

不同碳链长度的表面活性剂对 CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃材料性能的影响

熊芬 陈超 刘丹丹 赵浩远 张旭

(东风汽车集团股份有限公司研发总院,武汉 430058)

摘要: 研究分析不同碳链长度的烷基酸表面活性剂(十酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸)对CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃(CZ)材料性能的影响规律,揭示表面活性剂在构筑高性能CZ材料中的作用机制。N₂-吸/脱附、OSC、H₂-TPR和催化剂三效活性等测试结果表明,在纳米晶成核阶段加入不同碳链长度的表面活性剂均可在一定程度上增大纳米晶的初始晶粒尺寸,由此降低纳米晶的烧结驱动力。表面活性剂的引入促进材料产生更多氧空位从而提高了其氧化还原性能,其中,十二酸对材料热稳定性和氧化还原性能的促进效果最优,所制备CZ材料高温老化后的比表面积损失率低至46.3%,还原峰温最低为497℃,Ce的利用率最高为39%,因而其负载的单Pd三效催化剂表现出最佳的催化活性。

关键词: CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ 表面活性剂 烷基酸 碳链长度 单Pd三效催化剂

中图分类号:TQ426.96

文献标志码:A

DOI: 10.19710/J.cnki.1003-8817.20230375

The Effect of Surfactants with Different Carbon Chain Lengths on the Properties of CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ Materials

Xiong Feng, Chen Chao, Liu Dandan, Zhao Haoyuan, Zhang Xu

(Dongfeng Motor Corporation Research and Development Institute, Wuhan 430058)

Abstract: The effects of alkyl acid surfactants with different carbon chain lengths (decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid) on the properties of CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ (CZ) materials were studied and analyzed, and the underlying mechanism of surfactants in building high performance CZ materials has also been revealed. The results of N₂-adsorption/desorption, OSC, H₂-TPR, and catalyst activity show that the addition of all surfactants with different carbon chain lengths during the nucleation stage of nanocrystals can increase the initial grain size of nanocrystals, thereby reducing the driving force of sintering. At the same time, the introduction of surfactants produces more oxygen vacancies in the material, thereby improving its redox performance. Among them, dodecanoic acid plays the most prominent effects improving the thermal stability and redox performance of CZ materials, the resultant CZ exhibits the lowest loss rate of specific surface area of 46.3%, the lowest reduction peak temperature of 497°C, the highest utilization rate of Ce of 39%, and consequently the best catalytic activity of its supported Pd-only TWC.

Key words: CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃, Surfactants, Alkyl acid, Carbon chain lengths, Pd-only TWC

1 前言

汽油车尾气治理是“深入打好污染防治攻坚战”的重要组成部分,是国家的重大战略需求。三

效催化剂(TWCs)能在理论空燃比附近同时高效净化3种主要气态污染物(HC、CO和NO_x)。CeO₂基储氧材料因其独特的储/释氧性能(Oxygen Storage Capacity, OSC)可有效缓冲尾气空燃比的波动,拓宽

作者简介:熊芬(1979—),女,正高级工程师,硕士学位,研究方向为汽车非金属功能材料、整车环境友好与安全维度。

参考文献引用格式:

熊芬,陈超,刘丹丹,等.不同碳链长度的表面活性剂对CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃材料性能的影响[J].汽车工艺与材料,2024(2):1-12.

XIONG F, CHEN C, LIU D D, et al. The Effect of Surfactants with Different Carbon Chain Lengths on the Properties of CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ Materials[J]. Automobile Technology & Material, 2024(2): 1-12.

TWCs 的反应窗口,是 TWCs 不可或缺的关键组分(同时作为载体和储氧组分)^[1-3]。高性能 CeO₂ 基储氧材料技术是提高 TWCs 低温活性的源头和核心技术。为应对未来更严格的汽油车尾气排放法规,必须构筑具有高热稳定性和高氧化还原性能的 CeO₂ 基储氧材料。一方面,高热稳定性的 CeO₂ 基材料可避免由于材料孔道结构坍塌造成的贵金属包埋;另一方面,提高 CeO₂ 基材料的氧化还原性能不仅可以拓宽 TWCs 低温反应窗口,还有利于调控金属-载体相互作用和贵金属微化学状态^[4-5],构筑新的活性位点,如 Pd-CeO₂ 界面处的氧空位可活化 NO_x^[6-7]。

要实现上述目标,目前研究集中在对 CeO₂ 基材料的制备条件进行精细调控,包括控制沉淀 pH 值^[8]、陈化条件^[9]、后处理条件^[10]以及添加不同性质的表面活性剂^[11-23]。目前文献中用到的表面活性剂主要有阳离子表面活性剂:CTAB^[11-13]、十四烷基三甲基溴化铵^[14];阴离子表面活性剂:十二烷基硫酸钠^[15-16];非离子表面活性剂:P123 (PEO-PPO-PEO)^[17-18]、F127((HO(CH₂CH₂CO))₁₀₆(CH₂CH(CH₃)-O))₇₀(CH₂CH₂CO)₁₀₆OH)^[19-20]、KLE((CH₂CH₂CH₂(CH)CH₂CH₃)₇₉(OCH₂-CH₂)₈₉OH))^[21-22]、氨基酸^[23]等。此外,Hamidreza 等^[24]同时使用 CTAB 和 P123,采用气泡还原法合成了高分散的三维有序大孔/介孔 Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O₂。Chunman 等^[25]结合表面活性剂 CTAB 和胶体晶体模板法制备了拥有介孔结构和大孔通道的 Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.3}O₂。其中,CTAB 和 SDS 由于含有碱金属及卤素原子,可能会造成 TWCs 中毒,因此不利于 TWCs 的应用^[26]。F127、P123 等表面活性剂可显著提高新鲜样品的比表面积,但老化之后仍存在热稳定性较差的问题,所以,无法满足三效催化剂的实际应用需求。在前期工作中通过共沉淀法在晶粒生长结束后加入十二酸制备了 CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ (CZ) 固溶体材料,结果表明:CZ 的织构性能和高温热稳定性能有了巨大提升,这与十二酸促进晶粒松散堆积有关。然而,CZ 的氧化还原性能并没有显著提高。因此,需要寻求一种高效的方法来制备一种同时具有较好热稳定性和氧化还原性能 CZ 基材料。

晶粒生长包含 2 个阶段:成核和生长。据文献报道,表面活性剂对晶粒的生长、堆积方式、暴露

晶面等具有很大影响。Zhang 等人^[27]通过调控不同含量表面活性剂癸酸与 CeO₂ 不同晶面的相互作用从而可控地合成了不同形貌的 CeO₂ 纳米晶。Li 等人^[28]也表明 F127 分子可以吸附在金属前驱体上而且可以抑制 CZ 纳米晶的生长。研究发现,在晶体成核阶段加入的月桂酸(十二酸)可以吸附在氧空位生成能低的高活性晶面上,从而稳定晶核,这有利于在材料制备和后期焙烧过程中暴露活性晶面,因此所得 CZ 材料表现出优异的氧化还原性能及三效催化活性。

实际上,在 CZ 材料的构筑过程中,除表面活性剂的官能团外,表面活性剂的碳链长度也是影响材料性能的主要因素之一。基于此,将固定在纳米晶成核阶段加入表面活性剂的制备方法,进一步研究不同碳链长度的羧酸基表面活性剂(十酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸)对 CZ 材料性能的影响规律,揭示表面活性剂的碳链长度在构筑高性能的 CZ 材料中的作用机制。

2 试验部分

2.1 材料制备

通过共沉淀方法制备了 CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ (CZ, 质量分数 40%-50%-5%-5%) 材料。

CZ-f: 将 Ce(NO₃)₃·6H₂O, ZrO(NO₃)₂, Y(NO₃)₃·6H₂O 和 La(NO₃)₃·6H₂O 溶解配制成混合盐溶液,沉淀浆料的 pH 值保持在 9 左右。将所得沉淀浆料在 90 °C 陈化 6 h。之后,将沉淀过滤、用去离子水洗涤,将滤饼在 80 °C 干燥 12 h,然后将干燥的沉淀物在 600 °C 下焙烧 3 h,得到新鲜样品被标为 CZ-f。

在沉淀前将十酸加入到沉淀剂氨水中(晶粒成核时期),后续步骤与 CZ-f 一致,其新鲜样品标记为 CZ-10-f,其不同碳链长度的羧酸基表面活性剂十二酸、十四酸、十六酸、十八酸在晶粒成核时期分别加入到沉淀剂氨水中,后续制备方法与 CZ-f 一致,其新鲜样品分别标记为 CZ-12-f, CZ-14-f, CZ-16-f, CZ-18-f;为了表征样品的热稳定性,将 6 个新鲜样品在 900 °C 煅烧 4 h 得到老化样品,分别标记为 CZ-a、CZ-10-a、CZ-12-a、CZ-14-a、CZ-16-a 和 CZ-18-a。

2.2 催化剂的制备及催化活性评价

以新鲜 CZ 材料为载体, Pd(NO₃)₂ 为金属前驱

体,采用等水孔体积浸渍法制备得到一系列单Pd三效催化剂。Pd的理论负载量(质量分数)为1.0%。将浸渍后的粉末在80℃的温度下干燥12h,然后在550℃空气中煅烧3h,得到新鲜的催化剂粉末,分别标记为Pd/CZ-f, Pd/CZ-10-f, Pd/CZ-12-f, Pd/CZ-14-f, Pd/CZ-16-f和Pd/CZ-18-f。为了获得整体式催化剂,将新鲜催化剂粉末使用球磨法涂覆在堇青石蜂窝陶瓷基体上(Coning公司,400目,2.5cm³),涂覆量为(180±5)g/L。然后在空气中550℃煅烧3h,得到新鲜的整体式催化剂。将新鲜的催化剂在900℃煅烧4h,得到老化的催化剂,分别记录为Pd/CZ-1a, Pd/CZ-2a, Pd/CZ-3a和Pd/CZ-4a。将新鲜的催化剂在900℃煅烧4h,得到老化的催化剂,分别记录为Pd/CZ-a, Pd/CZ-10-a, Pd/CZ-12-a, Pd/CZ-14-a, Pd/CZ-16-a和Pd/CZ-18-a。

催化剂的活性评价在固定床连续流动反应器上进行。模拟的汽油车尾气由C₃H₆(220mg/L), C₃H₈(110mg/L), CO(4600mg/L), H₂(1533mg/L), NO(1250mg/L), CO₂(11%), H₂O(10%), O₂(3600mg/L)和N₂(平衡气)组成。其空燃比λ(氧化剂/还原剂比值)控制在1左右。

$$\lambda = \frac{2[\text{O}_2] + [\text{NO}]}{[\text{CO}] + [\text{H}_2] + 9[\text{C}_3\text{H}_6] + 10[\text{C}_3\text{H}_8]} \quad (1)$$

在测试过程中,气体流速在进入反应器之前使用质量流量计进行调节,气体空速(GHSV)控制在50000h⁻¹。测量前,催化剂在550℃的反应条件下活化预处理1h,然后以5℃/min的升温速率从100℃升至400℃,过程中每隔5℃记录一次气体浓度。反应后的气体C₃H₈、C₃H₆、CO和NO通过傅里叶变换红外光谱(Antaris IGS-6700, Nicolet, Thermo Fisher Scientific)进行分析。50%和90%污染物转化率所需的温度(T₅₀和T₉₀)用于评估催化剂的催化活性。

2.3 表征技术

采用全自动比表面孔径分析仪(Quantachrome, 美国)测定样品的织构性能。测试前,所有样品在300℃真空脱气3h,然后在液氮温度(77K)下进行N₂吸附-脱附测试。使用多点BET法计算样品的比表面积,BJH法得到样品的孔径分布。

采用透射电镜(TEM)分析了样品的形貌和粒

径分布,用高分辨透射电镜(HRTEM)分析了样品所暴露的晶面。仪器为FEI titan themis 200型透射电子显微镜(FEI, 美国),加速电压200kV,光斑分辨率0.24nm,信息分辨率0.14nm,电子枪能量分辨率≤0.7eV。

采用DX-2500X射线衍射仪(Rigaku, 日本)对样品进行物相结构表征。以Cu Kα射线(λ=0.15406nm)为激发光源,管电流为25mA,管电压为40kV,扫描范围为2θ=10~90°,步长为0.02°。

采用紫外拉曼光谱仪(UV-Raman)表征样品的缺陷结构,仪器为LabRAM HR激光拉曼光谱仪(HORIBA JOBIN YVON, 法国),分辨率为2cm⁻¹,激发波长为325nm,检测范围为100~2000cm⁻¹。

采用X射线光电子能谱(XPS)分析样品元素表面分布及化学状态,仪器为XSAM-800型电子能谱仪(Kratos, 英国)。使用Al Kα辐射在13kV和20mA下进行测量。表面电荷效应通过内部标准方法进行校准。该方法将C 1s结合能固定在284.6eV。

采用CO脉冲注射法测试催化剂的分散度。测试前,将样品在纯H₂(30mL/min)气氛中于450℃还原1h。冷却至室温后,将U形管置于乙醇分散的干冰中(-78℃)以避免材料中的CeO₂对CO的吸附。然后将样品在He(40mL/min)气流中冷却至-78℃,每2min向样品中注入固定含量的CO,直到没有检测到CO的消耗为止。假设CO/Pd化学计量比为1,通过线性吸附对CO总摄入量来计算Pd的分散度。

采用氢气-程序升温还原测试(H₂-TPR)测试样品的还原性能。通过使用实验室自组装装置进行,该装置配有一个GC-9790气相色谱(Fuli, China)。将样品置于一个U形石英管中,测试前在N₂(25mL/min)气氛中于450℃预处理40min,然后冷却至室温。将气氛转换为5vol.% H₂/N₂的混合物(30mL/min),并将样品从室温以8℃min⁻¹的升温速率加热至900℃。同时用热导池检测器(TCD)检测H₂的消耗。

采用实验室自组装O₂脉冲注射法装置测量样品的储氧量(OSC)。将样品放置在一个U形石英管中。测试前,将样品在纯H₂(30mL/min)气氛中于550℃还原1h。然后将样品在He(40mL/min)

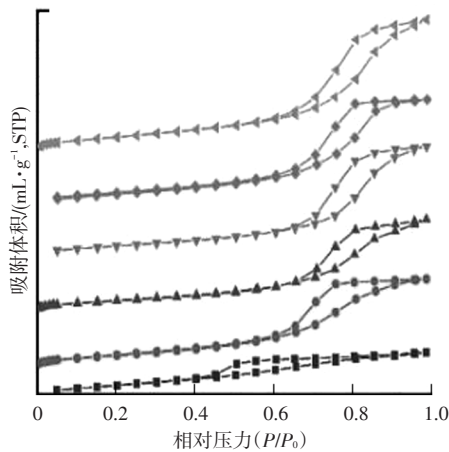
气流中冷却至 200 ℃,每 2 min 向样品中注入固定含量的 O₂,直到检测不到 O₂的消耗为止。

3 结果与讨论

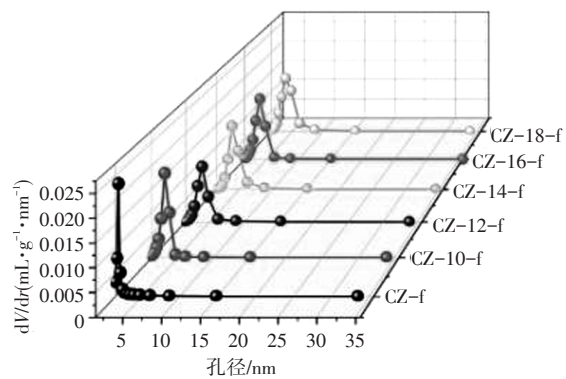
3.1 材料的 N₂-吸/脱附结果

从图 1 的 N₂吸脱附等温图可以看出,根据 IUPAC 分类,所有样品的等温线都可以归为 IV 型等温线,这表明所有样品均具有介孔结构^[29]。对于新鲜样品,当不加表面活性剂时,CZ-f 回滞环形状为 H₂型,表明孔的形状为墨水瓶形,当加入表面活性剂后,回滞环类型从 H₂型变化到 H₁,表明孔的形状发生了改变(从墨水形孔向热力学更稳定的圆柱形孔转变)。由孔径分布图可以看

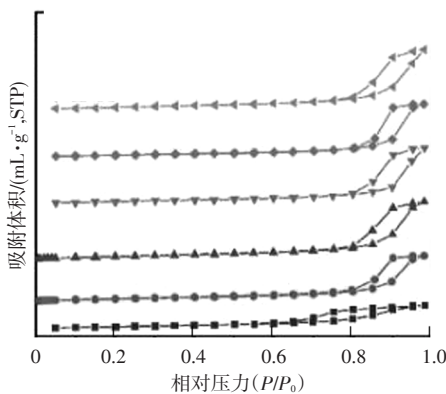
出,当加入表面活性剂时所有样品孔径分布均集中在大孔,且加入不同碳链长度的羧基表面活性剂差异不大。老化后,CZ-a 的孔形状向圆柱形过渡,而加入表面活性剂的样品仍然保持稳定的圆柱形孔形状,且相互之间差异仍然不大,表明在晶粒成核阶段加入不同碳链长度表面活性剂均在一定程度上提高了材料的热稳定性能。此外,老化后所有样品均向大孔方向移动,加入表面活性剂的孔径分布明显较宽于不加入表面活性剂的 CZ-a。综上,在晶粒生长成核阶段加入表面活性剂均有利于提高材料的热稳定性能及拓宽孔径分布,但表面活性剂的碳链长度对材料孔结构的影响较小。



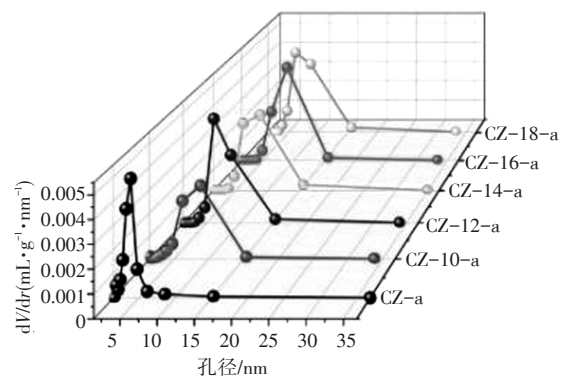
(a) N₂吸脱附速率,新鲜样



(b) 孔径分布,新鲜样



(c) N₂吸脱附速率,老化样



(d) 孔径分布,老化样

图 1 新鲜和老化材料的 N₂吸脱附曲线及相应的孔径分布

表 1 表明在晶粒成核阶段加入表面活性剂显著提高了材料的比表面积和孔容。对于新鲜样品来说,加入十八酸的比表面积和孔容最大,其比表面积为 125 m²/g,孔容为 0.35 mL/g;经过高温热老化,材料烧结团聚,所有材料比表面积孔容

出现大幅度下降,为了观察不同材料的热稳定性能,对不同材料老化前后的比表面积损失率进行计算,比表面积损失率越低,表明材料热稳定性能越好,其中不加入表面活性剂的比表面积损失率最高(64.4%),而当加入不同碳链长度的表面

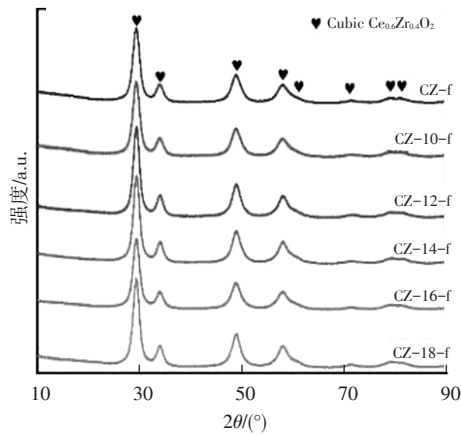
表面活性剂时,比表面积损失率在一定程度上有所降低,其中加入十二酸的损失率最低为46.3%,说明在晶粒生长成核阶段加入十二酸材料的热稳定性最好。

样品	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹		孔容/mL·g ⁻¹		
	新鲜样	老化样	ΔS _{BET}	新鲜样	老化样
CZ	90%	32%	64.4	0.13	0.11
CZ-10	104%	42%	59.6	0.24	0.17
CZ-12	95%	51%	46.3	0.25	0.22
CZ-14	100%	46%	54.0	0.28	0.21
CZ-16	112%	48%	57.1	0.28	0.20
CZ-18	125%	52%	58.4	0.35	0.23

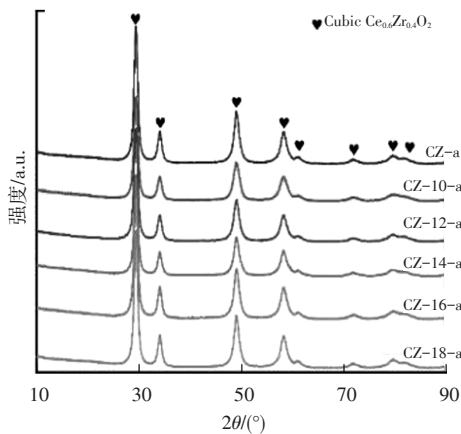
注:S_{BET}为老化样与新鲜样相比的比表面积损失百分比。

3.2 材料的XRD结果

在晶粒成核阶段加入不同表面活性剂所制备的CZ材料的XRD图谱如图2所示。



(a)新鲜样XRD衍射图



(b)老化样XRD衍射图

图2 新鲜和老化材料的XRD

对于新鲜样品,所有材料的物相结构均属于

立方相Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂(JCPDS No. 0038143),图中用(♥)标记从左到右分别依次对应(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面,未发现其他物相,表明在600℃焙烧下均形成了单相固溶体。老化后所有样品的衍射峰增强,但立方萤石相(Fm3m)结构维持不变,并没有发现ZrO₂分相,可能ZrO₂以高度分散的微晶或以无定形形式存在。这表明加入不同碳链长度的表面活性剂不影响材料的物相结构。此外,根据谢乐方程计算了晶粒平均尺寸,如表2所示,可以看到加入表面活性剂相比于不加表面活性剂在一定程度上可以增大初始晶粒尺寸,抑制晶粒增长率,在加入的众多表面活性剂中,加入月桂酸(十二酸)制得的样品初始晶粒尺寸最大为6.3 nm,老化后晶粒尺寸增长率最低为49.2%。加入十八酸所制备的样品晶粒增长率(66.7%)相比于加入其它表面活性剂增长率略高,表明十八酸对CZ材料热稳定性的促进效果较差。根据文献[30],晶粒烧结长大的驱动力正比于表面能,与初始晶粒尺寸成反比,尺寸越大的初始晶粒其表面能越低,材料越稳定,所以在晶粒成核阶段加入十二酸最有益于增大初始晶粒尺寸,降低了材料老化烧结驱动力,故晶粒尺寸增长率最低。

表2 XRD中的晶粒尺寸及相应的晶粒尺寸增长率

样品	晶粒尺寸/nm		尺寸增长率/%
	新鲜样	老化样	
CZ	5.0	12.1	142
CZ-10	5.8	9.1	56.9
CZ-12	6.3	9.4	49.2
CZ-14	6.1	9.7	59.0
CZ-16	6.0	9.8	63.3
CZ-18	6.0	10.0	66.7

3.3 材料的H₂-TPR结果

H₂-TPR测试结果如图3所示,对H₂-TPR的还原曲线进行了分峰拟合。低温峰温阶段主要为表面氧及亚表面氧物种的还原,高温阶段的还原峰主要为晶格氧的还原^[31]。对于新鲜样品,还原峰温顺序为CZ-18-f(329℃) < CZ-16-f(352℃) < CZ-12-f(362℃) < CZ-10-f(379℃) < CZ-14-f(400℃) < CZ-f(530℃),这说明表面活性剂的加入均有利于提高材料的还原性能和体相晶格氧的

迁移率,其中,十八酸对CZ还原性能的促进作用尤为显著。同时从Ce的利用率可以看出,新鲜样品主要以表面氧及亚表面氧物种还原为主,其中CZ-18-f样品Ce的利用率最高(37%)。当经过高温热处理后,表面氧物种遭到破坏且氧空位被氧化填充致使材料表面氧空位浓度减少降低了氧扩散速率,因而所有还原峰温均向高温移动,此时材料主要为晶格氧还原为主。值得注意的是老化后的样品CZ-12-a还原峰温最低为497℃,此外,老化后样品

Ce的总体利用率顺序为CZ-12-a(39%)> CZ-16-a(36%)> CZ-18-a(34%)> CZ-10-a(29%)> CZ-14-a(24%)> CZ-a(21%),老化后所有样品Ce的利用率升高的原因可能是随着焙烧温度的升高促进了“较难还原”的氧物种的产生和反应并导致了体氧的流动性增强^[32-33]。其中,CZ-12-a样品Ce的总体利用率最高(39%),表明表面氧物种和氧空位被破坏的程度最小,可能与材料较优异的热稳定性能有关,可由上述BET的织构性能所证实。

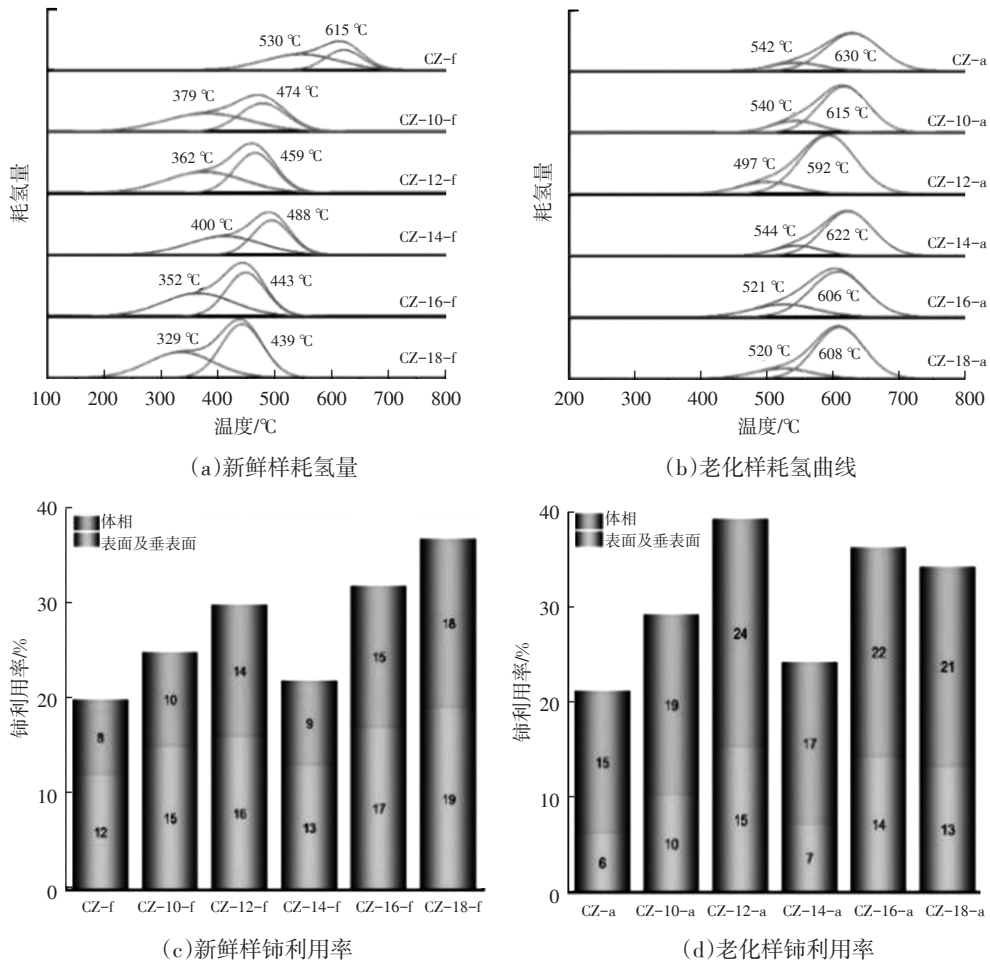


图3 新鲜和老化材料的H₂-TPR曲线及铈Ce的利用率

3.4 材料的OSC结果

由于H₂和CO同时存在于尾气中的比例为1:3^[34],因此研究H₂和CO还原过程中的OSC是有意义的。根据新鲜材料H₂-TPR的还原结果,分别选取了在200℃,400℃,600℃温度下用H₂还原预处理样品,然后在200℃下进行测试OSC,其结果如表3所示,动态分析了新鲜材料的储氧性能。200℃下所有材料的OSC均为0 μmol/g,表明在此温度下材料可能没有发生储氧或者在此条件下的储氧量数值低于

仪器检测限而不能被监测到。同时也可以从上述H₂-TPR中可以看到在200℃下所有材料并没有发生还原,当温度提高到400℃下进行H₂预处理时,此时加入表面活性剂的样品发生了显著还原,所以从OSC的结果可以看到OSC显著提升,其中CZ-18-f的样品提升的最多,间接证明材料表面氧空位浓度最大,也进一步促进了体相晶格氧的迁移,在较高温600℃下新鲜样品OSC顺序为CZ-18-f(314 μmol/g)> CZ-16-f(286 μmol/g)> CZ-12-f

(251 μmol/g) > CZ-10-f (237 μmol/g) > CZ-14-f (209 μmol/g) > CZ-f (156 μmol/g), 依然是 CZ-18-f 的样品的 OSC 最大, 上述 H₂-TPR 的结果也进一步证明了该结果, 所有样品 OSC 结果的顺序基本与 H₂-TPR 的结果相一致。

根据老化材料的 H₂-TPR, 分别选取了在 500 °C, 600 °C, 700 °C 温度下 H₂ 还原预处理样品, 然后测试 OSC, 进一步证明材料不同氧物种的含量。在 500 °C 以下, 主要是表面及亚表面物种还原, 从表中可以看出 CZ-12-a 样品的 OSC 最大为 149 μmol/g, 主要原因是老化样品 CZ-12-a 优先还原, 而 CZ-16-a 与 CZ-18-a 样品 OSC 相差并不大, 其 H₂-TPR 图的还原顺序也相差不大, 两者结果相

互对应。当温度提高到 600 °C 时, 所有样品 OSC 均显著增大, 此温度下不仅有表面及亚表面物种还原, 还有体相氧还原, 此时依然是 CZ-12-a 样品 OSC 最大为 252 μmol/g, 第二是 CZ-18-a 为 229 μmol/g, 第三是 CZ-16-a 为 217 μmol/g。继续升高温度到 700 °C 下 H₂ 还原预处理时, OSC 进一步增大, 此时所有样品还原基本完成, 材料的 OSC 大小顺序为 CZ-12-a (349 μmol/g) > CZ-18-a (320 μmol/g) > CZ-16-a (317 μmol/g) > CZ-10-a (297 μmol/g) > CZ-14-a (273 μmol/g) > CZ-a (188 μmol/g), 其顺序与材料 Ce 利用率一致。主要原因可能与 CZ-12-a 材料老化后仍具有较高的表面积和氧空位含量有关, 且材料的热稳定性能最好。

表3 新鲜和老化材料在不同温度下预处理的 OSC 值

样品	OSC/μmol.g ⁻¹			样品	OSC/μmol.g ⁻¹		
	200 °C	400 °C	600 °C		500 °C	600 °C	700 °C
CZ-f	0	22	156	CZ-a	91	162	188
CZ-10-f	0	123	237	CZ-10-a	119	211	297
CZ-12-f	0	128	251	CZ-12-a	149	252	349
CZ-14-f	0	107	209	CZ-14-a	115	193	273
CZ-16-f	0	142	286	CZ-16-a	134	217	317
CZ-18-f	0	163	314	CZ-18-a	126	229	320

为了进一步测试不同材料储氧性能的稳定性, 对新鲜样品进行了 600 °C 下 H₂ 还原 1 h, 首先进行第一次测试 OSC, 紧接着用 H₂ 在 600 °C 下再还原 1 h, 然后进行第二次测试 OSC, 再用 H₂ 在 600 °C 下还原 1 h 后再进行第三次 OSC 测试, 材料 3 次的储氧性能结果如图 4 所示。对于 CZ-f 样品, 随着循环次数的增加, 其储氧性能略微有下降, 表明随着还原次数的增加, 材料的性能略有破坏, 进一步证明不添加表面活性剂的样品的稳定性较差。对于加入不同表面活性剂的样品而言, 经过三次循环测试材料的储氧性能基本保持不变, 进一步说明在晶粒成核阶段引入不同碳链长度的表面活性剂, 材料的储氧性能均得以保持, 材料的储氧稳定性能较好。当材料经过高温老化后, 根据老化材料的 H₂-TPR 结果, 由于样品在 700 °C 下基本还原完成, 故在此温度下循环测试储氧性能。从图中可以看到在晶粒成核阶段无论加入不同碳链长度

的表面活性剂, 其三次还原氧化循环测试的 OSC 值基本均保持稳定, 表明材料在多次高温还原过程中可能并没有改变材料的物相结构、织构性能及形貌。需要注意的是 CZ-12-a 材料具有最大的 OSC, 其归于材料具有较好的热稳定性能, 老化后氧空位破坏程度最小且氧空位浓度最高。

3.5 催化剂的 CO 化学吸附结果

为了表征不同材料负载活性组分 Pd 的分散程度, 因此进行了 CO 化学吸附。结果如表 4 所示, 所有加入不同碳链长度的表面活性剂所制备的材料负载 Pd 的分散程度相较于不加入表面活性剂的分散度均增加。新鲜催化剂 Pd 分散度顺序从大到小: Pd/CZ-18-f (48%) > Pd/CZ-16-f (46%) > Pd/CZ-12-f (44%) > Pd/CZ-10-f (41%) > Pd/CZ-14-f (40%) > Pd/CZ-f (36%)。结合上述 N₂-吸脱附、储氧量的测试、H₂-TPR 的结果, 对于新鲜材料, 加入十八酸样品所制备 CZ-18-f 材料具有最高的新鲜

比表面积(125 m² g⁻¹)及优异的还原性能,材料表面有大量可还原氧物种(Ce的总利用率为37%),有利于分散及锚定Pd,所以Pd/CZ-18催化剂分散度最佳为48%及相应Pd颗粒最小为2.3 nm。然而,当经过高温热处理后,Pd由于烧结长大,所有催化剂分散度均降低,但对于Pd/CZ-12-a催化剂

表现出最大的分散度为38%和最小的Pd颗粒尺寸为3.0 nm。主要原因可能是老化后加入十二酸所制备的CZ-12材料热稳定性能是所有老化材料中最好的,材料的抗烧结能力较强,进一步抑制了Pd颗粒的团聚和包埋,所以Pd分散度最大及相应的颗粒尺寸最小。

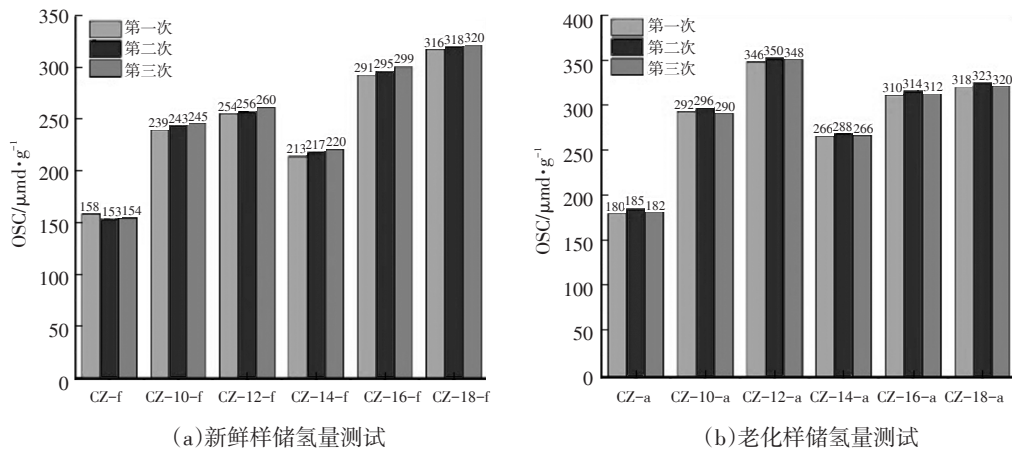


图 4 新鲜和老化材料的储氧量稳定性测试

表 4 CO 化学吸附法测定的新鲜和老化催化剂的 Pd 分散度

样品	Pd 分散度/%		Pd 粒径/nm	
	新鲜样	老化样	新鲜样	老化样
Pd/CZ	36	23	3.1	4.8
Pd/CZ-10	41	30	2.7	3.7
Pd/CZ-12	44	38	2.5	3.0
Pd/CZ-14	40	28	2.8	4.0
Pd/CZ-16	46	32	2.4	3.5
Pd/CZ-18	48	34	2.3	3.3

3.6 催化剂的 H₂-TPR 结果

负载型 TWC 的还原性能是影响其催化性能的重要因素之一,其中 H₂-TPR 是研究催化剂还原性的常用技术。对于新鲜催化剂的 H₂-TPR 如图 5 所示,在 130 °C 左右范围内的 α 峰主要归属于孤立 PdO₂ 及 Pd-O-Ce 结构的还原^[35],而在 155 °C 左右范围的 β 峰主要归因于与 Pd 强相互作用的 CeO₂ 的还原。值得注意的是 Pd/CZ-18-f 和 Pd/CZ-16-f 催化剂的耗氢量较大,表明催化剂中 Pd 与 CZ 有更强的相互作用。主要由于新鲜材料 CZ-18-f 和 CZ-16-f 具有更高的比表面积及氧空位浓度含量较高,有更好的分散及锚定活性组分 Pd 的作用。而对于老化催化剂,除了未加入表面活性剂的 Pd/CZ-f 样品峰温向高温移动外,其他所有催化剂均在一定程

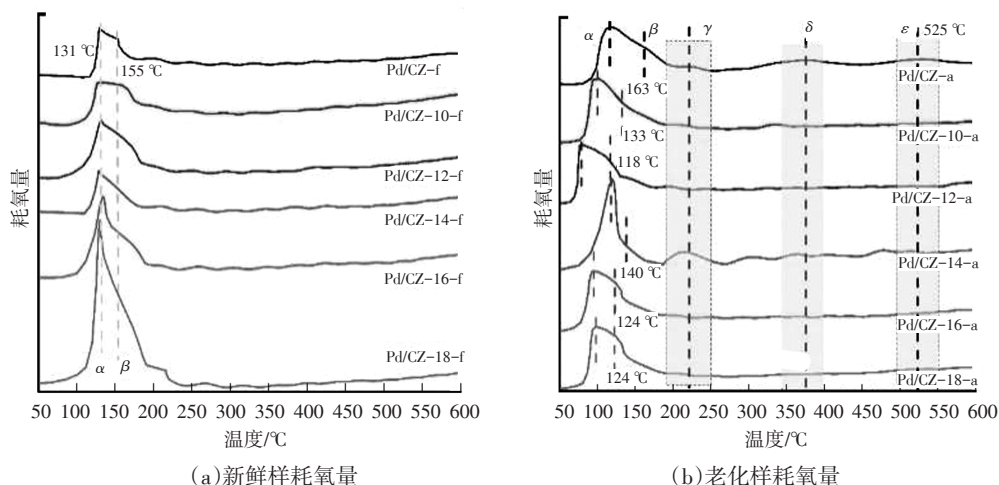
度上向低温方向移动,为此提出可能由于孤立的 Pd 物种在热老化过程中烧结,而那些与 CZ 载体有很强相互作用的 Pd 物种进入到了 CeO₂ 晶格中,故极大促进了催化剂的还原能力,所以会向低温方向移动。老化催化剂的 β 峰峰温顺序: Pd/CZ-12-a (118 °C) < Pd/CZ-16-a (124 °C) = Pd/CZ-18-a (124 °C) < Pd/CZ-10-a (133 °C) < Pd/CZ-14-a (140 °C) < Pd/CZ-a (163 °C), β 峰温在一定程度上代表 Pd 与 CZ 间相互作用的强弱^[36],故老化后 Pd/CZ-12-a 的 Pd 与 CZ 间具有强的相互作用,主要原因为老化后材料的热稳定性能最强、仍保持高的比表面积及材料的氧空位破坏程度最小。此外,还可以看到 Pd/CZ-a 和 Pd/CZ-14-a 样品在 225 °C 左右的 γ 峰和 375 °C 范围内的 δ 峰,主要为与 Pd 弱相互作用 CeO₂ 的还原;在 525 °C 左右范围内的 ε 峰,主要为与 Pd 无相互作用 CeO₂ 的还原,而其他催化剂在高温阶段并未观察到。因此,上述结果表明热老化处理后, Pd/CZ-a 和 Pd/CZ-14-a 中的金属与载体相互作用明显减弱,导致 Pd 和 CZ 载体的分离。综上所述:当材料热稳定性能较高时,氧缺陷经热老化处理后被破坏的程度小, Pd-CZ 相互作用可以增强,从而促进催化剂的还原性能,这种促进作用即使经过热老化处理仍能在一定程度上保持,材

料良好的热稳定性是保证三效催化剂高催化活性及高稳定性的基础。

3.7 三效催化活性结果

新鲜催化剂的三效催化活性结果如图6所示, 当在晶粒成核阶段加入不同碳链长度的表面活性剂时, 其活性均好于不引入表面活性剂的Pd/CZ-f催化剂, 其中Pd/CZ-18-f及Pd/CZ-16-f的活性较好, 基本随着碳链增长而活性逐渐提升, 主要与材料具有较多氧空位浓度及高的比表面积、OSC有关, 已有上述H₂-TPR及N₂-吸脱附结果所证实。

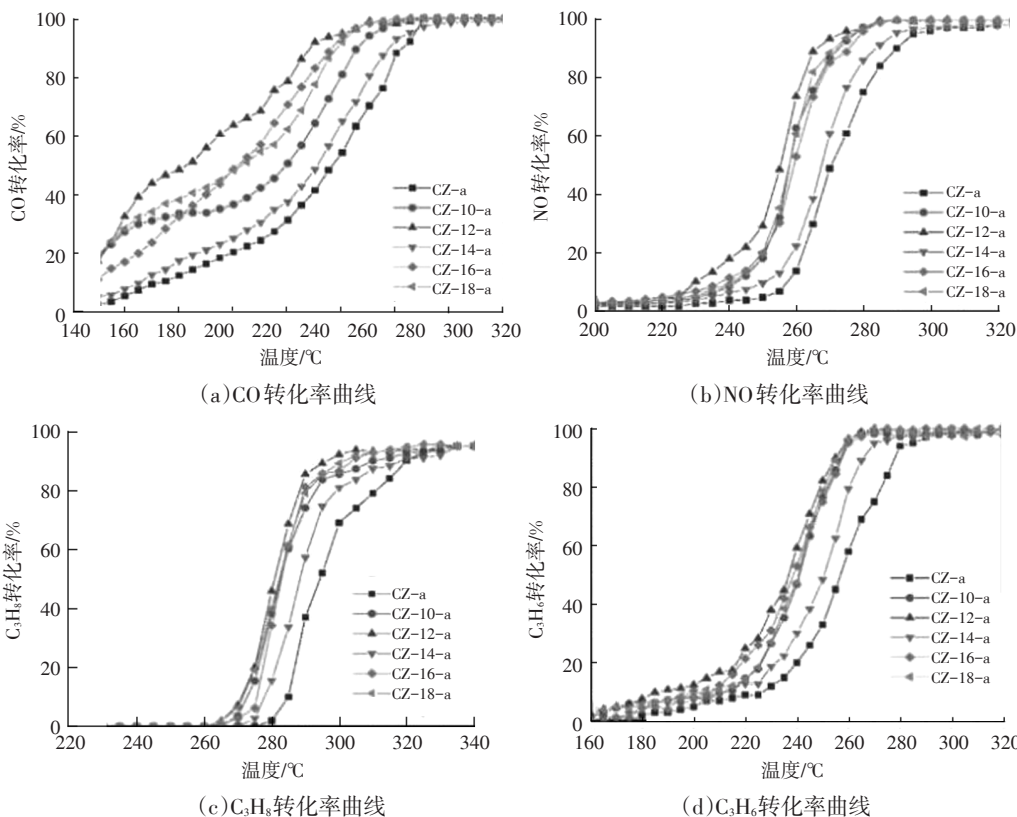
当经过高温老化时, 由于催化剂的活性组分Pd烧结团聚被材料包埋, 导致Pd与载体材料CZ之间的相互作用减弱, 所有催化剂的三效催化活性均下降。其中, CZ-12-a具有最优异的催化活性。根据文献[37], CeO₂基氧化物优异的组织性能和热稳定性更有利产生更显著的金属与载体相互作用(SMSI效应), 从而提高贵金属在催化体系中的分散度, 增强其氧化还原性能。根据上述表征, CZ-12具有最佳的热稳定性, 因而其负载的单Pd催化剂催化性能最佳。



(a)新鲜样耗氧量

(b)老化样耗氧量

图5 新鲜和老化催化剂的H₂-TPR曲线



(a)CO转化率曲线

(b)NO转化率曲线

(c)C₃H₈转化率曲线

(d)C₃H₆转化率曲线

图6 新鲜和老化催化剂的CO、NO、C₃H₈和C₃H₆转化曲线

4 结束语

通过研究不同碳链长度的表面活性剂(十酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸)对CZ材料结构和性能的影响规律,揭示表面活性剂提高材料热稳定性及其负载单Pd三效催化剂催化活性的作用机制。

a.在纳米晶成核阶段加入不同碳链长度的表面活性剂均可在一定程度上增大纳米晶的初始晶粒尺寸,由此降低纳米晶的烧结驱动力。同时,表面活性剂的引入促进材料产生了更多氧空位从而提高了其氧化还原性能。

b.十二酸对材料热稳定性和氧化还原性能的促进效果最优,所制备CZ材料高温老化后的比表面积损失率低至46.3%,还原峰温最低为497℃,Ce的利用率最高为39%,因而其负载的单Pd三效催化剂表现出最佳的催化活性。

参考文献:

- [1] GAO J B, TIAN G H, SORNIOTTI A, et al. Review of thermal management of catalytic converters to decrease engine emissions during cold start and warm up[J]. Applied Thermal Engineering, 2019(147):177-187.
- [2] SKORODUMOVA N V, SIMAK S I, LUNDQVIST B I, et al. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria[J]. Physical Review Letters, 2002, 89 (16):166601-166604.
- [3] ESCH F, FABRIS S, ZHOU L, et al. Electron localization determines defect formation on ceria substrates[J]. Science, 2005, 309 (5735): 752-755.
- [4] OKADA M, MATSUEDA S, TOGASHI H, et al. Praseodymium and yttrium effect that enhances the NO_x performance of a three way catalyst[C]// SAE Technical Paper Series, 2018.
- [5] PEREIRA-HERNANDEZ X I, DELARIVA A, MURAVEV V, et al. Dye, Tuning Pt-CeO₂ interactions by high-temperature vapor-phase synthesis for improved reducibility of lattice oxygen[J]. Nature Communications, 2019(10): 1358-1367.
- [6] WANG T, ZHOU R X. Oxygen mobility and microstructure properties-redox performance relationship of Rh/(Ce, Zr, La)₂O₃ catalysts[J]. Environmental Pollution, 2020 (258): 113782-113790.
- [7] HANEDA M, NAKAMURA Y, YAMADA T, et al. Iwachido, Comprehensive study of the light-off performance and surface properties of engine-aged Pd-based three-way catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2021(11): 912-922.
- [8] WANG Q, CUI M S, HOU Y K, et al. The effect of precipitation pH on thermal stability and structure of Ce_{0.35}Zr_{0.55}(LaPr)_{0.1}O₂ oxides prepared by co-precipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017(712): 431-436.
- [9] CUI Y J, FANG R M, SHANG H Y, et al. The influence of precipitation temperature on the properties of ceria-zirconia solid solution composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015(628): 213-221.
- [10] URBAN S, DJERDJ I, DOLCET P, et al. In Situ Study of the Oxygen-Induced Transformation of Pyrochlore Ce₂Zr₂O_{7+x} to the kappa-Ce₂Zr₂O₈ Phase[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29 (21): 9218-9226.
- [11] ZOU Z Q, MENG M, LI Q, et al. Surfactants-assisted synthesis and characterizations of multicomponent mesoporous materials Co-Ce-Zr-O and Pd/Co-Ce-Zr-O used for low-temperature CO oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008(109): 373-380.
- [12] SUKONKET T, KHAN A, SAHA B, et al. Influence of the Catalyst Preparation Method, Surfactant Amount, and Steam on CO₂ Reforming of CH₄ over 5NiCe_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Catalysts[J]. Energy & Fuels 25 (2011) 864-877.
- [13] FENG R M, YANG X J, JI W J, et al. Hydrothermal synthesis of stable mesoporous ZrO₂-Y₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ from simple inorganic salts and CTAB template in aqueous medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008(107): 132-136.
- [14] WANG J A, DOMINGUEZ J M, MONTOYA A, et al. New Insights into the Defective Structure and Catalytic Activity of Pd/Ceria[J]. Chemistry of Materials, 2003(14): 4676-4683.
- [15] GHESTI G F, MACEDO J L D, PARENTE V C I, et al. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2009(355): 139-147.

- [16] MCGUIRE N E, KONDAMUDI N, PETKOVIC L M, et al. Effect of lanthanide promoters on zirconia-based isosynthesis catalysts prepared by surfactant-assisted coprecipitation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 429-430: 59-66.
- [17] ZHANG Y, ZHANG L, DENG J, et al. Controlled Synthesis, Characterization, and Morphology-Dependent Reducibility of Ceria-Zirconia-Yttria Solid Solutions with Nanorod-like, Microspherical, Microbowknot-like, and Micro-octahedral Shapes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009 (48): 2181-2192.
- [18] LU X, LI X, QIAN J, et al. The surfactant-assisted synthesis of CeO₂ nanowires and their catalytic performance for CO oxidation[J]. *Powder Technology*, 2013(239): 415-421.
- [19] HUNG I M, WANG H P, LAI W H, et al. Preparation of mesoporous cerium oxide templated by tri-block copolymer for solid oxide fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2004(50): 745-748.
- [20] LI H, ZHANG L, DAI H, et al. Facile Synthesis and Unique Physicochemical Properties of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Magnesium Oxide, Gamma-Alumina, and Ceria-Zirconia Solid Solutions with Crystalline Mesoporous Walls[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009 (48): 4421-4434.
- [21] BREZESINSKI T, ERPEN C, IIMURA K, et al. Mesostructured Crystalline Ceria with a Bimodal Pore System Using Block Copolymers and Ionic Liquids as Rational Templates[J]. *Chemistry of Materials*, 2005(17): 1683-1690.
- [22] BREZESINSKI T, ANTONIETTI M, GROENEWOLT M, et al. The generation of mesostructured crystalline CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂ films using evaporation-induced self-assembly[J]. *New Journal of Chemistry*, 2005(29): 237-242.
- [23] ZHANG G, SHEN Z, LIU M, et al. Synthesis and characterization of mesoporous ceria with hierarchical nanoarchitecture controlled by amino acids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006(110) 25782-25790.
- [24] ARANDIYAN H, DAI H, J KEMENG, et al. Pt Nanoparticles Embedded in Colloidal Crystal Template Derived 3D Ordered Macroporous Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O₂: Highly Efficient Catalysts for Methane Combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2015(5): 1781-1793.
- [25] HO C, YU J C, WANG X, et al. Meso- and macro-porous Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ as novel oxidation catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005(15): 2193-2201.
- [26] WANG Q, CUI M S, HOU Y K, et al. The effect of precipitation pH on thermal stability and structure of Ce_{0.35}Zr_{0.55}(LaPr)_{0.1}O₂ oxides prepared by coprecipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017(712): 431-436.
- [27] ZHANG J, OHARA S, UMETSU M, et al. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (2): 203.
- [28] WANG Q, DU F, HOU Y K, et al. Preparation of a CeO₂-ZrO₂ based nano-composite with enhanced thermal stability by a novel chelating precipitation method[J]. *Ceramics International*, 2021, 47 (23): 33057-33063.
- [29] ZHOU Y, XIONG L, DENG J, et al. Facile synthesis of high surface area nanostructured ceria-zirconia-yttria-lanthana solid solutions with the assistance of lauric acid and dodecylamine[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018 (99): 281-291.
- [30] LI G D, TANG Z Y. Noble metal nanoparticle@metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts: recent progress and perspective[J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (8): 3995-4011.
- [31] XIONG J, MEI X L, LIU J, et al. Efficiently multifunctional catalysts of 3D ordered meso-macroporous Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-supported PdAu@CeO₂ core-shell nanoparticles for soot oxidation: Synergistic effect of Pd-Au-CeO₂ ternary components[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019(251): 247-260.
- [32] WANG Q Y, ZHAO B, LI G F, et al. Application of Rare Earth Modified Zr-based Ceria-Zirconia Solid Solution in Three-Way Catalyst for Automotive Emission Control[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (10): 3870-3875.
- [33] LARESE C, GRANADOS M L, MARISCAL R, et al. The effect of calcination temperature on the oxygen storage and release properties of CeO₂ and Ce-Zr-O metal oxides modified by phosphorus incorporation[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 59 (1-2), 13-25.

- [34] KASPAR J, DI MONTE R, FORNASIERO P, et al. Dependency of the oxygen storage capacity in zirconia-ceria solid solutions upon textural properties[J]. Topics in Catalysis, 2001, 16 (1-4): 83-87.
- [35] DING Y Q, WU Q Q, LIN B, et al. Superior catalytic activity of a Pd catalyst in methane combustion by fine-tuning the phase of ceria-zirconia support[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020(266): 129150-129160.
- [36] TOSO A, COLUSSI S, PADIGAPATY S, et al. High stability and activity of solution combustion synthesized Pd-based catalysts for methane combustion in presence of water[J]. Applied Catalysis B- Environmental, 2018 (230): 237-245.
- [37] LIANG Q, WU X D, WU X D, et al. Role of surface area in oxygen storage capacity of ceria-zirconia as soot combustion catalyst[J]. Catalysis Letters, 2007, 119 (3-4): 265-270.

