

Pd/CeCoO_x 催化剂上 Pd 组分分散性改进及其 NGVs 尾气净化性能

李竺娟, 杨佳豪, 程 成, 阮 乐, 唐富顺, 张 哲

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 近年来, 天然气汽车 (natural gas vehicles, NGVs) 尾气净化三效催化剂的研究主要集中在具有高分散性的负载型贵金属催化剂。利用金属有机骨架 (MOFs) 模板法制备了纳米结构的 CeCoO_x(M) 复合氧化物作为载体, 并与传统溶胶-凝胶法 (SG) 制备的钨钴氧化物比较, 探究了贵金属 Pd 在 2 种催化剂载体上的分散状态及其催化性能的影响。结果表明, 以 CeCo-MOFs 材料为前驱体衍生制备的 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂其 CO、NO、CH₄ 三效催化性能相比溶胶-凝胶法制备的相同组成 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂, 相同转化率下催化温度低了约 100 °C, 具有更高的低温活性。以 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的钨钴复合氧化物晶体粒子更小, 晶相结构均匀, 具有更大的比表面积, 促进了 Pd 组分分散状态的提高, 也丰富了催化剂的氧空位和结构缺陷, 显著提高了催化剂的低温三效催化性能。利用 MOFs 前驱体热分解得到的复合氧化物可以作为三效催化贵金属活性组分分散的良好材料。

关键词: NGVs 尾气净化; MOFs 材料; 贵金属分散性; CeCoO_x 复合氧化物

中图分类号: TB33; TQ426; X701

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3608-09

天然气因其储量丰富, 加上出于经济和环境方面的考虑, 天然气已经作为一种替代燃料广泛用于汽车发动机中。天然气汽车 (natural gas vehicles, NGVs) 作为清洁燃料汽车, 其尾气主要成分是甲烷 (CH₄), 由于 CH₄ 具有很难断裂的 C-H 键, 即使是在高温下也很难实现 CH₄ 的完全净化, 难以达到严格的尾气排放法规。目前的研究普遍证实, 在净化 CH₄ 方面, Pd 基催化剂表现出优异的性能。

在汽车尾气处理方面, 负载型贵金属催化剂具有较好的低温起燃活性和化学稳定性。然而, 催化剂中贵金属的用量通常很高 (大于 3%, 质量分数)^[1], 且容易在高温氧化条件下迁移团聚成较大的颗粒, 使得催化剂活性下降。因此, 为了降低贵金属的用量, 提高贵金属原子利用率, 减少经济成本, 开发一种具有高效催化活性和稳定性的高分散负载型贵金属催化剂成为热门的研究课题。Johns 等人^[2]利用不同形态的氧化铈 (CeO₂) 粉末, 在 800 °C 下与 Pt/Al₂O₃ 混合后, Pt 纳米颗粒被 CeO₂ 捕获, 且纳米棒结构的 CeO₂ 在锚定 Pt 方面比粉末状的 CeO₂ 更加有效, 合成了在高温下耐烧结且原子分散的催化剂。催化剂载体是承载活性金属组分的重要骨架, 选择合适的载体有利于提高贵金属的分散度、提高金属原

子利用率、加强载体金属之间的相互作用, 进而获得优异的催化活性^[3]。

金属有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs) 作为一类新型的多孔功能材料, 因其高比表面积、优异的多孔性以及结构可控性^[4-6], 在化学、环境和能源相关领域的学科内受到了广泛的研究应用。特别在多相催化研究领域^[7], MOFs 材料可以作为牺牲模板进一步衍生为相应的多孔金属氧化物^[8]。因 MOFs 结构的高度有序性, 通过热解继承或重建的骨架有利于活性位点的暴露, 使多孔金属氧化物是高分散性的, 可以在一定程度上避免因高温焙烧而造成的纳米粒子团聚。用 MOFs 作为前驱体衍生得到多孔金属氧化物作为载体, 可以将贵金属原子限制在特定的笼体积里或锚定在特定的活性节点上^[9], 得到稳定且高分散的负载型贵金属催化剂。

CeO₂ 因其较强的储氧能力和良好的氧化还原性能^[10-12], 在汽车尾气催化方面得到了广泛的研究。增加 CeO₂ 的氧空位和提高其氧气的迁移能力是催化氧化 NGVs 尾气中 CH₄ 组分的关键。钴氧化物表现出优异的还原能力, 且 Co-O 之间的相互作用力较弱, 易产生高浓度的亲电氧物种^[13-14]。将异价的 Co 离子掺入铈的晶格中, 可以产生更多的结构缺陷和氧空位^[15], 进而提高

收稿日期: 2022-10-06

基金项目: 广西创新驱动发展专项 (科技重大专项) (桂科 AA18118010)

作者简介: 李竺娟, 女, 1997 年生, 硕士生, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004, E-mail: 18779051639@163.com

催化氧化性能, 有利于 CH₄ 组分的转化。

本研究通过溶剂热法制备了双金属 CeCo-MOFs, 先将贵金属 Pd 分散到双金属 MOFs 上, 通过热分解后得到 MOFs 衍生的多孔金属氧化物负载型催化剂。作为对比, 通过传统溶胶-凝胶法制备了负载型铈钴金属催化剂, 以模拟的天然气汽车尾气混合物的净化作为探针反应, 考察了贵金属 Pd 在不同方法制备的催化剂载体上的分散情况和对催化性能的影响, 并探讨了构效关系。

1 实验

1.1 催化剂的制备

采用溶剂热法制备催化剂的前驱体双金属 CeCo-MOFs^[16]。称取 0.87 g 六水合硝酸铈 (2 mmol) 和 0.25 g 四水合乙酸钴 (1 mmol) (Ce 和 Co 摩尔比为 2:1), 溶解在 40 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中并超声 10 min, 使其完全溶解。另取 0.67 g 对苯二甲酸溶解在 40 mL 的 DMF 中并剧烈搅拌 30 min。将以上 2 种溶液混合, 再加入 10 mL 去离子水超声 10 min。将混合完全的溶液转移到含 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 然后在 80 °C 下反应 24 h, 得到略带紫色的 CeCo-MOFs 晶体。用 DMF 和乙醇反复洗涤 MOFs 以除去未反应的试剂和杂质。然后将 MOFs 置于 80 °C 下干燥 12 h, 得到粉末状的 CeCo-MOFs。将上述制备的双金属 CeCo-MOFs 样品, 在空气气氛下以 2 °C/min 的速率升至 500 °C 煅烧 4 h, 得到 CeCoO_x 催化剂载体, 记为 CeCoO_x(M)。取一定量的粉末状 CeCo-MOFs 样品, 采用定量浸渍法先负载 1%Pd (质量分数), 将干燥后的样品置于空气气氛下以 2 °C/min 的速率升至 500 °C 煅烧 4 h, 得到的催化剂记为 Pd/CeCoO_x(M)。

采用溶胶-凝胶法制备对照样铈钴复合氧化物^[17]。按 Ce 和 Co 摩尔比为 2:1 称取六水合硝酸铈和六水合硝酸钴金属盐, 并加入一定量的柠檬酸, 加适量去离子水溶解后滴加氨水, 调节溶液 pH 为 7~9。将溶液置于 80 °C 下水浴加热约 4 h 后, 将样品转移到 120 °C 烘箱干燥 12 h, 得到多孔疏松的干凝胶; 将干凝胶研磨破碎后置于马弗炉, 先在 400 °C 下分解 2 h, 再升温至 600 °C 下煅烧 4 h, 得到黑色 CeCoO_x 粉末, 记为 CeCoO_x(SG)。对贵金属 Pd 的负载采用定量浸渍法。称取一定量的 CeCoO_x(SG) 载体分散于水中, 以 1% 的负载量按比例称取 Pd(NO₃)₂ 溶液加入载体中浸渍, 浸渍搅拌 6 h 后, 将多余的水溶液蒸发掉, 置于烘箱干燥后, 在马弗炉中 450 °C 煅烧 3 h, 以除去硝酸根离子。最终得到的新鲜催化剂, 记为 Pd/CeCoO_x(SG)。

1.2 催化剂的表征

使用 X'Pert3 Powder 型多功能 X 射线衍射仪 (荷兰

帕纳科公司, Cu 靶, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$) 得到 XRD 图谱并分析催化剂的晶相结构, 扫描范围为 $2\theta=5\ ^\circ\sim 90\ ^\circ$, 扫描步长为 $0.026\ 26\ ^\circ$ 。采用精微高博比表面积及孔径分析仪 (JW-BK112), 根据 BET 模型和 BJH 方法得到催化剂的比表面积和孔体积数据。采用脉冲 H₂ 化学吸附法在全自动化学吸附仪 (PCA-1200, 北京彼奥德电子) 上测量贵金属 Pd 在催化剂表面的分散情况, 具体是将 0.1 g 样品置于 H₂ 氛围下 450 °C 还原 2 h, 还原结束后用 N₂ 进行吹扫冷却至室温; 用 N₂ 做载气, 向样品中脉冲 H₂, 直到热导检测器 (TCD) 检测不到 H₂ 的消耗。采用脉冲 O₂ 化学吸附法在全自动化学吸附仪 (PCA-1200, 北京彼奥德电子) 上测量表面吸附氧量, 将 0.05 g 样品置于 H₂ 氛围下 200 °C 还原 2 h, 还原结束后用 He 进行吹扫冷却至室温; 用 He 做载气, 向样品中脉冲 O₂, 直到 TCD 检测信号恒定。采用全自动化学吸附仪 (PCA-1200, 北京彼奥德电子) 进行 H₂ 程序升温还原测试, 以评价催化剂的还原性, 测试前先将样品置于 N₂ 氛围下 300 °C 预处理 2 h, 预处理结束后冷却到室温, 然后向催化剂通入 H₂/Ar (H₂ 和 Ar 体积分数分别是 5% 和 95%) 混合气进行还原, 以 5 °C/min 的升温速率升至 800 °C, 通过 TCD 检测器获得 H₂ 消耗量, 得到 H₂-TPR 图谱。XPS 分析采用以 Al K α 射线 ($h\nu=1486.6\ \text{eV}$) 为发射源的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司), 所有测试的结合能用 C 1s=284.80 eV 进行电荷校准。

1.3 催化剂的活性测试

采用微反固定床装置评价催化剂的催化活性, 将 0.3 g 催化剂置于鼓泡石英反应管 (内径 8 mm) 中, 气体通过质量流量计控制流量。活性测试之前, 催化剂均在 H₂ 气氛中 450 °C 预处理 3 h。反应混合气组成为 1000 $\mu\text{L/L}$ CH₄、4600 $\mu\text{L/L}$ CO、1000 $\mu\text{L/L}$ NO、3100 $\mu\text{L/L}$ O₂ 和余量的 N₂ 平衡气。反应混合气流量为 250 mL/min, 空速 (GHSV) 为 50 000 mL g⁻¹ h⁻¹。自动程序温控仪控制反应温度, 以 5 °C/min 升温速率从室温升至活性测试温度 600 °C, 采用 FGA10 型烟气分析仪 (深圳市贝特分析仪器有限公司, 中国) 对反应物和产物浓度进行在线检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构

图 1 为前驱体和催化剂样品的 XRD 图谱。前驱体 CeCo-MOFs 的 XRD 图谱如图 1a 所示, 分别在 $2\theta=8.19\ ^\circ$ 、 $16.83\ ^\circ$ 、 $28.83\ ^\circ$ 观察到有明显的特征峰, 这与文献报道的一致^[16], 表明成功合成了 CeCo 双金属 MOFs。从图 1b 可见, 以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的铈钴复合氧化物 (CeCoO_x(M)) 及其负载型 Pd/CeCoO_x(M)

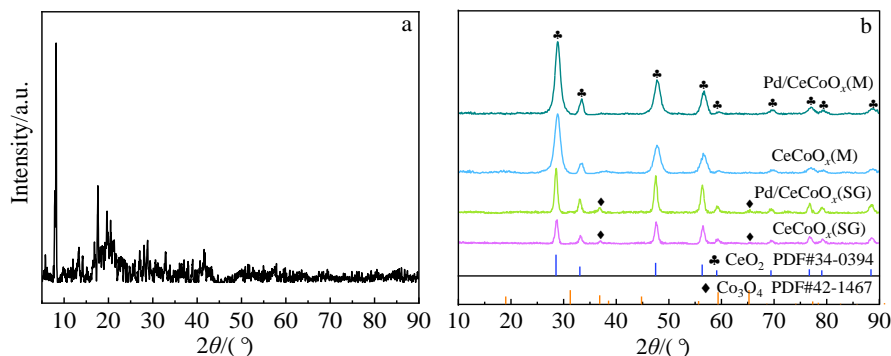


图 1 前驱体和催化剂样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of precursor CeCo-MOFs (a) and catalyst samples (b)

催化剂与传统溶胶-凝胶法制备的 $CeCoO_x(SG)$ 及其负载型 $Pd/CeCoO_x(SG)$ 催化剂相似，均可在 2θ 约为 $28.82^\circ(111)$ 、 $33.30^\circ(200)$ 、 $47.49^\circ(220)$ 、 $56.55^\circ(311)$ 观察到 CeO_2 的特征衍射峰。这说明，以双金属 $CeCo-MOFs$ 为前驱体衍生制备的 $CeCoO_x(M)$ 与传统溶胶-凝胶法制备的 $CeCoO_x(SG)$ 具有相似的晶相结构并呈现 CeO_2 的晶相特征。同时，与对应的 CeO_2 标准图谱 (PDF#34-0394) 相比，所有样品的衍射峰均往高角度略偏移 0.26° ，表明 Co 离子嵌入 CeO_2 的晶格中形成铈钴复合氧化物的同时使晶格轻微收缩^[17]。另可见， $CeCoO_x(SG)$ 和 $Pd/CeCoO_x(SG)$ 样品在 2θ 约为 36.9° 和 65.2° 处观察到微弱的尖晶石 Co_3O_4 的衍射峰 (PDF#42-1467)，而 $CeCoO_x(M)$ 和 $Pd/CeCoO_x(M)$ 样品几乎没有观察到钴氧化物的衍射峰。这表明，在相同的 Ce 和 Co 摩尔比 (2:1) 下，以双金属 $CeCo-MOFs$ 为前驱体衍生制备的 $CeCoO_x(M)$ 其 $CeCo$ 复合结构更均匀，相互作用更密切。通过 Debye-Scherrer 公式，以 CeO_2 的 $2\theta=29.08^\circ$ 特征衍射峰计算所得催化剂 CeO_2 的晶体粒子粒径如表 1 所示。 $CeCoO_x(M)$ 的 CeO_2 晶体粒子的平均粒径约为 7.1 nm ，相比溶胶-凝胶法制备的铈钴复合氧化物 CeO_2 晶体粒子的平均粒径 (15.6 nm) 更小，有利于提高催化剂的比表面积和 Pd 组分的分散性。由此可见，以 $MOFs$ 材料为前驱体来衍生制备复合氧化物，更易获

得结构均一的产物，有利于催化剂载体的制备。

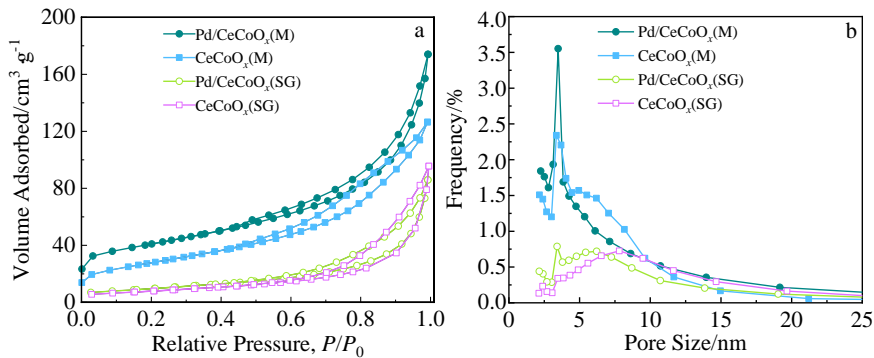
随着 Pd 组分的负载，对应的 $Pd/CeCoO_x(SG)$ 和 $Pd/CeCoO_x(M)$ 催化剂均可以观察到更强的 CeO_2 特征衍射峰，结晶度更高，这表明 Pd 组分与 $CeCo$ 复合氧化物载体发生了较强相互作用，并且主要地与载体中的 Ce 组分作用^[11]。同时， $Pd/CeCoO_x(SG)$ 和 $Pd/CeCoO_x(M)$ 催化剂上均未观察到 Pd 组分的特征衍射峰，1% 的 Pd 组分均可在 2 种方法制备的 $CeCo$ 复合氧化物载体上高度分散。

$CeCo$ 复合氧化物及负载催化剂的低温氮气吸附-脱附等温线以及孔径分布如图 2 所示。 $CeCoO_x(M)$ 及其负载型 $Pd/CeCoO_x(M)$ 催化剂的孔结构特征与 $CeCoO_x(SG)$ 及其负载型 $Pd/CeCoO_x(SG)$ 催化剂相似，均表现为 IV 型吸附脱附等温线，具有典型的介孔特征，孔径分布均在 $2\sim 25\text{ nm}$ 之间，但孔径分布曲线有所差异。 $CeCoO_x(M)$ 及其负载型 $Pd/CeCoO_x(M)$ 催化剂的最可几孔径约 3 nm ，而 $CeCoO_x(SG)$ 及其负载型 $Pd/CeCoO_x(SG)$ 催化剂的最可几孔径约 8 nm ，因此，双金属 $CeCo-MOFs$ 为前驱体衍生制备的铈钴复合氧化物及其 $Pd/CeCoO_x(M)$ 催化剂具有更小的孔径范围和更多的孔数，这有利于提高催化剂的比表面积。进一步从表 1 所示催化剂 BET 数据可知，负载贵金属 Pd 后的 $Pd/CeCoO_x(M)$ 催化剂比表面积增大到 $140.4\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径分布曲线显示，相较于 $CeCoO_x(M)$ ，

表 1 催化剂晶体粒径大小和孔结构数据

Table 1 Crystallite size and pore structure data of the catalysts

Catalyst	CeO_2 crystallite size/nm	Specific surface area/ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{m}^3\text{ g}^{-1}$	Average pore size/nm
$CeCoO_x(SG)$	15.6	27.9	0.12	17.5
$Pd/CeCoO_x(SG)$	15.6	33.6	0.12	14.4
$CeCoO_x(M)$	7.1	98.2	0.19	7.7
$Pd/CeCoO_x(M)$	7.1	140.4	0.26	7.4

图 2 催化剂的低温 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线Fig.2 Low-temperature N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of the catalyst

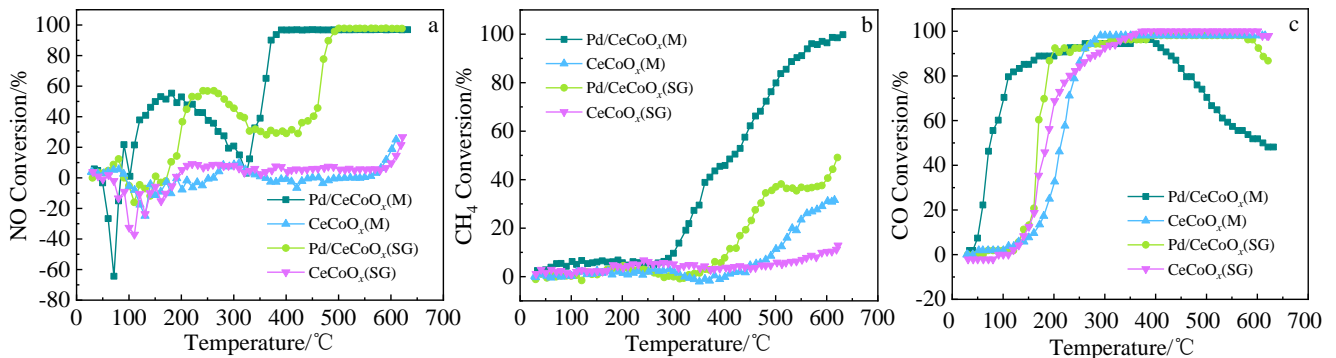
Pd/CeCoO_x(M) 催化剂 2~3 nm 的孔数增多。在负载 Pd 的过程中, Pd 离子装填到 MOFs 的孔道中, 催化剂在碳化氧化过程中, Pd 组分与 CeCoO_x 产生较强的相互作用, 并对 CeCoO_x 复合氧化物的孔道收缩塌陷起到一定抑制作用, 进而导致孔数增多, BET 比表面积增加, 孔体积也有所增加。与溶胶-凝胶法制备的载体和催化剂相比, MOFs 碳化衍生得到的载体具有更大的比表面积和孔体积以及更小的平均孔径。这应源于以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的钕钴复合氧化物晶体粒子更小, 从而具有比表面积和孔道结构上的优势, 有利于改善催化性能。

2.2 催化剂活性

图 3 给出了催化剂对模拟天然气发动机尾气混合物转化率曲线。空速 (GHSV) 为 50 000 mL g⁻¹ h⁻¹ 条件下, 以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 CeCoO_x(M) 其 CH₄、CO 和 NO 转化率的三效催化特性与溶胶-凝胶法制备的 CeCoO_x(SG) 相近。2 种方法制备的钕钴复合氧化物 CO 转化的 T₁₀ (转化率 10% 时的反应温度) 约为 150 °C, 并在 300 °C 以上达到 90% 以上的转化率; 同时, NO 转化在接近 600 °C 的高温时才开始显示转化效果, 其中 200 °C 前因钕钴复合氧化物室温下对 NO 的吸附作用并在升温后产生了脱附现象而致 NO 转化率曲线

在低温区产生负值; 与此同时, 2 种方法制备的钕钴复合氧化物其 CH₄ 的转化在接近 500 °C 的高温时才开始显示转化效果, 其中以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 CeCoO_x(M) 其 CH₄ 的转化率随温度升高增加明显一些。CH₄ 转化率的差别可能源于催化剂的结构差异, MOFs 衍生得到的多孔型复合氧化物催化剂更有利于其金属位点分散, 可以更好地发挥 CeO₂ 的储氧能力和良好的氧化还原性能^[10-12], 为 CH₄ 的氧化反应提供更多的氧气, 进而提高 CH₄ 的转化率。上述结果表明, 以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 CeCoO_x(M) 与溶胶-凝胶法制备的 CeCoO_x(SG) 的催化性质相似, 均表现出氧化反应特性, 具有一定的 CO 氧化转化活性并在较高反应温度时可对 CH₄ 的氧化反应有一定的作用。

当负载 1% 的贵金属 Pd 组分后, 2 种方法制备的 Pd/CeCoO_x(SG) 和 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂的三效催化效果则有所不同。对于 CO 的转化, CeCoO_x(M) 复合氧化物负载 Pd 组分后, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂的 T₁₀、T₅₀、T₉₀ (转化率分别为 10%、50%、90% 时的反应温度) 分别向低温降低了 100~150 °C, 显示出了较好的低温转化效果, 这源于载体上分散态 Pd 组分的催化作用; 而 CeCoO_x(SG) 复合氧化物负载 Pd 组分后, Pd/CeCoO_x(SG)

图 3 催化剂对模拟 NGVs 发动机尾气中 NO、CH₄ 和 CO 的转化率曲线Fig.3 Conversion curves of NO (a), CH₄ (b) and CO (c) over catalysts in the simulated NGVs engine exhaust

催化剂的 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 分别向低温降低了 20~70 °C。相较之下, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂具有更好的 CO 催化氧化低温活性窗口, 其 T_{50} (约 50 °C) 比 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂的低了约 100 °C。对于 CH₄ 的转化, Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂相比载体而言其对 CH₄ 的转化在低温有所改善, 但可看到, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂相比载体而言其对 CH₄ 的转化在低温得到了大幅度的改善, T_{50} 显著降低到 400 °C。Pd/CeCoO_x(M) 催化剂其 CH₄ 转化温度比 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂更低, 相同转化率对应反应温度大约低 100 °C, 同时相同反应温度如 620 °C 时 Pd/CeCoO_x(SG) 的 CH₄ 转化率达到 49.1%, 而 Pd/CeCoO_x(M) 的转化率可以达到 99.7%, 显示出更优异的 CH₄ 的转化效果。对于 NO 的转化, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂在 80~180 °C 的温度区间 NO 的转化率随着温度的升高而增大, 并在温度超过 180 °C 时的 180~320 °C 范围内, NO 转化率下降。在 320 °C 以后, 随着温度的升高, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂 NO 转化率迅速增长, 在 380 °C 时达到最高转化率 97%。与此同时, 而 Pd/CeCoO_x(SG) 的 NO 转化活性较差, 在同一温度下的 NO 转化率不如 Pd/CeCoO_x(M), Pd/CeCoO_x(SG) 的 NO 转化速率明显滞后于 Pd/CeCoO_x(M)。Pd/CeCoO_x(M) 和 Pd/CeCoO_x(SG) 在反应起始阶段低温区 NO 转化率为负值源于催化剂常温下对 NO 的吸附作用并在升温后产生了脱附现象所致。上述结果表明, 以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂相比溶胶-凝胶法制备的 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂具有更优良的燃气发动机尾气净化三效催化性能, 具有更低温的催化转化性能。对比前述载体的催化效果可以发现, 这种低温三效催化性能以及对 CH₄ 和 NO 转化效果应源于负载了分散的 Pd 组分。

CH₄ 在 80~180 °C 的温度区间内没有转化, CO 和 NO 的转化率随着温度的升高而增大, 并在温度升至 180 °C 时 NO 转化率达到了一个极限值, 这表明在这个温度区间主要发生了 CO+O₂ 的反应和 CO+NO 的反应。在 180~320 °C 范围内, CH₄ 不反应, CO 达到平衡转化, 而 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上 NO 转化率随着温度的升高而下降, 这可能是因为 CO+O₂ 反应速率上升使得 NO 还原缺少还原剂所致。这表明反应温度升高有利于促进 CO+O₂ 反应而对 CO+NO 竞争反应不利, 这与 Li 等研究^[18]中 Pd/Al₂O₃ 催化剂上 CO+O₂ 优先于 CO+NO 反应的反应动力学实验结果相一致。Pd/CeCoO_x(SG) 的 NO 转化速率明显滞后于 Pd/CeCoO_x(M), 说明 MOFs 衍生得到的多孔负载型金属催化剂可能具有更多的活性位点, 且贵金属 Pd 活性位点附近的 Ce 组分被还原形成的氧空位为 NO+CO 的反应提供了活性位点, 加速了 NO+CO 的反

应。说明 MOFs 衍生得到的多孔负载型金属催化剂对 NO 的转化有明显的促进作用。

在 320 °C 以后, 随着温度的升高, NO 转化率迅速增长, Pd/CeCoO_x(M) 在 380 °C 时达到最高 NO 转化率 97%。NO 开始转化的时候, CH₄ 几乎同时反应, 说明这一部分 NO 的转化应为 CH₄+NO 的反应导致的。而 NO 的转化只需要消耗少量的 CH₄ (反应化学计量比 CH₄:NO 为 1:4), 可见 CH₄ 的进一步转化主要还是通过 CH₄+O₂ 的反应来实现的。

在试验的反应测试温度内, 当反应温度达到 620 °C, Pd/CeCoO_x(SG) 的 CH₄ 转化率最高达到 49.1%, 而 Pd/CeCoO_x(M) 的转化率可以达到 99.7%。一方面, Pd/CeCoO_x(M) 具有更好的贵金属 Pd 分散会造成这种转化率差异, 更多的 Pd 与 PdO 的转化过程对 CH₄ 氧化的催化活性增强; 另一方面, 由于 CeO₂ 具有良好的储氧性能, 且钴离子的掺入使催化剂 CeCoO_x 载体的储氧能力更强, Pd/CeCoO_x(M) 较高的 CH₄ 反应催化活性可以归因于贵金属与载体之间的协同作用^[19], 更强的 Pd-载体相互作用导致载体晶格氧迁移率增强, 有助于 CH₄ 的氧化催化。

然而, CO 转化率在 CH₄ 起燃后随着温度的升高不断下降。这可能是随着 CH₄ 氧化燃烧速率的增加且氧气的量不足导致 CH₄ 发生不完全燃烧反应, 生成了部分的 CO 气体。在此阶段也观察到负载 Pd 催化剂的 CO₂ 生成浓度在减少, 较多的 O₂ 参与到 CH₄ 发生不完全燃烧反应中, 也同时使 CO 的氧化反应缺氧而转化率下降。

2.3 催化剂上 Pd 粒子的分散性及构效关系

利用 H₂ 化学吸附技术来测量贵金属 Pd 在催化剂表面上的分散情况, 并根据 Pd 的分散度粗略估算 Pd 粒子的平均尺寸。H₂ 化学吸附实验在室温下进行并扣除了载体吸附的影响。测试计算结果 (见表 2) 表明, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上 Pd 组分的分散程度约为 75.3%, 明显大于 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂的 29.8%, 表明利用 MOFs 衍生得到的催化剂载体能够更好地锚定贵金属, 提高贵金属的利用率。Chen 等^[20]研究了 Pd 颗粒尺寸和催化性能之间的关系, 研究表明, Pd 颗粒尺寸越小, 在活化过程中越能呈现高浓度的活性 Pd⁰ 物种, 越有助于 CH₄ 的消除。按下式 (1) 利用贵金属 Pd 分散度 D_{Pd} 可粗略估算得到平均 Pd 颗粒尺寸 d_{Pd} (假设 Pd 颗粒为球形):

$$d_{Pd} = \frac{6 \times 10^5 M_{Pd}}{\rho_{Pd} S_{Pd} D_{Pd}} \quad (1)$$

其中, ρ_{Pd} 为 Pd 密度 (12 g/cm³), M_{Pd} 为 Pd 摩尔质量 (106.4 g/mol), S_{Pd} 为 Pd 金属摩尔表面积 (47.78 m²/mol)^[21], 计算结果如表 2 所示。Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上 Pd 物种粒径估算值约为 2.9 nm, 小于 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂上

表 2 催化剂的理化性质和 XPS 结果

Table 2 Physicochemical properties and XPS results of catalysts

Catalyst	Pd dispersion, $D_{Pd}/\%$	Pd particle size, d_{Pd}/nm	$\text{Pd}^0/(\text{Pd}^0+\text{Pd}^{2+})/\%$	Surface O ₂ uptake/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
CeCoO _x (SG)	-	-	-	200
Pd/CeCoO _x (SG)	29.8	7.4	54.05	298
CeCoO _x (M)	-	-	-	225
Pd/CeCoO _x (M)	75.3	2.9	64.49	585

Pd 物种粒径估算值 7.4 nm。由此可见, Pd/CeCoO_x(M) 的小颗粒 Pd 在化学计量的 NGVs 催化反应中具有优势, 这与催化剂的活性测试结果一致。

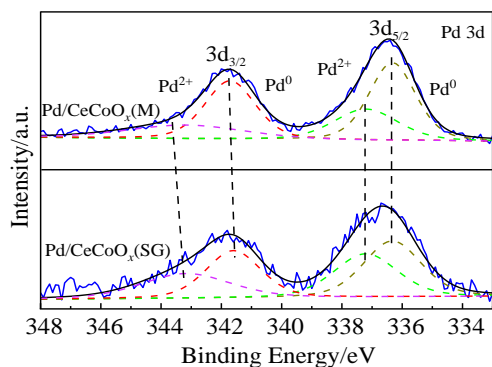
以 XPS 分析确定催化剂表面上 Pd 活性位的化学状态。测试前, 催化剂样品在 H₂ 气氛中 450 °C 预处理 3 h。图 4 和表 2 中给出了 Pd/CeCoO_x(SG) 和 Pd/CeCoO_x(M) 的 Pd 3d XPS 图谱和分析结果, 2 种催化剂的 Pd 物种均以 Pd⁰ 和 PdO 的形式存在。Pd⁰ 和 PdO 都可以作为催化剂的活性位点^[22], 但 Pd⁰ 的存在可能在从化学计量的天然气汽车尾气中 CH₄ 消除的过程中起到至关重要的作用。催化剂表面 Pd⁰/(Pd⁰+PdO) 的比例数据如表 2 所示, 数据表明, Pd⁰ 是主要的 Pd 表面物种, 且 Pd/CeCoO_x(M) 表面上的 Pd⁰ 含量占总 Pd 物种的 64.49%, 比 Pd/CeCoO_x(SG) 的 54.05% 要高, 这与 Pd 在 2 种不同载体上的分散情况一致, 说明 Pd 负载在 CeCoO_x(M) 载体上能暴露更多的高效活性位点, 这可能是其较高 CH₄ 转化活性的原因之一。

用 O₂ 脉冲化学吸附方法在常温下测量催化剂表面吸附氧量, 结果见表 2。所有催化剂被还原后, CeCoO_x(SG) 和 CeCoO_x(M) 载体的表面吸附氧气的量分别为 200 和 225 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。从载体表面对氧气吸附的情况可知, 可能 MOFs 衍生得到的 CeCoO_x(M) 载体本身的金属分散得更好, 从而表面具有更多的吸附位点。负载贵金属 Pd 之后, Pd/CeCoO_x(SG) 和 Pd/CeCoO_x(M) 表面吸附氧量分别为 298 和 585 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。Pd/CeCoO_x(M) 表面氧气的吸附量是 Pd/CeCoO_x(SG) 的近 2 倍, 这与贵金属 Pd 的 H₂ 脉冲

吸附数据一致。说明贵金属 Pd 在 MOFs 衍生得到的载体上有较高的分散度。2 种贵金属负载型催化剂表面氧的吸附量都比理论吸附量要大, 表明催化剂的氧空位和结构缺陷的增加可能促进贵金属 Pd 物种与载体之间的相互作用, 使 PdO_x 颗粒更稳定, 进而增强其储氧能力^[23-24]。

催化剂的催化活性还与其还原性有着重要的关系, 催化剂的 H₂-TPR 曲线如图 5 所示。在低温区可见 CeCoO_x(SG) 和 CeCoO_x(M) 载体分别在 240 和 225 °C 处出现归属于 Co 离子的还原峰^[25-26], 以及 310 和 331 °C 处出现归属于 Ce 离子的还原峰^[27-28]。纯 Co₃O₄ 通常在 326 和 400 °C 处有 2 个还原峰, 分别对应于 Co₃O₄ 逐渐还原成 CoO 和 CoO 还原成金属 Co^[25-26]; CeO₂ 通常包括 2 个较宽的还原峰 (分别在 475 和 753 °C), 分别被认为是铈表面氧和晶格氧的还原^[27-28]。由此可见, 传统溶胶-凝胶法制备的 CeCoO_x(SG) 和双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 CeCoO_x(M) 上 Ce 离子和 Co 离子的还原峰均向低温偏移, 这有可能是由于 Co 掺入了 Ce 的晶格导致表面氧离子还原温度下降, 因为 Co 离子的掺入会造成明显的晶格应力并产生缺陷^[29], 表明 Co₃O₄ 与 CeO₂ 之间存在协同作用。CeCoO_x(M) 整体还原峰温度低于 CeCoO_x(SG), 表明 CeCoO_x(M) 还原性高于 CeCoO_x(SG), 具有更丰富的表面氧, 这将有利于其催化活性。

从图 5b 还可见, 负载 Pd 组分的 Pd/CeCoO_x(SG) 和 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂均在较低温度下 (分别在 88.8 和 87.9 °C) 出现 1 个还原峰, 可归属于 Pd 组分的还原^[30]。经外标法计算, Pd/CeCoO_x(SG) 和 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂的耗氢量分别为 46 和 160 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, Pd/CeCoO_x(M) 上的还原峰面积明显大于 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂的, 这应归于 Pd 组分在以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 CeCoO_x(M) 载体上具有更高的分散度。理论上 PdO 的耗氢量为 94 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, Pd/CeCoO_x(SG) 实际耗氢量比理论值低, 而相对地 Pd/CeCoO_x(M) 的实际耗氢量比理论值高, 这也进一步表明以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上氧空位和结构缺陷更丰富和活泼或者说储氧能力更大, 同时 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上 Pd 组分的分散度更高也使还原程度更大, 这与 XPS 的结果相一致。

图 4 Pd/CeCoO_x(SG) 和 Pd/CeCoO_x(M) 的 Pd 3d XPS 光谱Fig.4 XPS spectra of Pd 3d for Pd/CeCoO_x(SG) and Pd/CeCoO_x(M)

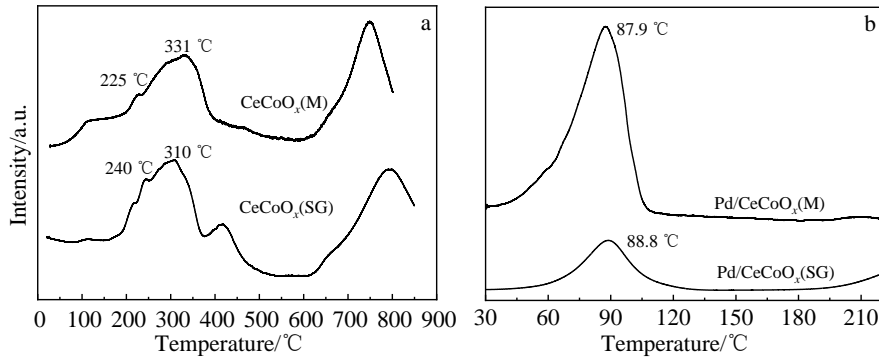


图 5 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.5 H₂-TPR curves of the catalyst: (a) CeCoO_x(SG) and CeCoO_x(M) supports; (b) Pd/CeCoO_x(SG) and Pd/CeCoO_x(M)

金属纳米颗粒的分散性较好一般与载体的暴露面积及其结构性质有关^[31-32]。根据前述 BET 和 XRD 的结果,以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的钕钴复合氧化物晶体粒子更小,这导致了 MOFs 碳化衍生得到的 Pd/CeCoO_x(M)催化剂与溶胶-凝胶法制备的催化剂相比具有更大的比表面积和孔体积以及更小的平均孔径。这种比表面积和孔结构上的优势,有利于提高 Pd 活性组分的分散,这种结构上的差异应是三效催化性能改善的原因之一。根据 XRD 的结果,以 CeCo-MOFs 材料为前驱体衍生制备的复合氧化物 CeCoO_x(M)其晶相结构均一,几乎没有钴氧化物晶相,表明了 Co 离子基本都进入到 CeO₂ 晶格中形成了结构稳定的复合结构,这种复合氧化物结构使得分散态 Pd 活性组分表现出更好的表面物理化学性质。从 H₂ 吸附的结果得出, Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上 Pd 组分的分散度较高达到了 75.3%,而且表面分散态的 Pd 粒子更小,这使得表面 Pd⁰ 含量较多, Pd 组分可还原性能更优越。由于以 MOFs 材料为前驱体衍生制备的复合氧化物 CeCoO_x(M)结构上均一,晶体粒子粒径小不仅促进了 Pd 组分分散状态的提高,也丰富了催化剂的氧空位和结构缺陷,因而以 CeCo-MOFs 材料为前驱体衍生制备的 Pd/CeCoO_x(M)催化剂的天然气尾气净化三效催化性能优于传统溶胶-凝胶法制备的 Pd/CeCoO_x(SG)催化剂。

2.4 活性测试后催化剂结构

2 类负载型 Pd 催化剂分别在 500 和 450 °C 煅烧,而活性测试最高温度达到了 630 °C。为了探讨催化剂参与活性测试后的结构和性质是否发生改变,对活性测试过后的催化剂分别进行了结构与表面分散性的测试。

图 6 为所有催化剂活性测试后的 XRD 图谱,均仍可以观察到明显的 CeO₂ 特征峰,与图 1b 活性测试前催化剂的晶相峰一致,且未观察到 Pd 组分的特征衍射峰,表明 Pd 组分均在 2 种催化剂载体上高度分散。通过

Debye-Scherrer 公式计算可知活性测试后催化剂 CeO₂ 的晶体粒子均有所长大,其中以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的催化剂 CeCoO_x(M)、Pd/CeCoO_x(M)的 CeO₂ 晶体粒子的平均粒径分别约为 10.4 和 12.6 nm,尽管在参与活性测试以后晶体粒子均有所长大,仍相比溶胶-凝胶法制备的 CeCoO_x(SG)和 Pd/CeCoO_x(SG)的 CeO₂ 晶体粒子的平均粒径 (16.3 和 15.7 nm) 更小。

活性测试后所有催化剂的低温氮气吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线如图 7 所示。所有催化剂仍均表现为 IV 型吸附脱附等温线,具有典型的介孔特征,孔径分布均在 2~25 nm 之间,所有催化剂与活性测试前呈现一致的规律。如表 3 活性测试后催化剂的孔结构数据所示, CeCoO_x(M) 及其负载型 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂的比表面积均较活性测试前有所减小,但是仍比传统溶胶凝胶法制备的复合氧化物 CeCoO_x(SG) 及其负载型 Pd/CeCoO_x(SG) 催化剂大,其特征与测试前相似。双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的钕钴复合氧化物仍然更具有比表面积和孔结构上的优势,这有利于提高贵金属的分散性,改善催化性能。

脉冲 H₂ 化学吸附技术测量的活性测试后催化剂

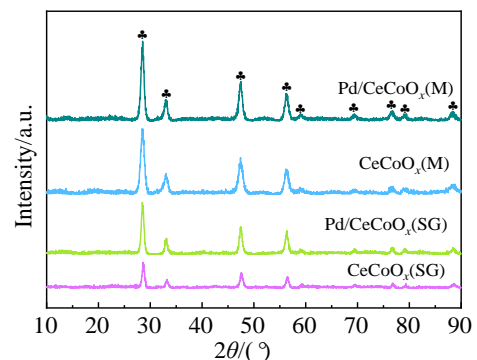


图 6 活性测试后催化剂的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of catalysts after activity test

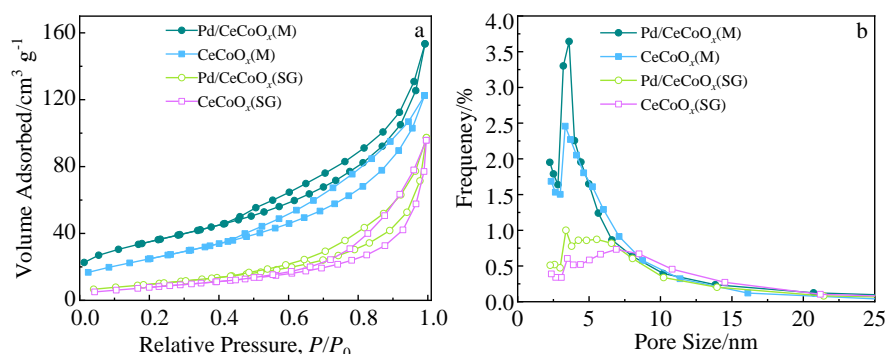
图 7 活性测试后催化剂的低温 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线Fig.7 Low-temperature N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of the catalysts after activity test

表 3 活性测试后催化剂的孔结构数据和贵金属 Pd 的分散度

Table 3 Pore structure data and the dispersion of precious metal Pd of the catalysts after the activity test

Catalyst	Specific surface area/m ² g ⁻¹	Pore volume/cm ³ g ⁻¹	Average pore size/nm	Pd dispersion, D _{Pd} /%
CeCoO _x (SG)	29.3	0.12	15.7	-
Pd/CeCoO _x (SG)	34.8	0.12	14.7	27.0
CeCoO _x (M)	84.6	0.19	8.2	-
Pd/CeCoO _x (M)	124.4	0.24	7.5	73.6

Pd/CeCoO_x(M)和 Pd/CeCoO_x(SG)表面上贵金属 Pd 的分散度结果如表 3 所示,活性测试后的 Pd/CeCoO_x(M)和 Pd/CeCoO_x(SG)催化剂上 Pd 组分的分散度约为 73.6%和 27.0%,与表 2 中活性测试前的催化剂上 Pd 组分的分散度基本一致,说明在 630 °C 下进行活性测试不会对催化剂上 Pd 组分的分散度产生大的影响。

通过 XRD、BET 和脉冲 H₂ 化学吸附技术对活性测试后的催化剂进行表征,结果表明,参与活性测试后的所有催化剂结构和性质特征仍然与未参与活性测试的新鲜催化剂的基本一致。这说明,以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体先装填 Pd 离子、再碳化和氧化衍生制备的负载型 Pd/CeCoO_x(M)催化剂的结构稳定性较好。

3 结论

1) 相比溶胶-凝胶法制备的催化剂,以双金属 CeCo-MOFs 为前驱体衍生制备的 CeCoO_x(M)晶体粒子更小,晶相结构更均匀,具有更大的比表面积。进一步掺 Pd 后衍生制备的 Pd/CeCoO_x(M) 催化剂上具有更高的 Pd 组分分散度,分散态的 Pd 粒子更小,这使得表面 Pd⁰ 含量更多。

2) 以 CeCo-MOFs 材料为前驱体来衍生制备的 Pd/CeCoO_x(M)催化剂的天然气尾气净化三效催化性能优于传统溶胶-凝胶法制备的 Pd/CeCoO_x(SG)催化剂。Pd/CeCoO_x(M)催化剂具有更好的 CO 催化氧化低温活性窗口,其 T₅₀ 可达到 50 °C 左右,相比 Pd/CeCoO_x(SG)催

剂的低了约 100 °C;相同 CH₄ 转化率时,Pd/CeCoO_x(M) 反应温度相比 Pd/CeCoO_x(SG)大约低 100 °C;相同 NO 转化温度时 Pd/CeCoO_x(SG) 的转化率明显滞后于 Pd/CeCoO_x(M)。

3) NO 催化转化在低温区以 CO 还原 NO 反应为主,而在高温区以 CH₄ 还原 NO 反应为主,天然气发动机尾气三效催化净化存在 NO 的低温转化效率有限和 CH₄ 的低温转化活性较低的特点,有待催化剂组分的进一步优化。

参考文献 References

- [1] Hu W, Li G X, Chen J J *et al. Chemical Communications*[J], 2017, 53(45): 6160
- [2] Jones J, Xiong H F, Delariva A T *et al. Science*[J], 2016, 353(6295): 150
- [3] Du Junchen(杜君臣), Yang Haiqiong(杨海琼), Zhang Aimin(张爱敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3505
- [4] Gangu K K, Maddila S, Mukkamala S B *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2019, 30: 132
- [5] Li P, Cheng F F, Xiong W W *et al. Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2018, 5(11): 2693
- [6] Li X F, Zhu Q L. *EnergyChem*[J], 2020, 2(3): 100 033
- [7] Li D D, Xu H Q, Jiao L *et al. EnergyChem*[J], 2019, 1(1): 100 005
- [8] Song Y H, Li X, Sun L L *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(10): 7267
- [9] Meng D L, Chen C H, Yi J D *et al. Research*[J], 2019, 2019:

- 1 768 595
- [10] Trovarelli A, Llorca J. *ACS Catalysis*[J], 2017, 7(7): 4716
- [11] Wang Q Y, Yeung K L, Bañares M A. *Catalysis Today*[J], 2020, 356: 141
- [12] Zhou Shuo(周 硕), Wang Hui(王 辉), Wang Suning(王苏宁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 669
- [13] Wu H J, Wang L D, Shen Z Y *et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2011, 351: 188
- [14] Haneda M, Kintaichi Y, Bion N *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2003, 46(3): 473
- [15] Konsolakis M, Carabineiro S A C, Marnellos G E *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2017, 496: 141
- [16] Li Y X, Han W, Wang R X *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 275: 119 121
- [17] Hammouda S B, Zhao F P, Safaei Z *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 215: 60
- [18] Li Y L, Zhang X Y, Long E Y *et al. Journal of Natural Gas Chemistry*[J], 2009, 18(4): 415
- [19] Satsuma A, Osaki K, Yanagihara M *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2013, 132-133: 511
- [20] Chen J J, Wu Y, Hu W *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 264: 118 475
- [21] Baylet A, Royer S, Marecot P *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2008, 81(1-2): 88
- [22] Chen J, Zhang G, Wu Y *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2020, 59(14): 6497
- [23] Wang T, Zhou R X. *Environmental Pollution*[J], 2020, 258: 113 782
- [24] Chen Chao(陈 超), Wang Chengxiong(王成雄), Yao Lipeng(姚丽鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 2027
- [25] Feng X Y, Guo J X, Wen X R *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 445: 145
- [26] Wen M, Dong F, Tang Z C *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2021, 322: 111 156
- [27] Lykaki M, Pachatouridou E, Carabineiro S A C *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 230: 18
- [28] Tong X F, Luo T, Meng X *et al. Small*[J], 2015, 11(41): 5581
- [29] Jha A, Jeong D W, Lee Y L *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(125): 103 023
- [30] Li X, Wang Y, Chen D *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2022, 61(22): 7537
- [31] Italiano C, Llorca J, Pino L *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 264: 118 494
- [32] Guo Y, Mei S, Yuan K *et al. ACS Catalysis*[J], 2018, 8(7): 6203

Improvement of Pd Dispersion and Purification Performance of NGVs Exhaust of Pd/CeCoO_x Catalyst

Li Zhujuan, Yang Jiahao, Cheng Cheng, Ruan Le, Tang Fushun, Zhang Zhe

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Recent research on three-way catalyst development for natural gas vehicles (NGVs) exhaust gas purification has been focusing on the high dispersion of loaded noble metal on catalysts. In this paper, nanostructured CeCoO_x composited oxide support was prepared by metal organic frameworks (MOFs) template method and compared with cerium-cobalt oxides prepared by the conventional sol-gel (SG) method, which were used to investigate the dispersion state of noble metal Pd on the two catalyst supports and its influence on the catalytic performance. The results showed that the CO, NO and CH₄ three-way catalytic temperatures (at the same conversion) of Pd/CeCoO_x(M) catalyst derived from CeCo-MOFs material are about 100 °C lower than that of Pd/CeCoO_x(SG) catalyst with the same chemical composition, and Pd/CeCoO_x(M) has higher low-temperature activity. The cerium-cobalt composite oxide derived from CeCo-MOFs has smaller crystal particles, uniform crystalline phase structure, and larger specific surface area, which promotes the dispersion state of Pd components and also enriches the oxygen vacancies and structural defects of the catalysts, so significantly improving the low-temperature three-way catalyst performance. The results indicate that the composite oxide obtained by thermal decomposition of MOFs precursor can be used as a good material for the active noble metal dispersion of three-way catalyst.

Key words: NGVs exhaust purification; MOFs materials; noble metal dispersion; CeCoO_x composite oxide

Corresponding author: Zhang Zhe, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China, E-mail: zhangzhe@glut.edu.cn