

La₂O₃ 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 等表征方法以及活性评价方法, 研究了不同浓度 La₂O₃ 掺杂 CDPF 样品水热老化状态下的理化特性与催化活性。结果表明: 随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, CDPF 老化样品衍射特征峰位向大角度偏移程度以及结晶度均呈先降低后增加的趋势。La₂O₃ 掺杂能够较好地抑制样品在高温水热老化过程中的烧结和畸变, 并且可以有效抑制活性位数量的减少, 使 CDPF 表面 Pt 原子浓度基本保持不变, 对 CO、C₃H₈ 和 NO 催化性能的劣化率降低, 并且随掺杂浓度的增大, CDPF 抗老化性能有增强的趋势。

关键词: CDPF 催化剂; La₂O₃; 理化特性; 催化活性; 劣化性能

中图分类号: X701; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1032-10

为了降低柴油车排放对大气环境的危害, 世界各国纷纷制定了严格的排放法规, 并且排放法规日趋加严, 迫使柴油机必须加装尾气后处理技术以降低排放^[1]。壁流式颗粒捕集器 (diesel particulate filter, DPF) 可显著降低柴油机的颗粒物排放, 是目前唯一能使柴油机颗粒物满足未来严格排放法规要求的技术手段^[2]。DPF 工作中伴随着颗粒在多孔介质上的沉积, 排气背压不断升高, 从而影响发动机的动力性与燃油经济性^[3]。因此, DPF 需要对捕集的颗粒进行氧化再生^[4], 通常在 DPF 载体表面涂覆催化剂制成催化型颗粒捕集器 (catalyzed DPF, CDPF) 来降低颗粒的活化能, 实现自身的被动再生, 目前已成为 DPF 主流的再生方式。

CDPF 负载催化剂的种类主要包括贵金属、碱金属、过渡金属氧化物等, 其中, 贵金属是目前 CDPF 使用最为广泛的催化剂, 在贵金属催化剂中掺杂镧 (La)、铈 (Ce) 等过渡金属氧化物有助于改善催化活性及抗老化性能。

郭建军等^[5]研究了 La₂O₃ 对混合型贵金属催化剂性能的影响, 结果表明, La₂O₃ 掺杂能增加 Pt 和 Pd 的分散度和活性位数量, 并且由于 La₂O₃ 存在给电子效应, 使得贵金属的电子云密度增加, 促进了催化活性的提高。楼狄明等^[6]研究了掺杂 La₂O₃ 对 CDPF 催化性能的影响, 结果表明随着 La₂O₃ 的掺杂浓度的增加, 对 CO 的催化活性反而呈下降的趋势。在另一项

研究中, Lou 等^[7]研究发现贵金属催化剂掺杂 La 可以提升对碳烟的氧化能力, 并且随 La 掺杂量的增大呈先增大后减小的趋势。Dai 等^[8]研究发现 La 掺杂可以显著提升催化剂表面的活性氧浓度。Lee 等^[9]研究发现 La 掺杂可以提升催化剂表面氧空位, 从而强化了催化剂对碳烟的氧化性能。李宗沅等^[10]研究了 La 掺杂钴锰尖晶石去除 NO_x 和碳烟颗粒的性能, 发现碳烟催化活性随 La 掺杂量呈抛物线状, 过量的镧掺杂会导致催化剂活性变差。张琛等^[11]研究发现 La 掺杂改变了催化剂的微观结构, 形成了缺陷型结构, 提高了催化剂表面吸附氧的能力。基于国内外研究可知, La 掺杂会强化催化剂的活性, 有利于提升 CDPF 的催化性能, 但对其老化耐久性能影响的研究未见报道。而随着排放法规的不断加严, 对柴油机尾气后处理系统耐久性能的考核日趋严格, CDPF 的老化性能愈加受到关注。

本工作采用 XRD、XPS、H₂-TPR 等表征方法以及活性评价技术方法研究不同浓度 La₂O₃ 掺杂 CDPF 样品水热老化状态下的理化特性与催化活性, 旨在揭示 La₂O₃ 掺杂对 CDPF 催化性能老化特性的影响规律, 为 CDPF 催化剂配方优化设计提供依据。

1 CDPF 样品的制备

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

收稿日期: 2023-04-12

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, 助理教授, 同济大学汽车学院, 上海 201804, 电话: 021-69583759, E-mail: zhangyunhua@tongji.edu.cn

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。同时,采用等体积浸渍法可以将精准调配的催化剂组分浆液完全涂覆在载体上,便于研究不同浓度催化剂组分 CDPF 催化性能的变化规律。

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 200 目的堇青石载体(Φ 100 mm×80 mm),经过 125 °C/1 h 烘干处理,然后进行 550 °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,按照贵金属(Pt:Pd:Rh=10:2:1)浓度为 425 g/L、定量 Fe₂O₃的前驱体 Fe(NO₃)₃、CeO₂的前驱体 Ce(NO₃)₃配制成适量的催化剂浆料,对堇青石载体进行等体积浸渍涂敷,然后进行 125 °C/1 h 的烘干处理,以及 550 °C 的焙烧固定涂层处理,得到贵金属浓度为 425 g/L 的 CDPF 小样,作为试验样品基准。

载体涂层浆液的调配和浸渍涂覆工艺流程与前文一致,不再赘述。在对 La₂O₃进行涂覆时,首先根据 CDPF 的体积计算,并按照 La₂O₃浓度依次为 10、20 和 30 g/L (La₂O₃的前驱体 La(NO₃)₃)、贵金属(Pt:Pd:Rh=10:2:1)浓度为 425 g/L、定量 Fe₂O₃的前驱体 Fe(NO₃)₃、CeO₂的前驱体 Ce(NO₃)₃分别配制成不同 La₂O₃浓度的催化剂浆料,对 CDPF 堇青石载体进行等体积浸渍涂覆,然后进行 125 °C/1 h 的烘干处理,以及 550 °C 的焙烧固定涂层,得到分别掺杂 10、20 和 30 g/L La₂O₃的 CDPF 小样。CDPF 样品及催化剂组分如表 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。老化炉的气体混合系统,可将多种气体进行混合后通过样品。放置样品的反应管使用高密度石英,可有效避免混合气体与反应管发生反应。此外,电阻炉中装有水鼓泡系统,可以在老化过程中加入水汽。研究中模拟柴油车的排气参数设计水热老化条件^[12-13]:温度为 750 °C;时间为 20 h;空速为 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 A1-Fresh, B1-Fresh, B2-Fresh, B3-Fresh, 对应的老化样品 A1-Aged, B1-Aged, B2-Aged, B3-Aged。

2 CDPF 样品表征

2.1 XRD 检测分析

本试验采用德国布鲁克 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。样品压片制备好后,即可进行检测。

图 1 所示为掺杂 10、20 和 30 g/L 不同浓度 La₂O₃的 A1 新鲜样品, B1、B2 和 B3 型 CDPF 新鲜与老化样品的 XRD 谱图。B1、B2 和 B3 新鲜样品的 XRD 谱图中,在 10°~11°、17°~21°和 25°~30°附近出现明显的特征衍射峰簇,分别对每簇最强的特征峰进行标记,依次为 a、b 和 c。采用 MDI Jade 5.0 软件对 XRD 谱图数据进行物相检索^[6],参照 PDF 标准卡片,均检测出 La₂O₃物相存在,而没有检测出 Pt 微晶相, Pt 物质在载体表面的涂覆量没有超过单层分布阈值,在载体表面呈现高度分散的状态和一种无定形或者较差的结晶相形式存在^[14]。与未掺杂 La₂O₃的 A1-Fresh 样品相比,随着 La₂O₃掺杂浓度增加, B1-Fresh 样品的特征峰先向小角度偏移, B2-Fresh 样品再向大角度偏移, B3-Fresh 样品向小角度偏移。由 XRD 谱图峰位迁移理论,特征衍射峰向大角度偏移,意味着样品的晶格收缩,晶胞参数变小, La₂O₃掺杂浓度为 20 g/L 的 B2 样品晶格收缩趋势较明显^[6]。CDPF 老化样品的特征衍射峰簇出现的角度范围与新鲜样品相近,分别对每簇最强的特征峰进行标记,依次为 d、e 和 f。同样是使用 MDI Jade 5.0 软件对 XRD 谱图数据进行物相检索,参照 PDF 标准卡片,均检测出 La₂O₃物相存在,与新鲜样品相比, B1、B2 和 B3 老化样品的特征峰位均向大角度偏移,发现老化样品的晶格收缩,晶胞参数减小。随着 La₂O₃掺杂浓度增加, d、e 和 f 特征衍射峰向大角度偏移程度均呈先降低再增加趋势。

表 1 CDPF 样品及催化剂组分参数

Table 1 Catalyst components and carrier parameters of CDPF samples

Sample	Main catalyst component	Main catalyst load/g·L ⁻¹	Co-catalyst component	Co-catalyst load/g·L ⁻¹
A1			Fe ₂ O ₃ +CeO ₂	20
B1	Pt:Pd:Rh=10:2:1	425		20+10
B2			(Fe ₂ O ₃ + CeO ₂) + La ₂ O ₃	20+20
B3				20+30

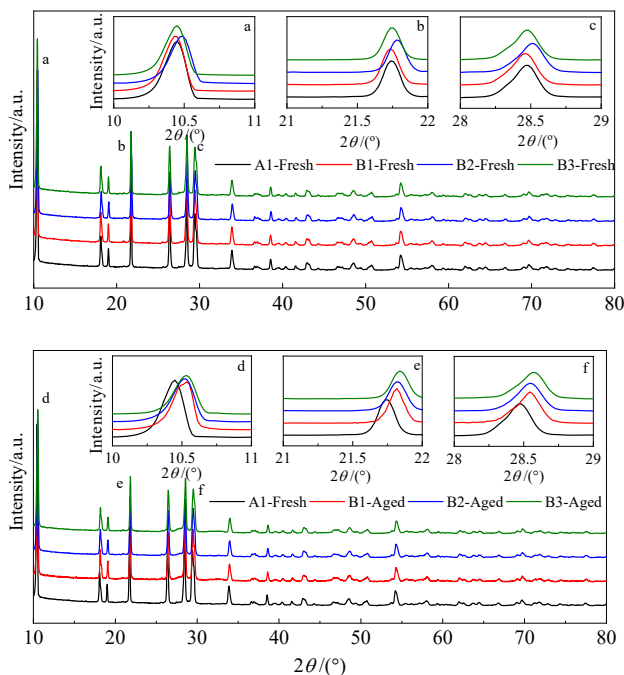


图 1 新鲜、老化 CDPF 样品 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of fresh and aged CDPF samples

表 2 所示为新鲜与老化态 CDPF 样品的晶格常数, B1、B2 和 B3 新鲜样品的晶胞参数 a 分别为 0.97928、0.97745 和 0.97910 nm; 晶胞体积依次为 0.7749、0.7710 和 0.7742 nm³。没有掺杂 La₂O₃ 的 A1-Fresh 样品的晶胞参数 a 和晶胞体积分别为 0.97899 nm 和 0.7743 nm³。样品中 La₂O₃ 浓度低于 10 g/L 时, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度的增加, 晶胞参数 a 和晶胞体积呈增加趋势, 当样品中 La₂O₃ 掺杂浓度大于 10 g/L 后, 晶胞参数 a 和晶胞体积呈下降趋势, 在 La₂O₃ 掺杂浓度为 20 g/L 时达到最小值; 超过 20 g/L 后, 样品的晶胞参数 a 和晶胞体积呈增加趋势。样品的晶胞参数 a 和晶胞体积的变化与特征衍射峰的角度偏移趋势结论相一致。掺杂 La₂O₃ 后, 样品的晶胞参数变化的主要原因是 La³⁺ 离子锚定在涂层 γ -Al₂O₃ 体相和表面的缺陷中以及 Fe₂O₃ 和 Ce₂O₃ 助剂物质形成的 Fe-Ce 固溶体晶格中, 占据表面活性位生成层间化合物, 降低了表面能, 抑制了 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变, 以维持活性组分的高分散度^[15]。由于 La³⁺ 进入到晶格中数量不同以及生成的层间新物相的量不同, 导致晶胞参数的变化程度也不同。因此, 样品晶胞参数并不是随 La₂O₃ 掺杂量的多少而呈规律性变化。

B1、B2 和 B3 老化样品的晶胞参数 a 和晶胞体积均呈先增加再减小的趋势。A1-Aged、B1-Aged、B2-Aged 和 B3-Aged 的结晶度分别为 77.66%、79.01%、77.91% 和 78.59%, 与新鲜样品相比, 经历高温水热老

表 2 晶胞参数及结晶度

Table 2 Unit cell parameters and crystallinity

Sample	a /nm	β /nm	Volume/nm ³	Crystallinity/%
A1-Fresh	0.97899	0.93288	0.77431	75.47
A1-Aged	0.97899	0.93288	0.77431	77.66
B1-Fresh	0.97928	0.93307	0.77492	76.18
B1-Aged	0.97573	0.93033	0.76705	79.01
B2-Fresh	0.97745	0.93183	0.77100	77.24
B2-Aged	0.97623	0.93071	0.76816	77.91
B3-Fresh	0.97910	0.93254	0.77420	76.30
B3-Aged	0.97556	0.93015	0.76663	78.59

化后, 老化样品的结晶度分别增加 2.19%、2.83%、0.67% 和 2.29%, B2 老化样品的结晶度增加程度较小。掺杂 20 g/L La₂O₃ 的 B2 新鲜样品的结晶度较大, 也具有较好的抗高温稳定性。

A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 新鲜样品的结晶度分别为 75.47%、76.18%、77.24% 和 76.30%。La₂O₃ 掺杂浓度低于 20 g/L 时, 随着掺杂浓度的增加, 样品的结晶度呈增加趋势, La₂O₃ 掺杂浓度超过 20 g/L 后, 样品结晶度呈减小趋势。CDPF 催化剂中掺杂 La₂O₃, 在高温焙烧制备过程中, La³⁺ 与 Al₂O₃ 涂层可能发生固相反应生成 LaAlO₃ 类钙钛矿物相^[16], 随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, 生成的固相反应物增加, 样品的结晶度随之增加, 当 La₂O₃ 掺杂浓度低于 20 g/L 时, 有利于 LaAlO₃ 物相生成。由结晶度数据推测, La₂O₃ 掺杂浓度为 20 g/L 的 B2 样品中生成的 LaAlO₃ 量可能较多, 由于 LaAlO₃ 物质的比表面积远远低于 γ -Al₂O₃, B2 样品的比表面积可能最小。

基于 XRD 结果可知, 掺杂中等浓度 (20 g/L) La₂O₃ 能够较好地抑制 CDPF 样品在高温水热老化过程中发生烧结和畸变, 对催化剂及载体的物相晶格和物理织构起到较好的抗烧结和变形作用。

2.2 表面原子浓度及价态分析

2.2.1 原子全谱图及表面原子浓度

对掺杂 10、20 和 30 g/L 不同浓度 La₂O₃ 的 CDPF 样品进行 XPS 表征, 对样品进行 0~1000 eV 的全谱扫描, 对各元素相应轨道进行窄谱扫描; 采用 AugerScan 320Demo 软件进行数据分析, 以污染碳 C 1s 结合能 (284.6 eV) 为标准作为内标来校正表面荷电效应造成的谱线偏移; 用配套软件对扫描样品的表面原子浓度和化学价态进行定性及定量分析。表 3 所示为计算得到的 CDPF 载体表面的 Pt、Pd、Fe、Ce、La 和 O 原子的相对浓度。

在扫描的元素中, 无论是新鲜样品还是老化样品的表面 O 原子浓度均较高, 而贵金属和其他元素的原

子浓度均为微量水平。与未掺杂 La₂O₃ 的 A1 新鲜样品的元素浓度进行对比, 经历高温水热老化后, A1 样品表面的 Pt 原子浓度降低 46.5%, 而 B1、B2 和 B3 老化样品表面的 Pt 浓度与添加 La₂O₃ 前后基本没有变化, B1、B2 样品在掺杂 La₂O₃ 之后 Pt 的摩尔分数分别降低 0.04% 和 0.01%, B3 样品在掺杂老化后 Pt 摩尔分数反而比新鲜样品增加了 0.03%。说明在高温水热老化过程中, La₂O₃ 不仅能抑制贵金属的烧结和团聚, 而且在一定程度上促进贵金属在载体表面发生再分散, 抑制了贵金属的降低幅度。

在 XPS 检测的结果中, 也证明了在 XRD 测试部分的结果, B2 样品表面检测出的 La 元素最多, 说明在 B2 催化剂样品中 La 进入载体表面缺陷的量很少, 而是与 Al₂O₃ 生成 LaAlO₃。当 La₂O₃ 掺杂浓度再增加时, La₂O₃ 物种在 LaAlO₃ 表面上又有多层堆积和散布,

样品的结晶度会降低, La₂O₃ 物种所形成的细孔又会增加样品的比表面积^[17]。因此, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度的增加, 样品的结晶度先增加再减小。

2.2.2 表面 Pt 拟合分峰

图 2 所示为 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 表面的 Pt 原子拟合分峰, 样品表面的 Pt 主要以 PtO₂ 和 PtO 氧化物形式存在。在 B1、B2 和 B3 型 CDPF 的新鲜和老化样品表面的 Pt 以 Pt⁴⁺ 和 Pt²⁺ 的氧化形式存在, 对 2 种价态的 Pt 4f_{5/2} 和 4f_{7/2} 轨道峰面积进行积分得到 Pt 不同价态、不同轨道的原子浓度。

在 A1、B1、B2 和 B3 老化样品中, Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺) 比值分别为 43.2%、53.1%、44.9% 和 48.6%, 与新鲜样品相比, A1 老化样品的 Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺) 比值降低了 20.8%, 而 B1、B2 和 B3 老化样品的比值分别增加了 3.4%、9.7% 和 7.2%。A1、B1、B2 和 B3 老化样品表

表 3 催化剂样品的表面原子摩尔分数

Table 3 Mole fraction of surface atoms of catalyst samples (mol%)

Sample	Pt	Pd	O	La	Fe	Ce
A1-Fresh	1.60	0.16	96.7	0	0.14	1.40
A1-Aged	0.86	0.12	97.3	0	0.10	1.59
B1-Fresh	0.87	0.11	97.3	0.76	0.24	0.71
B1-Aged	0.83	0.04	96.8	1.39	0.19	0.80
B2-Fresh	0.74	0.25	96.3	1.23	0.25	1.23
B2-Aged	0.73	0.08	96.4	1.67	0.38	0.73
B3-Fresh	0.82	0.06	97.8	0.82	0.19	0.32
B3-Aged	0.85	0.14	96.7	1.28	0.38	0.64

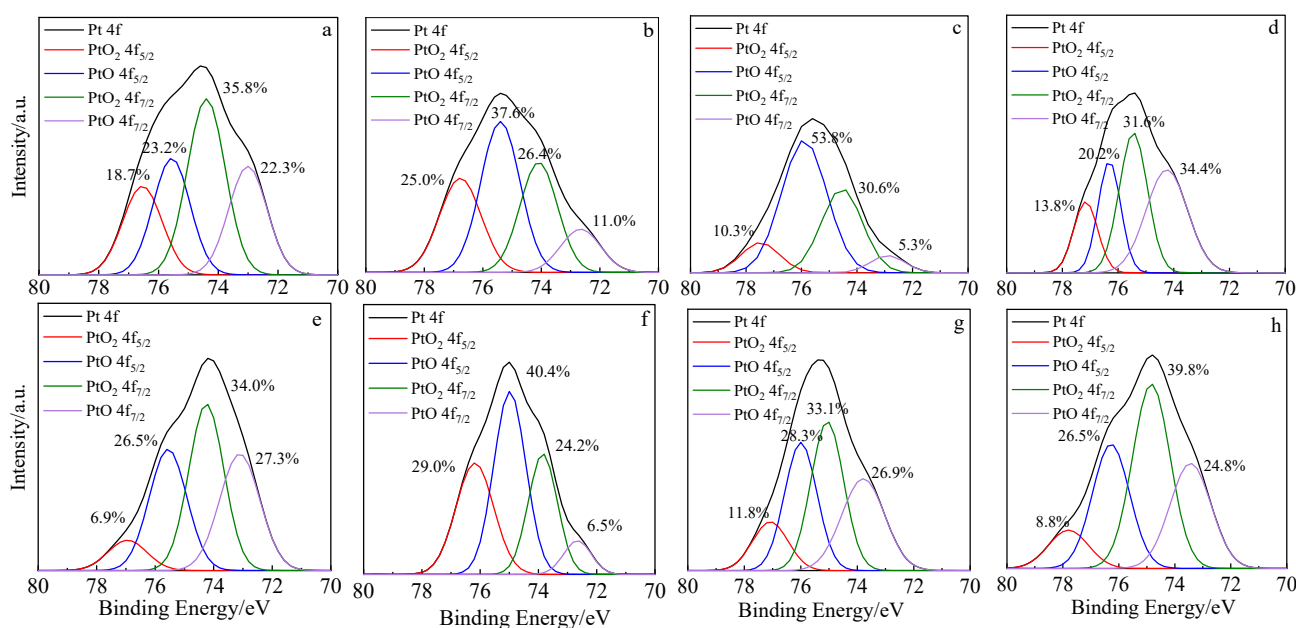


图 2 CDPF 样品 Pt 原子拟合分峰

Fig.2 Pt atom fitting peak of CDPF samples: (a) A1-Fresh, (b) B1-Fresh, (c) B2-Fresh, (d) B3-Fresh, (e) A1-Aged, (f) B1-Aged, (g) B2-Aged, and (h) B3-Aged

面的 Pt 原子当量结合能依次为 75.25、74.98、75.30 和 75.06 eV, A1 老化样品表面的 Pt 原子当量结合能较高, B1 老化样品表面的 Pt 原子当量结合能略微降低, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, B2 和 B3 老化样品表面的 Pt 原子当量结合能先增加再减小。

与新鲜样品相比, A1 老化样品表面的 Pt 原子当量结合能向高能方向迁移 0.49 eV, 而 B1、B2 和 B3 老化样品 Pt 原子当量结合能向低能方向迁移, 迁移量分别为 0.12、0.51 和 0.15 eV。掺杂 La₂O₃ 的 CDPF 样品在水热老化过程中, 载体表面的 Pt⁴⁺比例有所增加, 而且 Pt 原子的当量结合能均向低能方向迁移, 意味着掺杂 La₂O₃ 的样品经历高温水热老化后催化潜能有所提高。掺杂 La₂O₃ 的 CDPF 样品老化前后, 载体表面的 Pt 原子浓度变化不大, 可能是由于 La₂O₃ 高度分散到涂层γ-Al₂O₃ 晶格中, 抑制了γ-Al₂O₃ 的烧结, 延缓了γ-Al₂O₃ 的相变, 使载体保持较高的比表面积^[18]。La₂O₃ 在一定程度上抑制了贵金属在载体表面发生烧结, 抑制了活性位数量减少。

2.2.3 表面 O 1s 拟合分峰

图 3 所示为 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品表面的 O 1s 拟合分峰, 由高结合能向低结合能分别为表面氧 O_S、吸附氧 O_{ad} 和晶格氧 O_L。对拟合分峰进行积分, 计算得到 CDPF 载体表面不同类型的 O 物种浓度。

在 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 老化样品表面的

吸附氧 O_{ad} 比例依次为 39.5%、41.6%、42.6%和 44.4%, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 比例呈增加趋势。与新鲜样品相比, A1 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 比例下降 6.8%, 而 B1、B2 和 B3 老化样品分别增加 16.5%、8.4%和 4.5%, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, 吸附氧 O_{ad} 比例增加程度呈下降趋势。掺杂 La₂O₃ 的 CDPF 样品在经历高温水热老化后, 表面吸附氧 O_{ad} 比例均增加, 可能是由于 La₂O₃ 在老化过程中能促进贵金属在载体表面的再分散, 促进 Pt⁴⁺比例增加, 在一定程度上增加了吸附氧 O_{ad} 比例^[19]。综上所述, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度的增加, 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 比例呈增加趋势, 与新鲜样品相比, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, 老化样品表面的吸附氧 O_{ad} 比例增加率逐渐下降。

2.3 H₂-TPR 程序升温还原分析

图 4 所示为掺杂 10、20 和 30 g/L 不同 La₂O₃ 浓度的 B1、B2 和 B3 型 CDPF 老化样品的 H₂-TPR 谱图。老化样品大都在 130~230 °C 和 610~660 °C 温度范围出现还原峰。

随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, 老化样品低温区还原峰温度先降低后增加。与新鲜样品相比, B1 和 B2 老化样品在低温区的还原峰分别向高温偏移 44.8 和 46.8 °C, 而 B3 老化样品还原峰向低温偏移 70.6 °C。随着 La₂O₃ 掺杂浓度的增加, 高温区还原峰温度先降低后增加, B1、B2 和 B3 老化样品高温区还原峰温度分

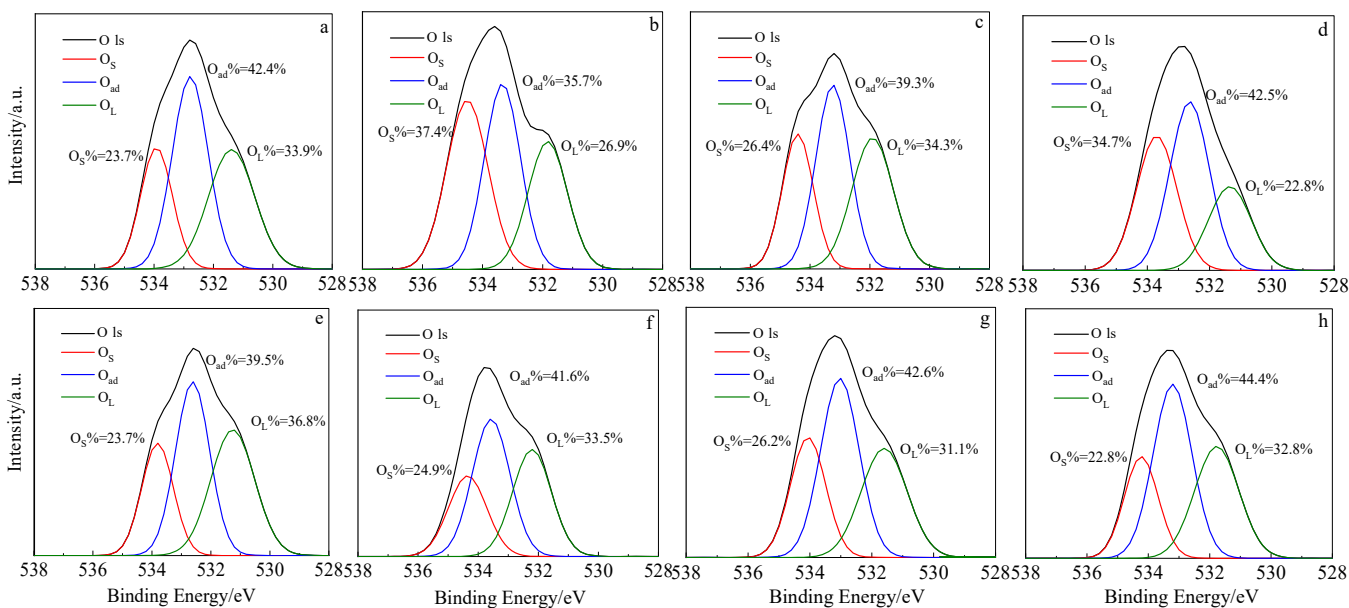
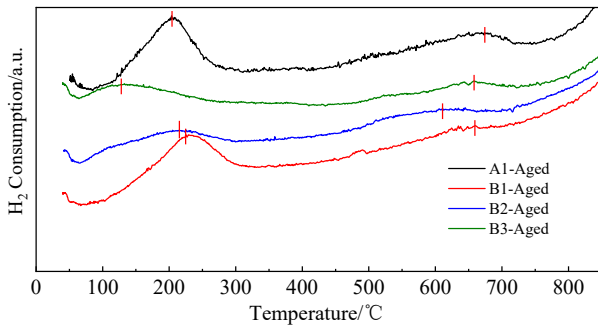


图 3 CDPF 样品 O 1s 拟合分峰

Fig.3 O 1s fitting peak of CDPF samples: (a) A1-Fresh, (b) B1-Fresh, (c) B2-Fresh, (d) B3-Fresh, (e) A1-Aged, (f) B1-Aged, (g) B2-Aged, and (h) B3-Aged

图4 老化 CDPF 样品 H₂-TPR 谱图Fig.4 H₂-TPR spectra of aged-CDPF samples

别为 652.5、616.8 和 653.5 °C。这种变化趋势与低温区还原峰的变化相一致。与新鲜样品相比,老化样品在高温区的还原峰分别向高温迁移 142.4、124.9 和 122.1 °C。

载体涂层 γ -Al₂O₃ 是由许多粒子聚集而成,粒子之间以 Al-O-Al 化学键相联结,形成三维网状结构,在高温下粒子间羟基脱水形成颈部烧结而造成粒子长大^[5]。在 CDPF 催化剂样品中掺杂 La₂O₃,部分 La³⁺分散到 γ -Al₂O₃ 晶格和表面缺陷中,进而占据表面活性位而生成层间化合物,抑制 γ -Al₂O₃ 的高温烧结和相变,以维持活性组分的高度分散性^[15]。当 La₂O₃ 掺杂浓度增加时,在高温老化过程中,部分 La³⁺与 Al₂O₃ 发生固相反应,置换 Al₂O₃ 表面的羟基,生成类似 LaAlO₃ 钙钛矿化合物。当 La₂O₃ 掺杂浓度高于 20 g/L 时,还原峰反而向低温方向迁移,这可能由于在高温水热老化过程中,LaAlO₃ 的形态发生变化,对贵金属活性位的覆盖作用减弱。由 XPS 的分析结果, B3 样品在高温水热老化后, Pt+Pd 的相对浓度由新鲜样品 0.88% 增加到 0.99%,这可能是由于在 La₂O₃ 掺杂浓度较高的 CDPF 样品剂中,形成的 LaAlO₃ 对贵金属活性表面的覆盖作用减弱;另一方面,贵金属 Pt 在高温下发生再分散现象^[20],从而使归属于以贵金属为主的还原峰向低温方向偏移。

3 CDPF 样品的活性评价

3.1 CO 转换率

图 5 所示为掺杂 0、10、20 和 30 g/L 不同 La₂O₃ 浓度的 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 老化样品对 CO 转换率的温升曲线和特征温度。由图 5a 可见,随反应温度升高,老化样品对 CO 的转换率均呈增加趋势。由图 5b 可见, A1、B1、B2 和 B3 老化样品对 CO 转换率达到 10% 时的温度 T_{10} 分别为 183.2、186.5、193.5 和 183.3 °C。与新鲜样品相比, A1 老化样品对 CO 的

T_{10} 升高 108.8 °C, B1 和 B2 老化样品的 T_{10} 分别升高 11.3 和 3.9 °C, B3 老化样品的 T_{10} 反而降低 11.7 °C。A1、B1、B2 和 B3 老化样品的起燃温度 T_{50} 依次为 206.6、206.9、210.6 和 201.7 °C。与新鲜样品相比, A1 老化样品的 T_{50} 升高 96.3 °C, B1、B2 和 B3 的 T_{50} 分别降低 1.5、7.7 和 26.0 °C。与新鲜样品相比,掺杂 La₂O₃ 的样品水热老化后对 CO 的 T_{10} 温度升高有抑制作用,而不同程度地降低了 CO 的 T_{50} 和 T_{90} 的特征温度值。

CDPF 的样品中掺杂 La₂O₃,部分 La³⁺离子分散到 γ -Al₂O₃ 晶格和表面缺陷中,与 Al₂O₃ 发生固相反应,置换 Al₂O₃ 表面的羟基,生成 LaAlO₃ 钙钛矿化合物,抑制 γ -Al₂O₃ 的高温烧结和相变,以维持活性组分的高度分散性。XRD 的分析结果表明,经历高温水热老化后, A1、B1、B2 和 B3 老化样品的结晶度呈现不规则变化,掺杂 La₂O₃ 浓度为 20 g/L 的 B2 样品能更好地抑制样品结晶度增加。然而,结晶度的变化与催化剂对 CO 的活性相关性并不显著。在 XPS 检测结果中, A1 老化样品的 Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺) 比值减小,而 B1、B2 和 B3 老化样品的 Pt⁴⁺/(Pt⁴⁺+Pt²⁺)

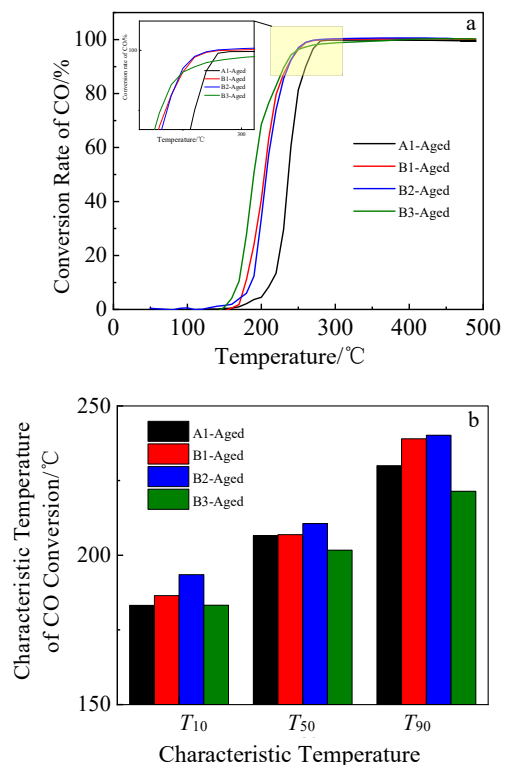


图5 老化 CDPF 样品对 CO 转换率的温升特性

Fig.5 Temperature rise characteristics of aged-CDPF samples on CO conversion rate: (a) temperature rise curves and (b) characteristic temperature

比值均有不同程度的增加, B3 老化样品表面检测到的贵金属 Pt+Pd 原子浓度有所增加, 表明催化剂中掺杂的 La₂O₃ 抑制了 γ -Al₂O₃ 的烧结^[21], 延缓了 γ -Al₂O₃ 的相变, 保持了贵金属活性元素在载体涂层表面的分布状态, 提高了贵金属物质的抗烧结性能, 并在一定程度上促进贵金属在载体表面的再分散。由 H₂-TPR 的分析结果得证, 低温区还原峰主要归属于贵金属氧化物的还原, 并且随 La₂O₃ 掺杂量的增加, 抑制贵金属和载体被高温烧结的能力越显著。因此, Pt⁴⁺比例以及表面贵金属浓度的增加能有效抑制催化剂老化对 CO 氧化活性的劣化。综上可知, La₂O₃ 掺杂浓度的增加有利于抑制催化剂样品对 CO 活性发生劣化。

3.2 C₃H₈ 转换率

图 6 所示为 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品对 C₃H₈ 转换率的温升曲线和特征温度。由图 6a 所示, 随反应温度升高, 老化样品对 C₃H₈ 的转换率均呈递增趋势。由图 6b 所示, A1、B1、B2、B3 老化样品对 C₃H₈ 转换率达到 10% 的温度 T₁₀ 依次降低, 分别为 433.6、417.5、413.8 和 408.2 °C。与新鲜样品相比, A1、B1 和 B2 老化样品对 C₃H₈ 的 T₁₀ 分别升高 134.3、11.9 和 14.7 °C, 而 B3 老化样品的 T₁₀ 降低了 6.7 °C。在 500 °C 反应温度范围内, 老化样品对 C₃H₈ 的最大转换率依次为 37.2%、50.4%、55.7% 和 51.5%。与新鲜样品相比, A1 样品对 C₃H₈ 的最大转换率由新鲜状态的 95.7% 下降到 37.2%, 最大转换率的劣化率为 61.1%, B1、B2、B3 老化样品对 C₃H₈ 最大转换率的劣化率分别为 15.4%、20.2% 和 12.0%。B1、B2、B3 老化样品对 C₃H₈ 的起燃温度 T₅₀ 依次降低, 分别为 499.3、492.4 和 491.5 °C。与新鲜样品相比, B1、B2、B3 老化样品的 T₅₀ 劣化率分别为 4.2%、5.2% 和 1.4%。老化样品对 C₃H₈ 的温升曲线和特征温度变化规律与 H₂-TPR 的结果相一致。综上所述, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度的增加, 老化样品对 C₃H₈ 的起燃特征温度均呈下降趋势; 与新鲜样品相比, 未掺杂 La₂O₃ 的 A1 样品对 C₃H₈ 的劣化率非常高, 而随着 La₂O₃ 浓度的增加, C₃H₈ 转换率特征温度 T₁₀ 和 T₅₀ 的劣化率均呈先增加再降低趋势, B3 样品中 La₂O₃ 浓度最大, 其转换率特征温度的劣化率最低。

由 XRD 分析结果可知, A1、B1、B2、B3 老化样品的结晶度分别为 77.66%、79.01%、77.91% 和 78.59%, 与新鲜样品相比, 分别增加了 2.19%、2.83%、0.67% 和 2.29%, 催化剂样品结晶度增加, 在一定程度上会抑制催化剂对 C₃H₈ 的活性, 而催化剂及载体的酸碱碱性对 C₃H₈ 的吸附和活性的起着重要的作用^[22]。掺

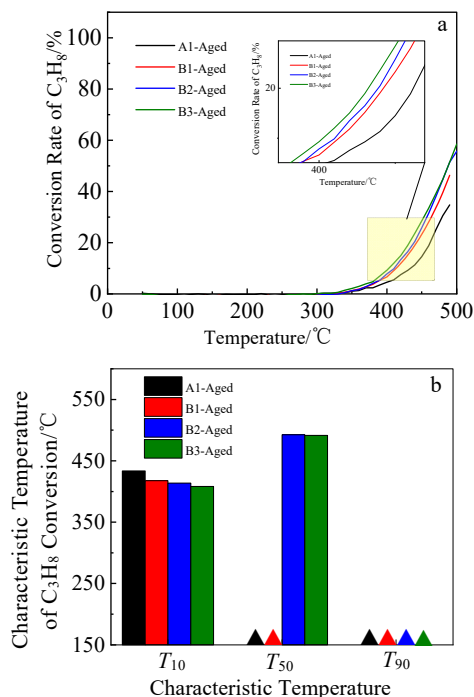


图 6 CDPF 样品对 C₃H₈ 转化率的温升特性

Fig.6 Temperature rise characteristics of CDPF samples on C₃H₈ conversion rate: (a) temperature rise curves and (b) characteristic temperature (▲ indicates that the characteristic temperature exceeds 500 °C)

杂 La₂O₃ 的 B 系列催化剂样品经历高温水热老化后, 样品结晶度的变化与在高温过程中形成 LaAlO₃ 有一定的相关性。催化剂样品经历高温水热老化后, B1 和 B3 样品的结晶度增加幅度较大, 这可能与形成 LaAlO₃ 物相有关。在 B2 样品制备过程中生成 LaAlO₃, 在高温水热老化过程中能较好地抑制样品结晶度的增加。催化剂中 La₂O₃ 的存在形态和形成的 LaAlO₃ 物相直接影响着催化剂样品表面的酸碱碱性, 酸碱性的变化对 C₃H₈ 的吸附和活化起着关键作用。掺杂的 La₂O₃ 降低了载体表面的酸性, 而随着 LaAlO₃ 生成量的增加, 载体表面酸性有所回升, 酸性的回升会促进 C₃H₈ 在酸性位吸附活化。B1 和 B3 样品在水热老化中 LaAlO₃ 生成量增加, 载体表面的酸性回升, 促进 C-H 键断裂, 增加了 C₃H₈ 在载体表面的吸附量, 而 B2 样品在水热老化过程中 LaAlO₃ 新物相生成量极少, 载体表面的酸碱碱性变化不明显, 酸碱碱性对 B2 样品的 C₃H₈ 活性影响不大, 而 B1 和 B3 载体表面酸性的回升抑制了对 C₃H₈ 的活性劣化。

结合 XPS 的 O 1s 拟合分峰结果, 掺杂 La₂O₃ 的样品经历高温水热老化后, 吸附氧 O_{ad} 比例均增加,

由 C₃H₈ 的吸附机理, 增加的吸附氧抑制了 C₃H₈ 在活性位的吸附^[23], 减少了 C₃H₈ 在催化剂表面的吸附活化量。在老化样品中, B2 老化样品的吸附氧浓度增加比例较大, 该老化样品对 C₃H₈ 的活性表现较低。另一方面, XPS 检测的 A1、B1、B2、B3 型 CDPF 新鲜样品表面贵金属 Pt+Pd 比例分别为 1.60%、0.98%、0.99% 和 0.88%, 经历高温水热老化后, A1、B1 和 B2 的 Pt+Pd 浓度分别降低了 46.5%、10.6% 和 17.1%, 而 B3 样品增加了 12.2%。B3 老化样品对 C₃H₈ 的 T₁₀ 降低可能由于催化剂表面贵金属的分散度增加^[24]。CDPF 样品老化前后的表面贵金属浓度变化与样品的劣化率呈较强的相关性, 也表明在催化剂中掺杂 La₂O₃ 能够有效抑制催化剂中贵金属的烧结, 提高催化剂样品的抗劣化性能。

3.3 NO₂ 产率

图 7 所示为掺杂 0、10、20 和 30 g/L 不同 La₂O₃ 浓度的 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 的老化样品对 NO₂ 产率的升温曲线和特征温度。由图 7a 和 7b 所示, 随着温度升高, 老化样品的 NO₂ 产率温度特性曲线均出现 2 个驼峰, 老化样品对 NO₂ 产率达到 10% 时的温度 T₁₀ 分别为 250.3、463.7、500.0 和 442.6 °C。与新鲜样品相比, A1、B1 和 B2 老化样品的 T₁₀ 分别升高了 71.8、16.4 和 37.2 °C, 而 B3 老化样品降低了 49.1 °C。在 500 °C 范围内, A1、B1、B2 和 B3 老化样品的最大 NO₂ 产率分别为 12.4%、10.8%、10.0% 和 11.1%。与新鲜样品相比, A1、B1 和 B2 老化样品的最大 NO₂ 产率劣化率分别为 49.1%、16.8% 和 27.1%, 而 B3 老化样品升高了 7.8%。

结合 CDPF 样品的表征结果分析, B1、B2 和 B3 老化样品的结晶度均高于 A1 老化样品, 并且由 XPS 检测的 A1、B1、B2 和 B3 老化样品表面贵金属 Pt+Pd 的浓度分别为 0.98%、0.87%、0.82% 和 0.99%, 较低的结晶度和较高比例的贵金属浓度是 A1 老化样品具有较高 NO₂ 产率的原因之一。B2 老化样品对 NO₂ 产率和 CO 转换率表现得活性较差, 可能是由于表面贵金属浓度相对较低的原因。在 B2 催化剂的新鲜和老化样品中, 表面贵金属浓度均较低, 可能是由于掺杂的 La₂O₃ 与 Al₂O₃ 生成 LaAlO₃ 钙钛矿物相, 覆盖了一些贵金属活性位^[25]。同时, 由于 LaAlO₃ 具有较强的抑制烧结作用^[26], 这也是 B2 样品经历水热老化后结晶度变化较小的原因, 这些推论与 XRD 的表征结论相一致。

与新鲜样品对比, 掺杂了 La₂O₃ 的样品经历高温水热老化后, 表面的贵金属 Pt+Pd 元素浓度降低程度相对较小, B1 和 B2 样品分别降低了 10.6% 和 17.1%, B3 样

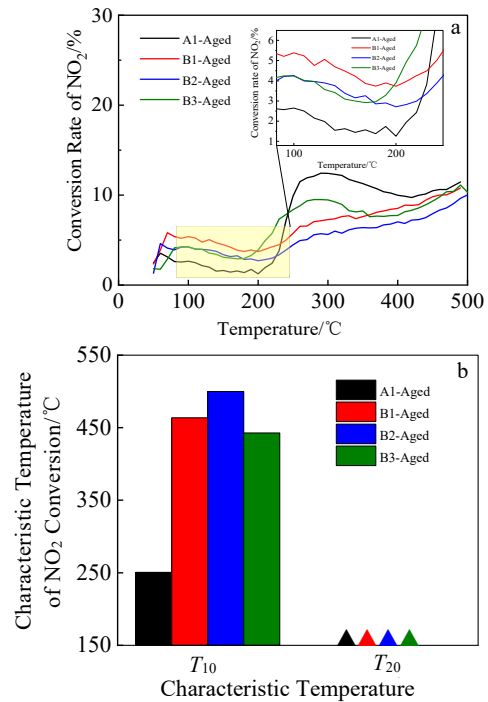


图 7 CDPF 样品对 NO₂ 产率的升温特性

Fig.7 Temperature rise characteristics of CDPF samples on NO₂ yield: (a) temperature rise curves and (b) characteristic temperature (▲ indicates that the characteristic temperature exceeds 500 °C)

品升高了 12.2%, A1 样品表面的 Pt+Pd 元素浓度降低率为 46.5%。CDPF 载体表面贵金属浓度的增减程度与 NO₂ 产率的劣化率呈较强的相关性, 说明 CDPF 的催化剂中掺杂 La₂O₃ 能有效抑制贵金属的烧结和湮没^[27], 并且当 La₂O₃ 浓度增加到一定程度时, 促进贵金属在载体表面的再分散, 这些作用有助于提高 CDPF 样品对 NO₂ 产率保持较高的活性和抗劣化性能。

3.4 CDPF 样品对 CO、C₃H₈ 和 NO₂ 的选择性

图 8 所示为掺杂 0、10、20 和 30 g/L 不同 La₂O₃ 浓度的 A1、B1、B2 和 B3 型 CDPF 的老化样品在 150、300 和 450 °C 温度工况对 CO、C₃H₈ 和 NO₂ 的转换(产)率。在低温 150 °C, CDPF 老化样品对 CO、C₃H₈ 和 NO₂ 的转换(产)率均较低, La₂O₃ 的掺杂浓度对老化样品在该温度下的转换(产)率影响不明显。在中温 300 °C 左右, CDPF 老化样品对 CO 具有较高的转换率, 约为 99%, 对 NO₂ 的产率较低, 约为 10%。随着 La₂O₃ 掺杂浓度增加, CDPF 老化样品对 CO 的转换率变化不明显, 而对 NO₂ 的产率先降低, 然后呈增加趋势。在高温 450 °C, 相对于中低温工况, CDPF 老化样品对 C₃H₈ 的转换率有所增加, 随着 La₂O₃ 掺杂浓度

增加,老化样品对 C_3H_8 的转换率呈增加趋势,对 NO_2 的产率呈先降低再升高趋势。与新鲜样品相比,未掺杂 La_2O_3 的 A1 样品在不同的温度范围对 CO 、 C_3H_8 和 NO_2 的转换(产)率均不同程度地降低,而掺杂 La_2O_3 的 CDPF 老化样品对 3 种气态物的转换(产)率的影响较小,掺杂 La_2O_3 有助于抑制 CDPF 样品的催化性能劣化。

CDPF 样品经历高温水热老化后,老化样品的结晶度呈现不规则变化,B2 样品能更好地抑制样品结晶度的增加。结晶度的增加,在一定程度上减弱了样品对 C_3H_8 的转换率,而载体表面的酸碱性对 C_3H_8 的选择性起着重要的作用,B2 样品在水热老化过程中 $LaAlO_3$ 新物相生成量极少,载体表面的酸碱性变化不明显,酸碱性对 B2 样品的 C_3H_8 选择率影响不大,而 B1 和 B3 载体表面酸性的回升抑制了对 C_3H_8 的活性和选择性劣化。在高温工况,老化样品对 C_3H_8 的选择率逐渐增加,可能是由于掺杂 La_2O_3 能够有效抑制催化剂中贵金属的烧结,促进 C_3H_8 在金属活性位吸附和活化。在中高温工况,老化样品对 NO_2 的产率低于 C_3H_8 的转化率,这可能是掺杂 La_2O_3 的 CDPF 样品经历高温水热老化后,吸附氧比例增加^[28],在高温工况,增加的吸附氧对 NO 的在活性位的吸附抑制作用增强,降低了 NO_2 的产率。

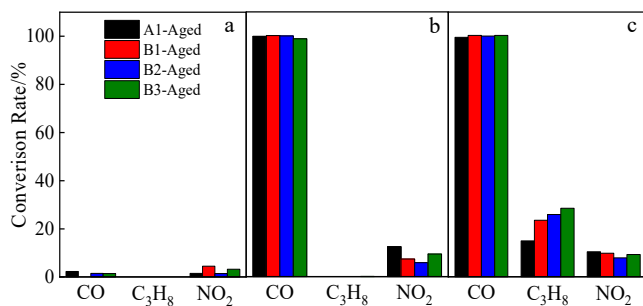


图 8 CDPF 样品对 CO 、 C_3H_8 和 NO_2 的转换(产)率

Fig.8 Conversion (generation) rate of CDPF samples on CO , C_3H_8 and NO_2 at different temperature: (a) $150\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $300\text{ }^\circ\text{C}$, and (c) $450\text{ }^\circ\text{C}$

4 结 论

1) 随 La_2O_3 掺杂浓度增加, CDPF 老化样品衍射特征峰位向大角度偏移程度以及结晶度均呈先降低后增加的趋势,掺杂中等浓度的 La_2O_3 能够较好地抑制样品在高温水热老化过程中的烧结和畸变,对催化剂及载体物相晶格和物理织构起到较好的抗烧结和变形的作用。

2) CDPF 经水热老化后,样品表面 Pt 原子浓度降幅达 46.5%。通过掺杂 La_2O_3 可以抑制 $\gamma-Al_2O_3$ 的烧结,使载体保持较高的比表面积,有效抑制活性位数量的减少,使 CDPF 表面 Pt 原子浓度基本保持不变。 H_2 -TPR 谱图表明随掺杂 La_2O_3 浓度的增加,老化样品在高温区的还原峰分别向高温迁移 142.4 、 124.9 和 $122.1\text{ }^\circ\text{C}$,表明 La_2O_3 掺杂量的增加有助于抑制样品表面氧化物还原性能劣化。

3) CDPF 水热老化后, CO 、 C_3H_8 和 NO 催化氧化的特征温度明显升高, CO 、 C_3H_8 转化率及 NO_2 产率均有所降低,掺杂 La_2O_3 后,可以抑制 CO 、 C_3H_8 和 NO 催化氧化的特征温度升高,并且 CO 、 C_3H_8 转化率及 NO_2 产率降幅减小,表明掺杂 La_2O_3 有助于抑制 CDPF 样品的催化性能劣化,并且随掺杂浓度的增加,抑制效应不断增强。

参考文献 References

- [1] Dong Hongyi(董红义), Shuai Shijin(帅石金), Li Rulong(李儒龙) *et al.* *Small Internal Combustion Engine and Motorcycle*(小型内燃机与摩托车)[J], 2007, 185(3): 87
- [2] Guan B, Zhan R, Lin H *et al.* *Journal of Environmental Management*[J], 2015, 154: 225
- [3] Hazlett Melanie J, Epling William S. *Canadian Journal of Chemical Engineering*[J], 2019, 97(1): 188
- [4] Shuai Shijin(帅石金), Liu Shiyu(刘世宇), Ma Xiao(马 骁) *et al.* *Journal of Automotive Safety and Energy*(汽车安全与节能学报)[J], 2019, 10(1): 16
- [5] Guo Jianjun(郭建军), Yang Meihua(杨美华), Chen Zhaoping(陈昭平) *et al.* *Jiangxi Science*(江西科学)[J], 2002(1): 27
- [6] Lou Diming(楼狄明), Lou Guokang(楼国康), Zhang Yunhua(张允华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4689
- [7] Lou D M, Chen Y J, Zhang Y H *et al.* *SAE World Congress Experience*[C]. Detroit: SAE, 2023: 390
- [8] Dai Fangfang, Liu Na, Bai Zhe *et al.* *Environmental Technology*[J], 2024, 45(2): 306
- [9] Lee Jaesung, Lee Min Woo, Kim Min June *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2021, 414: 125523
- [10] Li Zongyuan(李宗沅). *Synthesis of Spinel-Type $M_xCo_{1-x}Mn_2O_4$ ($M=Ce, La$) Catalysts and Research of Catalytic Performance for NO_x -Assisted Soot Combustion* (铈/镧掺杂钴锰尖晶石同时去除氮氧化物和碳烟颗粒的催化氧化性能研究)[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017
- [11] Zhang Chen(张 琛). *Study on Removal of Soot from Diesel*

- Engine by Potassium and Iron Doped Lanthanum Manganese Perovskite Catalyst*(钾铁掺杂镧锰钙钛矿催化剂去除柴油机碳烟的性能研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022
- [12] Teuvo M, Thomas W, Auli S. *SAE World Congress Experience*[C]. Detroit: SAE, 2016: 926
- [13] Devin A, Kenneth P, Thomas P. *SAE World Congress Experience*[C]. Detroit: SAE, 2016: 929
- [14] Li Z H, Liao Y M, Liu Y P *et al. Applied Surface Science*[J], 2023, 610: 155527
- [15] 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(12): 1390
- [16] Ma Jiao(马皎). *Research on Preparing Active Alumina by Reverse Precipitation Method*(反向沉淀法制备活性氧化铝的工艺研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2013
- [17] Wang Jun(王军), Shen Meiqing(沈美庆), Wang Xiaoling(王晓玲) *et al. Journal of Tianjin University*(天津大学学报)[J], 2001, 34(3): 392
- [18] Zhang Shaocheng(张少程). *First Principle of Pt Atoms Dispersion Mechanism Confined Inside ZSM-5 and on CeO₂ Surface*(基于第一性原理对分子筛限域及氧化铈表面 Pt 原子分散机制的研究)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022
- [19] Wang Ming(王明). *Preparation and Mechanical Properties of La₂O₃-Doped Al₂O₃ Nanocrystalline Ceramics*(La₂O₃ 掺杂的 Al₂O₃ 纳米晶陶瓷的制备及力学性能研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2022
- [20] Fang Ruimei(方瑞梅), He Shengnan(何胜楠), Cui Yajuan(崔亚娟) *et al. Chinese Journal of Catalyst*(催化学报)[J], 2012, 33(6): 1014
- [21] Ge Xingze, Ge Qi, Ge Xingshuo *et al. Materials Science Forum*[J], 2019, 956: 69
- [22] Hu Ahui(胡阿辉). *Study on the Surface Acid-Base Property of Pd-X-OMA(X: La, Ce, Zr, Mg) Catalyst and Its Performance in Methane Catalytic Combustion*(催化剂的表面酸碱性及其在甲烷催化燃烧反应中的性能研究)[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2019
- [23] Zhao Ming(赵明), Wang Hairong(王海蓉), Chen Shanhu(陈山虎) *et al. Chinese Journal of Catalyst*(催化学报)[J], 2010, 31(4): 429
- [24] Liu Yenan, Cai Yafeng, Tang Xuan *et al. Applied Surface Science*[J], 2022, 605: 154675
- [25] Mi Jinxing, Chen Jianjun, Chen Xiaoping *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2023, 29(8): 1
- [26] Li Yanyong, Ge Meng, Wang Jiameng *et al. Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2021, 32(4): 203
- [27] Gao Yanxia, Yan Dongxu, Wang Chunqi *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2022, 5(2): 2688
- [28] Isarapakdeetham Supalak, Kim-Lohsoontorn Pattaraporn, Wongsakulphasatch Suwimol *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(3): 1477

Effect of La₂O₃ 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 and activity evaluation methods, the physical and chemical properties and catalytic activity of CDPF (catalyzed DPF) samples doped with different concentrations of La₂O₃ under hydrothermal aging condition were studied. The results show that with the increase in La₂O₃ doping concentration, the diffraction characteristic peak shifts a large angle and the crystallinity of CDPF aging samples show a trend of decreasing and then increasing. La₂O₃ doping can better inhibit the sintering and distortion of samples during hydrothermal processing and can effectively inhibit the reduction of active quantity, so that the concentration of Pt atoms on the surface of CDPF remains basically unchanged, and the degradation rate of CO, C₃H₈ and NO catalytic performance decreases. With the increase in La₂O₃ doping concentration, the CDPF tends to reverse the trend of aging.

Key words: CDPF catalyst; La₂O₃; physical and chemical properties; catalytic activity; deterioration performance

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