

不同碱土金属掺杂对 $\text{Rh/Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{M}_{0.10}\text{O}_{1.90}+\text{Pt/La-Al}_2\text{O}_3$ 三效催化剂性能的影响

吴冬冬, 郭家秀, 李移乐, 龚茂初, 陈耀强

四川大学化学学院绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064

摘要: 采用共沉淀法制备了不同碱土金属掺杂的 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{M}_{0.10}\text{O}_{1.90}$ (CZM; M = Mg, Ca, Sr 或 Ba) 固溶体, 并采用 N_2 吸附-脱附、储氧量测定、程序升温还原和 X 射线衍射对其进行了表征。以 CZM 和 $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 制备了负载型低贵金属 Pt-Rh 三效催化剂, 并考察了其催化活性。结果表明, 经 600°C 焙烧 5 h 后, CZCa 样品的比表面积为 $109\text{ m}^2/\text{g}$, 经 $1\,000^\circ\text{C}$ 老化 5 h 后仍有 $47\text{ m}^2/\text{g}$ 。所有新鲜样品均具有较低的还原温度和良好的还原性能。老化后的 CZCa 仍具有较好的还原性能和较高的储氧量。在 600°C 下焙烧的样品均为立方晶相; 经 $1\,000^\circ\text{C}$ 老化 5 h 后, 只有 CZMg 发生相分离, 其余样品仍为稳定的立方晶相。活性测试结果表明, 所有新鲜催化剂均具有良好的低温起燃性能; 经 $1\,000^\circ\text{C}$ 水热老化 5 h 后, 含有 CZCa 的催化剂仍具有较低的起燃温度, 表现出优异的抗老化性能。

关键词: 贵金属; 三效催化剂; 碱土金属; 起燃温度; 储氧量

中图分类号: O643

文献标识码: A

Influence of Adding Different Alkaline-Earth Elements on Performance of $\text{Rh/Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{M}_{0.10}\text{O}_{1.90}+\text{Pt/La-Al}_2\text{O}_3$ Three-Way Catalysts

WU Dongdong, GUO Jiaxiu, LI Yile, GONG Maochu, CHEN Yaoqiang*

Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

Abstract: $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{M}_{0.10}\text{O}_{1.90}$ (CZM; M = Mg, Ca, Sr, and Ba) compounds with different alkaline-earth elements were prepared by the co-precipitation method and characterized by specific surface area measurement, oxygen storage capacity (OSC) measurements, temperature-programmed reduction, and X-ray diffraction. The low Pt-Rh content three-way catalysts (TWC) were prepared by using CZM and $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ as the support, and the performance of TWC was investigated. The results showed that after calcination at 600°C for 5 h, the CZCa had a specific surface area of $109\text{ m}^2/\text{g}$, and it still maintained a specific surface area of $47\text{ m}^2/\text{g}$ when aged at $1\,000^\circ\text{C}$ for 5 h. All the fresh samples showed good reduction ability at low temperature, and the aged CZCa exhibited the best reduction property. The aged CZCa had OSC of $389\text{ }\mu\text{mol/g}$. All the samples calcined at 600°C were presented as cubic crystalline phase. However, after aging at $1\,000^\circ\text{C}$ for 5 h, the samples still exhibited stable cubic structure except CZMg. All the fresh catalyst samples possessed good light-off properties at low temperature. After being aged in hydrothermal system at $1\,000^\circ\text{C}$ for 5 h, the $\text{Rh/CZCa} + \text{Pt/La-Al}_2\text{O}_3$ still had very low light-off temperature, indicating that the catalyst had the excellent hydrothermal stability.

Key words: precious metal; three-way catalyst; alkaline-earth metal; light-off temperature; oxygen storage capacity

铈基材料是三效催化剂 (TWC) 中重要的组成部分, 起着储存/释放氧、提高贵金属的分散度以及促进水气转化和蒸气重整反应等作用^[1]。在 CeO_2 材料中加入 Zr, 可提高铈基材料的储氧性能和抗老化

性能^[2]。然而, 随着排放法规的日益严格, 对于催化剂低温活性和高温抗老化性能的要求越来越高。在 Ce-Zr 材料中添加 Y^{3+} , La^{3+} 和 Nd^{3+} 等离子时, 由于掺杂离子与 Zr^{4+} 的半径及其所带电荷不同, 容易产生

收稿日期: 2009-09-28。

联系人: 陈耀强。Tel/Fax: (028)85418451; E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20773090); 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2006AA06Z347); 高等学校博士学科点专项科研基金 (200806100009)。

晶格缺陷和氧离子空穴,从而提高材料的抗老化性能,增强氧离子的移动性^[3-6]。

最近,An等^[7]发现,由于合适的离子半径以及对材料结构的修饰,Ca的掺杂有效提高了Ce-Zr材料中氧离子的移动性和储氧性能。Zhao等^[8]将Sr添加到Ce-Zr中,明显改善了所制备材料的结构,增强了体相氧离子的移动性。张培壮等^[9]用高分子前驱体法制备了纳米Ce-Zr-Ba-O复合氧化物,发现它具有较高的催化CO氧化反应活性。Fernández-García等^[10]的研究也表明,在Ce-Zr中添加Ca能增加表面和体相氧离子的扩散。Chen等^[11]采用高分子表面活性剂修饰法制备了Ce-Zr-Ba纳米粉末,发现该材料具有较高的热稳定性、较大的比表面积以及良好的催化CO氧化性能。Yue等^[12]研究发现,碱土金属的添加提高了催化剂催化甲烷燃烧的低温活性。Basile等^[13]研究了Mg、Ca或Ba的添加对Pt催化剂上NO_x储存和还原能力的影响。结果发现,Mg和Ba掺杂的Pt/Al₂O₃催化剂具有最高的活性和最佳的抗SO₂中毒性能。Lin等^[14]对比了不同碱土金属和稀土金属对Pt-Al₂O₃催化剂的NO_x储存和还原能力的影响,发现同时添加Ce和Ba的催化剂性能最佳。但是,有关碱土金属的掺杂对低贵金属Pt-Rh三效催化剂的影响的报道很少。本课题组曾在低贵金属Pt-Rh型三效催化剂中添加BaO,发现添加方式直接影响催化剂的活性;特别是Ba、Ce和Zr以共沉淀的方式形成CeO₂-ZrO₂-BaO固溶体,可以促进低温时的水气转换反应,显著降低了催化剂的起燃温度^[15]。

基于此,本文采用共沉淀法制备了不同碱土金属掺杂的Ce-Zr储氧材料,研究了它们的结构、储氧性能和还原性能,并以其为载体,制备了负载型低贵金属Pt-Rh三效催化剂,考察了催化剂的催化性能。

1 实验部分

1.1 碱土金属掺杂的Ce-Zr储氧材料的制备

按化学计量比称取一定量的Ce(NO₃)₃·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·6H₂O和M(NO₃)₂·4H₂O(M=Mg, Ca, Sr, Ba)配制成溶液。以NH₃·H₂O-(NH₄)₂CO₃混合溶液为沉淀剂进行沉淀。完成后将沉淀物陈化、过滤、洗涤和干燥,最后在600℃焙烧5h,即得到Ce_{0.35}Zr_{0.55}-M_{0.10}O_{1.90}(CZM; M=Mg, Ca, Sr, Ba)新鲜样品;经1000℃焙烧5h后即得到相应的老化样品。

1.2 碱土金属掺杂的Ce-Zr储氧材料的表征

样品的比表面积在ZXF-05型自动吸附仪(西北化工研究院)上测定。样品预先在350℃真空预处理2h。储氧量(OSC)测定在连续流动装置上进行。样品用量为200mg。样品预先在氢气(40ml/min)中加热到550℃,恒温保持45min,然后切换成氮气(20ml/min),自然降温至200℃,以脉冲方式定量注入氧气,TCD检测耗氧量。X射线衍射(XRD)分析采用日本理学D/Max-rA型X射线衍射仪,Cu K_α(λ=0.15148nm)射线,电压40kV,电流100mA,扫描范围2θ=10°~90°。程序升温还原(TPR)在自组装的实验装置上进行,样品用量为100mg。样品预先在氮气(20ml/min)中加热到400℃,恒温保持40min,然后降到室温,切换为5% H₂-95% N₂混合气(20ml/min),以10℃/min从室温升至1000℃,TCD检测耗氢量。

1.3 三效催化剂的制备

将拟薄水铝石(中国石油化工股份有限公司催化剂长岭分公司)在600℃焙烧得到γ-Al₂O₃粉末,再用一定浓度的La(NO₃)₃溶液浸渍,经干燥和900℃焙烧后,得到含3%La₂O₃稳定的γ-Al₂O₃,记为La-Al₂O₃。用H₂PtCl₆溶液浸渍La-Al₂O₃,用RhCl₃溶液浸渍CZM(新鲜样品),经烘干和焙烧后,分别得到Pt/La-Al₂O₃和Rh/CZM催化剂粉末(Pt和Rh总负载量为0.42%,Pt/Rh质量比为9)。将两种催化剂粉末与占其质量1.5%的铝胶和适量水混合,球磨,制成浆液,涂覆在堇青石蜂窝陶瓷基体(直径12.5mm,长25mm的圆柱体,美国Coring公司)上,经压缩空气吹扫后,110℃干燥4h,550℃焙烧4h,得到新鲜催化剂,记为Rh/CZM+Pt/La-Al₂O₃。将新鲜催化剂置于管式高温炉中,通入10% H₂O-4.5% H₂-85.5% N₂混合气,于1000℃处理5h,得到老化催化剂。催化剂上Pt-Rh贵金属的负载量为0.5g/L(Pt/Rh=9),涂层量120g/L,CZM和La-Al₂O₃各为50%。

1.4 三效催化剂的评价

催化剂评价在一套多气路固定床连续流动微型反应器中进行。测温热偶位于催化剂入口2cm处。各路气体分别用质量流量计控制进入混合器。混合气组成为:0.5%CO-0.06%C₃H₈-0.8%NO-10%CO₂-10% H₂O,以不同含量的O₂,N₂为平衡气,反应气的体积空速34000h⁻¹。用FGA-4100汽车排气分析仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司)测定反应前

后尾气中 CO、C₃H₈ 和 NO 的含量,即可得到相应的转化率,并由此得到转化率与温度的关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 CZM 储氧材料的表征结果

表 1 为不同碱土金属掺杂的 Ce-Zr 储氧材料老化前后的组织性质和储氧量。可以看出,在 600 °C 焙烧的新鲜样品中, Mg 或 Ca 掺杂的储氧材料比表面积较大(达 109 m²/g),孔体积分别为 0.24 和 0.23 ml/g。一般地,随着焙烧温度的升高,由于 Ce 基材料容易烧结,比表面积会明显减小,至 1 000 °C 时仅约为 30 m²/g^[11,16,17]。本文合成的 CZMg 和 CZCa 在 1 000 °C 老化后仍具有较大的比表面积和孔体积,尤其是 CZCa,比表面积和孔体积分别达到 47 m²/g 和 0.12 ml/g。可见,CZCa 储氧材料具有优异的热稳定性。

表 1 新鲜和老化 CZM 储氧材料的比表面积、孔体积和储氧量

Table 1 Surface area (*A*_{BET}), pore volume (*V*_p), and oxygen storage capacity (OSC) of fresh and aged Ce_{0.35}Zr_{0.55}M_{0.10}O_{1.90} (CZM; M = Mg, Ca, Sr, Ba) calcined at different temperatures

Sample	Calcined at 600 °C (fresh)			Calcined at 1000 °C (aged)		
	<i>A</i> _{BET} / (m ² /g)	<i>V</i> _p / (ml/g)	OSC (μmol/g)	<i>A</i> _{BET} / (m ² /g)	<i>V</i> _p / (ml/g)	OSC (μmol/g)
CZMg	109	0.24	469	35	0.08	328
CZCa	109	0.23	498	47	0.12	389
CZSr	85	0.18	435	31	0.06	350
CZBa	89	0.16	390	21	0.08	363

还可以看出, 600 °C 焙烧的新鲜样品中 CZMg 和 CZCa 的储氧量较大。经 1 000 °C 老化后,由于材料的烧结,所有样品的储氧量均有所下降。各样品老化前后储氧量的减少率大小顺序为 CZMg (30.1%) > CZCa (21.9%) > CZSr (19.5%) > CZBa (6.9%)。可见,经高温老化后,样品的储氧量虽有所降低,但幅度并不大,明显低于比表面积的下降幅度。这说明材料的储氧性能抗老化性能较好。老化后,CZCa 的储氧量仍最高,具有较强的储氧能力。An 等^[7]也发现,由于 Ca²⁺具有合适的半径及其对 Ce-Zr 微观结构的修饰,储氧能力增加。而 Sr 和 Ba 掺杂的储氧材料也具有较高的储氧量,表明掺杂离子半径较大时,有利于晶格氧缺陷的形成。而氧空位的出现,使得载体的电子容易传输到贵金属上,从而有利于提高催化活性^[18]。研究表明,尾气净化催化剂的失活主要是由于高温

导致其储氧性能下降^[19]。因此,经高温老化后材料的储氧能力对催化性能影响很大。综上可见,CZCa 具有较好的组织性质和储氧性能,将有利于提高 Pt-Rh 型三效催化剂的催化性能。

图 1 为新鲜和老化 CZM 样品的 XRD 谱。由图可见,所有新鲜样品均为立方相结构,没有出现相分离,说明碱土金属都进入了 Ce-Zr 固溶体的晶格中。经 1 000 °C 老化后,所有样品衍射峰均变尖锐,说明晶粒长大。这与比表面积的减小相一致。老化后 CZCa, CZSr 和 CZBa 均未发生相分离,仍为立方晶相,表明材料的晶相结构稳定。但是,CZMg 的 XRD 谱呈现出不对称性,可能是富 Zr 相和一些混合相从立方相中分离出来;氧离子传导性降低,导致材料储氧能力下降。这与表 1 中结果一致。

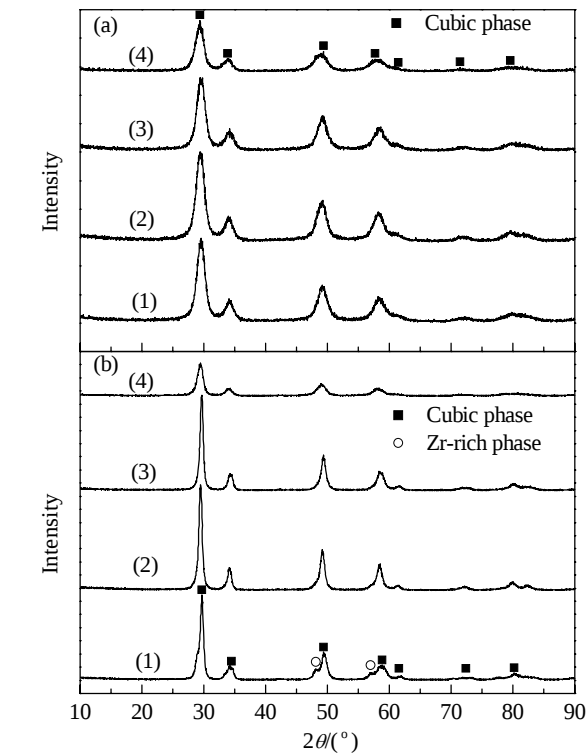


图 1 新鲜和老化 CZM 样品的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of fresh (a) and aged (b) CZM samples. (1) CZMg; (2) CZCa; (3) CZSr; (4) CZBa.

表 2 为 CZM 储氧材料的晶胞参数和晶粒大小。可以看出,经 1 000 °C 老化后,CZCa, CZSr 和 CZBa 的晶胞参数减小,晶胞发生收缩现象;而 CZMg 晶胞参数则增大,晶胞扩张。这可能是由于 CZMg 的相分离引起的。老化后的 CZBa 晶粒最小,说明 Ba 的添加阻碍了晶粒的烧结长大,但比表面积显著减小。这主

要是由于晶粒堆积方式改变所引起的. 其余 3 个样品老化后的比表面积减小则是由晶粒长大和晶粒堆积方式改变共同造成的. CZCa 老化后的晶粒变化最小, 并且具有较大的比表面积. 这可能是因为 Ca 能有效地稳定 Ce-Zr 晶体结构, 从而表现出良好的抗老化性能.

表 2 不同温度焙烧的 CZM 储氧材料的晶胞参数和平均晶粒大小

Table 2 Cell parameters and average particle size of CZM calcined at different temperatures

Sample	Cell parameter (nm)		Average particle size (nm)	
	600 °C	1000 °C	600 °C	1000 °C
CZMg	0.524	0.525	5.3	13.2
CZCa	0.526	0.523	4.8	11.7
CZSr	0.523	0.521	5.3	14.7
CZBa	0.535	0.532	5.6	7.5

图 2 为 CZM 储氧材料老化前后的 TPR 谱. 可以看出, 老化前后所有材料都只有一个还原峰, 该峰应归属为 Ce^{4+} 的还原. Jen 等^[16]发现, CeO_2 的 TPR 谱上有两个还原峰, 其中 500 °C 附近的峰归属于表面 Ce^{4+} 的还原, 800 °C 附近的峰为体相 Ce^{4+} 的还原. 而 Fornasero 等^[20]发现 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 的 TPR 谱只有一个单

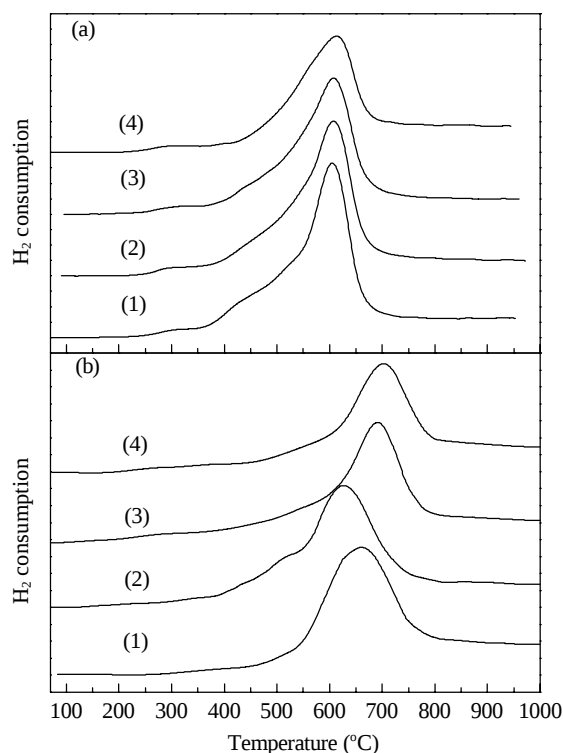


图 2 新鲜及老化 CZM 样品的 TPR 谱

Fig. 2. TPR profiles of the fresh (a) and aged (b) CZM samples. (1) CZMg; (2) CZCa; (3) CZSr; (4) CZBa.

峰, 认为表面 Ce^{4+} 和体相 Ce^{4+} 的还原同时发生. 图 2 结果表明, CZM 储氧材料的表面 Ce^{4+} 和体相 Ce^{4+} 的还原可能是同时发生的.

由图 2(a) 可见, 新鲜样品的还原峰温度基本上变化不大, 说明所有样品的低温还原性能差别不大. 但随着碱土金属原子序数的增加, 样品峰面积有所减小, 说明样品中可还原的物种变少. 由图 2(b) 可见, 老化后各样品还原峰温差别较大, 其大小顺序为 CZCa (625 °C) < CZMg (658 °C) < CZSr (701 °C) < CZBa (712 °C). 这表明老化后样品的还原性能发生了较大的变化. 其中 CZCa 还原峰温最低, 表明其低温还原性能最好. Hori 等^[21]指出, 表面氧传输对氧化物的还原起着重要作用, 但如果发生相变, 将阻碍氧空位到达表面. 结合 XRD 结果可知, 由于 CZMg 发生相分离, 阻碍了氧空位到达表面, 降低了 CZMg 的还原性能, 因此还原温度较 CZCa 有所升高, 但在 4 个样品中仍属较低的. CZSr 和 CZBa 的还原温度较高, 这是因为其比表面积较小, 不利于氧的传递.

2.2 三效催化剂的活性

图 3 是新鲜和老化的 Rh/CZM + Pt/La- Al_2O_3 催化剂上 C_3H_8 , NO 和 CO 转化率随温度的变化曲线. 反应在氧化还原等当点 ($S = (2[\text{O}_2] + [\text{NO}]) / (10[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{CO}]) = 1$), 相当于理论空燃比为 14.6) 的原料气中进行. 由图可见, 老化前后催化剂上 C_3H_8 , NO 和 CO 转化率随温度的变化规律基本相似, 即随着温度的升高, 转化率逐渐升高, 并且可迅速完全转化. 这表明催化剂的催化活性较高.

由于尾气净化催化反应是一个复杂的过程, 涉及还原反应、氧化反应、水气转换和蒸气重整等多个反应以及烃类、CO 和 NO 的转化, 因此本文用 CO, C_3H_8 和 NO 的起燃温度 (转化率达到 50% 时的温度, T_{50}), 完全转化温度 (转化率达到 90% 时的温度, T_{90}) 和二者差值 (ΔT) 来衡量催化剂性能. 所得结果列于表 3. 由表可见, 新鲜催化剂上 C_3H_8 , CO 和 NO 的起燃温度较低, 从起燃到完全转化的温度范围较窄. 对于 C_3H_8 , ΔT 最大值为 41 °C; 对于 CO 和 NO, ΔT 值大部分为 20 °C 左右. 这表明催化活性随温度的升高上升得很快. 新鲜催化剂中, Rh/CZMg + Pt/La- Al_2O_3 和 Rh/CZBa + Pt/La- Al_2O_3 上 C_3H_8 的起燃温度和完全转化温度较低, 且后者 NO 的起燃温度最低 (为 226 °C). 这是因为 Ba 具有良好的储存和还原 NO 的能

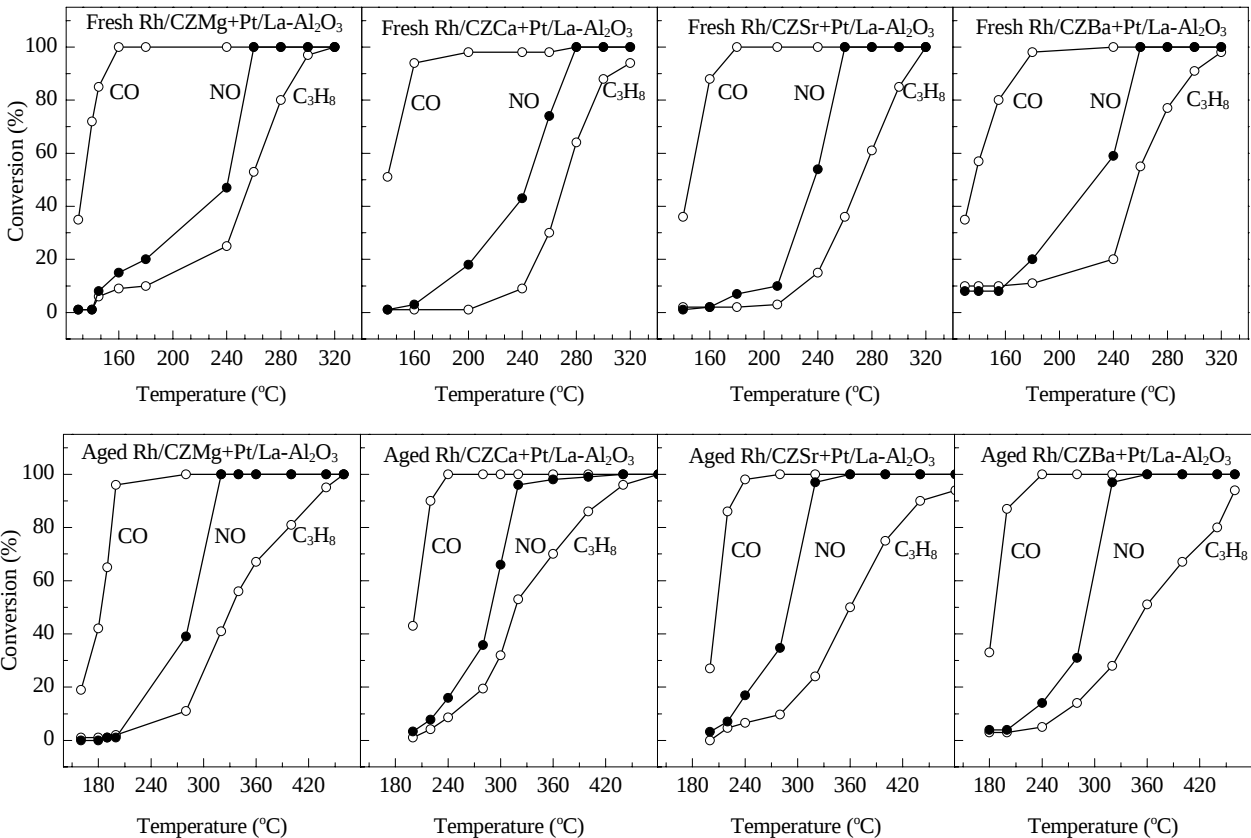


图 3 三效催化剂上 C₃H₈, CO 和 NO 的转化率与温度的关系
Fig. 3. The conversion of C₃H₈, CO, and NO over three-way catalyst (TWC) samples as a function of reaction temperature.

表 3 三效催化剂上 C₃H₈, CO 和 NO 的起燃温度、完全转化温度及其差值

Sample	C ₃ H ₈						CO						NO					
	T ₅₀ /°C		T ₉₀ /°C		ΔT/°C		T ₅₀ /°C		T ₉₀ /°C		ΔT/°C		T ₅₀ /°C		T ₉₀ /°C		ΔT/°C	
	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged
Rh/CZMg+Pt/La-Al ₂ O ₃	258	332	290	426	32	94	134	183	150	198	16	15	242	287	256	313	14	26
Rh/CZCa+Pt/La-Al ₂ O ₃	271	317	307	416	36	99	139	203	158	220	19	17	244	289	272	316	28	27
Rh/CZSr+Pt/La-Al ₂ O ₃	271	360	306	441	35	81	145	208	163	227	18	19	237	289	255	315	18	26
Rh/CZBa+Pt/La-Al ₂ O ₃	257	358	298	454	41	96	137	186	169	209	32	23	226	291	255	316	29	25

力^[12,22]. 所有新鲜催化剂的活性差别不大,是由于这些催化剂中储氧材料的储氧量和比表面积都较大,还原性能也较接近.

还可以看出,各老化催化剂上 CO 和 NO 的起燃温度及完全转化温度差别不大,但对于 C₃H₈,其催化性能差别明显,起燃温度最大相差 43 °C. 各老化催化剂上 C₃H₈ 的起燃温度大小顺序为 Rh/CZCa+Pt/La-Al₂O₃ < Rh/CZMg + Pt/La-Al₂O₃ < Rh/CZBa + Pt/La-Al₂O₃ < Rh/CZSr + Pt/La-Al₂O₃; 完全转化温度大小顺序为 Rh/CZCa + Pt/La-Al₂O₃ < Rh/CZMg + Pt/La-Al₂O₃ < Rh/CZSr + Pt/La-Al₂O₃ < Rh/CZBa + Pt/La-Al₂O₃. 这说明含 CZCa 和 CZMg 的老化催化剂性能

明显优于含 CZBa 和 CZSr 催化剂的性能

含 CZCa 的催化剂在老化后仍表现出十分优异的 C₃H₈ 起燃性能 (T₅₀ = 317 °C), 催化剂老化前后 C₃H₈ 的起燃温度之差仅为 46 °C, 表明含 CZCa 的催化剂具有较高的抗老化性能. 这可能是由于 CZCa 的氧移动和抗老化性能好, 1 000 °C 水热老化后其比表面积仍有 47 m²/g, 孔体积为 0.12 ml/g, 有利于贵金属的分散和保持氧的储存/释放速率, 并且 CZCa 的低温还原性能好, 使得含 CZCa 的催化剂具有良好的低温起燃性能和高温抗老化性能. 含 CZMg 的催化剂的性能次之, C₃H₈ 的起燃温度为 332 °C, 老化前后 C₃H₈ 的起燃温度之差为 74 °C, 表明催化剂的抗老化

性能良好,但不如含 CZCa 的催化剂. 这可能是由于 CZMg 材料的分相,导致其低温还原性能比含 CZCa 材料的差,储氧性能降低,进而影响老化催化剂的性能. 含 CZBa 和 CZSr 的老化催化剂的性能较差,可能是因为它们氧化还原性能差,比表面积急剧减小,抑制了氧的储存/释放,使 C_3H_8 发生氧化反应的速率减慢,反应温度升高.

还可以看出,在 1 000 °C 水热老化后,所有催化剂对 C_3H_8 , NO 和 CO 的起燃温度及完全转化温度都有所提高. 对于 C_3H_8 , ΔT 增大较为明显,可能是由于催化剂中贵金属的负载量较低(仅为 0.42%);而对于 NO 和 CO, ΔT 基本不变,说明所有催化剂老化后对 NO 和 CO 仍能从起燃迅速达到完全转化. Suzuki^[23] 制备的 Pt-Rh 催化剂(Pt 含量为 1.66 g/L, Rh 含量为 0.4 g/L) 在 1 000 °C 老化后, HC 的起燃温度为 325~395 °C; 本文制备的 Pt-Rh 催化剂贵金属含量仅为 0.5 g/L, 但 C_3H_8 的起燃温度为 317~360 °C, 表现出更高的催化活性和抗老化性能.

3 结论

不同碱土金属掺杂的储氧材料中以 CZCa 的织构性质最佳,在 1 000 °C 老化 5 h 后仍具有较大的比表面积和较高的储氧能力,并有稳定的物相. 新鲜和老化的 CZM 中, CZMg 和 CZCa(特别是后者)的还原性能明显优于 CZSr 和 CZBa. 对于相应的 Rh/CZM + Pt/La- Al_2O_3 催化剂,新鲜催化剂均表现良好的三效性能. 在 1 000 °C 水热老化后,含 CZMg 和 CZCa 的催化剂性能优于含 CZSr 和 CZBa 的催化剂,尤其是含 CZCa 的催化剂具有优异的抗高温性能.

参 考 文 献

- 1 Kašpar J, Fornasiero P, Graziani M. *Catal Today*, 1999, **50**: 285
- 2 Ozawa M. *J Alloys Compd*, 1998, **275–277**: 886
- 3 Guo J X, Yuan S H, Gong M C, Zhang L, Wu D D, Zhao M, Chen Y Q. *Acta Phys-Chim Sin*, 2007, **23**: 73
- 4 毛小波, 陈耀强, 龚茂初. 无机化学学报 (Mao X B, Chen Y Q, Gong M Ch. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**: 1521
- 5 Guo J X, Wu D D, Zhang L, Gong M C, Zhao M, Chen Y Q. *J Alloys Compd*, 2008, **460**: 485
- 6 He H, Dai H X, Wong K W, Au C T. *Appl Catal A*, 2003, **251**: 61
- 7 An Y, Shen M Q, Wang J. *J Alloys Compd*, 2007, **441**: 305
- 8 Zhao M W, Shen M Q, Wen X M, Wang J. *J Alloys Compd*, 2008, **457**: 578
- 9 张培壮, 陈敏, 王月娟, 郑小明. 无机化学学报 (Zhang P Zh, Chen M, Wang Y J, Zheng X M. *Chin J Inorg Chem*), 2002, **18**: 1195
- 10 Fernández-García M, Martínez-Arias A, Guerrero-Ruiz A, Conesa J C, Soria J. *J Catal*, 2002, **211**: 326
- 11 Chen M, Zhu Y H, Zheng X M. *Mater Chem Phys*, 2005, **92**: 43
- 12 Yue B H, Zhou R X, Wang Y J, Zheng X M. *J Mol Catal A*, 2005, **238**: 241
- 13 Basile F, Fornasiero P, Grimandi A, Livi M, Vaccari A. *Appl Catal B*, 2006, **69**: 58
- 14 Lin H Y, Wu C J, Chen Y W, Lee C H. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**: 134
- 15 Guo J X, Gong M C, Yuan S H, Chen Y Q. *J Rare Earths*, 2006, **24**: 554
- 16 Jen H W, Graham G W, Chun W, McCabe R W, Cuif J P, Deutsch S E, Touret O. *Catal Today*, 1999, **50**: 309
- 17 Vidmar P, Fornasiero P, Kašpar J, Gubitosa G, Graziani M. *J Catal*, 1997, **171**: 160
- 18 Bozo C, Guilhaume N, Herrmann J M. *J Catal*, 2001, **203**: 393
- 19 Kašpar J, Fornasiero P. *J Solid State Chem*, 2003, **171**: 19
- 20 Fornasiero P, Balducci G, Di Monte R, Kašpar J, Sergio V, Gubitosa G, Ferrero A, Graziani M. *J Catal*, 1996, **164**: 173
- 21 Hori C E, Permana H, Semon Ng K Y, Brenner A, More K, Rahmoeller K M, Belton D. *Appl Catal B*, 1998, **16**: 105
- 22 Nova I, Lietti L, Forzatti P. *Catal Today*, 2008, **136**: 128
- 23 Suzuki H. WO 2 006 028 028. 2006