Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 7

文章编号: 0253-9837(2010)07-0781-07

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.00809

研究论文:781~787

Rh-Au/γ-Al₂O₃三效纳米催化剂的制备与表征

刘立成¹, 訾学红¹, 戴洪兴¹, 赵 震², 王新平³,何 洪¹ ¹北京工业大学环境与能源工程学院化学化工系,北京100124 ²中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京102249 ³大连理工大学精细化工国家重点实验室,辽宁大连116024

摘要:采用超声辅助膜扩散还原法(UAMR)和等体积浸渍法(IMP)制备了Rh/γ-Al₂O₃和Rh-Au/γ-Al₂O₃催化剂,考察了它们的三 效模型反应(CO+O₂,C₃H₈+O₂,CO+NO和C₃H₆+NO+O₂)活性.H₂-O₂滴定和透射电镜结果表明,UAMR法制得的Rh/γ-Al₂O₃和 Rh-Au/γ-Al₂O₃催化剂的金属分散度分别为45.3%和40.1%,金属粒子表面积分别为199.6和133.0m²/g,金属粒子平均粒径小于 3 nm. 对于三效模型反应,与 IMP 法制备的催化剂相比,UAMR 法制备的 Rh/γ-Al₂O₃和 Rh-Au/γ-Al₂O₃具有更高的初始活性, 其中后者的活性也高于或接近于 IMP 法制备的 Rh/γ-Al₂O₃催化剂.催化剂经高温老化处理后,活性均有所下降.UAMR 是一 种新颖的负载型纳米催化剂的制备方法,具有潜在的应用前景.

关键词: 三效催化剂; 铑; 金; 氧化铝; 膜扩散还原; 浸渍法 中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Rh-Au/y-Al₂O₃ Three-Way Nanocatalysts

LIU Licheng¹, ZI Xuehong¹, DAI Hongxing¹, ZHAO Zhen², WANG Xinping³, HE Hong^{1,*}

¹College of Environmental and Energy Engineering, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China
²State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China
³State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China

Abstract: Rh/ γ -Al₂O₃ and Rh-Au/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by the ultrasound-assisted membrane reduction (UAMR) and the incipient wetness impregnation (IMP) methods. The properties of the catalysts for three-way catalytic model reactions (CO and C₃H₈ oxidation, CO + NO, and C₃H₆+NO+O₂) were investigated. The catalysts were characterized by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, H₂-O₂ titration, N₂ adsorption, and transmission electron microscopy. The metal dispersion of the Rh/ γ -Al₂O₃-UAMR and Rh-Au/ γ -Al₂O₃-UAMR catalysts was 45.3% and 40.1% with the metallic surface area of 199.6 and 133.0 m²/g, respectively, and the average metal particle size was smaller than 3 nm. Compared with Rh/ γ -Al₂O₃-IMP and Rh-Au/ γ -Al₂O₃-IMP, the Rh/ γ -Al₂O₃-UAMR and RhAu/ γ -Al₂O₃-UAMR catalysts possessed much higher catalytic activity for the model reactions. However, the activity of the Rh-Au/ γ -Al₂O₃- UAMR catalysts was higher than or similar to that of the Rh/ γ -Al₂O₃-IMP for the model reactions, indicating that the UAMR is a promising method for fabrication of three-way catalysts. The catalysts were deactivated to some extent by hydrothermal pretreatment at 1 000 °C. **Key words:** three-way catalyst; rhodium; gold; alumina; membrane reduction; impregnation

随着经济和社会的发展,机动车尾气污染物排 放标准愈来愈严格.目前,控制汽油车污染排放的 主要手段是加装含贵金属 (Pt, Rh, Pd) 的三效催化 剂 (TWC),但贵金属资源日益匮乏^[1].同时,为了提 高汽油车的燃油利用率,发动机大多在贫燃条件下 工作.因此,目前汽油车尾气排放控制技术的主要研究方向为:(1)解决汽油车低温冷启动污染排放控制和提高TWC的高温热稳定性,以满足更加严格的排放标准;(2)在保持TWC活性和热稳定性的条件下,寻找贵金属替代或减量的方法;(3)研究在

收稿日期: 2009-11-15.

基金来源:国家自然科学基金 (20877006, 20833011);国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2009AA063201).

联系人: 何 洪. Tel/Fax: (010)67396588; E-mail: hehong@bjut.edu.cn

贫燃条件下的汽油车尾气排放控制技术.

近年来,纳米催化得到了迅速的发展,为新一代 TWC 的研究提供了新的手段和方向. 尽管以廉价 金属代替贵金属的尝试还没有完全成功^[2],但纳米 催化可使人们设计催化剂活性中心的结构和组成. 从而提高其活性和稳定性,同时减少贵金属用量, 马自达和尼桑公司分别宣布已经成功制备出贵金属 粒子粒径不大于 5 nm 的 TWC. 其中尼桑公司报道 可以减少贵金属用量 50%以上,催化剂具有非常好 的高温稳定性;而马自达公司则宣布贵金属用量可 以减少70%~90%. 除了单金属纳米催化剂外,双金 属纳米催化剂也得到人们的充分重视,现已合成出 Au-Ag^[3~5], Pt-Au^[6,7], Pt-Fe^[8], Pt-Ni^[9], Pt-Rh^[10,11], Pd-Cu^[12]和 Pt-Ru^[13,14]等,并针对不同反应而进行相应 的研究. Wang 等^[4]发现纳米 Au-Ag 合金催化剂具 有优良的低温催化氧化 CO 的活性. 研究表明, 受 热力学控制的双金属粒子 (金属簇)的表面偏析现 象、表面缺陷、金属纳米粒子粒径和形貌均会影响 纳米金属粒子的催化活性[15].纳米双金属体系为我 们提供了利用表面偏析现象以调节表面缺陷,从而 可调变催化剂活性的方法. 另外, Rh 是贵金属中价 格最高的,在不能完全取代它的情况下,如果能利用 双金属的复合与协同作用, 在减少 Rh 用量的同时, 保持催化剂活性和稳定性,对降低 TWC 的成本也 是非常有意义的.

尽管普通的浸渍法操作方便、成本较低,仍是制 备负载型催化剂最常用的方法,但该法一般不能有 效地调控表面金属颗粒的尺寸和形貌,从而限制了 金属组分的充分利用和催化剂活性的提高.因此, 本文采用一种新颖的负载型纳米催化剂制备方法, 即超声辅助膜扩散还原法 (UAMR),用来制备 Rh/γ-Al₂O₃和 Rh-Au/γ-Al₂O₃负载型纳米贵金属催 化剂,考察了它们在模型反应 (CO 和 HC 的氧化反 应,CO+NO,C₃H₆+NO+O₂)中的活性,并利用原子 发射光谱 (ICP-OES), N₂吸附-脱附, H₂-O₂ 滴定和透 射电镜技术对催化剂进行了表征,同时与传统浸渍 法制备的催化剂进行了比较.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

超声辅助膜扩散还原装置如图1所示.在300 ml 去离子水中加入 5g 的 γ -Al₂O₃ 粉末 (A_{BET} = 199.4 m²/g, 浙江超微细化工有限公司), 形成浆液并 放置在烧杯 I 中, 将一定量 RhCl₃(AR, 北京化学试 剂有限公司) 或/和 HAuCl₄(AR, 北京化学试剂有限 公司)加入到上述 γ-Al₂O₃ 浆液中, 启动蠕动泵 (LB20型,北京星达技术开发有限公司),使 γ-Al₂O₃ 浆液以 540 ml/min 的流量在膜反应器和烧杯 I 之 间循环流动,并开启超声波发生器(昆山市超声波仪 器有限公司,工作频率 40 kHz, 100 W). 配制一定浓 度的NaBH₄(AR,天津市环威精细化工有限公司)溶 液 50 ml 放置在烧杯 II 中,利用微量柱塞泵 (HLB-2020型,保定兰格蠕动泵有限公司)将 NaBH₄溶液以 1.0 ml/min 注射到膜反应器中的陶瓷 膜管 (ø3 mm×160 mm, 孔径 200 nm, 上海凯发集 团公司)内,NaBH₄溶液通过多孔陶瓷管壁的纳米 孔扩散到膜反应器中.两种溶液混合(金属离 子:NaBH₄ = 1:15) 发生反应, 金属离子被还原并沉积 在 γ-Al₂O₃表面, 形成负载的金属颗粒或原子簇. 在 NaBH₄溶液完全加入2h后,过滤浆液,并用去离子



水反复洗涤滤饼多次,直到检不出 CI-离子.滤饼干 燥后,在 500 °C 焙烧 2 h,然后压片、粉碎,筛分出 40~60 目的催化剂颗粒备用.所得样品分别记为 Rh/γ-Al₂O₃-UAMR 和 Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR.为了 比较,采用等体积浸渍法 (IMP) 制备了具有同样化 学组成的催化剂,并记为 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 和 Rh-Au/ γ-Al₂O₃-IMP.所有催化剂的金属负载量为 0.5%, Rh-Au 双金属催化剂中 Rh:Au = 1:1 (摩尔比).

1.2 催化剂的评价

催化剂的评价在固定床石英管式微型反应器中 进行,反应器中间装有热电偶用于控制和测量反应 床层温度.用 Shimadzu GC-2010型气相色谱仪分 析反应物和产物的浓度,对于涉及 NO 还原的反应, NO 和 NO₂ 浓度用 MODEL 8840型化学发光分析 仪检测.反应前催化剂用 10% H₂-90% He 混合气于 500 ℃ 还原 0.5 h.催化剂高温水热老化处理条件: 1 000 ℃, 20% H₂O-80% N₂,于管式炉中老化 5 h.

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积在 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪上测量,样品先在 300 ℃ 真空脱气 5 h,然后在液氮温度下吸附 N₂ (99.99%). 用 BET 法 计算样品的比表面积.

催化剂的金属实际负载量用美国 Thermo Elemental 公司 IRIS Intrepid ER/S 型原子发射光谱仪 测定.取一定量催化剂溶于王水中,加热 1.5 h,冷却 后稀释、过滤,定容至 50 ml 进行分析.

催化剂的金属分散度、金属粒子的比表面积和 平均粒径的测定与计算采用 H₂-O₂ 滴定方法在 Micromeritics AutoChem 2920 II 型化学吸附仪上测定. 取 0.2 g 催化剂,在 10% H₂-90% Ar 混合气中,以 10 °C/min 升至 350 °C,保持 1 h,然后以同样速率升至 450 °C,保持 0.5 h;把气体切换成 He,升至 475 °C 保持 1 h,然后在 He 中自然降至室温;切换 20% O₂-80% N₂ 混合气,处理 30 min;切换成 Ar 气,升 至 120 °C 保持 0.5 h,然后用纯 H₂进行脉冲实验. 催化剂的金属分散度、金属粒子的比表面积和平均 粒径由仪器配套软件自动计算得出.

催化剂的形貌在 JEM-2010 型高分辨透射电镜 (TEM) 上进行,加速电压 200 kV. 将样品研细后,在 乙醇溶液中利用超声波分散,然后将其分散在铜网 支持的碳膜上,自然干燥后在电镜下观测催化剂的 形貌与粒子大小.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的三效催化活性

2.1.1 CO 氧化反应

图 2 为不同催化剂上 CO 氧化反应活性随温度 的变化.可以看出,UAMR 催化剂上 CO 转化温度 低于 IMP 催化剂.在 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 和 Rh-Au/ γ-Al₂O₃-IMP 催化剂上 CO 完全转化温度分别为 300 和 320 °C,与文献[16]报道的采用共浸渍法制备 的 Pt-Rh/Al₂O₃ 催化剂活性相当.在 Rh/γ-Al₂O₃-UAMR 和 RhAu/γ-Al₂O₃-UAMR 催化剂上 CO 完全 转化温度分别为 175 和 190 °C.可见利用 UAMR 法制备催化剂可以提高催化剂的低温 CO 氧化活 性.这为解决机动车低温冷启动污染物排放控制提 供了一个新的研究思路.还可以看出,Rh-Au/ γ-Al₂O₃-UAMR 的催化活性远高于 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂,而前者的 Rh 含量约为后者的 34%.可见, 若将 UAMR 技术用于 TWC,可大幅度降低催化剂 中 Rh 的用量.



图 2 不同催化剂上 CO 氧化反应活性随温度的变化

2.1.2 C₃H₈氧化反应

图 3 为不同催化剂上 C₃H₈氧化反应活性随温 度的变化.可以看出,各催化剂上 C₃H₈完全转化温 度在 400~650 °C 间, UAMR 催化剂活性要高于相应 IMP 催化剂,且 Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR 催化剂上 C₃H₈氧化活性高于 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂. Rh/γ-

Fig. 2. CO conversion over different catalysts for CO oxidation. (1) Rh/ γ -Al₂O₃-UAMR; (2) Rh-Au/ γ -Al₂O₃-UAMR; (3) Rh/ γ -Al₂O₃-IMP; (4) Rh-Au/ γ -Al₂O₃-IMP. Reaction conditions: feed 1%CO-1%O₂-98%N₂, SV = 60000 h⁻¹. UAMR—ultrasound-assisted membrane reduction; IMP—incipient wetness impregnation.



图 3 不同催化剂上 C_3H_8 氧化反应活性随温度的变化 Fig. 3. C_3H_8 conversion over different catalysts for C_3H_8 oxidation. (1) Rh/ γ -Al₂O₃-UAMR; (2) Rh-Au/ γ -Al₂O₃-UAMR; (3) Rh/ γ -Al₂O₃-IMP; (4) Rh-Au/ γ -Al₂O₃-IMP. Reaction conditions: feed 0.1%C₃H₈-5%O₂-94.9%He, SV = 60000 h⁻¹.

Al₂O₃-UAMR, Rh/γ-Al₂O₃-IMP, RhAu/γ-Al₂O₃-UAMR 和 Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂上 C₃H₈ 氧化反应的 起燃温度 (*T*₅₀) 分别为 330, 420, 375 和 460 °C.

2.1.3 CO + NO 反应

NO_x 是汽车尾气中一类重要的污染物, TWC 净 化 NO_x 的效率是汽车排放达到相关标准的关键指 标.本文分别考察了各催化剂上以 CO 和 C₃H₆ 为还 原剂时 NO_x 选择性还原反应的活性.其中 CO+NO 反应活性随温度的变化示于图 4.由图可见,各催化 剂 活 性 大 小 顺 序 为:Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP < Rh/ γ-Al₂O₃-IMP ≈ Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR < Rh/γ-Al₂O₃-UAMR.结果表明, UAMR 催化剂活性高于 IMP 催



图 4 各催化剂上 CO+NO 反应中 NO 转化率随温度的变化 Fig. 4. NO conversion over different catalysts for CO+NO reaction. (1) Rh/γ-Al₂O₃-UAMR; (2) Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR; (3) Rh/γ-Al₂O₃-IMP; (4) Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP. Reaction conditions: feed 0.1%CO-0.1%NO-99.8%He, SV = 60000 h⁻¹.

化剂,且 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂活性与 Rh-Au/ γ-Al₂O₃-UAMR 相当,但后者 Rh 用量远低于前者.

2.1.4 O₂+C₃H₆+NO 反应

发动机在贫燃条件下 NO_x 的去除效率是 TWC 性能的一项重要指标,它对于拓宽 TWC 的工作窗 口非常重要.考察了 O₂存在条件下,各催化剂上 C₃H₆选择性还原 NO 的反应活性,结果见图 5.随 着反应温度的升高, NO 转化率先升高而后下降.这 是由于高温时丙烯氧化反应为主反应,故 NO 转化 率下降,这与文献[17,18]结果一致.其中以 Rh-Au/ γ-Al₂O₃-UAMR 催化剂的活性最高, NO 转化率可达 38.4%,对应的反应温度为 330 °C. Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP, Rh/γ-Al₂O₃-UAMR 和 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂 上最高 NO 转化率分别为 25.0%, 26.1% 和 28.4%, 其对应的反应温度分别为 450, 380 和 400 °C. Kotsifa 等^[19]研究了在 0.5% Rh/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆选 择性还原 NO 反应,发现于 295 °C 时 NO 转化率最



图 5 各催化剂上 C₃H₆+NO+O₂ 反应中 NO 转化率随温度 的变化

Fig. 5. NO conversion over different catalysts for $C_3H_6+NO+O_2$ reaction. (1) Rh/ γ -Al₂O₃-UAMR; (2) Rh-Au/ γ -Al₂O₃-UAMR; (3) Rh/ γ -Al₂O₃-IMP; (4) Rh-Au/ γ -Al₂O₃-IMP. Reaction conditions: feed 0.1%C₃H₆-0.1%NO-1%O₂-98.8%H, SV = 120000 h⁻¹.

高,但仅为26% 左右.综上可知,对于 UAMR 法制 备的催化剂, Au 若以1:1 的比例代替 Rh,则可促进 NO 的转化,并降低反应温度,该催化剂选择性还原 反应活性优于传统浸渍法制备的催化剂.这为提高 TWC 上 NO_x转化率提供了重要的启示.

2.2 催化剂的物化性质

综上所述,相对于浸渍法制备的催化剂,UAMR 法制备的 Rh-Au/γ-Al₂O₃催化剂上三效催化反应活 性更高,起燃温度更低.因此,本文对上述催化剂进 行了比较深入的表征,以考察制备方法对催化剂性 能的影响.

2.2.1 比表面积和金属分散度

如表1所列, Rh/γ-Al₂O₃-UAMR, Rh/γ-Al₂O₃-IMP, Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR和Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂的比表面积分别为196.6, 180.6, 199.7和 186.0 m²/g, 基本接近载体的比表面积.所有催化剂 上金属的实际负载量都低于理论值,但两种方法制 得的催化剂的实际金属负载量比较接近.还可以看 出, Rh/γ-Al₂O₃-UAMR 和 Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR 催 化剂上 Rh 分散度高达 45.3% 和 40.1%,相应的金属 粒径为 2.4 和 2.9 nm,而采用传统浸渍法制备的 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 和 Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂上 Rh 分散度仅为 6.2% 和 6.3%,相应的 Rh 粒径分别 为 17.8 和 18.5 nm.金属粒子比表面积的结果也表 明, UAMR 法制备的负载型催化剂比表面积较大.

一般地,高的金属分散度可以暴露更多的表面 金属活性位,从而提高反应活性^[20].因此,上述两种 方法制备的 Rh/γ-Al₂O₃和 Rh-Au/γ-Al₂O₃催化剂的 金属分散度差别较大,从而导致它们的初始反应活 性不同.

表 1 不同催化剂的物理性质 Table 1 Physical properties of different catalysts

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Metal content (%)*		Dh diananian (0()	Metal surface area (m ² /g)		Rh particle
		Au	Rh	Kn dispersion (%)	1 g sample	1 g metal	diameter (nm)
Rh/y-Al ₂ O ₃ -UAMR	196.6	_	0.40(0.50)	45.3	0.80	199.6	2.4
Rh/y-Al ₂ O ₃ -IMP	180.6	_	0.37(0.50)	6.2	0.10	27.1	17.8
Rh-Au/y-Al ₂ O ₃ -UAMR	199.7	0.23(0.33)	0.14(0.17)	40.1	0.49	133.0	2.9
Rh-Au/y-Al ₂ O ₃ -IMP	186.0	0.22(0.33)	0.15(0.17)	6.3	0.08	21.1	18.5

*The number in parentheses refers to the theoretical metal content.

2.2.2 TEM 结果

图 6 为各催化剂的高分辨 TEM 照片. 由图可 见, UAMR 法制得的催化剂上金属粒径为 3 nm 左 右, 且分布比较均匀. 这与 H₂-O₂ 滴定结果一致. 而 在浸渍法制备的催化剂上金属粒子分布不均匀, 甚 至在 Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP 上出现 20 nm 的金属粒子. 纳米催化剂的活性不仅与金属粒子或原子簇的粒径 有关, 还与粒子的形状、晶面取向、组成、形貌、化 学环境及其与载体的作用有关^[21,22]. 一般地, 金属 粒子粒径越小, 表面配位不饱和的原子数目就越多, 催化剂活性也就越高. 本文结果符合这个规律. 当 然, 这为我们进一步开发高活性三效催化剂, 解决汽 油车低温冷启动阶段污染物排放控制等问题提供了 一条新的路径.

2.3 催化剂的稳定性

三效催化剂要求有好的高温稳定性,特别是对于要满足国家排放标准 (GB18352.3-2005) 第四阶

段排放限值的汽油车,需在发动机排气歧管附近安 装催化转化装置. 这对 TWC 的耐高温性能提出了 更高的要求.本文对不同催化剂进行了高温水热老 化处理后,考察了催化剂在三效催化反应中的活性, 结果示于图 7. 与新鲜催化剂相比, 老化后的催化剂 活性均有所下降, CO, C₃H₈和 NO 各反应物的完全 转化温度提高了 100~200 ℃. 然而, 老化前后 Rh/γ-Al₂O₃-IMP 催化剂上 CO 和 C₃H₈ 氧化反应活性变化 不大. 另外, 浸渍法制备的催化剂表现出更高的抗 老化性能,老化后的活性一般高于 UAMR 法制备的 催化剂.还可看出,两种方法制备的 Rh-Au/γ-Al₂O₃ 双金属催化剂老化后,其活性都比 Rh/γ-Al₂O₃催化 剂低, 起燃温度 T₅₀ 相差 30~100 ℃. 贵金属催化剂 高温老化失活涉及多方面原因,如暴露金属位和金 属-金属氧化物界面位的减少等^[16]. 一般地, 纳米催 化剂容易烧结而导致失活.因此,如何提高纳米催 化剂的高温热稳定性是该领域面临的一项挑战.



图 6 不同方法制备催化剂的高分辨 TEM 照片

Fig. 6. HR TEM images of different catalysts. (a) Rh-Au/γ-Al₂O₃-UAMR; (b) Rh-Au/γ-Al₂O₃-IMP; (c) Rh/γ-Al₂O₃-UAMR; (d) Rh/γ-Al₂O₃-IMP.



图 7 不同催化剂老化处理后的三效催化活性

Fig. 7. Three-way catalytic activity of different catalysts aged hydrothermally at 1000 °C for 5 h. (a) CO oxidation; (b) C_3H_8 oxidation; (c) CO+NO reaction. (1) Rh/γ -Al₂O₃-UAMR; (2) Rh-Au/\gamma-Al₂O₃-UAMR; (3) Rh/γ -Al₂O₃-IMP; (4) Rh-Au/\gamma-Al₂O₃-IMP.

3 结论

与浸渍法相比, UAMR 法改进了金属粒子在载体表面的沉积方式, 有利于减小贵金属粒子的尺寸并提高其在催化剂表面的分散. 对于三效模型反应 (CO氧化反应, C₃H₈氧化反应, CO+NO反应和 C₃H₆+NO+O₂反应), UAMR 法制备的 Rh/γ-Al₂O₃ 和 Rh-Au/γ-Al₂O₃ 初始活性更高. 这与其具有较高的金 属分散度和较小的粒子尺寸有关.催化剂经高温水 热老化后活性有所下降, Rh-Au/γ-Al₂O₃的活性略低 于 Rh/γ-Al₂O₃,但前者 Rh 含量只有后者的 34%.在 制备 TWC 时使用 Rh-Au 纳米粒子代替 Rh,则可减 少 Rh 的用量,从而降低催化剂成本.

参考文献

1 张爱敏, 宁平, 黄荣光. 低贵金属三效催化剂技术. 北京:

冶金工业出版社 (Zhang A M, Ning P, Huang R G. Low Noble Metal Three-Way Catalyst Technology. Beijing: Metal Ind Press), 2007. 5

- 2 吴忠标.环境催化原理及应用.北京:化学工业出版社 (Wu Zh B. Principle and Application of Environmental Catalysis. Beijing: Chem Ind Press), 2006. 244
- 3 Wang A Q, Liu J H, Lin S D, Lin T S, Mou C Y. *J Catal*, 2005, **233**: 186
- 4 Wang A Q, Chang C M, Mou C Y. J Phys Chem B, 2005, 109: 18860
- 5 孙彦红, 张敏, 杨建军. 无机化学学报 (Sun Y H, Zhang M, Yang J J. Chin J Inorg Chem), 2009, 25: 1965
- 6 Scott R W J, Wilson O M, Oh S K, Kenik E A, Crooks R M. J Am Chem Soc, 2004, 126: 15583
- 7 Mott D, Luo J, Njoki P N, Lin Y, Wang L Y, Zhong C J. Catal Today, 2007, **122**: 378
- 8 Watanabe M, Zhu Y, Uchida H. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 762
- 9 Ghosh S K, Mandal M, Kundu S, Nath S, Pal T. *Appl Catal A*, 2004, **268**: 61
- 10 Sarkar A D, Khanra B C. J Mol Catal A, 2005, 229: 25
- 11 Dhepe P L, Fukuoka A, Ichikawa M. Phys Chem Chem

Phys, 2003, 5: 5565

- 12 Molenbroek A M, Haukka S, Clausen B S. J Phys Chem B, 1998, 102: 10680
- 13 Lin W F, Iwasita T, Vielstich W. J Phys Chem B, 1999, 103: 3250
- 14 Park K W, Sung Y E, Han S, Yun Y, Hyeon T. J Phys Chem B, 2004, 108: 939
- 15 Mainardi D S, Balbuena P B. Int J Quant Chem, 2001, 85: 580
- 16 Anderson J A, Daley R A, Christou S Y, Efstathiou A M. Appl Catal B, 2006, 64: 189
- 17 Yentekakis I V, Tellou V, Botzolaki G, Rapakousios I A. Appl Catal B, 2005, **56**: 229
- 18 Halkides T I, Kondarides D I, Verykios X E. Appl Catal B, 2003, 41: 415
- Kotsifa A, Kondarides D I, Verykios X E. Appl Catal B, 2008, 80: 260
- 20 Anderson A, García M F. Supported Metals in Catalysis. London: Imperial College Press, 2005. 251
- 21 Gayen A, Baidya T, Biswas K, Roy S, Hegde M S. Appl Catal A, 2006, 315: 135
- 22 Bratlie K M, Lee H, Komvopoulos K, Yang P D, Somorjai G A. Nano Lett, 2007, 7: 3097