

水热晶化法制备 RhCeZrLaNdO_x 催化剂及其性能研究

朱敬芳^{1,2}, 杨冬霞¹, 于飞¹, 常仕英¹, 桓源峰¹, 顾永万^{1,2*}, 潘再富^{2*}, 赵云昆^{1,2}

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用水热晶化法一步制备了 RhCeZrLaNdO_x 系列催化剂, 测定其比表面积、储氧量和还原温度等性能参数, 并进行结构和形貌表征, 研究了制备过程中水热晶化温度和时间、表面活性剂等条件对催化剂性能、结构和形貌的影响。结果表明, 以月桂酸作为表面活性剂, 在 160°C 水热晶化 4 h 制备的催化剂具有较大的比表面积、较高的储氧量和较低的还原温度, 微观结构为四方相的固溶体纳米颗粒。与传统浸渍法制备的 Rh/CeZrLaNdO_x 催化剂比较, 水热晶化法制备的催化剂对 CO 还原 NO 具有更好的低温催化活性。

关键词: 催化化学; 汽车尾气; RhCeZrLaNdO_x; 制备; 催化活性

中图分类号: O643.3; TQ426.96 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)04-0001-07

Study on Preparation of RhCeZrLaNdO_x Catalysts by Hydrothermal Crystallization and Their Performance

ZHU Jing-fang^{1,2}, YANG Dong-xia¹, YU Fei¹, CHANG Shi-ying¹,
HUAN Yuan-feng¹, GU Yong-wan^{1,2*}, PAN Zai-fu^{2*}, ZHAO Yun-kun^{1,2}

(1. Kunming Sino-platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. State Key Laboratory Advanced Technologies of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A series of RhCeZrLaNdO_x catalysts were prepared by one-step hydrothermal crystallization method. The influence of hydrothermal crystallization time, temperature and the type of surfactant on physical and chemical properties of the catalysts was investigated by evaluating their specific surface area, oxygen storage capacity and reduction temperature. The results showed that the catalysts prepared at 160°C hydrothermal crystallization for 4 h and the lauric acid as surfactant had larger specific surface area, low reduction temperature, high oxygen storage capacity. The microstructure of the catalyst is solid solution nanoparticles with tetragonal phase. The catalytic activity of RhCeZrLaNdO_x for CO and NO was better than that of the traditional Rh/CeZrLaNdO_x catalysts.

Key words: catalyst chemistry; automobile exhaust; RhCeZrLaNdO_x; preparation; catalyst activity

随着我国经济的快速增长, 汽车保有量大幅增加, 同时汽车排放的尾气对环境造成的污染越来越严重, 汽车尾气净化技术是减少汽车排放尾气污染较有效的方法。即将全面实施的《轻型车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》(简称国六)对汽

车尾气净化技术提出了更高的要求。

汽油车排放的废气主要有一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x), 其中 CO 和 HC 需彻底氧化, NO_x 需完全还原, 从而实现无害排放。三效催化剂(TWC)是同时净化 CO、HC 和 NO_x 最有

收稿日期: 2019-09-12

基金项目: 云南省应用基础研究计划项目青年项目(2017FD213), 云南省科技计划项目创新引导与科技型企业培育计划(2018DC005)

第一作者: 朱敬芳, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: jingfang.zhu@spm-catalyst.com

*通讯作者: 顾永万, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: yongwan.gu@spm-catalyst.com

*通讯作者: 潘再富, 男, 高级工程师, 研究方向: 工业催化, E-mail: panzf@ipm.com.cn

效的催化剂。大量的研究发现,在三效催化剂中,贵金属铑对 NO_x 具有很好的催化还原活性, O_2 的浓度会直接影响其转化效率。在氧化性的气氛中, N_2 是唯一的还原产物;在无氧条件下,低温的主要还原产物是 NH_3 , 高温的主要还原产物是 N_2 ^[1-2]。而稀土铈基(CeO_2 - ZrO_2)储氧材料由于铈的价态具有可变性(Ce^{3+} 和 Ce^{4+}),能够在稀燃环境下存储氧和在富燃环境下释放晶格氧,进而扩宽催化剂的空燃比窗口,因此在汽车尾气净化催化剂中得到了广泛应用^[3-5]。通过镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)和钇(Y)等稀土对铈基储氧材料进行掺杂改性能明显提高材料的比表面积、储氧性能、热稳定性等^[6-18]。田久英等^[18]研究表明,钕掺杂制备的 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 形成了 CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3 三元氧化物均相固溶体,且钕的掺杂提升了材料的还原性和高温稳定性。Wang 等^[19]研究表明钕掺杂到铈氧化物中可以提升其氧化性和储氧性能,提高催化剂的活性,扩宽空燃比窗口。有一些研究报道^[20-22],在制备铈复合储氧材料的方法中,水热晶化法可以明显提高材料的储氧性能和织构性能。还有些研究认为通过表面活性剂的添加,改善材料在晶化过程中的孔道结构,因此也能够提高材料的物化性能^[23]。

传统的 Rh/CeZrLaNdO_x 催化剂采用浸渍法,将硝酸铑浸渍负载在合成好的 CeZrLaNdO_x 复合氧化物载体上而制备得到。本文采用水热晶化法,将硝酸铑和 CeZrLaNdO_x 复合氧化物的硝酸盐前驱体混合后,一步制备得到 RhCeZrLaNdO_x 催化剂。考察水热晶化时间和温度,以及添加不同表面活性剂对催化剂的性能和结构的影响,以 CO 还原 NO 为评价反应,对比两种方法制备的催化剂的活性,为研制满足国六标准的汽车尾气净化催化剂提供支持。

1 实验

1.1 实验材料

硝酸铈六水合物($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镨五水合物($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镧六水合物($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钕六水合物($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、月桂酸、聚乙烯醇(PVA)、双氧水(H_2O_2)、氨水(25%)均为分析纯试剂,购自国药试剂。硝酸铑($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$)溶液(Rh 的质量浓度为 8.6%)由贵研铂业有限责任公司提供。

商用 CeZrLaNdO_x 复合物($m(\text{CeO}_2):m(\text{ZrO}_2):m(\text{La}_2\text{O}_3):m(\text{Nd}_2\text{O}_3)=40:50:5:5$)购自 Solvay 公司。实

验用水为去离子水。制备用水热反应釜内衬罐为聚四氟乙烯材质,容积 150 mL,最高工作温度 200℃。

1.2 水热晶化法制备 RhCeZrLaNdO_x 催化剂

采用水热晶化法,在不同水热时间、温度、不同表面活性剂种类条件下制备 RhCeZrLaNdO_x 催化剂各 20 g,其中 $m(\text{Rh}):m(\text{CeO}_2):m(\text{ZrO}_2):m(\text{La}_2\text{O}_3):m(\text{Nd}_2\text{O}_3)=1:39:50:5:5$ 。

按 $m(\text{Rh}):m(\text{CeO}_2):m(\text{ZrO}_2):m(\text{La}_2\text{O}_3):m(\text{Nd}_2\text{O}_3)=1:39:50:5:5$ 的比例,称取 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 2.33 g,加 100 mL 去离子水稀释;称取 19.68 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、34.84 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、2.66 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.60 g $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分别加入到稀释后的 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中搅拌使其充分溶解,添加 5 mL 双氧水到溶液中搅拌 10 min,形成前驱体溶液,滴加浓度为 25%的氨水到前驱体溶液中直至 pH=9,停止滴加氨水,前驱体溶液沉淀完成,根据实验方案添加质量分数为 5%的表面活性剂(或者不添加),搅拌 30 min。按照上述步骤分别制备 7 份前驱体沉淀物,将沉淀物分别转移至水热晶化反应釜中,按照后文表 1 的条件,进行不同水热温度、时间的晶化过程。水热晶化完成后,使用去离子水对水热晶化后的沉淀洗涤 5 次,将洗涤后得到的沉淀置于坩埚中,放入鼓风干燥箱中,在 120℃ 下烘干 6 h,烘干后的粉末置于马弗炉中,空气气氛下,550℃ 煅烧 4 h 得到 RhCeZrLaNdO_x 催化剂的新鲜样品(以编号“-F”标识),将新鲜样品取出 10 g,置于马弗炉中,空气气氛下,1000℃ 煅烧 4 h 得到催化剂的老化样品(以编号“-A”标识)。

1.3 浸渍法制备 Rh/CeZrLaNdO_x 催化剂比对样品

以商用 CeZrLaNdO_x 储氧材料为载体,采用浸渍法制备 Rh 的负载量(质量分数,下同)为 1%的 Rh/CeZrLaNdO_x 催化剂 20 g,称取 2.33 g $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,加 50 mL 去离子水进行稀释;称取 19.8 g CeZrLaNdO_x 储氧材料浸渍到稀释后的 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,室温下搅拌 2 h,静置 2 h。观察上层溶液由黄色变为无色,此时贵金属已经浸渍到载体中。将浸渍后的溶液放置于鼓风干燥箱中,在 120℃ 下干燥 6 h,将干燥后的粉末放置于马弗炉中,在空气气氛中于 550℃ 焙烧 4 h 得到新鲜催化剂(标记为 Rh/CeZrLaNdO_x-F);取 10 g 新鲜催化剂置于马弗炉中,在空气气氛中,经过 1000℃,焙烧 4 h 得到老化催化剂(标记为 Rh/CeZrLaNdO_x-A)。

1.4 催化剂的表征

1) 储氧量(OSC)采用热重-差热分析仪(TG-

DTA, 德国 Netzsch STA449F3)进行测试。称量 100 mg 干燥样品置于 Al₂O₃ 坩埚中, 在 550℃时通入 10%(体积分数, 下同) O₂-Ar 混合气体进行预处理 20 min, 将通入的气体由 10% O₂-Ar 混合气体切换为 10% H₂-Ar 混合气体, 并在 550℃维持 90 min, 记录整个过程中样品质量变化。储氧量(OSC)由还原过程中样品质量损失百分比计算得到^[6]。

2) 比表面积(S_{BET})采用 N₂-物理吸附仪(美国康塔 NOVA 2000e)测定。测试前, 将样品在 300℃真空条件下预处理 3 h, 以高纯氮作吸附质, 液氮温度下进行测定^[20]。

3) 还原温度采用化学吸附仪(美国康塔 CHEMBET 3000)完成。将 100 mg 样品置于 U 型石英管中, 在 20% O₂-He 气氛中 550℃预处理 1 h, 以 He 气吹扫 1 h, 样品降温至 50℃, 然后在流量为 75 mL/min 的 10% H₂-He 混合气氛中进行程序升温还原反应, 以 10℃/min 的升温速率升到 900℃, 用热导检测器记录信号^[20]。

4) 结构表征^[20]。采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku D/max-2000)测定样品的 XRD 图谱。测试条件为: 辐射源为 Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm), 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 10°~90°, 步长为 0.02°。

5) 形貌观察。采用高分辨透射电镜(TEM, 日本 JEM-2100)观察样品的微观形貌。

1.5 催化活性对比测试

催化剂性能测试在一套专用的多路固定床连续微型反应器中进行^[10, 20]。催化剂经压片过筛后选择粒径为 40~60 目的催化剂作为测试媒介, 催化剂用量为 0.5 g。测试过程中的各路气体分别用质量流量计计量进入混合器, 模拟气组成为: NO 1000 $\times 10^{-6}$ 、CO 1000 $\times 10^{-6}$ 和 CO₂ 8%, N₂ 为平衡气, 气体空速为 60000 h⁻¹。用傅里叶红外光谱分析仪(美国 MKS2030)检测不同温度下反应器前后模拟气中 NO 和 CO 的浓度, 计算转化率。

2 结果与讨论

2.1 水热晶化制备条件对催化剂特征性能的影响

2.1.1 比表面积和储氧量

由于汽车尾气净化催化剂需要在高空速和高温条件下使用, 因此要求催化剂具有优异的储氧性能、较大的比表面积和良好的高温热稳定性。表 1 列出了不同水热晶化条件制备的催化剂的比表面积和储氧量测试结果。

表 1 不同水热晶化条件制备的 RhCeZrLaNdO_x 催化剂的比表面积(S_{BET})和储氧量(OSC)

Tab.1 Specific surface area (S_{BET}) and oxygen storage capacity (OSC) of RhCeZrLaNdO_x catalysts prepared at various hydrothermal crystallization conditions

样品 编号	水热晶化条件		$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$		OSC/ $(\mu\text{mol}/\text{g})$	
	表面 活性剂	温度/ 时间/ °C h	新鲜	老化	新鲜	老化
RCZLN-1	月桂酸	120 2	89	32	584	478
RCZLN-2	月桂酸	120 4	92	50	590	487
RCZLN-3	月桂酸	120 8	93	52	595	500
RCZLN-4	月桂酸	140 4	93	58	597	490
RCZLN-5	月桂酸	160 4	96	60	631	518
RCZLN-6	PVA	160 4	87	34	583	469
RCZLN-7	无	160 4	40	17	450	367

1) 考察水热时间的影响。表 1 中样品 RCZLN-1、2、3 的数据表明, 保持水热晶化温度为 120℃, 水热时间由 2 h 增加到 8 h, 制备的新鲜态 RhCeZrLaNdO_x 催化剂比表面积逐渐增大, 储氧量逐渐升高, 但增幅较小, 说明水热晶化时间对催化剂新鲜态下的比表面积和储氧量的影响较小; 经过 1000℃老化后, 催化剂的比表面积和储氧量均较新鲜状态时降低, 这主要是由于在高温煅烧的过程中, 催化剂发生烧结, 致使材料内发生大孔坍塌、小孔团聚造成的。老化后, 晶化时间为 2 h 的催化剂样品(RCZLN-1)比表面积衰减严重, 仅为 32 m²/g; 晶化时间为 4 h 和 8 h 的样品比表面积有所衰减, 结果分别为 50 和 52 m²/g, 说明晶化时间的长短对催化剂的热稳定性有较大影响。随着晶化时间的增长, 催化剂的热稳定性增强, 当水热时间大于 4 h 后, 晶化时间的增长对催化剂的热稳定性影响变小, 据此, 水热晶化反应时间以 4 h 为宜。老化后, 随着晶化时间的增长, 催化剂的储氧量也随之增高, 这主要是由于随着水热晶化时间延长, Zr⁴⁺、La³⁺、Nd³⁺ 离子更容易进入到 CeO₂ 晶格内部进行掺杂, 减少团聚, 提升催化剂的热稳定性和储氧量^[14]。

2) 考察晶化温度的影响。表 1 中样品 RCZLN-2、4、5 结果表明, 保持水热晶化时间为 4 h, 晶化温度从 120℃升高到 160℃(考虑水热釜工作温度和压力的安全限制, 未进一步提高温度), 制备得到的新鲜态催化剂的比表面积逐渐增大, 储氧量逐渐升高; 温度为 160℃时制备的催化剂(RCZLN-5)比表面积和储氧量最大, 分别为 96 m²/g 和 631 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。老化后, 催化剂的比表面积和储氧量都减少, 但随

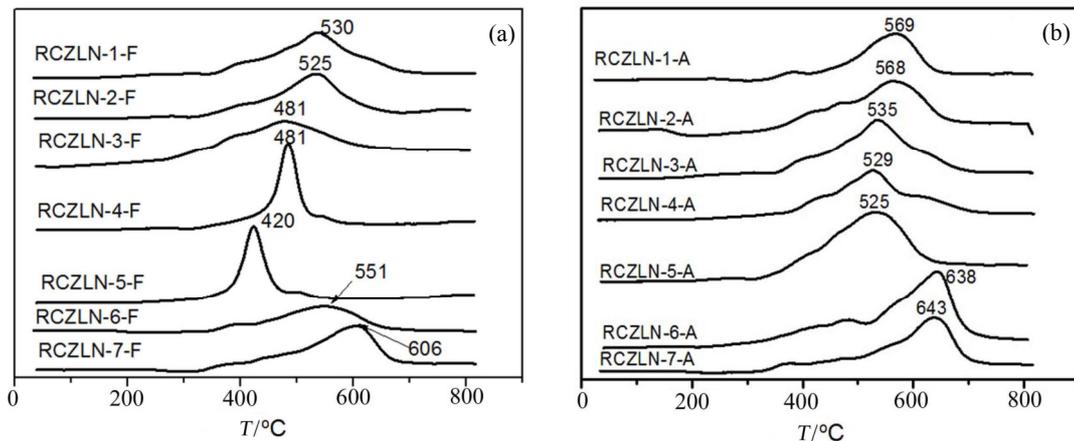
着制备温度升高,比表面积的衰减率逐渐减少,说明水热晶化温度对材料的晶型成长具有很大影响。当水热晶化条件为 160℃时,老化后催化剂的比表面积和储氧量较大,分别为 60 m²/g 和 518 μmol/g。综合以上结果,水热晶化温度 160℃为宜。

3) 考察表面活性剂的影响。由表 1 数据可见,采用相同的水热晶化制备条件(160℃, 4 h),对比添加月桂酸(RCZLN-5)、PVA(RCZLN-6)作为表面活性剂和不添加表面活性剂催化剂样品(RCZLN-7)的比表面积和储氧量。RCZLN-5 样品的新鲜态和老化后

的比表面积和储氧量均较其他两个样品更优。主要是由于表面活性剂对材料的孔道成型具有很重要的作用,月桂酸宜作为制备用表面活性剂。

2.1.2 还原性能

催化剂的还原温度越低,其还原性能越优,催化剂中存储的晶格氧能够在更低的温度下释放,有利于扩宽空燃比窗口,更有利于催化剂的活性。不同水热晶化条件下制备的 RhCeZrLaNdO_x 催化剂样品的程序升温还原曲线如图 1 所示。



(a). 新鲜态样品(Fresh samples); (b). 老化态样品(Aged samples)

图 1 RhCeZrLaNdO_x 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.1 H₂-TPR curves of RhCeZrLaNdO_x catalysts

图 1 结果表明,催化剂样品在 400℃~650℃均出现一个明显的还原峰,为 CeO₂ 释放的晶格氧与 H₂ 发生反应,进而被还原为 Ce₂O₃ 的还原峰^[6]。从新鲜态样品曲线(图 1(a))看出,水热晶化温度为 120℃时,随着反应时间的延长(样品 RCZLN-1、2、3),催化剂的还原温度逐渐降低;保持反应时间不变,随着水热温度的升高(样品 RCZLN-2、4、5),催化剂的还原温度逐渐降低,且还原温度的峰型更尖锐。说明水热晶化时间和温度对催化材料的成型有较大影响。水热晶化时间越长,温度越高,越有利于其他离子掺杂进入 CeO₂ 的晶格内部,形成更多的氧空穴,具有更多的晶格氧,使得催化剂的还原温度更低。催化剂老化后,所有样品的还原温度升高(图 1(b)),这主要是由于在老化过程中,催化剂材料内部孔道结构的坍塌造成氧空穴位减少,导致晶格氧变少造成的。

结合表 1 的比表面积(S_{BET})数据,添加 PVA 作为表面活性剂(图 1 曲线 6-F 和 6-A)以及不添加表面

活性剂(图 1 曲线 7-F 和 7-A)时,样品内部的孔道不够好,因此还原温度比较高。RCZLN-5 催化剂具有较低的还原温度,新鲜和老化的还原温度分别为 420℃和 525℃。

综合 2.1.1 和 2.1.2 的结果,以月桂酸作为表面活性剂,160℃水热晶化 4 h 制备得到的催化剂(RCZLN-5),具有较大的比表面积、较高的储氧量和较低的还原温度,且具有较好的热稳定性。在后续的研究中,采用该样品进行结构、形貌和催化活性研究。

2.1.3 结构和形貌

对具有最佳性能参数的 RCZLN-5 催化剂进行结构表征和形貌观测,其 XRD 图谱如图 2 所示,TEM 图像如图 3 所示。

图 2 中 2θ 为 29.8°、34.2°、50.1°及 59.5°处出现 4 个特征衍射峰,根据文献报道^[6],当铈锆固溶体主要以立方晶型存在时,[111]晶面的衍射峰在 29°附近,主要以四方晶型存在时,[111]晶面的衍

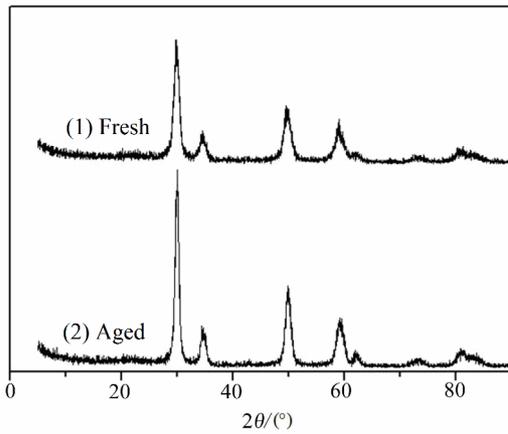


图 2 RCZLN-5 催化剂新鲜态和老化后的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of fresh and aged sample RCZLN-5

射峰在 30°左右，图 2 中催化剂的 2θ 为 29.8° ，说明该催化剂主要以四方晶型存在。图中没有出现 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 的晶相衍射峰，说明 Zr^{4+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 已经掺杂进入到 CeO_2 的晶格内部，形成固溶体；XRD 衍射峰中没有出现单质 Rh 或者 Rh_2O_3 的衍射峰，说明 Rh 可能像 Zr^{4+} 等离子掺杂到 CeO_2 的晶格内部形成固溶体。催化剂老化后，仍以四方相的固溶体存在，但衍射峰强度增强，峰型变得更加尖锐，说明在 $1000^\circ C$ 老化过程中，发生了部分烧结，导致晶粒尺寸增加。

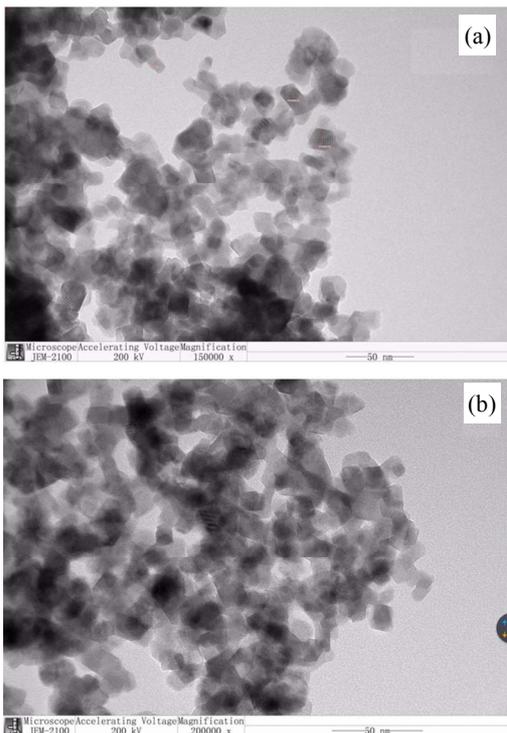


图 3 新鲜态(a)和老化(b)的 RCZLN-5 样品的 TEM 图像
Fig.3 TEM images of fresh (a) and aged (b) sample RCZLN-5

水热晶化过程有利于催化材料的成型，不易聚集，因此形成的催化材料颗粒较小，由图 3(a)可见，新鲜样品微观形貌为立方形纳米颗粒，尺寸为 $5\sim 8$ nm。老化后，由图 3(b)可见，催化材料由于烧结而有所团聚，但仍是立方形的纳米颗粒，颗粒大小增大到 $13\sim 20$ nm。图 3 中新鲜样品与老化样品中均未见单质铑的颗粒，表明活性金属铑可能以离子状态进入 CeO_2 的晶格中形成固溶体。

2.2 催化剂对 CO 还原 NO 的催化活性

对比测定了水热晶化法制备的 RCZLN-5 样品、浸渍法制备的 Rh/CeZrLaNdO_x 两种催化剂样品对模拟汽车尾气废气(CO+NO)的催化活性，得到 CO 和 NO 的转化率-温度曲线，如图 4 所示，根据图 4 得到的对应特征温度列于表 2。

对比图 4 中两种新鲜态样品的曲线，CO 和 NO 的催化转化率都可以达到 100%。在新鲜态 RCZLN-5 催化剂作用下，CO 和 NO 的转化率曲线更靠近左侧低温区域，说明水热晶化法制备的催化剂比浸渍法制备的催化剂(Rh/CeZrLaNdO_x-F)具有更优的低温催化活性。催化剂经相同条件老化后，

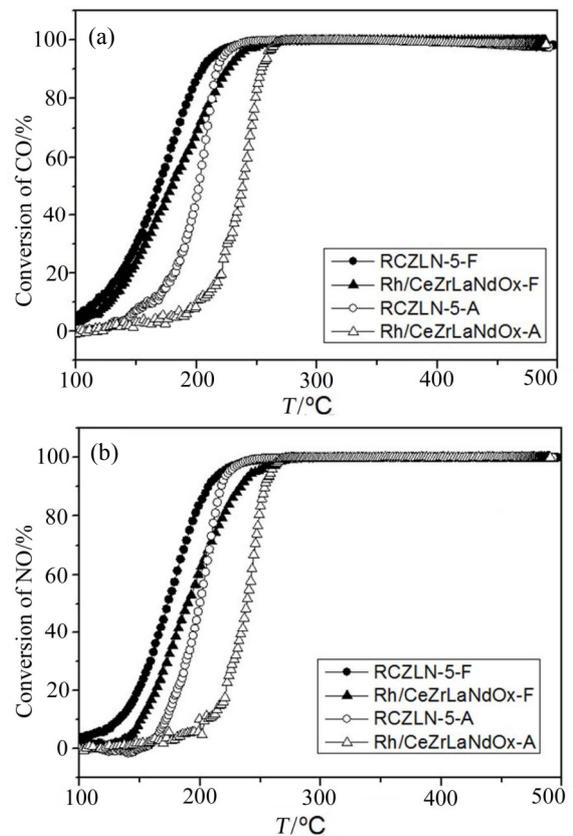


图 4 两种样品对 CO(a)和 NO(b)的催化转化率-温度曲线
Fig.4 Conversion-temperature profiles of CO (a) and NO (b) of two samples

CO 和 NO 的转化率曲线均向高温方向移动, 催化剂活性变差。与比表面积和 TEM 表征结果相互佐证, 这主要是由于催化剂老化后, 比表面积变小、纳米颗粒变大, 导致催化剂的活性位点变少造成的。老化后, 对比 CO 和 NO 的转化率曲线, RCZLN-5-A 比 Rh/CeZrLaNdO_x-A 更靠近低温方向, 说明水热晶化法制备的催化剂具有更优的抗高温老化活性。

表 2 两种催化剂对 CO 还原 NO 的转化特征温度

Tab.2 Characteristic temperatures of two catalysts for the conversion of CO reduction NO

样品 状态	样品编号	CO		NO	
		T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C
新鲜	RhCZLN-5-F	167	205	171	205
	Rh/CeZrLaNdO _x -F	178	225	188	233
老化	RhCZLN-5-A	202	217	198	218
	Rh/CeZrLaNdO _x -A	240	253	238	255

对比表 2 中 CO 和 NO 在两种不同催化剂作用下的起燃温度(T₅₀)和 90%转化温度(T₉₀)两组特征温度数据。新鲜态时, 水热晶化法制备的催化剂的转化特征温度比浸渍法制备的催化剂低, 表明前者具有更优的低温活性。老化后, RCZLN-5-A 的 T₅₀ 和 T₉₀ 仍然低于 Rh/CeZrLaNdO_x-A, 进一步证实水热晶化法制备的催化剂具有更优的抗高温老化活性。

3 结论

1) 贵金属前驱体和稀土硝酸盐前驱体混合沉淀后, 经过水热晶化, 可一步制备制得 RhCeZrLaNdO_x 催化剂。催化剂新鲜态和老化后的比表面积、储氧量和还原温度等性能指标随水热晶化温度的升高而提升, 反应时间延长至 4 h 以后无明显提升, 月桂酸作为表面活性剂对性能指标改善明显。

2) 以月桂酸作表面活性剂, 在 160°C 水热晶化 4 h, 制备得到性能指标最佳的催化剂(RCZLN-5)。该催化剂是以四方相为主的固溶体纳米颗粒, 新鲜状态下尺寸为 5~8 nm, 老化后颗粒尺寸增大到 13~20 nm。

3) 对 CO 还原 NO 的反应, 与传统浸渍法制备的 Rh/CeZrLaNdO_x 催化剂相比, 水热晶化法制备的催化剂(RCZLN-5)同样可实现 100%催化转化, 且后者转化特征温度更低, 表现出更好的低温催化活性。

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): 66-69.
ZHANG A M, NING P, HUANG R G, et al. Investigation progress on PGM catalytic materials purifying automotive emission[J]. Precious Metals, 2005, 26(3): 66-69.
- [2] GRANGER P, DELANNOY L, LECOMTE J J, et al. Kinetics of the CO+NO reaction over bimetallic platinum-rhodium on alumina: effect of ceria incorporation into noble metals[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(2): 202-212.
- [3] TROVARELLI A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials[J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1996, 38(4): 439-520.
- [4] KASPAR J, FORNASIERO P, GRAZIANI M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis[J]. Catalysis Today, 1999, 50(2): 285-298.
- [5] FONASIERO P, MONTE R, RAO G R, et al. Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties[J]. Journal of Catalysis, 1995, 151(1): 168-177.
- [6] 何洁丽, 朱敬芳, 郭晶, 等. 制备方法对 Ce_{0.6}Zr_{0.3}Pr_{0.1}O_x 纳米复合氧化物性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(4): 670-678.
HE J L, ZHU J F, GUO J, et al. Influence of preparation methods on properties of Ce_{0.6}Zr_{0.3}Pr_{0.1}O_x nano-composites[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2014, 32(4): 670-678.
- [7] WANG Q Y, LI G, ZHAO B, et al. Synthesis of La modified ceria-zirconia solid solution by advanced supercritical ethanol drying technology and its application in Pd-only three-way catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(3/4): 516-528.
- [8] GUO J, WU D, ZHANG L, et al. Preparation of nanometric CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃ solid solution and its catalytic performances[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1): 485-490.
- [9] 郭家秀, 袁书华, 龚茂初, 等. Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95}对低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(1): 73-78.

- GUO J X, YUAN S H, GONG M C, et al. Influence of Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.10}O_{1.95} solid solution on the performance of Pt-Rh three-way catalysts[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(1): 73-78.
- [10] 顾永万, 江彩义, 潘再富, 等. Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的制备及性能评价研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 1-8.
- GU Y W, JIANG C Y, PAN Z F, et al. Study on preparation and performance evaluation of Pd-Rh/AlCeZrO_x catalyst[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 1-8.
- [11] ZHAO M W, SHEN M, WANG J. Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248(2): 258-267.
- [12] FORNASIERO P, KASPAR J, SERGO V, et al. Redox behavior of high-surface-area Rh-, Pt-, and Pd-Loaded Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ mixed oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 182(1): 56-69.
- [13] WANG Q Y, LI G, ZHAO B, et al. The effect of La doping on the structure of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101(1/2): 150-159.
- [14] WANG Q Y, LI G F, ZHAO B, The effect of rare earth modification on ceria-zirconia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 339(1/2): 52-60.
- [15] 王敏, 张晓玉, 龚茂初, 等. 高热稳定性、高比表面积低铈型铈锆钨储氧材料的制备及其性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(5): 944-947.
- WANG M, ZHANG X Y, GONG M C, et al. Preparation and properties of low cerium content Ce-Zr-Y oxygen storage material with high thermal stability and high specific surface area[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(5): 944-947.
- [16] 郑婷婷, 卢军, 赵云昆. 铈基氧化物储氧材料研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2013(6): 1575-1585.
- ZHENG T T, LU J, ZHAO Y K. Review on cerium-based composite oxides as oxygen storage materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013(6): 1575-1585.
- [17] 李飞飞. 稀土元素 Pr、Y、Nd 掺杂的铈锆钨储氧材料制备及催化性能研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2013.
- LI F F. Preparation of the Pr, Y, Nd doped lanthanum cerium zirconium oxygen storage materials and catalytic properties study[D]. Kunming: Kunming Institute of Precious Metals, 2013.
- [18] 田久英, 卢菊生, 王锦化, 等. Nd 修饰 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.8, 0.6, 0.2) 固溶体的性能研究[J]. *稀土*, 2008, 29(3): 55-58.
- TIAN J Y, LU J S, WANG J H, et al. Study on performance of Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.8, 0.6, 0.2) solid solutions modified with Nd[J]. *Chinese Rare Earth*, 2008, 29(3): 55-58.
- [19] WANG Q, LI G, ZHAO B, et al. The effect of Nd on the properties of ceria-zirconia solid solution and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst for gasoline engine exhaust reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1/2): 150-157.
- [20] 郭晶, 朱敬芳, 何洁丽, 等. CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 材料的制备及其单钨催化性能的研究[J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(5): 542-549.
- GUO J, ZHU J F, HE J L, et al. Preparation of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ materials and the catalytic performance of only-Pd catalyst[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2015, 33(5): 542-549.
- [21] DI M R, KAŠPAR J, BRADSHAW H, et al. A rationale for the development of thermally stable nanostructured CeO₂-ZrO₂-containing mixed oxides[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(2): 136-140.
- [22] CHEN H R, YE Z Q, CUI X Z, et al. A novel meso-structured alumina-ceria-zirconia tri-component nanocomposite with high thermal stability and its three-way catalysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143(2/3): 368-374.
- [23] 沈美, 龚茂初, 袁书华, 等. 表面活性剂对 CeZrYO 储氧材料性能的影响[J]. *催化学报*, 2007, 28(12): 1067-1071.
- SHEN M, GONG M C, YUAN S H, et al. Influence of surfactant on performance of CeZrYO oxygen storage material[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(12): 1067-1071.