

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 对低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂性能的影响

郭家秀 袁书华 龚茂初 张磊 吴冬冬 赵明 陈耀强*

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 采用共沉淀技术制备了 Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 固溶体, 其织构和结构性能以及氧化还原性能分别采用 BET、XRD 和程序升温(TP)技术进行了表征. 制备了低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂, 考察了 Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 对催化剂性能的影响. XRD 和 BET 的结果表明, 经 600 °C 焙烧 5 h 后, Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 具有与 Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ 相似的立方结构和高的比表面积; 经 1000 °C 焙烧 5 h 后, 仍能保持稳定的立方结构和 47.25 m²·g⁻¹ 的比表面积, 表现出优越的织构性能和高的热稳定性. H₂-TPR 和 O₂-TPO 的结果表明, Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 具有比 Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ 更好的氧化还原性能. 和含 Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ 的催化剂相比, 含 Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 的催化剂具有较宽的工作窗口, 优越的低温起燃性能, 较强的水气变换能力; 催化剂经 1000 °C 高温水热老化 5 h 后, 仍具有良好的催化活性, 表现出了优异的抗老化性能.

关键词: 低贵金属; 三效催化剂; 程序升温; 氧化还原

中图分类号: O643

Influence of Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} Solid Solution on the Performance of Pt-Rh Three-way CatalystsGUO Jia-Xiu YUAN Shu-Hua GONG Mao-Chu ZHANG Lei WU Dong-Dong
ZHAO Ming CHEN Yao-Qiang*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} solid solution was prepared by coprecipitation technique and characterized by specific surface area measurements (BET), X-ray diffraction (XRD), and temperature-programmed (TP) technique. Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} was used to prepare low Pt-Rh three-way catalyst (TWC) and its influence on the performance of TWC was investigated. The results showed that Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} had a cubic structure similar to Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ and high specific area after calcined at 600 °C for 5 h. Furthermore, after being aged at 1000 °C for 5 h, Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} still maintained a stable cubic structure and a specific surface area of 47.25 m²·g⁻¹. The results of H₂-TPR and O₂-TPO indicated that Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} had good redox properties. The catalyst containing Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} possessed fairly wide range of three-way working-windows, good low temperature light-off properties, and better ability of water-gas shift. Being hydrothermal aged at 1000 °C, the catalyst containing Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} still showed good catalytic activity in comparison with Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ TWC, which indicated that Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} improved the anti-aging properties of the catalyst.

Key Words: Low precious metal; Three-way catalyst; Temperature-programmed technique; Redoxidation

汽车尾气排放的 CO、HC、NO_x 等气体严重地污染大气, 恶化环境. 三效催化剂(TWC)是能将 CO、HC、NO_x 同时除去的汽车尾气净化用催化剂. 氧化铈由于存在 Ce³⁺和 Ce⁴⁺的氧化还原转换能力而在汽

车尾气净化催化剂中得到广泛的应用. 但是氧化铈在经历高温(>850 °C)后容易发生烧结^[1], 使其活性组分的结构、晶粒和热稳定性对水气的变换产生影响, 从而影响了催化剂对 NO_x 的还原^[2,3]. 大量的研究表

Received: July 18, 2006; Revised: September 5, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: yqchen@email.scu.edu.cn; Tel/Fax: +8628-85418451.

国家自然科学基金重点基金(20333030)、国家自然科学基金(20273043)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

明, 将 Zr^{4+} 掺杂到 CeO_2 中形成 CeO_2-ZrO_2 固溶体能够改善 CeO_2 的体相特性, 增强了热稳定性^[9], 提高了催化剂抗烧结的能力^[5], 并有利于体相氧的迁移和扩散^[6], 使体相反应过程变得活泼, 从而使CO、HC在还原条件下和 NO_x 在氧化条件下的转化率大为提高. 在 CeO_2-ZrO_2 固溶体中掺杂 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Pt^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 等离子构成三组分的储氧材料^[7-12], 具有高比表面积、较大孔径, 低温时具有优良储氧性能以及耐高温等特点, 引起了催化界的广泛关注. Koltzakis 等人^[13]的研究表明, La能使活性组分的分散度增加, 活性中心数增大, 并且可以降低催化剂的起燃温度和升高对 NO_x 的转化率. Zr、Si、La、Ba等助剂对三效催化剂抗老化性能也有显著的影响^[14], La、Ba、Sr还有助于催化剂的水气变换反应^[15]. 众所周知, 我国有丰富的稀土资源, 若用稀土部分取代贵金属的用量, 同时提高催化剂的活性和抗老化性能, 以符合更严格的尾气排放标准, 已成为汽车用催化剂研究的目标之一. 但要提高催化剂的抗老化性能, 关键是要提高载体材料的高温稳定性, 特别是TWC中的储氧材料的结构、结构性能以及氧化还原性能.

在 CeO_2-ZrO_2 固溶体中添加 La_2O_3 的储氧材料对低贵金属TWC性能的系统研究较少. 本文采用共沉淀方法制备了 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 固溶体, 并对其进行了比表面积的测定(BET)、XRD的表征和程序升温还原(TPR)、程序升温氧化(TPO)实验, 研究了其结构、结构性能及氧化还原性能, 并用于低贵金属Pt-Rh型三效催化剂的制备, 系统地考察了 La_2O_3 与 CeO_2-ZrO_2 形成的 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 固溶体对催化剂三效性能、水气变换和蒸汽重整的影响, 得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 的制备

按化学计量比称取 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 配成浓度约为 $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的盐溶液, 再用 $n(NH_3 \cdot H_2O):n((NH_4)_2CO_3)$ 为3:3的混合溶液作沉淀剂进行滴定, 沉淀完成后, 最终的pH值约为10, 然后沉淀物经过滤、洗涤、干燥, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧5 h后, 得到 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ (记为CZL). 用同样的方法制备 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (记为CZ)作比较.

1.2 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 的表征

样品的比表面积采用等温 N_2 吸附-脱附方法在ZXF-05自动吸附仪(西北化工研究院)上进行, 液氮

温度下测定. 测定前, 样品在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空预处理1 h. XRD分析在DX-1000型X射线衍射仪上测定, $Cu K_\alpha$ ($\lambda=0.154056 \text{ nm}$)作为衍射源, 管电压40 kV, 管电流100 mA, 扫描范围 $10^\circ-90^\circ$. TPR和TPO在自制的实验装置上进行, 样品用量为100 mg. 在进行TPR实验前, 样品在 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气流中加热到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 并保持40 min, 然后降到室温, 切换为 $\varphi(H_2)=5\%$ 的 H_2-N_2 混合气, 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 从室温升至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 进行TPR实验, TCD检测. TPR完成后, 切换成 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气流, 降至室温, 在 $\varphi(O_2)=10\%$ 的 O_2-N_2 ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)中, 从室温升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 进行TPO实验, TCD检测.

1.3 催化剂的制备和性能评价

拟薄水铝石(长炼催化剂厂提供)经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 得到 $\gamma-Al_2O_3$ 粉末, 再用一定浓度的 $La(NO_3)_3$ 浸渍, 经过干燥, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 得到含3%(w) La_2O_3 稳定的 $\gamma-Al_2O_3$, 记为La-A. 催化剂采用浸渍法制备, 用等体积浸渍法将 H_2PtCl_6 和 $RhCl_3$ 盐溶液浸渍于La-A和CZL或CZ上, 烘干、焙烧, 得到负载了贵金属的催化剂粉末(Pt、Rh的总负载量为0.44%(w)), 然后将催化剂粉末和适量的水混合, 球磨, 制成浆液, 涂覆堇青石蜂窝陶瓷基体(美国Coring公司)小样(2.5 cm^3), 经压缩空气吹扫后, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥4 h, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧4 h, 得到新鲜催化剂, 分别记为Pt-Rh/CZL和Pt-Rh/CZ. 将新鲜催化剂置于管式高温炉中进行水热老化, 通入10%(体积百分数)的 H_2O 和90%(体积百分数)的 $\varphi(H_2)=5\%$ 的 H_2-N_2 , 于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 老化5 h, 得到老化催化剂.

催化剂的性能评价在一套专用的多路固定床连续流动微型反应器中进行, 各路气体分别用质量流量计控制进入混和器, 气体的体积空速为 34000 h^{-1} , 用FGA-4100汽车排气分析仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司)检测不同温度下反应前后尾气中各组分的量, 由此得到各组分在不同温度下的转化率. 在化学计量模拟气下可以得到转化率与温度的关系以及转化率与空燃比的关系, 在水气变换模拟气和蒸汽重整模拟气中可得到CO和 C_3H_8 转化率与温度的关系. 化学计量模拟气的组成为, CO(0.86%)、 C_3H_8 (0.06%)、NO(0.12%)、 CO_2 (12%)和 H_2O 汽(10%)以及不同含量的 O_2 , N_2 为平衡气. 水气变换的模拟气的组成为CO(10%)、 H_2O (10%)和 N_2 平衡气. 蒸汽重整的模拟气的组成为 C_3H_8 (0.06%)、 H_2O

表 1 焙烧温度对 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 比表面积的影响

Table 1 Influence of calcination temperature on special surface area

Sample	Special surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a		
	600 °C	800 °C	1000 °C
$\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$	64.09	50.30	37.26
$\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	92.22	77.12	47.25

a) The calcination time of each sample was 5 h at different temperatures.

(10%)和 N_2 平衡气.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 比表面积

表 1 给出了不同焙烧温度下 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 的比表面积. 从表中可以看出, 在 600 °C 时 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 具有 $64.09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 而添加了 La_2O_3 的 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 比表面积达到了 $92.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 随着温度的升高, $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 仍保持着高的比表面积; 当 1000 °C 焙烧 5 h 后仍具有 $47.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 这说明 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 的结构性能和热稳定优于 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$; 同时发现 1000 °C 焙烧后, 两个样品的比表面积都变小, 说明它们都有不同程度的烧结. 从以上分析可知, La_2O_3 具有增加 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 结构性能和热稳定性以及抗烧结能力的效果. 这个结果与 Vidmar 等人^[6]在研究三价离子(La^{3+} 、 Y^{3+})掺杂 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.40}\text{O}_2$ 混合氧化物, 增加了样品的表面积结论相一致.

2.1.2 XRD 分析

图 1 为 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 分别在 600 °C 和 1000 °C 时的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 所形成的 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 无论在低温(600 °C)还是

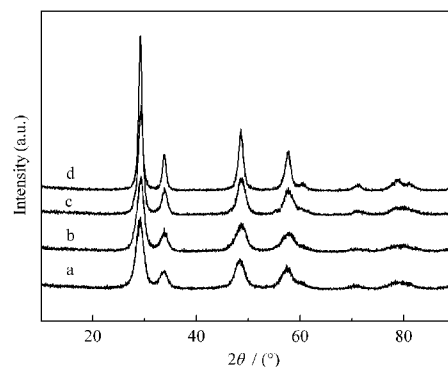


图 1 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$

a) $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ (600 °C); b) $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ (1000 °C);
c) $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ (600 °C); d) $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ (1000 °C)

经过高温(1000 °C)焙烧后, 都具有与 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 相似的立方结构; 在高温时, 两种样品的 XRD 峰都变窄, 说明两种样品均有不同程度的烧结现象; 从峰宽(101)分析发现, 经 1000 °C 焙烧后, $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 的颗粒从 5.5 nm 增加到 10.5 nm, $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 的颗粒从 5.3 nm 增加到 7.3 nm, 说明 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 抗烧结能力明显强于 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$, 表明 La_2O_3 添加到 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中有效地阻止了热烧结和晶粒长大, 从而增加了热稳定性. 从 XRD 的物相检测分析得知, 只检测到单一的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 相, 而无 La_2O_3 出现, 说明 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 没有发生相分离, 表明 La^{3+} 完全进入了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶格中, 形成稳定的 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 固溶体, 而且经高温焙烧后, 仍具有好的结构均一性和高的热稳定性, 这对催化剂的抗老化性能的提高非常重要.

图 2 是 600 °C 焙烧后的 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 和 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 的 TPR 和 TPO 图. 按照早期的报道^[17],

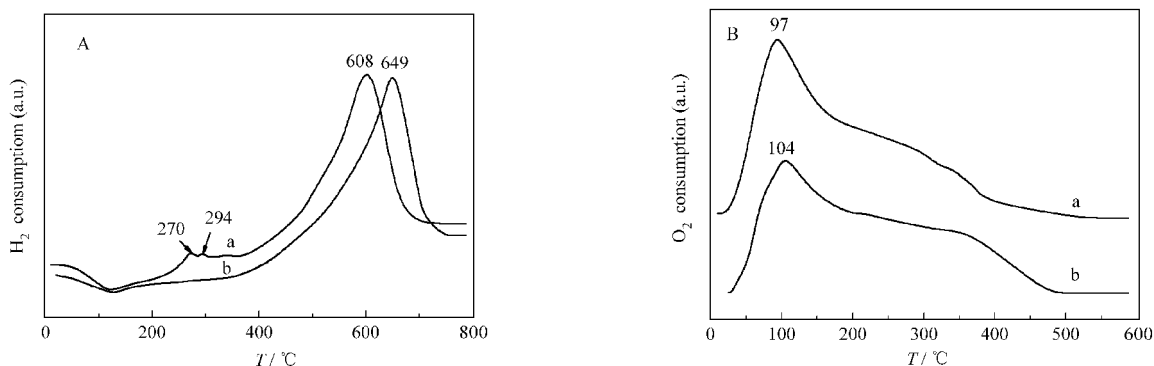


图 2 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 的 TPR(A)和 TPO(B)图
Fig.2 TPR (A) and TPO (B) profiles of $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$

a) $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$; b) $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$

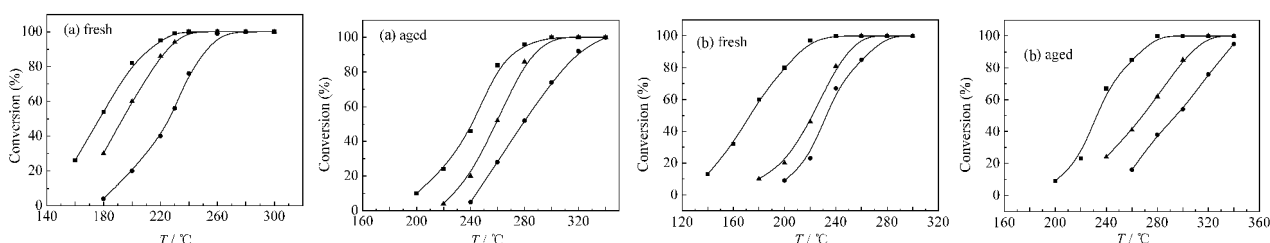
图3 催化剂对 C_3H_8 、CO、NO 的转化率与温度的关系曲线

Fig.3 Relation between conversion and reaction temperature for various catalysts

a) Pt-Rh/CZL, b) Pt-Rh/CZ; ■CO, ▲NO, ● C_3H_8

CeO_2 的 TPR 图中出现两个还原峰, 500 °C 附近的峰属于表面 Ce^{4+} 的还原, 800 °C 附近的峰属于体相 Ce^{4+} 的还原. 相似的还原行为还出现在 $Ce_{0.60}Zr_{0.40}O_2$ ^[18]、 $Ce_{0.60}Zr_{0.35}Y_{0.05}O_2$ ^[19] 和 $Ce_{0.10}Zr_{0.80}Y_{0.10}O_2$ ^[20] 中. 从图 2(A) 中可知, $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ 仅在 649 °C 时出现了一个尖锐的还原峰, 属于表面或次表面层中 Ce^{4+} 的还原; $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 同时出现了三个还原峰, 在 608 °C 时是一个尖锐的还原峰, 属于样品表层或次表面层中 Ce^{4+} 的还原, 在 270 °C 和 294 °C 出现了两个小的还原峰, 它们可能是样品表面吸附的氧物种的还原, 表明样品具有较强的吸附氧物种的能力. 由于体相中 Ce^{4+} 的还原一般都要高于 800 °C^[21], 是比较难于还原的. 而且, 在低温时氢气的活化过程中表面性质起着重要的作用. 因此, 还原温度较低时对应着较强的还原性能. 从以上分析可知, $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 还原性能较 $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ 优越, 表明 La_2O_3 引入到 CeO_2 - ZrO_2 的晶格中有利于还原性能的提高.

从图 2(B) 中可知, $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ 和 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 都出现了两个宽的氧化峰, 峰的最高温度分别出现在 104 °C 和 97 °C, 随着温度的升高, 氧化的程度逐渐降低, 500 °C 时氧化过程接近完成, 表明样品中没有需要被氧化的物种存在. 说明两个样品中都只存在一种氧化价态的物质, 即 Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} , 这是因为铈存在两种变价态, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , 使得 Ce^{3+}/Ce^{4+} 形成了氧化/还原对, 在有氧气存在时, Ce^{3+} 被氧化为

Ce^{4+} 而出现氧化峰. 表面 Ce^{3+} 首先被氧化为 Ce^{4+} , 随着氧化的进一步进行, 氧化峰向高温移动. 由于三价离子的引入, 增加了晶格氧的移动性^[22], 从而有利于 Ce^{3+} 的氧化. La_2O_3 掺杂到 CeO_2 - ZrO_2 形成单一的 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$, 增加了晶格缺陷, 利于晶格氧的迁移, 有助于 Ce^{3+} 的氧化, 因此使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 所需的温度较低. 因此 La_2O_3 引入到 CeO_2 - ZrO_2 固溶体中有利于 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} , 也有利于增加氧的移动性.

2.2 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 对催化剂性能的影响

2.2.1 催化剂的温度特性

由于汽车用催化剂常常处在高温和高速的条件下工作, 因此, 一个优良的三效催化剂必须有较强的耐高温老化性能和较低的起燃温度以及较好的三效活性. 图 3 是催化剂老化前后对 C_3H_8 、CO、NO 的转化率与温度的关系曲线图. 从图中可知, 随着温度的升高, 催化剂对 C_3H_8 、CO、NO 的转化率增大, 并能迅速达到完全转化, 而且加入 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ (图 3(a)) 的催化剂的三效活性明显优于加入 $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ (图 3(b)) 的催化剂. 这是因为 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 的氧化还原性能优于 $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$, 从而增强了催化剂的三效活性, 同时说明了储氧材料的氧化还原性能对催化剂的三效性能影响较大.

表 2 给出了催化剂老化前后对 CO、 C_3H_8 、NO 的起燃温度 T_{50} (转化率达到 50% 时的温度). 从表中

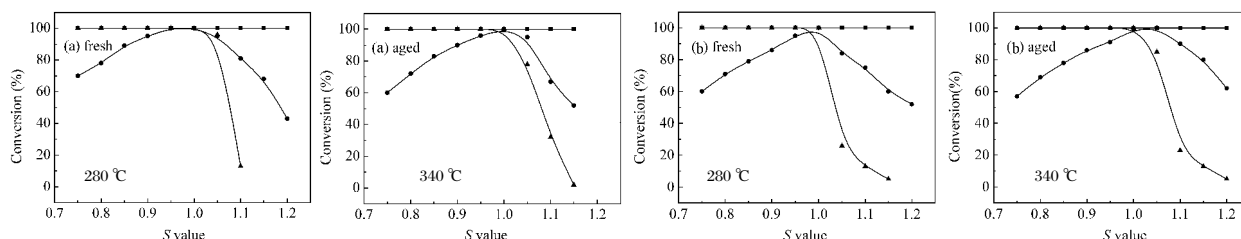
图4 催化剂对 C_3H_8 、CO、NO 的转化率与 S 的关系曲线

Fig.4 Curves of conversion vs S value for various catalysts

a) Pt-Rh/CZL, b) Pt-Rh/CZ; ■CO, ▲NO, ● C_3H_8 ; $S = (2[O_2] + [NO]) / (10[C_3H_8] + [CO])$

表 2 Pt-Rh/CZL 和 Pt-Rh/CZ 老化前后的起燃温度(T_{50})
Table 2 Light-off temperature (T_{50}) of Pt-Rh/CZL and Pt-Rh/CZ

Catalyst	$T_{50}/^{\circ}C$					
	fresh			aged		
	CO	C_3H_8	NO	CO	C_3H_8	NO
Pt-Rh/CZL	176	225	205	240	278	259
Pt-Rh/CZ	172	233	222	231	294	270

可以看出, Pt-Rh/CZL 在老化前后对 C_3H_8 和 NO 的起燃温度均比 Pt-Rh/CZ 低, 表现出优良的低温起燃性能和高温抗老化性, 表明 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 提高了催化剂的耐高温性能, 说明了催化剂中材料的热稳定性直接影响催化剂的抗老化性能, 这与 BET 和 XRD 测定的 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 的热稳定性强于 $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ 的结果相一致。

2.2.2 催化剂的空燃比特性

图 4 是新鲜催化剂在 280 $^{\circ}C$, 老化催化剂在 340 $^{\circ}C$ 对 C_3H_8 、CO、NO 的转化率与 $S(S=1$, 相当于理论空燃比 14.6; $S=(2[O_2]+[NO])/(10[C_3H_8]+[CO])$) 的关系曲线图。从图中可知, 催化剂在老化前后, CO 在贫氧区($S<1$)也能完全转化; 在富氧条件($S>1$)下, NO 随 S 增大到某值后迅速下降; C_3H_8 在 S 为 1 的附近达到完全转化, 而且加入了 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 的催化剂在贫氧区也有较高的转化率(图 4(a)), 从而增大了催化剂的三效窗口, 这说明 La_2O_3 被加入到 CeO_2-ZrO_2 中明显拓宽了催化剂的三效窗口。

选取 $S=0.80$, 1.00 和 1.15 时的转化率列于表 3, 并取 CO、 C_3H_8 、NO 的转化率均在 80% 时的 S 值宽度(W)作为样品活性优劣的另一量度。 W 值越大, 催化剂的三效工作窗口越宽。表中的数据表明, 贫氧区($S=0.80$)内 C_3H_8 转化率的提高与 La_2O_3 的加入有关; 在 $S=1.00$ 即等当点处, CO、 C_3H_8 、NO 的转化率均能达到完全转化, 活性与 La_2O_3 的加入无关; 在富氧区($S=1.15$), CO 可以完全转化, C_3H_8 的转化与 La_2O_3 的加入无关, 但均能达到 50% 以上, 而 NO 的转化率则明显降低。比较 W 值可知, $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 拓宽了

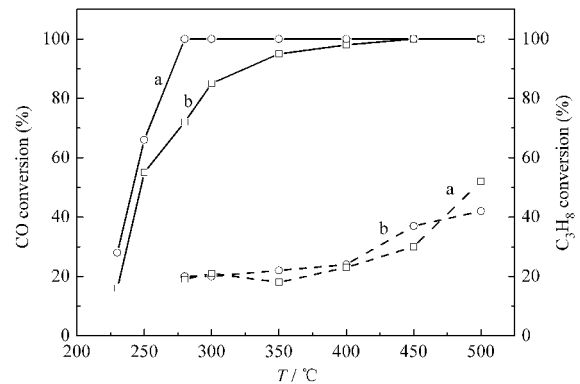


图 5 新鲜催化剂的水气变换和蒸汽重整
Fig.5 The patterns of water-gas shift (solid line) and steam-reforming (dash line) over fresh catalysts
a) Pt-Rh/CZL; b) Pt-Rh/CZ

催化剂的三效窗口, 特别是能提高 C_3H_8 在贫氧条件下的转化, 这与 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}$ 具有优越的氧化还原性能相一致。

2.2.3 催化剂的水气变换和蒸汽重整

图 5 是催化剂新鲜时水气变换和蒸汽重整的结果。从图中可知, 催化剂的水气变换和蒸汽重整均随着温度的升高而增强, 并且水气变换能力明显强于蒸汽重整, 表明对催化剂三效窗口的贡献主要来自水气变换反应; Pt-Rh/CZL 的水气变换又强于 Pt-Rh/CZ, 说明 La_2O_3 与 CeO_2-ZrO_2 形成固溶体仍能促进催化剂的水气变换但对蒸汽重整则没有较大的促进作用。Fornasiero 等人^[22]的研究表明 NO 被还原为 N_2 主要是通过与 H_2 的反应来实现的, 而在本测试系统的反应模拟气中, 由于没有 H_2 存在, 因此 H_2 主要来源于水气变换($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$)和蒸汽重整($C_3H_8+H_2O \rightarrow CO/CO_2+H_2$); 在氧气不足即贫氧区, CO 和 C_3H_8 要有较高的转化率, 只有利用 H_2O 中的氧来实现, 而铈的氧化物能够夺取 H_2O 中的氧生成 CeO_2 、 H_2 和 O_2 ^[23], 从而提供了反应所需的 H_2 和 O_2 , 在贫氧的状况下使 CO、NO、 C_3H_8 有高的转化率。Whittington 等人^[24]的研究也表明, CeO_2 存在时能够促进催化氧化、水气变换和蒸汽重整。Kobayashi 等

表 3 催化剂在不同 S 值时 CO、 C_3H_8 、NO 的转化率
Table 3 CO、 C_3H_8 、NO conversion(%) of catalysts at different S values

Catalyst	Conversion (%)									W
	S=0.80			S=1.00			S=1.15			
	CO	C_3H_8	NO	CO	C_3H_8	NO	CO	C_3H_8	NO	
Pt-Rh/CZ ^a	100	70	100	100	98	90	100	61	5	0.15
Pt-Rh/CZL ^a	100	78	100	100	100	100	100	68	-	0.24
Pt-Rh/CZ ^b	100	69	100	100	99	99	100	79	12	0.18
Pt-Rh/CZL ^b	100	72	100	100	100	100	100	52	2	0.20

a) fresh catalyst, b) aged catalyst; S: air-fuel ratios; W: width of S values

人^[15]的研究表明了 La、Ba、Sr 有助于催化剂的水气变换反应, 从而提高 NO_x 的还原. 因此催化剂的水气变换和蒸汽重整的能力越强, 越有利于 NO 的还原, 从而提高三种污染物的转化率, 拓宽催化剂的三效工作窗口. 从水汽变换和蒸汽重整的结果可知, Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 可促进水汽变换, 提高了 CO、NO、C₃H₈ 的转化率, 从而拓宽了催化剂三效窗口和催化剂的三效性能, 这与催化剂三效窗口的测试和三效性能的结果是一致的.

3 结 论

(1) La₂O₃ 添加到 CeO₂-ZrO₂ 中, 形成了稳定的立方结构的 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃, 经 600 °C 焙烧后, 比表面积为 92.22 m²·g⁻¹; 1000 °C 焙烧后, 仍能保持 47.25 m²·g⁻¹ 的比表面积和相的稳定性, 表明 La₂O₃ 进入到 CeO₂-ZrO₂ 晶格中, 增强了 CeO₂-ZrO₂ 的高温热稳定性.

(2) La₂O₃ 添加到 CeO₂-ZrO₂ 中形成的 Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}, 具有优越的氧化还原性能.

(3) 含 Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} 的催化剂, 新鲜时, C₃H₈、CO、NO 的起燃温度分别为 225、176、205 °C, 表现出优越的低温起燃性能; 经 1000 °C 高温水热老化 5 h 后, C₃H₈、CO、NO 的起燃温度分别为 278、240、259 °C, 仍是较低的, 表现出了优异的抗老化性能.

References

- Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. *Catal. Today*, **1999**, **50**: 285
- Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. *Appl. Catal. B*, **1998**, **15**: 107
- Luengnaruemitchai, A.; Osuwan, S.; Gulari, E. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**: 215
- Hori, C. E.; Permana, H.; Simon, Ng, K. Y. *Appl. Catal. B*, **1998**, **16**: 105
- Kenevey, K.; Valdivieso, F.; Soustelle, M.; Pijolat, M. *Appl. Catal. B*, **2001**, **29**: 93
- Chen, L. F.; González, G.; Wang, J. A.; Noreña, L. E.; Toledo, A.; Castillo, S.; Morán-Pineda, M. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **243**: 321
- Zhong, Y. J.; Lin, R.; Luo, M. F. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **2003**, **21**(2): 226 [钟依均, 林 瑞, 罗孟飞. 中国稀土学报, **2003**, **21**(2): 226]
- Wang, M.; Zhang, X. Y.; Gong, M. C.; Chen, Q. Q.; Chen, Y. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2006**, **27**: 944 [王 敏, 张晓玉, 龚茂初, 陈清泉, 陈耀强. 高等学校化学学报, **2006**, **27**: 944]
- Chen, M.; Zhang, P. Z.; Huang, Z. B.; Zheng, X. M. *J. Inorg. Mater.*, **2004**, **19**(3): 661 [陈 敏, 张培壮, 黄志彬, 郑小明. 无机材料学报, **2004**, **19**(3): 661]
- Wang, W. D.; Lin, P. Y. *Rare Earths*, **2000**, **21**(4): 34 [汪文栋, 林培琰. 稀土, **2000**, **21**(4): 34]
- Wang, W. D.; Lin, P. Y.; Meng, M.; Hu, T. D.; Xie, Y. N.; Liu, T. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **2002**, **20**(3): 265 [汪文栋, 林培琰, 孟明, 胡天斗, 谢亚宁, 刘 涛. 中国稀土学报, **2002**, **20**(3): 265]
- Yang, Z. B.; Lin, P. Y.; Wang, W. D.; Yu, S. M. *Chin. J. Catal.*, **2001**, **22**(4): 365 [杨志柏, 林培琰, 汪文栋, 俞寿明. 催化学报, **2001**, **22**(4): 365]
- Koltsakis, G. C.; Stamatelos, A. M. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1997**, **23**: 1
- Lahtinen, J.; Talo, A.; Hautajarvi, P. *Appl. Catal. B*, **1995**, **5**: 221
- Kobayashi, T.; Yamada, T.; Kayano, K. *Appl. Catal. B*, **2001**, **30**: 287
- Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Gubitosa, G.; Graziani, M. *J. Catal.*, **1997**, **171**: 160
- Jen, H. W.; Graham, G. W.; Chun, W.; Cuif, J. P.; Deutsch, S. E.; Touret, O. *Catal. Today*, **1999**, **50**: 309
- Liotta, L. F.; Macaluso, A.; Longo, A.; Pantaleo, G.; Martorana, A.; Deganello, G. *Appl. Catal. A*, **2003**, **240**: 295
- He, H.; Dai, H. X.; Wong, K. W.; Au, C. T. *Appl. Catal. A*, **2003**, **251**: 61
- Fornasiero, P.; Dimonte, R.; Rao, G. R.; Kaspar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. *J. Catal.*, **1995**, **151**: 168
- He, H.; Dai, H. X.; Au, C. T. *Catal. Today*, **2004**, **90**: 245
- Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Montini, T.; Graziani, M.; Dal Santo, V.; Psaro, R.; Recchia, S. *J. Mol. Catal. A*, **2003**, **204-205**: 683
- Farida, S.; Daniel, D.; Francois, G.; Abdelhalim, M. *J. Catal.*, **2003**, **213**: 226
- Whittington, B. I.; Jiang, C. J.; Trimm, D. L. *Catal. Today*, **1995**, **26**: 41