

在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中加入 La_2O_3 对改善单 Pd 三效催化剂性能的作用

蒋平平^{1,2} 卢冠忠^{*,1} 郭杨龙¹ 郭 耘¹ 王筠松¹ 张顺海¹ 王幸宜¹

(¹ 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

(² 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214036)

浸渍法制备了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物, 用 XRD、热分析(TG-DTA, DSC)、BET 表面积、 H_2 -TPR 等对合成样品进行表征, 研究了 La_2O_3 的加入对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和单钯 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷催化剂性能和热稳定性的影响。结果表明, 在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 中, La 的存在能促进 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的还原, 提高贮氧能力; 在 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入 La 有利于提高催化剂的耐热稳定性, 阻止 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下的晶相转变, 进一步稳定 Al_2O_3 的结构, 保持其高的表面积。在贵金属 Pd 的负载量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 测定了 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷催化剂对 CO 、 C_3H_8 和 NO_x 的三效催化净化活性。结果表明, 在 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷催化剂中加入 La_2O_3 后, 能明显地改善催化剂的低温活性和三效催化性能, 经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 10 h 后, CO 、 C_3H_8 和 NO_x 净化的起燃温度(T_{50})分别为 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固溶体 三效催化剂 La 的作用 Pd 催化剂
分类号: O643.1 O614.83

0 引 言

汽车排气是大气污染的主要来源之一, 用催化净化的方法对其进行治理, 是消除汽车排气污染的有效途径, 正被越来越广泛地应用。汽车尾气净化催化剂有三部分组成: 蜂窝状堇青石载体、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层和活性组分^[1]。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是燃烧催化剂的重要载体, 在高温条件下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通过表面阴、阳离子空位的迁移和羟基间脱水会发生 $\gamma \rightarrow \alpha, \theta$ 的转晶, 从而使表面积下降。因此, 提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热稳定性一直是三效催化剂研究中的重点和难点之一。研究发现, 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入 CeO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 MgO 等氧化物可以提高其热稳定性^[2-7]; 铈锆复合氧化物固溶体对提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的抗高温烧结和储放氧能力具有一定的促进作用^[2-6]; 用稀土 La 掺杂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 可通过三元复合氧化物与载体 Al_2O_3 的作用形成类锐钛矿型结构, 从而阻止铝离子在高温时的表面扩散, 起到稳定 Al_2O_3 的作用。但由于多组分氧化物与载体的相互作用机制较为复杂, 这方面的研究鲜有报道。

本文利用混合相氧化物激活能比单一相高和热稳定化温区较宽的原理^[8], 设计了用 La_2O_3 改性 CeO_2

- ZrO_2 固溶体, 通过 XRD、BET、TG-DTA、DSC、 H_2 -TPR 等方法, 研究了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元复合氧化物的存在对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面性能、结构特性、储氧能力、比表面积等性能的影响, 并用于整体式蜂窝单钯催化剂的制备, 研究了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物对催化剂三效性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 制备

按 $\text{Ce}:\text{Zr}:\text{La}=1:1:0.06$ (mol), 将化学计量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%)、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水, 制成混合溶液, 在搅拌下滴加入 $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水溶液至 $\text{pH}=10$ 。生成的沉淀物经过滤, 并用去离子水洗涤至中性, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧 5 h 。冷却后破碎至 $80\sim 140$ 目备用。

1.2 催化剂制备

薄水铝石、水、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物按 2:13:1 重量比(wt%)的比例计量后混合, 搅拌研磨 48 h 后, 用硝酸调节浆液的 pH 值, 使浆液粘度达到 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 后, 将堇青石蜂窝陶瓷载体(康宁公司, 62 孔/

收稿日期:2004-05-24。收修改稿日期:2004-07-26。

上海市纳米科技专项基金(No.0123nm025)和上海市科技发展基金(No.033012001)资助。

* 通讯联系人。E-mail:gzhlu@ecust.edu.cn; Fax:021-64253703

第一作者:蒋平平,男,44岁,博士研究生,副教授;研究方向:新型无机催化材料及环境催化。

cm^2 , Φ 20 mm $\times$ 20 mm) 浸渍到上述涂层液, 根据不同的负载量可以多次浸渍, 经 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后, 用等体积法浸渍 1.22% 浓度的 Pd 溶液, 干燥后在 600 $^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h。贵金属 Pd 的载量控制在 1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 蜂窝陶瓷催化剂。粉末催化剂用上述浆液在 120 $^\circ\text{C}$ 干燥后, 破碎至 120~140 目, 用等体积法浸渍上述浓度的 Pd 溶液, 干燥后在 600 $^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, Pd 的负载量同堇青石蜂窝陶瓷催化剂。

1.3 催化剂表征

BET 表面积在 ST-03A 型表面积孔径测定仪上测定, N_2 为吸附质, H_2 为载气。XRD 分析在 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型转靶全自动 X 射线衍射仪上测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线源 ($\lambda=0.15405$ nm), 电流及电压 (100 mA, 40 kV), 扫描范围 $2\theta=10.0^\circ\sim80.0^\circ$, 步长 0.02 $^\circ$ 。硝酸亚铈、硝酸锆、硝酸镧的混合水溶液经氨水沉淀后的产物, 经 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后, 在德国产 NETZSCH STA409PC/PG 热分析仪上测定 TG-DTA 和 DSC, 工作气氛为高纯 N_2 。样品的储氧能力用程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 谱图的峰面积进行表征^[9], $\text{H}_2\text{-TPR}$ 实验同文献^[10]。超声波震动试验在 KU 型超声机上进行, 用超声波振荡技术和热冲击方法检测含 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 涂层与催化剂载体的结合强度。

检测涂层的抗震性: 用恒流泵以 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速用水冲蚀已负载含 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 涂层的蜂窝陶瓷体 5 min 后, 放入超声波振荡机中, 在 50 W 的功率下振荡 20 min, 取出、烘干、称重, 计算超声振荡后的涂层在载体上的损失量。

检测涂层的抗热冲击性: 将样品置于马福炉中, 在 500 $^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 750 $^\circ\text{C}$ 保温 5 h, 冷却后用电子天平称重, 评估试样的热冲击后涂层在载体上的脱落量。计算涂层在载体上的超声振荡损失率和热冲击后损失率^[1]。

催化剂活性评价在固定床反应器内进行, 反应尾气用 9070 型气相色谱检测, CO (5A 分子筛分离柱, 粒径 60~80 目, 柱长 2.5 m, 直径 Φ 3 mm, 材质聚四氟乙烯) 由热导检测器测定, C_3H_8 (GDX 分离柱, 粒径 80~100 目, 柱长 2 m, 直径 Φ 3 mm, 材质聚四氟乙烯) 由氢火焰检测器测定, NO_x (Porapak Q 分离柱, 粒径 80~100 目, 柱长 2 m, 直径 Φ 3 mm, 材质玻璃) 由电子捕获检测器测定, 由计算机色谱工作站进行数据处理。反应气体组成为: CO 3.0%, C_3H_8 10.8%, NO 5.0%, O_2 1.5%, N_2 为平衡气, 其化学计量

比 $\lambda=1$, 空速 $\text{VS}=25\,000\text{-}^1$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的性能研究

2.1.1 沉淀物的 TG-DTA

TG-DTA 结果见图 1。在 TG 曲线上, 存在二个较大的失重阶梯: 在 200~460 $^\circ\text{C}$ 失重率较大, 在 460~1 100 $^\circ\text{C}$ 的失重率较小, 但在 DTA 曲线上的放热峰较大。在 <460 $^\circ\text{C}$ 前样品的失重, 可归因于试样表面部分羟基之间的脱水过程, 在 DTA 曲线上存在相应的放热峰(a), 但放热量较小(约为 33.05 $\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$); 在 460~1 000 $^\circ\text{C}$ 的失重可归因于试样的进一步脱羟基(氢氧化物完全分解为氧化物)和形成固溶体的固相反应过程, 在 DTA 曲线上出现较大的放热峰(b), 放热量为 860.2 $\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$, 整个过程总的失重率 16.82%, 理论失重率 17.01%。

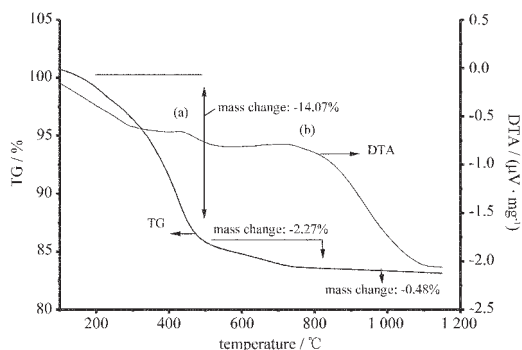


图 1 共沉淀物经 120 $^\circ\text{C}$ /12 h 干燥后在纯氮气氛的 TG-DTA 谱图

Fig.1 TG-DTA curves (pure nitrogen) of the co-precipitates dried at 120 $^\circ\text{C}$ for 12 h

2.1.2 XRD 测定

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 试样经 550 $^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 后的 XRD 的分析结果见图 2。在 XRD 谱图上存在 $2\theta=28.680^\circ$ 、 33.120° 、 47.640° 、 56.510° 、 59.180° 和 69.660° 的衍射峰, 对应为立方相 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 和 (400) 的晶面, 这与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体萤石结构晶面的衍射峰相吻合。 La^{3+} 的离子半径 (0.119 nm) 大于 Ce^{4+} (0.109 nm), 可形成类似 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 固溶体的化合物^[11], 没有出现单一氧化物的特征衍射峰。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的晶胞参数 (a) 为 0.533 8 nm, 经 La^{3+} 掺杂后, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 晶胞参数 (a) 为 0.534 0 nm, 晶胞畸变程度增加, 说明 La^{3+} 的掺杂引起 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶格变化, 合成的三元氧化物已形成 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固溶体化合物。

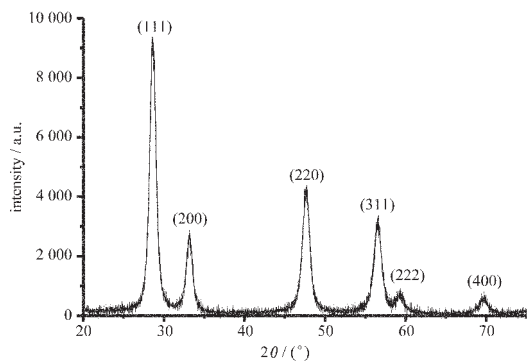
图2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 经 550 °C/5 h 焙烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ calcined at 550 °C for 5 h

2.1.3 H_2 -TPR 测定

单一氧化物 CeO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 样品的 H_2 -TPR 见图 3。图 3-B 结果表明,除 CeO_2 外, ZrO_2 、 La_2O_3 的 TPR 谱图上均没有明显的还原峰出现,说明在氢气条件下仅 CeO_2 (经 550 °C/5 h, 900 °C/6 h 焙烧)具有还原特性。

图 3-A 结果表明, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 经 La_2O_3 修饰后,无论是经 550 °C 还是 900 °C 焙烧的样品,还原峰都朝低温峰方向移动,如 550 °C 焙烧的样品的还原峰温从 550 °C 下降到 527 °C, 900 °C 焙烧的从 600 °C 下降到 562 °C,低温还原能力有所提高,说明 La_2O_3 的存在促进了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的还原, $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{O}_2$ 即有利于 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的还原,这可能与镧进入到 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的晶格有关,在 CeO_2 中掺杂 ZrO_2 、 La_2O_3 等氧化物后,可以增加固溶体内的结构缺陷和金属离子的空穴^[12],使晶胞中原子的数目发生变化,氧空穴浓度增加^[13],促进了氧的迁移和扩散^[14],从而有利于表面氧和体相氧流动性的增加,使 H_2 的还原温度降低。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 经 900 °C 焙烧后,使样品的还原温度有所上升,如 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的还原峰温从 550 °C 上升到 600 °C, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的还原峰温从 527 °C 上升到 562 °C,但两个样品的还原峰面积变化不大,说明试样的热稳定性较好,在较高的温度下不易烧结,能维持样品原有的贮氧能力。

2.2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 对 Al_2O_3 的稳定作用

2.2.1 BET 表面积

Al_2O_3 负载金属氧化物和钡样品的 BET 比表面积见表 1。结果表明,经 1000 °C/5 h 的高温处理后,单一 Al_2O_3 的比表面积已降低至 $26 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 损失量

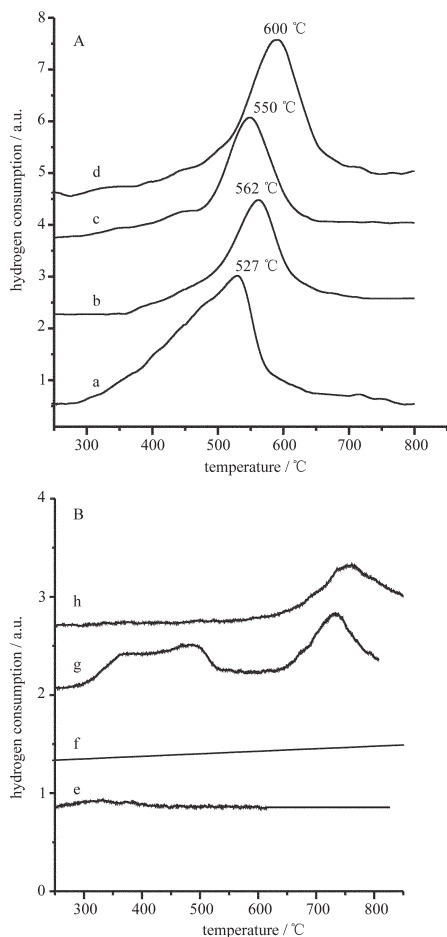


图3 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 经 550 °C/5 h (a)和 900 °C/6 h (b)焙烧, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 经 550 °C/5 h (c)和 900 °C/6 h (d)焙烧后的 TPR 图(图 3-A); ZrO_2 (e)和 La_2O_3 (f)经 550 °C/5 h 焙烧, CeO_2 (g)经 550 °C/5 h 和 900 °C/6 h (h)焙烧后的 TPR 图(图 3-B)

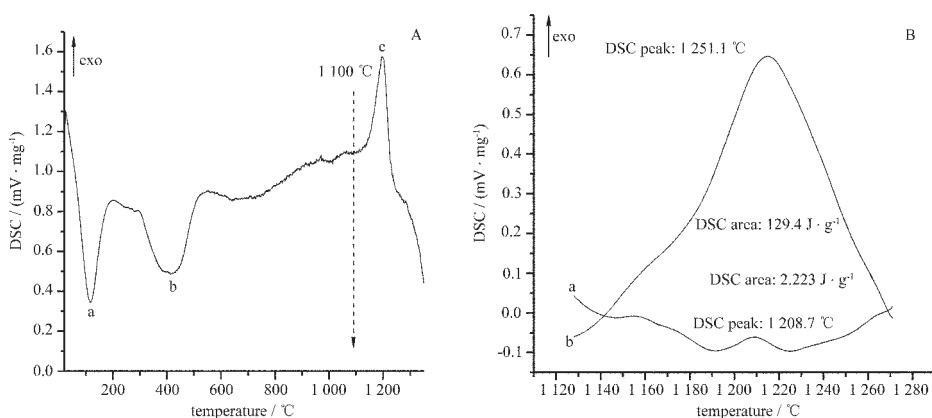
Fig.3 TPR profiles of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ calcined at 550 °C for 5 h (a) and 900 °C for 6 h (b), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ calcined at 550 °C for 5 h (c) and calcined at 900 °C for 6 h (d) (Fig.3-A); ZrO_2 (e) and La_2O_3 (f) calcined at 550 °C for 5 h, CeO_2 calcined at 550 °C for 5 h (g) and 900 °C for 6 h (h) (Fig.3-B)

约高达 88%。负载 Cu、Mn、Co 等氧化物后, Al_2O_3 的比表面积明显下降,分别为 5.9 、 6.5 和 $17.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,虽然 Cu、Mn、Co 的氧化物是优良的氧化催化剂,但由于它们的熔点较低,耐高温性能较差。用 5% CeO_2 、5% La_2O_3 的稀土元素修饰后, Al_2O_3 的热稳定性有了明显的改善, La_2O_3 的效果要明显优于 CeO_2 ,如 5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 经 1000 °C,处理 5 h 后的比表面积仍可保持在 $63 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明 La_2O_3 的存在能显著提高载体 Al_2O_3 的热稳定性,减少 Al_2O_3 在高温时

表 1 氧化铝载体负载不同氧化物的比表面积

Table 1 BET Surface Area of Alumina-substrate Suppored with Mixed Oxides

sample	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		loss of surface area / %
	600 °C (4 h)	1 000 °C (5 h)	
Al_2O_3	220.2	25.5	-88.4
8% $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$	134.3	5.9	-95.6
8% $\text{MnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$	131.5	6.5	-95.1
8% $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3$	144.9	17.7	-87.8
5% $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	210.2	63.2	-69.9
5% $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	180.1	30.1	-83.3
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3^*$	136.5	51.0	-62.6
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3^*$	135.5	67.5	-50.2
$\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$	231.7	28.5	-87.7
$\text{Pd} / 8\% \text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	159.5	30.5	-80.9
$\text{Pd} / \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3^*$	168.1	50.5	-69.9
$\text{Pd} / \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3^*$	170.9	69.9	-59.0

*: $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:1$ (mol)图 4 纯氮气氛 Al_2O_3 (薄水铝石)(图 4-A), $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a)和 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b)(图 4-B)的 DSC 谱图Fig.4 DSC curves of Al_2O_3 (pseudoboehmite) (Fig.4-A), $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) and $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) (Fig.4-B) in pure nitrogen atmosphere

的表面积降低。在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加 La_2O_3 也能提高 Al_2O_3 的高温稳定性,如经 1000 °C,焙烧 5 h 后,不含 La 的样品的表面积为 $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,加入 La 后可提高到 $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在含有活性组分钯的催化剂中,用 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 代替 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 贮氧材料,催化剂经 1000 °C,焙烧 5 h 后,表面积可保持在 $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,提高了约 28%。

2.2.2 DSC 分析

图 4 是原料 Al_2O_3 (薄水铝石 AlOOH)(图 4-A), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (图 4-B)催化剂的 DSC 热分析谱图。在图 4-A 中,峰 a 可归属为脱吸附水峰,峰 b 为脱羟基峰,峰 c(1100 °C 开始)为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型转化峰。薄水铝石(AlOOH)作为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 前驱体在 500~700 °C 转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 900~1000 °C 左右开始晶相转变^[15,16]。图 4-B 结果表明,没有加入助剂的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂从 1100 °C 已明显出现氧化铝晶型转变的放热峰(曲线 b),在 1251 °C 时达到峰值;加入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 后,催化剂的氧化铝晶型转变在 1200 °C 左右才开始(曲线 a),峰值温度为 1209 °C,且 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 DSC 曲线的放热温度区域和峰面积明显大于 $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 前者的放热量为 $129.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 后者的放热温度区域明显缩小,放热量仅为 $2.223 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 助剂的存在,明显地提高了催化剂的耐高温和抗烧结性能。

2.2.3 XRD 分析

图 5 是 Pd/Al₂O₃ 经不同的温度预处理后的 XRD 谱图, 经 600 °C 焙烧 4 h 后样品主要存在 γ -Al₂O₃ 的晶相, 经 1000 °C 焙烧 5 h 后出现了 θ -Al₂O₃ ($2\theta=19.5^\circ$ 、 39.3° 、 75.4°) 和 δ -Al₂O₃ ($2\theta=31.6^\circ$ 、 32.7° 、 36.8° 、 45.4° 、 50.6°) 晶相。

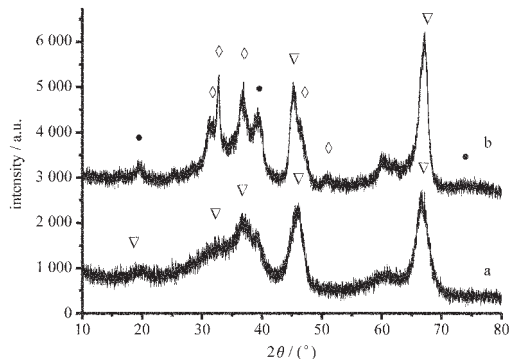


图 5 Pd/Al₂O₃ 经 600 °C/4 h (a) 和 1000 °C/5 h (b) 焙烧后的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Pd/Al₂O₃ calcined at 600 °C for 4 h (a) and 1000 °C for 5 h (b)
(∇ : γ -Al₂O₃; $\diamond$: δ -Al₂O₃; $\bullet$: θ -Al₂O₃)

在 Pd/Al₂O₃ 中加入 CeO₂-ZrO₂ 和 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ 后的 XRD 见图 6。结果表明, 经 600 °C 处理 4 h 的样品, La 的存在与否在 XRD 图谱上没有明显的差别; 对于经 1000 °C 处理 5 h 的样品, 在 Pd/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 的 XRD 图谱上(图 6-d)已明显出现新的衍射峰, 如在 $2\theta=30.0^\circ$, 表明有新相产生, 在 Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃/Al₂O₃ 的 XRD 谱图上(图 6-b), 虽然衍射峰的强度有一定的增强, 但没有明显的新相出现, 说明 La₂O₃ 的存在能明显提高催化剂在高温条件下的热稳定性, 保持其较好的 γ -Al₂O₃ 晶型结构。

在三效催化剂中, CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ 不仅起到贮氧材料的作用, 而且它的存在可以提高催化剂中活性组分的热稳定性, 抑制活性组分 Pd 颗粒的长大。其原因是 Zr⁴⁺能有效地阻隔 γ -Al₂O₃ 颗粒间的接触提高其热稳定性^[4], CeO₂ 和 La₂O₃ 可锚定在 γ -Al₂O₃ 体相和表面的缺陷中, 占据表面活性位生成层间化

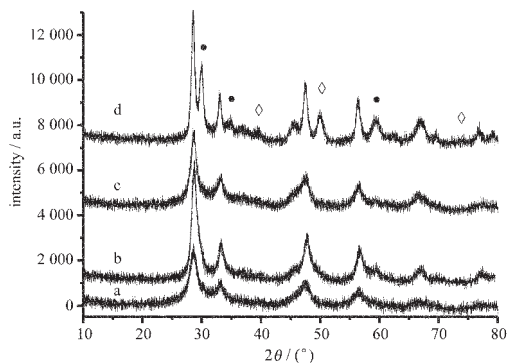


图 6 Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃/Al₂O₃ 经 600 °C/4 h(a) 和 1000 °C/5 h(b), Pd/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 经 600 °C/4 h (c) 和 1000 °C/5 h (d) 焙烧后的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃/Al₂O₃ calcined at 600 °C for 4 h (a) and 1000 °C for 5 h (b), Pd/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ calcined at 600 °C for 4 h (c) and 1000 °C for 5 h (d)
($\diamond$: γ -Al₂O₃; $\bullet$: θ -Al₂O₃)

合物, 以降低表面能^[17], 有利于抑制 α -Al₂O₃ 的生成和烧结, 以维持 Pd 组分的高分散性。

2.3 含 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ 涂层与载体的结合性能

从表 2 可知, 无论是超声振荡还是热冲击, 对涂层的性能都有一定的影响, CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ 具有均匀的颗粒, 掺入涂层后与载体有较好的结合强度。

2.4 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ 对催化剂活性的影响

催化剂对 CO、C₃H₈ 和 NO_x 的三效(Three-way)催化净化的性能见图 7。Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃/Al₂O₃/蜂窝陶瓷催化剂经 1000 °C 老化 10 h 后的冷起动 T₅₀(反应物 50% 转化时的温度)和 T₁₀₀(反应物 100% 转化时的温度)特性见图 8。

结果表明, Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃/Al₂O₃/蜂窝陶瓷和 Pd/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃/蜂窝陶瓷催化剂对模拟汽车尾气的 CO、C₃H₈ 和 NO_x 的消除均有较好的催化活性, 尤其是经 La₂O₃ 修饰的催化剂不仅具有明显的低温活性, 而且在三种有害气体的同时起燃特性上有了明显的改善(图 7-a), La₂O₃ 修饰的催化剂对 CO、C₃H₈ 和 NO_x 的净化转化率得到明显提高, 说明

表 2 含 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ 涂层抗振动与抗热冲击性能

Table 2 Properties of Vibration-resistant and Heat-resistant of the Coating Containing CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ on the Ceramic Honeycomb

samples	after ultrasonic vibration loss / %	after thermal shock loss / %	total loss / %
Pd/CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ / ceramic honeycomb	1.8	22.5	24.3
CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ / ceramic honeycomb	1.9	21.3	23.2
commercial there-way catalyst	3.9	28.3	32.2

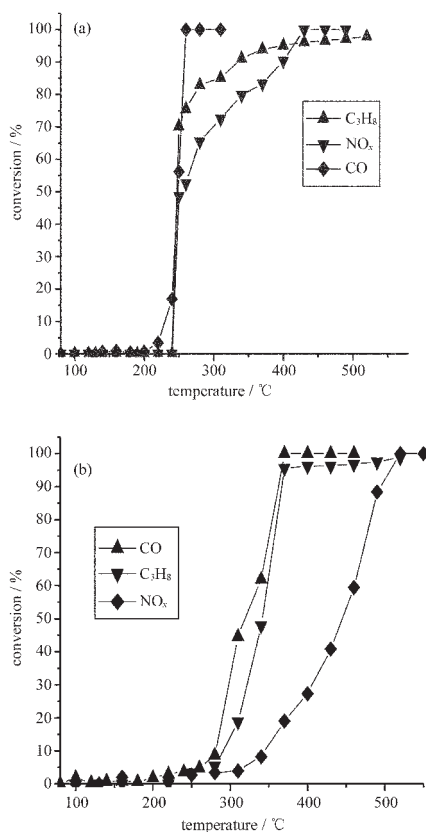


图 7 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷(a)和 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷(b)的催化活性

Fig.7 Three-way catalytic performances of $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ceramic}$ (a) and $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ceramic}$ (b)

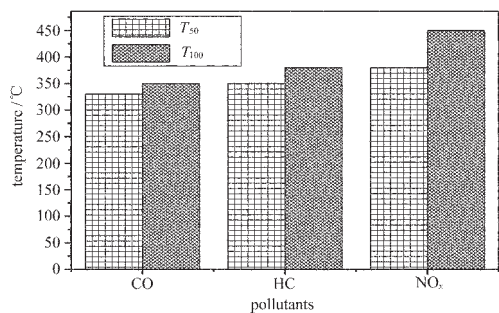


图 8 1000 °C 老化 10 h 后 $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷催化剂的冷起动特性

Fig.8 Light-off performance of $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ceramic}$ catalyst aged at 1000 °C for 10 h

在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中加入 La_2O_3 能明显地提高单钯三效催化剂的氧化还原性能。图 8 的结果表明, $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ /蜂窝陶瓷催化剂经 1000 °C 老化 10 h 后, 仍具有较高的催化活性, CO 、 C_3H_8 和 NO_x 净化的 T_{50} 分别为 330 °C、355 °C、380 °C, T_{100}

分别为 350 °C、380 °C、450 °C。

3 结 论

用 La_2O_3 掺杂合成的三元混合氧化物具有固溶体特征。 La_2O_3 能有效地提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温条件下抗晶型转变能力, 增强催化剂的结构稳定性, 保持其较高的表面积。 La 的存在能促进 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的低温还原能力; 在含 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 低载量贵金属催化剂中能明显提高单钯三效催化剂的氧化还原性能, 经 1000 °C 高温老化 10 h 后, 仍具有较高的催化活性; 含 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的铝基涂层具有较强的抗振动和热冲击能力。

参 考 文 献

- [1] JIANG Ping-Ping(蒋平平), ZHANG Shun-Hai(张顺海), GUO Yang-Long(郭杨龙), GUO Yun(郭 耘) WANG Xing-Yi(王幸宜), LU Guan-Zhong(卢冠忠) *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater.)*, **2004**, *19*(3), 634.
- [2] Centi G., Fornasiero P., Graziani M. et al. *Top. Catal.*, **2001**, *16/17*(1~4), 173.
- [3] Muraki H., Zhang G. *Catal. Today*, **2000**, *63*, 337.
- [4] Duprez D., Descorme C., Birchem T. et al. *Top. Catal.*, **2001**, *16/17*(1~4), 49.
- [5] Masui T., Ozaki T., Machida K. *J. Alloy Compd.*, **2000**, *304*, 49.
- [6] Terribile D., Trovarelli A., Llorca J. et al. *Catal. Today*, **1998**, *43*, 79.
- [7] Shinjoh H., Tanabe T., Sobukawa H. et al. *Top. Catal.*, **2001**, *16/17*(1~4), 95.
- [8] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Science of Nanosized Materials(纳米材料科学)*, Shenyang: Liaoning Science Technology Press, **1994**.
- [9] Hori C. E., Brenner A., Simon Ng K. Y. et al. *Catal. Today*, **1999**, *50*, 299.
- [10] LU Guan-Zhong(卢冠忠), WANG Xing-Yi(王幸宜), WNAG Ren(汪 仁) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1994**, *15*(6), 895.
- [11] Kim D. H., Woo S. I., Lee J. M. *Catal. Lett.*, **2000**, *70*, 35.
- [12] Fornasiero P., Di Monte R., Ranga Rao G. et al. *J. Catal.*, **1995**, *151*(1), 168.
- [13] TIAN Dong-Xu(田东旭), WANG Hao-Jing(王浩静), WANG Xin-Kui(王心葵) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, *17*(4), 527.
- [14] Hui Z., Nicolas G., Francoise V. et al. *Solid State Ionics*, **2003**, *160*, 317.
- [15] YANG Chong-Yu(杨重愚) *The Technique of Alumina Prod-*

uction(氧化铝生产工艺学), Beijing: Metallurgical Industry Press, **1982**, p159.
[16] Hong T. L., Liu H. T., Yeh C. T., Chen S. H. et al. *Appl.*

Catal. A, **1997**, **158**, 257.
[17] Yang L., Kresnawahjuesa O., Gorte R. J. *Catal. Lett.*, **2001**, **72**(1~2), 33.

Effect of La_2O_3 in $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ on Catalytic Performance of Pd-only Three-way Catalyst

JIANG Ping-Ping^{1,2} LU Guan-Zhong^{*1} GUO Yun¹ ZHANG Shun-Hai¹

GUO Yang-Long¹ WANG Yun-Song¹ WANG Xing-Yi¹

(¹Lab for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(²School of Chemistry and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

The $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ mixed oxides were prepared by co-precipitation method and characterized by XRD, TG-DTA, TG-DSC, BET surface area and $\text{H}_2\text{-TPR}$. The effects of La_2O_3 addition on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and Pd-only/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /ceramic honeycomb's catalytic performance and thermal stability were studied. The results show that the La_2O_3 addition in $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ is beneficial to promote the reduction of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution, to improve its oxygen storage capacity, to suppress transformation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ into others, and further to increase the structure stability of alumina, thus keeping the high surface area of catalyst. The three-way catalytic activity of Pd/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /ceramic honeycomb was measured for a simulated exhaust gas containing CO, C_3H_8 , O_2 and NO_x when the loading of Pd was $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ on catalyst. It is found that the presence of La_2O_3 can improve remarkably the low temperature catalytic activity and three-way catalytic performance of the catalyst. Over the Pd/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /ceramic honeycomb catalyst aged at 1000°C for 10 h, the initial light-off temperature (T_{50}) for CO, C_3H_8 and NO_x was 350°C , 355°C and 380°C , respectively.

Keywords: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ solid solution three-way catalyst effect of La Pd catalyst