

含贵金属的 BaZrO₃ 储存 NO_x 催化剂结构及性能研究*

高爱梅, 林培琰**, 屠兢, 孟明, 李全新

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿型 BaZrO₃ 催化剂, 再用等量浸渍法制备了 Rh/BaZrO₃ 样品, 并制备了 Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ 和 Pt/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ 催化剂. 对它们的 NO_x 储存量(NSC)及其抗硫性能进行了测试, 并用 X 射线衍射(XRD)、X 光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等方法研究了它们的结构及其对性能的影响. 结果表明, BaZrO₃ 催化剂具有良好的储氮及抗硫性能, 直接添加贵金属到 BaZrO₃ 中会使 NSC 降低, 而混合 γ-Al₂O₃ 后添加 Pt 或 Rh 可以大大提高 NSC, 上述两种方式引入贵金属都能改善催化剂的抗硫性能.

关键词: 钡锆钙钛矿相; 贵金属铂或铑; γ-氧化铝; NO_x 储存容量; 抗硫性能

中图分类号: O643

文献标识码: A

Study of Structure and Property for the NO_x Storage Catalyst BaZrO₃ Containing Noble Metal*

Gao Aimei, Lin Peiyan**, Tu Jing, Meng Ming, Li Quanxin

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A series of perovskite-type BaZrO₃ catalysts are prepared by the sol-gel method. Their NO_x storage capacity (NSC) and the resistance of SO₂ poison are measured. XRD, XPS and FT-IR techniques are also used to characterize their structures and the influence of the structures on performance. The results indicate that, after calcination at 750 and 900 °C, the Ba and Zr species mainly exist in the form of perovskite BaZrO₃ phase, and the BaCO₃ and ZrO₂ phases also exist. The presence of bulk nitrate is shown by XRD and FT-IR after BaZrO₃ absorbing NO_x. The Rh/BaZrO₃ is prepared by doping 0.5% Rh on the BaZrO₃ with the impregnation method. It is found that the Rh mainly deposits on the surface of catalyst. However, the noble metals 0.5% Rh or Pt well disperse on the surface of the sample after the BaZrO₃ is mixed with γ-Al₂O₃ in equal weight proportion. The structure of perovskite BaZrO₃ may be partly broken after doping Rh or Pt, because of the reduction by hydrogen in the process of preparing samples, and then some ZrO₂ is enriched on the surface. The BaZrO₃ catalysts possess high NSC and high resistance ability of SO₂ poison. The NSC of Rh/BaZrO₃ decreases compared to that of BaZrO₃. However, the NSC of the samples Pt/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ and Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ increases by 78% and 15% respectively. It is noticed that the NSC enhances for all the samples containing noble metal Pt or Rh during the 0.01% SO₂ mixed with the NO and O₂. It implies that the NO oxidation is improved by SO₂.

Keywords Ba-Zr perovskite phase, Pt or Rh, γ-Al₂O₃, NO_x storage capacity, Resistance of SO₂ poison

* Project supported by the " P. R. Program " of Chinese Academy of Sciences and the Excellent Young Teachers Program of MOE, P. R. C. .

** Corresponding author, E-mail: fulin@ustc.edu.cn Received 2 May 2003; in final form 8 July 2003.

1 引 言

机动车尾气现已成为城市大气的主要污染源之一,许多国家都已采取越来越严格的控制排放措施.有效消除富氧条件下的 NO_x 是催化界致力研究的重要课题. NO_x 储存-还原催化剂(NSRC)是当前消除 NO_x 一类很有前景的催化剂,具有高的储氮-放氮能力以及具有抗硫中毒能力是该类催化剂能否应用的关键所在,但其抗硫性能一般不够好^[1-3]. 钙钛矿型复合氧化物具有良好的催化性能,许多研究者对此进行了多方面的研究^[4-8],例如催化燃烧和氧化-还原催化剂等,旨在以钙钛矿型复合氧化物替代或部分替代价格昂贵的贵金属催化剂. Hodjati 等曾对具有钙钛矿结构 BaSnO_3 、 BaZrO_3 和 BaTiO_3 做过一些研究,并提出钙钛矿结构的 BaSnO_3 具有较好的储氮性能和抗 SO_2 中毒性能^[6-8]. 陈等也已对 BaFeO_3 和 BaCeO_3 钙钛矿型催化剂的储氮性能和抗硫性能进行了研究. 本工作在此基础上采用改进的溶胶-凝胶法制备了钙钛矿型结构 BaZrO_3 催化剂. 为改善其性能,用浸渍-还原法添加 Rh (0.5%) 制得 Rh/BaZrO_3 , 还将 BaZrO_3 机械混合 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后再添加贵金属 Pt 或 Rh 制得 $\text{Pt}/\text{BaZrO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Rh}/\text{BaZrO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 系统考察了钙钛矿型结构 BaZrO_3 系列样品在 400℃ 富氧条件下的 NO_x 储存性能(NSC)及抗硫性能.

2 实 验

2.1 样品制备

采用柠檬酸络合溶胶-凝胶法按化学计量比 $x(\text{Ba}):x(\text{Zr}):x(\text{柠檬酸})=1:1:1$ 制备了 BaZrO_3 , 焙烧温度分别为 750、900℃, 时间为 4 h; 再采用等量浸渍法引入 RhCl_3 水溶液, $T \leq 120^\circ\text{C}$ 下干燥, 500℃ 焙烧 2 h, 450℃ 氢气(15 ~ 30 mL/min) 还原 1 h 制得 Rh/BaZrO_3 . 另外, 按 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{BaZrO}_3=1:1$ 的质量比充分研磨混合后, 再浸渍 H_2PtCl_6 或 RhCl_3 水溶液, 与上相同的方法制得 $\text{Rh}/\text{BaZrO}_3\text{-750}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{BaZrO}_3\text{-750}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 样品中 Pt 和 Rh 的含量均为 BaZrO_3 质量的 0.5%. 分别将样品压片、粉碎和过筛, 制得 0.28 ~ 0.45 mm 的颗粒, 以备.

2.2 样品表征

XRD 检测: 用 Philips X, Pert PRO SUPER 型转靶 X 射线衍射仪对样品进行晶相分析, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 扫描角 $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$.

XPS 检测: 用英国 VG 公司产的 ESCALAB MK-II 型光电子能谱仪分析样品的表面组分, X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$ 线, 分辨率为 0.9 eV, 数据采集步长为 1.00 eV, 以表面污染碳 $\text{C}1s$ 峰(284.55 eV) 作为荷电效应校正.

FT-IR 测试: 在德国 Bruker 公司产的 VECTOR = 22 型傅里叶变换红外光谱仪上, 对于分别在 400℃ 时富氧条件下 Ar 气流中吸附和吸收 NO_x 或 SO_2 后的 $\text{Rh}/\text{BaZrO}_3\text{-750}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品, 进行氮氧化物吸收物种的测定, 分辨率为 1 或 0.5 cm^{-1} (可选), 信噪比优于 30000:1 (峰/峰).

2.3 NSC 和抗 SO_2 性能测试

在连续流动体系微型反应器上进行, 由北京分析仪器厂生产的 8840 型化学发光式氮氧化物分析仪及微机采集数据进行 NSC 测试. 测试时空速为 25200 h^{-1} , 每次样品用量为 0.5 mL, 混合气组成体积分数为 $\text{NO}:0.08\%$, $\text{O}_2:4.8\%$, N_2 为平衡气. 样品均先在 450℃ 用高纯氮气吹扫 1 h, 然后在 400℃ 下恒温吸附 NO_x , 测得 21 min 内的 NSC.

3 结果与讨论

3.1 XRD 物相分析结果

复合金属氧化物要保持 ABO_3 钙钛矿型结构, 必须保持容忍因子 $t=0.75 \sim 1.00$, 其中 t 的计算公式为:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

由兰氏手册查得离子半径 $r_{\text{Ba}^{2+}}=0.135 \text{ nm}$, $r_{\text{Zr}^{4+}}=0.079 \text{ nm}$, $r_{\text{O}^{2-}}=0.140 \text{ nm}$, 因而对 BaZrO_3 而言, 其容忍因子 $t=0.89$, 所以从离子半径计算 BaZrO_3 能以钙钛矿型结构存在. 图 1 为 $\text{BaZrO}_3\text{-900}^\circ\text{C}$ 、 $\text{BaZrO}_3\text{-750}^\circ\text{C}$ 和测定 NSC 后的 $\text{BaZrO}_3\text{-750}^\circ\text{C}$ 的 XRD 谱图, 由图 1 可知, 750 和 900℃ 焙烧的样品均已形成了钙钛矿 BaZrO_3 立方结构, 还有 ZrO_2 和 BaCO_3 相; 900℃ 焙烧样品中 BaCO_3 相的衍射峰比 750℃ 焙烧样品的弱, 说明 900℃ 焙烧样品中部分碳酸盐已分解, 因而 BaZrO_3 相对含量较高. 400℃ 测定 NSC 后的 $\text{BaZrO}_3\text{-750}^\circ\text{C}$ 样品中还出现了 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶相的衍射峰, 这表明 NO_x 不仅仅在表面吸附, 还通过表面渗入体相形成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 相.

3.2 XPS 表面组份分析结果

图 2 为新鲜样品 Rh/BaZrO_3 和 $\text{Rh}/\text{BaZrO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

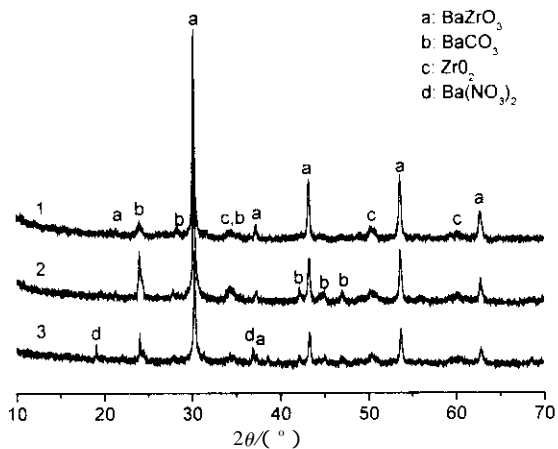


图 1 不同温度下焙烧 Ba-Zr-O 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the Ba-Zr-O sample calcined at different temperatures

- 1 : BaZrO₃-900°C. 2 :BaZrO₃-750°C.
- 3 :BaZrO₃-750°C having absorbed NO_x.

Al₂O₃ 中 Rh3d 的 XPS 谱图,从图 2 可看出, Rh/BaZrO₃ 中 Rh3d 有明显的双峰 (Rh3d_{5/2} 峰和 Rh3d_{3/2} 峰分别为 307.0 和 311.7 eV),而 Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ 中则没有观察到 Rh3d 的特征峰. 样品 Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ 在测定 NSC 时混合气中除了 NO、O₂ 和 N₂ 外,还加入 0.01% SO₂, 然后进行 XPS 分析,发现有硫酸盐的 S2p 峰 (峰值为 167.1 eV) 出现,如图 3 所示. 再由 XPS 的峰面积经不同灵敏度因子修正后得到样品表面组分的近似原子比,列入表 1. 按加入量计算 $x(\text{Rh}) : x(\text{O}) \approx 0.0045$, 而 XPS 结果为 $x(\text{Rh}) : x(\text{O}) = 0.031$, 说明用直接浸渍法制备的 Rh/BaZrO₃ 中 Rh 集中堆积在表面,分散度差,而 Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ 样品并没有检测到 Rh 的存在,说明 Rh 在混合 γ-Al₂O₃ 后的样品上是高度分散的. 另外, Ba 和 Zr 比例均远大于 1, 说明表面组分并非全为 BaZrO₃, 结合 XRD 结果说明表面上还可能有 Ba-

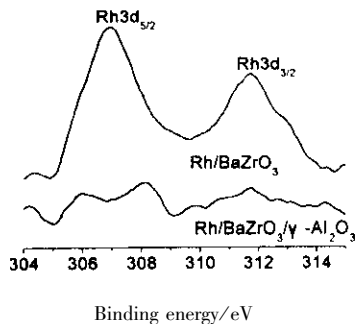


图 2 不同样品中 Rh3d 的 XPS 谱图

Fig.2 Rh3d in XPS spectra of different samples

CO₃ 和 ZrO₂ 存在. 而加入贵金属后钡锆比明显下降,可能加入贵金属后在 H₂ 还原过程中 BaZrO₃ 的钙钛矿结构部分被破坏,表面有 ZrO₂ 析出所致.

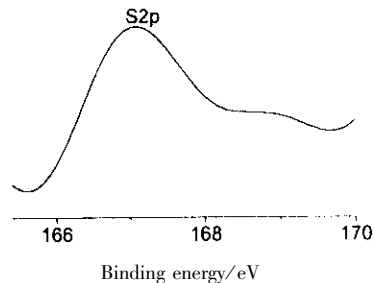


图 3 Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ 样品在含 0.01% SO₂ 的 NO、O₂ 气氛中测定 NSC 后 S2p 的 XPS 谱图

Fig.3 S2p in XPS spectra of Rh/BaZrO₃/γ-Al₂O₃ after measuring NSC in the mixture of NO, O₂ and 0.01% SO₂

表 1 BaZrO₃ 系列样品表面组分的原子比

Table 1 The atomic ratio on the surface of BaZrO₃ samples

Sample	x				
	O	Ba	Zr	Rh	Ba/Zr
BaZrO ₃	1.000	0.227	0.005		45.4
Rh/BaZrO ₃	1.000	0.218	0.042	0.031	5.2
Rh/BaZrO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	1.000	0.034	0.007		4.9

3.3 FT-IR 测试结果

图 4 为不同条件下 Rh/BaZrO₃-750/γ-Al₂O₃ 样品的 FT-IR 谱. 样品所吸附的混合气组成的体积分数为 NO 0.05%, O₂ 2.5%, Ar 为平衡气. 图中 1384.3 cm⁻¹ 对应硝酸盐的吸收峰, 1443.7 cm⁻¹ 对应碳酸盐的吸收峰, 1633.5 cm⁻¹ 对应水的吸收峰. 说明在吸附和吸收 NO_x 后均有较强的硝酸盐吸收峰, 此结果与 XRD 结果相一致. 同时发现加入 SO₂ 后硝酸盐的吸收峰反而有所增强, 这个结果很值得研究, 有可能是 SO₂ 将 NO 氧化成 NO₂, 促进了硝酸盐的生成^[9].

3.4 NSC 测试结果

表 2 列出了样品在 400°C 的 NSC 值. 从表 2 可知, BaZrO₃-750°C 比 BaZrO₃-900°C 的 NSC 值高, 这可能是由于焙烧温度越高, 晶粒越易长大, 比表面降低, 从而影响了 NSC 值. 直接浸 Rh 的 Rh/BaZrO₃ 样品, NSC 值反而有所降低, 从上述 XPS 结果可知, 这与 Rh 集中堆积在表面, 分散度极低, 并且部分覆盖了 BaZrO₃ 上的活性吸附位有关. 而 BaZrO₃ 和 γ-

Al_2O_3 机械混合后浸的贵金属可以在 Al_2O_3 表面 ($S_{\text{BET}} = 140 \text{ m}^2/\text{g}$) 高度分散, 既不影响 BaZrO_3 本身的活性, 又能发挥贵金属的作用, 从而使 NSC 提高, 其中浸 Rh 后 NSC 增加 15%, 浸 Pt 则增加 78%, 所以仅从 NSC 来说浸 Pt 更有利, 这是和 Pt 对 NO 的氧化性能优于 Rh 有关。

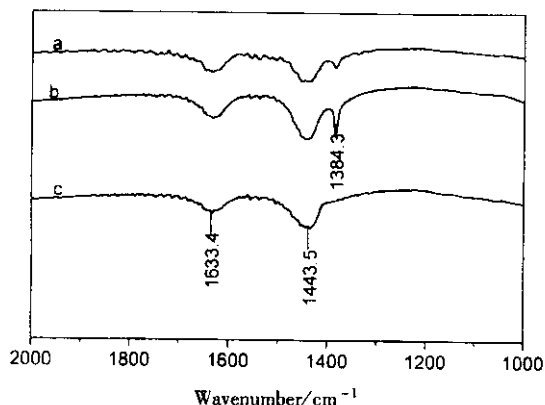


图 4 不同条件下 Rh/BaZrO₃-750°C/γ-Al₂O₃ 样品的 FT-IR 谱图

- 在 400°C 和 30 mL/min 下吸收 NO 和 O₂ 30 min ;
- 在 400°C 和 30 mL/min 下吸收 NO, O₂ 和 0.19%SO₂ 30 min ;
- 在 400°C 和 90 mL/min 下吸收 NO, O₂ 和 0.1%SO₂ 40 min , 然后从 400°C 程序升温脱附至 750°C .

Fig. 4 The FT-IR spectra of Rh/BaZrO₃-750°C/γ-Al₂O₃ sample in different conditions

- Absorbing NO and O₂ for 30 min at 400°C at 30 mL/min ;
- Absorbing NO, O₂ and 0.19%SO₂ for 30 min at 400°C at 30 mL/min ;
- Having absorbed NO, O₂ and 0.1%SO₂ for 40 min at 400°C at 90 mL/min and then TPD from 400°C to 750°C .

表 2 BaZrO₃ 系列催化剂在 400°C 时的 NO_x 储存容量

Table 2 The NO_x storage capacity of BaZrO₃ catalysts at 400°C

Sample	NSC(non SO ₂)	NSC(0.01% SO ₂)
	μmol/g	μmol/g
BaZrO ₃ *	147.5	
BaZrO ₃	175.4	175.6
Rh/BaZrO ₃	116.0	141.4
BaZrO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	93.0	116.0
Rh/BaZrO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	202.2	241.6
Pt/BaZrO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	312.1	330.0

* The first sample was calcined at 900°C for 4 h ;
the others were calcined at 750°C for 4 h .

在混合气中掺入 0.01% SO₂, BaZrO₃-750 的 NSC 几乎不变, 说明其有很好的抗硫性能. 值得注意的是表 1 数据中添加贵金属的样品中, 在含 0.01% SO₂ 气氛中测定的 NSC 均反而比不含 SO₂ 的 NSC 要高, 这与 FT-IR 结果中有较强的硝酸盐吸收峰是一致的, 表明在含贵金属 Pt 或 Rh 的样品上 SO₂ 确有促进 NO 氧化的作用, 从而使 NSC 提高.

4 结 论

用柠檬酸络合的溶胶-凝胶法可制得钙钛矿型 BaZrO₃ 催化剂, 样品中尚含有 BaCO₃, ZrO₂ 相; 测定 NSC 后样品中出现了 Ba(NO₃)₂ 相. 不加载体 γ-Al₂O₃ 直接添加 Rh 到 BaZrO₃ 上, Rh 主要集中在催化剂表面, 而机械混合 γ-Al₂O₃ 再添加 Rh, Rh 可以在表面高度分散; 加入贵金属 Pt 或 Rh 时曾经用氢气还原, 可能使 BaZrO₃ 的钙钛矿结构部分被破坏, 部分 ZrO₂ 在表面富集. BaZrO₃ 有很好的储存 NO_x 性能和较强的抗硫性能; 不加 γ-Al₂O₃ 直接添加贵金属使 NSC 降低, 机械混合 γ-Al₂O₃ 后添加贵金属则提高了催化剂的 NSC. 所有添加 Pt 或 Rh 的样品上 0.01% SO₂ 均使 NSC 提高.

参 考 文 献

- [1] Sedlmair Ch, Seshan K, Jentys A, Lercher J A. *Catalysis Today*, 2002, **75**: 413
- [2] Annika Amberntsson, Magnus Skoglundh, Martin Jonsson, Erik Fridell. *Catalysis Today*, 2002, **73**: 279
- [3] Shin'ichi Matsumoto, Yasuo Ikeda, Hiromasa Suzuki, et al. *Applied Catalysis B*, 2000, **25**: 115
- [4] Hiroyuki Horiuchi, Toetsu Shishido, Akihiro Saitow, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **312**: 237
- [5] Hirohisa Tanaka, Makoto Misono. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 2001, **5**: 381
- [6] Hodjati S, Vaezzadeh K, Petit C, Pitchon V, Kiennemann A. *Appl. Catal. B*, 2000, **26**: 5
- [7] Hodjati S, Vaezzadeh K, Petit C, Pitchon V, Kiennemann A. *Appl. Catal. B*, 2000, **27**: 117
- [8] Hodjati S, Petit C, Pitchon V, Kiennemann A. *Appl. Catal. B*, 2001, **30**: 247
- [9] Li Ping (李平), Lu Guanzhong (卢冠忠), Xiao Wende (肖文德), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 2072