

Pd/Ce/Al/蜂窝陶瓷催化剂制备方法的研究

田东旭* 王浩静 王心葵

(中科院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

本文应用溶胶-凝胶技术对蜂窝陶瓷表面进行涂层, 然后负载活性组分, 以CO氧化作模型反应, 考察了催化剂干燥方法、浸涂原液类型以及助剂CeO₂对汽车尾气净化催化剂活性的影响, 并应用TPR、XPS等手段对其进行表征。由催化剂活性测试结果表明: 干燥方法对催化剂活性影响不大, 加入分散剂的氧化铝溶胶作浸涂原液的催化剂活性最高, 同时活性评价实验结果还表明, 加入CeO₂作助剂的催化剂的活性明显提高, 这可能是由于PdO与CeO₂之间发生的协同效应所致, XPS谱图结果显示: CeO₂与PdO之间存在协同作用, 且Pd处于较高的氧化状态, 这可能起因于从Pd到Ce的电子转移作用, Ce处于较低的还原状态, 导致Ce-O键结合强度的降低。H₂-TPR表征结果同样证实了PdO与CeO₂之间存在协同效应, CeO₂的引入, 促进了PdO的还原, 而PdO的存在降低了CeO₂表面氧的还原温度, 同时此现象也支持了XPS结论。

关键词: 溶胶-凝胶技术 CeO₂ H₂-TPR XPS
分类号: O643.32 O614.83*3 O614.33*2

0 引言

在汽车尾气净化和燃烧催化剂中, 涂层蜂窝陶瓷起到重要的载体作用, 其涂层方法有采用拟薄水铝石溶胶和 γ -Al₂O₃粉末混合浆料作浸涂原液的方法^[1], 氧化铝悬浮浆液作浸涂原液的方法等^[2]。在催化剂助剂中, CeO₂由于具有独特的4f电子层结构及元素可变价性, 作为催化剂助剂日益受到人们的关注。一般认为, CeO₂在三效催化剂中有以下作用:(1)提高了Al₂O₃载体的热稳定性, 并促进了贵金属的分散,(2)由于Ce⁴⁺具有可变价性, CeO₂具有一定的贮氧能力, 不仅扩大了理论空燃比操作窗口, 而且提高了催化剂的活性。(3)促进了水气转移反应(CO + H₂O → CO₂ + H₂)的进行。对于CeO₂助剂在催化剂中的作用机理, 可谓众说纷纭, 莫衷一是。本文以CO催化氧化作探针反应, 考察了催化剂干燥方法、浸涂原液类型以及助剂CeO₂的加入对催化剂活性的影响, 并应用TPR、XPS等表征手段, 对CeO₂在该反应中的作用机制作理论上的探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以堇青石Mg₂Al₄Si₅O₁₈为主要组分的蜂窝陶瓷为第一载体, 其部分物性参数详见表1。

1.1.1 氧化铝溶胶的制备

将铝片、氯化铝和蒸馏水按一定的比例混合, 在90℃加热回流24小时, 制得稳定、透明的

收稿日期 2001-02-03。收修改稿日期: 2001-04-10。

山西省科技攻关项目(No. 982117)。

*通讯联系人。

第一作者: 田东旭, 男, 26岁, 研究生, 研究方向: 汽车尾气催化净化研究。

表 1 蜂窝陶瓷的部分物性参数

Table 1 Physical Characteristics of Carrier

physical characteristic	main crystalline phase composition $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
longitudinal strength/($\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$)	90 ~ 130
lateral strength/($\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$)	10 ~ 15
pore density/(num. $\cdot \text{cm}^{-2}$)	25
wall thickness/mm	0.5
special surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	< 1

氧化铝溶胶。其中 Al_2O_3 的质量百分含量为 21.7%。

1.1.2 浸渍涂层的制备

将氧化铝溶胶与分散剂按一定比例混合, 制得浸渍原液。将蜂窝陶瓷浸入其中约 2 个小时后取出, 在 120°C 干燥 2 个小时, 并在 550°C 焙烧 5 小时, 重复上述操作。将浸涂后的蜂窝陶瓷载体置于一定浓度 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中浸渍 2 个小时, 尔后在 120°C 干燥 2 个小时, 再在适当温度焙烧分解 5 个小时, 然后浸入一定 pH 值的 PdCl_2 溶液中, 经过干燥、焙烧制成最终催化剂。

1.2 催化剂的活性评价

催化反应在固定床流动反应器中进行, 反应气体中 CO 的含量是 1.35% (V%), N_2 为稀释气。空速为 $15000/\text{h}$ 。尾气用 102 型气相色谱仪进行(上海分析仪器厂)分析, 尾气先经碳分子筛柱子分离, 然后进入甲烷化炉, 最后接 FID 检测器, 进行定量分析。

1.3 催化剂的 H_2 -TPR 表征

催化剂用量 0.2g, 还原气为含 H_2 4.9vol% 的 H_2 -Ar 混合气, 流量为 $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 从室温升至 650°C 。

1.4 催化剂的 XPS 表征

XPS 测试是在美国 Perkin-Elmer Physics Electronics 公司 PHI-5300 X 射线光电子能谱仪上进行。Mg $K\alpha$ (1235.6eV) 作激发光源, 以污染峰 C_{1s} (284.6eV) 作电荷校正。结合能数据的误差为 $\pm 0.2\text{eV}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂干燥方法对催化剂活性的影响

由表 2 可以看出, 在活性组分 Pd 的负载过程中, 采用真空干燥方法与普通干燥方法的催化剂相比, 其活性变化不明显, 可见干燥方法对催化剂活性影响不大。这可能是因为, 在催化剂活性组分的干燥过程中, 干燥方法对干燥过程中活性组分物理化学状态的影响很小, 并且活性组分 0.3% (Wt.) 含量太低, 故二者活性差别不明显。

表 2 干燥方法对催化剂活性的影响

Table 2 Influence of Drying Method on Catalytic Activity

sample	drying condition	$T_{50\%}/^\circ\text{C}^a$	$T_{100\%}/^\circ\text{C}^b$
1#	at atmosphere at 120°C	120	130
2#	at vacuumed condition at 80°C	118	127

a: light-off temperature

b: the lowest complete conversion temperature

2.2 浸涂原液类型对催化剂活性的影响

为了改善蜂窝陶瓷载体的表面性能, 易于固定活性组分, 并充分提高催化剂的活性, 本文

使用不同浸涂原液涂层的载体, 负载相同含量的活性组分 PdO, 其活性评价结果如表 3 所示: 在四种浸涂原液中, 以加入分散剂的氧化铝溶胶作浸涂原液的催化剂活性最高, 氧化铝溶胶作浸涂原液的催化剂次之, 而使用氧化铝悬浮液、拟薄水铝石溶胶和 γ -Al₂O₃ 粉末混合浆料作浸涂原液的催化剂活性则最差。这可能是因为: 加入分散剂的氧化铝溶胶作浸涂原液时, 所制载体表面比较均匀, 活性组分 PdO 在其上面的分散度较高; 而使用其它三种浸涂原液时, γ -Al₂O₃ 涂层厚度不均匀, 导致活性组分 PdO 在载体表面局部发生富集, 降低了活性组分的分散度, 因此催化剂活性较低。

表 3 浸涂原液类型对催化剂活性的影响

Table 3 Influence of Different Kinds of Dipping Solutions on Catalytic Activity

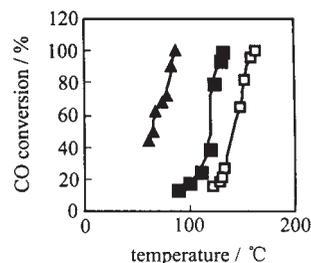
sample	dipping solution	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{100\%}/^{\circ}\text{C}$
3#	alumina slurry prepared by mixing alumina powder of boehmite and boehmite sol	177	226
4#	alumina suspension	143	165
5#	alumina sol	125	143
6#	doping solution prepared by mixing alumina sol and dispersant	117	130

2.3 CeO₂ 助剂对催化剂氧化活性的影响

由图 1 可以看出: 与催化剂 PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷和 CeO₂/Al₂O₃/蜂窝陶瓷相比, PdO/CeO₂/Al₂O₃/蜂窝陶瓷的活性最高, 其最低完全转化温度 ($T_{100\%}/^{\circ}\text{C}$) 分别降低了 42 $^{\circ}\text{C}$ 和 75 $^{\circ}\text{C}$, 而催化剂 PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷与 CeO₂/Al₂O₃/蜂窝陶瓷相比, 催化剂最低完全转化温度 ($T_{100\%}/^{\circ}\text{C}$) 降低了 33 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可见, CeO₂ 的加入提高了催化剂 PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷的活性, 单独 CeO₂ 或 PdO 负载在 Al₂O₃/蜂窝陶瓷上的催化剂活性都不理想, 但 PdO 和 CeO₂ 同时引入则显著提高了催化剂的活性。由此可以推测, 催化剂活性的提高可能是 PdO 与 CeO₂ 协同作用的结果。Oh et al 报道^[3]: CeO₂ 的引入显著提高了 Rh 催化剂的活性, 是由于吸附在 Rh 上的 CO 与 CeO₂ 提供的晶格氧发生反应的结果。Lin et al 报道了 Au-Ce-O 和 Cu-Ce-O 之间的协同作用^[4, 5], 并认为催化剂活性的提高是吸附在 Au 和 Cu 上的活性 CO 和由 CeO₂ 提供的活性氧共同反应的结果。

笔者认为 PdO 与 CeO₂ 之间的协同作用表现在两方面, 一方面, CeO₂ 的引入提高了 PdO 的分散度, 根据 Sanchez M. G. et al 的研究^[6]: CeO₂ 具有面心立方结构, 其表面和体相存在大量的氧空穴, 当贵金属与其发生相互作用时, 贵金属粒子占据其表面氧空穴, 这样导致了贵金属的高度分散, 提高了催化剂的活性。

另一方面, 是由于吸附在贵金属上的 CO 与 CeO₂ 提供的活性氧反应的结果。许多报道表明^[7-9]: 在负载型贵金属上的 CO 氧化一般遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理, 在反应过程中, 气相氧不够活泼不能直接参与反应, 只有吸附活化变为活性氧后才能参与反应。而由活性实验结果 (CeO₂ 的加入显著提高了催化剂的活性) 推测: CeO₂ 的加入可能促进了氧的活化或提供了参

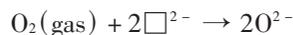
图 1 助剂 CeO₂ 对催化剂 PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷活性的影响Fig. 1 Effects of addition of CeO₂ to Al₂O₃ washcoat of PdO/Al₂O₃/monolith honeycomb on CO oxidation activity

- ▲: PdO/CeO₂/Al₂O₃/monolith honeycomb;
- : PdO/Al₂O₃/monolith honeycomb;
- : CeO₂/Al₂O₃/monolith honeycomb

与反应的活性氧。据 Jin T. et al 通过 CO-TPD 实验证实^[10]: CeO₂ 的晶格氧与吸附在贵金属上的 CO 之间发生反应,并在 CO 的催化氧化过程中起到重要的作用。另据 SeH. Oh 通过动力学实验表明^[11]:与未引入 CeO₂ 助剂的催化剂相比, CeO₂ 提供了更高的表面氧浓度。同时由文献可知,在氧化气氛下,催化剂表面可生成多种氧物种,而且氧物种之间可以相互转化^[12,13],如下所示:



Cleudel 对 CO 在 CeO₂ 催化氧化的研究^[14],根据电导率的理论的测定肯定了氧化物中晶格氧离子参与反应,其反应机理如下:



其中 O²⁻ 和 □²⁻ 分别表示晶格氧离子和表面阴离子空穴;(*)表示催化剂活性中心。由上述可见:CeO₂ 的加入促进了氧的活化并为反应提供了可参与反应的晶格氧,这可能是催化剂活性提高的另一重要原因。

2.4 催化剂的 XPS 表征

表 4 是 CeO₂ 的引入对催化剂中 Pd3d_{5/2} 化学位移的影响情况。由于 XPS 能谱中的化学位移反映了原子价壳层电子密度的变化。Shalvoy et al 提出^[15]:可根据 Eb 值的变化来考察载体与活性组分之间相互作用的理论。由表 3 可以看出 PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷催化剂中 Pd3d_{5/2} 的 Eb 值是 337.4eV,与文献值相差 0.6eV,这可能是因为,用以进行蜂窝陶瓷表面涂层的 Al₂O₃ 溶胶是强酸性的缘故,对此 Jermim Noh et al 也有过类似的报道^[16]。PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷催化剂中 Pd3d_{5/2} 的 Eb 值表明贵金属粒子以 PdO 的形式存在。加入 CeO₂ 的催化剂 PdO/CeO₂/Al₂O₃/蜂窝陶瓷, Pd3d_{5/2} 的 Eb 值向电子结合能高的方向移动,证实了 CeO₂ 与 PdO 之间存在相互作用,并且由于这种相互作用 Pd 处于较高的氧化状态。Serre^[17,18]认为 Pd 的氧化态的升高可能反映了从 Pd 到 Ce 的电子转移,与此同时, Ce 则处于稍低的还原状态,从而减弱了 Ce-O 键的结合强度。此结论可由 Pd 的引入促进了 CeO₂ 表面氧的还原这一事实得到证明。Ce-O 键的结合强度的减弱,有利于 CeO₂ 表面氧的还原,这与下述催化剂的 H₂-TPR 信息是相一致的。

表 4 催化剂 XPS 测试结果

Table 4 XPS Results of Different Catalysts

sample	CeO ₂ loading / Wt%	Pd3d _{5/2} / eV	
		ref.	measured ^c
PdO/Al ₂ O ₃ /monolith honeycomb	0	336.8	337.4
PdO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ /monolith honeycomb	18	336.8	337.8

$$\text{CeO}_2(\text{Wt}\%) = \text{CeO}_2(\text{gram}) / \text{Al}_2\text{O}_3(\text{gram})$$

c: 0.2eV binding energy uncertainty

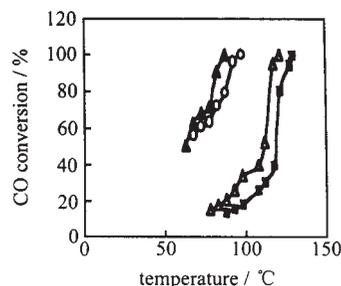


图 2 CeO₂ 含量对催化剂 PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷活性的影响

Fig. 2 Effects of different loading of CeO₂ in Al₂O₃ washcoat of PdO/Al₂O₃/monolith honeycomb on CO oxidation activity
■: 0%, △: 6%, ▲: 18%, ○: 30%

2.5 H₂-TPR 表征

不同 CeO₂ 含量的催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 3 所示。图 3 中共有两个 α 和 β 耗氢峰, 此二峰可分别归属于 PdO 的还原峰和 CeO₂ 上表面氧的耗氢峰。由图 3 可知: PdO/Al₂O₃/蜂窝陶瓷在 H₂ 还原过程中, 在 ~370°C 附近出现一个较小的 PdO 的还原峰, 加入 CeO₂ 的催化剂 PdO/CeO₂/Al₂O₃/蜂窝陶瓷, 其 PdO 的还原峰明显增大并向低温移动, 同时出现了 CeO₂ 表面氧的耗氢峰, 随着 CeO₂ 含量的增加, PdO 的还原峰向低温移动。但是, β 峰 (~400°C) 在 CeO₂ 含量的变化过程中, 其大小、形状没有发生明显的变化。

据文献报道^[19]: 对于 Al₂O₃ 负载的 CeO₂, 其表面氧的还原峰在 500°C 左右, 与图 3 中 CeO₂ 表面氧的耗氢峰在 400°C 相比, 降低了约 100°C。由此可见, Pd 的引入促进了 CeO₂ 表面氧的还原。

由图 3 可以看出: Pd 与 Ce 之间的协同作用影响了催化剂的还原性质, Pd 的存在促进了 CeO₂ 表面氧的还原, 而 CeO₂ 的引入则降低了该催化剂中 PdO 的还原温度。结合上述 XPS 结果我们认为: 从 Pd 到 Ce 的电子转移, 减弱了 Ce-O 键的结合强度, 因此有利于 CeO₂ 表面氧的还原, 这可能是 Pd 的引入促进了 CeO₂ 表面氧的还原的内在原因, 同时此结果也支持了 XPS 的结论。

3 结 论

(1) 真空干燥与普通干燥催化剂的活性评价表明: 干燥方法对催化剂活性影响不大。在四种浸涂原液中, 以加入分散剂的氧化铝溶胶作浸涂原液的催化剂活性最高。

(2) 催化剂的活性评价表明: 加入 CeO₂ 的催化剂氧化活性得到显著提高, 此现象可归因于 PdO 与 CeO₂ 之间的协同效应。

(3) H₂-TPR 和 XPS 的表征结果证明了 CeO₂ 与 PdO 之间存在协同效应。这协同效应可能起因于从 Pd 到 Ce 的电子转移。电荷转移使 Pd 处于稍高的氧化状态, Ce 则处于较低的还原状态, 并减弱了 Ce-O 的结合强度, 而 Ce-O 的结合强度的减弱可能即为 Pd 促进 CeO₂ 表面氧的还原的内在原因。

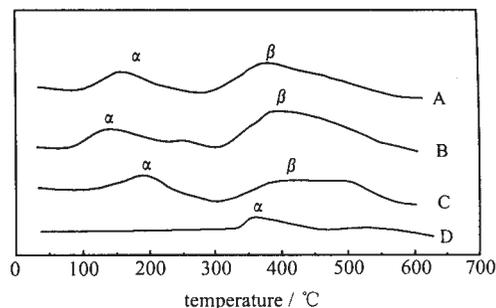


图 3 催化剂的 H₂-TPR 图
Fig. 3 H₂-TPR profiles of PdO/Al₂O₃/monolith honeycomb catalysts with different CeO₂ loading occupied Al₂O₃ wash coat
A: 30%, B: 18%, C: 6%, D: 0%

参 考 文 献

- [1] Skoglundh M., Johansson H., Löwendahl L. et al *Appl. Catal.*, **1996**, **7**, 299.
- [2] GUN Qi-Shun(顾其顺), KUANG Rong-Zhen(况荣祯), CHEN Hong-De(陈宏德) *Environmental Chemistry*, **1984**, **3**(6), 36.
- [3] Oh S. H., Eickel C. C. *J. Catal.*, **1988**, **112**, 543.
- [4] Lin W., Flytzani-Stephanopoulos M. *J. Catal.*, **1995**, **153**, 304.
- [5] Lin W., Flytzani-Stephanopoulos M. *J. Catal.*, **1995**, **153**, 317.
- [6] Sanchez M. G., Gazquez J. L. *J. Catal.*, **1987**, **104**, 120.

- [7] Engel T. W., Ertl G. *Adv. Catal.*, **1979**, **28**, 2.
- [8] Gasser R. P. H. *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Clarendon Press: Oxford, **1985**, 9.
- [9] WANG Yuan-Yang(王远洋) *Thesis for the Doctorate of Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science*(中国科学院山西煤炭化学研究所博士论文集), **1998**.
- [10] Jin T., Okuhara T., Mains G. J. et al *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**, 3310.
- [11] Oh S. H., Carolyn C. Eickel *J. Catal.*, **1988**, **112**, 543.
- [12] LIU Dan-Chu(刘旦初) *Heterogeneous Catalysis Theory*(多相催化原理), ShangHai: Fudan University Press, **1997**, p100.
- [13] JIN Jun(金 军), WANG Dao(王道), ZHOU Ke-Bin(周克斌) *Beijing Gongye Daxue Xuebao*(*Journal of Beijing Polytechnic University*), **2000**, **26**(2), 68.
- [14] Grigoris C. *Prog Energy Combust Sci.*, **1997**, **23**(1), 1.
- [15] Shalvoy R. B., Reucroft P. J. *J. Catal.*, **1979**, **56**, 336.
- [16] Jermim Noh, O-Bong Yang, Do Heui Kim et al *Catalysis Today*, **1999**, **53**, 575.
- [17] Serre C., Garin F., Belot G., Maire G. *J. Catal.*, **1993**, **141**, 1.
- [18] Yu Yao Y. F. *J. Catal.*, **1984**, **87**, 152
- [19] Yao H. C., Yu Yao Y. F. *J. Catal.*, **1984**, **86**, 254.

Preparation Method Study on Pd/Ce/Al/Monolith Honeycomb Catalyst

TIAN Dong-Xu* WANG Hao-Jing WANG Xin-Kui

(*ShanXi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Tiaoyuan 030001*)

In this paper, monolith honeycombs were coated by sol-gel technology. Then active ingredient was added. Taking CO oxidation as a probe reaction, effects of drying methods, various kinds of dipping solutions and the addition of promoter CeO₂ on the catalytic activity of automobile exhaust control catalyst were investigated. These catalysts were characterized by means of H₂-TPR and XPS techniques. The experimental results showed that the drying method had no noticeable influence on catalytic activity. Among three dipping solutions, the catalysts dipping by the alumina sol with the dispersant possessed the best activity. The experimental results also showed that CeO₂ addition improves the catalytic activity obviously, which may derive from the synergic effect between CeO₂ and PdO. XPS results about Pd3d_{5/2} chemical shifts showed that there was a Pd-Ce interaction and Pd was more oxidized due to the interaction. A slight increase in noble metal oxidation state reflected charge transfer from metal to ceria. This indicated that ceria was slightly reduced and that the Ce-O bond strength was weakened. H₂-TPR profiles of catalysts also revealed the presence of synergism between CeO₂ and PdO and indicated that the CeO₂ addition shifted the reduction temperature of PdO to lower values, while palladium facilitated the reduction of the ceria surface oxygen. H₂-TPR results supported the inference from the XPS results.

Keywords: sol-gel technology CeO₂ H₂-TPR XPS