

溶胶 - 凝胶法制备钯催化剂的织构与性能*

赫崇衡 汪仁

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要 采用溶胶 - 凝胶法制备了 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 用 LLS(激光光散射)、XRD 和 BET 等技术考察了溶液 pH 值对所成胶体粒子流体力学半径、相应催化剂产品孔径分布及热稳定性的影响。研究发现, 由 pH = 4.1 的胶体制备的催化剂具有良好的热稳定性和 CO、C₃H₆ 的氧化活性。氧化镧添加剂可抑制 Al₂O₃ 载体在高温下由 γ 相向 α 相的转化, 同时也促进了催化剂上 Pd 粒子的生长。La₂O₃ 可提高新鲜 Pd 催化剂的氧化活性, 但对老化后催化剂活性的提高无促进作用。

关键词: 溶胶 - 凝胶, 粒径分布, 孔径, 钯催化剂, 氧化, 激光光散射(LLS)法

中图分类号: O643.3

非均相燃烧催化剂已广泛应用于汽车尾气净化、锅炉燃料燃烧和工业废气处理等领域。这些催化剂大多是以铂和钨为主要活性组份的负载型催化剂, 长期在苛刻条件下经受着高温热冲击, 易出现热烧结失活现象。近年来, 以钯为活性组份的催化剂因其良好的耐高温性能和相对低廉的价格而备受关注。迄今为止, 大部分贵金属燃烧催化剂是采用浸渍法将贵金属活性组份负载在 Al₂O₃ 涂层上制成的, 其热稳定性仍不尽人意。经过研究人们发现用溶胶 - 凝胶法制备的催化剂抗烧结性质有了明显的改善^[1-3], 这是因为活性组份能均匀地分布并锚定在胶体的网状结构之中。该方法的另一个优点是可以产生非溶解的氧化铝“粘联物”, 由这种“粘联物”所产生的孔结构和表面化学性质不同于常规方法制备的载体, 具有更好的热稳定性, 且能更好地附着在陶瓷或金属的表面^[4]。汽车尾气净化催化剂就是靠这种粘联作用形成三维结构涂层的。Trimm 等^[5]认为, 在制备载体过程中, 控制孔的尺寸是完全可能的, 而胶体化学的研究是实现这种可能的最重要领域。尽管这明确指出通过溶胶 - 凝胶法可用来控制孔尺寸, 但是有关催化剂前躯体的胶体粒子尺寸与催化剂织构和热稳定关系的研究报导还很少。本文着重探讨了用溶胶 - 凝胶法制备钯燃烧催化剂时, 作为催化剂前躯体的胶体 pH 值对催

剂织构、水热稳定性及催化活性的影响。这对进一步理解制备条件与催化剂结构的关系, 改善催化剂的抗烧结性能具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与老化

实验中采用薄水铝石 (γ -AlOOH, DISPERALS, CONDEA Chemie, Germany) 为原料来制备氧化铝胶体。首先将一定量的薄水铝石分散在烧瓶内的去离子水中, 其质量比为 H₂O/ γ -AlOOH = 16, 然后在强烈搅拌下升温至 85 °C, 搅拌 2 h 后向系统中缓慢滴加硝酸 ($w = 60\%$, AR) 作为胶化剂, 加入一定量的氯化钯 (AR) 水溶液使钯含量为 Al₂O₃ 的 0.7%, 含镧的催化剂同时加入硝酸镧 (CP) 水溶液 (氧化镧含量为 Al₂O₃ 的 10%), 再用硝酸调节系统至所需的 pH 值。继续搅拌至体系成为具有一定粘度的透明胶体, 陈化 10 h 后得到作为催化剂前躯体的凝胶, 放入真空旋转蒸发器在 65 °C 水浴中干燥, 所得固体再在烘箱中于 105 °C 干燥 24 h, 放入马弗炉中于 500 °C 焙烧 4 h, 这样得到的催化剂称作新鲜催化剂。老化的催化剂是将新鲜的催化剂在含有 14% 水蒸气的模拟反应气中于 1050 °C 焙烧 24 h 而制得的。

1.2 催化剂的表征

催化氧化反应是在连续流动石英管固定床反应器中进行的, 催化剂的装填量为 1.0 g(20~30 目). 模拟反应气中 CO、C₃H₆、H₂O、O₂ 的含量分别为 $w(\%)$: 2.4、0.3、14、2.15 及平衡 N₂. 操作空速为 35 000 h⁻¹. CO 和 C₃H₆ 在不同温度下的转化率分别用气相色谱的热导和氢焰离子检测器检测. 采用日本理学 D/max-1400 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相, 并采用 X 射线宽化法按特征峰的半峰宽 (FWHM) 计算催化剂上 Pd 平均粒径大小. 采用德国 ALV-500 型激光光散射仪测定胶体粒子的流体力学半径, 光源为 Nd:YAg 固体激光器, 波长 532 nm, 功率 400 mW, 测试温度 25 ± 0.1 °C, 测试角度 15°.

2 结果与讨论

2.1 胶体 pH 值对催化剂结构的影响

我们考察了不同 pH 条件下形成的胶体, 采用激光光散射法测定的部分胶体的粒径分布见图 1. 图 1 中所得的结果为重均分布值, R_h 为胶体粒子在水分散系中的流体力学半径, $\varphi(R_h)$ 为体积分数. 由图可见, 当胶体 pH 值由 2.4 增大到 4.1, 胶体粒子分布曲线的主峰向表观流体力学半径增大的方向移动. 当 pH = 4.1 时, 粒径分布呈单峰正态分布, 峰顶对应值为 122.5 nm; 当酸度增大至 pH = 3.2 时, 分布函数曲线呈现双峰分布, 峰顶对应值分别为 77.4 和 297.6 nm, 而当酸度进一步增大到 pH = 2.4 时, 分布曲线分裂为三重峰, 峰顶分别对应于 55.1、215.2 和 1559.3 nm 处. 这种现象表明, 在实

验范围内随着成胶体系酸度的增加, 胶粒的半径分布曲线的峰数亦在增加. 这可能是作为胶溶剂的酸量的增加使胶体内的键更容易断裂, 从而导致了部分胶粒降解为小颗粒, 同时由于小颗粒的表面张力较大, 活性较高, 又可与其它粒子结合成大颗粒. 因此, 随系统中酸度的增加, 粒径分布曲线呈双峰或三峰的多元分布. 我们在实验中还发现, 当 pH 值小于 1.5 或大于 5.0 时, 所形成的胶体不稳定, 静置一段时间后会 出现沉淀现象.

图 2 是对应于图 1 中不同 pH 胶体前驱体所得到的催化剂经老化后的孔径分布曲线. 通过比较两图我们可以发现一个有趣的现象, 即催化剂孔径分布曲线的形式与相应胶体前驱体的粒径分布规律很相似, 两者主峰都是随前驱体 pH 值的增加向半径增大的方向移动, 而分布曲线则由多峰向单峰演变. 由 pH = 2.4 的胶体前驱体制得的催化剂, 其两峰顶分别对应着 d_p 值 (d_p 为粒子半径) 2.0 nm 和 15.0 nm 处; 由 pH = 3.2 胶体催化剂的孔径分布曲线表现为宽的单峰分布, 其峰顶对应值为 7.5 nm; 而 pH = 4.1 的胶体所形成的催化剂孔径分布曲线为最高峰在 14.0 nm 的窄单峰. 这意味着胶体粒子尺寸分布曲线越宽, 相应催化剂孔径分布曲线亦越宽. 这充分说明用溶胶-凝胶法制备催化剂时前驱体的粒径分布与所形成催化剂的织构有着密切的关系. 从表 1 可以看出, 当前驱体 pH 增大时, 新鲜催化剂的孔容明显增大, 但比表面积几乎不变. 这些结果表明由 pH 为 2.4 和 3.2 的胶体前驱体制备的催化剂主要是由小孔构成的, 而由 pH 为 4.1 的

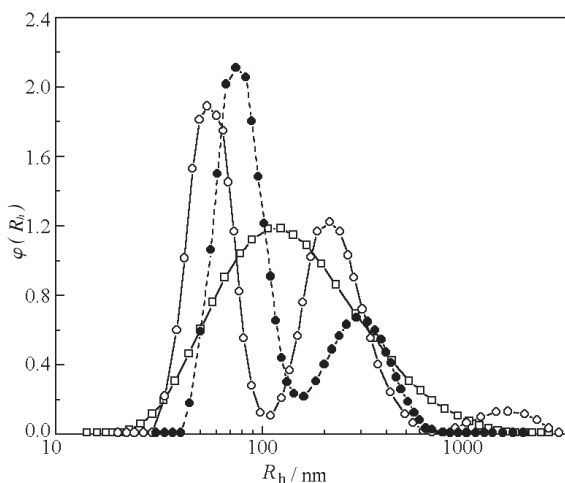


图 1 不同 pH 条件下胶体的粒径分布曲线

Fig. 1 The particle size distributions of gels prepared under various pH

(○)pH = 2.4, (●)pH = 3.2, (□) pH = 4.1

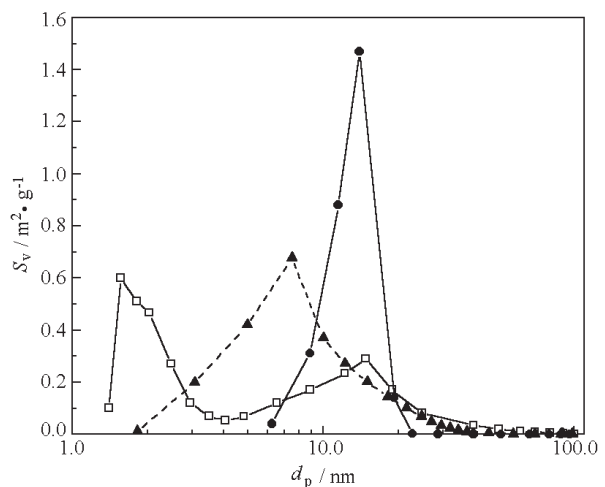


图 2 不同 pH 前驱体制备的催化剂的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution of catalysts prepared by different pH precursor gels

(□)pH = 2.4, (▲)pH = 3.2, (●)pH = 4.1

表 1 不同 pH 前驱体制备的催化剂老化前后的结构特征

Gel precursor pH	Fresh catalyst			Aged catalyst		
	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{Pd}/nm	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{Pd}/nm
2.4	0.308	129.62	22.6	0.265	56.80	30.1
3.2	0.345	131.43	22.5	0.310	68.12	29.2
4.1	0.405	136.12	22.3	0.376	75.56	27.1

胶体前驱体制备的催化剂是由相对较大的孔构成的。通常多孔材料的孔容取决于粒子填充的几何学，而孔径则随一次性粒子尺寸的增大而增大^[6]。此外，小胶粒相对活性较高，在粒子之间更容易发生键合而产生紧密堆积的小孔容团聚颗粒^[7]，因而形成了更窄的孔道和更紧密的三维结构。特别是当颗粒大小呈多元分布时，小胶粒可填充到由大胶粒所形成的空隙之中，形成致密体。而大胶粒惰性相对较强，不易形成紧密堆积的整体，所以形成了高孔容的催化剂。从物理角度看，这意味着水合胶粒按简单的组装规则构成了氧化物的骨架^[8]。

2.2 胶体 pH 对催化剂热稳定性的影响

催化剂前驱体的 pH 值可影响所形成催化剂的织构特征，进而影响到催化剂的热稳定性。由不同 pH 胶体所形成的部分钯催化剂的结构特征列于表 1。由表 1 可知随酸度的增大，老化后的催化剂上的钯金属颗粒的平均尺寸增大。由 pH = 4.1 胶体所制备的催化剂经老化后具有最小的钯粒 (27.1 nm) 和最大的比表面积 ($S_{\text{BET}} = 75.56 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。这可能是由于相对于其它 pH 情况下，该胶体的粒径较大且较均匀的缘故。我们认为适当大小的均匀粒子更有利于组装为规则的固体三维网状结构，使钯物种能更均匀地分散在网格之中。在随后的干燥和焙烧过程中，胶体所具有的网状结构可将钯微粒锚定在其中，从而导致了溶胶-凝胶法制备的催化剂热稳定性的提高。而由粒径差别较大的粒子所构成的不规则骨架张力大，在经受高温热冲击时骨架结构易崩塌，导致比表面积和孔容的减小，从而促进了钯粒子的烧结。由表 1 可见，由 pH 为 2.4 和 3.2 的胶体前驱体制备的催化剂样品在 1050 °C 下烧结 24 h 后，孔容分别减少了 14% 和 10%，而由 pH 为 4.1 的胶体前驱体制备的催化剂样品经同样条件处理后只减少了 7%。这意味着在烧结期间前两种样品中出现了更为严重的孔收缩。而用常规浸渍法制备的具有相同组成的催化剂经同样条件老化后，钯粒子的大小为 43.2 nm，比用溶胶-凝胶法制备的粒径 (27.1 nm) 大得多，说明用溶胶-凝

胶法制备的催化剂抗烧结性能有了大幅度的提高。

2.3 胶体 pH 值对催化剂氧化活性的影响

表 2 列出了由不同 pH 胶体制备的单钯催化剂对模拟气中 CO 和 C₃H₆ 的氧化活性。对于新鲜催化剂而言，由 pH 为 4.1 的胶体前驱体制备的催化剂的活性最高，但是由于三种催化剂上金属钯的分散度差别不大，所以活性相差也不大。对于老化后的由 pH 为 4.1 的胶体前驱体制备的催化剂而言，CO 和 C₃H₆ 氧化的 T_{50} (对应于反应物转化率 50% 的温度) 比其他样品低得多。该样品老化前后对 CO 和 C₃H₆ 氧化的 T_{50} 之差 ΔT_{50} 分别为 97 °C 和 91 °C，而对于其他样品来说该差值均在 119 °C 以上，这说明该样品的热稳定性最高。我们知道负载的金属粒子越小其分散度越高，通常其催化活性也越高，这与我们的实验结果是一致的。

2.4 La₂O₃ 修饰对 Pd 催化剂热稳定性的影响

不同 pH 条件下用镧修饰的 Pd 催化剂，通过 XRD 法测定了钯的平均粒径，结果发现对于新鲜催化剂而言，加镧与否对催化剂上 Pd 的粒子大小没有明显的影响。但样品在 1050 °C 的模拟尾气中老化 24 h 后，Pd 的粒径比未加镧的有所增大 (见图 3)，不过 pH 对 Pd 粒子烧结的影响程度有所减小。在 pH = 4.1 条件下制备的催化剂，老化后 Pd 的平均粒径为 36.6 nm，未加镧的样品经同样条件处理后，Pd 的粒径只有 27.1 nm，这说明用溶胶-

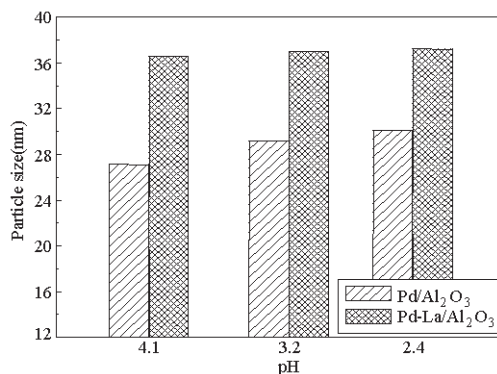


图 3 镧添加剂对催化剂上 Pd 粒子大小的影响
Fig. 3 The effects of lanthanum additive on Pd particle size

表 2 不同催化剂上 CO 和 C₃H₆ 起燃温度 (T₅₀) 的比较

Gel precursor pH	T ₅₀ (CO)/°C			T ₅₀ (C ₃ H ₆)/°C		
	Fresh	Aged	Δ T ₅₀	Fresh	Aged	Δ T ₅₀
2.4	165	295	130	189	312	123
3.2	166	287	121	189	308	119
4.1	168	265	97	186	277	91

凝胶法制备钯催化剂时 La₂O₃ 的存在促进了 Pd 的烧结. 图 4 是以上两种样品的 XRD 衍射谱图. 由图可见, 加镧的样品在 Pd(111) 面衍射峰 (2θ = 40.1°附近) 强度较高, 半峰宽较窄, 因而由 Scherrer 方程计算出的 Pd 粒径较大. 但谱图中 Al₂O₃ 的 α 相衍射峰则明显减弱, 说明 La₂O₃ 提高了 Al₂O₃ 的抗烧结能力, 却促进了 Pd 的晶粒增长. 通过对 XRD 谱图进行机内检索未发现 La₂O₃ 衍射峰的存在, 说明高温老化后 La₂O₃ 未烧结成大晶粒. 我们认为这可能是由于 Pd 与 La₂O₃ 之间的强相互作用或 La₂O₃ 与 Al₂O₃ 的强相互作用而引起的, 这种作用使金属 Pd 在载体表面的活动性增加, 从而导致了 Pd 粒子的长大. 这一现象对热稳定型 Pd 催化剂的设计具有重要的意义. 当然, La₂O₃ 促进 Pd 烧结的机理还有待于进一步研究.

2.5 La₂O₃ 对 Pd 催化剂氧化活性的影响

La₂O₃ 与 Pd 的相互作用除影响 Pd 的烧结外, 也反映在对 Pd 催化剂氧化活性的影响上. 就新鲜催化剂而言, 经 La₂O₃ 修饰的 Pd 催化剂上 CO 和 C₃H₆ 氧化反应的 T₅₀ 有所降低, 分别为 145 °C 和 175 °C (未添加 La₂O₃ 的催化剂分别为 168 °C 和 186 °C). 我们认为, 添加 La₂O₃ 对 Pd 催化剂上 CO 和 C₃H₆ 氧化反应的明显促进作用主要是由于在模拟反应气的条件下 La₂O₃ 促进了 CO 的水蒸气变换反

应和 C₃H₆ 的蒸汽重整反应的结果^[9]. 但是, La₂O₃ 的修饰对老化后的 Pd 催化剂上 CO 和 C₃H₆ 氧化反应没有表现出促进作用, 其 T₅₀ 分别为 266 °C 和 286 °C (未添加 La₂O₃ 的催化剂分别为 265 °C 和 277 °C). 这可能是因为高温老化条件下, La₂O₃ 的存在促进了 Pd 粒子的生长, 而金属 Pd 在催化剂表面分散度的降低, 抵消了 La₂O₃ 对水蒸气变换和重整反应促进作用的缘故.

3 结论

用溶胶-凝胶法制备 Pd/Al₂O₃ 催化剂时, 胶体系 pH 值直接影响作为催化剂前驱体的胶体粒子的大小与分布, 进而影响到催化剂的织构和热稳定性. 在本实验所考察的 pH 范围内, pH = 4.1 时胶体粒径分布较均匀, 所得催化剂的热稳定性也较高. 当在胶体体系中加入镧添加剂后, 催化剂中氧化铝载体的热稳定性有所提高, 但钯的抗烧结能力却有所下降. 对于新鲜催化剂而言, La₂O₃ 的加入使模拟反应气中 CO 和 C₃H₆ 氧化反应的活性有所提高, 但 La₂O₃ 的修饰对老化后的 Pd 催化剂的活性没有表现出促进作用, 可能是由于高温水热条件下镧的存在促进了 Pd 粒子生长的缘故. 该结果对耐高温催化剂的设计具有重要的参考作用.

References

- 1 Seker, E.; Cavataio, J.; Gulari, E.; Lorptionpaiboon, P.; Osuwan, S. *Appl. Catal. A.*, **1999**, **183**(1): 59
- 2 Wang, Z.; Liu, Q.; Yu, J.; Wu, T.; Wang, G. *Appl. Catal. A.*, **2003**, **239**: 87
- 3 Zhang, Y. H.; Xiong, G. X.; Yang, W. S.; Fu, X. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17**(3): 273 [张玉红, 熊国兴, 杨维慎, 傅贤智. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(3): 273]
- 4 Dislich, H. J. *Non-Cryst. Solid*, **1985**, **73**: 599
- 5 Trimm, D. L.; Stanislaus, A. *Appl. Catal. A.*, **1986**, **21**: 125
- 6 Johnson, M. F. L.; Mooi, J. J. *Catal.*, **1968**, **10**: 342
- 7 Murrell, L. L.; Tauster, S. J. In: Crucq, A. ed. *Catalysis and automotive pollution control II*. Amsterdam: Elsevier, 1991: 547

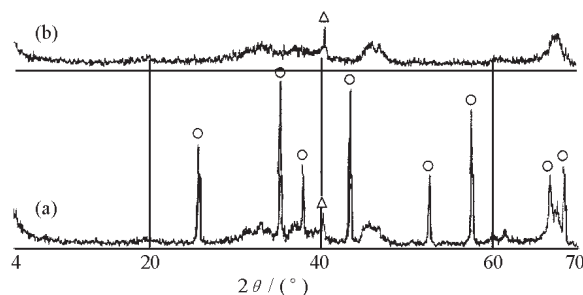


图 4 老化后 Pd/Al₂O₃ (a) 和 Pd-La/Al₂O₃ (b) 的 XRD 谱图

Fig. 4 The XRD pattern of catalysts Pd/Al₂O₃ (a), Pd-La/Al₂O₃ (b) after aging at 1050 for 24 h
(○) α-Al₂O₃, (Δ) Pd

- 8 Lippens, B. C. ; Sttggerda, J. In: Linsen, B. G. ed. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. New York: Academic Press, 1979: 171
- 9 Murakl, H. ; Shinjoh, H. ; Sobukawa, H. ; Yokota, K. ; Fujitani, Y. *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, **1986**, **25**: 202

The Properties of Pd Catalysts Prepared by Sol-gel Method*

He Chong-Heng Wang Ren

(College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Highly thermostable palladium catalysts have been prepared by sol-gel method. The possible effects of pH of alumina gel precursor on the final structure and thermal stability of catalyst have been investigated by the wide-angle X-ray diffraction, laser light scattering(LLS) and BET techniques. The results indicated that pore size distribution of catalyst are related with the gel particle size distributions which were strongly dependent on the pH of the system. It was found that the Pd particles could be anchored within the relatively stable alumina host structure by sol-gel method and resulted in elevation of hydrothermal stability, as well as the enhancement of catalytic activity for CO and C₃H₆ oxidation over aged catalysts. In addition, it was found that the La₂O₃ additive could elevate the phase transfer temperature of alumina remarkably, whereas it promoted the sintering of Pd to form bigger particle size at high temperature. The experimental results showed the La₂O₃ additive could promote the catalytic activities for oxidation of CO and C₃H₆ over fresh Pd catalysts. However, the activities were a little lower than that of unmodified catalyst after aged at 1050 °C for 24 h due to more serious sintering of Pd metal on the surface.

Keywords: Sol-gel, Distribution of particle size, Pd catalyst, Oxidation, Laser light scattering(LLS)