

3DOM材料在汽车尾气净化催化剂中的应用前景

周学礼^{1,2}, 祁洪飞^{2*}, 李鑫¹, 林彦², 鲁世强²

(1.南昌航空大学 航空制造工程学院, 南昌 330063; 2.北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 贵金属因其独特的催化性能, 在车用尾气净化催化剂行业倍受关注。简述了当前贵金属催化剂的研究现状及存在的不足, 并从三维有序大孔材料(3DOM)的特殊结构特征着手, 阐述了3DOM催化净化作用的特点和优势。为高催化活性和低制造成本的新型贵金属三维有序大孔材料的研制和应用提供可行性分析。

关键词: 金属材料; 贵金属; 三维有序大孔材料; 车用催化剂

中图分类号: V252.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0075-05

Application Prospect of 3DOM Materials in Auto-exhaust Purification Catalysts

ZHOU Xueli^{1,2}, QI Hongfei^{2*}, LI Xin¹, LIN Yan², LU Shiqiang²

(1. Aeronautical Manufacturing Engineering College, Nanchang Aeronautical University, Nanchang 330063, China;

2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Noble metals have become the focus in auto-exhaust catalysts owing to their unique catalytic properties. The current research status and problems of noble metal catalysts are sketched in the present, and the advantages of three dimensional ordered macroporous material (3DOM) catalyst, based on its characteristic of special structure, are also summarized. The feasibility analysis is provided for the development and application of the novel noble metal 3DOM catalysts with high catalytic activities and low manufacturing cost.

Key words: metal materials; noble metals; three dimensional ordered macroporous material (3DOM); auto-exhaust catalyst

近几十年来, 随着工业和经济的发展, 石油燃料的大量消耗所引起的有害物质对大气产生了严重的污染, 而汽车发动机的有害物质排放是造成大气污染的一个主要来源。对汽车尾气进行高效的净化处理, 是改善环境的客观需求, 也是贵金属催化领域面临的重大课题。如何解决汽车尾气净化处理中成本高、净化效率低等问题, 仍是当前的行业难题, 主要集中在以下几方面: ① 开发新型高效催化剂, 减少贵金属用量或尽可能寻找替代材料; ② 进一步提高催化剂的抗中毒能力, 延长其使用寿命; ③ 提高催化剂的低温活性并减少汽车在冷启动时的废气排放量; ④ 研制性能优异的金属或其他载体及可行

的载体成形方法, 以提高催化性能。因此, 开展新型功能催化材料在室内空气净化及工业催化领域的研究具有重要的理论意义和实用价值。

贵金属催化剂的催化性能和制造成本一直成为制约其广泛应用的瓶颈问题。降低贵金属用量的有效途径之一就是引入高效的催化剂载体^[1-2], 该载体应具备良好的电子传导能力、较大的比表面积、合理的孔结构以及优异的抗腐蚀性等特点^[3-4]。因此, 开发具有催化性能高且造价成本低的催化剂成为研究焦点。

本文从贵金属及三维有序大孔材料的结构性能角度简述了其在催化领域的研究现状, 并为高催化

收稿日期: 2014-02-27

第一作者: 周学礼, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属催化。E-mail: zxl120080503017@163.com

*通讯作者: 祁洪飞, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料。E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn

活性与低制造成本的新型催化材料的研制和应用提供参考。

1 车用贵金属尾气净化催化剂

贵金属催化剂按照组成和结构通常可分为均相催化剂和多相催化剂,均相贵金属催化剂中贵金属以高分散的纳米颗粒状态或金属簇形式存在,如金催化剂;多相贵金属催化剂中贵金属以颗粒状分散于载体上,可负载于金属氧化物或分子筛等载体之上^[5],如 Ag/TiO₂ 催化剂。属于多相催化剂的车用催化剂主要由 4 个部分组成:载体、高比表面的涂层、活性组分和助剂,以下分别进行介绍。

1.1 载体

在催化剂构成中,载体承载着主催化剂和助催化剂。载体本身没有催化活性,但其材质和结构的变化直接影响催化剂内部气体的质量传递与热量传递过程,进而对催化特性产生影响。一种好的催化剂载体必须具有如下基本性质:① 机械强度高,能够承受高温高速尾气流冲击和气缸工作以及路况不平等引起的剧烈振动;② 比表面积大,有利于催化活性组分物质的附着和分散,增加活性组分与尾气污染物的接触几率,提高催化剂对污染物的转化效率;③ 热稳定性好,避免高温工作时载体发生相变,导致催化剂烧结、结构坍塌等现象;④ 热容量低和导热率高,以缩短催化剂达到反应所需温度的时间,提高催化效率;⑤ 合适的孔隙结构或开孔率、适当的吸水率;⑥ 价格适当。

目前最常用的载体是整体窝状堇青石陶瓷(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂),由许多薄壁平行小通道构成整体,具有气流阻力小、几何表面大、无磨损、耐高温耐腐蚀、热膨胀系数小、机械强度高优点。但因其制备过程复杂导致其催化效率存在一定的局限性^[5]。

另外使用的金属型蜂窝状载体几何比表面积、开孔率、热传导率和热膨胀系数均比陶瓷载体高,其中 Fe-Cr-Al 型金属蜂窝状材料被认为是最具有前景的汽车尾气净化催化剂载体。但该材料的抗高温氧化性不佳,成型工艺过于复杂,载体与催化剂活性表面层结合牢固性较差,成本过于昂贵等问题制约了其广泛的应用。

1.2 活性涂层

活性涂层是通过浸渍均匀附着于载体的孔表面的,可以提供大的表面积来附着贵金属或其它活性

组分。涂层材料通常采用 γ -Al₂O₃, 具有很强的吸附能力和较大的比表面积,可使金属组分更加稳定和均匀的分散在其表面。但 γ -Al₂O₃ 在高温条件下会转变为基本无活性的 β -Al₂O₃、 α -Al₂O₃, 这种相变结果会使可供活性组分依附的 γ -Al₂O₃ 涂层材料的量不断减少,活性组分的含量也随之减少,进而降低三效催化装置的性能与寿命。通过加入 Ce、La、Ba、Sr、Zr 等稀土元素^[6]或碱土元素氧化物使金属组分保持较好的弥散性和分散能力,可抑制 γ -Al₂O₃ 的相变。

1.3 活性组分

活性组分可分为贵金属和非贵金属 2 种类型,本文主要介绍贵金属催化剂。贵金属对 CO 的氧化都具有很高的催化活性,但只有 Pt、Pd 对 HC 的氧化反应具有高催化活性,而 Rh 则是催化还原 NO_x 的主要成分,在还原性气氛中,Pt 对 NO_x 的还原反应也有良好的催化活性。

根据作用效果的不同,贵金属催化剂可分为“二元”、“三元”型催化剂和“复合”型催化剂。国外将 Pt、Pd 氧化型催化剂称为“二元(两效)”催化剂;由于 NO_x 排放标准的提高,可以同时净化 CO、HC 和 NO_x 的 Pt、Rh 催化剂也就应运而生,故称其“三元(三效)”催化剂。三元催化剂经历了 Pt、Rh、Pd 型催化剂和全 Pd 型催化剂两阶段的发展^[7-8]。在整个三元催化剂中,不同贵金属元素的作用并不是相互独立的,它们之间的协同作用^[7]对催化剂的整体行为是非常重要的。复合型催化剂主要是贵金属与稀土复合^[9],其中最具有代表性的为稀土含钨催化剂,单钨汽车尾气催化剂一般用稀土金属、碱土金属和过渡金属的氧化物作为助剂。

1.4 助剂

助剂能够提高催化剂的活性、选择性和寿命,但助剂本身没有催化作用,或活性较低。常用作助剂的是一些稀土元素和碱金属氧化物。CeO₂ 是汽车尾气三效催化剂最主要的助剂,其主要作用有:① 在氧气充足的条件下贮存氧,在氧气不足的条件下释放氧;② 提高贵金属的分散性,使贵金属元素均匀分散于活性涂层之上,减少了贵金属颗粒与 Al₂O₃ 形成固溶体的风险;③ 提高催化剂的抗中毒能力,以便更好的发挥作用;④ 提高催化剂的热稳定性,以延长其寿命等。

1.5 贵金属催化剂的研究状况

三元催化剂作为体外控制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 和

NO_x 同时转化, 是汽车尾气净化催化剂研究的重点之一。旷成秀等^[10]用共浸渍法制得了 Pt-Rh-Pd/Al₂O₃ 催化剂, 其结果表明: 金属间相互作用影响着催化剂的催化活性。这可能与金属键的 *d* 百分数有关, *d* 百分数越大, 表示留在 *d* 能带中的电子数越多, 即 *d* 能带中的空穴越少。Pt、Pd、Rh 的金属键的 *d* 百分数分别为 44、46、50^[11]。因此, 在多种贵金属组合的催化剂中, 应要找到一个合适的金属键百分数, 使得在氧化时供电子, 还原时受电子, 从而保持具有良好的氧化还原活性。由于 Rh 的外层电子为 4*d*⁸5*s*¹, Pd 为 4*d*¹⁰5*s*⁰, Pt 为 5*d*⁹6*s*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, 5*s* 和 4*d* 的电子能级, 6*s* 和 5*d* 的电子能级相互作用可以填充到 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变化^[11]。

因此, 在设计贵金属催化剂时, 选择与贵金属更加适配的载体, 或开发新的负载形式, 提高贵金属颗粒的单分散性和稳定性, 以期使催化剂具有更高的催化活性。

2 贵金属 3DOM 催化剂

2.1 3DOM 结构特征

三维有序大孔材料(three dimensional ordered macroporous material, 3DOM)是指孔径尺寸单一和孔结构在三维空间有序排列且孔径大于 50 nm 的有序多孔材料^[12]。作为多孔材料, 3DOM 在结构上具有孔径大, 孔径分布窄, 孔道排列整齐有序, 孔壁为纳米级尺寸等特征。这不仅可以提高物质扩散系数, 利于实现选择催化分离, 而且可以通过对孔壁材料进行适当的修饰, 以提高孔材料结构性能, 制备出多种功能材料。这些特性为 3DOM 在催化剂、载体、分离材料、磁性材料及光子晶体等应用领域提供先天有利的条件。

3DOM 的结构特征在很大程度上依赖其制备方法和工艺。其中, 胶体晶体模板法最为实用, 这主要是因为该法能够精确连续可控胶体晶体微球的粒径、晶粒分布及三维构筑层数。在多种胶体晶体模板组装方法中, 人们发现在组装成的胶体中以面心立方(fcc)或体心立方(hcp)结构为主, 并且通过计算机模拟计算证明, fcc 要比 hcp 结构更稳定^[13-14]。fcc 与 hcp 结构是等径圆球常见的最密堆积方式, 在 fcc 结构中, 密堆积层的相对位置按照 ABCABCABC...

方式作最密堆积, 重复周期为 3 层; 在 hcp 结构中, 密堆积层的相对位置按照 ABABAB... 方式作最密堆积, 重复周期为 2 层^[15], 如图 1^[14]所示。

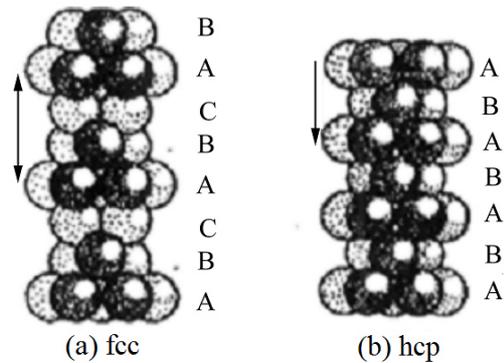


图1 两种最密堆积方式

Fig.1 Two closest packings

在最密堆积形式中, 每个球的配位数均为 12, 在同层与 6 个球配位, 上下层各 3 个。中心的球和这 12 个球的距离相等, 但这 12 个球的配位形式有所不同, 如图 2^[15]所示:

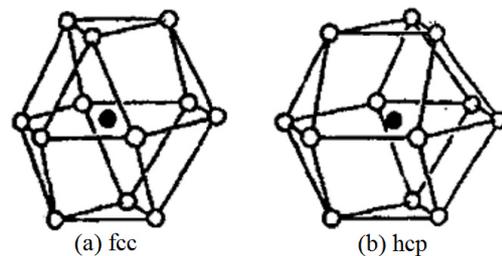


图2 两种最密堆积的配位情况

Fig.2 Two coordination forms of closest packing

刚性等径圆球常见的最密堆积方式中, 具有相同的最大堆积密度, 其堆积系数即球体积与整个堆积体积之比为 0.7405。在各种最密堆积中, 球间的空隙数目和大小也相同。然而胶球并非刚性球, 在胶晶组装过程中, 由于范德华力、静电作用力、毛细管力等作用力下, 会导致胶球发生形变粘接, 使得胶球实际空隙占有率小于 26%, 而胶球间发生变形粘接对于合成具有相通孔道的大孔结构至关重要, 因为胶球间的粘接部分不被其他物质填充, 当胶球模板去除后就会成为孔洞, 在 3DOM 中形成连接大孔的通道。由于 3DOM 的孔结构、孔壁材料组成可在很大范围内调变, 可以根据人们的要求或需

要组装出形态各异、功能独特的新型功能材料。在物理、化学等领域有着诱人的广泛应用前景,对未来光学及催化分离等领域的相关技术发展将产生巨大影响。

2.2 贵金属 3DOM 催化材料的展望

经过十多年的研究,科研人员已掌握了 3DOM 的制备、结构控制及形貌表征等方面的关键技术。胶体晶体模板也成为制备 3DOM 最常用的方法,该法制备的金属、金属氧化物、聚合物、碳材料等各类三维有序大孔材料正逐步应用于吸附分离、过滤、催化等领域。目前,国内外对 3DOM 的研究,主要聚焦于其结构优势通过对孔壁材料修饰,以及复合其他功能性材料等负载工艺来制备新型 3DOM 材料,使其推向实际应用阶段。结合 3DOM 独特的结构特征,已经制备出了高催化活性的 3DOM 选择催化氧化型^[16-17]及光催化型的催化剂^[18]。并且人们发现在诸多催化行业内,有孔结构催化剂比无孔结构催化剂的催化活性及催化效率都明显要高,如 Sadakane 等^[19]合成对内燃机中碳颗粒具有很高催化活性的 3DOM 钙钛矿型氧化物 $[\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3 (x=0\sim 0.4)]$,研究表明 3DOM LaFeO_3 比无孔结构钙钛矿型 LaFeO_3 的催化活性要高,原因是碳颗粒在有孔结构催化剂中的接触面积大且扩散速度快;Stein 等^[20]用负载了金属银的 3DOM $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行乙烯环氧化反应的研究表明,具有 3DOM 结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化载体所得环氧乙烷的产率,明显高于以商业的普通大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体所得的产率;Yu 等^[21]将 Pt/Au 合金负载到 3DOM 炭上面,用于直接甲醇燃料电池的研究,与商业化的炭黑相比,对甲醇氧化展现了更好的效果,这主要是因为三维有序大孔结构表面积大,使催化剂的活性组分分布更加均匀,扩散效率和负载量更高。

然而,有关贵金属催化行业进行 3DOM 结构催化剂类型的研究比较少,尤其在汽车尾气净化处理上。3DOM 作为催化剂材料,大孔和孔的开放性是其结构上的两大特点。较开放的大孔结构则会连接更多的基团,具有较高的活性和选择性。3DOM 结构孔壁一般都由纳米粒子构成,通过对其表面进行进一步修饰,将有序大孔材料的特殊性能与贵金属在催化活性上表现出的独特性能结合起来,有望制备出具有比表面积大、表面能高和催化活性位多的新型有序大孔催化材料。例如 Pt、Pd、Rh、Au 等具有催化特性贵金属通过合适的负载工艺与 SiO_2 、 Al_2O_3 等 3DOM 材料结合,严格控制微观结构可大

大提高催化活性和降低贵金属用量。这种新型有序大孔催化材料在降低制造成本的同时,还可以调控出高活性的催化性能,在汽车尾气处理及环境保护中具有重要的研究价值。

3 结束语

贵金属在汽车尾气净化催化剂领域具有的独特催化性能,是其他材料无法比拟的,但因资源有限,价格昂贵,制约了其广泛的应用。在当前汽车尾气净化催化剂存在催化效率低和催化活性不足的情况下,通过改善催化剂组成结构,尤其是其载体类型,来保证高催化活性的同时尽量减少贵金属用量,成为当前国内外汽车尾气净化催化剂行业发展的一个重要途径。其中以 3DOM 最为典型,其独特的结构优势及作为催化载体表现出高催化活性的潜力与贵金属特异的催化性能有机结合起来,可以成为汽车尾气净化催化剂的新研究方向。利用新工艺对 3DOM 进行可控的结构设计,在拓展三维孔材料的应用具有重要的研究价值。

参考文献:

- [1] 张爱敏,宁平,黄荣光,等.汽车尾气净化用贵金属催化材料研究进展[J].贵金属,2005,26(3):66-70.
Zhang A, Ning P, Huang R, et al. Investigation progress on PM catalytic materials purifying automotive emission [J]. Precious Metals, 2005, 26(3): 66-70.
- [2] Ralph T R, Hogarth M P. Catalyst for low temperature fuel cells[J]. Platinum Met Rev, 2002, 46(3): 117-135.
- [3] Shao Y Y, Liu J, Wang Y, et al. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects[J]. J Mater Chem, 2009, 19(1): 46-59.
- [4] 杨苏东,梁彦瑜,温祝亮,等.不同载体负载Pd催化剂对甲酸的电催化氧化活性比较[J].电化学,2011,17(2):175-179.
Yang S, Liang Y, Wen Z, et al. Comparison of catalytic performance on different materials supported Pd catalysts for formic acid oxidation[J]. Electrochemistry, 2011, 17(2): 175-179.
- [5] 卢雯婷,陈敬超,冯晶,等.贵金属催化剂的应用研究进展[J].稀有金属材料与工程,2012,41(1):184-187.
Lu W, Chen J, Feng J, et al. Research progress of noble metal catalyst application[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(1): 184-187.

- [6] 查进. 汽车尾气净化用三效催化剂中储氧材料的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 2-6.
Zha J. Study on the oxygen storage materials in three way catalysts for automotive exhaust purification[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009: 2-6.
- [7] 张爱敏, 宁平, 赵云昆, 等. 贵金属在载体上的分布对催化剂性能的影响[J]. 稀有金属材料工程, 2007, 36(3): 394-397.
Zhang A, Ning P, Zhao Y, et al. Influences of precious metal distributions on substrations on catalyst properties [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 394-397.
- [8] 赵秋伶, 徐小健, 蔡秀琴. 汽车尾气净化催化剂及载体的研究进展[J]. 广州化工, 2009, 37(8): 15-18.
- [9] 杨建新, 熊祥辉, 蔡兴旺. 纳米材料在汽车尾气净化中的应用[J]. 韶关学院学报: 自然科学版, 2005, 26(3): 58-60.
Yang J, Xiong X, Cai X. Application of nanomaterials in let-off gas cleanser of autos[J]. Journal of Shaoguan University: Natural Science, 2005, 26(3): 58-60.
- [10] 旷成秀, 刘康强, 李凤仪. Pt-Rh-Pd/Al₂O₃ 三元催化剂的制备及其表征[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 17-20.
Kuang C, Liu K, Li F. Preparation and characterization of Pt-Rh-Pd/Al₂O₃ three way catalyst[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 17-20.
- [11] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 251-547.
- [12] Wang D, Caruso R A, Caruso F. Synthesis of macroporous titania and inorganic composite materials from coated colloidal spheres — a novel route to tune pore morphology[J]. Chem Mater, 2001, 13(2): 364-371.
- [13] Míguez H, Meseguer F, Lopez C, et al. Evidence of fcc crystallization of SiO₂ nanospheres[J]. Langmuir, 1997, 13(3): 6009-6011.
- [14] Bollhuis P G, Frenkel D, Mau S, et al. Entropy difference between crystal phases[J]. Nature, 1997, 388(11): 235-237.
- [15] 周公度, 段连云. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 308-310.
- [16] Guan G Q, Zapf R, Kolb G, et al. Preferential CO oxidation over catalysts with well defined inverse opal structure in microchannels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(2): 797-801.
- [17] Zhang P Y, Dong D, Chen X H, et al. Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 7051-7055.
- [18] Sadakane M, Sasaki K, Kunioku H, et al. Preparation of 3-D ordered macroporous tungsten oxides and nanocrystalline particulate tungsten oxides using a colloidal crystal template method, and their structural characterization and application as photocatalysts under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(9): 1811-1818.
- [19] Sadakane M, Asanuma T, Kubo J, et al. Facile procedure to prepare three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) Perovskite-type mixed metal oxides by colloidal crystal templating method[J]. Chem Mater, 2005, 17(8): 3546-3551.
- [20] Stein A, Schroden R C. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids materials for photonics and beyond, current opinion solid state[J]. Materials Science, 2001, 5(6): 553-564.
- [21] Yu J, Yoon S, Chai G. Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars[J]. Carbon, 2001, 39(9): 1442-1446.