

# 掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 对 CDPF 催化性能的影响

楼狄明<sup>1</sup>, 楼国康<sup>1</sup>, 张允华<sup>1</sup>, 房亮<sup>1</sup>, 冯谦<sup>2</sup>

(1. 同济大学 汽车学院, 上海 201800)

(2. 北京市生态环境监测中心, 北京 100089)

**摘要:** 在 CDPF 催化剂上, 通过掺杂浓度 10、20 和 30 g/L 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  的助剂制备了不同的 CDPF 样品, 采用 XRD、XPS、 $\text{H}_2$ -TPR 等表征方法以及活性评价技术, 研究掺杂不同浓度  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 CDPF 载体表面催化剂的理化特性和催化活性的关系。结果表明: 随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂浓度的增加, 样品的结晶度先增大再减小; 样品表面的 Pt 原子浓度先降低再升高; 样品对 CO 的氧化活性呈下降趋势; 样品对  $\text{C}_3\text{H}_8$  的特征温度  $T_{10}$  和  $T_{50}$  均呈先增加再降低, 然后再增加的趋势; 样品对  $\text{NO}_2$  产率的  $T_{10}$  呈增加趋势。

**关键词:** CDPF 催化剂;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 理化特性; 催化活性

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4689-08

目前, 造成大气雾霾污染的核心污染物之一就是细颗粒物<sup>[1-3]</sup>, 由上海、北京等大城市的大气中的细颗粒物来源解析分析, 机动车污染物排放是各大城市中大气细颗粒物的最主要来源, 特别是以柴油车尾气中的一次颗粒物和二次颗粒气态前体物排放最为突出<sup>[4]</sup>。研究发现, 通过在柴油机颗粒捕集器(diesel particulate filter, DPF)载体表面涂覆催化剂, 即催化型 CDPF(catalyzed DPF, CDPF)可有效净化柴油机一次颗粒物和二次颗粒气态前体物(CO、HC 等物质), 并能有效促进载体捕集碳烟的催化再生<sup>[5]</sup>。

在催化剂中添加助剂能有效提高催化剂的活性, 改善催化剂的热稳定性。当 DPF 载体中沉积的碳烟颗粒发生再生时, 载体材料承受的温度急剧升高, 而载体表面多以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  材料作为涂层, 在温度高于 800 °C 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶相会向比表面积很低的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变。Song 和 Ning 等<sup>[6]</sup>和 Xavier 和 Torben 等<sup>[7]</sup>研究发现, 目前, 国外通常采用向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层中添加  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$  等, 均能有效抑制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相变, 保持载体涂层在高温环境中依然保持高比表面积, 提高催化活性的稳定性。楼狄明等<sup>[8]</sup>前期对比研究了掺杂不同双金属氧化物助剂的 CDPF 样品的氧化活性, 发现掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$  的样品对 CO、 $\text{C}_3\text{H}_8$  有很好的氧化效果。稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  是最常用的催化剂助剂, 本研究将重点研究在催化剂组分中掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  对催化剂活性和抗劣化性能等方面的影响。

## 1 CDPF 样品制备

CDPF 样品通过等体积浸渍法制备, 首先将一定量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与硝酸和去离子水配制成载体涂层浆液, 搅拌、湿磨以后, 用浸渍法涂敷于堇青石载体。然后将  $\text{La}_2\text{O}_3$  的前驱体  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、定量贵金属(Pt: Pd: Rh=10:2:1)、定量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的前驱体  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{CeO}_2$  的前驱体  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  分别配制成不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  浓度的催化剂浆料, 对堇青石载体进行等体积浸渍涂敷, 最后进行 1 h/125 °C 的烘干处理, 以及 550 °C 的焙烧固定涂层, 得到不同掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  浓度的 CDPF 样品。CDPF 样品催化剂组分见表 1。未掺杂及掺杂不同浓度  $\text{La}_2\text{O}_3$ (10、20、30 g/L)的 CDPF 样品分别记为 A、B1、B2 和 B3。

## 2 CDPF 样品表征

### 2.1 XRD 分析

采用 XRD 技术对掺杂不同浓度 10、20 和 30 g/L  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 CDPF 样品进行表征, 研究  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂浓度对 CDPF 样品的特征峰角度、晶胞参数和结晶度等参数的影响。

图 1 为 A、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品的 XRD 图谱, 在 10°~11°、17°~21°和 25°~30°附近出现明显的特征衍射峰簇, 采用 MDI Jade6.5 进行物相检索, 对照 PDF 标准卡片, 这些明显的特征峰大都为载体堇青石 ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) 晶体衍射峰, B1、B2 和 B3 样品中均检测出  $\text{La}_2\text{O}_3$  物相存在。分别对每簇最强的特征

收稿日期: 2021-12-05

基金项目: 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金(NELMS2020A02); 江西省技术创新引导类计划项目(2021BDH80015)

作者简介: 楼狄明, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 同济大学汽车学院, 上海 201800, 电话: 021-69589207, E-mail: loudiming@tongji.edu.cn

峰进行标记, 依次为 a、b 和 c。与未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 A 样品相比, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, B1 样品的特征峰先向小角度偏移, B2 样品再向大角度偏移, B3 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, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度为 20 g/L 的 B2 样品晶格收缩趋势较明显。

表 2 为 CDPF 样品的晶胞参数及结晶度。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在高温焙烧制备过程中, La<sup>3+</sup> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层可能发生固相反应生成 LaAlO<sub>3</sub> 类钙钛矿物相, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度低于 20 g/L 时, 有利于 LaAlO<sub>3</sub>

物相生成。当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度再增加时, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物种在 LaAlO<sub>3</sub> 表面上又有多层堆积和散布, 样品的结晶度会降低, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物种所形成的细孔又会增加样品的比表面积<sup>[9]</sup>。因此, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, 样品的结晶度先增大再减小。

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

对掺杂不同浓度 10、20 和 30 g/L La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CDPF 样品进行 XPS 表征, 观察掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对载体表面的元素价态和电子结合能的影响。表 3 为 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, CDPF 样品的表面 O 原子浓度较高, 而贵金属和其他元素的原子浓度均为微量水平。与未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 A 样品的元素浓度进行对比, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, B1、B2 和 B3 样品表面的 Pt 原子浓度先降低再升高。

2.2.2 表面 Pt 拟合分峰

图 2 分别为 A、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 PtO<sub>2</sub> 和 PtO 氧化物形式存在。

随 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, 样品表面 Pt 原子浓度和 Pt<sup>4+</sup>/(Pt<sup>4+</sup>+Pt<sup>2+</sup>) 比值呈降低趋势, 在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度为 20 g/L 的 B2 样品中达到最小值, 而 Pt 当量结合能随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加呈增加趋势。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度为 20 g/L 时, B2 样品表面的 Pt 当量结合能达到最大值。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度高于 20 g/L 后, 样品表面 Pt 原子浓度和 Pt<sup>4+</sup>/(Pt<sup>4+</sup>+Pt<sup>2+</sup>) 比值呈增加趋势, 而当量结合能向低能方向迁移。掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CDPF 样品中 Pt 原子浓度和 Pt<sup>4+</sup>/(Pt<sup>4+</sup>+Pt<sup>2+</sup>) 比值均降低, 而当量结合能向高能方向迁移, 可能是 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 斑块覆盖了金属活性位。另外, 掺杂的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Pt 活性组分以及载体之间产生相互作用和改性效应, 不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度可能引起的改性效应不同, 引起 Pt 电子价态比例和轨道结合能发生变化<sup>[10]</sup>。

2.2.3 表面 O 1s 拟合分峰

图 3 为 A、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

表 1 CDPF 样品的催化剂组分和载体参数

Table 1 Catalyst components and carrier parameters of CDPF samples

Parameter	A	B1	B2	B3
Main catalyst components	Pt: Pd: Rh (10:2:1)			
Main catalyst dosage/g L <sup>-1</sup>	55.6			
Co-catalyst component	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub>		(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub> )+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Co-catalyst dosage/g L <sup>-1</sup>	20	20 + 10	20 + 20	20 + 30

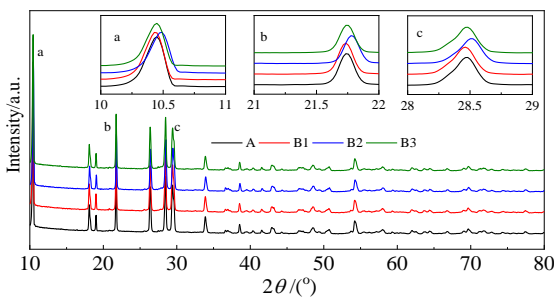


图 1 CDPF 样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of 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 sample

Sample	a/nm	b/nm	Volume/ ×0.1 <sup>3</sup> nm <sup>3</sup>	Crystallinity/%
A	0.97899	0.93288	774.31	75.46
B1	0.97928	0.93307	774.92	76.18
B2	0.97745	0.93183	771.00	77.24
B3	0.97910	0.93254	774.20	76.30

表 3 催化剂样品的表面原子浓度

Table 3 Surface atomic concentration of catalyst samples (mol%)

Sample	Pt	Pd	O	La	Fe	Ce
A	1.60	0.16	96.7	0	0.14	1.40
B1	0.87	0.11	97.3	0.76	0.24	0.71
B2	0.74	0.25	96.3	1.23	0.25	1.23
B3	0.82	0.06	97.8	0.82	0.19	0.32

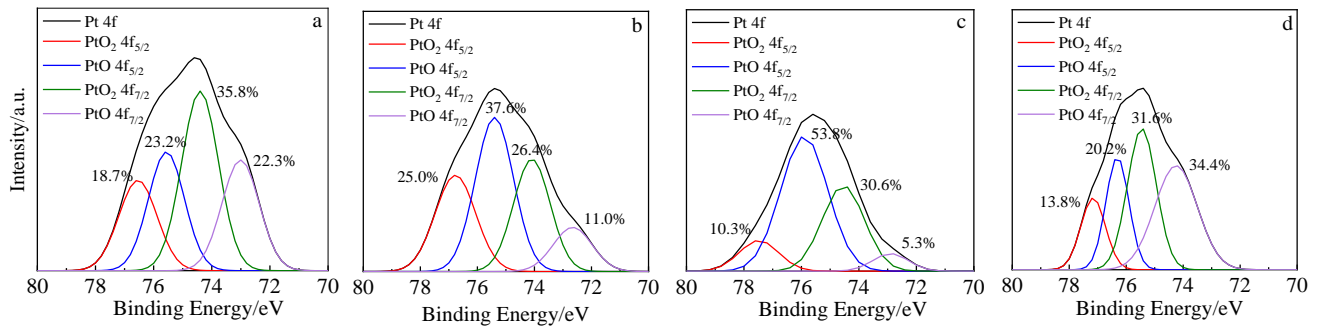


图 2 CDPF 样品 Pt 原子拟合分峰

Fig.2 Fitting peak of Pt atom of CDPF samples: (a) A, (b) B1, (c) B2, and (d) B3

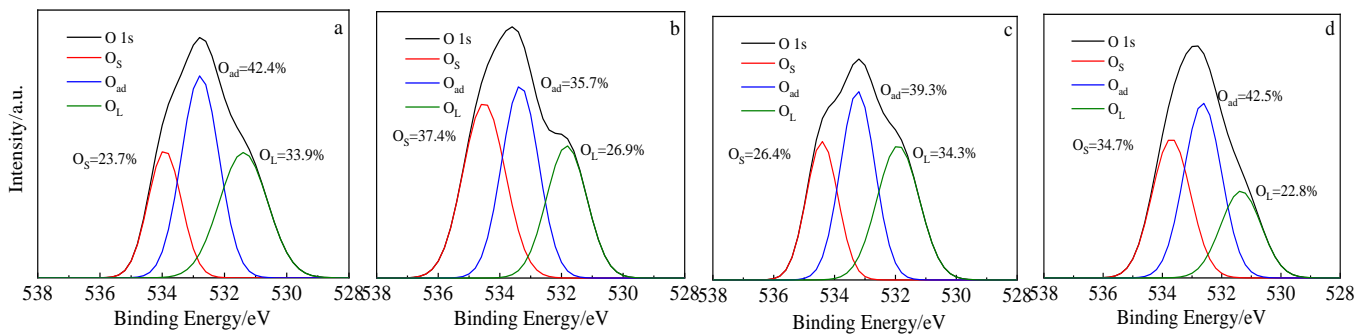


图 3 CDPF 样品 O 1s 拟合分峰

Fig.3 O 1s fitting peak of CDPF samples: (a) A, (b) B1, (c) B2, and (d) B3

O<sub>S</sub>、吸附氧 O<sub>ad</sub> 和晶格氧 O<sub>L</sub>。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。

随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度增加, 吸附氧 O<sub>ad</sub> 比例呈增加趋势, 而 O 原子当量结合能呈降低趋势。这可能是由于掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, La 与载体之间强烈的相互作用力以及有效的电子转移, 能够在载体表面产生电荷不平衡、有空缺位且不饱和的化学键, 导致吸附氧 O<sub>ad</sub> 比例明显增加, 而受物质之间的相互作用增强, 吸附氧 O<sub>ad</sub> 当量结合能向低能方向发生偏移。

### 2.3 H<sub>2</sub>-TPR 程序升温还原分析

图 4 为 A、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱。B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图中大都出现 2 个还原峰, 分别标记为还原峰 a 和 b。

B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品的还原峰 a 出现在 150~200 °C 温度范围, 峰顶温度分别为 178.4、165.1 和 200.7 °C, 低温区的还原峰 a 是影响催化剂活性的主要因素, 还原峰 a 可归属为催化剂表面富集的 PtO<sub>x</sub> 还原和表面分散的 PtO<sub>x</sub>、PdO<sub>x</sub> 物种还原叠加结果。还原峰 b 出现在 450~550 °C 温度范围, B1、B2 和 B3 样品在此处的还原峰温度分别为 510.1、491.9 和 531.4 °C, 该温度范围的还原峰归属为部分较难还原的大颗粒 PtO<sub>x</sub> 团聚颗粒、PtO<sub>x</sub> 与氧化物助剂形成的络

合物和氧化物助剂的共同还原峰的叠加结果, 与未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 A 样品相比, 该范围的还原峰峰顶温度均向高温方向迁移。

分析 CDPF 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 还原峰的温度变化, 未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 A 样品与分别掺杂不同含量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 B 系列 CDPF 样品相比, B 系列 CDPF 样品的还原峰相对 A 样品还原峰的峰顶温度有所升高, 主要原因是 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相反应生成少量 LaAlO<sub>3</sub> 钙钛矿化合物, 生成的 LaAlO<sub>3</sub> 改变了载体的物理结构性质, 减小了载体的比表面积, 降低了贵金属原子在载体表面的分散, 在一定程度上减少了活性位数量。结合 XPS 表征结果分析, 掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CDPF 样品表面的 Pt 原

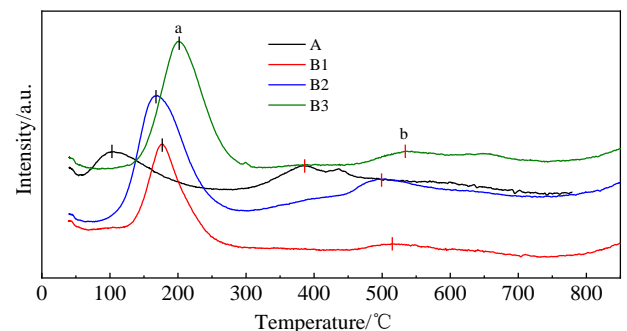


图 4 CDPF 样品 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.4 H<sub>2</sub>-TPR spectra of CDPF samples

子比例和  $Pt^{4+}/(Pt^{4+}+Pt^{2+})$  比值会有所降低。然而，当  $La_2O_3$  的掺杂浓度低于 20 g/L 时，随着  $La_2O_3$  掺杂浓度的增加， $La_2O_3$  促进贵金属 Pt 和 Pd 在载体表面分散； $La_2O_3$  的给电子效应使贵金属的电子云密度增加，促进了 CDPF 样品的催化活性<sup>[11]</sup>。当  $La_2O_3$  掺杂浓度高于 20 g/L 时，形成的  $LaAlO_3$  钙钛矿化合物对贵金属的覆盖效应增强，同时， $La_2O_3$  对贵金属的分散度和给电子效应减弱。因此，掺杂  $La_2O_3$  浓度过大反而会减少贵金属活性位数量。

### 3 CDPF 样品的活性评价

#### 3.1 CO 转换率

图 5 分别为 A、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品对 CO 转换率的温升曲线和特征温度。如图 5a 所示，随着温度的升高，CDPF 样品对 CO 的转换率均呈递增趋势，未掺杂  $La_2O_3$  的 A 样品对 CO 开始转换温度较低，温度升高到 80 °C 后，CO 的转化率开始迅速增加。分别掺杂不同浓度  $La_2O_3$  的 CDPF 样品对 CO 的开始转换温度较高，在温度升高到 160 °C 左右时 CO 的转换率开始增加。由图 5b 可知，随着  $La_2O_3$  掺杂浓度的增加，CO 的转化率特征温度  $T_{10}$ 、 $T_{50}$  和  $T_{90}$  大都呈增加趋势。

掺杂  $La_2O_3$  的 CDPF 样品对 CO 的氧化活性均低于未掺杂  $La_2O_3$  的 A 样品，其中，一部分原因可能是由于在催化剂中掺杂的  $La_2O_3$  与  $Al_2O_3$  涂层发生固相反应生成  $LaAlO_3$  类钙钛矿物质，增加了样品的结晶度，由 XRD 数据分析，CDPF 中掺杂  $La_2O_3$  后的结晶度会增加，减少了活性组分的晶相结构缺陷、金属离子空穴和氧空穴浓度，抑制了吸附氧和晶格氧的迁移和扩散<sup>[12]</sup>，对 CO 的活性减弱。随着  $La_2O_3$  浓度的增加，CDPF 样品对 CO 的活性大都呈下降趋势。一方

面，由于掺杂强碱性的  $La_2O_3$  会提高涂层的碱性<sup>[13]</sup>，增强了涂层的给电子能力，电子向贵金属上迁移，增大贵金属的电子云密度，电子云向吸附的 CO 迁移，削弱了 C=O 键，增强对 CO 的活化性能<sup>[14]</sup>。当  $La_2O_3$  的掺杂量增加时，形成的  $LaAlO_3$  减少了  $La_2O_3$  对涂层  $Al_2O_3$  表面的覆盖，减弱了  $La_2O_3$  对涂层的碱性强化的影响，涂层表面的碱性减弱、酸性增强，减弱了 CO 在活性组分的吸附和活化性能；另一方面，CDPF 催化剂表面的吸附氧以及其他氧物种的吸附和脱附情况对 CO 在表面活性位的“位阻效应”产生影响，由 XPS 的 O 1s 的分峰结果，B1、B2 和 B3 样品表面的吸附氧  $O_{ad}$  比例依次增加，吸附氧比例的增加会对 CO 在吸附位的吸附和转化形成抑制作用。

#### 3.2 $C_3H_8$ 转换率

图 6 分别为 A、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品对  $C_3H_8$  转换率的温升曲线和特征温度。由图 6a 可见，随着温度升高到 300 °C，CDPF 样品对  $C_3H_8$  的转化率逐渐升高。与未掺杂  $La_2O_3$  的 A 样品相比，B1、B2 和 B3 样品对  $C_3H_8$  开始转换温度均较高。如图 6b 所示，随着  $La_2O_3$  掺杂浓度的增加，催化剂样品对  $C_3H_8$  的特征温度  $T_{10}$  和  $T_{50}$  均呈先增加再降低，然后再增加的趋势，这种变化趋势与  $H_2$ -TPR 谱图的还原峰温度特征相一致。

掺杂  $La_2O_3$  的 CDPF 样品对  $C_3H_8$  的特征温度均高于未掺杂  $La_2O_3$  的 A 样品，可能是因为掺杂的  $La_2O_3$  与  $Al_2O_3$  涂层发生固相反应生成  $LaAlO_3$  类钙钛矿物质，增加了样品的结晶度，CDPF 样品对  $C_3H_8$  的活性和选择性减弱，关于结晶度增加对  $C_3H_8$  和 CO 的影响机制类似，在此不再赘述。在 B1、B2 和 B3 催化剂中， $La_2O_3$  掺杂浓度增加、结晶度变化和  $C_3H_8$  的特征温度变化并不一致，掺杂  $La_2O_3$  对  $C_3H_8$  活性的影响不单是

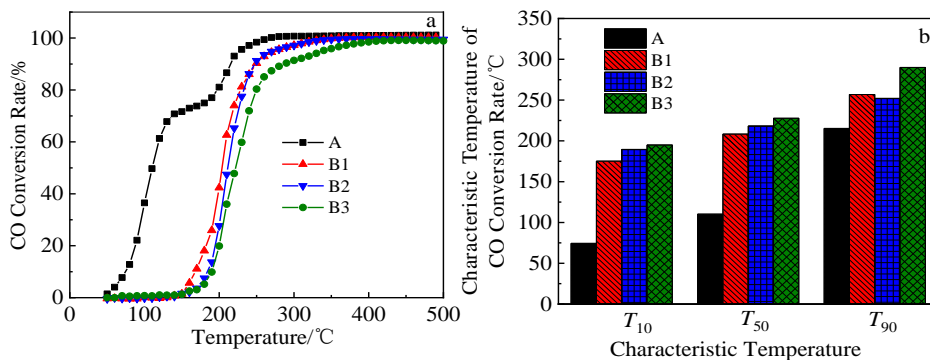
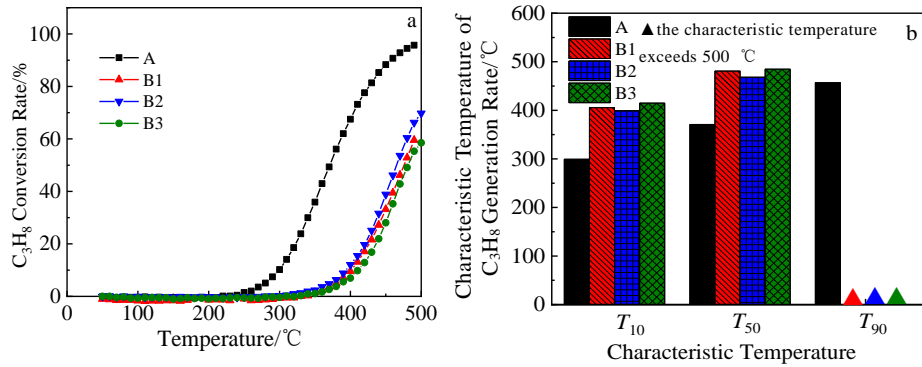


图 5 CDPF 样品对 CO 转换率的温升特性

Fig.5 Variations of CO conversion rate of CDPF samples with temperature (a); variations of CO conversion rate of CDPF samples with characteristic temperature (b)

图 6 CDPF 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率的温升特性Fig.6 Temperature rise characteristics of CDPF samples on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion rate: (a) temperature rise curves of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion rate and (b) characteristic temperature of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion rate

晶相结构和织构等变化的影响, 还需要从反应物的竞争吸附和酸碱理论等方面分析。

从竞争吸附角度分析, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 为饱和烷烃, 在催化剂上吸附和活化需要氢原子从 C-H 上断裂, 这也是 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 氧化的速控步骤<sup>[15]</sup>, 而 CO 在贵金属 Pt 表面是分子态线型吸附, CO 的竞争吸附能力相当强, 特别是在反应初始阶段, CO 和 O<sub>2</sub> 的浓度较高, 并且占据了大量的催化剂吸附位, 抑制了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的吸附和氧化, 导致 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的 T<sub>10</sub> 和 T<sub>50</sub> 明显高于 CO 的特征温度。B1 和 B2 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 CO 的活性表现相反的顺序, 这反映了 CO 的吸附将抑制 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 吸附和活化。B3 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 CO 的特征温度均较高, 由 XPS 的 O 1s 的拟合分峰结果, B1、B2 和 B3 样品表面的吸附氧 O<sub>ad</sub> 浓度依次增加, 在高温范围, 抑制了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在活性位的吸附, 并增强了 CO 的“位阻效应”, 这可能是 B3 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 CO 的特征温度较高的一方面原因。由电子结合能理论, Pt 轨道的结合能越低, 周围电子密度越高, Pt 在氧化条件下抗氧化能力增强, 有利于 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的活化氧化<sup>[16]</sup>。由 XPS 的 Pt 不同轨道分峰结果, 尽管 B1、B2 和 B3 样品的不同 Pt 轨道峰的结合能均增加, 这样将抑制 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在贵金属活性位的活化, 但是在 B2 样品中, Pt<sup>4+</sup>/(Pt<sup>4+</sup>+Pt<sup>2+</sup>) 比例最小, 即, 高氧化态的 PtO<sub>2</sub> 比例较小, 减弱了氧化物对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在催化剂表面活性位竞争吸附的抑制作用, 提高了 B2 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的活性和选择性。

由酸碱理论可知, 载体的酸性位是暴露在表面的 Brønsted 酸 M<sup>+</sup>, 表面酸强度越大, 酸性位 M<sup>+</sup> 越易与 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 中的 C<sup>-</sup> 生成 M<sup>+</sup>-C<sup>-</sup> 键, 从而使 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 易活化<sup>[17]</sup>。研究表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体涂层表面分布有大量的中强酸和少量强酸, 王军等<sup>[18]</sup>对在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体涂层掺杂不同浓

度 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化剂样品表面进行酸和酸强度测试, 结果表明, 当强碱性 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量为某一值时, 载体涂层表面酸度和酸强度出现最低值, 而当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度超过这一值时, 酸度和酸强度又有所上升。在 B 系列 CDPF 样品的 XPS 和 XRD 分析结果中, 在 B2 样品表面检测出的 La 元素最多, 表明 La<sup>3+</sup> 进入表面缺陷的量很少, 而是与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成较多的固相 LaAlO<sub>3</sub> 相, 这使 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在催化剂表面的覆盖减少, 催化剂表面的酸性回升, 增强了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的吸附和活化能力。由 XRD 检测结果分析, 当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度增加到 30 g/L 时, B3 结晶度相对 B2 降低, 掺杂的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 LaAlO<sub>3</sub> 表面上形成多层堆积和散布, 对载体的酸碱性影响减弱, 但由于吸附氧比例增加, 抑制了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的吸附和活化。因此, B3 样品表现得对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的活性和选择性略微较差。

在催化剂中掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所引起催化剂的结晶度、吸附氧比例、Pt 的价态以及表面的酸碱性变化等综合作用影响了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在催化剂表面的吸附活化和转化。

### 3.3 NO<sub>2</sub> 产率

图 7 分别为掺杂 0、10、20 和 30 g/L 不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的 A、B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品对 NO<sub>2</sub> 产率的温升曲线和特征温度。由图 7a 可见, 随着温度的升高, CDPF 样品的 NO<sub>2</sub> 产率先升高出现驼峰, 再降低出现谷值, 然后, 随温度升高而升高。由图 7b 可见, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, CDPF 样品对 NO<sub>2</sub> 产率的 T<sub>10</sub> 依次呈增加趋势, A 样品的 NO<sub>2</sub> 最大产率值较大, 其次是 B2 样品。

在低温范围, 催化剂样品的 NO<sub>2</sub> 产率温度特性曲线均出现一个小驼峰, 这可能是由于气相中 NO 与 O<sub>2</sub> 生成 NO<sub>2</sub> 的自反应现象, 掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 B1 样品的 NO<sub>2</sub> 产率高于 A 样品, B2 和 B3 样品略微较低,

这可能是由于 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 在催化剂进行吸附时产生的吸附热有助于 NO 的自反应进行。另一方面，B1 样品对 CO 具有较好的低温活化特性，由于 NO 和 CO 在催化剂表面存在竞争吸附关系，NO 在催化剂表面的吸附量相对较少，因此气相中 NO 浓度相对较高，这样会促进 NO 和 O<sub>2</sub> 的自反应进行。在低温范围，未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 A 样品的 NO<sub>2</sub> 产率相对较低，这可能是由于 A 样品表面的贵金属分散浓度较大，提供的活性位数量较多，能吸附较多的 CO 和 NO 等物质，气相中 NO 的浓度相对较小，NO 在气相中发生自反应部分减少。由于自反应是放热过程，随着温度的升高，来自自反应的 NO<sub>2</sub> 产率有所下降，催化氧化反应逐渐占主导地位。

在中高温范围，A 样品具有较高的 NO<sub>2</sub> 产率，而掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 B 系列样品的 NO<sub>2</sub> 产率较低，并随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的增加，NO<sub>2</sub> 产率的 T<sub>10</sub> 依次呈增加趋势。在催化剂中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能会覆盖部分贵金属活性位，由 XPS 的检测结果，B1、B2 和 B3 样品表面的贵金属浓度均小于 A 样品，贵金属浓度降低会减少反应中活性位数量，这可能是掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品对 NO<sub>2</sub> 产率 T<sub>10</sub> 普遍升高的主要原因。另一方面，掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会改变催化剂和载体的酸碱性，酸碱性的改变会影响 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 与 NO 在催化剂表面的竞争吸附。需要注意的是，在以 Pt 为主要活性组分的催化剂中，NO-Pt 的化学键弱于 O-Pt 的化学键<sup>[19]</sup>，特别是在高温工况，催化剂表面的吸附氧 O<sub>ad</sub> 浓度对 NO 的吸附和活化有一定的抑制作用。由 XPS 的分析结果，B1、B2 和 B3 样品表面的贵金属浓度基本相当，而随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的增加，吸附氧浓度依次升高，随着温度的升高，NO 在表面的吸附和活化受到的抑制作用逐渐增强，NO<sub>2</sub> 产率的 T<sub>10</sub> 值逐渐升高。同时，由于 NO<sub>2</sub> 在 Pt 上具有更高的

黏附系数，NO<sub>2</sub> 更易在 Pt 活性位形成氧单层覆盖，因此 NO<sub>2</sub> 产率的升高也会对 NO 在贵金属的吸附和活化形成一定的自抑制行为，从这一角度分析，NO<sub>2</sub> 的脱附是 NO 氧化的速控步骤<sup>[20]</sup>，这也是 B1 样品在高温情况下 NO<sub>2</sub> 产率增加趋缓的一方面原因。

由 NO 的存储和释放理论，在 150~300 °C 范围内，随着温度升高，NO 在催化剂表面氧化成 NO<sub>2</sub> 增加，NO<sub>x</sub> 储存量增加；在温度 300~500 °C 范围，NO<sub>x</sub> 储存量随温度的升高而下降，硝酸盐因热力不稳定而分解释放 NO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>。在高温范围，B2 样品的 NO<sub>2</sub> 产率升高较快，可能是在中低温存储的硝酸盐在高温分解生成的 NO<sub>2</sub> 比例增加的原因。与前文 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率对比，在温度 300~500 °C 范围，B2 样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 转换率升高较快，一部分原因是 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 与硝酸盐发生氧化还原反应<sup>[22]</sup>，使 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率和 NO<sub>2</sub> 的产率均较高。因此，在高温范围，掺杂中等浓度 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 均具有良好的活性和选择性。

### 3.4 CDPF 样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的选择性

图 8 分别为 A、B1、B2 和 B3 型 CDPF 的样品在温度 150、300 和 450 °C 工况对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换率。在不同的温度工况，未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 A 样品对 CO 表现较高的选择性。随着温度的升高，A 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换率逐渐增加。在低温 150 °C 左右，A 样品对 CO 的转换率较高，对 NO<sub>2</sub> 的转换率较低，对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 基本没有活性。B1、B2 和 B3 样品对 CO 和 NO<sub>2</sub> 的转换率极低，随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加，CDPF 样品对 CO 和 NO<sub>2</sub> 的转换率呈先降低再增加趋势。在中温 300 °C 左右，CDPF 样品对 CO 具有较高的转换率，在 90%~95%，而对 NO<sub>2</sub> 的选择率较低，在 3%~6%，随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加，CDPF 样品对

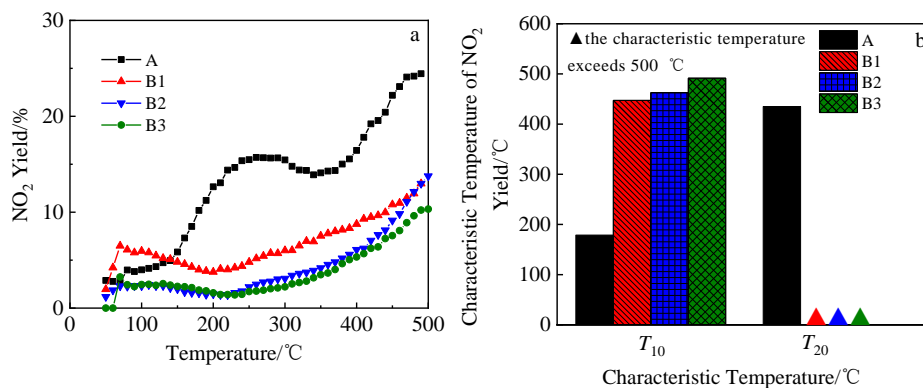
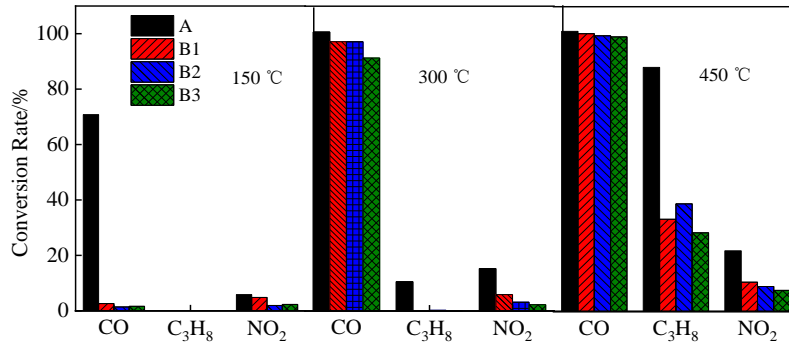


图 7 CDPF 样品对 NO<sub>2</sub> 产率的温升特性

Fig.7 Temperature rise characteristics of CDPF sample on NO<sub>2</sub> yield: (a) temperature rise curves of NO<sub>2</sub> yield and (b) characteristic temperature of NO<sub>2</sub> yield

图 8 CDPF 样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换率Fig.8 Conversion rate of CDPF samples on CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and NO<sub>2</sub>

CO 和 NO<sub>2</sub> 的转换率呈降低趋势。在高温 450 °C 左右, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, CDPF 样品对 CO 和 NO<sub>2</sub> 的转换率呈降低趋势, 而掺杂中等浓度的 B2 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 具有相对较高的转换率。

CDPF 样品中掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换率有不同程度的降低, 可能是由于掺杂的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与涂层上的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相反应生成 LaAlO<sub>3</sub> 类钙钛矿物质, 增加了样品的结晶度, 减少了活性组分的晶相结构缺陷和氧空穴浓度, 活性氧和晶格氧的迁移受到抑制。另一方面, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有强碱性, 载体表面酸碱性的变化影响着对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 等的物质的选择性。随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, 载体表面的酸性减弱而碱性增强, CDPF 样品对 CO 的活性提高, 而 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在载体表面的断键和吸附能力降低。当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂浓度增加到一定量时, 形成的 LaAlO<sub>3</sub> 减少了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对涂层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的覆盖, 减弱了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对涂层的碱性强化的影响, 涂层表面的碱性减弱、酸性增强, 减弱了 CO 在吸附位的吸附和活化, 而增加了 CDPF 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的选择性。

从表面氧化物角度分析, B1、B2 和 B3 样品表面的吸附氧比例依次增加, 在高温范围, 抑制了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在活性位的吸附, 并增强了 CO 的“位阻效应”, B3 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 CO 的选择性均较低。CDPF 样品对 NO<sub>2</sub> 的选择性除了受 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 竞争吸附的影响外, 另外, 在以贵金属 Pt 为主的催化剂中, NO-Pt 的化学键弱于 O-Pt 的化学键, 表面的吸附氧浓度对 NO 的吸附氧化能力因温度变化而表现不同, 在低温时, 高浓度的吸附氧能促进 NO 的氧化反应, 而温度升高到一定程度, NO 在载体表面受到氧化物抑制吸附作用逐渐增强。因此, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换率对比, CDPF 样品在中温工况对 NO<sub>2</sub> 选择性较高, 而在高温工况对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 表现出较高的选择性。在高温工况, B2 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 具有相对较高的转换率, B2 样品表面的

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成较多的固相 LaAlO<sub>3</sub>, 这使 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 CDPF 载体表面的覆盖减少, 表面的酸性回升, 增强了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的选择性; 另一方面, B2 样品的表面氧 O<sub>s</sub> 比例最小, 而且 Pt<sup>4+</sup>/(Pt<sup>4+</sup>+Pt<sup>2+</sup>) 比值最小, 即高氧化态的 PtO<sub>2</sub> 比例较小, 这样的表面环境减弱了高温工况氧化物对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在催化剂表面活性位竞争吸附的抑制作用, 提高了 B2 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率和选择性。

## 4 结 论

- 1) 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, CDPF 样品的结晶度先增加再减小。
- 2) 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, CDPF 样品表面的 Pt 原子浓度先降低再升高。
- 3) B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图中大都出现 2 个还原峰, 分别位于 150~200 °C 和 450~550 °C。
- 4) 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, B1、B2 和 B3 型 CDPF 样品对 CO 的起燃温度呈增加趋势, 而对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的起燃温度呈先增加再降低, 然后再增加的趋势。在低温范围, CDPF 样品对 CO 和 NO<sub>2</sub> 的转换率极低, 在中温范围, 样品对 CO 具有较高的转换率, 而对 NO<sub>2</sub> 的产率较低。在高温范围, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, 样品对 CO 和 NO<sub>2</sub> 的选择率呈降低趋势。

## 参考文献 References

- [1] Zhang Y, Huang W, Cai T Q *et al. Atmospheric Research*[J], 2016, 174-175: 62
- [2] Guo X Y, Li C, Gao Y *et al. Environmental Science Processes & Impacts*[J], 2016, 18: 314
- [3] Bo D D, Cheng J P, Xie H Y *et al. Atmospheric Pollution Research*[J], 2016, 7: 348
- [4] May A A, Nguyen N T, Presto A A *et al. Atmospheric*

- Environment*[J], 2014, 88: 247
- [5] Liu Z H, Ge Y S, Tan J W *et al. Journal of Environmental Sciences*[J], 2012, 24(4): 624
- [6] Song Z X, Ning P, Zhang Q L *et al. Journal of Environmental Sciences*[J], 2016, 42:168
- [7] Xavier A, Torben P, Eva O *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2013, 129: 517
- [8] Lou Diming(楼狄明), Jue Kunyou(决坤有), Feng Qian(冯 谦) *et al. Proceedings of 2019 National Academic Annual Conference on 《Environmental Engineering》(《环境工程》2019 年全国学术年会论文集)*[C]. Beijing: Industrial Architecture Magazine Co, Ltd, 2019: 200
- [9] Yan Haijun(闫海俊). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010
- [10] Huang Yi(黄 怡), Hou Ruiling(侯瑞玲), Wang Jiayi(王家玺) *et al. Journal of Molecular Catalysis(China)(分子催化)*[J], 1991, 5(3): 217
- [11] 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, 20(1): 27
- [12] Xu Kang(徐 康). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010
- [13] Zhao Zhuo(赵 卓), Peng Peng(彭 鹏), Fu Pingfeng(傅平丰). *Rare Earth Catalytic Materials Application in Environmental Protection(稀土催化材料在环境保护中的应用)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013
- [14] Yang Dongxia(杨冬霞), Cao Qiue(曹秋娥), Zhao Yunkun(赵云昆) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2005, 29(4): 485
- [15] Du Qingyang(杜庆洋), Yang Zhenming(杨振明), Zhang Jinsong(张劲松). *Internal Combustion Engines(内燃机)*[J], 2004(3): 17
- [16] Zhou Jufa(周菊发), Zhao Ming(赵 明), Peng Na(彭 娜) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(理化学学报)*[J], 2012, 28(6): 1448
- [17] Zhang Xueqiao(张雪乔), Ye Zhixiang(叶芝祥), Yu Jing(余静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(10): 2101
- [18] Wang Jun(王 军), Shen Meiling(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
- [19] Despres J, Elsener M, Koebel M *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2004, 50(2): 73
- [20] Russell A, Epling W S. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*[J], 2011, 53: 337
- [21] Chen Ying(陈 英), He Jun(何 俊), Ma Yugang(马玉刚) *et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*[J], 2007, 28(3): 257
- [22] Oh H, Pieta I S, Luo J Y *et al. Top Catal*[J], 2013, 56: 1916

## Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping on the Catalytic Performance of CDPF

Lou Diming<sup>1</sup>, Lou Guokang<sup>1</sup>, Zhang Yunhua<sup>1</sup>, Fang Liang<sup>1</sup>, Feng Qian<sup>2</sup>

(1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201800, China)

(2. Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100089, China)

**Abstract:** In this paper, different CDPF samples were prepared on the CDPF catalyst by doping La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives with the concentration of 10, 20 and 30 g/L. the relationship between the physicochemical characteristics and catalytic activity of the CDPF carrier surface catalyst doped with different concentrations of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was studied by XRD, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and other characterization methods and activity evaluation techniques. The results show that as the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping concentration increases, the crystallinity of the sample first increases and then decreases; the Pt atomic concentration on the surface of the sample first decreases and then increases; the oxidation activity of the sample to CO shows a downward trend; the characteristic temperature  $T_{10}$  and  $T_{50}$  of the samples for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> both increase first and then decrease, and then increase again; the  $T_{10}$  of the samples for NO<sub>2</sub> generation rate shows an increasing tendency.

**Key words:** CDPF catalyst; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; physical and chemical properties; catalytic activity

Corresponding author: Zhang Yunhua, Ph. D., Assistant Professor, School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201800, Tel: 0086-21-69589207, E-mail: zhangyunhua@tongji.edu.cn