

陈化体系中醇对 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 及其负载的单 Pd 催化剂性能的影响

黄利华¹, 陈山虎², 龚茂初², 陈耀强²

(1. 西南科技大学 环境与资源学院, 绵阳 621010; 2. 四川大学 化学学院, 成都 610064)

摘要: 采用共沉淀法制备了 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2(\text{CZ})$ 储氧材料, 分别以乙醇-水、丙醇-水、乙二醇-水、丙三醇-水体系对沉淀物进行陈化, 研究了醇的种类对 CZ 及其负载的单 Pd 催化剂性能的影响。对 CZ 进行了扫描电镜(SEM), N_2 -吸脱附分析, 对 Pd/CZ 进行了粉末 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、储氧量 (OSC)和程序升温还原 (H_2 -TPR)的表征, 并考察了三效催化性能。结果表明, 醇的种类对 CZ 及 Pd/CZ 的性能有显著影响。在乙醇-水和丙醇-水陈化体系中制备的 CZ 分散性高, 颗粒堆积松散, 比表面积和孔径大, 孔容高, 且具有优异的热稳定性, 其中丙醇-水陈化体系中制备的 CZ 老化后比表面积和孔容分别可达 $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.1 mL/g , 具有最高的热稳定性, 其负载的单 Pd 催化剂在老化后对 C_3H_8 、CO 和 NO 转化显著优于乙二醇-水和丙三醇-水陈化体系中制备的 CZ 所制备的催化剂。

关键词: 醇-水体系; CZ 储氧材料; 单 Pd 催化剂; 性能

中图分类号: O643 文献标识码: A

Influence of Alcohol on Performance of $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ and Its Corresponding Pd-only Catalyst in Ageing System

HUANG Li -Hua¹, CHEN Shan-Hu², GONG Mao-Chu², CHEN Yao-Qiang²

(1. Institute of Environment and Resource of Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. College of Chemistry of Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: CZ oxygen storage material was prepared by co-precipitation method. The ethanol-water, propyl alcohol-water, ethylene glycol-water, and glycerol-water ageing systems were used to age the precipitate. CZ was characterized by scanning electron microscope (SEM) and nitrogen sorption techniques. Their corresponding Pd/CZ were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), oxygen storage capacity (OSC), and hydrogen temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) techniques. The results showed that the CZ prepared in ethanol-water and propyl alcohol-water ageing system exhibited large BET surface and pore size, high pore volume, as well as excellent thermal stability. The propyl alcohol-water imparted CZ the highest thermal stability, with BET surface of $28 \text{ m}^2/\text{g}$ and pore volume 0.1 mL/g after ageing. The corresponding aged Pd/CZ showed prominent catalytic performance. The T_{50} and T_{90} of C_3H_8 , CO and NO were lower than those over the catalysts prepared in ethylene glycol-water and glycerol-water ageing system obviously.

Key words: alcohol-water system; CZ oxygen storage material; Pd-only catalyst; performance

收稿日期: 2014-04-25; 收到修改稿日期: 2014-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(21173153); 四川省科技厅科技支撑项目(2011GZ0035)

National Natural Science Foundation of China (21173153); Foundation of Science and Technology of Sichuan Province (2011GZ0035)

作者简介: 黄利华(1979-), 女, 博士研究生. E-mail: hlh8021@163.com

通讯作者: 陈耀强, 教授. E-mail: nic7501@scu.edu.cn

随着我国汽车保有量的持续增长,汽车尾气排放所带来的环境污染也日益严重。目前汽车尾气净化主要采用催化净化。铈锆储氧材料由于具有优异的储放氧性能、氧化还原性能和热稳定性已成为当今高性能汽车尾气净化催化剂的关键载体材料。随着排放法规的日益严格,对储氧材料的热稳定性提出了更高的要求,因此开发具有高热稳定性的储氧材料已成为当前汽车尾气净化催化剂的研究热点之一。研究表明^[1-2],储氧材料的热稳定性与合成方法和条件密切相关。在高性能球磨法^[3]、共沉淀法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、水热法^[6]和微乳法^[7]等众多的合成方法中,共沉淀法以其简单易行和可操作性强,在工业上使用得最为广泛。在实际应用中,为了提高共沉淀法制备储氧材料的热稳定性,通常需要对该法进行改进,如:在前驱体中加入表面活性剂^[8],微波辅助加热陈化沉淀物^[9],对沉淀物进行超临界干燥^[10]等。但加入表面活性剂并不能显著提高材料的热稳定性;而微波辅助加热和超临界干燥虽然能显著提高热稳定性,但能耗高,不适于工业化应用。在研究陈化体系组成对 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 性能的影响时发现,在沉淀物陈化时加入一定量的乙醇,可显著提高材料的热稳定性、储氧性能和氧化还原性能,而且它在负载 Pd 催化剂后具有优异的三效催化活性和抗烧结能力^[11]。为了考察引入醇对 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 及其负载的单 Pd 催化剂性能的影响,在前期工作的基础上,本工作选择乙醇、丙醇、乙二醇和丙三醇分别组成四种醇-水陈化体系,制备了 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2(\text{CZ})$,并考察醇对 CZ 及其负载的单 Pd 催化剂性能的影响。

1 实验方法

1.1 CZ 储氧材料的制备

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 ZrOCO_3 分别用水和浓 HNO_3 溶解,然后按计量比配制成盐溶液,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和氨水的缓冲溶液为沉淀剂,进行共沉淀。将所得浆液分成四份,按浆液:醇=8:1 的体积比分别加入乙醇、丙醇、乙二醇和丙三醇,在 95°C 下陈化,然后过滤、洗涤、 120°C 干燥。干燥后的粉料在 600°C 下焙烧 3 h 得到新鲜材料,新鲜材料在 1000°C 下焙烧 5 h 得到相应的老化材料。乙醇-水、丙醇-水、乙二醇-水和丙三醇-水陈化体系中制备的材料分别命名为 CZ-Y、CZ-B、CZ-YE、CZ-BS。

1.2 Pd/CZ 催化剂的制备

采用等水孔体积浸渍法制备 Pd/CZ 催化剂。将

适量的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸于一定量的新鲜储氧材料上,烘干后,在 550°C 焙烧 3 h。焙烧好的粉末制成浆液涂覆在堇青石(美国康宁)上,烘干并在 550°C 焙烧 3 h 得到新鲜催化剂,新鲜催化剂在 1000°C 焙烧 5 h 得到老化催化剂。Pd 的负载量为涂层材料的 2wt%。CZ-Y、CZ-B、CZ-YE、CZ-BS 对应的催化剂分别标记为 Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE、Pd/CZ-BS。

1.3 样品的表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察 CZ 的表面形貌。采用 QUADRASORB SI 自动吸附仪(美国康塔公司)测定比表面、孔容及孔径分布,用 BET 法计算比表面积,BJH 法计算孔径分布。在 D/max2rA 型 X 射线衍射仪(日本理学电机)上进行 Pd/CZ 的粉末物相分析,使用 Cu $\text{K}\alpha$ 射线,50 kV,180 mA,在 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 范围进行扫描。采用 XSAM800 型电子能谱仪(英国 Kratos)对 Pd/CZ 进行 XPS 分析,以 Al $\text{K}\alpha$ 作为激发源,X 射线电压和电流分别为 13 kV 和 20 mA,电子能结合数值用 $\text{Cl}_{1s}(284.8\text{ eV})$ 校准。Pd/CZ 的 OSC 和 H_2 -TPR 测试都在实验室组装的装置上进行:OSC 测定时,将 0.2 g 催化剂置于 U 型管中,以 30 mL/min 的流速通入纯 H_2 , 550°C 下保持 60 min,然后切换成流速为 20 mL/min 的氮气,降温至 200°C ,脉冲注入 O_2 ,TCD 检测; H_2 -TPR 测试时,将 0.1 g 催化剂装入 U 型管中,在流速为 40 mL/min 的氮气吹扫下加热升温至 450°C ,保持 45 min 后降至室温,再以 30 mL/min 的流速通入 5% H_2 -95% N_2 的混合气,并以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行程序升温还原,TCD 检测。

Pd/CZ 的活性评价在固定床反应器中进行,模拟气体的组成为:0.86%CO、0.06% C_3H_8 、0.12%NO、12% CO_2 、10% H_2O 及不同含量的 O_2 ,以 N_2 作为载气。空速为 4000 h^{-1} ,程序降温测定 C_3H_8 、NO、CO 的起燃温度(T_{50})和完全转化温度(T_{90})。进出口气体的浓度采用 FGA-4100 (佛分环保仪器检测设备制造有限公司)汽车排气分析仪检测。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析结果

图 1 中给出了新鲜 CZ 的 SEM 照片,从图中可以看出 CZ-Y 和 CZ-B 的颗粒堆积松散,颗粒大小均匀且颗粒间存在明显的孔隙,粒径分别在 30 和 25 nm 左右。CZ-YE 和 CZ-BS 的颗粒堆积致密,甚至板结成块,颗粒间观测不到明显的孔隙,且颗粒大小不均匀,粒径在 20~60 nm 之间。这说明乙醇-

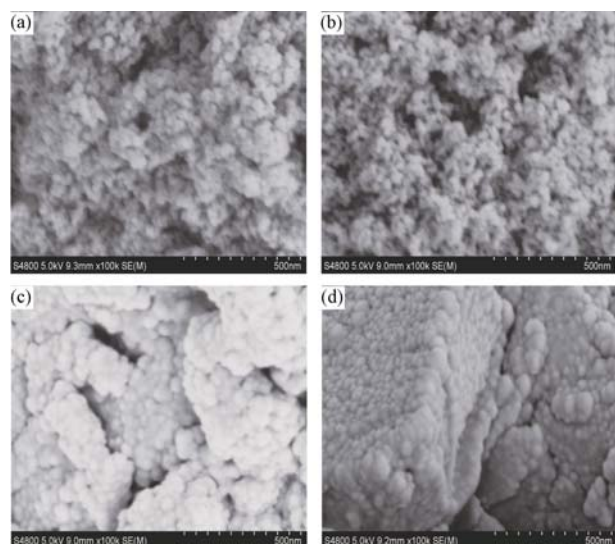
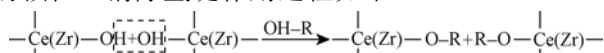


图1 新鲜 CZ 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM morphologies of fresh CZs

(a) CZ-Y; (b) CZ-B; (c) CZ-YE; (d) CZ-BS

水和丙醇-水陈化体系能显著提高 CZ 中颗粒的分散性, 减少颗粒间的硬团聚; 乙二醇-水和丙三醇-水陈化体系则不利于颗粒分散性的改善。这是由于乙醇和丙醇可与水形成共沸物, 使胶体颗粒间多余的水分在陈化过程中被蒸发去除, 表面的 $-\text{OH}$ 基团被 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 或 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 基团取代, 消除水分子氢键在粒子间的架桥作用, 从而防止颗粒间的相互接近和形成化学键^[12], 消除颗粒间 $\text{Ce}(\text{Zr})-\text{O}-\text{Ce}(\text{Zr})$ 化学键的形成导致的硬团聚, 因此焙烧后形成了分散性高的颗粒。消除氢键作用过程如下:



(上式中 R 指代的是丙基或乙基基团)正是由于 CZ 颗粒的分散性不同, 导致了其织构性能、抗烧结性能的差异, 从而导致负载单 Pd 后的催化剂氧化还原性能及活性的差异。

2.2 织构性能

图2为新鲜和老化 CZ 的吸脱附曲线图, 由图可知, CZ 在老化前后都具有 IV 型吸脱附曲线, 是典型的介孔材料。根据滞后环的形状可知新鲜 CZ-Y 和 CZ-B 中主要存在圆柱形孔, 而新鲜 CZ-YE 和 CZ-BS 中主要存在墨水瓶形孔^[13], 该结果表明醇的种类可对储氧材料的孔结构产生影响。由于烧结的作用, 老化 CZ 的吸脱附曲线的强度明显下降, 滞后环闭合处的相对压力升高, CZ-YE 和 CZ-BS 由于严重烧结, 吸脱附曲线的回滞环已经不再闭合; 而 CZ-Y 和 CZ-B 仍然保持了较大的滞后环, 表现出较高的热稳定性。

图3给出了 CZ 老化前后的孔径分布图, 由图可

知, 新鲜 CZ-Y 和 CZ-B 在 2~43 nm 之间呈宽孔径分布, 大部分孔都集中分布在 2~14 nm 之间, 最可几孔径分别为 6 和 8 nm, 新鲜 CZ-YE 和 CZ-BS 的孔径分布非常窄, 几乎所有的孔都集中在 1.5 nm 左右, 该结果表明新鲜 CZ-Y 和 CZ-B 的孔径明显大于新鲜 CZ-YE 和 CZ-BS。这是由于 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 或 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 基团取代 $-\text{OH}$ 后, 在沉淀物焙烧过程中发挥阻碍作用, 并且其在挥发、燃烧过程形成较大孔隙^[14], 另外由于丙醇的分子体积大于乙醇, 因此 CZ-B 中形成的孔大于 CZ-Y。老化后, CZ-Y 中孔径在 2~14 nm 的孔减少, 孔径分布向大孔方向偏移, 最可几孔径增大至 8 nm, CZ-B 中孔径在 2~14 nm 的孔的数量明显多于 CZ-Y, 说明其烧结程度低于 CZ-Y; CZ-YE 和 CZ-BS 的孔数量大幅度减少, 烧结最严重。

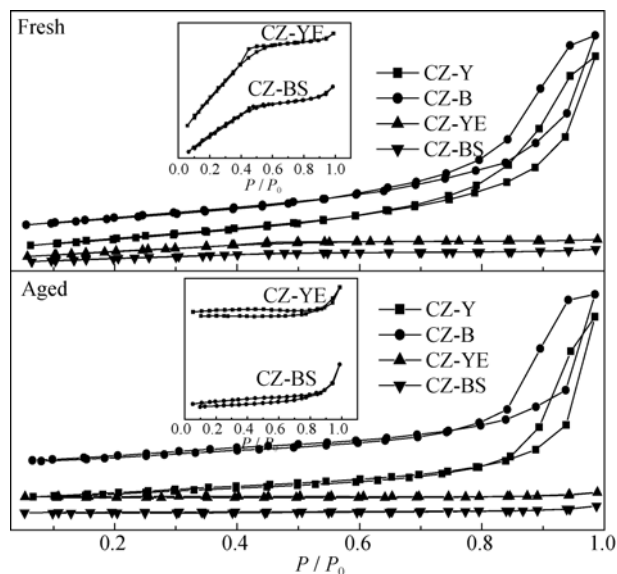


图2 新鲜和老化 CZ 的吸脱附曲线图

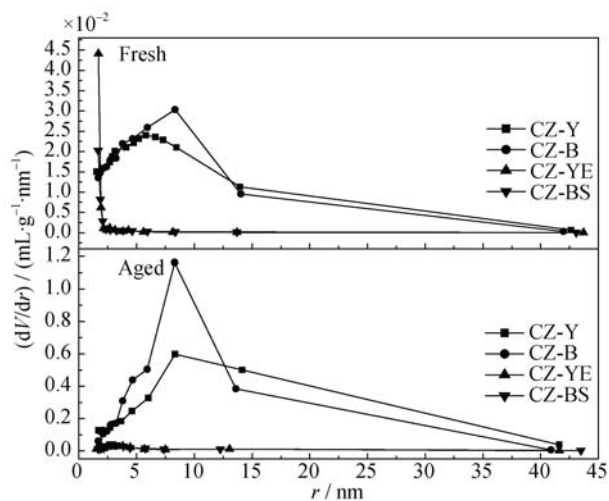
Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherm of fresh and aged CZs

图3 新鲜和老化 CZ 的孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution of fresh and aged CZs

由 N_2 吸脱附曲线计算出的 CZ-Y、CZ-B、CZ-YE 和 CZ-BS 的比表面分别为 112、112、69 和 44 m^2/g ；孔容分别为 0.32、0.32、0.05 和 0.03 mL/g ，该结果说明乙醇-水和丙醇-水陈化体系可显著增大 CZ 的比表面和孔容，结合 SEM 形貌可知，这主要是由于乙醇-水和丙醇-水陈化体系减少了粒子的硬团聚所致。老化后，CZ-Y、CZ-B、CZ-YE 和 CZ-BS 的比表面分别下降为 23、28、10 和 15 m^2/g ；孔容分别下降为 0.09、0.1、0.02 和 0.02 mL/g 。CZ-B 老化后比表面最大，说明其抗烧结能力最强，其次是 CZ-Y、CZ-YE 老化后比表面最小，抗烧结能力最差，由此可见乙醇-水、丙醇-水，尤其是丙醇-水陈化体系可显著提高 CZ 的抗烧结能力。研究表明^[1]，材料的抗烧结性能与其孔结构密切相关，在高温热处理过程中，小孔最易烧结，而大孔材料由于粒子间相隔较远，烧结所需迁移的距离长，因而烧结相对困难。从 CZ-Y、CZ-B、CZ-BS 和 CZ-YE 的孔径分布情况看，CZ-Y 和 CZ-B 的孔径显著大于 CZ-BS 和 CZ-YE，因而抗烧结能力显著高于 CZ-BS 和 CZ-YE；又由于 CZ-B 中较大孔的数量多于 CZ-Y，因而具有最高的抗烧结性能。

2.3 XRD 分析

图 4 给出了新鲜和老化催化剂的 XRD 图谱，从图中可以看出，老化前后催化剂的 XRD 图谱都具有明显的立方晶相特征，与立方相 $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ 的衍射峰位符合得很好，且没有出现明显的 ZrO_2 衍射峰，说明 Zr^{4+} 进入了 CeO_2 的晶格，形成了铈锆固溶体。另外，XRD 图谱中没有出现钯物种的衍射峰(Pd、PdO、PdO₂)，这可能与实验中 Pd 的负载量低有关。新鲜催化剂的衍射峰宽且弥散，强度没有明显差别，由 Scherrer 公式计算得到 Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 晶粒尺寸分别为 5.7、5.7、

5.5 和 5.6 nm，无明显差别，表明醇的种类对新鲜催化剂的晶粒大小无明显影响。老化后，催化剂的衍射峰强度增强，峰形变得窄而尖锐，但 Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 的衍射峰的强度明显低于 Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS，计算得到的 Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 的晶粒尺寸分别为 10.4、10.3、15.8 和 15.8 nm，晶粒的长大幅度分别为 82%、80%、187%和 182%，该结果表明乙醇-水和丙醇-水陈化体系可显著提高催化剂的抗烧结能力，这与 BET 结果是一致的。

2.4 XPS 分析

图 5 给出了新鲜和老化催化剂的 Ce 3d XPS 图谱。图中 Ce 3d_{3/2} 和 Ce 3d_{5/2} 的特征峰分别标记为 u 和 v。(v₀, u₀)、(v₂, u₂)、(v₃, u₃)为 Ce^{4+} 的特征峰，(v₁, u₁)为 Ce^{3+} 的特征峰^[15]。由该图可以看出催化剂的 Ce^{3+} 的特征峰不明显，说明催化剂中的铈以 Ce^{4+} 为主。由 Ce3d、Zr3d、Pd3d 和 O1s 的电子能谱峰的面积计算得到催化剂表面 Ce、Zr、Pd 和 O 元素的含量，结果见表 1。由表 1 可知，Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 的表面 Ce/Zr 比接近于理论值 (Ce/Zr=1.87)，表明这两个催化剂中都形成了均一的固溶体。Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 的表面 Ce/Zr 比显著低于理论值，表明它们的表层为富锆的不均匀结构。该结果说明乙醇-水和丙醇-水陈化体系有利于催化剂中均一固溶体的形成；乙二醇-水和丙三醇-水陈化体系则容易形成表层富锆的不均匀结构。高温老化后，部分 Zr^{4+} 由体相迁移至表层，形成表层富锆的“壳核”结构，固溶体的均一性下降^[16-17]，催化剂表面 Ce/Zr 比降低，但 Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 仍然保持了较高的 Ce/Zr 比，这与载体的热稳定性是相关的。

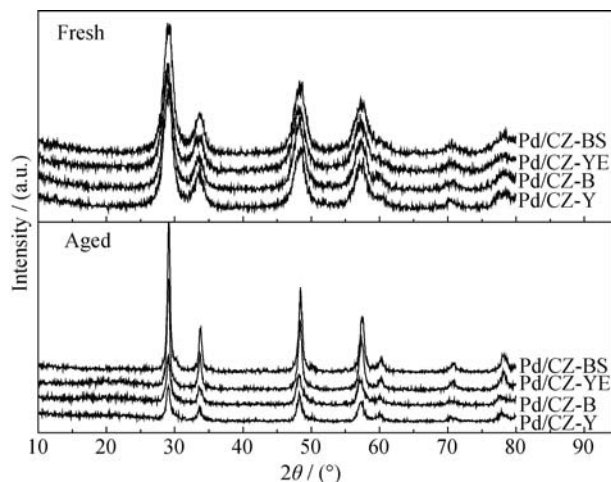


图 4 新鲜和老化催化剂的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of fresh and aged catalysts

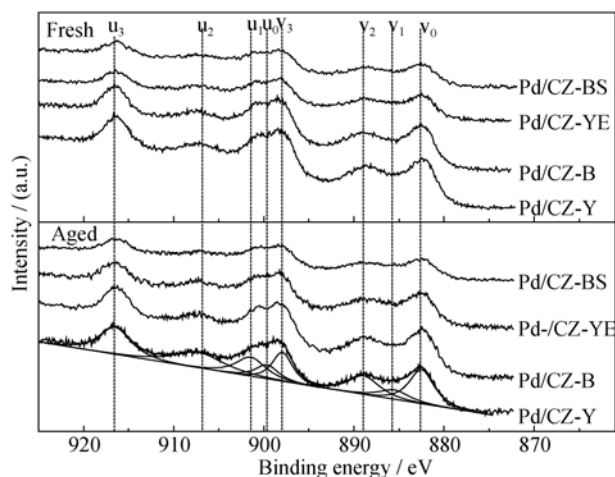


图 5 新鲜和老化催化剂的 Ce3d XPS 图谱
Fig. 5 Ce3d XPS spectra of fresh and aged catalysts

表 1 新鲜和老化催化剂表面元素含量(%)
Table 1 Surface elemental composition (%) of fresh and aged catalysts

Catalyst	Fresh				Aged				Ce/Zr ratio		$(\text{u}_3/\text{Ce}3\text{d})/\%$	
	Ce3d	Zr3d	O1s	Pd3d	Ce3d	Zr3d	O1s	Pd3d	Fresh	Aged	Fresh	Aged
Pd/CZ-Y	16.29	8.99	73.24	1.49	11.86	9.11	78.10	0.93	1.81	1.30	16.52	17.02
Pd/CZ-B	14.13	8.06	76.02	1.25	11.81	9.18	78.06	0.95	1.75	1.29	16.38	16.43
Pd/CZ-YE	10.56	9.51	77.49	1.44	9.82	10.37	79.36	0.45	1.21	0.95	17.89	18.88
Pd/CZ-BS	9.63	8.39	80.28	1.70	8.95	10.58	79.79	0.68	1.15	0.85	18.22	18.64

三效催化剂中 Pd 的稳定性是决定其氧化还原性能的关键因素之一, 由于高温导致了活性组分的烧结和包裹^[18], 催化剂在老化后表面 Pd 的含量降低, Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 表面 Pd 的下降率分别为 37.6%、24%、68.8%和 60%。该结果表明 Pd/CZ-B 上 Pd 的稳定性最好, 其次是 Pd/CZ-Y, Pd/CZ-BS 和 Pd/CZ-YE 上 Pd 的稳定性较差, 其中 Pd/CZ-YE 上 Pd 的稳定性最差, 结合 BET 和 XRD 分析结果可知, 这与载体和催化剂的热稳定性结果是一致的。

催化剂中 Ce^{4+} 的相对含量可用 u_3 峰的面积占有 Ce3d XPS 峰面积的比值来计算, 通过计算该值可间接获得 Ce^{3+} 的相对含量^[19]。从表 1 中可以看出, Pd/CZ-B 在老化前后 $\text{u}_3/\text{Ce}3\text{d}$ 的值最小, 表明老化前后其表面 Ce^{3+} 的含量都最高, 其次是 Pd/CZ-Y, Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 老化前后 Ce^{3+} 的含量都显著低于 Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B。由于 Ce^{3+} 的含量与氧空位的形成密切相关, 可以认为丙醇-水陈化体系最有利于增加催化剂的结构缺陷, 提高氧空位浓度; 其次是乙醇-水体系, 乙二醇-水和丙三醇-水体系则不利于催化剂结构缺陷的形成。

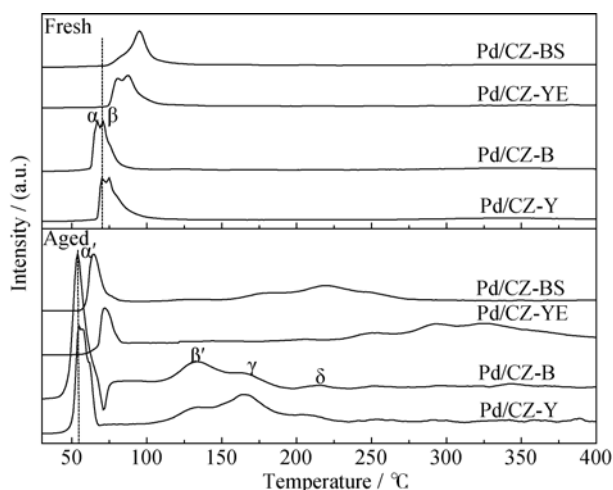
2.5 H_2 -TPR 和 OSC 结果

图 6 为新鲜和老化催化剂的 H_2 -TPR 图谱, 从图中可以看出, 新鲜催化剂在 100℃ 以前出现了两个明显的氢消耗峰, 即: α 峰和 β 峰, 分别可归属为载体表面高度分散的 PdO 物种和与载体具有强相互作用的稳定的 PdO 物种的还原^[20]。Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 的 α 还原峰的峰温分别为 70℃、68℃、80℃和 85℃, β 还原峰的峰温分别为 74℃、71℃、88℃和 96℃。该结果表明 Pd/CZ-B 和 Pd/CZ-Y 最易还原, 结合 XPS 分析结果这主要是源于这两个催化剂中 Ce^{3+} 含量高, 增强了氧的移动性所致。Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 的 H_2 的消耗量分别为 620、590、490 和 470 $\mu\text{mol/g}$ 。综合考虑还原峰温和 H_2 的消耗量, 可以认为催化剂还原性能次序为 $\text{Pd/CZ-Y} \geq \text{Pd/CZ-B} > \text{Pd/CZ-YE} >$

Pd/CZ-BS。以上结果说明乙醇-水和丙醇-水陈化体系可以显著提高新鲜催化剂的还原性能, 且二者无显著差别。

老化后, Pd/CZ-Y、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 都出现了四个还原峰(α' 、 β' 、 γ 、 δ), α' 峰可归属为 PdO 的还原峰, β' 、 γ 、 δ 峰分别可归属为表面吸附氧物种^[21], 载体表面及亚表面 Ce^{4+} 的还原^[22], 后三个峰的出现是高温烧结造成载体与催化剂之间的相互作用减弱所致。Pd/CZ-B 除以上四个还原峰外, 在 75℃ 左右还出现了一个倒峰, 可归属为 PdH_x 的分解峰^[23]。催化剂的 α' 峰向低温方向位移, 表明催化剂老化后更易还原。还原峰温由低到高为: $\text{Pd/CZ-B} < \text{Pd/CZ-Y} < \text{Pd/CZ-BS} < \text{Pd/CZ-YE}$ 。Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 的 α' 峰 H_2 消耗量分别为 250、300、85 和 100 $\mu\text{mol/g}$ 。Pd/CZ-B 的 H_2 消耗量最大, 且下降幅度最小, 说明丙醇-水体系对催化剂中 Pd 的稳定性最强, 这与 XPS 结果一致。Pd/CZ-YE 的 H_2 消耗量最小且下降幅度最大, 结合 BET 和 XPS 结果分析这可能是由于载体的严重烧结导致 Pd 的烧结和包埋所致。结合还原峰温和 H_2 消耗量可认为老化后 Pd/CZ-B 的还原性能最好, Pd/CZ-Y 的还原性能略差于 Pd/CZ-B, 但明显优于 Pd/CZ-BS, Pd/CZ-YE 的还原性能最差。

新鲜 Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 储氧量分别为 820、820、650 和 600 $\mu\text{mol/g}$, 该结果表明乙醇-水和丙醇-水陈化体系有利于提高新鲜催化剂的储氧量, 当换成乙二醇-水和丙三醇-水时, 催化剂的储氧量逐渐下降。研究表明^[24], 储氧量与铈锆固溶体的均一性有关, 均一性越高, 储氧量越大。也有研究表明^[25], 当比表面小于 50 m^2/g 时, 储氧性能受比表面积的限制, 比表面积较大时, 储氧性能与体相氧的移动性密切相关, 氧空位越多, 氧的移动性越强, 储氧量越大。结合 XPS 分析结果可知 Pd/CZ-B 和 Pd/CZ-Y 中固溶体的均一性最好, 且表面 Ce^{3+} 的含量高, 因而储氧量大。老化后, Pd/CZ-Y、Pd/CZ-B、Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS 的储氧

图 6 新鲜和老化催化剂的 H_2 -TPR 图谱Fig. 6 H_2 -TPR spectra of fresh and aged catalysts

量分别下降至 500、560、200 和 230 $\mu\text{mol/g}$ 。Pd/CZ-B 储氧量最大且下降幅度最小, 说明丙醇-水陈化体系最有利于催化剂储氧性能的稳定。Pd/CZ-YE 储氧量最小且下降幅度最大, 这主要是由于老化后其比表面积最小, 表面 Ce^{3+} 的烧结程度最高所致。

2.6 活性结果

表 2 中给出了新鲜和老化催化剂上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} , 从表中可以看出, 新鲜 Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} 无明显差别, 但明显低于 Pd/CZ-YE 和 Pd/CZ-BS, 表现出最好的活性。新鲜 Pd/CZ-BS 上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} 最高, 活性最差。结合各项表征结果可以推断 Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 具有较好的活性主要源于以下原因: (1)Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 所对应的载体的比表面和孔径大, 孔容高, 从而有利于活性组分 Pd 的分散及污染物的传输^[26-27]; (2)Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 具有优异的储放氧能力, 能够适应更宽的空燃比操作窗口, 在贫氧时释放氧, 用于 C_3H_8 和 CO 的氧化, 在富氧时储存氧, 促进 NO 的转化;

表 2 新鲜和老化催化剂上 C_3H_8 、NO、CO 的 T_{50} 和 T_{90} Table 2 T_{50} and T_{90} on fresh and aged catalysts

Catalyst		$T_{50}/^{\circ}\text{C}$			$T_{90}/^{\circ}\text{C}$		
		C_3H_8	NO	CO	C_3H_8	NO	CO
Fresh	Pd/CZ-Y	238	135	102	275	155	170
	Pd/CZ-B	243	132	110	280	150	180
	Pd/CZ-YE	270	175	150	310	195	210
	Pd/CZ-BS	290	185	160	330	205	235
Aged	Pd/CZ-Y	326	208	175	383	235	230
	Pd/CZ-B	318	192	165	370	210	215
	Pd/CZ-YE	395	275	260	—	320	300
	Pd/CZ-BS	380	265	250	420	305	295

(3) Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 具有优异的还原性能, 利于 C_3H_8 和 CO 转化^[28-29]; (4) Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 中 Ce^{3+} 含量高, Ce^{3+} 为 NO 转化的活性中心, 高比例的 Ce^{3+} 有利于 NO 的还原^[30-31]。

老化后, 催化剂上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} 都升高。Pd/CZ-YE 上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} 最高, 其中 C_3H_8 在实验所考察的温度范围内都不能完全转化, 活性最差。Pd/CZ-B 上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} 最低, 具有最好的活性, Pd/CZ-Y 上 C_3H_8 、CO 和 NO 的 T_{50} 和 T_{90} 比 Pd/CZ-B 略高一些, 但显著低于 Pd/CZ-BS。结合各项表征结果分析可知, Pd/CZ-B 老化后活性最好是由于它具有最高的热稳定性, 老化后 Pd 的烧结程度最低, 储氧量和还原性能下降幅度最小。

通过以上分析可以看出, Pd/CZ-Y 和 Pd/CZ-B 在老化前后表现出优异的三效催化活性和抗烧结能力, 其中 Pd/CZ-B 具有最强的抗烧结能力, 表明丙醇-水陈化体系中制备的储氧材料更适合用作三效催化剂的载体。

3 结论

采用共沉淀法制备了 CZ 储氧材料, 将乙醇、丙醇、乙二醇和丙三醇引入了陈化体系中, 考察了醇的种类对获得的材料及其负载的单 Pd 催化剂性能的影响。结果表明, 乙醇-水和丙醇-水陈化体系能显著提高 CZ 颗粒的分散性, 提高其比表面和孔容, 增大孔径并提高热稳定性。以该储氧材料为载体制备的单 Pd 催化剂在老化前后具有优异的储放氧性能、还原性能和三效催化活性, 对 C_3H_8 、NO 和 CO 起燃温度和完全转化温度低, 其中以丙醇-水体系陈化的储氧材料为载体制备的催化剂在老化后具有最好的催化活性, 表现出最强的抗烧结性能。

参考文献:

- [1] KASPAR J, FORNASIERO P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1/2): 19–29.
- [2] HUANG W Z, YANG J L, WANG C J, *et al.* Effects of Zr/Ce molar ratio and water content on thermal stability and structure of mixed ZrO_2 - CeO_2 oxides prepared via Sol-Gel process. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**(9): 2349–2356.
- [3] ENZO S, FRZTTINI R, DELOG F, *et al.* Neutron diffraction studies of ceria-zirconia catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Nanostruct. Mater.*, 1999, **12**(5-8): 673–676.

- [4] PENG-NA, CHEN SHAN-HU, ZHOU JU-FA, *et al.* Effect of Nd_2O_3 doping content on the properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27**(11): 1138–1144.
- [5] YUAN WEN- HUI, ZHOU CHEN-CHEN, LI LI. Study on catalytic properties of nano- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides prepared by modified Sol-Gel method. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(8): 820–824.
- [6] KIM J R, MYEONG W J, IHM S K. Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **71**(1/2): 57–63.
- [7] GENNARI F C, CARBAJAL R A, CONDO A, *et al.* Hydrogen interaction with Pd/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ nanocomposites prepared by microemulsion, coprecipitation and supercritical CO_2 treatment. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2011, **398**(1/2): 123–133.
- [8] TERRIBILE D, TROVARELLI A, LLOCRA J, *et al.* The preparation of high surface area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catal.Today*, 1998, **43**(1/2): 79–88.
- [9] YANG ZHI-QIANG, MAO DONG-SEN, ZHU HUI-LIN. Application of cerium-zirconium of solid solution prepared by microwave assisted method to low-temperature oxidation. *Chinese J. Catal.*, 2009, **30**(10): 997–1000.
- [10] ZHAO B, LI G F, GE C H, *et al.* Preparation of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **96**(3/4): 338–349.
- [11] HUANG LI-HUA, CHEN SHAN-HU, ZHANG QIU-LIN. Influence of composition of ageing system on performance of $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ oxygen storage materials. *Acta. Phys. Chim. Sin.*, 2013, **29**(5): 1097–1106.
- [12] BAO JIAN-GUO, YANG YUN-QUAN, WANG WEI-YAN, *et al.* Preparation of mesoporous Nano-alumina with large pore volume and pore diameter by azeotropic distillation-homogeneous precipitation. *Petrochemical Technology*, 2009, **38**(8): 839–844.
- [13] KAPOOR M P, RAJ A, MASTUMURA Y. Methanol decomposition over palladium supported mesoporous $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides. *Micropor Mesopor. Mat.*, 2001, **44-45**: 565–572.
- [14] YIN HAI-LIANG, ZHOU TONG-NA, LIU YUN-QI, *et al.* Preparation of mesoporous nano-alumina with large pore volume and high specific surface area by pH swing precipitation-azeotropic distillation method. *Journal of Functional Materials*, 2011, **2**(42): 283–286.
- [15] LIU L J, YAO Z J, LIU B, *et al.* Correlation of structural characteristics with catalytic performance of $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for NO reduction by CO. *J. Catal.*, 2010, **275**(1): 45–60.
- [16] FAN J, WEN D, WU X D, *et al.* Modification of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides by coprecipitated/impregnated Sr: Effect on the microstructure and oxygen storage capacity. *J. Catal.*, 2008, **258**(1): 177–186.
- [17] BOZO C, GAILLARD F, GUILHAUME N. Characterisation of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2001 **220**(1/2): 69–77.
- [18] YUE B H, ZHOU R X, WANG Y J, *et al.* Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/ Al_2O_3 catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, **295**(1): 31–39.
- [19] BECHE E, CHARVIN P, PERARNAU D. Ce3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$). *Surf. Interface Anal.*, 2008, **40**: 264–267.
- [20] FAN J, WU X D, WU X D, *et al.* Thermal ageing of Pt on low surface area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ mixed oxides: effect on the OSC performance. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2008, **81**(1/2): 38–48.
- [21] HE H, DAI H X, WONG K W, *et al.* Pd-, Pt-, and Rh-loaded $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ three-way catalysts: An investigation on performance and redox properties. *J. Catal.*, 2002, **206**(1): 1–13.
- [22] FORNASIERO P, DIMONTE R, RAO G R, *et al.* Rh-loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties. *J. Catal.*, 1995, **151**(1): 168–177.
- [23] LIU L C, WEI T, ZI X H, *et al.* Research on assembly of nano-Pd colloid and fabrication of supported Pd catalysts from the metal colloid. *Catal. Today*, 2010, **153**(3/4): 162–169.
- [24] DASARI H P, AHN K, PARK S Y, *et al.* Hydrogen production from water-splitting reaction based on RE-doped ceria-zirconia solid-solutions. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, **38**(14): 6097–6103.
- [25] RAJU V, JAENICK S, GAIK-KHUAN C. Effect of hydrothermal treatment and silica on thermal stability and oxygen storage capacity of ceria-zirconia. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, **91**(1/2): 92–100.
- [26] LI G F, WANG Q Y, ZHAO B, *et al.* Promoting effect of synthesis method on the property of nickel oxide doped $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and the catalytic behavior of Pd-only three-way catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2011, **105**(1/2): 151–162.
- [27] ZHANG Y, LIANG H, GAO X Y, *et al.* Three-dimensionally ordered macro-porous CuO-CeO_2 used for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gases. *Catal. Comm.*, 2009, **10**(10): 1432–1436.
- [28] BUENO-LOPEZ A, SUCH-BASANEZ I, DE LECEA C S M. Stabilization of active Rh_2O_3 species for catalytic decomposition of N_2O on La-, Pr-doped CeO_2 . *J. Catal.*, 2006, **244**(1): 102–112.
- [29] DONG F, SUDA A, TANABE T, *et al.* Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. *Catal. Today*, 2004, **93-95**: 827–832.
- [30] KOLLI T, LASSI U, RAHKAMAA-TOLONEN K, *et al.* The effect of barium on the catalytic behaviour of fresh and aged Pd-Ba-OSC/ Al_2O_3 catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2006, **298**: 65–72.
- [31] DIMONTE R, FORNASIERO P, KASPAR J, *et al.* Pd/ $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ / Al_2O_3 as advanced materials for three-way catalysts: Part I. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, **24**(3/4): 157–167.