

文章编号: 1001-3555(2021)05-0428-12

焙烧温度对柴油车氧化催化剂 Pt-Pd-(x) ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃ 性能的影响

樊蓉蓉^{1,2}, 李兆强^{1,2*}, 王雨^{1,2}, 丁智勇^{1,2}, 王艳^{1,2}, 张丞^{1,2}, 康娜^{1,2}, 郭欣^{1,2}, 王荣^{1,2}

(1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;

2. 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 制备了氧化铝、铈锆复合氧化物负载铂、钯的双金属催化剂 Pt-Pd/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃, 用于柴油车尾气中 CO、HC 和 NO 的催化氧化. 通过添加 3% ZrO₂ 助剂改性, 并考察制备过程中焙烧温度对性能的影响, 进一步优化催化剂性能. 活性评价结果表明, 添加 ZrO₂ 明显提高了催化剂的低温氧化活性. 焙烧温度对催化剂的氧化性能有较大影响, 焙烧温度为 800 °C 时, 催化剂 Pt-Pd-(3%) ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃ 对 CO 和 C₃H₆ 转化的起燃温度最低, 分别为 168、189 °C; 焙烧温度为 700 °C 时, NO 转化为 NO₂ 的转化率最高, 最大转化率为 36%, 催化剂表现出较好的热稳定性. 通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、CO 化学吸附、XPS、H₂-TPR 等表征手段研究了催化剂物理化学性质随焙烧温度的变化, 分析了其与催化活性之间的关系, 得到不同焙烧温度制备的催化剂的物理化学性质不同, 而贵金属分散度、表面活性氧含量、还原能力等性质协同影响氧化活性. 通过优化焙烧温度提升柴油车氧化催化剂性能, 对提高工业应用柴油车尾气后处理系统的净化效率有重要意义.

关键词: 柴油车氧化催化剂; 铂; 钯; 氧化锆; 焙烧温度; 催化作用

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.05.004

柴油车排放的污染物主要包括一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、一氧化氮(NO)和颗粒物. 随着排放法规不断加严, 我国已开始实施重型柴油车污染物排放第六阶段(国六)法规. 为了降低污染物排放, 国六阶段主要采用的柴油车尾气后处理技术路线由几个部分组成, 包括柴油车氧化催化剂(diesel oxidation catalyst, DOC), 颗粒捕集器(diesel particulate filter, DPF)和选择性催化还原系统(selective catalytic reduction, SCR)^[1-2]. 其中, DOC 对常规气态物有非常明显的减排效果, 可氧化 CO、HC、可溶性有机物(SOF)等, 还可将 NO 氧化为 NO₂, 有利于快速 SCR 反应和 DPF 被动再生^[3-4].

目前, 商用 DOC 催化剂主要由贵金属活性组分、氧化铝(Al₂O₃)载体, 以及具有良好储氧能力的铈锆复合氧化物助剂组成^[5-7]. 常见的 DOC 催化剂为负载铂(Pt)、钯(Pd)的双金属催化剂体系, Pd 的添加可以有效抑制 Pt 颗粒的烧结^[8-9]. 然而, 在真实工况下, 反复的高温还是容易导致贵金属逐渐

烧结失活, 因此仍需要提高催化剂的热稳定性和低温活性. 研究表明, 氧化锆(ZrO₂)用作催化剂载体可以提高催化剂的活性和稳定性. 例如, ZrO₂ 改性 SiO₂ 负载 Pt 催化剂提高了 Pt 颗粒的分散性和热稳定性, Pt 和 ZrO₂ 之间存在较强的相互作用, 从而提高 Pt 对 CO 的催化氧化活性. 同样, 对于 ZrO₂ 负载 Pd 催化剂, ZrO₂ 的添加也可以提高 Pd 的分散度, 从而提高 CO、C₃H₆ 的低温氧化活性以及催化剂的水热稳定性^[10-12].

基于此, 我们制备了氧化铝、铈锆复合氧化物(Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂)负载 Pt、Pd 的双金属催化剂用于柴油车尾气 CO、HC、NO 的氧化, 其中贵金属负载量仅为 0.68% (质量分数). 通过添加氧化锆助剂优化催化剂性能, 并进一步研究了制备过程中焙烧温度对催化剂性能的影响. 得到添加氧化锆可以提高催化剂的低温氧化活性和热稳定性, 同时焙烧温度对催化剂活性和物理化学性质均有较大影响, 进而可以通过改变焙烧温度优化催化剂的性能, 为柴油车氧

收稿日期: 2021-06-06; 修回日期: 2021-07-22.

基金项目: 北方稀土科技计划(BFXT-2019-D-028)(Science and Technology Projects of China Northern Rare Earth (Group) High-tech Co., Ltd.(Grant No. BFXT-2019-D-028)).

作者简介: 樊蓉蓉(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为稀土催化材料, E-mail: fanrongr419@163.com(FanRong-rong (1992-), female, master, studying on rare earth catalytic material, E-mail: fanrongr419@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: li_brir@163.com.

化催化剂的产业化应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以商用 DOC 催化剂为基础, 采用浸渍法制备负载 Pt、Pd 的双金属 DOC 催化剂, 其中贵金属总负载量为 0.68% (质量分数), Pt : Pd 质量比例为 2 : 1。将一定量的氧化铝 (γ -Al₂O₃) 和铈锆固溶体 (Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂) 粉末 (γ -Al₂O₃ 和 Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂ 的质量比为 9 : 1) 加入去离子水中搅拌混合均匀, 依次向其中滴加硝酸铂 (Pt(NO₃)₂) 和硝酸钯 (Pd(NO₃)₂) 溶液, 室温搅拌浸渍 1 h, 之后加入一定量的乙酸锆溶液 (22% (质量分数)) 继续搅拌 1 h。于 80 °C 恒温磁力搅拌至水分蒸干, 所得固体样品在 110 °C 烘箱中干燥 2 h, 放入马弗炉中一定温度下焙烧 3 h。得到的催化剂 Pt-Pd-(x) ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃ (x=0, 3% (质量分数)) 依次记作 Pt-Pd/CZA, Pt-Pd-3Zr/CZA。改变上述焙烧温度分别为 550、600、700、800 °C, 所得催化剂分别记作 Pt-Pd/CZA-550、Pt-Pd/CZA-600、Pt-Pd/CZA-700、Pt-Pd/CZA-800, 依次类推。

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 分析在 Bruker D8 advance 型 X 射线粉末衍射分析仪上进行测定, 辐射源为 Cu K α 靶 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 射线, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$, 步长为 0.03° 。催化剂的比表面积、孔径分布和孔体积采用 Micromeritics 2020 HD88 型物理吸附仪进行测试, 测试前在 200 °C 下真空脱气 3 h 进行预处理。催化剂中贵金属的负载量由 Aglient 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析通过 Thermo Scientific K-Alpha 进行测试, 测试在高真空条件下进行, Al K α 作为电子发射源, 各元素的结合能谱按 C 1s 标准谱 (284.6 eV) 进行校正。

CO 化学吸附在 AutoChem II 2920 通过脉冲法测定, 催化剂在 450 °C 条件下 3% (体积分数) H₂/He 气流中预处理 30 min, 冷却至 50 °C, He 气流吹扫 10 min, 通入 3% (体积分数) CO/He (60 mL/min) 持续 20 min 测定吸附的 CO。随后 He 气流持续 500 s 吹扫物理吸附的 CO, 再次通入 3% (体积分数) CO/He 进行第二次脉冲, 直至吸附饱和, 得到金属分散度。金属分散度 (D) 是指催化剂表面金属原子与催化剂总金属原子数的比值, 计算公式

如下:

$$D = \frac{m \times Q_{\text{总}}}{1000 \times (W \times P/M)} \quad (1)$$

$$Q_i = \left(V_{\text{loop}} - \frac{V_{\text{loop}}}{S_{\text{loop}}} \times S_i \right) / 22.4 \quad (2)$$

$$Q_{\text{总}} = \sum_{i=1}^n Q_i \quad (3)$$

上式中 D 为金属分散度, Q_i 为单次脉冲对 CO 的吸附量, 单位为 mmol; V_{loop} 为定量环标况下的体积, 单位为 mL; S_{loop} 为一次脉冲滴定 (定量环气体没有被吸附) 产生的峰面积, 其数值等于完整的脉冲滴定测试过程中最后两次脉冲滴定的峰面积的平均值; $Q_{\text{总}}$ 为吸附的 CO 的总量, 单位为 mmol; m 为金属原子与吸附质气体 (CO) 的计量系数, 表示一个 CO 分子被 m 个金属原子吸附; W 为催化剂的总质量, 单位为 g; P 为催化剂中所有金属的质量分数或负载量 (%); M 为金属的摩尔质量, 单位为 g/mol。

活性金属的平均粒径计算公式如下:

$$d = \frac{f \times 10^4}{\rho \times S_M} \quad (4)$$

上式中 d 为活性金属平均粒径, 单位为 nm; f

为金属的形状系数 ($f=6$); ρ 为金属密度, 单位为 g/m³; S_M 为活性金属比表面积, 单位 m²/g, 计算公式如 (5) 所示。

$$S_M = \left[m \times \frac{Q_{\text{总}}}{1000} \times N_0 \times S_0 \times 10^{-18} \right] / (WP) \quad (5)$$

其中 m 为金属原子与吸附质气体 (CO) 的计量系数; N_0 为阿伏伽德罗常数; S_0 为金属横截面积, 单位为 nm²; W 为催化剂的总质量, 单位为 g; P 为催化剂中所有金属的质量分数或负载量 (%)。

氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 测试在 AutoChem II 2920 分析仪上进行, 催化剂用量为 50 mg, 以 10 °C/min 从室温程序升温至 300 °C 干燥预处理, He 气流 (50 mL/min) 吹扫 2 h, 冷却至 50 °C; 通入 5% (体积分数) H₂/Ar 混合气 (50 mL/min) 30 min 待基线稳定后, 样品在 5% (体积分数) H₂/Ar 气流中以 10 °C/min 的升温速率升至 900 °C 脱附, 用 TCD 检测脱出气体。

1.3 催化剂活性评价

催化剂的氧化性能评价在固定床反应器中进行, 催化剂评价装置具体如图 1 所示。将催化剂压片在 0.450~0.280 mm 过筛, 称取 0.05 g 装填于石英反应管中。反应气体模拟柴油车尾气组成, 为

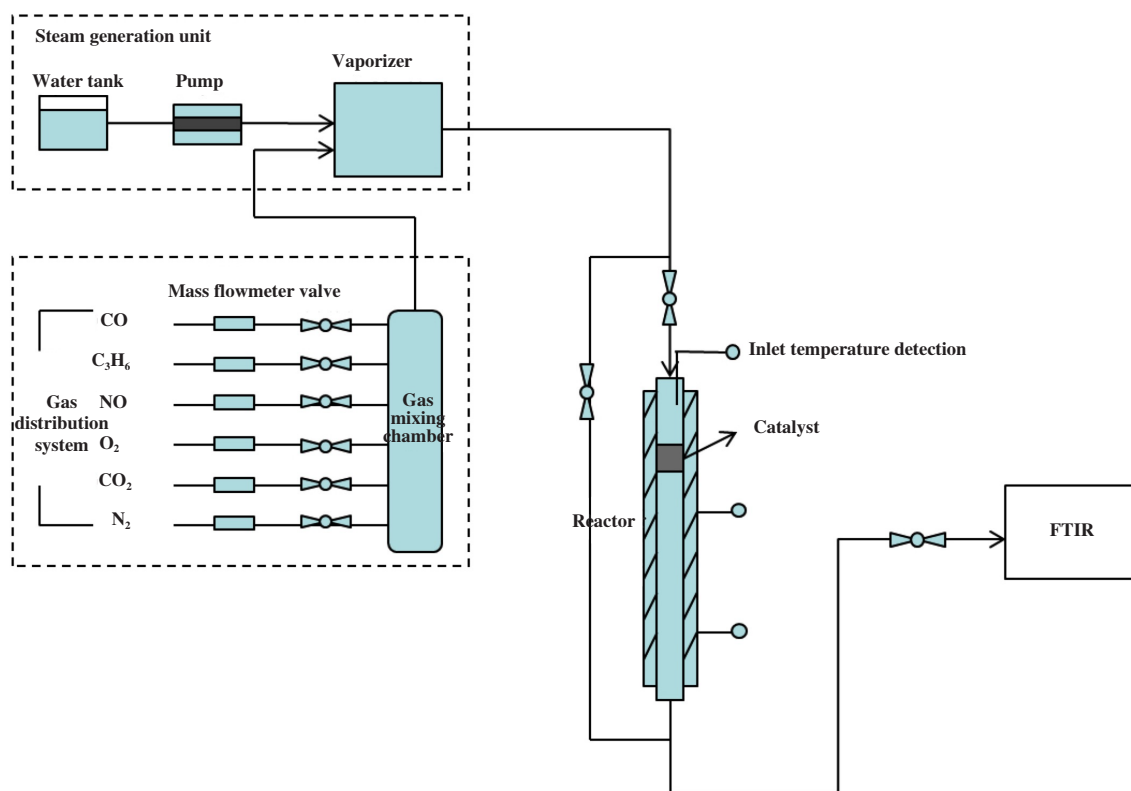


图1 催化剂评价装置示意图

Fig.1 Schematic of catalyst activity evaluation device

0.05%(体积分数) NO, 0.018%(体积分数) C_3H_6 , 0.02%(体积分数) CO, 10%(体积分数) O_2 , 8%(体积分数) CO_2 , 7%(体积分数) H_2O , N_2 为平衡气. 混合气体流速为 500 mL/min, 空速为 300 000 h^{-1} . 出口气体 (CO、 C_3H_6 、NO、 NO_2) 浓度通过 Nicolet Antaris IGS50 (Thermo Fisher Scientific, USA) 红外气体分析仪检测得到. CO、 C_3H_6 与 NO 转化为 NO_2 的转化率定义如下:

$$CO \text{ 转化率} = ([CO]_{\text{inlet}} - [CO]_{\text{outlet}}) / [CO]_{\text{inlet}} \times 100\% \quad (6)$$

$$C_3H_6 \text{ 转化率} = ([C_3H_6]_{\text{inlet}} - [C_3H_6]_{\text{outlet}}) / [C_3H_6]_{\text{inlet}} \times 100\% \quad (7)$$

$$NO \text{ 转化率} = [NO_2]_{\text{outlet}} / [NO]_{\text{inlet}} \times 100\% \quad (8)$$

其中, $[CO]_{\text{inlet}}$ 、 $[C_3H_6]_{\text{inlet}}$ 、 $[NO]_{\text{inlet}}$ 为入口浓度; $[CO]_{\text{outlet}}$ 、 $[C_3H_6]_{\text{outlet}}$ 、 $[NO_2]_{\text{outlet}}$ 为出口浓度; NO 转化率指 NO 转化为 NO_2 的转化率.

2 结果与讨论

2.1 CO/H₂CNO 的氧化性能

图 2 为各催化剂对应的 CO、 C_3H_6 和 NO 的转化率曲线, 由此得到的 CO、 C_3H_6 的起燃温度 (T_{50} , 转化率为 50% 时的反应温度)、NO 的最大转化率

见表 1. 可以看到, 对于 Pt-Pd/CZA 催化剂, 焙烧温度从 550 提高至 700 $^{\circ}C$, 催化剂对 CO、 C_3H_6 和 NO 的氧化性能呈下降趋势, CO 和 C_3H_6 的起燃温度分别从 194 和 219 $^{\circ}C$ 升高至 210 和 243 $^{\circ}C$, NO 最大转化率从 28% 降至 23%. 当焙烧温度升高至 800 $^{\circ}C$, 催化剂对 CO 和 C_3H_6 的氧化活性有所恢复, T_{50} (CO) 和 T_{50} (C_3H_6) 分别为 195 和 215 $^{\circ}C$, 而 NO 的最大转化率继续降低至 18%.

与 Pt-Pd/CZA 相比, 添加 3% (质量分数) ZrO_2 助剂后得到催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA, 经过各个温度焙烧后对 CO、 C_3H_6 和 NO 的氧化性能均有明显提高. 随着焙烧温度从 550 升高至 800 $^{\circ}C$, 催化剂对 CO、 C_3H_6 的氧化性能逐渐提高, T_{50} (CO) 和 T_{50} (C_3H_6) 分别从 187 和 211 $^{\circ}C$ 降低至 168 和 189 $^{\circ}C$, 表现出优异的热稳定性. 催化剂对 NO 的氧化性能呈现先升高后降低的趋势, 当焙烧温度为 700 $^{\circ}C$ 时, 催化剂对 NO 的氧化性能最佳, NO 的最大转化率为 36%. 同时也说明焙烧温度对催化剂性能有显著影响, 可以通过提高焙烧温度优化催化剂性能.

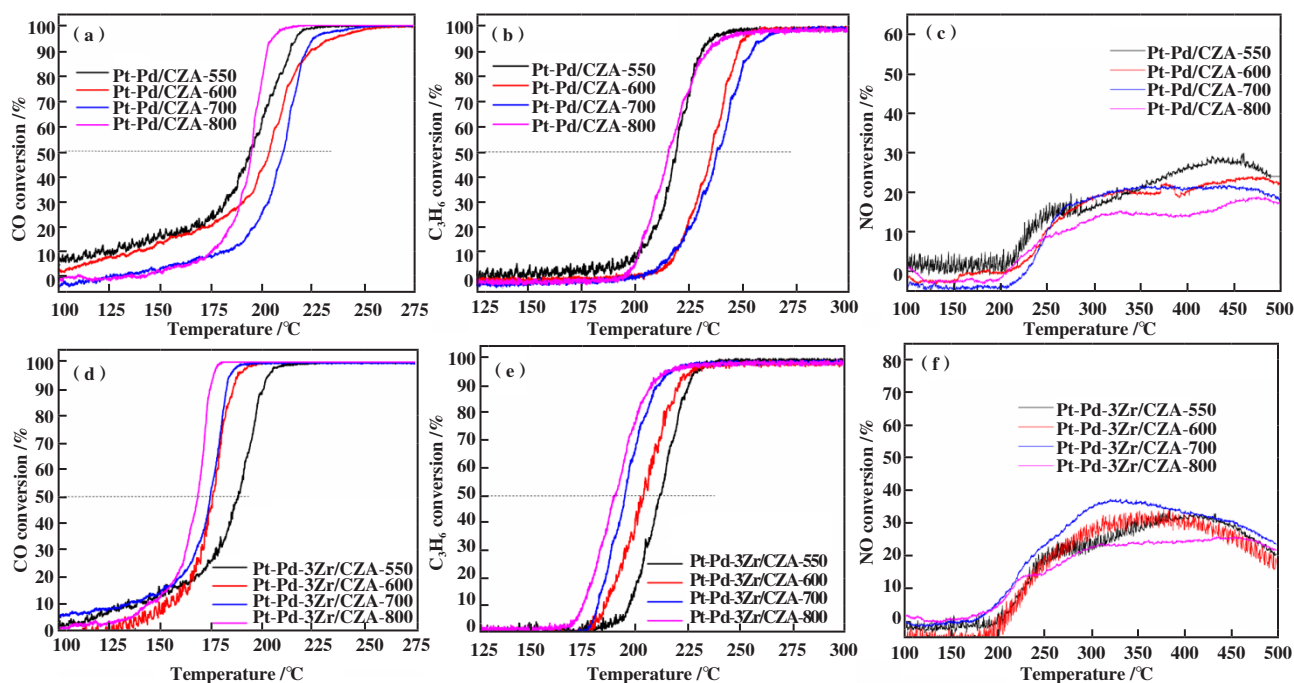
图2 催化剂 Pt-Pd/CZA 和 Pt-Pd-3Zr/CZA 对 CO、C₃H₆ 和 NO 的氧化性能Fig.2 CO, C₃H₆ and NO oxidation activities of Pt-Pd/CZA and Pt-Pd-3Zr/CZA catalyst(a) CO conversion; (b) HC conversion; (c) NO conversion; (d) CO conversion; (e) HC conversion; (f) NO conversion to NO₂

表1 不同焙烧温度制备的 Pt-Pd/CZA、Pt-Pd-3Zr/CZA 的催化活性

Table 1 Activities of Pt-Pd/CZA and Pt-Pd-3Zr/CZA prepared at different calcination temperature

Samples	$T_{50}(\text{CO})/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}(\text{C}_3\text{H}_6)/^{\circ}\text{C}$	Maximum NO conversion to NO ₂ /%
Pt-Pd /CZA-550	194	219	28
Pt-Pd /CZA-600	204	238	24
Pt-Pd /CZA-700	210	243	23
Pt-Pd /CZA-800	195	215	18
Pt-Pd-3Zr/CZA-550	187	211	32
Pt-Pd-3Zr/CZA-600	175	203	33
Pt-Pd-3Zr/CZA-700	174	195	36
Pt-Pd-3Zr/CZA-800	168	189	25

2.2 XRD 分析

图3为催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 的 XRD 谱图。对比 Al₂O₃ 的特征衍射峰 (PDF# 10-0425), Pt-Pd-3Zr/CZA 在 29°、34°、49° 和 58° 处的衍射峰归属于 CeZrO₂ (PDF# 54-0017)^[10]。39.8° (111)、46.5° (200)、67.4° (220) 和 81.3° (311) 处的衍射峰

归属于 Pt、Pd 金属 (PDF# 04-0802)^[13]。550 °C 焙烧处理后, 催化剂在 39.8° 处 Pt 和 Pd (111) 相的衍射峰很小, 提高焙烧温度, 衍射峰强度略有增加, 表明贵金属颗粒逐渐长大, 但是增长幅度很小, 可能是由于 ZrO₂ 的存在可以抑制贵金属颗粒烧结。同时也说明焙烧温度不影响催化剂的晶体结构。

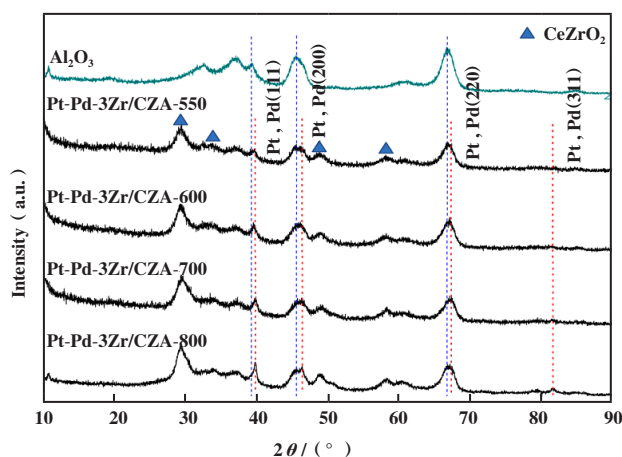


图3 不同焙烧温度制备的Pt-Pd-3Zr/CZA的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of Pt-Pd-3Zr/CZA calcined at different temperatures

2.3 N₂吸附-脱附和CO化学吸附测试

催化剂的比表面积和孔结构通过N₂吸附-脱附法测定得到,结果列于表2.原料 γ -Al₂O₃和

Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂的BET比表面积(S_{BET})分别为154.0和100.5 m²/g. 催化剂样品均为平均孔径13.9~14.9 nm的介孔结构. 经过550 °C焙烧后,催化剂Pt-Pd/CZA和Pt-Pd-3Zr/CZA的比表面积接近,分别为153.8和151.7 m²/g. 提高焙烧温度,催化剂的孔径变化较小,二者的比表面积和孔体积均略有下降. 700 °C焙烧后二者的比表面积降至最低,分别为140.5和132.7 m²/g,催化剂Pt-Pd-3Zr/CZA较Pt-Pd/CZA的比表面积更小,可能是由于ZrO₂的添加导致催化剂孔道在一定程度上堵塞. 继续提高焙烧温度至800 °C,比表面积稳定在140 m²/g左右,整体上具有较好的热稳定性. 经过800 °C高温处理后,原料Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂的比表面积降至85.6 m²/g,而 γ -Al₂O₃的比表面积变化很小,高温焙烧后稳定性良好. 因此,推测提高焙烧温度催化剂的比表面积减少主要是Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂(载体中占比10%(质量分数))比表面积下降导致,又因为催化剂中主要成分为稳定性良好的 γ -Al₂O₃(载体中占比90%(质量

表2 催化剂的比表面积、孔径、孔体积、贵金属分散度和平均颗粒粒径

Table 2 S_{BET} , pore volume, pore diameter, metal dispersion and average particle size of catalysts

Samples	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter /nm	Metal dispersion /%	Average particle size /nm
Ce _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ -fresh	100.5	0.459	17.7	—	—
Ce _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ -800	85.6	0.446	21.3	—	—
γ -Al ₂ O ₃ -fresh	154.0	0.762	19.2	—	—
γ -Al ₂ O ₃ -800	148.5	0.784	20.3	—	—
Pt-Pd/CZA-550	153.8	0.728	14.8	39.9	2.7
Pt-Pd/CZA-600	147.0	0.633	14.8	25.4	2.3
Pt-Pd/CZA-700	140.5	0.600	13.9	23.6	2.4
Pt-Pd/CZA-800	143.8	0.685	14.9	38.4	2.5
Pt-Pd-3Zr/CZA-550	151.7	0.676	14.1	39.4	2.1
Pt-Pd-3Zr/CZA-600	146.3	0.658	13.9	35.3	2.0
Pt-Pd-3Zr/CZA-700	132.7	0.635	14.5	29.5	2.2
Pt-Pd-3Zr/CZA-800	138.4	0.655	14.8	52.2	1.9

分数)) ,因而高温焙烧后催化剂整体的比表面积变化幅度较小并趋于稳定.

催化剂表面的贵金属分散度通过CO化学吸附法测得^[14-17],结果见表2.可以看出,Pt-Pd/CZA和

Pt-Pd-3Zr/CZA的贵金属分散度接近,分别为39.9%和39.4%.当焙烧温度从550提高至700 °C,催化剂Pt-Pd/CZA和Pt-Pd-3Zr/CZA的贵金属分散度逐渐降低,700 °C焙烧后贵金属分散度最低,分别降至

23.6% 和 29.5%。二者的贵金属的分散度随焙烧温度的变化趋势均与比表面积的变化趋势一致, 推测分散度降低可能与比表面积下降有关^[18]。同时结合 XRD 表征结果, 提高焙烧温度, 贵金属颗粒有所长大, 导致分散度降低。然而, 800 °C 焙烧后, Pt-Pd/CZA 的分散度提高至 38.4%, 而 Pt-Pd-3Zr/CZA 的分散度提高至 52.2%。根据文献[19-20], 经过高温(800 °C)处理后, 催化剂中的部分贵金属颗粒由于团聚而长大, 此时催化剂中金属颗粒的粒径分布通常呈现“双峰”的分布情况, 即粒径较大的金属颗粒与粒径更小的颗粒共存。这些独立的、粒径更小的 Pt、Pd 颗粒, 由于具有更大的比表面积, 有利于在催化剂表面提供原子级分散的贵金属粒子(Pt⁴⁺/Pt²⁺), 从而易于被还原形成具有更高活性的金属态

的活性物种, 提高氧化活性。此外, 提高焙烧温度后 Pt-Pd-3Zr/CZA 的贵金属分散度较 Pt-Pd/CZA 有所提高, 可能是由于 ZrO₂ 的添加减弱了贵金属和氧化铈物种之间的相互作用(PM-O-Ce), 从而促进了金属态的 Pt、Pd 的形成, 提高了分散度。对应得到贵金属颗粒的平均粒径同样列于表 2, 催化剂 Pt-Pd/CZA 和 Pt-Pd-3Zr/CZA 的贵金属颗粒的平均粒径均较小, 分别为 2.3~2.7 和 1.9~2.2 nm, 后者的粒径更小。

2.4 XPS 分析

XPS 分析了催化剂中 Pt、Pd、O 元素的化学价态和含量。催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 的 Pt 4f 谱图如图 4(a) 所示。根据文献[21-24]报道, Pt 4f 轨道峰裂变为 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}。其中, 71.2~74.3、72.4~75.3 和

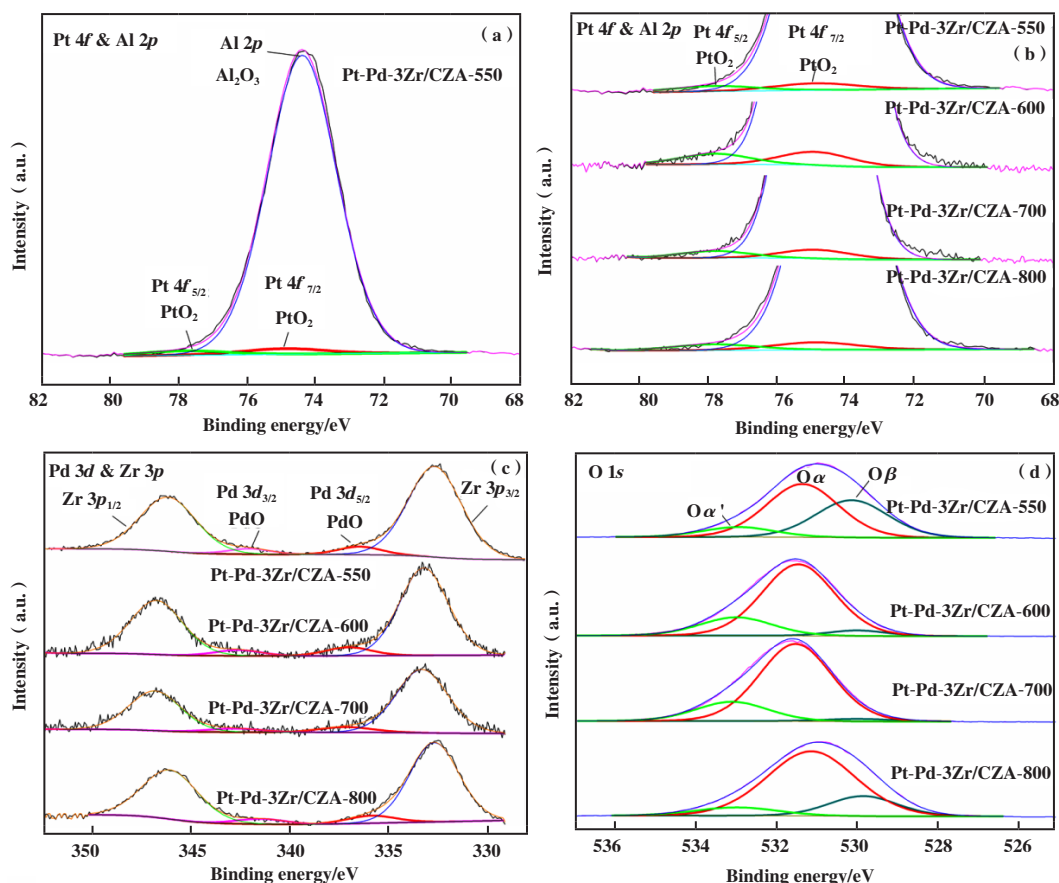


图4 不同焙烧温度制备的Pt-Pd-3Zr/CZA的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of Pt-Pd-3Zr/CZA calcined at different temperature

74.9~77.8 eV 分别归属于 Pt⁰、Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺; Al 2p 轨道峰的结合能为 74.3~75.5 eV。由此可见, Al 2p 和 Pt 4f 轨道峰相互重叠。通过分峰拟合, 得到结合能 74.4 eV 的峰归属于 Al₂O₃, 74.9 和 77.8 eV 处的两个峰归属于 Pt⁴⁺, 表明表面 Pt 主要以 PtO₂ 物种形

式存在。据此拟合得到不同焙烧温度制备的 Pt-Pd-3Zr/CZA 的 Pt 4f 价态峰如图 4(b) 所示。图 4(c) 为轨道峰相互重叠的 Pd 3d 和 Zr 3p 谱图。拟合后, 结合能 336.8~342.1 eV 的轨道峰分别归属于 Pd²⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}, 表明催化剂表面的 Pd 物种主要为 PdO。

图4(d)为O 1s轨道峰的谱图. 根据文献[25-26], 531.0~531.6 eV和532.8~533.0 eV分别归属于表面化学吸附氧(或者表面羟基氧, 记作 O_{α})和吸附水等氧物种(记作 $O_{\alpha'}$), 529.5~530.0 eV归属于催化剂中的晶格氧物种(记作 O_{β}). 表面化学吸附氧由于具有较高的氧迁移率, 从而具有较高的活性, 有利于氧化反应的进行.

拟合定量得到各元素不同价态的含量, 结果列于表3. 与金属分散度类似, 催化剂Pt-Pd/CZA和Pt-Pd-3Zr/CZA表面的Pt、Pd物种的含量同样呈现先降低后增加的趋势. 当焙烧温度从550升高至800℃, Pt和Pd物种的含量分别从0.10%和0.12%下降至0.06%和0.07%, 之后逐渐增加至0.08%和0.14%. ICP-OES表征得到两种催化剂中贵金属粒子的本体含量, 为了分析不同焙烧温度得到的各催

化剂表面金属粒子的分布情况, 计算得到金属粒子表面与本体含量的比值见表3. 可以看到, 同Pt、Pd物种表面浓度的变化趋势类似, 焙烧温度从550升高至700℃, 金属粒子的表面含量与本体含量的比值逐渐降低, 800℃焙烧后又有所提高. 而表面化学吸附氧含量呈现先增加后降低的趋势. 对于Pt-Pd/CZA, 焙烧温度从550升高至600℃, 表面化学吸附氧含量从51.7%增加至84.8%, 之后随焙烧温度升高逐渐降低至52.4%(800℃). 对于Pt-Pd-3Zr/CZA, 焙烧温度从550升高至700℃, 表面化学吸附氧含量从53.0%增加至78.1%, 之后继续升高至800℃时降低至73.5%. 根据上述分析, 高温800℃处理诱导催化剂中金属氧化物颗粒的还原, 产生更多金属态的Pt、Pd, 同时金属和氧化铈载体之间的相互作用减弱, 导致表面活性氧含量有所降低.

表3 XPS和 H_2 -TPR结果

Table 3 XPS and H_2 -TPR results

Samples	Surface atomic concentrations/ %				Total Pt&Pd concentrations in samples/ %	Concentration ratio of surface Pt&Pd atoms to total Pt&Pd atoms/%	Total H_2 consumption / ($cm^3 \cdot g_{cat}^{-1}$)
	Pt ⁴⁺	Pd ²⁺	Pt & Pd species	$O_{\alpha}/(O_{\alpha'} + O_{\alpha} + O_{\beta})$			
Pt-Pd /CZA-550	0.05	0.05	0.10	51.7	0.50	20.0	32.6
Pt-Pd /CZA-600	0.03	0.03	0.06	84.8	0.55	10.9	29.4
Pt-Pd /CZA-700	0.05	0.02	0.07	77.0	0.61	11.5	27.6
Pt-Pd /CZA-800	0.05	0.03	0.08	52.4	0.65	12.3	22.6
Pt-Pd-3Zr/CZA-550	0.05	0.08	0.12	53.0	0.56	21.4	20.3
Pt-Pd-3Zr/CZA-600	0.04	0.03	0.07	75.9	0.60	11.7	21.1
Pt-Pd-3Zr/CZA-700	0.04	0.04	0.08	78.1	0.64	12.5	22.0
Pt-Pd-3Zr/CZA-800	0.05	0.09	0.14	73.5	0.63	22.2	19.6

2.5 H_2 -TPR分析

催化剂的还原性质通过 H_2 -TPR表征得到, 如图5所示. 催化剂Pt-Pd/CZA和Pt-Pd-3Zr/CZA经过550℃焙烧后产生3个还原峰, 161~172℃归属于表面Pd、Pt物种以及表面有相互作用的Pt-O-Ce的还原; 360~378℃归属于与 CeO_2 相互作用的体相PdO、 PtO_2 金属氧化物的还原以及表面 CeO_2 的还原峰, 697~719℃归属于体相 CeO_2 的还原峰^[27-28]. 提高焙烧温度至600和700℃, 催化剂Pt-Pd/CZA在378℃较宽的还原峰变为两个小峰, 可能是由于PdO、 PtO_2 与 CeO_2 的相互作用增强导致归属于此

的还原峰增强. 继续提高焙烧温度至800℃, 有利于还原形成金属态的Pd、Pt物种, 减弱了PM-O-Ce相互作用, 因此催化剂又呈现3个还原峰.

定量得到各催化剂的耗氢量同样见表3. 耗氢量与催化剂的活性氧物种有关, 增加活性氧物种有利于提高催化剂的氧化性能^[29]. 焙烧温度从550升高至800℃, Pt-Pd/CZA的耗氢量从32.6逐渐减小至22.6 cm^3/g_{cat} . Pt-Pd-3Zr/CZA的耗氢量随焙烧温度的变化很小, 呈现先增加后减少的趋势, 700℃焙烧时耗氢量最大, 为22.0 cm^3/g_{cat} . 结合催化剂的氧化活性评价结果, 耗氢量的变化趋势与NO的最大

转化率的变化趋势一致,表明催化剂的还原性能一定程度上对活性有影响,但是总体上 Pt-Pd-3Zr/CZA 较 Pt-Pd/CZA 耗氢量有所下降,说明还原性能不是影响催化剂活性的唯一或主要因素。

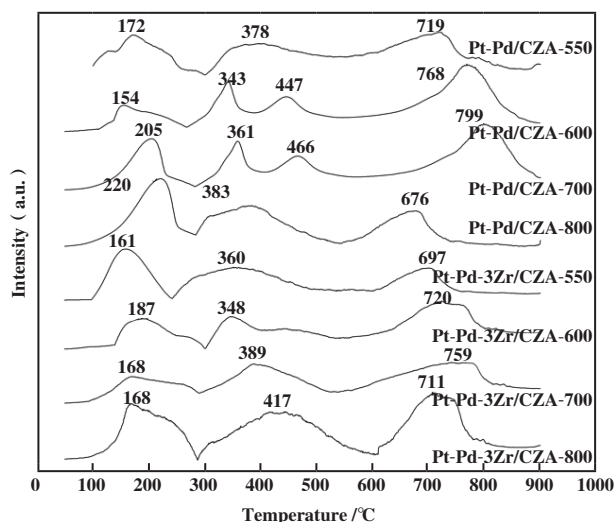


图5 不同焙烧温度制备的催化剂 Pt-Pd/CZA 和 Pt-Pd-3Zr/CZA 的 H₂-TPR 曲线

Fig.5 H₂-TPR profiles of Pt-Pd/CZA and Pt-Pd-3Zr/CZA calcined at different temperature

2.6 焙烧温度的影响

上述结果表明,制备过程中焙烧温度对得到的催化剂氧化活性和物理化学性质均产生较大影响。根据文献[30-32],贵金属分散度、表面活性氧,贵金属的还原能力等都是影响贵金属催化剂氧化性能的主要因素。因此,图6关联了催化剂对 C₃H₆、NO 的氧化性能与贵金属分散度、表面化学吸附氧含量、催化剂还原能力等物理化学性质的关系。为了方便说明,以 C₃H₆ 的 T₅₀ 值和 NO 的最大转化率作为催化剂对 C₃H₆ 和 NO 的氧化性能评价指标,同时由于代表 CO 和 C₃H₆ 转化性能的 T₅₀ 值随焙烧温度的变化趋势一致,此处仅以 C₃H₆ 为例进行阐述。

催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 对 C₃H₆ 的氧化活性与物理化学性质随焙烧温度的变化如图6(a)所示。可以看到,焙烧温度从 550 升高至 800 °C, C₃H₆ 转化的 T₅₀ 值逐渐降低,催化剂对 C₃H₆ 的氧化性能逐渐提高;表面化学吸附氧含量、耗氢量均呈现先增加后略减少的趋势(700 °C 最高),当焙烧温度 ≤ 700 °C 时,与 C₃H₆ 的转化性能变化趋势一致,表明表面活性氧、催化剂的还原能力对 C₃H₆ 的氧化性能有一定影响;贵金属分散度呈现先减小后增大的

趋势(700 °C 最低),当焙烧温度 ≤ 700 °C 时,分散度与 C₃H₆ 的转化性能变化趋势相反,焙烧温度升高至 800 °C, C₃H₆ 转化性能最佳,此时贵金属分散度最大,表明贵金属分散度也在一定程度上影响着催化剂对 C₃H₆ 的氧化性能。

结合文献进一步分析上述物理化学性质如何影响催化剂对 C₃H₆ 的氧化性能。根据报道^[7,15,33],催化剂表面的活性氧有利于对反应物种及中间产物的吸附,从而促进反应中间产物的形成,而表面分散的贵金属物种通过氧化作用消耗中间产物,最终催化剂表现的氧化性能是由表面羟基氧控制的中间产物生成速率和由表面贵金属物种控制的中间产物消耗速率协同竞争的结果。在图6(a)中,催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 的贵金属分散度和表面活性氧含量随焙烧温度的变化整体上呈现镜面对称。焙烧温度 ≤ 700 °C 时,贵金属分散度逐渐降低、表面化学吸附氧含量逐渐增加,此时 C₃H₆ 的转化性能逐渐提高的原因可能是,中间产物的生成速率低于消耗速率,反应以表面活性氧控制的中间产物生成为主导,因此催化剂对 C₃H₆ 的氧化性能随表面活性氧含量增加而提高;焙烧温度升高至 800 °C 时,转化率进一步提高是由于此时活性氧物种减少,中间产物生成速率降低,而贵金属分散度明显提高,加快了中间产物的消耗,促进了 C₃H₆ 的转化。

类似地,催化剂 Pt-Pd/CZA 对 C₃H₆ 的氧化活性随焙烧温度的变化如图6(c)所示。当焙烧温度从 550 升高至 800 °C,催化剂对 C₃H₆ 的氧化性能先降低后提高(550 和 800 °C 相当),贵金属分散度先减小后增大(700 °C 最低),与 C₃H₆ 的转化性能变化趋势一致,进一步说明 C₃H₆ 的转化很可能受到贵金属分散度的影响;表面化学吸附氧含量先增加后减少,整体与贵金属分散度变化趋势相反,与 C₃H₆ 的转化性能相反。总耗氢量逐渐减少,当焙烧温度 ≤ 700 °C 时,耗氢量与 C₃H₆ 的转化性能一致。根据上述分析,当焙烧温度从 550 升高至 700 °C,催化剂中表面化学吸附氧含量提高,而贵金属分散度明显降低。C₃H₆ 的转化性能逐渐下降的原因可能是,此时表面化学吸附氧主导的中间产物的生成速率高于由表面贵金属物种控制的中间产物消耗速率,导致中间物种的累积,而且此时由于反应以中间产物的消耗为主导,因此 C₃H₆ 的转化性能随贵金属分散度逐渐降低而下降;当焙烧温度继续升高至 800 °C,贵金属分散度提高,而表面活性氧含量降低,均与

550 °C 焙烧时相当, 此时由贵金属物种控制的中间产物的消耗速率提高, 同时由表面活性氧控制的中间

产物的生成速率下降, 因此 C_3H_6 转化性能明显提升并接近 550 °C 焙烧后样品的性能.

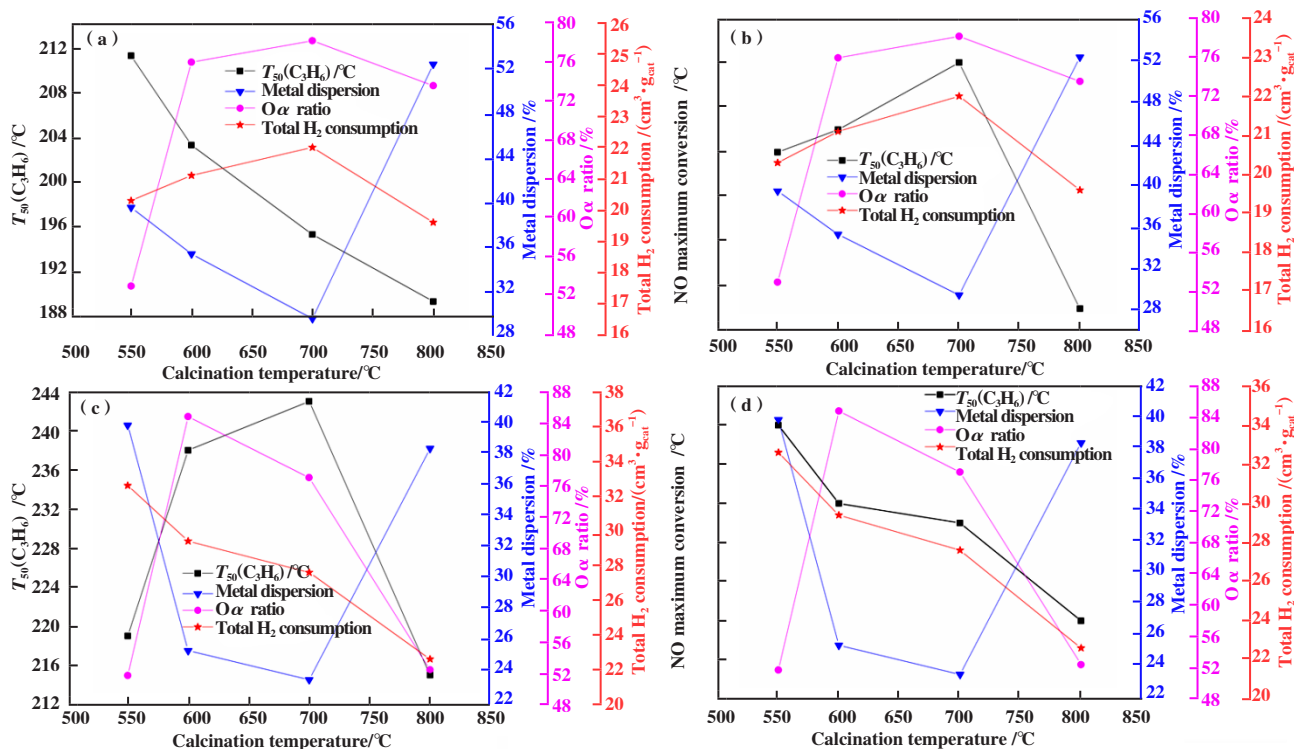


图 6 催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA (a,b)、Pt-Pd/CZA(c,d) 对 C_3H_6 、NO 的氧化性能以及物理化学性质随焙烧温度的变化关系

Fig.6 $T_{50}(C_3H_6)$, maximum NO conversion, and physical-chemistry properties of Pt-Pd-3Zr/CZA (a,b) and Pt-Pd/CZA (c,d) as a function of calcination temperature

催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 对 NO 的氧化性能与物理化学性质随焙烧温度的变化分别如图 6 (b) 所示. 当焙烧温度从 550 升高至 800 °C, 催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 对 NO 的最大转化率先增大后降低 (700 °C 最佳), 与贵金属分散度的变化趋势相反, 与表面化学吸附氧含量、耗氢量的变化趋势一致, 表明 NO 的转化可能主要受到表面活性氧、催化剂还原能力的影响. 同时根据文献报道^[1-2], C_3H_6 的存在也会抑制 NO 的氧化, 这是由于二者在活性位上存在吸附竞争. 因此, 当焙烧温度 ≤ 700 °C 时, 一方面由于表面化学吸附氧含量、还原性能提高, 另一方面, C_3H_6 的转化性能逐渐提高, 对 NO 氧化的抑制减弱, 从而 NO 的转化性能逐渐提高; 当焙烧温度升高至 800 °C, 虽然 C_3H_6 的转化性能进一步提高, 但此时表面化学吸附氧含量、还原性能均降低, 影响了 NO 的转化.

类似地, 对于催化剂 Pt-Pd/CZA, 由图 6 (d) 可得, 焙烧温度从 550 升高至 800 °C, NO 的最大转化率逐渐降低, 与焙烧温度 ≤ 700 °C 时贵金属分散度

的变化趋势一致, 表明 NO 的转化可能也受到贵金属分散度的影响. 与焙烧温度 ≤ 700 °C 时表面化学吸附氧含量的变化趋势相反; 与总耗氢量变化一致. 因此, 当焙烧温度 ≤ 700 °C 时, 虽然表面化学吸附氧含量增加, 但因为此时 C_3H_6 的转化性能下降, 抑制了 NO 的氧化, 同时催化剂的还原性能也有所下降, 导致了 NO 的氧化性能逐渐降低; 当焙烧温度升高至 800 °C, 虽然 C_3H_6 的转化性能有所提高, 但表面化学吸附氧含量、还原性能下降明显, 导致 NO 的转化性能进一步降低.

综上, 催化剂对 C_3H_6 、NO 氧化性能受到贵金属分散度、表面活性氧物种, 以及催化剂还原性能共同作用的影响, 而制备过程中焙烧温度会影响上述物理化学性质, 从而影响催化剂的氧化性能.

3 结论

研究了添加 3%ZrO₂ 助剂对 DOC 催化剂性能的影响, 并进一步考察焙烧温度的影响, 优化催化剂性能, 分析后得到如下结论:

(1) 催化剂活性评价结果表明, 添加 ZrO₂ 助剂可以提高催化剂的氧化性能, 并且焙烧温度对催化剂的氧化性能有较大的影响. 提高焙烧温度, 催化剂 Pt-Pd-3Zr/CZA 对 CO、C₃H₆ 的转化性能逐渐提高, 焙烧温度为 800 °C 时性能最佳, 此时 T_{50} (CO) 和 T_{50} (C₃H₆) 值分别为 174 和 195 °C; 对 NO 的氧化性能呈现先升高后降低的趋势, 焙烧温度为 700 °C 时 NO 转化率达到最大值, 此时最大转化率为 36%, 催化剂表现出较好的热稳定性.

(2) 催化剂的表征分析结果表明, 焙烧温度对催化剂的比表面积、表面 Pt、Pd 物种含量和表面化学吸附氧含量、贵金属分散度、还原能力等物理化学性质均有不同程度的影响, 而且催化剂对 CO、C₃H₆、NO 的氧化性能主要受到贵金属分散度、表面化学吸附氧含量、催化剂还原性质等共同作用的影响, 因此可以通过优化焙烧温度提高催化剂的氧化性能.

参考文献:

- [1] a. AL-Harbi M, Hayes R, Votsmeier M, *et al.* Competitive NO, CO and hydrocarbon oxidation reactions over a diesel oxidation catalyst[J]. *Can J Chem Eng*, 2012, **90** (6): 1527–1538.
b. Xie Wang-wang(谢旺旺), Zhou Guang-he(周广贺), Zhang Xiao-hong(张晓虹), *et al.* Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction(凹凸棒石在烟气 SCR 脱硝催化反应中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(6): 546–558.
c. Li Ke-zhi(李柯志), Luo He(罗河), Zhao Ran(赵冉), *et al.* Research on the influence of calcined titanium dioxide to the newly-produced selective catalytic reduction catalyst and the mechanism(具焙烧服役史钛白粉对新制脱硝催化剂活性影响机制研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(5): 415–424.
- [2] a. Ding Xin-mei(丁心湄), Liang Yan-li(梁艳丽), Zhang Hai-long(张海龙), *et al.* Preparation of reduced Pt based catalysts with high dispersion and their catalytic performances for NO oxidation(高分散还原态Pt基催化剂的制备及其NO氧化的催化性能)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2022, **38**(4): 2005009.
b. Qiao Ming(乔明), Zhang Ji-yi(张继义), Zong Lu-yao(宗路遥), *et al.* Research progress in catalytic denitrication performance: The catalyst type, preparation methods and activity(催化脱硝技术研究进展——催化剂的种类、制备方法及其催化活性)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(2): 165–181.
- [3] Liang Yan-li, Huang Yu-fen, Zhang Hai-long, *et al.* Interactional effect of cerium and manganese on NO catalytic oxidation[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, **24**(10): 9314–9324.
- [4] Arvajov A B, Boutikos P, Pečinka R, *et al.* Global kinetic model of NO oxidation on Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst including PdO_x formation and reduction by CO and C₃H₆[J]. *Appl Catal B*, 2020, **260**: 118141.
- [5] Liang Yan-li, Ding Xin-mei, Zhao Ming, *et al.* Effect of valence state and particle size on NO oxidation in fresh and aged Pt-based diesel oxidation catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **443**: 336–344.
- [6] Atribak I, Guillén-Hurtado N, Bueno-López A, *et al.* Influence of the physico-chemical properties of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides on the catalytic oxidation of NO to NO₂[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(24): 7706–7712.
- [7] Russell A, Epling W S. Diesel oxidation catalysts[J]. *Catal Rev*, 2011, **53**(4): 337–423.
- [8] Herreros J M, Gill S S, Lefort I, *et al.* Enhancing the low temperature oxidation performance over a Pt and a Pt-Pd diesel oxidation catalyst[J]. *Appl Catal B*, 2014, **147**: 835–841.
- [9] Kaneeda M, Iizuka H, Hiratsuka T, *et al.* Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al₂O₃ catalyst by addition of Pd[J]. *Appl Catal B*, 2009, **90**(3/4): 564–569.
- [10] Kim M Y, Choi J S, Toops T J, *et al.* Coating SiO₂ support with TiO₂ or ZrO₂ and effects on structure and CO oxidation performance of Pt catalysts[J]. *Catalysts*, 2013, **3**(1): 88–103.
- [11] Kim M Y, Kyriakidou E A, Choi J S, *et al.* Enhancing low-temperature activity and durability of Pd-based diesel oxidation catalysts using ZrO₂ supports[J]. *Appl Catal B*, 2016, **187**: 181–194.
- [12] Zhou Ying, Xu Chen-jun, Sheng Ye-qing, *et al.* Thermal stability of MnO_x-CeO₂ mixed oxide for soot combustion: Influence of Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ carriers[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(111): 91734–91741.
- [13] Morlang A, Neuhausen U, Klementiev K V, *et al.* Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterization and catalytic behavior[J]. *Appl Catal B*, 2005, **60**(3/4): 191–199.
- [14] Zotin F M Z, Gomes O D F M, de Oliveira C H, *et al.* Auto-

- motive catalyst deactivation: Case studies[J]. *Catal Today*, 2005, **107**: 157–167.
- [15] Feng Quan-chen, Zhao Shu, Xu Qi, *et al.* Mesoporous nitrogen-doped carbon-nanosphere-supported isolated single-atom Pd catalyst for highly efficient semihydrogenation of acetylene[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(36): 1901024.
- [16] Kang S B, Hazlett M, Balakotaiah V, *et al.* Effect of Pt: Pd ratio on CO and hydrocarbon oxidation[J]. *Appl Catal B*, 2018, **223**: 67–75.
- [17] Auvray X, Olsson L. Stability and activity of Pd-, Pt-and Pd-Pt catalysts supported on alumina for NO oxidation[J]. *Appl Catal B*, 2015, **168**: 342–352.
- [18] Wang Feng, Qi Guo-qin, Zhang Chuan-qi, *et al.* Na-promoted Pt/Al₂O₃ activity stability for the complete oxidation of HCHO at room temperature[J]. *Catal Commun*, 2020, **139**: 105713.
- [19] Kunwar D, Carrillo C, Xiong H, *et al.* Investigating anomalous growth of platinum particles during accelerated aging of diesel oxidation catalysts[J]. *Appl Catal B*, 2020, **266**: 118598.
- [20] Yang Zheng-zheng, Li Jun, Zhang Hai-long, *et al.* Size-dependent CO and propylene oxidation activities of platinum nanoparticles on the monolithic Pt/TiO₂-YO_x diesel oxidation catalyst under simulative diesel exhaust conditions[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(4): 2358–2365.
- [21] Sun Meng-meng, Wang Su-ning, Li Yuan-shan, *et al.* Promotion of catalytic performance by adding W into Pt/ZrO₂ catalyst for selective catalytic oxidation of ammonia[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **402**: 323–329.
- [22] Liang Yan-li, Zhao Ming, Wang Jian-li, *et al.* Enhanced activity and stability of the monolithic Pt/SiO₂-Al₂O₃ diesel oxidation catalyst promoted by suitable tungsten additive amount[J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, **54**: 359–368.
- [23] Hatanaka M, Takahashi N, Takahashi N, *et al.* Reversible changes in the Pt oxidation state and nanostructure on a ceria-based supported Pt[J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 182–190.
- [24] Galisteo F C, Mariscal R, Granados M L, *et al.* Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts[J]. *Appl Catal B*, 2005, **59**(3/4): 227–233.
- [25] Fang Jun, Bi Xin-zhen, Si De-jun, *et al.* Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, **253**(22): 8952–8961.
- [26] Wu Zhong-biao, Jin Rui-ben, Liu Yue, *et al.* Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(13): 2217–2220.
- [27] Huang Yu-fen(黄于芬), Zhang Hai-long(张海龙), Yang Zheng(杨铮), *et al.* Effects of CeO₂ addition on improved NO oxidation activities of Pt/SiO₂-Al₂O₃ diesel oxidation catalysts(CeO₂的添加对柴油车氧化催化剂Pt/SiO₂-Al₂O₃的NO氧化性能提高的影响)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2017, **33**(6): 1242–1252.
- [28] Ding Xin-mei, Qiu Jing, Liang Yan-li, *et al.* New insights into excellent catalytic performance of the Ce-modified catalyst for NO oxidation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(19): 7876–7885.
- [29] Wang Yan(王艳), Li Zhao-qiang(李兆强), Zhang Cheng(张丞), *et al.* Influence of CeO₂ contents on the SCR performance of commercial rare earth catalysts(CeO₂含量对柴油机商用稀土SCR催化剂脱硝性能的影响)[J]. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展), 2020, **39**(7): 2662–2669.
- [30] Li Yao-bin, Zhang Chang-bin, He Hong. Significant enhancement in activity of Pd/TiO₂ catalyst for formaldehyde oxidation by Na addition[J]. *Catal Today*, 2017, **281**: 412–417.
- [31] Zhang Chang-bin, Li Yao-bin, Wang Ya-fei, *et al.* Sodium-promoted Pd/TiO₂ for catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, **48**(10): 5816–5822.
- [32] Wang Lei, Yue Hai-qing, Hua Ze-lin, *et al.* Highly active Pt/Na_xTiO₂ catalyst for low temperature formaldehyde decomposition[J]. *Appl Catal B*, 2017, **219**: 301–313.
- [33] Chen Fei, Wang Feng, Li Qing, *et al.* Effect of support (Degussa P25 TiO₂, anatase TiO₂, γ -Al₂O₃, and AlOOH) of Pt-based catalysts on the formaldehyde oxidation at room temperature[J]. *Catal Commun*, 2017, **99**: 39–42.

Influence of Calcination Temperature on Performance of Diesel Oxidation Catalyst Pt-Pd- (x) ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃

FAN Rong-rong^{1,2}, LI Zhao-qiang^{1,2}, WANG Yu^{1,2}, DING Zhi-yong^{1,2}, WANG Yan^{1,2}, ZHANG Cheng^{1,2},
KANG Na, GUO Xin^{1,2}, WANG Rong^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China; 2. National Engineering Research of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: Bimetallic Pt-Pd catalysts supported on Al₂O₃ and Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂ with total Pt & Pd loading of only 0.68% (Mass fraction) were prepared and used as diesel oxidation catalysts. 3% ZrO₂ was then added into the system as a promoter to enhance activities. Meanwhile, effects of calcination temperature on performance were investigated. Catalytic performance towards CO, C₃H₆ and NO oxidation over Pt-Pd-(3%) ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures were compared with catalyst without ZrO₂ added. Catalytic activities evaluation results indicated that ZrO₂ doping significantly enhanced the low-temperature oxidation activities. Furthermore, calcination temperature has great effect on the catalytic performance. The lowest light-off temperature of CO and C₃H₆ were obtained over ZrO₂ modified catalyst calcined at 800 °C and were 168 and 189 °C, respectively. The optimal conversion of NO to NO₂ was acquired when the calcination temperature is 700 °C with the maximum conversion of 36%. The catalysts exhibited good thermal stability. XRD, N₂ adsorption-desorption, CO chemisorption, XPS and H₂-TPR were used to characterize the physical and chemical properties of catalysts calcined at different temperatures. It was found that noble metal dispersion, surface-chemisorbed oxygen species, and reducibility of catalysts, which were affected by calcination temperature, influenced the catalytic performance synergistically. Therefore, the catalytic oxidation activities could be improved by adjusting calcination temperature. The results are significant for improving purification efficiency of diesel catalytic system.

Key words: diesel oxidation catalyst; Platinum; Palladium; zirconium oxide; calcination temperature; catalysis