

文章编号: 1003-7837(2004)01-0073-03

纳米材料在汽车尾气净化催化剂中的应用

何秋梅¹, 曾美琴¹, 戴乐阳²

(1. 华南理工大学机械工程学院, 广东 广州 510640; 2. 集美大学轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 阐述了纳米材料用作汽车尾气净化催化剂或载体的良好性能, 对汽车尾气的净化催化活性远高于传统催化剂, 具有应用前景. 但多数纳米催化剂材料的制备目前还限于实验室规模, 扩大到工业化生产有待于进一步研究.

关键词: 汽车排气; 催化剂; 纳米材料

中图分类号: X701 **文献标识码:** A

汽车排出的污染物主要有 C_xH_y , CO , NO_x 等, 占大气总污染物的 60% 以上, 对环境和人类健康造成非常大的危害. 安装汽车尾气净化器是减轻汽车尾气污染的有效方法之一, 目前较实用的尾气净化装置是三效催化净化器. 往催化剂中加入稀土元素和贱金属, 进一步优化催化材料的组分与结构, 改善制备方法, 从而改善催化剂的性能, 是今后研究发展的趋势. 采用纳米技术, 通过细化晶粒, 制备出纳米晶结构的汽车尾气净化催化材料, 对汽车尾气的净化具有非常显著的催化效果.

1 纳米材料在汽车尾气三效催化剂中的应用

汽车尾气三效催化剂的核心技术包括第一载体、第二载体、助剂和活性组分四部分. 如何通过改变催化剂的成分与结构, 通过提高整个涂层的比表面积和热稳定性、组织稳定性来增强催化剂的活性是研究的热点. 在三效催化剂的各组分中分别引入特定的纳米催化技术, 能够产生优良的催化效果.

1.1 纳米载体涂层材料

纳米载体涂层材料比较常用的是 $\gamma-Al_2O_3$, 其作用是保持活性组分和助剂的高分散性, 并防止贵

金属的纳米粒子长大和烧结. 由于催化剂的比表面积对催化活性的影响很大, 纳米级的 Al_2O_3 表面积大、孔径大、孔分布集中和表面活性中心多, 可以满足催化剂的高选择性和高反应性. 将活性金属组分涂在超细 Al_2O_3 载体上, 分散状态良好, 催化活性和选择性都很高^[1]. 但制备方法不同, 所制备的纳米 Al_2O_3 晶型不同, 在催化反应中的作用机理也就不同. 球磨是制备纳米材料的一种有效方法, 氧化铝球磨后, 产生大量的断键和缺陷, 表面积增大, 活性很高; 用溶胶-凝胶法制备的纳米材料, 其粒径均匀、比表面积大, 如超细 Al_2O_3 载体、 $NiO-La_2O_3-Al_2O_3$ 负载型催化剂等, 都具有很高的分散性, 在 CH_4-CO_2 的重整反应中, 高温催化活性、选择性和抗碳积能力都很强^[2].

1.2 纳米助剂材料

Ce, La 等稀土金属可跟大部分元素发生作用, 容易失去电子形成多种价态、多配位数的化合物, 具有独特的催化性能. 稀土元素的离子半径越小, 表面积越大, 氧吸附量越大, 表面氧原子就越多, 稀土元素的贮氧和供氧能力就越好, 其催化活性与氧吸附量变化是一致的^[3]. 稀土氧化物不仅能稳定 Al_2O_3 涂层, 还能阻止活性组分与 Al_2O_3 反应形成固溶体, 提高贵金属催化组分的活性. 呈纳米级微粒分散的

收稿日期: 2003-08-09

作者简介: 何秋梅(1977-), 女, 广东梅县人, 硕士.

稀土化合物加强了与贵金属的交互作用,增强了贵金属的抗毒性能和高温稳定性,还减少了贵金属的用量,而且尾气净化催化效率和热稳定性都显著提高.但是, CeO_2 的高温稳定性较差.添加 La_2O_3 , ZrO_2 或 BaO 等在于 CeO_2 中形成固溶体,能阻止 CeO_2 微粒增大,进而阻止贵金属微粒的聚集长大.特别是 ZrO_2 的加入,不仅能更有效地抑制晶粒长大,而且其固溶体的热稳定性以及晶格氧的活动能力都优于纯 CeO_2 ,这就增强了 CeO_2 的分散度和贮氧能力^[4].人们发现,纳米级复合稀土氧化物如 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 粉体,具有极强的氧化还原能力.这是由于其表面存在 $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$ 及 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$,电子可以在其三价和四价离子之间传递,而且纳米粉体的比表面积大,空间悬键多,吸附能力强,因此对汽车尾气具有良好的催化转化作用.目前,稀土纳米材料在国外已经被广泛应用于三效催化剂中.

1.3 纳米级催化剂的活性组分

1.3.1 纳米级贵金属催化剂

三效催化剂最重要的活性成分是 Pt, Pd 及 Rh.人们发现,温度越低,三效催化剂的催化活性越高;贵金属的粒径越小,活性越高,催化活性与粒径呈线性关系^[5].数纳米的贵金属超微粒,其尺寸小,表面能高,具有很高的催化活性.在催化反应时很容易受热烧结而使催化活性下降,故需要将其分散负载到氧化铝载体上.添加稀土或加入使 Al_2O_3 稳定性增强的 Ir, Ru 等贵金属,能抑制贵金属微粒增大,保持其纳米级尺寸.

Pd 比 Pt, Rh 便宜,且低温活性较好,研究开发只含 Pd 的催化剂已成为热点.目前工业上很大一部分的 CO 助燃剂以钯为活性组分.左东华^[6]等人用氢电弧等离子法制得的纳米 Pd/ Al_2O_3 粉,在齐鲁石化的 CO 尾气处理中已取得成功.试验表明,用该工艺制备的 CO 助燃剂纳米钯的催化活性高于用化学法制备的,且该工艺无污染,可降低 20% 的贵金属用量.此外,日本的林利生等发现,虽然 Au 的惰性大、耐腐蚀性强,但小于 5 nm 并负载于特定的金属氧化物上时, Au 可作为 CO、烃类等氧化的催化剂,且表现出与 I B 族、Ⅷ族金属相同的活性^[7].

1.3.2 纳米级非贵金属催化剂

(1)过渡金属催化剂 贵金属的催化活性和稳定性好,但价格昂贵,而采用贱金属部分或完全代替贵金属,应用前景广阔.这种催化剂主要以过渡元素氧化物为活性组分.试验表明,纳米金属粒子的粒径对其催化活性影响较大,粒径越小,催化活性越高.

纳米晶 Cr_3O_4 可使 CO 的氧化反应的转化率近 100%,且具有良好的选择性.超细的 Fe_3O_4 微粒在低温下可将 CO_2 催化分解为 C 和 H_2O .纳米级 Fe, Ni 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合的轻烧结体可以代替贵金属作为汽车尾气净化的催化剂.星山功等人采用惰性气体蒸发法制备的纳米 Fe, Ni, Co 等负载型催化剂用于汽车尾气处理,具有很高的活性和使用寿命,对 CO、烃和 NO_x 的净化率相当于净化效果最好的铂催化剂^[8].Jackie 通过离子溅射法制备的纳米 $\text{Cu}/\text{Ce}_{2-x}$ 催化剂对在低温下 CO 氧化就显出良好的活性^[9].杜芳林等人用氢电弧等离子体法制备的纳米 Cu, Mn, Cr, Fe, Ni 等过渡粒子并负载到 Al_2O_3 上,得到的催化剂对 CO 氧化反应均具有很好的催化活性,其中纳米 Cu, Cr 的催化活性甚至高于采用化学法制成的工业用贵金属钯催化剂^[10].

(2)稀土钙钛矿型复合氧化物 以非贵金属单组分氧化物作为主催化剂,其耐热性、催化活性和起燃温度都不够理想,所以一般都采用多组分制成特殊结构.如钙钛矿型(ABO_3)稀土复合金属氧化物,起催化作用的一般是 B 位过渡金属离子, A 位稀土离子用于调节 B 位离子价态并稳定结构.以适当的异种金属离子部分取代 A 和 B 位离子可使催化活性大大提高;以少量贵金属取代后,钙钛矿结构的催化能力显著提高.

采用固相反应等方法制备的钙钛矿型复合氧化物比表面积太小,若将其制备成为纳米粒子,可获得大的比表面积,催化活性高.研究表明^[11],用溶胶-凝胶法可制得平均粒径为 15 nm 的 LaMnO_3 活性组分,将其负载于蜂窝状堇青石载体上,制成的催化剂分散度好,粒径小,比表面积大,对汽车尾气的净化效率高.由于纳米级钙钛矿型复合氧化物 ABO_3 对汽车尾气的三效催化效果好,且价格便宜,因此,近年很多稀土钙钛矿型复合氧化物已经应用于汽车尾气的净化治理中.

2 结 语

纳米催化材料具有催化活性高、选择性好和使用寿命长等优点,能够显著提高整体催化剂的耐高温和抗中毒能力,纳米超微粒子催化剂将会更多地应用于汽车尾气净化治理.但是,纳米催化剂的稳定性差,粉末在空气中极易氧化、吸湿和团聚.纳米催化材料粒子在使用过程中由于温度的升高,会引起颗粒的长大,这些问题都影响了纳米催化剂的使用

寿命,特别是在汽车尾气排放过程中要求催化剂能重复使用.因此如何提高催化剂的稳定性是目前急需解决的重要问题.另外,尽管目前制备纳米材料的方法很多,但绝大多数仅限于实验室规模,还不适用于工业生产,所以纳米催化剂的工业化生产也是一个亟待解决的问题.同时工业化生产纳米催化剂的设备也有待进一步研究和改进,以提高产量并降低粉末的成本.

参考文献:

- [1] 曹光伟, 罗锡辉, 刘振华, 等. 加氢处理催化剂的制备和表征 I—MoNiP/Al₂O₃ 催化剂的制备及助剂的作用[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 143–147.
- [2] 余润兰, 邱代治, 邓戊有, 等. 纳米催化研究进展[J]. 衡阳师范学院学报, 2001, 22(6): 25–27.
- [3] 张学民, 陈永英, 寺冈靖寺, 等. 钴系钙钛矿型复合氧化物 A, B 位的部分置换对缺陷结构与催化活性的影响[J]. 催化学报, 1992, 13(6): 432–437.
- [4] 李淑莲, 李时瑶, 吴春田, 等. 汽车尾气净化用 Pt/ZrO₂—CeO₂ 催化剂的表征与性能[J]. 催化学报, 1999, 20(1): 67–69.
- [5] Beck D D, Sommers J W, Dimaggio C L. Impact of sulfur on model palladium-only catalysts under simulated three-way operation[J]. Appl Catal, 1994, 3: 205–227.
- [6] 左东华. 纳米镍、钯粒子及其负载催化剂的加氢催化性能[D]. 青岛: 青岛化工学院, 1998.
- [7] 林利生. 担持金属触媒の粒径效果[J]. 触媒(日), 1996, 38(1): 50–52.
- [8] Hoshiyama I, Yonejima H. The Catalysts for the Exhaust Gases Produced by Ultrafine Metal Powders[J]. The Chemical Society of Japan, 1984, 58: 1035.
- [9] Jackie Y Y, Andreas T, Doron L. Synergistic effects and catalytic properties tailored by nanostructure processing[J]. Nanostructured Materials, 1995, 6: 237–246.
- [10] 杜芳林, 崔作林, 张志琨, 等. 负载型纳米非贵金属催化剂上 CO 的氧化[J]. 分子催化, 1997, 11(3): 209–214.
- [11] 韩巧凤, 魏国宝, 汪信, 等. 纳米钙钛矿型 LaMnO₃ 的制备与汽车尾气处理[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(4): 148–150.

Applications of nanomaterials to catalysts for purifying of automobile exhaust gas

HE Qiu-mei¹, ZENG Mei-qin¹, DAI Le-yang²

(1. College of Mechanical Engineering, SCUT, Guangzhou 510640, China; 2. Marine Engineering College, Jimei University, Xiamen 361021)

Abstract: Nanomaterials have good properties when they are used as catalysts and carriers for purifying automobile exhaust gas. Catalytic activity of nanometer catalysts is much better than traditional ones. Now preparation of nanometer catalysts is still in bench-scale, and further progress of R&D of industrial technologies is expected to allow the volume production of nanometer catalysts at low costs in the near future.

Key words: automobile exhaust gas; catalysts; nanomaterials