

催化碳烟氧化用 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的制备及性能研究

朱敬芳^{1,2}, 杜奥林², 高琨阳¹, 常仕英¹, 赵云昆^{1,2}, 杨冬霞¹, 潘再富², 顾永万^{1*}

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用水热晶化法一步制备了铈锆摩尔比不同的 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化剂, 测定其比表面积、储氧量、氢气还原温度等物化性能参数, 并进行结构表征, 研究催化剂组成中铈锆摩尔比($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}$)对催化剂结构和性能的影响。结果表明, 当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}=5:5$ 时, 制备得到的 $\text{PtCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂晶粒尺寸最小, 储氧量较高, 氢气还原温度低, 微观结构为四方相和立方相 2 种晶型结构并存的固溶体。与传统贵金属浸渍负载方法制备的 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂相比较, 水热晶化法一步制备的 $\text{PtCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂对碳烟的低温氧化具有更优的催化活性。

关键词: 催化化学; Pt-Ce-Zr 催化剂; 一步法; 碳烟低温氧化

中图分类号: O643.3; TK431 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2021)02-0049-07

Study on preparation and performance of $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for soot oxidation

ZHU Jing-fang^{1,2}, DU Ao-lin², GAO Kun-yang², CHANG Shi-ying¹,
ZHAO Yun-kun^{1,2}, YANG Dong-xia¹, PAN Zai-fu², GU Yong-wan^{1*}

(1. Kunming Sino-platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. State Key Laboratory Advanced Technologies of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A series of $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts were prepared by one-step hydrothermal crystallization method. The influences of the molar rate of Ce and Zr ($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}$) on physical and chemical properties of the catalysts were investigated by specific surface area, oxygen storage capacity, reduction temperature test and X-ray diffractometer methods. The results showed that the catalyst with a ratio of $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}=5:5$ had the smallest grain size, higher oxygen storage capacity, lower reduction temperature, and that the microstructure was solid solution nanoparticles with tetragonal and cubic phases. Compared with the $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ catalyst prepared by a traditional method, the $\text{PtCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ catalyst prepared by one-step hydrothermal crystallization method had better catalytic activity for soot low-temperature oxidation.

Key words: catalyst chemistry; Pt-Ce-Zr catalyst; one-pot synthesis; soot low-temperature oxidation

柴油发动机因其高效性、经济性、耐久性和低碳排放等特点, 在商业上受到越来越多的关注^[1], 但柴油发动机尾气排放中会产生大量颗粒物(PM)和氮氧化物(NO_x), 严重危害环境和人体健康^[2]。因此国家针对柴油车尾气排放限值的法规要求越来越严格, 尤其是 GB17691-2018《重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》的实施给柴油

车尾气后处理系统带来了巨大的挑战。PM 的净化主要通过柴油车后处理系统中安装颗粒物捕集器(DPF)将其收集, 然后在合适的条件下进行再生处理, 壁流式的 DPF 是目前收集 PM 最常用的一种方式^[3-4]。碳烟是 PM 的主要成分^[5], 在没有催化剂作用下, 碳烟要在 450°C 以上才开始氧化, 但柴油机的排气温度一般在 200°C~500°C 之间, 为了使 DPF

收稿日期: 2020-04-14

基金项目: 云南省应用基础研究计划项目青年项目(2017FD213); 国家重点研发计划子课题(2017YFC0211304)

第一作者: 朱敬芳, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: jingfang.zhu@spm-catalyst.com

*通讯作者: 顾永万, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: yongwan.gu@spm-catalyst.com

捕集的碳烟能够迅速再生, 满足法规对碳烟的排放控制要求, 通常采用的方式有两种, 一种是通过提高尾气或 DPF 本身的温度来使碳烟氧化, 另一种是通过涂覆催化材料到壁流式的 DPF 陶瓷载体上制备得到 CDPF 催化剂来降低碳烟的氧化温度^[6]。因此开发具有低温氧化活性的碳烟催化材料, 降低碳烟氧化温度, 加快氧化速率, 降低再生频率, 延长 CDPF 催化剂的寿命, 对柴油车尾气后处理系统具有重要意义。

由于 CeO_2 具有优异的储氧能力, 被广泛应用于汽车尾气净化催化剂中^[7]。Setiabudi 等人研究了 CeO_2 在催化碳烟氧化中的作用, 发现其对碳烟的氧化性能与活性氧储存性能有关^[8]; CeO_2 与其他金属氧化物复合而成的催化剂在催化碳烟氧化上也具有很好的活性, 受到大量关注^[9-10], 在 CeO_2 中引入 ZrO_2 可以增强催化剂的热稳定性和储氧性能, 进一步提升催化碳烟氧化的活性^[11-12]。柴油车排放的尾气中含有大量的 NO_x , 其主要成分是 NO , 贵金属铂(Pt)对 NO 氧化具有优异的催化活性^[13], 能够将 NO 氧化为 NO_2 , 而 NO_2 的氧化性能优于 O_2 , 更有利于碳烟的氧化, 因此 Pt 作为活性金属用于碳烟氧化催化剂的研究较多^[14-19]。目前催化碳烟氧化催化剂的制备方法主要是采用传统的浸渍法, 将 Pt 负载在 CeZrO_x 复合氧化物材料上获得 $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂; 采用水热晶化法一步法^[20]将贵金属前驱体和基础 CeZrO_x 复合氧化物混合一起制备的研究较少见。

本研究通过将铂(Pt)的前驱体与 CeO_2 、 ZrO_2 的前驱体混合, 采用水热晶化法一步制备 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化剂, 研究铈锆摩尔比($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}$)对系列催化剂的结构、物化性能以及催化碳烟氧化活性的影响; 并将该一步法制备的 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂与传统方法制备的 $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂在结构、物化性能、催化碳烟氧化性能进行比较, 为碳烟氧化催化剂的开发、设计提供应用指导。

1 实验

1.1 材料及设备

六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 五水合硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 聚乙二醇(PEG-6000), 氨水(浓度: 25%), 无水乙醇, 上述试剂均为分析纯, 购自国药试剂; 氯铂酸溶液(铂质量分数为 15%)由贵研铂业有限责任公司提供; 实验用水为去离子水。

制备用水热反应釜内衬罐为聚四氟乙烯材质,

容积 150 mL, 最高工作温度 200°C。

1.2 水热晶化法制备 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化剂

1) 新鲜催化剂的制备。采用水热晶化法一步制备铈锆摩尔比不同的 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化剂各 20 g, 其中 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}$ 分别为 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1, 样品的编号根据复合物中铈锆的摩尔比进行定义(见后文表 1)。根据不同的铈锆摩尔比, 称取对应量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 放入 40°C 的去离子水中, 使其充分溶解, 冷却至室温。加入铂浓度(质量分数)为 1% 的氯铂酸溶液, 最后加入表面活性剂 PEG-6000, 加入量为铈锆复合物摩尔量的 30%, 持续搅拌 20 min, 使其溶解, 滴加氨水进行沉淀, 当 $\text{pH}=9$ 时停止沉淀。将沉淀倒入水热晶化反应釜中, 在 120°C 下连续水热晶化 12 h。对晶化后的沉淀进行离心洗涤, 先用去离子水洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤 1 次, 将最终获取的沉淀放入坩埚内, 将坩埚放入鼓风干燥箱内, 于 120°C 干燥 24 h, 将坩埚转入马弗炉内, 在空气气氛中, 600°C 焙烧 3 h, 制备得到催化剂新鲜(Fresh)样品, 编号以尾注“-F”标识。

2) 老化催化剂的制备。将催化剂新鲜样品放入马弗炉中, 在空气气氛中, 800°C 焙烧 4 h, 制备得到催化剂老化(Aged)样品, 编号以尾注“-A”标识。

1.3 浸渍法制备 $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂

参考此前的制备方法^[20], 以商用 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 材料为载体, 采用浸渍法制备铂负载量为 1% 的 $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂。量取准确量的氯铂酸溶液(所含 Pt 质量折算为载体质量的 1%), 用 20 mL 去离子水稀释; 将 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 材料浸渍到稀释后的氯铂酸溶液中, 室温下搅拌 2 h, 静置 2 h。将浸渍后的溶液放置于鼓风干燥箱中, 120°C 干燥 24 h。干燥后得到的粉末放入坩埚中, 将坩埚转移到马弗炉中, 在空气气氛中, 600°C 焙烧 3 h。制备得到的催化剂新鲜样品标记为 $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-F}$; 将催化剂新鲜样品放入马弗炉中, 在空气气氛中, 800°C 焙烧 4 h, 得到催化剂老化样品, 标记为 $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-A}$ 。

1.4 催化剂的物化性能表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)表征、比表面积(S_{BET})测定、储氧量(OSC)测定、还原温度测试所用方法与前文^[20]相同。

1.5 催化活性测试

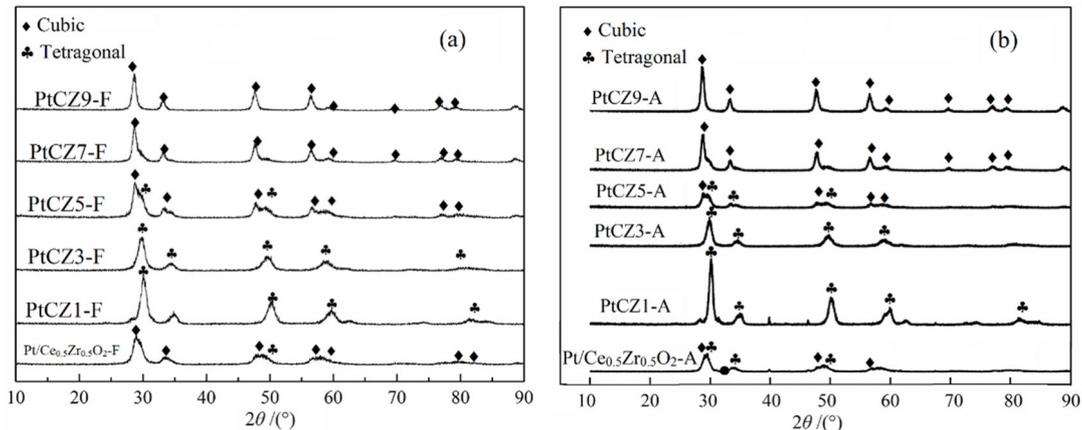
催化活性在一套具备多管路的连续微型固定床反应器中进行^[20]。将催化剂样品与碳烟按照质量比为 20:1 的比例以紧密接触方式混合(玛瑙研钵中研

磨 10 min), 经过压片制作样品, 称量样品 0.5 g, 用于催化剂活性评价。测试气体组成(体积分数)为 NO 400×10^{-6} 、 O_2 8%, H_2O 3%, N_2 作为平衡气, 气体空速为 40000 h^{-1} ; 程序升温从 100°C 升温至 600°C , 600°C 保温 10 min。用傅里叶红外光谱分析仪(美国 MKS 2030)检测不同温度下反应器后端 CO 和 CO_2 的浓度, 评价催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构

图 1 为催化剂的 XRD 谱图, 表 1 为用 Scherrer 公式计算得到的催化剂晶粒尺寸数据。



(a). 新鲜态催化剂(Fresh catalysts); (b). 老化态催化剂(Aged catalysts)

图 1 催化剂的 XRD 谱图 Fig.1 The XRD patterns of catalysts

图 1(a)表明, 所有催化剂的 XRD 谱图中均没有铂的特征峰出现, 均为铈锆复合物的特征峰。所有催化剂的特征峰都较立方相 CeO_2 的特征峰(标准卡片 JCPDS 65-5923)向高角度有所偏移, 这主要是由于 Zr^{4+} 的引入导致 CeO_2 的晶格收缩造成的^[21]。当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}=9:1$ 时, 催化剂 PtCZ9-F 的 2θ 特征峰分别出现在 28.74° 、 33.08° 、 47.6° 、 56.42° 、 59.38° 、 69.5° 、 76.88° 、 79.33° 和 88.76° , 均归属为立方相结构。因为催化剂 PtCZ9-F 组分中 ZrO_2 含量较少, 其特征峰位置相对于立方相 CeO_2 的特征峰略微向高角度偏移。随着催化剂组分中 ZrO_2 含量的增加, 催化剂特征峰的位置向高角度偏移更多, 且催化剂的晶相不再单纯为立方单相。当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}=5:5$, 催化剂 PtCZ5-F 的特征峰位置偏移量明显变大, 并在 2θ 为 34.54° 和 49.64° 处出现了明显的四方相铈锆固溶体的特征峰(标准卡片 JCPDS 38-1436), 说明催化剂 PtCZ5-F 为立方相和四方相 2 种晶相共存的固溶体。当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}=3:7$ 时, 催化剂 PtCZ3-F 的特征峰位置向高温移动, 且特征峰归属为四方相铈锆固溶体, 说明催化剂 PtCZ3-F 为四方相结构。当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}=1:9$ 时, 催化剂 PtCZ1-F 的 2θ 特征峰分别出现在 30.2° 、 34.36° 、 34.86° 、 50.04° 、 59.278° 、 62.52° 、 74.28° 、

81.38° 和 84.22° , 这与四方相 ZrO_2 的特征峰(标准卡片 JCPDS 79-1765)非常接近, 说明催化剂 PtCZ1-F 为四方相结构。上述结果与文献^[22]报道一致, 当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}} \geq 5:5$ 时, 铈锆复合物主要以立方晶相存在, 小于 5:5 时主要以四方晶相存在。用浸渍法制备的 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-F}$ 催化剂的 XRD 结果表明, 谱图中并未出现铂的衍射峰, 均是 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 复合氧化物的特征峰, 与 PtCZ5-F 催化剂的出峰位置一致, 为立方相和四方相共存的固溶体。主要原因可能是因为本研究中铂的含量低, 少量添加铂并未影响铈锆复合氧化物的晶相。

从图 1(b)可以看出, 催化剂经过高温焙烧老化后, 特征峰的位置没有发生变化, 说明高温焙烧老化过程没有改变催化剂的晶相结构。老化后, 大部分催化剂特征峰的衍射强度都明显增强, 峰形变得更加尖锐, 这主要是由于样品在老化的过程中发生了不同程度的烧结及团聚造成的^[23]。但 PtCZ5-A 和 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-A}$ 两个催化剂的特征峰形较新鲜催化剂的特征峰形却没有变尖锐, 说明在老化的过程中, 催化剂的结构得到较好的保持, 烧结造成的团聚现象不明显。

表 1 催化剂的晶粒尺寸

Tab.1 Crystallite size data of catalysts

样品编号	$n_{\text{Ce}}:n_{\text{Zr}}$	晶粒尺寸/nm	
		新鲜(-F)	老化(-A)
PtCZ1	1:9	8.3	11.3
PtCZ3	3:7	7.2	9.7
PtCZ5	5:5	6.0	6.8
PtCZ7	7:3	10.9	12.1
PtCZ9	9:1	12.7	14.3
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	5:5	6.9	9.4

表 1 数据显示, 具有立方相和四方相晶格结构的催化剂 PtCZ5-F 晶粒尺寸最小, 具有立方相晶格结构的催化剂 PtCZ9-F, PtCZ7-F 的晶粒尺寸较具有四方相晶格的催化剂 PtCZ3-F, PtCZ1-F 的晶粒尺寸大, 结果与文献^[24]报道的铈锆复合物的晶粒尺寸与铈锆摩尔比的规律一致, 说明 PtCeZrO_x 催化剂的中铂的加入没有改变铈锆复合物的晶粒尺寸大小。经过高温老化后, 催化剂的晶粒尺寸均有所增加, 是由于催化剂在老化过程中团聚造成的^[23]。浸渍法制备的催化剂 Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 在新鲜态和老化态时, 其晶格尺寸均较同样铈锆比例的催化剂 PtCZ5-F 的晶粒尺寸略大。

2.2 催化剂的比表面积和储氧量

通过 N₂-物理吸附表征, 获取催化剂的比表面积, 结果如表 2 所示。

表 2 催化剂的比表面积和储氧量

Tab.2 BET and oxygen storage capacities of catalysts

样品编号	比表面积/(m ² /g)		储氧量/(μmol/g)	
	新鲜(-F)	老化(-A)	新鲜(-F)	老化(-A)
PtCZ1	87.10	47.98	350	238
PtCZ3	90.19	60.87	713	644
PtCZ5	90.23	56.49	681	619
PtCZ7	74.70	54.31	494	481
PtCZ9	73.40	51.49	331	294
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	78.34	42.89	681	238

表 2 中比表面积数据显示, PtCZ1-F、PtCZ3-F 和 PtCZ5-F 三种催化剂新鲜态时比表面积较大, 而 PtCZ7-F、PtCZ9-F 比表面积较小。主要是由于催化剂组成中 ZrO₂ 和 CeO₂ 的含量不同造成的。ZrO₂ 的加入有利于增加铈锆复合物的比表面积^[3-4], 因此当催化剂组成中 ZrO₂ 的含量高时, 催化剂的比表面积

较大。经过高温焙烧老化后, 催化剂的比表面积都有所衰减, 主要是由于在高温焙烧的过程中催化剂的内部孔道结构坍塌造成比表面积的减少^[23]。浸渍法制备的催化剂 Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 其比表面积在新鲜态和老化态下均小于催化剂 PtCZ5, 说明水热晶化法较浸渍法制备的催化剂比表面积更大, 更加有利于碳烟与催化剂的接触。

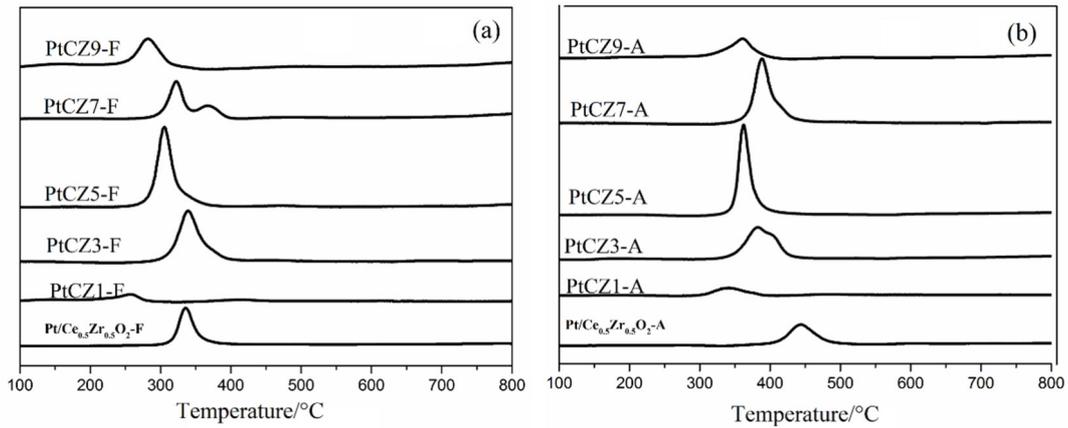
表 2 中储氧量(OSC)结果表明, PtCZ3-F、PtCZ5-F、PtCZ7-F 三种催化剂的储氧量较 PtCZ1-F、PtCZ9-F 高, 这与与文献^[25]的研究结果相吻合, 当铈锆固溶体中铈的含量为 20%~50%时, 相对其它比例的铈锆固溶体拥有更高的总储氧量。因为催化剂的储氧量主要取决于铈锆复合物的储氧量, 而铈锆复合物的储氧量主要是 CeO₂ 中的氧空穴形成, 加入 ZrO₂ 后, 由于 Zr⁴⁺ 嵌入到 CeO₂ 的晶格中, 导致 CeO₂ 的晶格收缩, 形成更多的氧空穴, 催化剂的储氧量得到提升^[26]。经过高温焙烧老化后, 所有催化剂的储氧量较新鲜催化剂均降低, 主要是高温焙烧过程中孔道结构的坍塌造成的。传统浸渍法制备的 Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 催化剂的储氧量新鲜态与催化剂 PtCZ5 一致, 但老化后其储氧量小于催化剂 PtCZ5, 其比表面积也低于催化剂 PtCZ5, 说明高温焙烧的老化过程对催化剂 Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的结构坍塌、表面团聚更加明显。

2.3 催化剂的氢气还原性能

图 2 为催化剂的 H₂-TPR 谱图。根据文献^[27]报道铈锆复合物中铈锆的含量对铈锆复合物的表面氧和体相氧的出峰位置有影响, 其中铈锆复合氧化物表面氧的还原峰出峰位置较体相氧的出峰温度更低, 在 500°C 附近。

图 2 结果表明, 本研究中催化剂的还原峰位置主要在 200°C~400°C 之间, 较铈锆复合物表面氧的还原峰出峰位置向低温偏移, 主要是由于催化剂 PtCe_xZr_{1-x}O₂ 较纯的铈锆复合物增加了活性组分 Pt, Pt 加强了表面氧的传输速率, 因此表面氧的出峰位置向低温移动, 催化剂还原峰在 250°C~400°C 之间。

图 2(a)表明, 催化剂 PtCZ1-F 和 PtCZ9-F 的还原峰温度更低, 说明两种催化剂能在更低的温度下被氢气还原, 但两种催化剂的还原峰面积较小, 说明两种催化剂的表面氧含量较低, 尤其是 PtCZ1-F 的还原峰面积最小, 主要是由于 PtCZ1-F 的组分中 CeO₂ 的含量比较低, 储氧量低, 因此表面氧含量低。催化剂 PtCZ5-F 的还原温度、峰面积均优于催化剂 PtCZ7-F、PtCZ3-F 和 Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, 说明催化剂



(a). 新鲜态催化剂(Fresh catalysts); (b). 老化态催化剂(Aged catalysts)

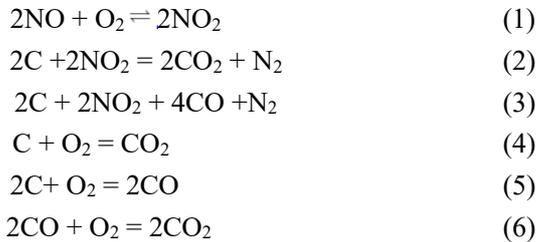
图 2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图 Fig.2 H_2 -TPR profiles of catalysts

PtCZ5-F 具有优异的氢气还原温度性能和较高的表面氧含量。

图 2(b)结果表明，催化剂经过高温老化后，还原峰的位置向高温移动且峰面积有所减小，主要是由于老化过程中高温煅烧导致催化剂内部孔道坍塌、团聚造成的比表面积减小、储氧量降低造成的。

2.4 催化剂的催化活性

本研究的反应过程中主要发生了以下反应：

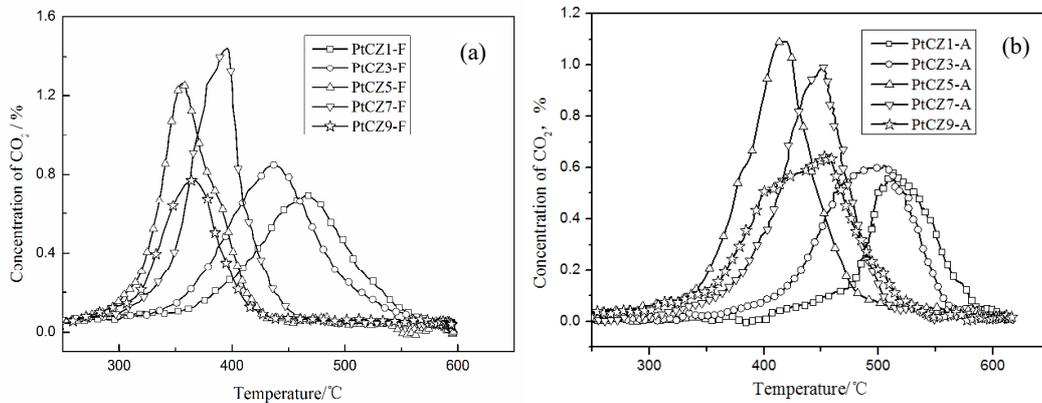


催化剂的活性主要通过测试碳烟氧化后生成的 CO_2 的温度进行评价，使用 T_i (碳烟开始氧化的温

度)、 T_m (碳烟氧化过程中生成的 CO_2 浓度最大时对应的温度)、 T_f (碳烟氧化完的温度)和 ΔT ($\Delta T = T_m - T_i$, 反映碳烟氧化速度)作为催化剂性能的评价参数。其中 T_i 和 T_m 越低说明催化剂的低温氧化活性越好，能够在较低的温度下催化碳烟氧化， ΔT 越小说明碳烟的氧化速率越快，催化剂的活性越好^[28]。

碳烟氧化的产物主要是 CO_2 ，若碳烟未完全反应会有副产物 CO 的生成，在 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化剂作用下，碳烟氧化后未检测到 CO 成分，说明 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 不仅能够催化碳烟在低温下氧化，还能够促进碳烟氧化完全生成 CO_2 ，不再产生新的污染物 CO 。 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化碳烟氧化产生的 CO_2 浓度曲线如图 3 所示，得到的各特征温度数据列于表 3。

图 3(a)曲线表明，水热晶化法新制备的 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化碳烟氧化活性的排序为 $\text{PtCZ5-F} > \text{PtCZ9-F} > \text{PtCZ7-F} > \text{PtCZ3-F} > \text{PtCZ1-F}$ ，其中 PtCZ5-F 能在较低的温度下氧化碳烟，催化氧化性能最优。



(a). 新鲜态催化剂(Fresh catalysts); (b). 老化态催化剂(Aged catalysts)

图 3 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化碳烟氧化生成的 CO_2 的浓度曲线图

Fig.3 The concentrations of CO_2 by soot oxidation on $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts

表 3 催化剂 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化碳烟氧化的特征温度

Tab.3 The temperatures of soot oxidation on $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts with various cerium-zirconium ratios					/°C				
样品名称	T_i	T_m	T_f	ΔT	样品名称	T_i	T_m	T_f	ΔT
PtCZ1-F	353	468	562	115	PtCZ1-A	408	513	586	105
PtCZ3-F	325	436	562	111	PtCZ3-A	367	498	561	131
PtCZ5-F	283	356	430	73	PtCZ5-A	331	416	510	85
PtCZ7-F	295	395	459	100	PtCZ7-A	331	452	510	121
PtCZ9-F	283	364	430	81	PtCZ9-A	331	452	520	121

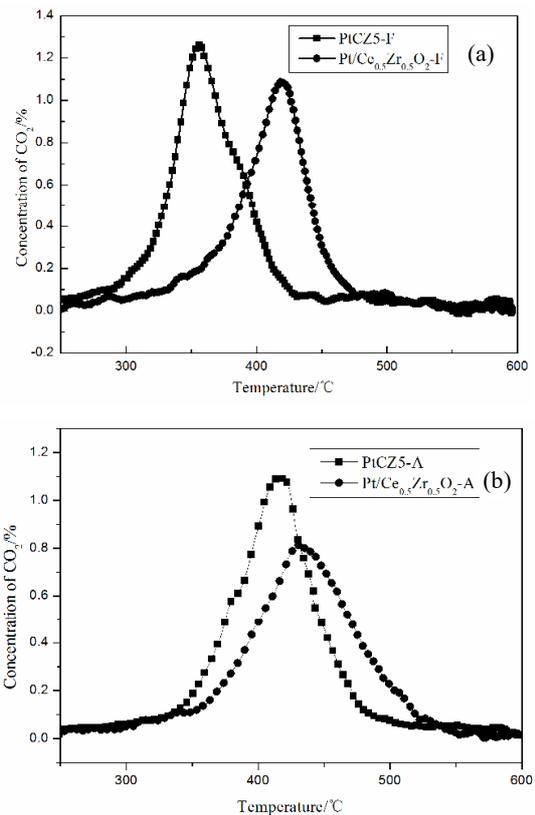
根据表 3 数据, PtCZ5-F 对碳烟氧化的 T_i 、 T_m 和 T_f 分别为 283°C、356°C 和 430°C, 较其他催化剂作用下碳烟的氧化温度低; 且 $\Delta T=73^\circ\text{C}$ 也是所有催化剂中最小的。说明 PtCZ5-F 对碳烟的氧化速率快, 对柴油车后处理中 CDPF 催化剂中碳烟再生非常有利。碳烟不仅能够在较低的温度下开始氧化, 并且能够快速完成再生, 缩短再生时间, 提高 CDPF 催化剂的再生效率。结合前文数据, 根据 XRD 结果, 催化剂 PtCZ5-F 为四方相和立方相共存结果, 晶粒尺寸最小; 储氧量和 H_2 -TPR 的结果显示, 催化剂 PtCZ5-F 的 OSC 值虽然不是最高, 但 H_2 -TPR 结果表明其表面氧含量最高, H_2 还原温度较低; BET 的数据显示, 催化剂 PtCZ5-F 的比表面积较大, 综合催化剂的催化活性和催化剂的结构表征、物化性质表征数据, 说明在催化剂 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列中, 催化剂的表面氧含量、 H_2 还原温度、晶粒尺寸大小对催化碳烟氧化的活性影响较大。

催化剂老化后催化碳烟氧化的温度较新鲜状态时升高, 主要是由于催化剂在高温老化的过程中, 内部结构孔道的坍塌和晶粒尺寸变大、表面氧含量降低引起的。催化剂 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列对碳烟氧化的活性排序跟新鲜态一致, 催化剂 PtCZ5-A 对碳烟氧化的催化活性最优。

2.5 不同方法制备催化剂性能对比

图 4 为传统浸渍法制备的催化剂 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 与水热晶化法制备的活性最优的催化剂 PtCZ5 催化碳烟氧化活性曲线, 表 4 列出了特征温度对比。

图 4 和表 4 结果表明, 水热晶化法制备的催化剂 PtCZ5 在新鲜态和老化态时, 较传统浸渍法制备的催化剂 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 对催化碳烟氧化的低温活性都更优。这主要是由于 PtCZ5 的表面氧含量、还原温度优于 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, 其更容易释放出活性氧与碳烟接触, 更利于催化碳烟低温氧化。



(a). 新鲜态催化剂(Fresh catalysts); (b). 老化态催化剂(Aged catalysts)

图 4 两种催化剂氧化碳烟生成的 CO_2 的浓度曲线

Fig.4 The concentrations of CO_2 by soot oxidation on the two catalysts

表 4 两种催化剂催化碳烟氧化的特征温度

Tab.4 The temperatures of soot oxidation on the two catalysts /°C				
样品名称	T_i	T_m	T_f	ΔT
PtCZ5-F	283	356	430	73
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -F	331	420	478	89
PtCZ5-A	331	416	510	85
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -A	354	432	520	78

3 结论

1) 采用水热晶化法一步合成不同铈锆摩尔比 ($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}}$) 的催化剂 $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 系列, 其晶相结构、晶粒尺寸、比表面积、储氧性能、 H_2 -还原温度、表面氧的含量不同, 造成催化剂催化碳烟氧化的活性不同。其中晶相结构、晶粒尺寸、表面氧含量、还原温度对催化剂催化活性影响较大。

2) $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Zr}} = 5:5$ 制备的催化剂 PtCZ-5, 新鲜态和老化态均含有四方相和立方相 2 种晶型结构, 且晶粒尺寸最小, 表面氧含量最高, 催化碳烟氧化活性最强, 碳烟开始燃烧温度为 283°C 。较其他铈锆摩尔比制备的催化剂、浸渍法制备的 $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂对碳烟氧化的催化温度更低。在柴油车尾气后处理系统中碳烟颗粒捕集催化剂(CDPF)进行碳烟再生(氧化)时, 水热晶化法制备的 $\text{PtCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] ARBAB M I, MASJUKI H H, VARMAN M, et al. Fuel properties, engine performance and emission characteristic of common biodiesels as a renewable and sustainable source of fuel[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 22: 133-147.
- [2] AGARWAL A K, GUPTA T, KOTHARI A. Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(6): 3278-3300.
- [3] BARRY A, MICHIEL M, JACOB A M. Science and technology of catalytic diesel particulate filters[J]. *Catalysis Reviews*, 2001, 43(4): 489-564.
- [4] TWIGG M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1/4): 2-15.
- [5] 程至远, 解建光. 内燃机排放与净化[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2000.
- [6] NEYERTE C A, BANÚS E D, MIRÓ E E, et al. Potassium-promoted $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ monolithic catalysts for diesel soot combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248: 394-405.
- [7] PCDS F, LF G, KTD O, et al. Amphiphilic cerium(III) β -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360(2): 210-217.
- [8] SETIABUDI A, CHEN J, MUL G, et al. CeO_2 catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(1): 9-19.
- [9] HECK R M, FARRAUTO R J, GULATI S T. Catalytic air pollution control: Commercial technology[M]. John Wiley & Sons, 2009.
- [10] TROVARELLI A. Catalysis by ceria and related materials[M]. London: Imperial College Press, 2002.
- [11] YAO M H, BAIRD R J, KUNZ F W, et al. An XRD and TEM investigation of the structure of aluminasupported ceriazirconia[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 166: 67-74.
- [12] KASPAR J, FORNASIERO P, BALDUCCI G, et al. Effect of ZrO_2 content on textural and structural properties of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions made by citrate complexation route[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 349: 217-226.
- [13] RUSSELL A, EPLING W S. Diesel oxidation catalysts[J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2011, 53(4): 337-423.
- [14] VAN SETTEN B A, MAKKEE M, MOULIJN J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters[J]. *Catalysis Reviews*, 2001, 43(4): 489-564.
- [15] KRISHNA K, MAKKEE M. Pt-Ce-soot generated from fuel-borne catalysts: Soot oxidation mechanism[J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 42(1): 229-236.
- [16] JUNG J, SONG S, CHUN K M. Characterization of catalyzed soot oxidation with NO_2 , NO and O_2 using a lab-scale flow reactor system[R]. SAE Technical Paper, 2008-01-0482.
- [17] SONG C, JUNG J, SONG S, et al. Experimental study on soot oxidation characterization of Pt/CeO_2 catalyst with NO and O_2 using a flow reactor system[R]. SAE Technical Paper, 2009-01-1475.
- [18] AZAMBRE B, COLLURA S, DARCY P, et al. Effects of a $\text{Pt/Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$ catalyst and NO_2 on the kinetics of diesel soot oxidation from thermo-gravimetric analyses[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 363-371.
- [19] LU S, WU X D, LIN Y, et al. Active oxygen-assisted NO-NO_2 recycling and decomposition of surface oxygenated species on diesel soot with $\text{Pt/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35: 407-415.