

气氛对柴油机碳烟热老化及其理化特性的影响

崔鹏¹, 刘军恒¹, 谈秉乾², 孙平¹, 嵇乾¹, 王攀¹

(1. 江苏大学汽车与交通工程学院, 212013, 江苏镇江; 2. 无锡恒和环保科技有限公司, 214174, 江苏无锡)

摘要: 为深入探讨不同气氛下的热老化对碳烟表面各类官能团以及碳烟氧化特性的影响, 首先, 对柴油机碳烟进行热老化预处理; 其次, 通过热重试验和化学反应动力学计算分析不同热老化后碳烟的氧化特征; 最后, 通过傅里叶红外光谱分析和 X-射线光电子能谱研究不同热老化后碳烟表面官能团分布规律和元素组成。结果表明, 热老化后碳烟起燃温度和活化能明显增加, 其中 $O_2/NO_2/N_2$ 气氛中热老化的碳烟起燃温度和活化能最低, 分别为 842.15 K 和 165.29 kJ·mol⁻¹; 热老化后碳烟表面碳氢官能团的支链化程度和含量下降, NO_2 参与热老化的碳烟表面碳氢官能团相对含量最高; 热老化后的碳烟表面 O 元素含量下降, 在 $O_2/NO_2/N_2$ 气氛下热老化的碳烟 O/C 摩尔比值最高为 0.15; 热老化后碳烟碳原子杂化程度降低且表面—C—OH 和—C=O 官能团含量均有所降低, 热老化气氛中依次加入 O_2 和 NO_2 后的—C—OH 官能团含量分别下降到 0.21% 及 0.53%, 而—C=O 官能团含量分别增加至 4.98% 及 5.98%。

关键词: 柴油机; 碳烟; 热老化; 氧化特性; 官能团

中图分类号: TK421 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202204003 **文章编号:** 0253-987X(2022)04-0023-09



OSID 码

Effect of Different Atmospheres on the Thermal Aging and Physicochemical Characteristics of Diesel Carbon Black

CUI Peng¹, LIU Junheng¹, TAN Bingqian², SUN Ping¹, JI Qian¹, WANG Pan¹

(1. School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China;

2. Wuxi Henghe EP Co. Ltd., Wuxi, Jiangsu 214174, China)

Abstract: To explore the effect of thermal aging on various functional groups and oxidation characteristics of carbon black under different atmospheres. Firstly, we performed thermal aging pretreatment of diesel carbon black; Secondly, we calculated and analyzed the oxidation characteristics of carbon black after different thermal aging through thermogravimetric test and chemical reaction kinetics; Finally, with method of Fourier infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, we studied the functional group distribution and element composition of carbon black surface after different thermal aging. The results show that the ignition temperature and activation energy of carbon black after thermal aging increase significantly, and in $O_2/NO_2/N_2$ atmosphere, the ignition temperature and activation energy are lowest for 842.15 K and 165.29 kJ·mol⁻¹ respectively; after thermal aging, the branched degree and content of hydrocarbon functional groups on the carbon black surface lower, but the content in NO_2 atmosphere is retained better; after thermal aging, the content of O element on carbon black

surface also decreases, and the O/C molar ratio in $O_2/NO_2/N_2$ atmosphere is highest for 0.15; after thermal aging, the carbon atom hybridization degree of carbon black, the $-C-OH$ and $-C=O$ functional group content on surface have decreased as well. After the addition of O_2 and NO_2 during thermal aging, the $-C-OH$ functional group content decreases to 0.21% and 0.53% respectively, while the $-C=O$ functional group content increases to 4.98% and 5.98% respectively.

Keywords: diesel; carbon black; thermal aging; oxidation characteristics; functional group

柴油机颗粒物主要包含碳烟、可溶性有机物和硫酸盐三类物质^[1],碳烟是柴油机颗粒物的主要成分,占比达到60%~70%。碳烟颗粒通常在高负荷大量产生,生成条件是缸内存在局部高温缺氧。柴油机颗粒捕集器(diesel particulate filter,DPF)是减低颗粒物排放最有效的装置,经其处理后颗粒物排放可降低至10%^[2-3]。随着捕集碳烟量的增加,DPF前后压降会升高,导致发动机燃烧和功率输出恶化,因此需要周期性地对DPF中堆积的碳烟进行氧化再生处理^[4]。DPF主要有主动和被动两种再生方式:主动再生是提高DPF内的温度,使堆积在孔道的碳烟达到一定温度而氧化;被动再生是在载体上涂敷活性较好的催化剂,从而降低碳烟的氧化特征温度。除碳烟的氧化再生反应环境因素之外,碳烟自身的理化性质对DPF的再生有决定性的影响。因为DPF再生具有周期性的特点,碳烟再生之前会在DPF中沉积一段时间,柴油机排气温度和组分随发动机的工况实时变化,碳烟在复杂的高温排气作用下,自身物理化学特性会受到影响,导致氧化特性趋于复杂,这个过程称为碳质成分的“热失活”^[5],也称为碳烟的热老化过程^[6]。可见,探明碳烟在热老化过程中的理化及氧化特性变化对DPF再生过程的研究具有一定的现实意义。

柴油机碳烟的氧化活性与其物理化学特性紧密相关。柴油机碳烟内部由无序的碳粒子组成,而外部是清晰的石墨化结构,大量活性官能团存在于碳烟表面边缘位置或缺陷位置,官能团是碳烟表面附着的特定原子基团,是碳烟在氧化过程中产生的活性物质,包括含氧官能团、碳氢官能团等,这些基团在碳烟氧化过程中会起到某些特定的作用^[7-8]。国内外学者通过多种手段对碳烟的理化特性进行了分析,Ferrari等^[9]发现在碳烟的拉曼光谱图中, I_D 和 I_G 的比值可用来评价碳烟的石墨化结构, I_D/I_G 小则代表石墨化程度高,碳烟结构稳定同时不易氧化。Cain等^[10-11]通过研究预混火焰中碳烟的官能团分布特性,确定了碳烟中官能团种类,发现碳烟表面存

在脂肪族碳氢官能团、芳香族碳氢官能团、 $C=C$ 等不含氧官能团和 $-C=O$ 、 $-C-OH$ 等含氧官能团,且脂肪族碳氢含量相对较多。Muller等^[12]发现在较低的温度环境中碳烟表面的含氧官能团易与处于边缘位置的碳发生反应,有利于碳烟的氧化。李博等^[13]研究了碳烟在后处理装置前后的演化规律,结果表明,碳烟经过DOC和DPF处理后表面碳氢官能团含量显著降低。但目前国内外学者针对柴油机碳烟热老化过程对其表面官能团转化规律以及氧化反应影响开展的研究还相对较少。

为深入探讨不同气氛下的热老化对碳烟表面各类官能团以及碳烟氧化特性的影响。首先,基于烟度排放较高的低速高负载工况下进行柴油机碳烟颗粒的采集和热老化预处理;其次,通过热重(thermal gravimetric,TG)试验和化学反应动力学计算,分析不同碳烟样品的氧化特征;最后,针对碳烟样品进行傅里叶红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy,FT-IR)和X-射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)^[14],研究不同碳烟表面官能团分布规律和元素组成。

1 试验装置与研究方法

1.1 碳烟采集及热老化处理

在一台直列四缸、涡轮增压柴油机上进行试验,在低速高负载工况下运行2 h,以自制装置完成排气颗粒采样。然后选取有机溶剂乙醇对颗粒品进行稀释清洗,并置于超声波清洗器中振荡分散,去除含有SOF表层溶液后干燥获得试验用碳烟样品。

采用图1所示的热老化装置,在不同气氛下对柴油机碳烟进行热老化处理。碳烟热老化试验系统主要由进气系统和固定反应床两部分组成,模拟的柴油机排气由 O_2 、 NO_2 和 N_2 稀释混合而成,混合气流量由气体质量流量控制器控制输出,碳烟热老化反应器为石英玻璃管,热老化过程中反应器的温度由程序升温炉控制,精度为 ± 1 K,响应时间 ≤ 0.3 s,温度和流量传感器将信号传输至电脑对试验

过程中的反应条件实时监控。

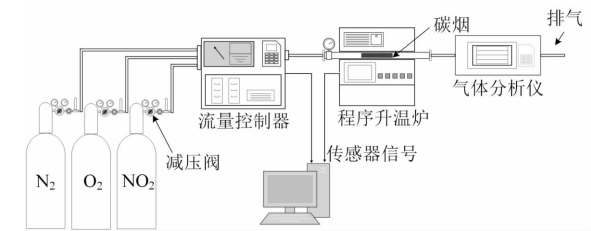


图 1 热老化试验系统

Fig. 1 Soot thermal aging experimental system

柴油机的大部分工况排温在 473~723 K 之间,柴油机尾气排放中 O₂ 体积分数在 10% 左右,而 DOC 后 NO₂ 体积分数在 0.01%~0.04%,因此设置热老化气氛中的 O₂ 和 NO₂ 体积分数分别为 10% 和 0.04%,将不同气氛下热老化处理后的碳烟样品分别记为 DS-1、DS-2、DS-3,未经处理的参考样品记为 DS-0,如表 1 所示。每次热老化的持续时间为 80 min,使用的石英管管径为 6 mm,气体流量为 200 mL/min。试验结束后,将样品置于干燥密封容器中以便保证下一步表征的准确性。

表 1 热老化试验参数表

Table 1 Experimental parameter table

样品	温度/ K	时长/ min	O ₂ 体 积分 数/%	NO ₂ 体 积分 数/%	N ₂ 体 积分 数/%
DS-1	573.15	80	0	0	100
DS-2	537.15	80	10	0	90
DS-3	537.15	80	10	0.04	89.996

1.2 分析方法

通过 TG 试验分析不同气氛下热老化后的柴油机碳烟氧化特性,TG 试验选用的热重分析仪型号为瑞士 METTLER 公司的 TGA/DSC1,其作用是测量物质蒸发、裂解和氧化等物理化学变化过程中质量随温度的变化情况。首先称取老化试验处理后的碳烟样品约 5 mg,置于热重分析仪内,工作气选择 10%O₂ 和 90%N₂ 混合通入反应炉内,保护气选择高纯 N₂,两种气体流量均设为 100 mL·min⁻¹,程控反应区间设为 353.15~1 073.15 K,升温速率控制 30 K·min⁻¹。

选取 3 个氧化特征温度^[15],碳烟起燃温度 T_i 是质量损失为 10% 所对应的温度值,燃烧峰值温度 T_m 是质量损失峰值对应的温度值,燃尽温度 T_f 是质量损失为 90% 时所对应的温度值。通过氧化动力学分析法研究碳烟氧化特性,对 TG 试验数据整

理分析,计算碳烟氧化反应的活化能^[16]。本文采用 Coats-Redfern 积分法计算碳烟的活化能 E 来分析碳烟的氧化动力学参数。将 Coats-Redfern 方程简化整理得到

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT}$$

(1)

对于碳烟氧化反应温度区间以及碳烟的活化能 E 来说,E/RT≫1,即(1-2RT/E)≈1,所以ln[AR/βE(1-2RT/E)]可以近似看作常数,因而式(1)可简化为

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT}$$

(2)

式中:α 为碳烟的转化率,%;T 为热力学温度,K;A 为指前因子;R 为气体常数,取 8.314 J·(K·mol)⁻¹;β 为升温速率,K·min⁻¹;E 为活化能,J·mol⁻¹。通过线性拟合,可计算碳烟活化能 E。

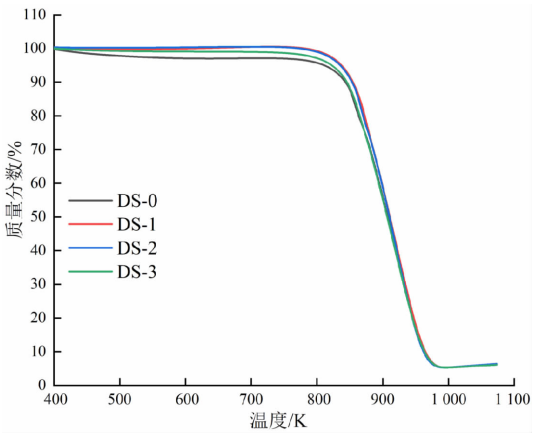
使用傅里叶红外光谱仪(thermo nicoleet is5)分析碳氢官能团的相对含量,扫描分辨率为 0.1 cm⁻¹,扫描范围是 0~4 000 cm⁻¹,背景标定使用高纯度的 KBr,柴油机碳烟的碳氢官能团一般在 2 700~2 975 cm⁻¹ 波数段,1 620 cm⁻¹ 位置的酚芳环或稠环伸缩振动峰为碳元素相互结合的特征位置峰^[17-18]。

使用 X-射线光电子能谱分析仪碳烟表面元素组成和含氧官能团,对碳烟样品进行全谱扫描可得到不同的全谱图。光源为 Alkα 射线,功率 0.3 kW,极限能量分辨率为 0.43 eV,能量范围是 0~5 000 eV,扫描步长为 1 eV,结合能为 283 eV、533 eV 处的峰值分别归属于 C1s 谱图和 O1s 谱图。

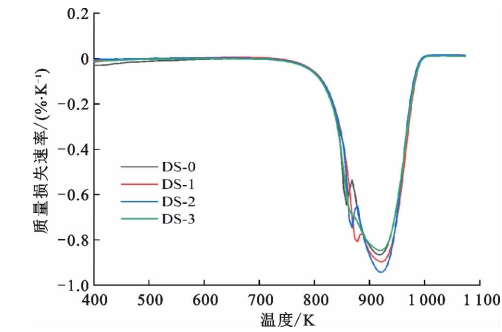
2 试验结果与讨论

2.1 热重分析碳烟氧化特性

图 2 所示为不同碳烟样品的 TG 和 DTG 曲线,由图 2 可知:热老化后的碳烟在 353.15~820.15 K 时,质量损失明显小于 DS-0,这主要是由于热老化使得碳烟中易于蒸发和氧化的物质含量明显减少;随着温度的逐渐提升,达到碳烟起燃温度,碳烟的失重速度显著提高;当温度提高到约 963.15 K 时,碳烟的剩余质量降到最低。相比于 DS-0,各种老化皆使得碳烟氧化阶段的失重曲线向高温区偏移,氧化过程的前段变化较明显。相比于 DS-1、DS-2、DS-3 的失重曲线向低温区域偏移,而 DS-3 的失重曲线更加接近 DS-0。



(a)热重曲线



(b)微商热重曲线

图 2 碳烟的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of soot

从图 2(b)中可以发现,不同热老化后的碳烟燃烧速率峰值出现的位置基本一致,这表明热老化产生的影响主要位于碳烟氧化燃烧的前段。从表 2 可看出,不同碳烟样品的氧化特征温度变化主要体现在氧化阶段的前期, T_i 变化较明显,不同样品最大差值为 13 K,而 T_m 和 T_f 变化相对较小,最大差值分别为 5 K 和 3 K。

表 2 碳烟的氧化特征温度

Table 2 Oxidation characteristic temperature of soot			
样品	T_i /K	T_m /K	T_f /K
DS-0	839.15	918.15	953.15
DS-1	852.15	922.15	954.15
DS-2	850.15	923.15	952.15
DS-3	842.15	919.15	953.15

对 TG 曲线进行分析拟合来计算碳烟的活化能,拟合曲线如图 3 所示。表 3 为计算出的碳烟氧化动力学参数,从表 3 可知,不同气氛热老化碳烟的活化能都有不同程度的上升,DS-1 的活化能最高,约为 $183.52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。相比于 DS-1, O_2 、 NO_2 的

加入都使得碳烟的活化能有所下降,其中 DS-3 最低,约为 $165.29\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

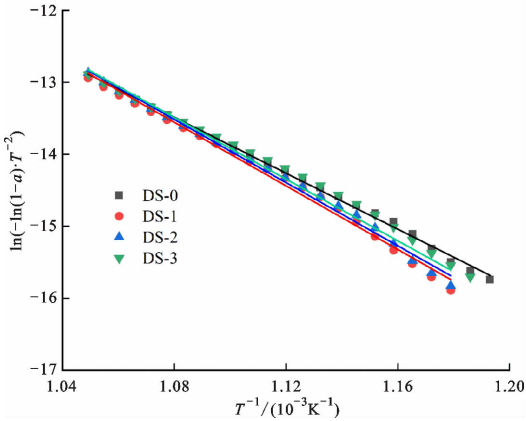


图 3 碳烟氧化活化能拟合关系曲线
Fig. 3 Fitting curve of soot oxidation activation energy

表 3 碳烟氧化动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of soot oxidation

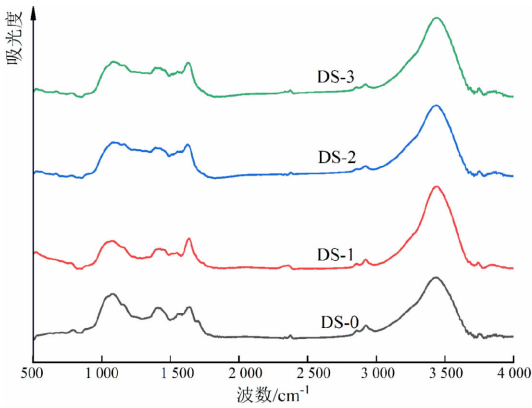
样品	拟合方程	活化能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DS-0	$Y = -19.425x + 7.494$	161.50
DS-1	$Y = -22.075x + 10.286$	183.52
DS-2	$Y = -21.935x + 10.175$	182.37
DS-3	$Y = -19.881x + 8.001$	165.29

综上所述,不同气氛下热老化的碳烟氧化活性有不同的变化,且碳烟热老化后其各项理化特性参数的变化导致其氧化特性更加复杂。因而有必要探究热老化过程对碳烟理化特性的影响规律,并对热老化后的碳烟进行进一步的表征分析。

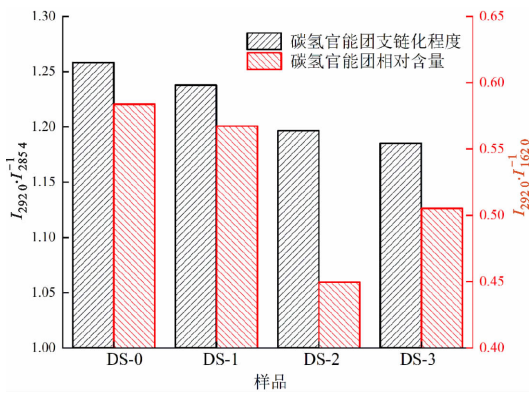
2.2 FT-IR 分析碳烟表面碳氢官能团

柴油机碳烟的表面主要有三类官能团:含氧官能团(甲氧基 $\text{C}-\text{O}$ 、羰基 $\text{C}=\text{O}$ 和羟基 $\text{C}-\text{OH}$)、碳氢官能团(甲基 $-\text{CH}_3$ 和亚甲基 $-\text{CH}_2$)和芳香环($\text{C}=\text{C}$)官能团^[19]。图 4(a)为 DS-0、DS-1、DS-2、DS-3 碳烟样品的红外光谱图及碳烟峰高比,从图 4 可以看出不同样品的图谱规律大致相同,主要差别在于各峰的峰高和峰宽,这说明热老化后的碳烟样品表面官能团种类没有明显差异,而差异主要体现在不同官能团的相对含量。碳氢官能团波数段有 2920 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处两个明显的特征峰,这两个特征峰分别对应脂肪族非对称伸缩振动和对称伸缩振动的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$,碳烟中的脂肪族碳氢官能团的非对称伸缩振动强度明显较高,这说明碳烟脂肪烃主要以短链的形式存在^[20]。

为了对柴油机表面官能团的含量进行评估,选



(a)碳烟红外吸光度光谱



(b)碳烟 I_{2920}/I_{2854} 和 I_{2920}/I_{1620} 比值

图 4 碳烟 FT-IR 谱图和峰高比值

Fig. 4 FT-IR spectrum and peak height ratios of soot

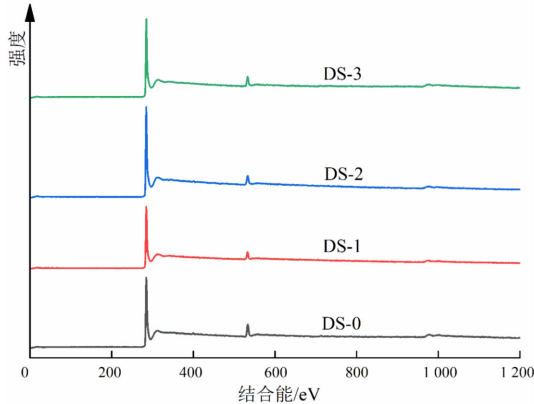
择 2920 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 两峰的峰高之比 I_{2920}/I_{2854} 来评价碳烟表面碳氢官能团支链化程度,选择 2920 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 两峰峰高之比 I_{2920}/I_{1620} 来评价柴油机碳烟脂肪族碳氢官能团的含量^[21]。

从图 4(b)中可以看出,DS-0 的 I_{2920}/I_{2854} 比值为 1.26,经热老化后 DS-1、DS-2 和 DS-3 的 I_{2920}/I_{2854} 比值约为 1.24、1.20 和 1.19,这说明热老化后碳氢官能团支链化程度皆有下降。这是因为对称伸缩振动的 $-\text{CH}_2-$ 相对不稳定^[22],在碳烟热老化过程中容易损失,从而使得碳烟的碳氢官能团支链化程度下降,活性也随之下降。相比于 DS-1,热老化气氛中 O_2 和 NO_2 的加入会使得碳烟表面碳氢官能团支链化程度进一步下降,但总体上不同的气氛热老化对于碳烟的碳氢官能团的支链化程度影响较小。热老化后碳烟表面碳氢官能团的相对含量也有不同程度下降,DS-1、DS-2 和 DS-3 的 I_{2920}/I_{1620} 比值分别为 0.57、0.45 和 0.51,DS-2 相比于 DS-1 由于 O_2 的加入降幅更加明显,但是随着 NO_2 的加入,碳烟

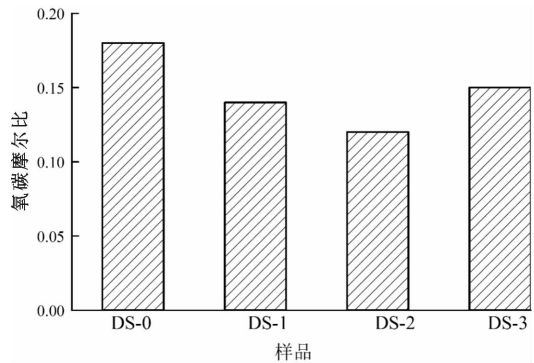
表面碳氢官能团的相对含量又会有所上升。这是因为在碳烟热老化过程中, $\text{C}=\text{C}$ 官能团的比碳氢官能团更加稳定^[17],碳烟表面脂肪族碳氢官能团会经过氢原子剥离和热分解过程,使得官能团结构逐渐被氧化而减少^[23-24]。一般碳氢官能团主要存在于碳粒子微晶层面的边沿位置,所以其相对活性高,易于氧化^[25],其含量变化也会影响碳烟的氧化活性。热老化过程中无法产生碳氢官能团,热老化气氛中进一步加入 NO_2 后,部分将会分解成 $\text{NO}+\text{O}_2$,使 O_2 浓度更高,同时 NO_2 具有更强的氧化性,这种气体组分对 $\text{C}=\text{C}$ 官能团的氧化作用要强于纯 O_2 ,促进更多 $\text{C}=\text{C}$ 官能团参与氧化反应,增加了 $\text{C}=\text{C}$ 的消耗速率,同时生成更多的含氧官能团,从而导致碳氢官能团的相对含量有所上升。

2.3 XPS 分析碳烟表面元素组成及含氧官能团

碳烟图谱和表面元素组成如图 5 所示,从不同样品的 XPS 全谱图可见 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 有明显的峰值出现,此外还有峰值不明显的 N 元素、 S 元素以及由润滑油燃烧产生的微量金属元素,这是因为柴油机碳烟表面主要元素是 C 和 O ,其他元素含量很低。



(a)碳烟 XPS 全谱图



(b)碳烟表面 O 与 C 摩尔比

图 5 碳烟 XPS 图谱和表面元素组成

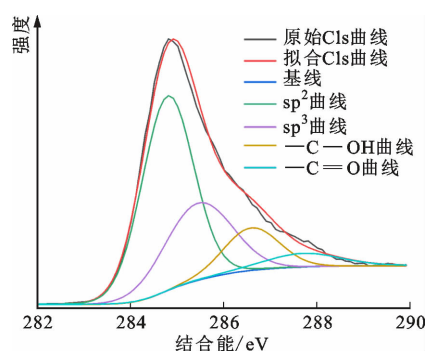
Fig. 5 XPS spectrum and surface element composition of soot

根据 XPS 全谱图中的 O1s 和 C1s 峰的峰面积,将全谱图中的基线扣除可以得到碳烟表面两种元素的相对摩尔含量,如图 5(b) 所示。DS-0 表面的 O 元素相对含量约为 15.1%,C 元素相对含量约为 83.8%,可由此计算 O、C 元素摩尔比。各样品的 O、C 摩尔比在 0.12~0.18 附近,热老化会使碳烟样品表面检测出更少的氧元素,但是热老化气氛中 NO_2 的加入会使得 DS-3 表面的氧元素高于 DS-1 和 DS-2。这是因为碳烟在低温中不会发生深度的氧化反应,在热老化过程中碳烟表面的 C 原子会与气体反应,其中部分会生成 C(O) 中间产物即含氧官能团,热老化气氛中加入 NO_2 后,部分会分解成 $\text{NO} + \text{O}_2$,使 O_2 浓度更高,同时 NO_2 的氧化性要强于 O_2 ,更易于与 C 原子发生反应,产生更多的含氧官能团,检测出较多的 O 元素的,同时也更有利于碳烟的氧化^[26]。

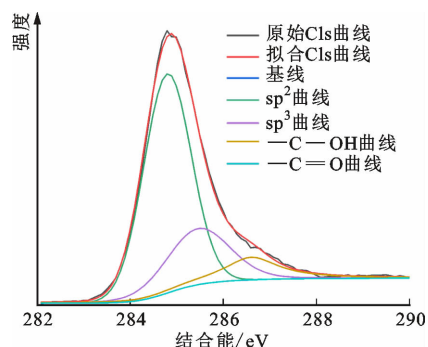
从 XPS 全谱图可以得到元素种类及其相对含量的信息,为研究 C 元素的化学结构和化学键,对碳烟的 C1s 峰进行分峰拟合,拟合采用 Gauss-Lorentz 方法^[27]。图 6 为不同碳烟样品表面的 C1s 拟合曲线图,由图 6 可知,C 原子在碳烟表面以多种的形态存在:284.3 eV 附近的 sp^2 杂化、285.4 eV 附近的 sp^3 杂化、286.6 eV 附近的羟基($-\text{C}-\text{OH}$)官能团和 288.0 eV 附近的羰基($-\text{C}=\text{O}$)官能团。通过 sp^2 杂化和 sp^3 杂化的峰面积比值来表征碳烟的无序化程度^[28], $-\text{C}-\text{OH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 峰面积与 C1s 峰整体面积的比值可表征这两种官能团的相对含量。

无序化程度大的碳烟微晶尺寸小且排列不规则,活性基团多,处于微晶边缘位置更易被破坏的 C 原子数量增多,碳烟的氧化活性更好^[29]。图 7(a) 给出不同碳烟样品的 sp^3 、 sp^2 比值,不同热老化都使得碳烟的无序化程度变低,DS-0 的 sp^3 与 sp^2 峰面积比为 0.51,DS-1、DS-2 和 DS-3 的 sp^3 、 sp^2 比值分别降低了 14.32%、17.31% 和 19.35%,这是因为 sp^3 杂化的活性更高,在热老化中将优先被消耗掉^[30],同时热老化导致碳烟微晶结构尺寸变化^[31],部分官能团消失,碳烟边缘位置的无序化结构减少。

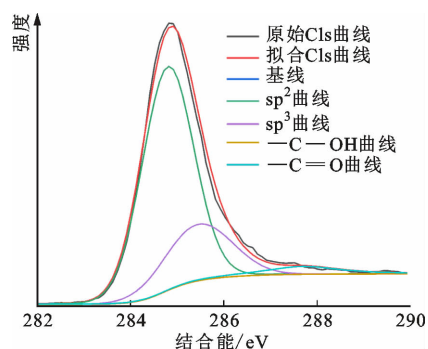
碳烟的氧化过程中表面含氧官能团也在剧烈氧化,表面含氧官能团氧化反应有利于碳烟的氧化发生,所以 $-\text{C}-\text{OH}$ 以及 $-\text{C}=\text{O}$ 官能团的相对含量高的碳烟氧化活性更好。图 7(b) 给出了热老化后的不同碳烟表面 $-\text{C}-\text{OH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 表面官能团的相对含量变化。相比于 DS-0,DS-1 表面 $-\text{C}-$



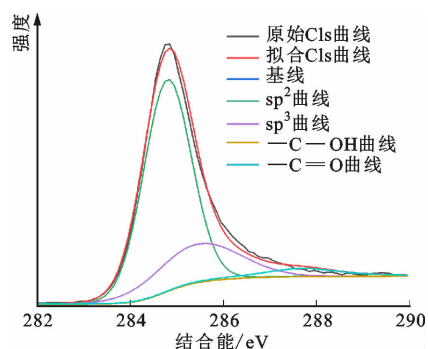
(a) DS-0



(b) DS-1



(c) DS-2



(d) DS-3

图 6 碳烟 C1s 拟合图

Fig. 6 Fitting curves of C1s spectra

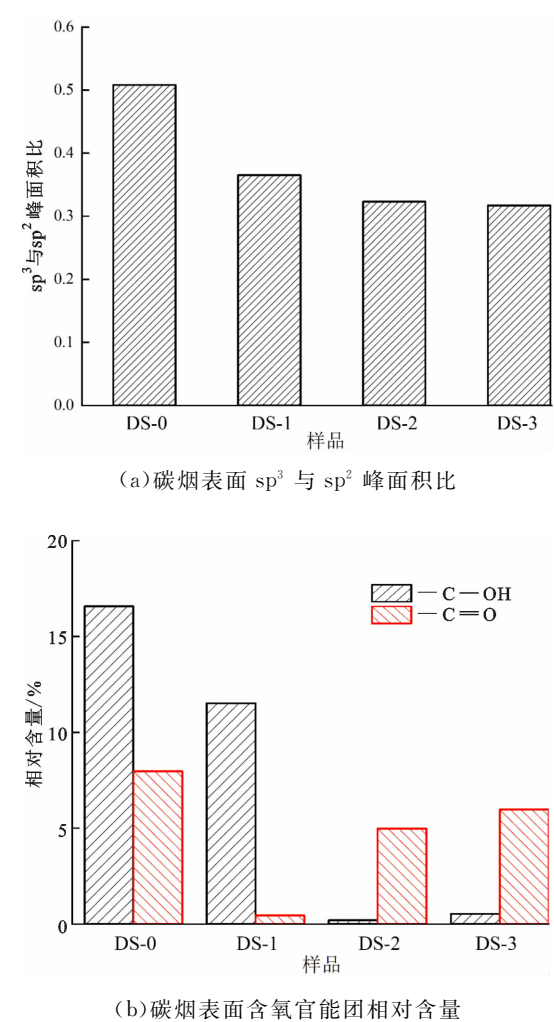


图 7 碳烟表面碳原子杂化和官能团相对含量

Fig. 7 Carbon atom hybridization and relative content of functional groups on the surface of soot

OH 官能团含量从 16.57% 下降到了 11.52%，随着热老化过程中 O_2 和 NO_2 的加入，DS-2 和 DS-3 的 $-C-OH$ 官能团含量明显下降至 0.21% 及 0.53%，这是由于 $-C-OH$ 官能团易与环境中的气体发生氧化反应，大部分 $-C-OH$ 官能团在热老化过程中发生反应消失，这也说明在热老化过程中碳烟表面 C 原子不会与氧化活性气体反应产生 $-C-OH$ 官能团。相比于 DS-0，热老化后的 DS-1 的 $-C=O$ 官能团含量明显下降到 0.46%，在说明 $-C=O$ 官能团易发生化学键的断裂且不需要氧化活性气体的参与；而随着 O_2 和 NO_2 加入，DS-2 和 DS-3 的 $-C=O$ 官能团的含量会上升至 4.98% 及 5.98%，这表明碳烟在热老化过程中，其表面 C 原子会与氧化活性气体发生反应，生成 $-C=O$ 官能团，这与图 5(b) 碳烟表面 O 元素相对含量上升的结果一致^[32]。

3 结 论

- (1) 热老化使碳烟的起燃温度和活化能均增加，而燃烧峰值温度以及燃尽温度变化不大，碳烟氧化前期受热老化的影响较明显；在热老化后的碳烟中， N_2 气氛下热老化的碳烟起燃温度和活化能相对最高，而 $O_2/NO_2/N_2$ 气氛中热老化的碳烟起燃温度和活化能最低，分别为 842.15 K 和 165.29 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。
- (2) 热老化后的碳烟表面官能团种类保持不变， I_{2920}/I_{2854} 值下降但总体影响较小，碳烟表面碳氢官能团含量均低于未老化的碳烟，热老化气氛中加入 O_2 后的 I_{2920}/I_{1620} 值达到最低值 0.45，而 NO_2 加入后会增加至 0.51。
- (3) 热老化后的碳烟表面 O 元素含量下降，在 $O_2/NO_2/N_2$ 气氛下热老化的碳烟 O、C 元素摩尔比最高为 0.15；热老化后碳烟碳原子杂化程度降低，其微观结构更加有序，气氛变化的影响差别很小。
- (4) 热老化后的碳烟表面 $-C-OH$ 和 $-C=O$ 官能团含量均低于未老化的碳烟，热老化气氛中依次加入 O_2 和 NO_2 后的 $-C-OH$ 官能团含量分别下降到 0.21% 及 0.53%，而 $-C=O$ 官能团含量却分别增加至 4.98% 及 5.98%。

参考文献：

[1] WU Shaohua, TAY K L, LI Jing, et al. Development of a compact and robust kinetic mechanism for furan group biofuels combustion in internal combustion engines [J]. Fuel, 2021, 298: 120824.

[2] MENG Zhongwei, CHEN Chao, LI Jiansong, et al. Particle emission characteristics of DPF regeneration from DPF regeneration bench and diesel engine bench measurements [J]. Fuel, 2020, 262: 116589.

[3] MENG Zhongwei, LI Jiansong, FANG Jia, et al. Experimental study on regeneration performance and particle emission characteristics of DPF with different inlet transition sections lengths [J]. Fuel, 2020, 262: 116487.

[4] 黄河, 孙平, 叶松, 等. 掺 Mn 的 CeO_2 储氧材料对柴油机颗粒氧化活性的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2017, 51(7): 30-36.

HUANG He, SUN Ping, YE Song, et al. Influence of Mn-doped ceria on oxidation activity of diesel engine particles [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2017, 51(7): 30-36.

[5] ERGUN S. Direct method for unfolding convolution products: its application to X-ray scattering intensities

- [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1968, 1(1): 19-23.
- [6] 毕元, 宋崇林, 刘野, 等. 热老化温度对碳烟氧化活性的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2020, 26(2): 155-162.
- BI Yuan, SONG Chonglin, LIU Ye, et al. Effect of thermal aging temperature on soot oxidation activity [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2020, 26(2): 155-162.
- [7] HAIR M L, TRIPP C P. Alkylchlorosilane reactions at the silica surface [J]. *Colloids and Surfaces; A Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 105(1): 95-103.
- [8] SMITH D M, AKHTER M S, JASSIM J A, et al. Studies of the structure and reactivity of soot [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1989, 10(2): 311-325.
- [9] FERRARI A C, RODIL S E, ROBERTSON J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides [J]. *Physical Review; B*, 2003, 67(15): 155306.
- [10] CAIN J P, GASSMAN P L, WANG Hai, et al. Micro-FTIR study of soot chemical composition: evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(20): 5206-5218.
- [11] WANG Hai. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(1): 41-67.
- [12] MÜLLER J O, SU D S, JENTOFT R E, et al. Morphology-controlled reactivity of carbonaceous materials towards oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2005, 102-103: 259-265.
- [13] 李博, 刘顺涛, 杨鹤, 等. DOC和金属基DPF对柴油机排气颗粒物表面官能团演化特性的影响 [J]. *小型内燃机与车辆技术*, 2019, 48(6): 52-59.
- LI Bo, LIU Shuntao, YANG He, et al. Effect of DOC and metal-based DPF on the evolution of surface functional groups on PM from diesel engine exhaust [J]. *Small Internal Combustion Engine and Vehicle Technique*, 2019, 48(6): 52-59.
- [14] 郭富男, 汪映, 王小琛, 等. 不同结构芳香烃对柴油燃烧颗粒物理化特性的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(11): 19-25, 90.
- GUO Funan, WANG Ying, WANG Xiaochen, et al. Effects of aromatics with different structures on the physicochemical properties of diesel burning particulate matter [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2020, 54(11): 19-25, 90.
- [15] 李艳, 谭厚章, 刘原一, 等. 热解温度与碱金属对生物质热解碳烟氧化活性的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(8): 20-26, 49.
- LI Yan, TAN Houzhang, LIU Yuanyi, et al. Influences of formation temperature and potassium salts on oxidation reactivity of soot from biomass pyrolysis [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2020, 54(8): 20-26, 49.
- [16] CHRISTENSEN J M, GRUNWALDT J D, JENSEN A D. Effect of NO₂ and water on the catalytic oxidation of soot [J]. *Applied Catalysis; B Environmental*, 2017, 205: 182-188.
- [17] SANTAMARÍA A, MONDRAGÓN F, MOLINA A, et al. FT-IR and ¹H NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame [J]. *Combustion and Flame*, 2006, 146(1/2): 52-62.
- [18] SANTAMARIA A, YANG N, EDDINGS E, et al. Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(1): 33-42.
- [19] ÖKTEM B, TOLOCKA M P, ZHAO Bin, et al. Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 142(4): 364-373.
- [20] 俞瑶, 吕刚, 宋崇林, 等. 氧化反应温度对柴油机颗粒物表面官能团演变的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2016, 22(1): 37-44.
- YU Yao, LV Gang, SONG Chonglin, et al. Impact of oxidation reaction temperature on surface functional groups transformation of diesel particles [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(1): 37-44.
- [21] IBARRA J, MUÑOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6): 725-735.
- [22] ZHENG Qiming, HUANG Bo, LIU Shuaixia, et al. Influence of aliphatic species on coal molecular structure during low-temperature oxidation of anthracite coal [J]. *Environmental Processes*, 2020, 7(1): 159-171.
- [23] 杜家益, 常真真, 张登攀, 等. EGR对生物柴油颗粒物微观结构及官能团的影响 [J]. *内燃机学报*, 2020, 38(2): 140-146.
- DU Jiayi, CHANG Zhenzhen, ZHANG Dengpan, et

- al. Influence of EGR on microcosmic structure and functional groups of particulate matters out of a diesel-biodiesel blend engines [J]. Transactions of CSICE, 2020, 38(2): 140-146.
- [24] WANG Lin, SONG Chonglin, SONG Jinou, et al. Aliphatic C—H and oxygenated surface functional groups of diesel in-cylinder soot: characterizations and impact on soot oxidation behavior [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 3099-3106.
- [25] 范义, 刘军恒, 孙平, 等. 铁基燃油添加剂对柴油机排气颗粒物理化特性的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(2): 384-392.
- FAN Yi, LIU Junheng, SUN Ping, et al. Effects of Fe-based fuel additives on physical and chemical properties of diesel engine emission particulates [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2019, 35(2): 384-392.
- [26] LEVI G, SENNECA O, CAUSÁ M, et al. Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS [J]. Carbon, 2015, 90: 181-196.
- [27] MUSTAFI N N, RAINE R R, JAMES B. Characterization of exhaust particulates from a dual fuel engine by TGA, XPS, and Raman techniques [J]. Aerosol Science and Technology, 2010, 44(11): 954-963.
- [28] VANDER WAL R L, BRYG V M, HAYS M D. Fingerprinting soot (towards source identification): physical structure and chemical composition [J]. Journal of Aerosol Science, 2010, 41(1): 108-117.
- [29] 刘军恒, 孙平, 刘源, 等. PODE 掺混比对高压共轨柴油机颗粒物物理特性的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2017, 51(12): 104-111.
- LIU Junheng, SUN Ping, LIU Yuan, et al. Effects of PODE blending ratio on the physical characteristics of particulate matters for high-pressure common-rail diesel engines [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2017, 51(12): 104-111.
- [30] GADDAM C K, VANDER WAL R L. Physical and chemical characterization of SIDI engine particulates [J]. Combustion and Flame, 2013, 160(11): 2517-2528.
- [31] 李娜, 宋崇林, 刘野, 等. 甲烷/氧气预混火焰中燃空当量比对碳烟微观结构和氧化活性的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2018, 24(3): 281-287.
- LI Na, SONG Chonglin, LIU Ye, et al. Effect of equivalence ratio on the microstructure and oxidation reactivity of soot from premixed methane/oxygen flame [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2018, 24(3): 281-287.
- [32] 王明珠, 宋崇林, 汪晓伟, 等. 甲烷/空气扩散火焰中碳烟表面官能团的演变及其对碳烟氧化活性的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(5): 458-463.
- WANG Mingzhu, SONG Chonglin, WANG Xiaowei, et al. Evolution of soot surface functional groups in CH₄/air diffusion flame and its impact on oxidation reactivity of soot [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2015, 21(5): 458-463.

(编辑 赵炜 杜秀杰)