# Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三元催化剂的制备及其表征

旷成秀<sup>1</sup>,刘康强<sup>1</sup>,李凤仪<sup>2</sup>

(1. 九江学院 化学与环境学院, 江西 九江 332005; 2. 南昌大学 应用化学研究所, 南昌 330047)

摘 要:应用共浸渍法和分层浸渍法制得了 Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,程序升温脱附(TPD)和 X 射 线衍射(XRD)对催化剂的催化活性进行了表征。结果表明,共浸渍法制得的 Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化 剂的催化性能优于分层浸渍法制得的 Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。这可能与 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的催 化过程符合 Langmuir-Hinshelwood 历程有关。

关键词:金属材料;贵金属;催化剂

中图分类号: O643.36<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2013)01-0017-04

# Preparation and Characterization of Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Three Way Catalyst

KUANG Chengxiu<sup>1</sup>, LIU Kangqiang<sup>1</sup>, LI Fengyi<sup>2</sup>

Department of Chemistry and Environment, Jiujiang University, Jiujiang 332005, Jiangxi, China;
Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared with methods of successive impregnation and co-impregnation, and catalytic activities were characterized by temperature programmed desorption (TPD) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by co-impregnation is superior to the catalyst prepared by successive impregnation. It was attributed to the catalytic mechanisms accorded with the Langmuir-Hinshelwood.

Key words: metal materials; precious metals; catalyst

为了减少汽车尾气排放给环境和人类带来的危害,在汽车排气系统中安装尾气催化器是对汽车尾 气进行净化的最重要手段之一,而催化器中促成汽 车尾气发生化学转化的部分是催化剂。三元催化剂 作为体外控制汽车排放污染的核心材料,可以将汽 车排放中的3种有害气体 CO、CH、NO<sub>x</sub>同时转化, 是汽车尾气净化催化剂研究的重点。

浸渍法是最传统的,也是应用最广泛的制备三 元催化剂方法之一。Zhou Kebin 等<sup>[1]</sup>用浸渍法和共 沉淀法制备了 Pd/LaFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd<sub>0.06</sub>/LaFe<sub>0.77</sub> Co<sub>0.17</sub>O<sub>3</sub> 两种单钯三效催化剂。结果表明,采用单 层浸渍法所制备的催化剂活性更高,特别是在富氧 条件下对 HC 的氧化和 NO<sub>x</sub> 的还原性能更好。浸渍 法制备的催化剂,贵金属主要分布在载体的表面, 催化剂中的贵金属粒子较小,金属比表面积大,且 大部分活性组分高度分散在载体的外表面,气相传 质阻力小,反应活性较高<sup>[2]</sup>。

本文采用分层浸渍和共浸渍的方法制得了 Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂并对其进行了表征和催化机 理探讨,对制备高性能三元催化剂具有指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 Pt、Pd 粉末分别溶于王水得到氯铂酸和氯钯 酸溶液,用氯化法将 Rh 粉末制备成 Rh<sup>3+</sup>的水溶液。 氧化铝(比表面积 167m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)。在无助剂的情况下, 用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体制作的 Pt-Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,其

收稿日期: 2012-04-26

第一作者: 旷成秀, 男, 硕士, 研究方向: 汽车尾气净化催化剂。E-mail: kuangchengxiu@sohu.com

Pt、Rh、Pd之间的最佳比例为 15:3:20<sup>[3]</sup>。Pt-Rh-Pd 总负载量为 0.10%。

1.1.1 1#催化剂的制备(共浸渍法)

氧化铝经773 K焙烧后等体积(即氧化铝的堆体积与贵金属溶液的体积之比等于1)浸渍于 Pt(VI)-Rh(III)-Pd(II)溶液中24 h,再分别于383 K和773 K下干燥与焙烧4 h,此时贵金属在A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面 以氧化态的形式分布。

1.1.2 2<sup>#</sup>催化剂的制备(分层浸渍法)

氧化铝经 773 K 焙烧后等体积浸渍于 Pt(VI)溶 液中 24 h, 再分别于 383 K 和 773 K 干燥与焙烧 4 h; 然后以同样的方法分别浸渍于 Pd(II)溶液和 Rh(III) 溶液中。此时贵金属在 A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面以氧化态的形式分布。

### 1.2 催化剂的活性测定

采用配气法测试系统对催化剂在不同温度下的 活性进行测定。测试装置流程见图 1。两类混合气 体由气瓶经减压阀、稳压阀、稳流阀、转子流量计, 进入混合罐,混合后气体进入管式炉被加热,用热 电偶测温。



### 图1 催化剂活性测试流程图

(1. N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>混合钢瓶; 2. CO、NO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、N<sub>2</sub>混合钢瓶; 3. H<sub>2</sub>钢瓶; 4.稳压阀; 5. 稳流阀; 6. 转子流量计; 7. 截止阀; 8. 混合罐; 9. 脉冲 进样阀; 10. 三通阀; 11. U型反应管; 12. 反应炉; 13. 六通阀; 14. 色 谱柱。)

#### Fig.1 Test schematic diagram of catalytic activity

(1. Steel cylinder of mixing  $O_2$  and  $N_2$ ; 2. Steel cylinder of mixing CO, NO,  $C_3H_8$ ,  $N_2$ ; 3. Steel cylinder of  $H_2$ ; 4. Regulator valve; 5. The steady flow valve; 6.Rotor flow meter; 7. Stop valve; 8. Mixing tube; 9. Pulse sampling valve; 10. Three-way valve. 11. Type U reaction tube; 12. Reaction furnace; 13. Six way valve; 14. Chromatographic column)

1.2.1 活性测试条件

空速为 20000/h, 混合前两瓶气体组成(体积 比)为 $\varphi$ (CO)=7.0%,  $\varphi$ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) $\varphi$ =2.0%,  $\varphi$ (NO)2.0%, 余为 N<sub>2</sub>; 另一瓶 $\varphi$ (O<sub>2</sub>)=12.5%, 余为 N<sub>2</sub>。混合后, 调节气体流量使  $\lambda$ =1( $\lambda$  为实际空燃比与理论空燃比 的比值,表示空燃比偏离理论值的程度)。反应气流 的 $\lambda$ 值可由下式计算<sup>[4]</sup>:

λ=1/(1+0.02545×[CO]+9[C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]-2[O<sub>2</sub>]-[NO]) 式中"[]"表示相应气体组分的体积百分浓度。 1.2.2 活性测定

每次称取100 mg 催化剂装入直径为5 mm 的反 应管中部,反应管的两端装入石英砂,端口用玻璃 棉塞紧。然后对催化剂进行活化。活化方式为:在 400℃条件下用纯 H<sub>2</sub> 气流还原 2 h。实验中的气体样 品采用经改装的 102G 型气相色谱仪进行分析<sup>[5]</sup>。 NO、CO 用 13X 分子筛柱分离,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>用 proparkQ 柱分离,最后由 N-2000 双通道色谱工作站(浙江 大学智能信息工程研究所)得出各组分峰面积,经 处理得到转化率。

# 1.3 催化剂的表征

1.3.1 程序升温脱附(TPD)表征

称取催化剂 100 mg 在 400℃进行活化,随后在 600℃条件下用高纯 N<sub>2</sub>(99.999%)吹扫 1 h,氮气气 氛下冷却至室温,在室温下吸附纯 O<sub>2</sub>(99.99%)至饱 和,然后用 N<sub>2</sub> 吹扫至色谱基线平稳; TPD 升温速 率为 5 K/min,得到 O<sub>2</sub> 的 TPD 曲线。

CO-TPD、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-TPD 的实验方法和条件与 O<sub>2</sub>-TPD 相同。

1.3.2 X 射线衍射(XRD)分析

催化剂 XRD 的测定在日本理学 D/MAX-RB 多 晶 X 射线衍射仪上进行,实验条件为 Cu 靶,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描速度 4 °/min。

# 2 结果与讨论

# 2.1 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化性能

2.1.1 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 CO 的氧化性能

1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>催化剂对CO转化为CO<sub>2</sub>的转化率与温度 的关系见图2。从图2可以看出,共浸渍法和分层浸 渍法制备的Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对CO的氧化作用 差别很小,只是在对CO的起燃作用时,分层浸渍法 制备的Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂略逊于共浸渍法。







2. 分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



(1. Pt-Pd-Rh/Al $_2O_3$  catalyst made by co-impregnation;

2. Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst made by impregnation)

2.1.2 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的氧化性能

1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>催化剂对C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>转化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的转化 率与温度的关系见图3。从图3可以看出,共浸渍法 制备的Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的氧化作用明 显优于分层浸渍法制备的Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。





2. Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst made by impregnation)

# 2.1.3 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 NO 的还原作用

1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>催化剂对 NO 的转化率与温度的关系见 图 4。由图 4 可以看出,共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh

/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 NO 的还原活性也明显优于分层浸 渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。



(1. 共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

2. 分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Fig.4 Activities of two catalysts for NO transformation

(1. Pt-Pd-Rh/Al $_2O_3$  catalyst made by co-impregnation;

2. Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst made by impregnation)

总之,共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂, 不管是氧化活性还是还原活性,都优于分层浸渍法 制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。这可能与 Pt、Rh、 Pd 三种金属间存在某种相互作用有关。在共浸渍法 制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中,由于 Pt、Rh、Pd 三种金属离子非常混合均匀地浸渍在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面, 因此, Pt、Rh、Pd 三种金属间存在的相互作用更强; 在分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中,由 于是先浸 Pt(VI), 后浸 Pd(II), 再浸 Rh(III), 因此, Pt、Rh、Pd 三种金属离子的均匀程度明显不如共浸 渍法,金属间的相互作用也较弱,从而导致在分层 浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的催化活性不 如共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。另一方 面,可能与催化剂中金属键的 d 百分数有关, d 百 分数越大, 表示留在 d 能带中的电子越多, 亦即 d 能带中的空穴越少。Pt、Pd、Rh 贵金属的金属键的 d 百分数分别为 44、46、50<sup>[6]</sup>。在共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O3 催化剂中,可能找到了一个较为理 想的金属键的 d 百分数, 使得在吸附氧化性气体时 提供电子,在吸附还原性气体时接受电子,从而同 时具有较好的氧化还原活性。由于 Rh 的外层电子 为  $4d^85s^1$ , Pd 为  $4d^{10}5s^0$ , Pt 为  $5d^96s^1$ ;当它们相互作 用时,原子间产生金属键。根据金属能带理论,在 形成金属键时, 5s 电子和 4d 电子的能级, 6s 电子

和 5d 电子的能级相互作用而扩展,形成 5s 能带和 4d 能带及 6s 能带和 5d 能带。由于 Rh 的 s 电子和 Pt 的 s 电子可以填充到 Pt, Pd, Rh 的 d 能带空穴 中去,而导致 d 空穴(电子因素)发生变化,催化剂的催化活性也应随着改变<sup>[6]</sup>。

# 2.2 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的吸附性能

1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>催化剂对 O<sub>2</sub>、CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的脱附温度 分别列于表 1。

# 表1 两种催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 峰温、CO-TPD 峰温、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-TPD 峰温

Table 1 O<sub>2</sub>-TPD, CO-TPD and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-TPD temperature of two catalysts

催化剂	O <sub>2</sub> -TPD	CO-TPD	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -TPD
	峰温/K	峰温/K	峰温/K
1#(共浸渍法)	360.6	350.3	366.4
2 <sup>#</sup> (分层浸渍法)	364.2	358.3	351.7

从表 1 可见, 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 峰温相差不大, CO-TPD 峰温相差也不大,但 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-TPD 峰温相差 较大(相差14.7K)。说明共浸渍法和分层浸渍法制 备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 O<sub>2</sub>和 CO 的吸附强度 差别不大,但对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的吸附强度,共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂远大于分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。结合前面所述的共浸渍法 和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的氧化作用,可以推断出 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的氧化作用符合 Langmuir-Hinshelwood 历程。即 O2 分子和 CO 分子或 C3H8 分子在催化剂表面邻近位置上先被吸附,活化,然 后 O<sub>2</sub>分子与 CO 分子或 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分子发生反应。共浸 渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CO 的氧化作用差别很小,对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的氧化作用,共 浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂明显优于分层 浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,主要是由于 这两种催化剂对CO分子和C3H8分子的吸附强度不 同造成的。

# 2.3 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 表征

1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>催化剂以及载体Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XRD结果见图 5。金属氧化物在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上有单层分布的趋向,金属 氧化物含量等于分散阈值时其分散度达到最高<sup>[7]</sup>。 从图 5 可看出,共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中没有出现贵金属的特征峰, 说明在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上没有 Pt、Pd、Rh 贵金属晶体, Pt、Pd、Rh 贵金属是以原子状态高度分散在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面。



# 图 5 催化剂样品和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体的 XRD 图谱

(1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体; 2. 共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

3. 分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### Fig.5 XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier and two catalysts

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier; 2. Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst made by co-impregnation;
3. Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst made by impregnation)

# 3 结论

(1) 共浸渍法和分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CO 的氧化作用差别很小,对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的氧化作用,共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 剂明显优于分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 剂。共浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 NO 的还原活性也明显优于分层浸渍法制备的 Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

(2) Pt-Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的氧 化作用符合 Langmuir-Hinshelwood 历程。

(3) 在 Pt-Rh-Pd 总负载量为 0.10%的情况下,

Pt、Pd、Rh 贵金属是以原子状态高度分散在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面。

## 参考文献:

 Zhou Kebin, Chen Hongde, Tian Qun. Pd/sulfated alumina: a novel catalyst for selective catalytic reduction of NO with methane[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 189(2): 225-232.