(产)率略微增加。在高温 450 °C 左右，老化样品对 CO 和 C₃H₈ 的转换率均较高。对比分析，C1 老化样品在不同的温度范围对

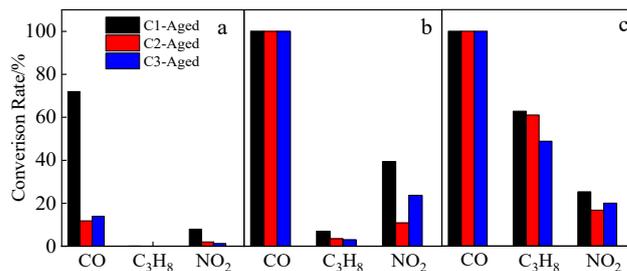


图 6 CDPF 样品对 CO、C₃H₈ 和 NO₂ 的转换(产)率

Fig.6 Conversion (generation) rate of CDPF samples on CO, C₃H₈ and NO₂ at different temperatures: (a) 150 °C, (b) 300 °C, and (c) 450 °C

CO、C₃H₈ 和 NO₂ 都有较高的转换(产)率，C2 和 C3 老化样品在中高温对 CO 的转换率和 C1 老化样品基本一致，而 C2 和 C3 老化样品对 C₃H₈ 和 NO₂ 的转换(产)率呈现不同的变化。C2 老化样品在中高温对 NO₂ 的产率低于其他样品，而在高温工况对 C₃H₈ 的转换率仅次于 C1 老化样品^[41]。

由于 Ce-Zr 固溶体的离析导致晶格氧缺陷程度降低，意味着氧空位减少，降低了晶格氧的迁移率，这是 C2 老化样品对 CO 和 NO₂ 的转换(产)率相对较低的一方面原因。由 XPS 结果分析，贵金属 Pt 原子浓度与掺杂双金属氧化物的 CDPF 老化样品的 C₃H₈ 氧化活性呈显著相关性。掺杂了 Ce-Zr 双金属氧化物的 C2 新鲜样品对 C₃H₈ 的选择性较差，但经历高温水热老化后，由于 Ce-Zr 固溶体发生离析影响了 C2 老化样品的结晶度、Pt 轨道结合能和酸碱性的变化^[42-43]，从而使 C2 老化样品对 C₃H₈ 氧化活性和选择性下降程度并不明显，这可能是高温时 C2 老化样品对 C₃H₈ 的选择率相对较高的一方面原因。

3 结 论

1) 掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 老化态样品与新鲜样品相比，掺杂 Ce-Zr 双金属氧化物的 CDPF 样品的物相结构和晶胞参数稳定性较好，而掺杂 Fe-Ce 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 样品表面在高温气氛中进一步形成一定量的固溶体。

2) 掺杂 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 样品能较好地抑制老化过程中贵金属分散度的降低。掺杂 Fe-Ce 双金属氧化物的 CDPF 样品表面低氧化态 Pt²⁺比例较高，而掺杂 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 样品表面的高氧化态 Pt⁴⁺比例较高。两者在高温老化过程中分散的金属氧化物再次发生固溶形成较多的固溶体，晶格

氧缺陷增加,形成更多氧空位。

3) 掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 新鲜样品的 H₂-TPR 谱图中大都出现 3 个明显的还原峰,经历高温水热老化后,CDPF 样品的还原峰均不同程度地向高温方向迁移,掺杂 Fe-Ce 双金属氧化物的 CDPF 样品还原峰向高温方向迁移温度较低,掺杂 Ce-Zr 双金属氧化物的 CDPF 样品还原峰向高温方向迁移温度较高。

4) 掺杂 Fe-Ce 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 CDPF 老化样品对 CO 的氧化活性较高,与新鲜样品相比,并未发生明显的劣化。掺杂了 Ce-Zr 双金属氧化物的 CDPF 新鲜样品对 C₃H₈ 的选择性较差,但经历高温水热老化后,由于 Ce-Zr 固溶体发生离析影响了老化样品的结晶度、Pt 轨道结合能和酸碱性的变化,从而使其老化样品对 C₃H₈ 氧化活性下降程度并不明显。掺杂 Fe-Ce 和 Zr-Fe 的 CDPF 样品经历高温水热老化后对 NO 的氧化活性有所提高。

参考文献 References

- [1] Song Chunyu(宋春雨). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011
- [2] Nunan John G. *SAE Technical Paper*[C], Warrendale, PA: SAE International, 1997: 970467
- [3] Mao Xiaobo(毛小波), Chen Yaoqiang(陈耀强), Zhao Ming(赵明) *et al. Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2007, 65(4): 300
- [4] Li Guangfeng(李光凤). *Thesis for Doctor(博士论文)*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011
- [5] Jiang Lilong(江莉龙), Ma Yongde(马永德), Cao Yanning(曹彦宁) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2012, 28(6): 1157
- [6] Gu Zhenhua, Sang Xiuli, Wang Hua *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(9): 817
- [7] Jiang Pingping(蒋平平), Lu Guanzhong(卢冠忠), Guo Yanglong(郭杨龙) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2004, 20(12): 1390
- [8] Zou J, Oladipo J, Fu S L *et al. Energy Conversion and Management*[J], 2018, 171(1): 241
- [9] Ma J, Chen B K, Yan L L *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2018, 102: 137
- [10] Yin C Z, Yu Z Z, Shu L L *et al. Journal of Advanced Ceramics*[J], 2021, 10: 108
- [11] Li Kongzhai(李孔斋), Wnag Hua(王华), Wei Yonggang(魏永刚) *et al. Progress in Chemistry(化学进展)*[J], 2013, 25(10): 1691
- [12] Wang X L, Wang X, Di Q Y *et al. Materials*[J], 2017, 10(12): 1398
- [13] Jing O Y, Zhao Z, Steven L S *et al. Journal of Colloid & Interface Science*[J], 2019, 539: 135
- [14] Liu N, Dang Y, Hu B *et al. Surfaces and Interfaces*[J], 2022, 35: 102472
- [15] Bi F K, Zhao Z Y, Yang Y *et al. Environmental Science & Technology*[J], 2022, 56(23): 17321
- [16] Bi F K, Ma S T, Gao B *et al. Fuel*[J], 2023, 344: 128147
- [17] Yang Y, Zhao S H, Bi F K *et al. Cell Reports Physical Science*[J], 2022, 3(8): 101011
- [18] Wang T, Chen K, Zhou R X. *Catalysis Science & Technology*[J], 2021, 11: 2782
- [19] Li J T, Xu Z L, Wang T *et al. Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 136900
- [20] Cui Yajuan(崔亚娟), Fang Ruimei(方瑞梅), Shang Hongyan(尚鸿燕) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2015, 31(5): 989
- [21] Yu Qiushi(于秋实). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Changchun: Jilin University, 2010
- [22] Li Suying(李素英). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Changchun: Jilin University, 2015
- [23] Li Z, Wu R, Zhao L *et al. Nano Research*[J], 2021, 14(11): 3795
- [24] Hu L H, Poepelmeier K R. *Catalysis Today*[J], 2022, 402: 292
- [25] Denisov N, Qin S S, Will J *et al. Advanced Materials*[J], 2022, 35(5): e2206569
- [26] Huang Y J, Ma D R, Liu W Q *et al. Environmental Science & Technology*[J], 2021, 55(24): 16723
- [27] Zhang H M, Lu C X, Wang F *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(13): 16076
- [28] Jia Y F, Thomas K M. *Langmuir*[J], 2000, 16(3): 1114
- [29] Chen Hongping(陈红萍), Liang Yinghua(梁英华), Zheng Xiaoman(郑小满) *et al. Journal of Molecular Catalysis(分子催化)*[J], 2013, 27(6): 556
- [30] Li Y Y, Wang C H, Zheng H *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 391: 654
- [31] Davó-Quiñonero A, Bailón-García E, López-Rodríguez S. *ACS Catalysis*[J], 2020, 10(11): 6532
- [32] Cui P, Zhang Y, Cao Z *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 412: 128676
- [33] Widmann D, Behm R J. *Accounts of Chemical Research*[J], 2014, 47(3): 740
- [34] Zhou L P, Wang C Y, Li Y B *et al. Chinese Chemical*

- Letters*[J], 2023, 34(3): 107605
- [35] Ravichandran S, Bhuvanendran N, Kumar R S *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2022, 629: 357
- [36] Wilkes M F, Hayden P, Bhattacharya A K. *Journal of Catalysis*[J], 2003, 219(2): 305
- [37] Boutikos P, Březina J, Buzková A *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 377: 119654
- [38] Kothari M, Jeon Y, David N M *et al. Nature Chemistry*[J], 2021, 13(7): 677
- [39] Yang X Q, Yu X L, Jing M Z *et al. ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2019, 11(1): 730
- [40] Lou D M, Lou G K, Zhang Y H *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(12): 4689
- [41] Dai W Y, Li Z H, Li C C *et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2023, 121: 15
- [42] Zhao Y, Wang W, Yin X Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 938: 168585
- [43] Jiao Y, He J S, Li S S *et al. Combustion and Flame*[J], 2023, 248: 112552
- [39] Yang X Q, Yu X L, Jing M Z *et al. ACS Applied Materials*

Effect of Bimetal Oxide Doping on the Aging Performance of Catalyzed DPF

Zhang Yunhua¹, Zheng Sen¹, Lou Diming¹, Fang Liang¹, Feng Qian²

(1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

(2. Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China)

Abstract: Based on XRD, XPS, H₂-TPR and other characterization methods for evaluation of physical and chemical properties and catalyst activity, the physical and chemical properties and catalytic activity of catalyzed diesel particle filter (CDPF) samples doped with different bimetal oxides under hydrothermal aging condition were studied. The results show that Ce-Zr bimetal oxide-doped sample has good stability in phase structure and cell parameters, Zr-Fe bimetal oxide-doped sample can better inhibit the dispersity of noble metal on carrier's surface. For Fe-Ce and Zr-Fe bimetal oxide-doped CDPF samples, during high-temperature aging process, the dispersed metal oxides undergo solid solution again, which will cause the formation of solid solution and more oxygen vacancies. After experiencing high-temperature hydrothermal aging process, the diffraction characteristic peaks of samples all migrate by various degrees towards the high-temperature direction. Fe-Ce bimetal oxide-doped sample shows a low degree of migration while Ce-Zr bimetal oxide-doped sample is higher. Fe-Ce and Zr-Fe bimetal oxide-doped samples after aging show higher oxidation activity of CO and low-level degradation. Ce-Zr bimetal oxide-doped sample after aging shows a slight decrease in the oxidation activity of C₃H₈. The catalytic activity for NO of Ce-Zr bimetal oxide-doped sample decreases slightly after high-temperature hydrothermal aging process.

Key words: bimetal oxide; CDPF; Physical and chemical properties; catalytic activity; aging performance

Corresponding author: Zhang Yunhua, Ph. D., Associate Professor, School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China, Tel: 0086-21-69589207, E-mail: zhangyunhua@tongji.edu.cn