

堇青石/硼酸铝晶须/ $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 催化剂的制备 及其碳烟过滤-催化燃烧性能

张梦婕¹, 李智博^{1,2}, 黄瑞楠¹, 吕向菲¹, 王 伟¹

(1. 长安大学 地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 2. 中国汽车技术研究中心有限公司 移动源污染排放控制技术国家工程实验室, 天津 300300)

摘 要: 随着尾气排放法规的日益严格, 对柴油机尾气颗粒物过滤器(DPF)的过滤精度提出了更高的要求, 传统DPF难以满足尾气中纳米颗粒精密过滤的需求。本研究以堇青石蜂窝陶瓷为基体, 采用十六烷基二甲基溴化铵(CTAB)辅助共沉淀法在硼酸铝晶须上负载 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 系列尖晶石型催化剂。独特的“纤毛状晶须增强过滤-双金属掺杂催化氧化”分级结构设计实现了高效过滤性能和低温催化性能的结合, 可在较低的温度下催化氧化碳烟颗粒, Fe 与 Ce 共掺杂产生了显著的协同效应, 提高了催化剂表面氧物种(氧空位)、 Co^{3+} 、 Cr^{6+} 的浓度, 增强了反应活性。负载 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 催化剂(Z/ $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ -CT)使碳烟颗粒转化率达到 50% 对应的温度($T_{50}=446\text{ }^{\circ}\text{C}$)显著优于原始堇青石($T_{50}=567\text{ }^{\circ}\text{C}$)。5 次循环测试表明该催化剂具有良好的稳定性和 CO_2 选择性(86%~94%)。这种独特的分级结构有效实现了高效颗粒过滤与低温催化燃烧性能的统一, 在 DPF 领域具有潜在的应用前景。

关 键 词: 碳烟颗粒; 堇青石; 硼酸铝晶须; 催化氧化; 过滤

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0509-10

Cordierite/Aluminum Borate Whiskers/ $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ Catalysts: Preparation and Filtration Catalytic Performance for Carbon Soot

ZHANG Mengjie¹, LI Zhibo^{1,2}, HUANG Ruinan¹, LÜ Xiangfei¹, WANG Wei¹

(1. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecology in Arid Areas, Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. National Engineering Laboratory for Mobile Source Emission Control Technology, China Automotive Technology & Research Center Co., Ltd., Tianjin 300300, China)

Abstract: With increasingly strict regulations on exhaust emissions, the higher requirements have been built for filtration of diesel particulate filter (DPF) because traditional DPF cannot meet the demand for precise filtration of nanoparticles in exhaust. In this study, a series of $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ spinel-type catalysts were loaded on aluminum borate whiskers by hexadecyl dimethyl ammonium bromide (CTAB)-assisted co-precipitation method. The unique hierarchical microstructure design of “whisker enhanced filter-bimetallic doping catalytic oxidation” achieves a

收稿日期: 2025-06-13; 收到修改稿日期: 2025-10-10; 网络出版日期: 2025-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(51678059); 陕西省重点研发计划(2025SF-YBXM-534)

National Natural Science Foundation of China (51678059); Key R&D Program of Shaanxi Province (2025SF-YBXM-534)

作者简介: 张梦婕(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangmengjie0120@163.com

ZHANG Mengjie (2000-), female, Master candidate. E-mail: zhangmengjie0120@163.com

通信作者: 王 伟, 教授. E-mail: wwchem@chd.edu.cn

WANG Wei, professor. E-mail: wwchem@chd.edu.cn

combination of efficient filtration performance and low-temperature catalytic performance, enabling catalytic oxidation of carbon soot particles at lower temperatures. Fe and Ce co-doping produces significant synergistic effects, increasing concentrations of oxygen species (oxygen vacancies), Co^{3+} and Cr^{6+} on the catalyst surface and enhancing reaction activity. Temperature of carbon soot particles at 50% conversion ($T_{50}=446\text{ }^{\circ}\text{C}$) is significantly lower than that of the blank cordierite sample ($T_{50}=567\text{ }^{\circ}\text{C}$). Five cyclic stability tests show that the catalysts have good stability and CO_2 selectivity (86%–94%). In conclusion, this unique hierarchical microstructure exhibits a unity of efficient particle filtration and low temperature catalytic combustion performance, with potential application in the field of DPF.

Key words: soot particle; cordierite; aluminum borate whisker; catalytic oxidation; filtration

柴油机因燃油效率高、运行成本低和耐久性好,广泛用于工程机械与运输等领域^[1-2]。其 CO 和 HC 排放低于汽油机,但 NO_x 和颗粒物(PM)排放更高,常超出环保限值,严重影响空气质量^[3]。PM 对人体健康危害大,通常采用 DPF 进行捕集^[4],但随着使用时间延长,DPF 易被颗粒堵塞,导致排气背压升高,发动机性能降低^[5-6]。因此需定期对 DPF 进行再生处理。催化型柴油颗粒过滤器(cDPF)是主流被动再生技术之一,通过在 DPF 载体上涂覆催化剂实现^[7]。当前 cDPF 技术面临高效过滤 PM 和开发高活性催化氧化材料两大挑战。因此,同时实现高效颗粒过滤能力与低温催化氧化性能对 cDPF 结构设计具有重要意义。

近年来的研究显示,过渡金属氧化物催化剂具有优异的催化能力和抗失活性,在实际应用中展现出广阔前景^[8-9]。尖晶石结构中四面体和八面体位点可容纳不同价态阳离子,有利于形成多种氧化物。Xu 等^[10]采用溶胶-凝胶法制备了 A 位掺杂 Sm/La/Ce 的 MnCo_2O_4 尖晶石催化剂,其中 Sm 掺杂样品表现出较高的碳烟氧化活性。Zhao 等^[11]通过共沉淀法制备 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石相,其对柴油碳烟燃烧表现出优异的催化活性,最大碳烟燃烧速率温度(T_m)为 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。杨华等^[12-13]采用水热法在泡沫镍基底上成功合成了三种 A 位取代的钴基尖晶石纳米线阵列催化剂,改善了碳烟-催化剂接触效率,并且 A 位取代进一步提高了催化活性和表面氧空位浓度。然而,传统尖晶石催化剂比表面积较小,无法在催化剂和碳烟之间提供足够的接触位点。

多孔堇青石陶瓷因其连通孔结构和良好的性能,被广泛用作 DPF 的壁流式载体,其过滤效率受孔参数和表面形貌的显著影响。本研究采用熔盐法在堇青石蜂窝陶瓷表面生长高长径比硼酸铝晶须,形成类似呼吸道纤毛的微结构,以有效增加表面粗糙度和比表面积,从而提升对碳烟颗粒的初始捕获能

力。然后通过 CTAB 辅助共沉淀法将 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石催化剂负载到硼酸铝晶须上,制备出具有分级结构的堇青石基 cDPF 催化剂,研究其对碳烟颗粒的过滤与催化性能。

1 实验方法

1.1 实验原料

硼酸、十二水合硫酸铝钾、无水硫酸钠、六水合硝酸铈、九水合硝酸铁、氢氧化钠和 CTAB 均购自天津市大茂化学试剂厂。六水合硝酸钴、九水合硝酸铬均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。所用试剂均为分析纯。堇青石多孔陶瓷购自凭祥北胜化工有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 堇青石/硼酸铝晶须的制备

采用熔盐法在堇青石蜂窝陶瓷表面生长硼酸铝晶须。按照 $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{SO}_4$ 摩尔比为 $3 : 9 : 36$ 的比例准确称取试剂, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 使用前先在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中保温 2 h 以去除结晶水。然后,将这些试剂放入研钵中,连续研磨混合,在刚玉坩埚中将混合粉末(H_3BO_3 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 Na_2SO_4)覆盖于堇青石多孔陶瓷基底上,在不同的温度和保温时间下进行烧结。自然冷却至室温,用去离子水煮沸样品以去除未反应的硫酸盐,洗涤、干燥后得到堇青石/硼酸铝晶须样品(表 1)。

1.2.2 堇青石/硼酸铝/ $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 整体式催化剂的制备

采用 CTAB 辅助共沉淀技术制备了负载在基底 A1050-3 上的一系列 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 尖晶石催化剂。根据 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 化学计量比称取硝酸钴、硝酸铁、硝酸铈和硝酸铬,CTAB 与金属阳离子总量的摩尔比为 $1.5 : 1$ 。将试

表1 不同加热温度和保温时间下制备的样品
Table 1 Samples preparation with different heating temperatures and holding time

Sample	Calcination temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Holding time/h
A900-3	900	3
A1000-3	1000	3
A1050-3	1050	3
A1100-3	1100	3
A1200-3	1200	3
A1050-1	1050	1
A1050-2	1050	2
A1050-4	1050	4

剂分别溶于适量去离子水,在 65°C 剧烈搅拌条件下滴加 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液至 pH 约 11,形成沉淀。然后,将堇青石/硼酸铝晶须 A1050-3 在混合溶液中浸渍 5 h 后取出,并水洗至完全不含钠离子和表面活性剂,在 100°C 下干燥过夜,再经 550°C 烧结 6 h,自然冷却至室温,得到一系列整体式催化剂,命名为 $\text{Z}/\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ -CT。为便于研究催化剂的物化性质,同步收集前驱体沉淀,经离心、相同温度烧结处理,得到催化剂 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 粉末样品,命名为 $\text{P}-\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ -CT。

1.3 材料表征

采用日本日立公司 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜-能谱分析仪(SEM-EDS)观察样品的微观形貌。采用 Micromeritics ASAP 2460 型比表面积及孔径分析仪在 N_2 气氛中对样品进行测试分析。为进一步探究晶须的内部结构和晶格条纹特征,使用 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行测试。使用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构。采用美国热电子公司 Magna 560 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪分析样品的物质组成。使用 ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面元素组成、价态及化学成分。采用 SDT Q600 型同步热分析仪对样品进行热重-差示扫描量热(TG-DSC)测试。

在管式炉中进行碳烟-程序升温还原(Soot-TPR)测试。选取 Printex-U 碳黑颗粒作为模拟碳黑。Printex-U 碳黑颗粒的氧化活性高于 Monarch-1300 碳黑颗粒^[14]。与 Vulcan XC-72R 相比,Printex-U 的反应活性更高且更接近真实柴油碳烟的化学组成和结构特性。Printex-U 与涡轮柴油日产 2.0 发动机测试台排气管中收集的碳黑和雷诺公司台式发动机收集的碳黑在形貌和微观结构上具有相似性,没有明显差异^[15]。

称取 8 mg Printex-U 碳粉,加入 4 mL 乙醇,超声振荡形成悬浮液,并将其逐滴均匀加入整体式催化剂孔道中,然后放入电烘箱烘干。将上述负载碳粉的整体式催化剂放入管式炉,在 N_2 气氛中以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率加热至 800°C ,气体流速设定为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,通过红外气体分析仪监测 CO_2 的形成。

1.4 碳烟催化性能评价

松散接触 采用开放式真空管式电炉进行 O_2 -程序升温氧化(O_2 -TPO)测试。将滴加碳粉的待测样品置于管式炉中,以 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率通入标准空气 10 min。接着,以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率将管式炉升温至 650°C ,并采用 K 型热电偶监测管内温度,采用红外气体分析仪检测加热过程中 CO_2 浓度的变化,通过对温度- CO_2 浓度曲线积分得到温度-转化率曲线。以 T_{10} (碳烟颗粒转化率为 10%对应的温度)、 T_{50} (碳烟颗粒转化率为 50%对应的温度)和 T_{90} (碳烟颗粒转化率为 90%对应的温度)来评估催化剂的活性^[16]。

紧密接触 首先称取 100 mg 碳粉与 10 mg 粉末催化剂,置于玛瑙研钵中混合并研磨,以确保催化剂与碳粉之间充分接触。随后,将混合物转移至刚玉舟中,并将其置于石英棉固定的反应管内。接着,重复上述松散接触测试步骤。

1.5 CO_2 选择性计算

在 O_2 -TPO 测试过程中,碳烟燃烧生成的 CO_2 量与 CO 、 CO_2 总生成量之比为反应生成 CO_2 的选择性,记为 S_{CO_2} 。

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{\int_{T_0}^T C_{\text{CO}_2} dT}{\int_{T_0}^T C_{\text{CO}_2} dT + \int_{T_0}^T C_{\text{CO}} dT} \times 100\% \quad (1)$$

1.6 催化循环稳定性测试

将催化性能最佳的样品重复 5 次 O_2 -TPO 测试,选择 T_{50} 进行稳定性评估。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

堇青石表面的硼酸铝晶须如图 1 所示。硼酸铝晶须在堇青石基体的孔道表面紧密生长。使用 Nano Measure 11.2 软件计算了晶须的平均长度(L_{mean})和平均直径(D_{mean}),从而得到长径比($L_{\text{mean}}/D_{\text{mean}}$)。由补充材料表 S1 可知,在保温时间不变的情况下,晶须的长径比随着烧结温度的升高而增大,最佳长径

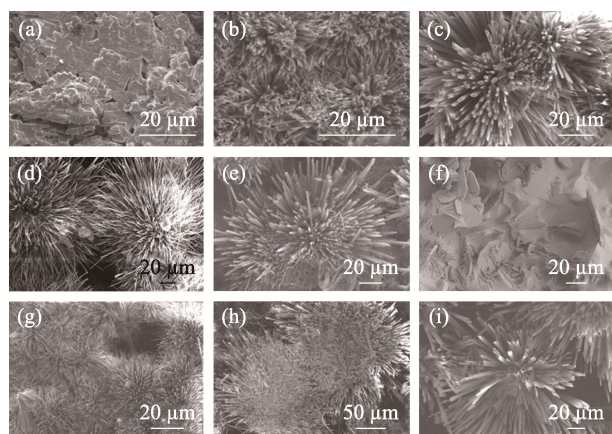


图 1 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples

(a) Cordierite honeycomb ceramics; (b) A900-3; (c) A1000-3; (d) A1050-3; (e) A1100-3; (f) A1200-3; (g) A1050-1; (h) A1050-2; (i) A1050-4

比(1050 °C 烧结)为 68.20。固定该温度延长保温时间后,晶须长度进一步增加,并在蜂窝陶瓷壁面呈多方向纤维状生长(图 1(g~i))。硼酸铝晶须增加了表面粗糙度,提高了与堇青石基体的结合强度,有利于过滤废气中碳烟。

为了降低碳烟催化氧化温度,在堇青石/硼酸铝晶须表面负载 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 催化剂,形成独特的微米和纳米级分级结构(图 2)。从图中可以观察到,催化剂呈泡沫状结构,这有助于增大比表面积,并意味着含有更多的表面活性位点。催化剂均匀地

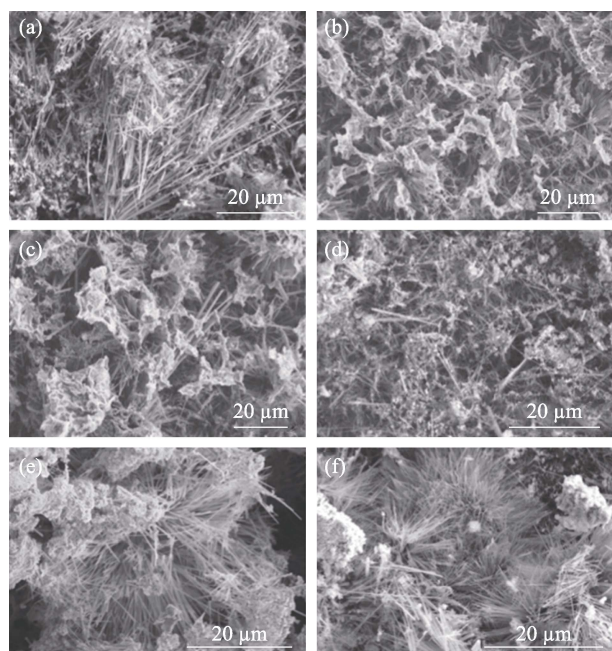


图 2 整体式催化剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of integral catalysts

(a) $\text{Z}/\text{CoCr}_2\text{O}_4\text{-CT}$; (b) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$; (c) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$; (d) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.1}\text{C}_{0.1}\text{C}_2\text{-CT}$; (e) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.05}\text{C}_{0.15}\text{C}_2\text{-CT}$; (f) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.02}\text{C}_{0.2}\text{C}_2\text{-CT}$

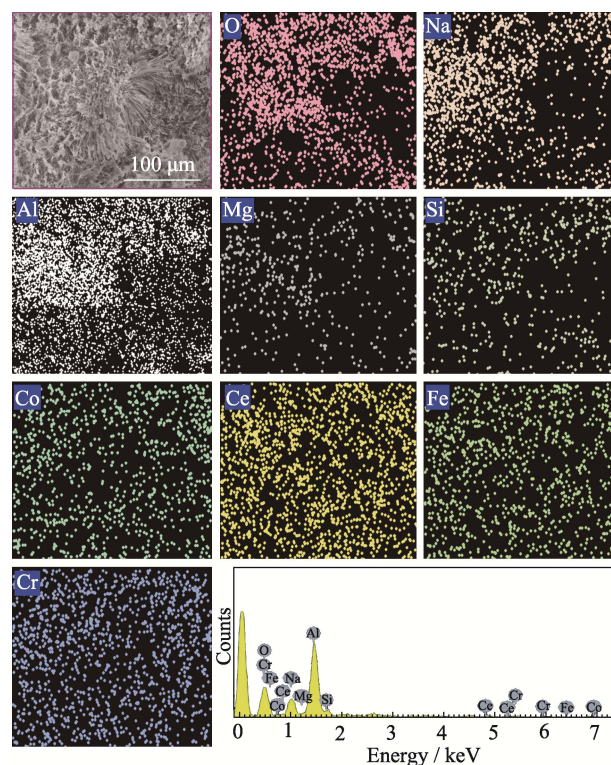
附着在硼酸铝晶须表面,形成密集的催化剂层。硼酸铝晶须部分裸露区域提供物理过滤位点,而负载的催化剂层通过增加表面粗糙度与增强化学吸附协同提升过滤效率。

2.2 EDS 分析

由 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 的元素分布图和 EDS 图谱(图 3)可以看出,硼酸铝晶须紧密地生长在堇青石基体表面,基体是一种由 Mg、Al 和 Si 组成的复合氧化物,对应于堇青石和硼酸铝的成分。Co、Cr、Ce、Fe 元素均匀地分散在堇青石/硼酸铝晶须上,相对于整个基体含量较低。表 S2 显示了主要元素的原子百分比, $(\text{Co}+\text{Ce}+\text{Fe}) : \text{Cr}$ 的摩尔比接近 1 : 2,进一步表明催化剂负载到堇青石/硼酸铝晶须表面。

2.3 XRD 分析

催化剂粉末的 XRD 图谱如图 4(a)所示。分别在 $2\theta=18.39^\circ$ 、 30.30° 、 35.71° 、 43.38° 、 57.45° 和 63.10° 处测量到与尖晶石结构 CoCr_2O_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面对应的特征峰,说明 Ce 和 Fe 成功进入到 CoCr_2O_4 晶格结构中,形成稳定的固溶体($x>0$)。由于离子半径 $\text{Ce}>\text{Fe}>\text{Co}$, Fe 和 Ce 取代 A 位元素 Co 后,衍射峰比纯 CoCr_2O_4 更宽、更平缓,说明 CoCr_2O_4 中存在缺陷,且晶粒较小。Fe 和 Ce 离子替代产生的 CoCr_2O_4 缺陷导致了

图 3 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 的元素分布图和 EDS 图谱Fig. 3 Element mappings and EDS spectrum of $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$

额外的氧空位。当 Ce 在 CoCr_2O_4 中的掺杂浓度大于 0.15(原子分数)时, 晶格畸变影响 CoCr_2O_4 的晶体结构, 导致一部分 Cr_2O_3 析出, 因此在 XRD 图谱中观察到 Cr_2O_3 特征峰。表 S3 列出了由拟合和谢乐公式计算的样品的晶粒尺寸。 CoCr_2O_4 粉末样品的晶粒尺寸很小, 主要是因为 CTAB 作为表面活性剂, 在共沉淀过程中能够调控 CoCr_2O_4 的粒径, 使催化剂具备小粒径和大比表面积^[17-18]。掺杂 Fe 和 Ce 后, 样品的晶粒尺寸减小, 这可能是由于过渡金属氧化物在 CoCr_2O_4 晶格中的高度分散限制了 CoCr_2O_4 颗粒的生长。 $\text{P-C}_{0.8}\text{F}_0\text{C}_{0.2}\text{C}_2\text{-CT}$ 晶粒尺寸增大主要是由于形成了晶态 Cr_2O_3 。晶面间距和晶格常数呈现减小趋势, 这归因于 Fe^{2+} 和 Ce^{4+} 可能与氧离子发生氧化还原反应, 造成部分氧离子迁移或形成氧缺陷, 从而导致晶格局部收缩, 晶格常数减小^[19]。

图 4(b) 为整体式催化剂的 XRD 图谱, 观察到堇青石、硼酸铝晶须和尖晶石催化剂的衍射峰。由于催化剂负载量较低, 在整体式催化剂中检测到的衍射峰($2\theta=35.71^\circ$)较弱。

2.4 FT-IR 分析

图 5 是粉末催化剂和整体式催化剂的 FT-IR 图

谱。503 和 622 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Cr/Co-O 伸缩振动, 923 cm^{-1} 处为 Co-O 弯曲振动。掺杂 Fe 和 Ce 样品的 FT-IR 谱图与 $\text{P-CoCr}_2\text{O}_4\text{-CT}$ 相比未发生明显变化, 表明 CoCr_2O_4 尖晶石结构得以保持。整体式催化剂在 1100、1000、955、 769 cm^{-1} 处观察到特征吸收峰, 分别对应于 $\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{33}$ [BO_4] 单元的振动吸收峰和堇青石中 Al-O-Al 、 Si-O-Si 的振动吸收峰, 同时 622 cm^{-1} 处存在微弱的 Co/Cr-O 伸缩振动的特征吸收峰, 说明催化剂成功负载在堇青石/硼酸铝晶须表面。

2.5 XPS 分析

图 6(a) 的 XPS 全谱显示整体式催化剂含有堇青石和硼酸铝晶须的特征信号, 以及 Ce、Co、Fe、Cr 元素, 表明活性组分已成功负载于复合载体上。图 6(b) 的 $\text{O}1s$ 光谱经分峰拟合出三个结合能峰, 分别对应 O_{latt} (530.75 eV)、 O_{sur} (532.36 eV) 和 O_{ads} (536.61 eV)。表面活性氧源自气相氧在氧空位上的吸附, 其含量取决于氧空位浓度^[20], 而氧空位是氧化还原的活性中心。 $\text{Z/C}_{0.8}\text{F}_x\text{C}_{0.2-x}\text{C}_2\text{-CT}$ 整体式催化剂表面活性氧较多, 表明氧空位丰富, 有助于提升催化活性。 $\text{Co}2p_{3/2}$ 光谱的分峰拟合结果(图 6(c))

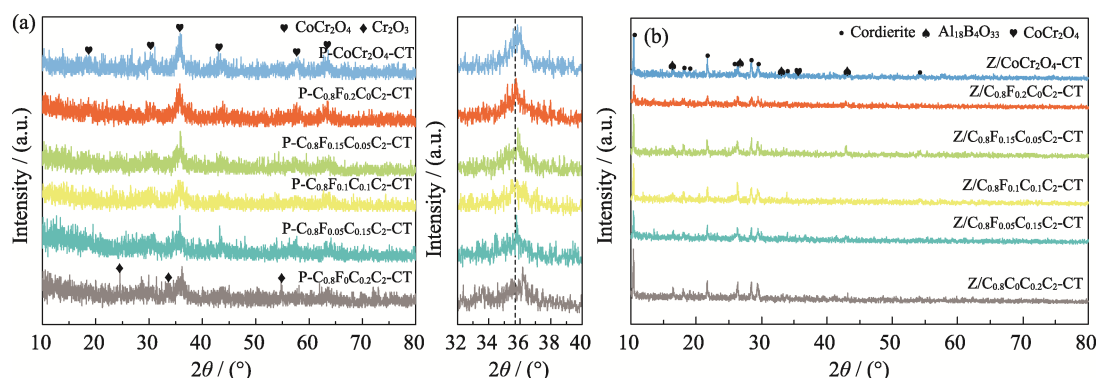


图 4 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of catalysts
(a) Powder catalysts; (b) Monolithic catalysts

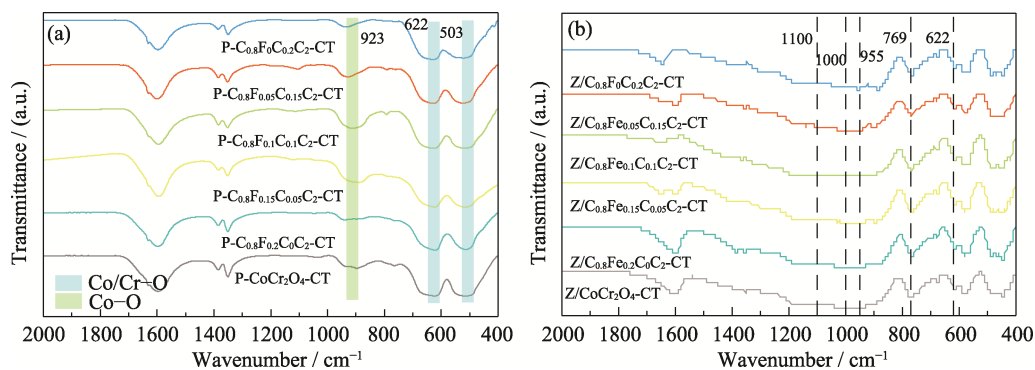


图 5 催化剂的 FT-IR 图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of catalysts
(a) Powder catalysts; (b) Monolithic catalysts

表明, $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT 位于 780.50 和 782.26 eV 处的峰分别对应于 Co^{2+} 和 Co^{3+} , 786.53 eV 处为 Co^{2+} 的振荡卫星峰。较高比例的 Co^{3+} 有助于增强氧化能力, 从而提高碳烟在较低温度下的转化率^[10]。该整体式催化剂的 Co^{3+} 含量最高(表 S4), 与碳烟燃烧 T_{50} 最佳催化剂对应。

由 $Ce3d_{5/2}$ 光谱(图 6(d))可以看出, 在结合能 881.70、889.45 和 897.80 eV 处的峰归属于 Ce^{4+} 。此外, 884.91 eV 处的峰归属于 Ce^{3+} 。 Ce 离子取代 $CoCr_2O_4$ 尖晶石型晶格中的 Co 离子有利于促进氧离子的迁移, 且 Ce^{4+}/Ce^{3+} 的氧化还原循环有利于碳烟的燃烧^[21-22]。图 6(e)为 $Fe2p_{3/2}$ 光谱, 揭示了 $Fe2p_{3/2}$ 由三个峰组成, 其中结合能中心为 708.50、713.50 和 716.53 eV, 分别归属于 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{3+} 卫星峰, 证实了尖晶石相表面共存 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 物质。

$Cr2p_{3/2}$ 在结合能为 578.01 和 580.76 eV 处的峰分别对应于 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 两种氧化态的铬物种(图 6(f))。研究表明, 氧化铬中暴露的 Cr^{3+} 离子在煅烧过程中易部分氧化为 Cr^{6+} 。催化剂在反应过程中表现出的高活性和稳定性可归因于其表面存在较高比例的 Cr^{6+} 物种, $Cr^{6+}-O-Cr^{6+}$ 位点提供表面弱化学吸附氧物种的能力更高^[23]。

2.6 Soot-TPR 分析

图 7 为 $Z/C_{0.8}F_xC_{0.2-x}C_2$ -CT 的 Soot-TPR 曲线。Soot-TPR 能够消除高纯氮气条件下的气态氧补充, 确保所有获得的 CO_2 信号都是碳烟和活性氧之间反应的结果。 α (200~450 °C)、 β (450~650 °C)和 γ (>650 °C)范围内产生的 CO_2 分别归属于表面吸附氧、表面晶格氧和体晶格氧的作用^[24]。与 $Z/CoCr_2O_4$ -CT 相比, 掺杂 Ce 和 Fe 催化剂的峰值温度向低温方向偏移且峰面积显著增大, 表明其具有更多的活性氧物种。 $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT 显示出最低的还原温度, 说明其低温释氧能力最强, 更有利于碳烟氧化。通过计算 α 峰和 β 峰的近似面积(表 S5), 得出碳烟消耗量依次为 $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT > $Z/C_{0.8}F_{0.2}C_0C_2$ -CT > $Z/C_{0.8}F_{0.05}C_{0.15}C_2$ -CT > $Z/C_{0.8}F_{0.1}C_{0.1}C_2$ -CT > $Z/C_{0.8}F_0C_{0.2}C_2$ -CT > $Z/CoCr_2O_4$ -CT, 进一步表明 $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ 的表面氧物种反应活性较高。

2.7 催化性能评价

图 8(a)为 $Z/C_{0.8}F_xC_{0.2-x}C_2$ -CT 整体式催化剂在松散接触模式下对碳烟燃烧的催化活性, 相应特征温度总结于表 S6。空白实验表明, 在未负载催化剂的情况下, 堇青石基底表现出有限的碳烟氧化活性, ($T_{10}=505$ °C, $T_{50}=567$ °C, $T_{90}=605$ °C)。在负载催化

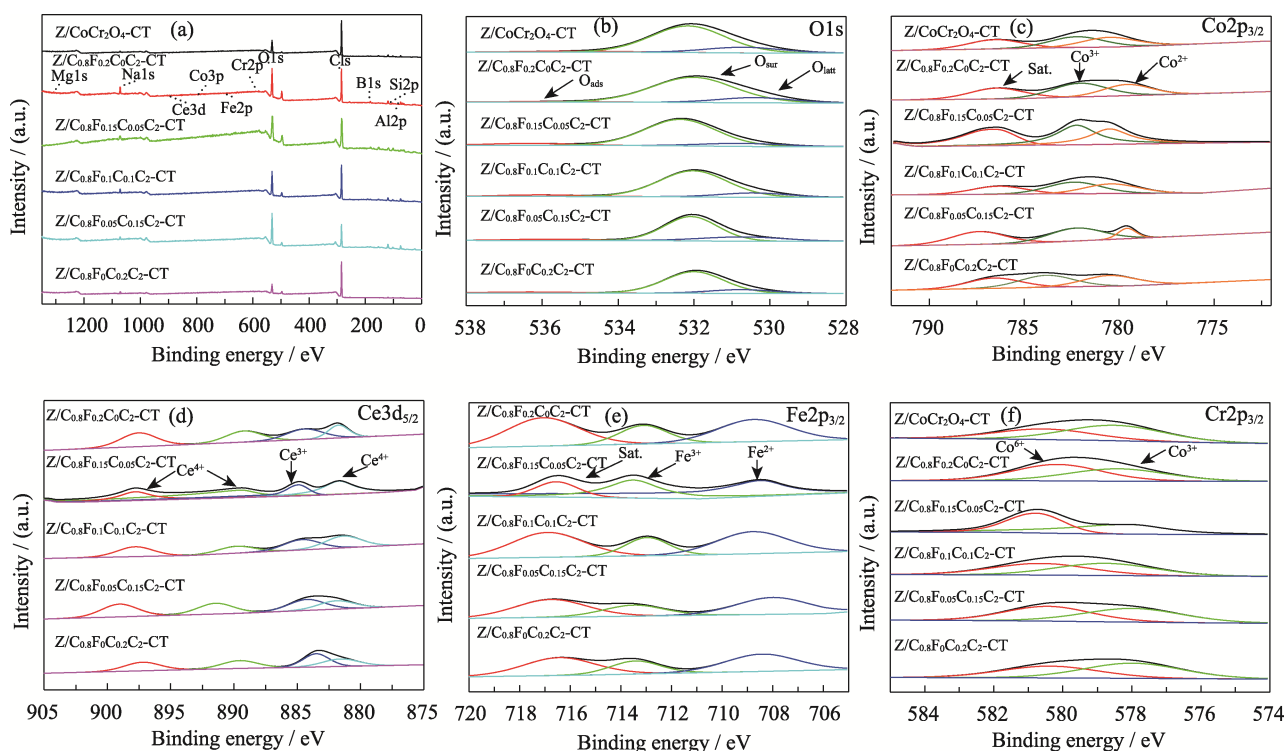
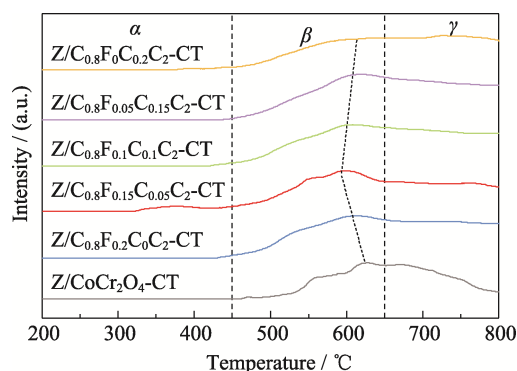


图 6 整体式催化剂的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of monolithic catalysts

(a) Full spectra; (b) O1s; (c) Co2p_{3/2}; (d) Ce3d_{5/2}; (e) Fe2p_{3/2}; (f) Cr2p_{3/2}

图7 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_x\text{C}_{0.2-x}\text{C}_2\text{-CT}$ 的 Soot-TPR 曲线Fig. 7 Soot-TPR profiles of $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_x\text{C}_{0.2-x}\text{C}_2\text{-CT}$

剂后, 所有催化剂均显著促进了碳烟燃烧。整体式催化剂的活性顺序为 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT} > \text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{C}_0\text{C}_2\text{-CT} > \text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.05}\text{C}_{0.15}\text{C}_2\text{-CT} > \text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.1}\text{C}_{0.1}\text{C}_2\text{-CT} > \text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_0\text{C}_{0.2}\text{C}_2\text{-CT} > \text{Z}/\text{CoCr}_2\text{O}_4\text{-CT} > \text{堇青石}$ 。引入 CoCr_2O_4 显著降低了反应温度 ($T_{10}=426^\circ\text{C}$, $T_{50}=462^\circ\text{C}$, $T_{90}=506^\circ\text{C}$)。这主要归因于共沉淀法形成的丰富氧空位为催化反应活性中心, 而 CTAB 也有助于稳定空位, 增强氧化还原能力与稳定性^[25-26]。Ce 和 Fe 共掺杂进一步增加了催化剂表面的氧空位浓度, 促进 O_2 吸附与活化, 并通过协同效应提升催化性能。其中, $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 催化剂的催化活性最高, 特征温度最低 ($T_{10}=418^\circ\text{C}$, $T_{50}=446^\circ\text{C}$, $T_{90}=478^\circ\text{C}$)。这是由于该催化剂具有较多的表面活性氧物种, 增强的氧溢流效应提高了催化剂的活性^[27]。

碳烟氧化是典型的多相氧化反应。为了进一步探讨碳烟和催化剂之间的接触方式对催化性能的影响, 在松散和紧密接触条件下进行了碳烟催化氧化。由图 8(b)可知, 松散接触更接近实际柴油机排气中碳烟-催化剂的接触状态, 但催化性能较弱; 而在紧密接触条件下, 由于碳烟-催化剂相互作用增

强, 所有催化剂活性均显著提高。以纯 CoCr_2O_4 作为参考, 在松散条件下 $T_{50}=462^\circ\text{C}$, 在紧密条件下 $T_{50}=447^\circ\text{C}$ 。Fe 和 Ce 掺杂样品的催化活性明显优于纯 CoCr_2O_4 , 这一现象归因于 Ce 和 Fe 在 A 位上部分取代 Co 导致过化学计量氧和氧空位含量增加, 从而改善了氧的迁移率并促进碳烟颗粒和氧之间的接触。

在紧密接触条件下, $\text{P-C}_{0.8}\text{F}_{0.05}\text{C}_{0.15}\text{C}_2$ 显示出最佳的碳烟燃烧活性 ($T_{50}=431^\circ\text{C}$), 活性顺序为 $\text{P-C}_{0.8}\text{F}_{0.05}\text{C}_{0.15}\text{C}_2\text{-CT} > \text{P-C}_{0.8}\text{F}_{0.1}\text{C}_{0.1}\text{C}_2\text{-CT} > \text{P-C}_{0.8}\text{F}_0\text{C}_{0.2}\text{C}_2\text{-CT} > \text{P-C}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{C}_0\text{C}_2\text{-CT} > \text{P-C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT} > \text{P-CoCr}_2\text{O}_4\text{-CT}$ 。结合晶粒尺寸分析可知, 较小晶粒可增大比表面积, 提供更多活性位点。紧密接触模式促进了碳烟与活性位点的充分作用, 从而降低了氧化温度。

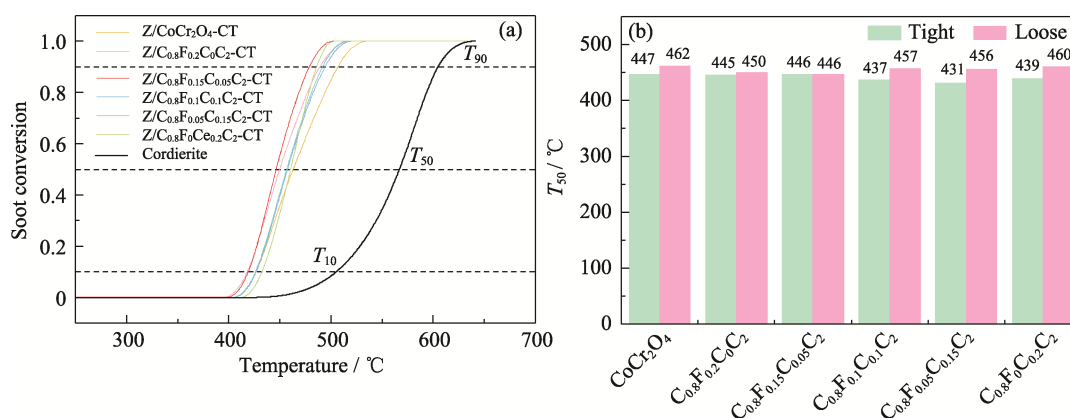
2.8 TG-DTG 性能分析

基于图 9 的 TG-DTG 曲线, $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 催化碳烟氧化的特征温度通过作图法确定。DTG 峰值 B 温度 (T_m) 为 448°C , 代表最大燃烧速率, TG 曲线切线交点 A 代表起燃温度 ($T_i=382^\circ\text{C}$), 点 D 燃尽温度 (T_c) 为 479°C 。该结果与 $\text{O}_2\text{-TPO}$ 测试数据一致, 验证了程序升温实验的可靠性。

催化碳烟燃烧过程可分为四个阶段: 室温至 200°C 为失水阶段, 主要为物理吸附水蒸发导致的失重; $200\sim 382^\circ\text{C}$ 为挥发性物质的释放阶段, 导致少量失重; $382\sim 479^\circ\text{C}$ 为催化燃烧发生的主要阶段 (即失重的主要阶段), 其中在 382°C 达到着火点, 在 448°C 时, DTG 曲线达到峰值, 表明此时碳烟的氧化速率达到最大; 479°C 以后, 质量损失很小, 说明反应基本结束, 剩余的是燃烧残留物。

2.9 二氧化碳选择性分析

由图 10 所示的 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_x\text{C}_{0.2-x}\text{C}_2\text{-CT}$ 催化碳烟燃

图8 (a) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_x\text{C}_{0.2-x}\text{C}_2\text{-CT}$ 的碳烟催化燃烧活性; (b) 尖晶石催化剂在紧密和松散接触条件下的催化性能Fig. 8 (a) Soot catalytic combustion activity of $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_x\text{C}_{0.2-x}\text{C}_2\text{-CT}$; (b) Catalytic performance of spinel catalysts under tight and loose contact conditions

Colorful figures are available on website

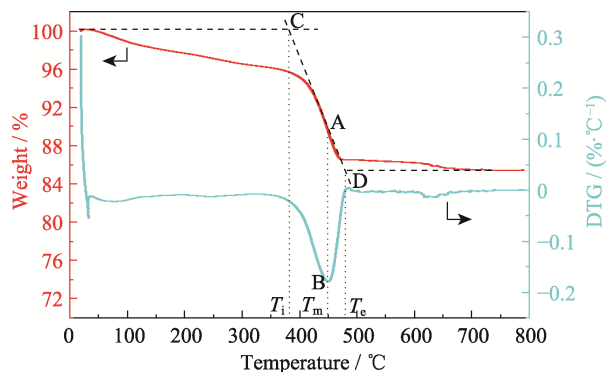


图 9 $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT 的 TG-DTG 曲线
Fig. 9 TG-DTG curves of $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT

烧生成的 CO 和 CO₂ 积分曲线, 可以得出表 S7 所示的 CO₂ 选择性计算结果。 $Z/C_{0.8}F_xC_{0.2-x}C_2$ -CT 的 CO₂ 选择性均在 88%~93% 范围内, 表现出良好的 CO₂ 选择性。这主要是由于 CTAB 作为表面活性剂在合

成过程中能有效调控 CoCr₂O₄ 催化剂的粒径和形貌, 使得催化剂颗粒尺寸减小, 比表面积增大, 从而暴露出更多的活性位点, 提高催化反应速率和促进 CO₂ 生成。进一步掺杂 Fe 和 Ce, 提高了 CO₂ 选择性。Fe³⁺/Fe²⁺ 之间的可逆氧化还原过程能够有效增强催化剂的氧化能力^[28]。Fe³⁺ 有助于氧的活化和传递, 促进 CO 向 CO₂ 转化。另一方面, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 之间的可逆氧化还原过程显著提升了催化剂的表面氧化还原活性^[29-31]。掺杂 Ce 通常会增加氧空位的浓度, 促进氧吸附的活化, 进一步提高 CO₂ 选择性^[32-34]。

2.10 催化循环稳定性分析

为了进一步研究所制备的催化剂的稳定性, 使用 $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT 催化剂进行了 5 个循环的碳烟催化燃烧测试。由图 11 可知, 前三次催化循环起燃温度和最大燃烧速率温度较低, 在第四次催化循

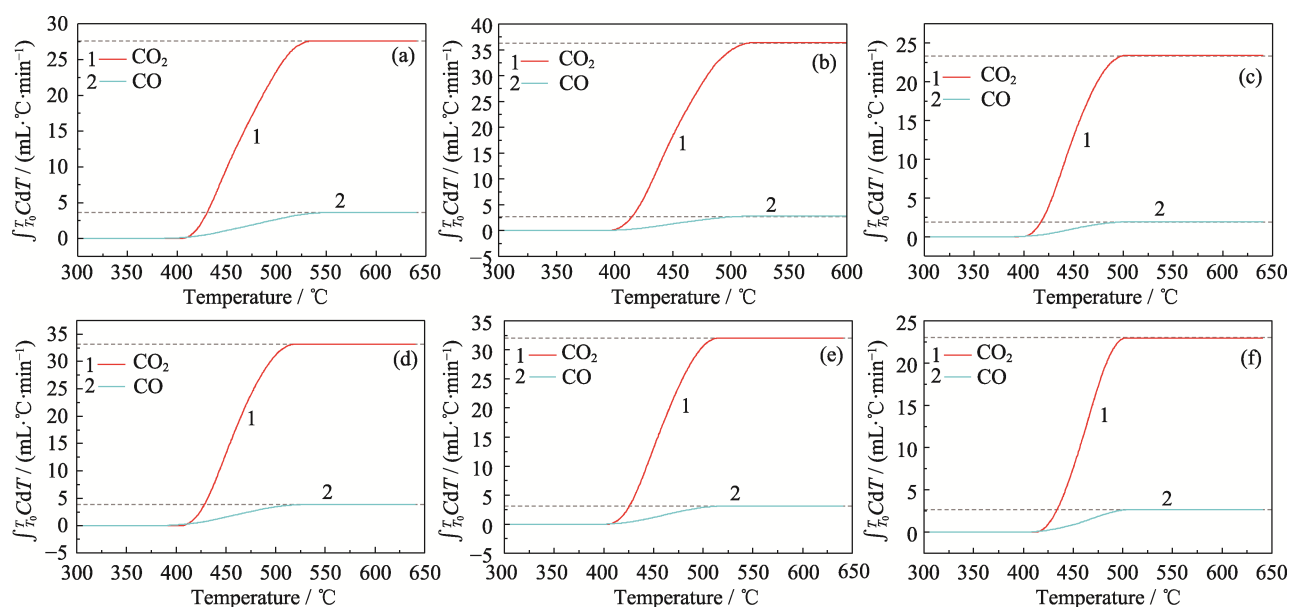


图 10 $Z/C_{0.8}F_xC_{0.2-x}C_2$ -CT 催化碳烟燃烧生成的 CO 和 CO₂ 积分曲线

Fig. 10 Integral curves of CO and CO₂ generated from combustion of soot catalyzed by $Z/C_{0.8}F_xC_{0.2-x}C_2$ -CT
(a) $Z/CoCrO_4$ -CT; (b) $Z/C_{0.8}F_{0.2}C_{0.2}C_2$ -CT; (c) $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT; (d) $Z/C_{0.8}F_{0.1}C_{0.1}C_2$ -CT; (e) $Z/C_{0.8}F_{0.05}C_{0.15}C_2$ -CT; (f) $Z/C_{0.8}F_{0.0}C_{0.2}C_2$ -CT

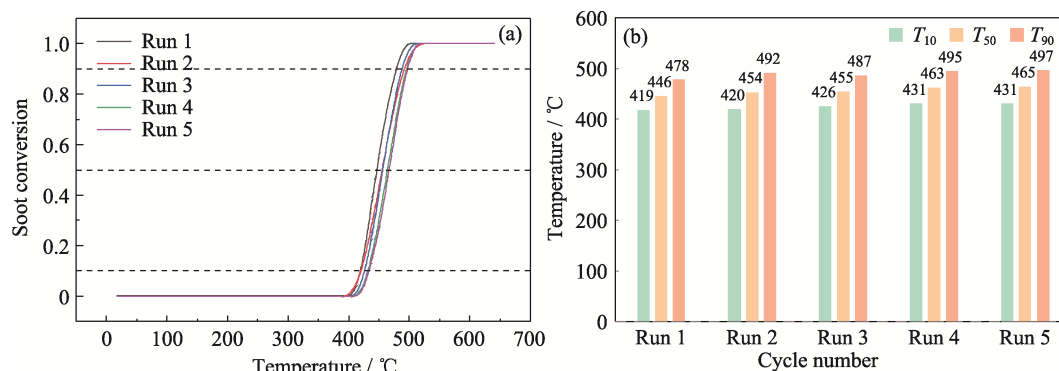


图 11 $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT 的循环稳定性能

Fig. 11 Cyclic stability performance of $Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C_2$ -CT
(a) Soot conversion rate; (b) T₁₀, T₅₀ and T₉₀. Colorful figures are available on website

环后, 催化剂活性略有下降, 整体具有较好的催化活性和稳定性。由图 S1 所示的 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 在循环催化碳烟氧化反应中生成的 CO 和 CO_2 积分曲线可得, $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 的 CO_2 选择性为 86%~94%(表 S8), 展现出较好的 CO_2 选择性。

2.11 过滤-催化性能分析

整体式催化剂的过滤测试结果显示, 负载催化剂后过滤效率提升至 89.81%(表 S9)。这一改善主要源于催化剂对基体表面结构的调控, 其虽未完全覆盖晶须, 但通过优化粗糙度与孔隙结构, 增强了 PM 拦截能力。同时, 催化剂表面活性位点能促进碳烟催化氧化。

该催化剂采用仿生结构设计, 在堇青石陶瓷基体上生长硼酸铝晶须, 并通过辅助共沉淀法负载 $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石催化剂, 形成具有分级微纳米结构的 DPF 材料。相较于传统催化剂, 该材料具有更低的起燃温度(T_{50}), 这得益于晶须结构增加了催化剂与碳烟的接触位点, 展现出良好的应用前景(表 S10)。

3 结论

本研究以堇青石蜂窝陶瓷为基体, 采用熔盐反应和 CTAB 辅助共沉淀法制备了具有独特分级结构的整体式碳烟燃烧催化剂。

(1) 采用熔盐法在堇青石蜂窝陶瓷孔道表面生长硼酸铝晶须, 并采用 CTAB 辅助共沉淀法在硼酸铝晶须上负载一系列尖晶石型催化剂, 其独特的多级结构在 DPF 领域具有巨大的应用潜力。

(2) XRD、XPS、Soot-TPR 和 $\text{O}_2\text{-TPO}$ 等测试结果表明, Co^{3+} 和 Cr^{6+} 之间的相互协同效应有利于提高催化剂的催化活性, Fe 和 Ce 掺杂导致 CoCr_2O_4 缺陷产生额外的氧空位, 提高了催化剂的氧化还原性能, 为碳烟氧化提供了更多的活性中心。

(3) $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 具有最佳的碳烟催化燃烧活性, 其纤毛状结构的硼酸铝晶须提高了对尾气中碳烟的过滤能力, 负载催化剂使材料具有低温催化氧化能力, 从而实现了高效过滤性能与低温催化氧化性能的统一。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250250> 查看。

参考文献:

- [1] KO A, KIM J, CHOI K, *et al.* Experimental study of particle emission characteristics of a heavy-duty diesel engine and effects of after-treatment systems: selective catalytic reduction, diesel particulate filter, and diesel particulate and NO_x reduction. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 2012, **226**(12): 1689.
- [2] ZHANG S H, FU M L, ZHANG H F, *et al.* Emission control status and future perspectives of diesel trucks in China. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, **148**: 702.
- [3] CHUNG I C, AN Y K, PARK J, *et al.* Analysis of engine efficiency of diesel vehicle in transient operating conditions. *International Journal of Automotive Technology*, 2021, **22**(4): 941.
- [4] LI X D, XUE C F, GENG J W, *et al.* Study on regenerative exothermic process in ash containing DPF structure based on lattice Boltzmann method. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2024, **55**: 104105.
- [5] THIERINGER J R D, HAFEN N, MEYER J, *et al.* Investigation of the rearrangement of reactive-inert particulate structures in a single channel of a wall-flow filter. *Separations*, 2022, **9**(8): 195.
- [6] YAMAMOTO K, NAKAMURA M, YANE H, *et al.* Simulation on catalytic reaction in diesel particulate filter. *Catalysis Today*, 2010, **153**(3/4): 118.
- [7] NIE W M, MEI X Y, XIE W P, *et al.* Electricity-driven rapid regeneration of ceramic paper-based soot filters with conductive potassium-supported antimony-doped tin oxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **494**: 152967.
- [8] ZHANG C L, GAO S Y, ZHOU S R, *et al.* New method for the preparation of hierarchical nanotube $\text{K}_{0.3x}\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ catalysts and their excellent catalytic performance for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **355**: 124169.
- [9] JAMPAIAH D, VELISOJU V K, DEVAIAH D, *et al.* Flower-like $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ microspheres as an efficient catalyst for diesel soot and CO oxidation: synergistic effects for enhanced catalytic performance. *Applied Surface Science*, 2019, **473**: 209.
- [10] XU K, ZHANG Y, SHAN W P, *et al.* Promotional effects of Sm/Ce/La doping on soot oxidation over MnCo_2O_4 spinel catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(48): 26484.
- [11] ZHAO H, ZHOU X X, PAN L Y, *et al.* Facile synthesis of spinel $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ microspheres with high activity for the catalytic combustion of diesel soot. *RSC Advances*, 2017, **7**(33): 20451.
- [12] 杨华, 杨幸川, 徐丽, 等. 不同 A 位取代 Co 基尖晶石纳米线阵列的合成及其催化碳烟消除的研究. *现代化工*, 2023, **43**(3): 98.
- [13] 杨华. 泡沫镍基底上钴基尖晶石型整体式碳烟催化剂的研究. 郑州: 郑州大学硕士学位论文, 2022.
- [14] 宗鑫, 李新令. $\text{NO}_2\text{-O}_2$ 氛围下碳黑颗粒氧化特性研究. *小型内燃机与车辆技术*, 2018, **47**(5): 1.
- [15] ATRIBAK I, BUENO-LÓPEZ A, GARCÍA-GARCÍA A. Uncatalysed and catalysed soot combustion under $\text{NO}_x + \text{O}_2$: real diesel versus model soots. *Combustion and Flame*, 2010, **157**(11): 2086.
- [16] 舒荣禄. 氧化铈催化剂的掺杂改性及其对碳烟颗粒催化氧化的研究. 西安: 长安大学硕士学位论文, 2023.
- [17] ANANDHA KUMAR S, SHAHANAS T, HARICHANDRAN G. Morphologically controlled preparation of CoCr_2O_4 nanomaterials for high-performance asymmetric supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*, 2024, **77**: 110011.
- [18] BAI Y T, WANG S, ZONG X P, *et al.* Insights into the effect of Cu and Fe dispersion state over $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}$ on the catalytic performance

- of NO reduction by CO. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**(5): 110460.
- [19] XIAN G, ZHANG N, ZHANG G M, *et al.* FeNiCeO_x ternary catalyst prepared by ultrasonic impregnation method for diclofenac removal in Fenton-like system. *Water Science and Technology*, 2019, **79**(9): 1675.
- [20] OUYANG R M, XU J W, ZHOU J Q, *et al.* Defect BaSnO₃ perovskites for oxidative dehydrogenation of ethane. *Fuel*, 2025, **384**: 134022.
- [21] ZHANG S, LIU S J, ZHU X C, *et al.* Low temperature catalytic oxidation of propane over cobalt-cerium spinel oxides catalysts. *Applied Surface Science*, 2019, **479**: 1132.
- [22] HE J S, YAO P, QIU J, *et al.* Enhancement effect of oxygen mobility over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts doped by multivalent metal oxides for soot combustion. *Fuel*, 2021, **286**: 119359.
- [23] HOSSEINI S A, ALVAREZ-GALVAN M C, FIERRO J L G, *et al.* MCr₂O₄ (M=Co, Cu, and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion: correlation of structural properties with catalytic performance and stability. *Ceramics International*, 2013, **39**(8): 9253.
- [24] ZHANG M J, WANG Y, YU M, *et al.* Preparation of aluminum borate whiskers/Co_xCr_{3-x}O₄ catalysts on channel surface of cordierite honeycomb ceramic for soot catalytic combustion. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2025, **22**(3): e14994.
- [25] XU L F, LI Y N, ZHANG P, *et al.* Preparation and characterization of bimetallic Ni–Ir/C catalysts for HI decomposition in the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(45): 24360.
- [26] BHOSALE S R, BHOSALE R R, PATIL V L, *et al.* Superior antibacterial performance of surfactant-assisted ZnO nanoflakes produced via co-precipitation method. *Chemical Physics Letters*, 2024, **846**: 141318.
- [27] GAO Y B, TENG S C, WANG Z P, *et al.* Enhanced catalytic performance of cobalt and iron Co-doped ceria catalysts for soot combustion. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**(1): 283.
- [28] YUE J L, XIONG F, SHADIKE Z, *et al.* A layer-structured high entropy oxide with highly reversible Fe³⁺/Fe⁴⁺ redox as advanced cathode material for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2025, **627**: 235735.
- [29] MALYUKIN Y, KLOCHKOV V, MAKSIMCHUK P, *et al.* Oscillations of cerium oxidation state driven by oxygen diffusion in colloidal nanoceria (CeO_{2-x}). *Nanoscale Research Letters*, 2017, **12**(1): 566.
- [30] LUO X, HONG Y, ZHANG H L, *et al.* Highly efficient steam reforming of ethanol (SRE) over CeO_x grown on the nano Ni_xMg_{1-x}O matrix: H₂ production under a high GHSV condition. *International Journal of Energy Research*, 2019, **43**(8): 3823.
- [31] TAN T, CHEN Y S, WANG Y Y, *et al.* Insight into the effects of the CO₂/H₂O activation and Ce redox cycle over Ni/CeO₂/hydrotalcite catalyst surface on biogas Bi-reforming for methanol friendly syngas. *Energy*, 2024, **313**: 133954.
- [32] LIU J, JIA Y Z, HAN C, *et al.* Effect of oxygen vacancy on the performance of Ce-promoted CuZn catalysts for ethanol synthesis from syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **92**: 1059.
- [33] ZHANG J R, YANG T L, RAO Q, *et al.* Enhancement of Fe/Ce oxygen carrier performance in chemical looping dry reforming of methane. *Fuel*, 2024, **366**: 131344.
- [34] XIAO J Y, ZHANG C, WANG Y L, *et al.* Homogeneously Co/Ce Co-doped amorphous MnO_x microspheres with abundant oxygen vacancy for catalytic combustion of propane. *Fuel*, 2025, **382**: 133631.

补充材料:

堇青石/硼酸铝晶须/ $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Ce}_{0.2-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 催化剂的制备及其碳烟过滤-催化燃烧性能

张梦婕¹, 李智博^{1,2}, 黄瑞楠¹, 吕向菲¹, 王伟¹

(1. 长安大学 地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 2. 中国汽车技术研究中心有限公司 移动源污染排放控制技术国家工程实验室, 天津 300300)

表 S1 硼酸铝晶须的各种参数

Table S1 Various parameters of aluminum borate whiskers

Sample	$L_{\text{mean}}/\mu\text{m}$	$D_{\text{mean}}/\mu\text{m}$	$L_{\text{mean}}/D_{\text{mean}}$
A900-3	8.69	0.66	13.17
A1000-3	37.86	1.93	19.62
A1050-3	48.42	0.71	68.20
A1100-3	42.79	1.64	26.09
A1050-1	15.70	0.62	25.32
A1050-2	36.33	1.36	26.71
A1050-4	53.49	2.07	25.84

表 S2 $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$ 的表面元素含量

Table S2 Surface element contents of $\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$

Element	O	Na	Mg	Al	Si	Co	Ce	Fe	Cr
Atomic/%	54.01	11.22	1.67	27.90	3.03	0.52	0.07	0.23	1.35

表 S3 催化剂的晶格参数

Table S3 Crystal parameters of catalysts

Sample	$2\theta/^\circ$	FWHM/ $^\circ$	D/nm	d/nm	a
P- $\text{CoCr}_2\text{O}_4\text{-CT}$	35.7881	0.8329	9.9079	0.2506	0.8312
P- $\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{C}_0\text{C}_2\text{-CT}$	35.7934	1.0052	8.2100	0.2506	0.8310
P- $\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$	35.8655	1.2531	6.5869	0.2500	0.8294
P- $\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.1}\text{C}_{0.1}\text{C}_2\text{-CT}$	35.8792	1.4346	5.7536	0.2500	0.8291
P- $\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.05}\text{C}_{0.15}\text{C}_2\text{-CT}$	35.8928	1.4480	5.7009	0.2499	0.8288
P- $\text{C}_{0.8}\text{F}_0\text{C}_{0.2}\text{C}_2\text{-CT}$	35.9450	1.2704	6.4985	0.2496	0.8277

FWHM: Full width at half maximum; D : Grain size; d : Lattice spacing; a : Lattice constant

表 S4 表面物种的相对原子比

Table S4 Relative atomic ratios of surface species

Sample	Relative atomic ratio				
	$\text{O}_{\text{sur}}/\text{O}$	Co^{3+}/Co	Fe^{3+}/Fe	Ce^{4+}/Ce	Cr^{6+}/Cr
$\text{Z}/\text{CoCr}_2\text{O}_4\text{-CT}$	0.78	0.53	/	/	0.41
$\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{C}_0\text{C}_2\text{-CT}$	0.81	0.55	0.36	0.75	0.50
$\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.15}\text{C}_{0.05}\text{C}_2\text{-CT}$	0.82	0.56	0.36	0.77	0.50
$\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.1}\text{C}_{0.1}\text{C}_2\text{-CT}$	0.80	0.54	0.33	0.73	0.49
$\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.05}\text{C}_{0.15}\text{C}_2\text{-CT}$	0.81	0.55	0.35	0.74	0.49
$\text{Z}/\text{C}_{0.8}\text{F}_0\text{C}_{0.2}\text{C}_2\text{-CT}$	0.79	0.53	0.34	0.72	0.44

表 S5 Soot-TPR 曲线的定量结果

Table S5 Quantitative results of Soot-TPR profiles

Sample	Amount of carbon dioxide formed/(a.u.)
Z/CoCr ₂ O ₄ -CT	85.312
Z/C _{0.8} F _{0.2} C ₀ C ₂ -CT	141.973
Z/C _{0.8} F _{0.15} C _{0.05} C ₂ -CT	145.109
Z/C _{0.8} F _{0.1} C _{0.1} C ₂ -CT	137.191
Z/C _{0.8} F _{0.05} C _{0.15} C ₂ -CT	138.278
Z/C _{0.8} F ₀ C _{0.2} C ₂ -CT	107.788

表 S6 在 79% N₂、21% O₂ 气氛下的碳烟燃烧性能Table S6 Soot combustion performance in 79% N₂ and 21% O₂ atmosphere

Sample	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C
Cordierite	505	567	605
Z/CoCr ₂ O ₄ -CT	426	462	506
Z/C _{0.8} F _{0.2} C ₀ C ₂ -CT	418	450	489
Z/C _{0.8} F _{0.15} C _{0.05} C ₂ -CT	418	446	478
Z/C _{0.8} F _{0.1} C _{0.1} C ₂ -CT	426	457	494
Z/C _{0.8} F _{0.05} C _{0.15} C ₂ -CT	426	456	491
Z/C _{0.8} F ₀ C _{0.2} C ₂ -CT	432	460	486

表 S7 整体式催化剂的 CO₂ 选择性Table S7 CO₂ selectivity of integral catalysts

Sample	$\int_{T_0}^T C_{CO_2} dT / \text{mL}$	$\int_{T_0}^T C_{CO} dT / \text{mL}$	S _{CO₂}
Z/CoCr ₂ O ₄ -CT	27.6	3.6	88.5%
Z/C _{0.8} F _{0.2} C ₀ C ₂ -CT	36.4	2.8	92.9%
Z/C _{0.8} F _{0.15} C _{0.05} C ₂ -CT	23.4	1.9	92.5%
Z/C _{0.8} F _{0.1} C _{0.1} C ₂ -CT	33.2	3.9	89.5%
Z/C _{0.8} F _{0.05} C _{0.15} C ₂ -CT	32.0	3.1	91.2%
Z/C _{0.8} F ₀ C _{0.2} C ₂ -CT	23.0	2.6	89.8%

表 S8 循环样品的 CO₂ 选择性Table S8 CO₂ selectivity of circulated samples

Cycle	$\int_{T_0}^T C_{CO_2} dT / \text{mL}$	$\int_{T_0}^T C_{CO} dT / \text{mL}$	S _{CO₂}
1st	23.4	1.9	92.5%
2nd	47.3	4.7	91.0%
3rd	31.9	2.2	93.5%
4th	32.0	5.0	86.5%
5th	29.4	4.3	87.2%

表 S9 整体式催化剂的过滤性能

Table S9 Filtration performance of monolithic catalysts

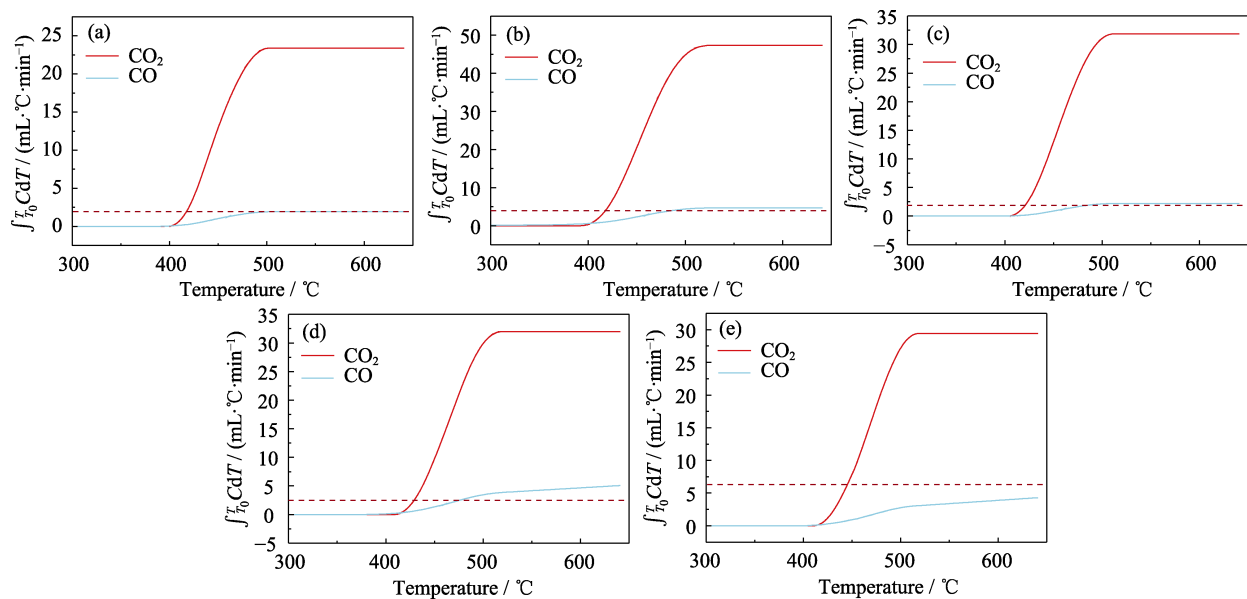
Sample	M ₀ /g	(M ₀ -ΔM)/g	η/%
Cordierite	0.0157	0.0079	50.32
Cordierite/aluminum borate		0.0139	88.54
Z/C _{0.8} F _{0.15} C _{0.05} C ₂ -CT		0.0141	89.81

M₀: Total mass of soot particles; ΔM: Mass of trapped soot particles;
η: Filtration efficiency

表 S10 过滤催化性能对比

Table S10 Comparison of filtration catalytic performance of different catalysts

Catalyzer	Maximum combustion rate temperature/°C	Ref.
Pt/Al ₂ O ₃	464	[S1]
Cu _x Zn _{1-x} Al ₂ O ₄	630	[S2]
CoAl ₂ O ₄	510	[S3]
CoCr ₂ O ₄	420	[S4]
CuCo ₂ O ₄	574	[S5]
Z/C _{0.8} F _{0.15} C _{0.05} C ₂ -CT	446	This work

图 S1 Z/C_{0.8}F_{0.15}C_{0.05}C₂-CT 循环催化碳烟燃烧生成的 CO 和 CO₂ 积分曲线Fig. S1 Integral curves of CO and CO₂ generated from cycle catalytic soot combustion by Z/C_{0.8}F_xC_{0.2-x}C₂-CT

(a) Cycle 1; (b) Cycle 2; (c) Cycle 3; (d) Cycle 4; (e) Cycle 5

参考文献:

- [S1] LIU S, WU X D, WENG D, *et al.* Sulfation of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for soot oxidation: high utilization of NO_2 and oxidation of surface oxygenated complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **138**: 199.
- [S2] ZAWADZKI M, STASZAK W, LÓPEZ-SUÁREZ F E, *et al.* Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing ZnAl_2O_4 spinels. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **371(1/2)**: 92.
- [S3] ZAWADZKI M, WALERCZYK W, LÓPEZ-SUÁREZ F E, *et al.* CoAl_2O_4 spinel catalyst for soot combustion with NO_x/O_2 . *Catalysis Communications*, 2011, **12(13)**: 1238.
- [S4] WANG J G, YANG G Y, CHENG L, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous spinel-type MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$) catalysts with highly enhanced catalytic performance for soot combustion. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5(9)**: 4594.
- [S5] ZHANG S, ZHU X B, ZHENG C H, *et al.* Study on catalytic soot oxidation over spinel type ACo_2O_4 ($\text{A} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) catalysts. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17(9)**: 2317.