铑在三效催化剂中的应用

王国栋¹, 陆 炳², 郑婷婷^{2*}, 袁新波², 夏文正², 顾绍晶² (1. 上汽通用五菱汽车股份有限公司, 广西 柳州 545007; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

摘 要: 铑因其较优的抗老化性能、抗硫中毒能力和对氮氧化物良好的处理能力及优异的 N2 选择 性,在三效催化剂中得到了大量应用。近年来由于 Rh 价格节节攀升,提高 Rh 的利用率,降低使用 量是当前亟待解决的问题。基于 40 多篇文献的分析,从尾气净化反应中 Rh 的状态、催化剂载体优 化、制备方法的影响和催化剂设计几方面综述了 Rh 基催化剂相关技术的研究现状。通过对载体、 载体与 Rh 的相互作用、Rh 与 Pd 和 Pt 的相互作用的优化,可以提高贵金属 Rh 的利用率。另外催 化剂的结构设计对降低贵金属 Rh 用量也有很大作用,针对性地设计催化剂中贵金属的分布可以在 保持或提升催化剂活性的前提下降低催化剂成本。

关键词: 三效催化剂; 铑; 氧化铝; 磷酸盐; 铈锆复合氧化物; 催化剂设计 中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)03-0090-07

Application of rhodium in three-way catalysts

WANG Guodong¹, LU Bing², ZHENG Tingting^{2*}, YUAN Xinbo², XIA Wenzheng², GU shaojing²

(1. SAIC-GM-Wuling Automobile Co. Ltd., Liuzhou 545007, Guangxi China;

2. Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Rh has been used in three-way catalysts owing to its superior anti-sintering performance, resistance to sulfur poisoning, unique capacity of reducing NO_x and excellent selectivity for N_2 . In recent years, due to the high price of Rh, increasing the utilization rate of Rh and reducing the consumption are the urgent problems to be solved. Based on the analysis of more than 40 literatures, the development status of Rh-based catalysts and related technologies has been reviewed in this paper from the aspects of chemical states of Rh in the exhaust gas purification reaction, the catalyst support optimization, the influence of preparation method and the catalyst design. The utilization of Rh can be improved by optimizing the support and enhancing the interaction between the support and Rh as well as between Rh and Pd or Pt. In addition, the structural design of the catalysts has great effect on the loading amount of Rh. Optimizing the distribution of noble metals in catalysts can also reduce the costs while maintaining and even improving catalytic activity.

Key words: three-way catalyst; Rh; Al₂O₃; phosphate; CeZr composite oxide; catalyst design

自 1975 年美国所有乘用车都对尾气进行催化 处理以来,催化剂用于净化内燃机尾气排放己有超 过 45 年的历史,三效催化剂是目前公认的处理汽车 尾气中 CO、HC 和 NO_x的最有效措施,已经经历了 4 个阶段的发展,分别是 1) Pt 基催化剂; 2) Pt/Rh, Pt/Pd/Rh 催化剂; 3) 耐高温老化的 Pt/Rh, Pd/Rh, Pt/Rh/Pd 三效催化剂(TWC); 4) 单 Pd 或单 Rh 催化 剂^[1-2]。贵金属由于活性高、热稳定性好、抗硫和铅

收稿日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金地区基金(No.22162015); 云南省应用基础研究计划面上项目(No.2019FB146)

第一作者:王国栋,男,硕士,高级工程师;研究方向:机动车排放控制与后处理系统应用;E-mail:guodong.wang@sgmw.com.cn *通信作者:郑婷婷,女,硕士,高级工程师;研究方向:机动车尾气净化催化;E-mail:zhengting1@163.com

中毒能力强,且不易与载体发生反应,在三效催化 剂中得到了大量应用,是三效催化剂中的主要催化 活性组分。Pt 和 Pd 主要用于消除 CO 和 HC, Rh 控制 NO_x的转化,且影响反应产物 NH₃和 N₂的选 择性^[3]。在贵金属中, Rh 储量少,最稀缺(Rh 是 Pt 的副产品,产量比 Pt/Rh≈17),价格高,无其它替代 金属^[4-5]。随着全球汽车使用量的增加和相关排放法 规的加严,用于汽车尾气排放控制催化剂的贵金属 总需求不断增长,鉴于贵金属的稀有性和高成本, 降低贵金属用量是目前亟待解决的问题。

多年来针对这一问题,研究者从新型载体材料的开发、催化剂结构设计、催化剂制备工艺等方面 开展了大量的研究工作,本文从 Rh 基催化剂中载 体的优化、催化剂设计及制备方面综述了 Rh 基催 化剂的发展趋势,旨在为 Rh 基催化剂的开发及贵 金属用量的降低提供指导。

1 催化剂中各组分的功能

氧化铝或稀土改性的氧化铝、CeZr 基复合氧化 物是传统 Rh 基三效催化剂中的载体。催化剂中载 体的作用不仅仅是活性组分的承担者,载体与贵金 属间的相互作用(SMSI)对催化剂的热稳定性和催 化活性有重要作用^[6]。载体可以提高贵金属的分散 度,抑制高温下贵金属的烧结,提高三效催化剂的 催化性能及使用寿命。不同的贵金属在相同的载体 上,表现出的性能不同。如,设计三效催化剂时, 通常使用 Ce 含量高的材料作为 Pt 或 Pd 的载体, 而 Zr 含量高的材料作为 Rh 的载体^[7],氧化铝通常 负载 Pt 或 Pd,不作为 Rh 的直接载体。

研究表明,金属 Rh 纳米粒子是 Rh 基三效催化剂的活性基础,表面氧化物(Rh-O)可能也是活性所必需的。高温老化会使 Rh 基催化剂中 Rh 的分散性降低和形成不同的 Rh 氧化物^[8]。具体如下:

$$Rh_2O_3 + CeO_2 \rightarrow CeRh_2O_5$$
(1)

$$Rh_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow AlRhO_3$$
 (2)

$$Rh_2O_3 + BaO \rightarrow BaRh_2O_4$$
 (3)

这些复杂的氧化物难以被还原成具有催化活性的金属态 Rh,进而造成催化剂活性降低^[9],因此贵金属与载体的作用对抑制 Rh 的烧结至关重要。

1.1 氧化铝材料

γ-Al₂O₃ 由于具有较高的比表面积和热稳定性 能而被广泛应用于汽车尾气净化催化剂。早期, Rh 直接负载在 γ-Al₂O₃ 上就可以满足排放法规要求,

但是随着排放法规的加严,在高温氧化条件下, Rh/Al₂O₃催化剂中的活性组分 Rh 很容易团聚或扩 散至氧化铝体相中而使活性表面积减小^[10-11], Rh 与 Al₂O₃ 进一步发生不可逆反应生成不可被还原的 Rh 氧化物, 如铑铝酸盐^[12-13], Rh-Al 合金^[14], Rh^{4+/} Al₂O₃ 固溶体^[14]而失活。Weng-Sieh 等^[15]研究了 Rh/Al₂O₃空气中 1273 K 老化时微观结构的变化,结 果表明随着老化温度的升高和老化时间的增加,氧 化铝从γ相转变为α相,并且 Rh 加速了这种相变。 氧化铝由γ相转变为α相是解释 Rh/Al₂O₃催化剂不 可逆失活的重要因素之一^[11]。稀土 La 改性氧化铝 虽然能提高氧化铝的耐高温性能,但并不能改善以 上现象。Stoyanovskii 等^[16]对比了 Rh/Al₂O₃ 和 Rh/La-Al₂O₃催化剂的稳定性,结果表明在两种催化 剂中,Rh³⁺离子均会扩散到载体中而导致催化剂快 速失活,虽然La₂O₃的引入改变了八面体配位的Al³⁺ 离子的局部环境,致使氧化铝供体位点改变,但 Rh 会在这些位点附近聚集,加速 Rh³⁺的扩散过程。

1.2 磷酸盐(AlPO₄、LaPO₄等)

近年来, AIPO4作为 Rh 的载体已成为研究的热 点, Rh/AlPO4可以通过形成的 Rh-O-P 键抑制高温 下 Rh 的烧结,提高催化剂对 NO_x的处理能力,增 强抗硫和磷中毒能力^[17-19]。Machida 团队^[17-18, 20-21] 对 Rh/AlPO4 催化剂进行了大量的研究,研究表明与 Rh/Al₂O₃相比,高温下 AlPO₄ 负载的 Rh 纳米颗粒 的烧结被明显抑制,这是因为Rh通过Rh-O-P键锚 定在金属和载体之间的界面,AIPO4的大部分表面 被磷酸 P-OH 基团封端, 负载 Rh 后, 磷酸 P-OH 基 团转化为 Rh-O-P 键,这种通过金属与载体的相互 作用而分散的表面 RhO_x纳米颗粒能够与 AlPO₄表 面建立紧密而稳定的联系。这种作用不同于 Rh/Al₂O₃中的Rh-O-Al键,后者会引起不希望发生 的固相反应而失活。除了热稳定性能提高外, Rh/AlPO4 催化剂中 RhOr 更容易被还原为金属 Rh, 并且金属 Rh 再被氧化的耐受性更高。然而,磷酸 盐的吸电子性质提供了缺电子的 Rh,在还原性气氛 下它的催化活性受到负面影响[20, 22]。值得注意的 是,通过用碱土或稀土磷酸盐代替 AlPO4 可以成功 地减少这种电子缺乏程度而改善 Rh/AlPO₄ 催化剂 在还原条件下的性能。Machida 等^[22]研究表明,与 Rh/AlPO₄相比, Rh/LaPO₄在氧化和还原气氛下进 行热老化后均表现出较高的三效催化性能。分析认 为 LaPO4 碱度更高,在保持对 C3H6 转化活性的同 时,影响最明显的是其对基本的 CO-O2 反应、

CO-H₂O 和 CO-NO 反应的催化活性的改善。图 1 是不同载体材料的 O1s 结合能(*E*_b(O1s))与 Rh 还原 温度的关系图,从图 1 可知白色圆圈表示的金属氧 化物载体,Rh 的还原温度随着材料 *E*_b(O1s)的增加 而增加,表明随着载体碱性的增加,Rh 氧化物更难 被还原。与金属氧化物形成鲜明对比的是,用红色 圆圈表示的金属磷酸盐都显示出非常低且几乎恒定 的还原温度。较低的还原温度表明 Rh 氧化物易被 还原为金属 Rh,具有较高的催化活性,说明金属磷 酸盐载体能够克服 Rh 与载体间的键合强度和 Rh 氧 化物还原性之间的跷跷板的关系^[22]。





Fig.1 Relationship between the O1s binding energy (E_b (O1s)) for support materials and the reduction temperature (T_{red}) of supported Rh oxide

1.3 铈锆复合氧化物储氧材料

与氧化铝相比 ZrO2 更适合作为 Rh 的载体,因 为它不仅具有稳定 Rh 氧化物纳米颗粒的能力,而 且还具有在相对较低的温度下还原 Rh 氧化物的能 力(如图 1 所示)。因此,ZrO2基氧化物被广泛用于 Rh 基三效催化剂中。Cao 等^[23]在不同的老化气氛下 (包括稀燃、富燃和稀燃-富燃循环老化气氛),以 Rh/Al₂O3 催化剂作为参考样品,研究了 Rh/ZrO2 催 化剂的催化活性和耐久性,结果表明 ZrO2 载体大大 提高了 Rh 基催化剂的活性和耐久性,即使在不同 的老化条件下,ZrO2 载体也能有效抑制 Rh 的烧结, 还可以成功地将 Rh 物种保持为具有活性的低价态 Rh。四方相 ZrO2 比单斜相 ZrO2 能更好的抑制 Rh 物种的热失活^[24]。Ce、La、Nd 等元素的修饰能进 一步提高 Rh/ZrO2 催化剂的性能^[25-26],La 掺杂对于 保持 ZrO2 的比表面积和四方相相态最有效^[26]。

Kawabata 等^[25]研究了镧系元素(La、Ce、Pr 或 Nd) 修饰的 ZrO2 作为载体的 Rh 基催化剂的三效催化性 能,在模拟真实车辆 80000 km 的老化后, Rh/La-ZrO2 催化剂对尾气中的 NOx 和碳氢化合物仍具有 很高的活性,该催化剂中的 Rh 在反应过程中和老 化处理后仍能保持为低氧化态,而负载于 ZrO₂和 M-ZrO₂(M=Ce、Pr、Nd)上的 Rh 则被转化为高氧化 态。Tanabe 等^[26]在稳定的 La-ZrO₂ 表面上引入 Nd₂O₃,经过1273 K的高温氧化还原老化后,发现 Rh 的烧结行为取决于表面 Nd₂O₃ 的富集量,表面 1%~2% Nd₂O₃ 富集可以抑制 Rh 的烧结,这种改善 是由富 Nd₂O₃ 的表面层与 Rh 形成 Rh-O-Nd 键引起 的。Vlaic 等[27]的研究表明, Rh/CeO2-ZrO2 比 Rh/ CeO2氧化还原性能更高,对Ce0.5Zr0.5O2材料中Zr-O 和 Ce-O 的局部结构分析表明, Zr⁴⁺引入到 CeO2 晶 格中, CeO2中的氧亚晶格发生变化, Ce4+离子保持 其配位,而 Zr⁴⁺周围的氧从 8 减少到 6,氧亚晶格 的这种变化会在 Rh/Ce0.5Zr0.5O2 中产生一些可移动 的氧,有助于改善催化剂的氧化还原性能。但是对 CeZr 复合氧化物来说,适合 Rh 的载体有一个最佳 的 CeO₂ 含量范围。Yamada 等^[28]的研究表明 CeO₂ 含量为 20%和 40%时,储氧能力(OSC)的顺序值为 Rh>Pt>Pd, CeO2含量继续增加, Rh 催化剂对 OSC 的优势消失,顺序变为Pt>Rh>Pd。具有40%CeO2 含量的富锆氧化物在交点转化率和起燃性能之间表 现出最佳的平衡,而纯 Rh/ZrO2 催化剂则具有最佳 的 NO 和 C₃H₆ 起燃活性^[29]。

2 制备方法的影响

Rh基催化剂载体材料和 Rh 的负载方法也影响 催化剂的性能。Wang 等^[30]使用共沉淀法分别在连 续反应器和间歇反应器中合成了两种 Ce-Zr-La/ Al₂O₃复合氧化物,并作为 Rh 的载体制备了 Rh 基 三效催化剂,结果表明由于载体稀疏聚集的形态和 热稳定性的不同,使用连续反应器合成的载体制备 的 Rh 基催化剂具有更好的还原性、热稳定性和催 化活性。另外,该团队以三烷基胺(N235)为表面活 性剂,采用共沉淀法合成的 CeZrNd 复合氧化物可 以提高 Rh/CeZrNd 的比表面积、储氧能力、Rh 的 分散性和三元催化活性^[31]。Wan等^[32]采用水热法(多 面体、棒状和板状)和共沉淀法(无序)合成了四种不 同形貌的 CeO₂-ZrO₂ 氧化物并负载金属 Rh,研究表 明 Rh/CeO₂-ZrO₂ 的催化性能与载体的微观结构密 切相关。多面体形状的 CeO₂-ZrO₂ 由于晶格畸变, 促进了体相氧向表面的迁移,从而产生更好的三效 催化性能,而无序的 Rh/CeO₂-ZrO₂具有较宽的静态 操作窗口,但表面铑物种以 Rh⁴⁺形式存在,氧化还 原能力低。Wang 等^[33]对比了常规浸渍法制备的 Rh/ CeO₂和异质混杂介导晶化法制备的 Rh@CeO₂的性 能,由于 Rh 与 CeO₂界面相互作用的不同,后者表 现出更好的结构稳定性和更低的烧结速率。

3 催化剂的设计

汽车尾气净化过程中发生氧化和还原反应, Rh 主要还原 NO_x, 而 Pt 或 Pd 主要氧化 CO 和 HC。还 原性强的 Rh 如何与氧化性强的 Pt 或 Pd 搭配使用 及布局、如何利用金属-金属间的作用提高催化剂性 能、如何设计贵金属的分布位置和贵金属在催化剂 中的长度,充分发挥各金属的作用和提高贵金属利 用率在催化剂设计中至关重要。依据应用的贵金属 种类分类,主要有 Pd/Rh、Pt/Rh、Pt/Pd/Rh、单 Pd、 单 Rh 催化剂;从涂层结构方面,存在单层及双层 结构催化剂;从贵金属分布方面,分为均匀及分区 催化剂。商用三效催化剂是多种因素的耦合。

为了保持足够的三效催化活性, Rh 与 Pt 或 Pd 通常一起使用。早期, 三效催化剂主要为单层结构, Pt 和/或 Pd 及 Rh 均在同一层,这种简单的催化涂 层能满足较低排放标准要求,但难以满足日益严格 的排放法规要求。因此催化剂的设计逐渐复杂化, 分层和分区出现。分层设计一般是底层为 Pd 或 Pt, 上层为 Rh 或者底层为 Pd, 上层为 Pd、Rh 或 Pt、 Rh (由于 Rh 热稳定较好, NO_x 的处理对空速较为敏 感性,一般 Rh 在外层)。众所周知, Pd-Rh 和 Pt-Rh 在一起会发生合金化作用, Pd-Rh 形成芯-壳结构的 合金, 其芯为 Rh、Pd 和 Rh 间的合金作用导致表面 Pd 富集,对 NO_x性能产生很大的负面影响^[34],尤 其是影响 HC 对 NO 的还原^[35]。而 Pt-Rh 合金则会 造成表面 Rh 富集, Pt-Rh 合金在一定程度上能稳定 Rh^[36-37]。但是在稀燃条件下, Rh 在 Pt 上的沉积会 降低 HC 的转化效率,因此催化剂分层设计中通常 将 Pd 或 Pt 与 Rh 放在不同的层,以避免金属间的 合金化,提高催化剂的性能。Tanabe 等[38]开发的高 性能 Pt/Rh 三效催化剂,由于采用双层结构,合金 化比率显著下降, 改善了催化性能, 这表明可以通 过增加金属和金属之间的距离来控制合金化。与 Pd/Rh 催化剂相比, Pt/Rh 催化剂更易于形成合金, 并且丧失其转化性能,尤其是在稀燃条件下热老化

后^[39]。Tamura 等^[39]在分离 Pt 层和 Rh 层的概念下, 试图最大化 Pt 的性能。如图 2 所示,在 Rh 层中添 加少量 Pt 以通过形成 Pt-Rh 合金来稳定 Rh;活性 测试结果表明与 Pd/Rh 催化剂相比,该 Pt/Rh 双层 催化剂在稀燃条件下实现了同等或更高的 HC 氧化 性能,如图 3 所示。



图 2 Pt/Rh 单层及双层催化剂的 SEM 图^[39] Fig.2 SEM images of single-layer and double-layer Pt/Rh catalysts





Pt/Rh catalyst and Pd/Rh catalyst

Nagashima 等^[40]研究了单层 Pt/Rh (Pt 和 Rh之 间具有最大的相互作用)、双层 Pt/Rh (大部分 Rh 与 Pt 分开)和双层 Pt/Rh (Pt/Rh 完全分开)三种不同 Pt、 Rh 相互作用型催化剂性能的差异,双层 Pt/Rh(大部 分 Rh 与 Pt 分开)具有最佳的催化性能,即使催化剂 在高于 1000 ℃的温度下老化,Pt 和 Rh 之间的相互 作用仍然是有益的。Goto 等^[34]对 Pd、Rh 相互作用 的研究表明,在一定的 Pd/Rh 原子比内,高度分散 的 Pd 和 Rh 颗粒可以防止 Pd、Rh 合金劣化现象, 通过 Pd-Rh 相互作用产生的 Rh⁰浓度在一定的 Pd/Rh 原子比下达到最大值,当 Pd/Rh 原子比约为 1.2 时, Rh⁰的浓度最佳。

另一方面,三效催化剂的排放性能及其成本可 以通过贵金属分区来控制。由于大多数污染物的转 化发生在催化剂的入口端,可以将大部分贵金属置

于催化剂的前端来降低催化剂的起燃温度。研究表 明催化剂前半部分进行 HC 和 CO 的大部分氧化反 应,但是要最大程度地还原 NO_x,实现最佳的 NO_x 转化,必须使用全部催化剂体积[41]。Collins 等[41] 研究表明催化剂的后半部分除去大量甚至全部 Pd 都不影响 HC 或 CO 排放, 而当催化剂后半部仅含 Rh 时, NO_x 排放会少量增加, 只有当催化剂后半部 分除去所有 Pd 和 Rh 时, NO_x 的排放才无法达到限 值要求。图 4 是 CO、THC 和 NO_x 的转化效率与催 化剂长度的关系图。从图4可知,随着催化剂长度 的增加, CO和 THC 的转化效率先增加后稳定,而 NO_x的转化效率则随长度的增加而增加。Aoki 等^[42] 的研究也表明, Rh 层越短, NO_r转化性能越差, 当 Rh 层的长度为催化剂长度 80%时, NO_x 的转化效率 最高。在尾气催化剂贵金属减量化的研究中,本文 作者^[43]对比了后级催化剂为 PdRh 和单 Rh 的区别, 发现后级催化剂完全去除 Pd, 仅保留 Rh 并没有造 成催化剂性能的降低,反而具有提高 CO 和 NO_x转 化效率的潜力,如图5所示。

三元催化剂系统一般由相对较小的前级催化剂 和较大体积的后级催化剂组成。前级催化剂的主要 作用是提供快速起燃,为此目的,前级催化剂需要 相对小的体积和高的贵金属负载量。后级催化剂的 主要作用是在高温和高空速下去除 NO_x。通过应用 专有的涂覆技术,可以在整个催化剂中涂覆不同数 量或不同种类的贵金属,特别是在催化剂出口端施 加较少的 Pt 或 Pd,研究表明这对总体排放性能几 乎没有影响。贵金属可以仅在需要的地方使用而保 留与均质涂层几乎相同的活性,包括起燃性能以及 HC, CO 和 NO_x转化率。这种简单而有效的方法可 以节省大量贵金属成本。

总之,在催化剂设计中,由于 Rh 的耐高温稳 定性和高空速下较优的 NO_x 的处理能力, Rh 通常 在双层或多层催化剂的外层以提高对 NO_x 的转化能 力,并且 Rh 在催化剂中的分布长度越长对 NO_x 的 处理能力也越好,同时还可以利用 Pt 和 Pd 与 Rh 间的相互作用进一步优化性能。

4 结语

本文总结了 Rh 基催化剂中载体的作用,载体 与 Rh 的相互作用及催化剂结构设计对性能和贵金 属利用率的影响。研究表明相比于氧化铝, CeZr 复合氧化物和磷酸铝、磷酸镧等磷酸盐作为 Rh 的 载体更有利于维持金属态 Rh,抑制高温下 Rh 的烧



图 4 CO、THC、NO_x转化效率与催化剂长度的关系^[42]

Fig.4 Relationship between conversion rates for CO, THC, NO_x and catalyst length



Rh-only catalyst as underfloor catalysts

结。在催化剂设计中,由于 Rh 的耐高温稳定性和高空速下较优的 NO_x处理能力,可以将 Rh 放在双成或多层催化剂中的外层,增加 Rh 的分布长度和利用 Pt 和 Pd 与 Rh 间的相互作用提高催化剂对 NO_x的转化能力。

参考文献:

- HECK R M, FARRAUTO R J. Automobile exhaust catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221: 443-457.
- [2] TWIGG M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions[J]. Applied Catalysis B: Environment, 2007, 70: 2-15.
- [3] SHELEF M, GRAHAM G W. Why rhodium in automotive three-way catalysts? [J]. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 1994, 36(3): 433-457.
- [4] TAYLOR K C. SCHLATTER J C. Selective reduction of nitric cxide over noble metals[J]. Journal of Catalysis,

1980, 63: 53-71.

- [5] GRAHAM G W, LOGAN A D, SHELEF M. Oxidation of carbon monoxide by oxygen, nitric oxide and mixtures of O₂ and NO over palladium (100) [J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(21): 5445-5792.
- [6] ZHENG T T, HE J J, ZHAO Y K, et al. Precious metalsupport interaction in automotive exhaust catalysts[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(2): 97-107.
- [7] ROHART E, LARCHER O, ALLAIN M, et al. High thermostable hybrid zirconia materials for low loading precious metal catalyst technology[C]. SAE Technical Papers, 2005: 1107. DOI:10.4271/2005-01-1107
- [8] MARCHIONNI V, NEWTON M A, KAMBOLIS A, et al. A modulated excitation ED-EXAFS/DRIFTS study of hydrothermal ageing of Rh/Al₂O₃[J]. Catalysis Today, 2014, 229: 80-87.
- [9] FERRARI V, RABINOWITZ H, SIEMUND S, et al. Achieving EURO III and EURO IV with ultra-low precious metal loadings[C]. SAE Technical Papers, 2007: 2565. DOI: 10.4271/2007-01-2565.
- [10] LINSMEIER C H, TAGLAUER E. Strong metal-support interactions on rhodium model catalysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 391: 175-186.
- [11] STOYANOVSKII V O, VEDYAGIN A A, ALESHINA G I, et al. Characterization of Rh/Al₂O₃ catalysts after calcination at high temperatures under oxidizing conditions by luminescence spectroscopy and catalytic hydrogenolysis [J]. Appled Catalysis B: Environment, 2009, 90: 141-146.
- [12] VAN C Z, DETTLING J C. Rhodium-support interactions in automotive exhaust catalysis[J]. Study Surface Science Catalysis, 1987, 30: 369-386.
- [13] SUHONEN S, VALDEN M, HIETIKKO M, et al. Effect of Ce–Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 218: 151-160.
- [14] ZIMOWSKA M, WAGNER J B, DZIEDZIC J, et al. Some aspects of metal-support strong interactions in Rh/Al₂O₃ catalyst under oxidising and reducing conditions[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 417: 137-142.
- [15] WENG-SIEH Z, GRONSKY R, BELL A T. Microstructural evolution of γ -alumina-supported Rh upon aging in air[J]. Journal of Catalysis, 1997, 170: 62-74.
- [16] STOYANOVSKII V O, VEDYAGIN A A, VOLODIN A M, et al. Peculiarity of Rh bulk diffusion in La-doped

alumina and its impact on CO oxidation over Rh/Al₂O_{3[}J]. Catalysis Communications, 2017, 97: 18-22.

- [17] MACHIDA M, MURAKAMI K, HINOKUMA S, et al. AlPO₄ as a support capable of minimizing threshold loading of Rh in automotive catalysts[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 1796-1798.
- [18] BUWONO H P, MINAMI S, UEMURA K, et al. Surface properties of Rh/AlPO₄ catalyst providing high resistance to sulfur and phosphorus poisoning[J]. Industrial and Engineering Chemical Research, 2015, 54: 7233-7240.
- [19] LI M, WU X D, CAO Y D, et al. NO reduction by CO over Rh/Al₂O₃ and Rh/AlPO₄ catalysts: Metal-support interaction and thermal aging[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 408: 157-163.
- [20] MACHIDA M, MINAMS I, YOSHIDA H, et al. Unusual redox behavior of Rh/AlPO₄ and its impacts on three-way catalysis[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 373-380.
- [21] MACHIDA M, MINAMI S, IKEUE K, et al. Rhodium nanoparticle anchoring on AlPO₄ for efficient catalyst sintering suppression[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26: 5799-5805.
- [22] MACHIDA M, EIDOME T, MINAMI S, et al. Tuning the electron density of Rh supported on metal phosphates for three-way catalysis[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 11653-11661.
- [23] CAO Y D, RAN R, WU X D, et al. Improved activity and durability of Rh-based three-way catalyst under diverse aging atmospheres by ZrO₂ support[J]. Journal of Environment Science, 2017, 52: 197-203.
- [24] HEO I, DYOON Y, CHO B K, et al. Activity and thermal stability of Rh-based catalytic system for an advanced modern TWC[J]. Applied Catalysis B: Environment, 2012, 121/122: 75-87.
- [25] KAWABATA H, KODA Y, SUMIDA H, et al. Selfregeneration of three-way catalyst rhodium supported on La-containing ZrO₂ in an oxidative atmosphere[J]. Catalysis Science Technology, 2014, 4: 697-707.
- [26] TANABE T, MORIKAWA A, HATANAKA M, et al. The interaction between supported Rh- and Nd₂O₃-enriched surface layer on ZrO₂ for Rh sintering suppression[J]. Catalysis Today, 2012, 184: 219-226.
- [27] VLAIC G, FORNASIERO P, GEREMIA S, et al. Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ mixed oxide and the Zr-O local

structure[J]. Journal of Catalysis, 1997, 168: 386-392.

- [28] YAMADA K, TANAKA H, YAMAMOTO M. Oxygen storage capacity on cerium oxide-precious metal system [C]. SAE Technical Papers, 1997: 0464. DOI: 10.4271/ 970464.
- [29] ROHART E, LARCHER O, ALLAIN M, et al. High thermostable hybrid zirconia materials for low loading precious metal catalyst technology[C]. SAE Technical Papers, 2005: 1107. DOI: 10.4271/2005-01-1107.
- [30] WANG S N, LAN L, HUA W B, et al. Ce-Zr-La/Al₂O₃ prepared in a continuous stirred-tank reactor: A highly thermostable support for an efficient Rh-based three-way catalyst[J]. Dalton Transaction, 2015, 47(44): 20484.
- [31] WANG S N, SUN M M, HUANG M L, et al. Enhanced thermal stability of CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃ composite by adding surfactant and its supported Rh-only three-way catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2017, 433: 162-169.
- [32] WAN J, LIN J S, GUO X L, et al. Morphology effect on the structure-activity relationship of Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 719-729.
- [33] WANG C X, ZHENG T T, LU J, et al. Three-way catalytic reactions on Rh-based catalyst: Effect of Rh/ceria interfaces[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 544: 30-39.
- [34] GOTO H, KOMATA K, MINAMI S. Impact of Pd-Rh interaction on the performance of three-way catalysts[C]. SAE Technical Papers, 2014: 1503. DOI: 10.4271/ 2014-01-1503.
- [35] JEONG J W, CHOI B C, JUNG M K, et al. Effect of the precious metal composition in the double layer wash-coat tri-metal twc for low emission vehicles[C]. SAE Technical

Papers, 2003: 1873. DOI: 10.4271/2003-01-1873.

- [36] TAMURA Y, KIKUCHI S, OKADA K, et al. Advanced emission-control technologies for gasoline direct-injection engines[C]. SAE Technical Papers, 2001: 0254. DOI: 10.4271/2001-01-0254.
- [37] POLVINEN R, VIPPOLA M, VALDEN M, et al. The effect of Pt-Rh synergism on the thermal stability of rhodium oxide on pure alumina and Ce-ZrO₂ modified alumina-supported catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 226: 372-381.
- [38] TANABE T, HATANAKA M, NAGAI Y. Development of double-layered three-way catalysts[C]. SAE Technical Papers, 2009: 1081. DOI: 10.4271/2009-01-1081.
- [39] TAMURA Y, KIKUCHI S, OKADA K, et al. Development of advanced emission-control technologies for gasoline direct-injection engines[C]. SAE Technical Papers, 2001: 0254. DOI: 10.4271/2001-01-0254.
- [40] NAGASHIMA K, ZHANG G, HIROTA T, et al. The effect of aging temperature on catalyst performance of Pt/Rh and Pd/Rh TWCs[C]. SAE Technical Papers, 2000: 1954. DOI: 10.4271/2000-01-1954.
- [41] COLLINS N R, COOPER J A, MORRIS D, et al. Advanced three-way catalysts-optimisation by targeted zoning of precious metal[C]. SAE Technical Papers, 2005: 2158. DOI: 10.4271/2005-01-2158.
- [42] AOKI Y, SAKAGAMI S, KAWAI M, et al. Development of advanced zone-coated three-way catalysts[C]. SAE Technical Papers, 2001: 0296. DOI: 10.4271/2011-01-0296.
- [43] ZHENG T T, LU B, HARLE G, et al. A comparative study of Rh-only, Pd-only and Pd/Rh catalysts[J]. Applied Catalysis A: General 2020, 602: 117649.

《贵金属》著作权使用声明

作者投稿如被接受在本刊发表,即代表作者同 意将该论文的部分著作权转让给《贵金属》编辑部。

作者保证该论文为原创作品,无抄袭问题,不 存在一稿多投,符合学术道德规范要求;作者承诺, 论文不涉及泄密,符合所在工作单位保密要求。若 发生侵权或泄密问题,责任由作者承担。

凡本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方 数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超 星期刊域出版平台等以数字化方式复制、汇编、发 行、信息网络传播本刊全文,并供本刊授权和合作 媒体使用。本刊支付的稿酬已包含作者著作权使用 费。所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为 同意上述声明。如有异议,请在投稿时说明,以便 另行处理。

作者投稿本刊,均需签署《著作权转让协议》。 上述内容在协议中均有体现。特此声明。

《贵金属》编辑部

2023年8月