

摩托车尾气净化金属载体催化剂涂覆的研究

王家明 袁芳芳 褚霞 刘立波 (无锡威孚力达催化净化器有限责任公司)

摘要: 在 950 ℃ 下高温氧化 5 h, 箔片表面生成板状 Al_2O_3 晶须, 有利于增强涂层与箔片的附着力。在载体表面涂覆一层 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 过渡涂层, 有助于提高活性组分与金属载体的结合力, 可以获得高结合强度的涂层结构, 促使活性元素高度分散。

关键词: 摩托车 尾气净化 金属载体催化剂 涂覆

A Study on Metal Substance Catalyst Coating for Motorcycle Tail Gas Control

Wang Jiaming Yuan Fangfang Chu Xia Liu Libo (Wuxi Weifu Leader Catalytic Converter Co., Ltd.)

Abstract: Oxidized for 5 hours at 950 ℃, the surface of the foil will produce platy Al_2O_3 crystal whisker which is conducive to enhancing the adhesive force of the coat with the foil. Applying the $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ transition coat on the surface of the substance is beneficial to improving the bond of the active element with the metal substance, thus obtaining a coating structure with highly-bonded strength to promote a high dispersion of the active element.

Key words: Motorcycle Tail gas control Metal substance catalyst Coating

面对我国各大城市对摩托车排放的加严及国家有关排放法规的颁布, 摩托车尾气净化是满足排放的主要途径之一, 所以对摩托车的催化剂载体提出了要求: 机械强度高、熔点高、热膨胀系数低、热传导性能好和低压降等^[1]。

与传统的陶瓷载体相比较, 金属蜂窝载体由于材料本身的物理性能而显示出一些独特的性能。表 1 示出蜂窝状金属载体和陶瓷载体的有关物理参数。由表 1 可见: 1) 金属载体的壁厚可薄至 0.04 mm, 其有效截面大大增加, 从而可降低排气背压、有助于减少发动机功率损耗; 2) 金属载体具有较大的几何表面积, 在获得相同净化性能条件下可节约贵金属的用量; 3) 金属载体良好的导热性能和较低的热容量有助于催化剂的快速起燃, 而且能够及时将催化燃烧所产生的热量散发从而避免局部过热; 4) 金属载体的延展性能好, 抗震性强, 不易脆裂, 具有更持久的机械寿命^[2-6]。

目前尾气净化器基本上都是采用蜂窝结构的陶瓷载体, 金属蜂窝载体的应用研究较少。这主要是因为金属蜂窝载体还存在一些不足: 1) 金属载体材料的抗高温性有待提高; 2) 载体的成型工艺过于复

杂; 3) 载体与活性涂层的附着性还需增强^[3]。本文针对活性涂层与金属载体的附着性较差这一难点, 在涂层与载体之间建立了化学转化过渡层, 并对在该过渡层上涂覆活性涂层进行了研究。

表 1 蜂窝状金属载体与陶瓷载体的物理参数^[7]

参数	金属载体		陶瓷蜂窝载体	
	400	500	400	400
孔数, 孔·in ²	0.04		0.2	0.15
壁厚, mm	91.6	90.6	67.1	76.0
开孔率, %	2.2	3.6	2.4	2.79
比表面积, m ² ·dm ⁻³	620	690	690	55
载体质量, g·dm ⁻³	0.5		1.05	
比热容, kJ/(kg·K)	14	20	1.0	0.8
热导率, W/(m·K) 20 /600	7.3		2.5 ~ 2.7	
载体材料密度, kg·dm ⁻³	31		63	
每 m ³ 载体从 0 加热到 100 所需热量, × 10 ³ kJ				

1 实验部分

1.1 主要试剂及原料

金属蜂窝载体: 上海金昌公司; 箔片: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末: 山东铝业集团公司; 硝酸镧、硝酸铈: 工业一级, 江苏宜兴催化剂厂; 氯化镁: 汕头市化学试剂厂; 氯化铝: 上海市金山区兴塔美兴化工厂; 氨水: 宜兴市第二化学试剂厂。

1.2 样品的制备

以氨水溶液沉淀 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的混合溶液,生成的白色絮状沉淀经过滤、洗涤,即得到 $MgAl_2O_4$ 前驱凝胶。将此凝胶烘干后,900 °C 煅烧 1 h,得到白色粉末。

采用机械球磨混合法制备 Al_2O_3 活性涂层浆料。以 $\lambda-Al_2O_3$ 为原料,添加 La_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 等氧化物,球磨 15 h,得到活性涂层浆料。

将所制备的活性涂层浆料和所制备的 $MgAl_2O_4$ 前驱凝胶按一定的比率混合,球磨 5 h,并调至所需的 pH 值,得到具有一定粘度的过渡层浆料。

将金属箔片置于马弗炉中进行高温氧化表面处理,处理条件为:在 950 °C 下分别煅烧 5 h、16 h、25 h、40 h、50 h,随炉降至室温。

将经过表面氧化处理的金属箔片基体浸渍于过渡涂层浆料中,匀速拉出,烘干后,460 °C 煅烧 1 h。然后将涂覆过渡涂层后的样品浸入活性涂层浆料中,匀速拉出,烘干后 460 °C 煅烧 2 h,重复以上步骤浸渍、烘干、煅烧等过程,直到涂层厚度达到 50 μm 的要求^[7]。

1.3 样品的表征

利用德国耐驰 STA 409 PC LUXX 型热分析仪对涂层浆料进行热分析,利用日本岛津 XRD-6000 型自动 X 射线衍射仪分析金属载体和涂层的表面结构。本研究的扫描电镜测试由上海硅酸盐研究所分析测试中心协助完成,样品在英国产 Oxford 6700 型扫描电镜上观察其表面性能。利用 CQ-25-6(H) 型超声波清洗仪检测涂层与载体的结合性能。用北京分析仪器厂生产的 ST-03 型比表面测定仪进行比表面的测定。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC(差热分析)表征

样品在 100 °C 左右脱附表面吸附水,220 °C 左右脱附结晶水,310 °C 左右为稀土硝酸盐分解生成氧化物,510 °C 左右为水合氧化铝脱水形成活性 $\lambda-Al_2O_3$ 。根据以上分析结果得出涂层焙烧所采用阶梯式升温控制为 120 °C,1 h; 250 °C,1 h; 350 °C,1 h; 550 °C,2 h。

2.2 XRD(荧光)表征

$Fe_2O_3/5Al$ 金属载体经过 950 °C 的热处理,基体表面形成 $\alpha-Al_2O_3$ 层,含 Fe 和 Cr,并随着氧化时间的不同,基体表面 $\alpha-Al_2O_3$ 的含量也不同。将过渡涂层浆

料涂在金属基体表面并高温焙烧后,再涂覆活性涂层浆料,样品高温焙烧后,表层为 $\lambda-Al_2O_3$,还有 CeO_2 和 $\alpha-Al_2O_3$ 。由以上结果说明采用共沉淀法制备的 $MgAl_2O_4$ 前驱凝胶的加入,对涂层表面的主要成分没有影响。此外, $\lambda-Al_2O_3$ 在 800 °C 以上的高温环境中不稳定,相变为 $\alpha-Al_2O_3$ 。但过渡涂层中的大部分 Al_2O_3 仍保持 λ 相,说明添加一定量的 Ce 后,对 $\lambda-Al_2O_3$ 有很好的高温稳定化作用。另外,还出现有 FeCrAl,由此说明涂层与金属基体有较强的亲和力,并且达到了较好的结合效果。

2.3 SEM(比表面积)表征

在 950 °C 氧化 5 h 的金属箔片表面,构成平均大于 1 μm 的板状 Al_2O_3 晶须,为进一步涂覆涂层提供了较大的结合面积。随着氧化时间的逐渐增加,晶须细化,当平均小于 0.5 μm 时,反而不利于改善涂层的结合性能。金属基体高温氧化 25 h 后,涂覆不同涂层。所有样品涂层呈微粒状,结构牢固,涂层微粒不存在团聚现象,分布均匀,表面积大,适于承载催化活性组分^[8-9]。

2.4 涂层性能

表 2 是不同固含量的活性涂层浆料,550 °C 焙烧 2 h 和相应的 $MgAl_2O_4$ 过渡涂层浆料,900 °C 焙烧 1 h 的比表面积测定。从表中可知,所有涂层材料都保持了高比表面积,适于负载催化活性组分。这是由于稀土添加剂的阳离子 Ce^{4+} 、 La^{3+} 能替代 Al^{3+} 在晶格中位置,稳定 λ 晶相,抑制晶粒长大和烧结的发生,促进在高温下保持较好的弥散性,阻止催化活性组分与氧化铝反应形成固溶体。这与涂层的 XRD 分析结果一致。

表 2 涂层材料的比表面积

活性涂层材料	1 ^a	2 ^a	3 ^a	$MgAl_2O_4$ 凝胶
比表面积, m^2/g	103.0	111.5	92.5	95.6
过渡层材料	1 ^a	2 ^a	3 ^a	—
比表面积, m^2/g	107.3	110.8	66.8	—

将金属基体进行不同表面氧化及预载处理后,用超声振动以及热冲击再经过超声振动的样品质量损失来分别评价抗振性和抗热震性,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,经过高温氧化处理后的金属载体,其涂层的抗振性和抗热震性,都大大地提高了,但是随着氧化时间的延长,涂层的结合效果反而有所降低。这与不同氧化时间的金属载体 SEM 表征结果相一致。造成这一结果的原因主要来源于表面性质。

随着氧化时间的逐渐增加,载体表面所形成的晶须反向细化,不利于改善涂层的结合性能。

选择高温氧化5 h的样品,考察过渡涂层对催化剂与载体的结合性能的影响。观察到 $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ 过渡涂层与金属载体的粘接良好,且经热冲击后涂层仍粘接牢固,无明显的剥落或裂开现象。用这种混合涂层作为中间过渡层,在此过渡涂层上涂覆Pt/Rh催化剂,经热冲击后涂层仍粘接牢固,无明显的剥落或裂开现象。

表3 表面氧化及预载处理对涂层结合性能的影响

序号	处理方式 (950 氧化)	涂层结构	超声波 脱落率,%	热冲击+超声波 脱落率,%
1	氧化 5 h	过渡涂层	1.1	3.7
2	未经处理	Al_2O_3 活性涂层	35.0	50.5
3	氧化 5 h	Al_2O_3 活性涂层	6.0	10.3
4	氧化 16 h	Al_2O_3 活性涂层	9.5	18.9
5	氧化 25 h	Al_2O_3 活性涂层	12.4	22.1
6	氧化 40 h	Al_2O_3 活性涂层	13.0	20.6
7	氧化 50 h	Al_2O_3 活性涂层	16.2	25.4
8	氧化 5 h	过渡涂层+活化 涂层催化剂	1.4	5.9

3 结论

金属蜂窝载体对其进行高温氧化预处理,表面形成 Al_2O_3 层,增加表面的粗糙度,从而增强涂层与金属载体的附着力。

在分散涂层中引入作为粘结剂的 $MgAl_2O_4$ 凝胶,制备出分散均匀的 $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ 过渡涂层,由于 $MgAl_2O_4$ 的掺杂能较好地提高了涂层的粘结效果,并

且过渡涂层本身也能提供高比表面积。所以,在金属载体表面涂覆一层 $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ 过渡涂层,有利提高活性组分与金属载体的结合力,可以获得结合强度高且活性组分均匀分布的涂层。

参考文献

- [1] 王建昕,傅立新,黎维彬.汽车排气污染治理及催化转化器.北京:化工出版社,2000
- [2] 魏伟,史庆南.汽车尾气催化净化器用载体的研究进展.汽车科技,2001(6)
- [3] 陈颖,聂祚仁,周美玲等.汽车尾气净化器用金属载体研究进展.材料导报,1999,13(2)
- [4] 郑义,李颢阳,刘锦博等.芬兰KEMIRA金属载体催化转化器与商用陶瓷载体催化转化器性能的比较.世界汽车,1997(11)
- [5] 张益群,邬敏忠,周伟等.用于摩托车尾气净化催化剂的金属蜂窝.工业催化,2001,9(5)
- [6] 李强,陈祥,李言祥等.汽车尾气净化器载体及涂层的研究进展.表面技术,2001,30(4)
- [7] 吴晓东,陈华鹏等.金属载体表面氧化及预载处理对氧化铝涂层结合性的影响.中国稀土学报,2002,6(20)
- [8] 闫慧忠,孔繁清等.机动车尾气净化催化剂金属载体涂层的研究.中国稀土学报,2002,6(20)
- [9] 吴晓东,翁端,徐鲁华等.等离子喷涂氧化铝涂层的结构与性能研究.稀土,2002,2(23)

(收稿日期 2004-10-08)

明星公司当选为“中国汽车工业协会 减震器委员会”理事单位

9月22日,中国汽车工业协会减震器行业委员会2004年度会议在安徽合肥召开。为加强行业管理的力度,此次会议决定以竞选和无记名投票的方式增选理事单位。江苏明星减震器有限公司以其良好的市场公众形象、雄厚的技术实力和生产规模优势获多数票通过,当选为理事单位。

会议期间,对摩托车减震器企业最关心的技术标准问题进行了专题讨论,各企业代表一致认为,在中国加入世贸组织以后,摩托车减震器行业技术标准在与国际技术标准对接中存在明显滞后,国内整车厂因无相应的同类技术标准作依据而自立标准,为减震器生产企业的标准化生产带来了很大困难,

致使生产成本很难与微利的市场需求相适应,如判定减震器“异响”和“软硬”,因无依据和不遵守技术规则,导致减震器生产企业蒙受巨大损失。因此,摩托车减震器技术标准修订工作被列入2005年度行业会的工作重点,并由江苏明星减震器有限公司联系原起草单位北京理工大学,共同承担标准修订工作,并协助组织国内知名整车厂和各专业摩托车减震器厂召开技术标准修订稿专题讨论会。该项工作也得到了全国汽车标准化技术委员会摩托车分技术委员会的支持,预计专题讨论会于12月初在江苏泰州举行。

(刘爱红)