

西安建筑科技大学硕士学位论文

汽车尾气净化用金属载体涂层研究

专业：材料学

硕士生：杨培霞

导师：许启明

摘要

金属载体，因其相对于陶瓷载体的许多优良性能，是一种很有应用前景的汽车尾气净化器载体形式，但因氧化铝水洗涂层的容易脱落和高温热老化行为，阻碍了其大范围的应用。因此研究解决这两方面的问题，具有现实的应用意义。

本文在实验室条件下，以汽车尾气净化器用金属载体的氧化铝涂层为研究对象，对涂层与载体间的过渡层的选择以及氧化铝涂层的热稳定性能进行了研究。采用 CuSO_4 点滴实验，SEM，BET 等研究方法，对过渡层磷化膜的耐腐蚀性和厚度与磷化膜种类和磷化时间的关系进行了考察，并考察了氧化铝涂层的表面结晶形貌，成分分布及氧化铝的比表面积等性质。

研究表明，由于磷化膜本身的耐高温性能差，不适宜于作为载体与涂层之间的过渡层使用；而经适当温度和时间处理，在载体表面形成的致密氧化膜可以用作过渡层。影响氧化膜致密程度的主要因素是氧化处理的温度。

La_2O_3 ， CeO_2 ， CaO ， BaO 和 SiO_2 等稳定剂的加入，可以有效地阻止氧化铝的高温热老化行为，而稳定效果视稳定剂的加入量和组合不同而不同。总体上说， BaO 和 SiO_2 不论单独加入或同时加入，对氧化铝的稳定效果都较高。

关键词：尾气净化，水洗涂层，过渡层，稳定剂，热稳定性

西安建筑科技大学硕士学位论文

A Study on the Alumina Washcoat Supported By Fe-Cr-Al Alloy

Specifity:Material Science

Name:Yang Peixia

Instructor:Xu Qiming

Abstract

The metallic support ,with many fine properties compared with ceramic support,is a sort of carrier with practical perspective for automotive exhaust control.However,the washcoat of alumina supported by metal is apt to come off and age at elevated temperature,as limits the use of metallic support.So the study to resolve these two questions has a practical significance.

In this paper,the transitive layer between support of Fe-Cr-Al and washcoat of alumina,and the thermal stability of the washcoat have studied in the laboratory.The technologies such as erosion of CuSO_4 ,SEM,BET were used to examine the resistance of phosphate to erosion, the morphology and component and specific area of washcoat.

The results revealed that the resistance of phosphate to erosion at elevated temperature is poor.Phosphate layer is not qualified for transitive layer.The oxidation layer,which develop on the surface of support at elevated temperature,is qualified for transitive layer.The extent of density of oxidation layer is a function of temperature and time.

The introduction of promoters such as La_2O_3 , CeO_2 , CaO , BaO and SiO_2 has increased the thermal stability of the washcoat at elevated temperature and prevented the decrease of specific area of transitive alumina.However the extent of stability is different when the species and amount of promoters is different. In gross, introduction of BaO and SiO_2 can sinally stabilize the specific area of transitive alumina.

Keywords: automotive exhaust control,washcoat, transitive layer, promoter, thermal stability.

声 明

本人郑重声明我所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或其他人在其它单位已申请学位或为其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的所有贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名：**柯培霞** 日期：**2002.11**

关于论文使用授权的说明

本人完全了解西安建筑科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或者其它复制手段保存论文。

（保密的论文在论文解密后应遵守此规定）

论文作者签名：**柯培霞** 导师签名：**许名明** 日期：**2002.12.7.**

注：请将此页附在论文首页。

引言

汽车工业的发展,既为人类带来了极大的交通便利,同时其排放的污染越来越严重,又给人类的生存环境造成了极大的威胁。随着人们环境意识的不断提高,要求控制汽车排气污染的呼声越来越高,保护人类赖以生存的大气环境是一个刻不容缓的任务。迄今为止,消除排气污染物的最为有效的手段还是催化净化技术。

催化净化技术经历了三个可行的发展阶段^[1-4],即氧化催化剂净化技术,还原一氧化双床净化技术和三效催化剂单床净化技术。现在占主导地位的净化技术是三效催化净化技术,即在空燃比(A/F)接近化学计量比操作窗口下同时高效除去CO、HC和NO_x三种污染物。目前三效催化剂(TWC)的制备和应用已趋成熟。多年来,由于TWC具有机械强度高,比表面积大,阻力小,活性高且对各种污染物的转化率都在80%以上等优点而被日、美等国汽车工业广泛采用。

目前广泛使用的三效催化剂主要分为二类:一类是以贵金属Pt, Pd, Rh为主要活性组分而制成的贵金属三效催化剂;另一类是以稀土,过渡元素以及碱(土)金属元素的氧化物为活性组分的复合氧化物催化剂,称为非贵金属三效催化剂。随着催化剂表征技术的发展,人们对三效催化的原理的理解也日益深刻,这大大促进了开发性能更加优良的TWC。我国也于七十年代末开始汽车尾气净化技术的研究,特别在稀土氧化物催化剂的开发上取得很大的进展^[3, 5]。

两种TWC都是负载型催化剂。目前,催化剂的载体大多是由以堇青石为主要成分的蜂窝状第一载体和以 γ -氧化铝为基质的第二载体即涂层所组成,此外有很少一部分第一载体为金属蜂窝载体,它本身的比表面积很小,同样需要涂覆活性氧化铝作为第二载体。但金属载体与涂层热膨胀系数的差异较大,容易造成涂层脱落^[6],因此,如何改善载体与涂层间的过渡层,使涂层与基体牢固结合,是本课题的一个研究方面。据文献报道,过渡层一般采用氧化或刻蚀形成。本课题拟采用磷化法做过渡层,并与氧化物过渡层做比较。整个催化剂的稳定性很大程度上由载体涂层的稳定性所决定。催化剂失活的主要机理有热老化,中毒,和载体的机械破坏。汽车尾气净化催化剂的热老化是目前世界各国研究的焦点,因为实际的汽车行驶过程使催化剂常受高温的冲击。老化过程中,蜂窝陶瓷涂层的基质 γ -

西安建筑科技大学硕士学位论文

氧化铝在高温下发生相变($\gamma - \alpha$)引起比表面积急剧下降, 以及贵金属组分的烧结使催化剂的活性大大下降。如何改善蜂窝陶瓷涂层的热稳定性是本实验的一个目的。文献报导较多的是加入稳定剂来提高氧化铝涂层的热稳定性。

因此, 本实验主要做以下三个方面的研究:

- (1) 探讨影响 Fe-Cr-Al 金属合金磷化成膜的因素
- (2) 探讨影响 Fe-Cr-Al 金属合金氧化成膜的影响因素
- (3) 考察和研究蜂窝陶瓷涂层的热稳定性

第一章 文献综述

1.1 汽车尾气净化催化剂的发展过程和发展动向

自 1886 年德国人发明了第一辆汽车以来,世界汽车工业发展很快,特别是上世纪 50 年代以后,汽车产量迅速增加,极大地方便了交通运输,促进了社会的发展和经济的繁荣。然而,汽车排出的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x)等有毒气体,却给人类赖以生存的大气带来了严重的污染,据有关研究表明,大中城市中 40%以上的 CO 和 70%以上的 HC 来自于汽车污染^[7, 8]。这些污染物除直接危害人类的健康外,还造成酸雨、光化学烟雾。随着先进的医学知识对排气污染物给人类带来的许多灾难性的疾病的科学论证,人们对排气污染危害性有了越来越深刻的认识。因此,越来越多的人行动起来,要求对汽车排放污染物进行控制,净化人类赖以生存的自然环境。1966 年 9 月,日本首先制定了控制汽车排放的标准和法规,随后,美国和欧洲的一些发达国家也纷纷制定这方面的法规。最初,主要是限制尾气中 CO 和 HC 的排放量。70 年代开始对尾气中的 NO_x 也提出了限制。各国采取经济的甚至强制的手段来贯彻排放标准。最近几年,各国的尾气排放标准则日趋严格。如美国加州,决定从 1994-2000 年分三个阶段实施非常严格的排放标准,即过渡低排放车辆标准(TLEV)、低排放车辆标准(LEV)、超低排放车辆标准(ULEV);欧洲经济合作和发展组织的国家经过几年的讨论,通过了近似于加州的排放标准,并于 1992 年开始要求在新车上采用催化装置以达到这一标准。

我国也在 1983 年开始制定了控制汽车尾气排放标准 GB3942-83,大幅度降低了原标准中汽车污染物排放限值,接近美国 70 年代的水平;1994 年在修订《大气污染防治法》时,增加了限制机动车氮氧化物排放的指标;2000 年明确提出了控制机动车尾气排放的具体规则和法律制度。这一系列法律法规的实施,不仅在世界范围内减少了汽车排气对大气的污染,改善环境,同时也推动了汽车排气治理,特别是汽车排气净化催化剂研究的进步^[1, 9]。

1.1.1 汽车尾气净化催化剂的发展

汽车排气净化为分机内净化和机外净化。机内净化是通过改变发动机的设计及制造工艺,精制燃油等手段来降低排气中有害物质的组成。但在

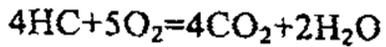
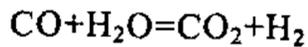
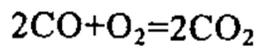
西安建筑科技大学硕士学位论文

这方面要发生大的变革是比较困难的。机外净化是在机内净化基础上,利用催化转化器将残余的有害气体转化为无害或危害较小的气体,这是减少汽车排气污染简便而有效的方法,目前被世界发达国家广泛采用。

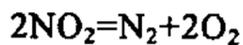
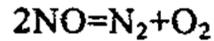
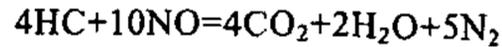
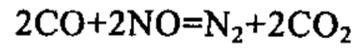
催化净化技术经历了三个可行的发展阶段:

- (1) 应用氧化催化剂除去 CO 和 HC,再用其它的方法如尾气再循环来降低 NO_x(主要是 NO 和 NO₂)浓度。
- (2) 应用还原—氧化双床技术先还原 NO_x,然后注入二次空气,用氧化催化剂来氧化 CO 和 HC。
- (3) 应用三效催化剂 TWC 在空燃比(A/F)接近化学计量比时有效地将三种有害气体 CO、HC 和 NO_x同时净化为无害的二氧化碳、水和氮气。

氧化反应



还原反应



最初的排放标准主要是对 HC 和 CO 的限制较严格。到上世纪七十年代中期,CO 和 HC 氧化催化剂发展已较为成熟,随后对 NO_x 的严格限制又促使了 NO_x 还原催化剂的发展^[1-10]。几乎所有的 CO 和 HC 的氧化催化剂以及后来的 NO_x 的还原催化剂的研究工作都集中在金属催化剂上(单质,氧化物以及它们的不同组合),包括贵金属(铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)),有时也添加部分钨。过渡金属(Fe, Co, Ni),碱土族金属(Mg, Ca, Sr, Ba),稀土族(主要为 La, Ce, Pr, Nd, Pm),以及其它一些金属上(如 Al)。对 CO、HC 和 NO_x 分别在这些催化剂上的动力学、热力学行为以及各自的反应机制的研究报道表明^[11-16]:

- (1) 贵金属的氧化活性较好,而过渡金属的还原活性较好。
- (2) 尽管贵金属的活性较高,但因储量很小,价格昂贵,易中毒,高温活性不太理想,且对空燃比有很高的要求。而过渡金属的来源很丰富,因此对它的研究也激起人们很大的兴趣。
- (3) NO_x 的还原催化剂有两类,一类是金属氧化物,易产生 N₂O 中间物,另一类是金属,在高温下易产生 NH₃ 中间物。以 Rh 为催化剂无论以 CO 还是 H₂ 作还原剂,都有较高的活性和选择性,不产生中间物 NH₃。
- (4) Pederson 和 Libby 等人报道了尖晶石结构的 LaCoO₃、BaCoO₃、La_xSr_{1-x}MnO₃ 不仅对 HC 和 CO 具有高的氧化活性,同时对 NO_x 具有还原

作用且比 Pt 氧化催化剂抗 SO₂ 中毒能力强, 并断言这些尖晶石催化剂可以代替 Pt 催化剂而成为汽车废气净化催化剂。

(5) 1977 年, Dervise.T.Magnuson 系统地研究了稀土族元素, 发现在非贵金属氧化物和贵金属氧化物催化剂中添加稀土元素能提高催化剂的热稳定性和供氧能力,。

NO_x 的除去可用 CO 和 HC 作还原剂^[1, 17], 而汽车废气中则存在这两种气体, 因而, 三效催化剂的产生成为必然。1978 年, 美国 Engelhard 公司首先推出能同时有效地将尾气中的 CO、HC 和 NO_x 转化为水、二氧化碳和氮气的贵金属三效催化剂。20 世纪 80 年代中期, TWC 的制备和应用技术已趋成熟, 多以蜂窝状堇青石为第一载体, 以 γ -Al₂O₃ 为第二载体, Pt, Pd 和 Rh 为活性组分, Ce、La 等稀土元素为助剂, 通过浸渍的方法制成。TWC 具有机械强度高, 比表面积大, 阻力小, 贵金属含量低和活性高等优点。能在 100000 小时⁻¹ 的高空速下, 300~700℃ 温度范围内行车 8 万公里而不明显失活, 对三种污染物的转化率都在 80% 以上, 但这种催化剂必须在化学计量空燃比(A/F \approx 14.6)下操作, 才能发挥其最大效率^[2, 18]。因此, 美, 日等发达国家的汽车上普遍装备了排气管中有氧探头的电子燃料喷射控制系统来控制适当的空燃比。

在三种贵金属活性组分中, Rh 因其还原 NO_x 为 N₂ 所特有的选择性(不产生 NH₃)和高的活性成为 TWC 的重要组分; 由于天然矿中 Rh 的储量很少, Rh 的价格较贵, 很大程度上限制了 TWC 的应用, 促使了人们对用贱金属代替贵金属从而降低贵金属用量的无 Rh 催化剂的研究。报道最多的是钯(Pd)催化剂。Pd 本身具有良好的催化活性, 又具有化学惰性和稳定的耐高温性能, 更重要的是 Pd 的来源丰富, 价格更便宜。Pd 作为 TWC 唯一的不足之处在于富氧条件下对 NO_x 的还原活性较低。A.Kada 等人的研究表明, 加入碱(土)金属(Cs, Ba)和过渡金属氧化物可改善其活性, 且改善后的 Pd 催化剂的性能近似于传统的 Pt / Rh 催化剂^[19]。

另一类三效催化剂是非贵金属催化剂, 其活性组分主要是过渡族元素和稀土族元素的氧化物, 如 ZnO、Cr₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、FeO、CuO、Co₃O₄、NiO、MnO₂ 以及 CeO₂、La₂O₃ 等。

单组分氧化物耐热性差, 活性低, 起燃温度高, 使用上受到限制。最早使用的作为一氧化氮(NO)还原催化剂之一的亚铬酸铜, 初始活性很高, 但易中毒。一般采用多组分的混合氧化物催化剂, 通过复合活性组分的配方和采用适当的制造技术, 使其性能接近或赶上贵金属催化剂。

据文献报道, 采用的非贵金属复合氧化物有两种结构, 一种是钙钛矿结构, 一种是尖晶石结构。

国内外对钙钛矿型氧化物作为燃烧催化剂有很多报道^[20-23]。

钙钛矿 ABO_3 中, A 离子是碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子, B 离子是过渡金属离子。由于 B 离子具有变价性, 随条件的不同, 可以显示还原性, 也可显示氧化性, 这与三效催化剂所要求的相符。对钴系和锰系钙钛矿用稀土 La 等取代 A 离子, 如 $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $LaMn_xCo_{1-x}O_3$ 等钙钛矿有较好的活性, 而且还具有较好的抗硫、铅中毒能力, 且资源丰富, 价格低廉。催化反应历程一般可分为两种类型: 表面上的催化反应和体相内的反应。这种区别实质上主要基于反应温度, 在 350°C 以下, 可以认为是表面反应。

对于 $CuMnO_4$, $CuCo_2O_4$, $NiCr_2O_4$, $MnCrO_4$ 等尖晶石结构的化合物, 既具有好的氧化活性又具有好的还原性能, 活性相同时包含混合氧化物和一种或几种简单氧化物, 其协同作用使其具有高活性。

目前改进汽车排气催化系统的关键问题是要解决冷启动和怠速排污问题^[6, 48]。据测定, HC 的排放主要是在冷启动后两分钟内产生的。因为在冷启动情况下, 催化剂短时间内达不到起燃温度而无催化作用。要解决这一问题, 正在研究的有几种方法: 一是快起燃催化剂, 使催化剂在最短的时间里就具有催化转化活性; 二是电加热催化剂, 在启动发动机之前用电能将催化剂加热到起燃温度; 三是使用吸附剂。在催化剂起燃前吸附排出的有害气体, 当催化剂起燃后, 再将其释放出来转化之。由于后者使用的吸附材料的限制, 以及在排气系统中需安装阀或热交换器等装置, 比较起来, 前两种方法就显得更加可行。

目前, 催化剂的载体除用堇青石陶瓷外, 还有用不锈钢制成的。前者热膨胀系数小, 以保证其结构完整和耐热冲击能力, 且便于加工成形; 后者可用金属箔加工或粉末冶金法成形, 强度高, 体积小, 抗高温氧化性能好, 多用于电加热催化剂(EHC)载体。

我国尽管汽车生产和保有总量都不算高, 但汽车生产工艺较落后, 车辆超期服务多, 保养不善, 在同样的工况下尾气排放的污染物是国外同类型车的 10~15 倍^[1], 特别在大城市情况更为严重。汽车排气污染已成为我国城市大气污染的主要污染源。因此, 限制和治理汽车排气污染成为十分紧迫的任务^[3, 4, 9, 25]。

我国对汽车排气净化的研究始于 70 年代。近十几年来, 中科院生态环

境研究中心,北京工业大学等高校和科研单位的研究人员在这些方面进行了比较深入的研究。TWC 由于其贵金属含量高,价格昂贵,而且仅适用于使用无铅汽油的汽车,大大限制了在我国的推广应用,因此大量的研究工作都是在寻找适合我国国情的净化催化剂,在贵金属催化剂,非贵金属催化剂以及稀土型催化剂的研究方面都取得了很大的成果。主要有:

(1) 杭州大学催化研究所用堇青石陶瓷蜂窝体涂覆天然沸石粉为载体^[26],结合天然丝光沸石与贵金属 Pt, Pd 有特殊作用的特点,研制成以贵金属 Pt、Pd 为主活性成份的贵金属型汽车尾气净化催化剂,抗铅,抗硫中毒性能良好,对 CO 和 HC 有良好的氧化活性。

(2) ABO₃ 型稀土催化剂是一种性能较好的三效催化剂。1986 年,抚顺试制 ABO₃ 型稀土合金蜂窝催化剂,以 Fe, Cr, AL 制成的合金蜂窝为载体,性能优于陶瓷蜂窝载体^[21]。1990 年,林培炎,俞寿明等进行了非贵金属三效催化剂的研究工作^[27]。催化剂以堇青石基质加 Al₂O₃ 涂层,过渡金属,稀土氧化物为活性组分,对含铅汽油(0.6-0.8g/L)有较高的稳定性,对 CO、HC 和 NO_x 都有较高的转化活性和抗硫中毒能力。

1.1.2 汽车尾气净化催化剂的发展动向

日益严格的尾气排放标准为现有的净化催化剂提出了更高的要求,发展的方向主要是以下几个方面:

(1) 耐高温催化剂

汽车净化催化剂的热稳定性问题是当前世界各国研究的焦点。要解决冷启动问题最简单的方法是将催化转化器装在更靠近引擎排气口处,使催化剂能更快地达到起燃温度。但同时催化剂的工作温度也将大大提高。此外,欧洲高速车采用小容积,高转速发动机以及大载重量,高速车的出现使排气温度更高,这同样要求催化剂具有长期耐高温性能。通常的催化剂在近千度的高温条件下工作,很容易引起催化剂烧结和晶粒长大等现象,导致催化活性的大幅度下降。因此,在高温操作条件下,如何更好地稳定催化剂的活性组分,是当前研究的重点问题之一。目前,耐高温性能最好的催化剂,能经受 1050℃ 的老化实验,活性没有明显衰退,比现有商品催化剂的耐热性有了很大的提高。

(2) 低温起燃催化剂

提高汽车尾气净化效率的另一途径是设计低温起燃催化剂,并将其安装在离引擎出口稍远的位置上,以避免催化剂的操作温度偏高。为使催

化剂的低温活性增加,相应的要增加贵金属的含量,因而造价也高。Johnson Matthey 实验室开发的新型催化剂比传统配方催化剂的起燃温度低得多。这种新型催化剂能明显地提高汽车冷启动和怠速时尾气中 CO 和 HC 的转化率,达到加州 TLEV 和 LEV 排放标准。若将它与电加热或吸附方法结合起来,能达到加州的 ULEV 排放标准。

(3) 钯催化剂

在三效催化剂的活性组元中, Pd 的价格低于 Pt 和 Rh; 从催化剂的活性比较来看, 有文献报道对于新鲜态的 Pd 和 Pt 催化剂而言, 前者对三种主要气体污染物的转化效率均优于后者, 特别是在富氧和高温条件下, 前者更显优越性, 因而引起了人们的极大关注和广泛的研究。

Engelhard 公司的研究人员发现 Pt-Pd 催化剂可起到含 Rh 催化剂的作用, 它对 NO_x 的还原能力达到 Pt-Rh 催化剂的 85% 以上, 因此有可能采用这种催化剂来达到将来更严格的排放标准而不增加贵金属 Rh 的用量。Ford 汽车公司研究了 Pd 催化剂的耐高温性能, 以得到热稳定性更好的涂层(Washcoat)来满足近引擎催化剂的要求。他们将钯与碱金属及稀土氧化物相结合, 使其在高温下具有类似于 Rh 的催化活性。这是通过将特殊离子构造于 Pd 原子周围, 使高温条件下的活性位得到稳定的方法来实现的。这种活性位有促进水煤气转化反应产生 H_2 从而还原 NO_x 的功效。实验表明, 单独 Pd 催化剂(不含 Pt 和 Rh)在 1200°C 的热冲击后, 催化活性依然良好, 并有可能投入批量生产。此外, Engelhard 公司还研制了一种双层单 Pd 催化剂, 下面一层在低温下($<500^\circ\text{C}$)活性较好, 而上面一层, 在高温下效果较好。这两层的主要区别在于 Pd 和 Ce 的比例不同。Pd 催化剂的不足之处, 是对铅、硫等毒物比较敏感, 但 Pd 对开发新一代尾气净化催化剂仍有着巨大的潜力。

(4) 贫燃条件下 NO_x 的还原

为了提高燃料利用率和减少产生温室效应的 CO_2 的排放量, 近年来一直在研究贫燃状态下(空/燃 >14.6)工作的汽油发动机。研究表明, 将空燃比由现在的 14.6 提高到 22, 汽油引擎效率将大大提高, 可节约燃料 15%; 另外柴油机也将在空燃比为 20-40 的贫燃条件下工作。在这样的空燃比下, 通常的三效催化剂能有效地控制 CO 和 HC 的排放, 但对 NO_x 的还原能力将大大下降, 因此, 人们一直在探索能在贫燃条件下有效还原 NO_x 的催化剂, 并取得了一定的进展。目前能直接分解 NO_x 的催化剂是通过离子交换方法交换的方法负载于 ZSM-5 或 Y 型分子筛上有较高的活性

的 Cu、Co、Ni、Ca、Fe、Zn、Pt 等，特别是 Cu-ZSM-5 对富氧条件下 NO_x 的直接分解转化率很高，这为高空然比汽车尾气中 NO_x 的净化预示了良好的前景。但这种催化剂在有水蒸汽存在时很容易失活，所以仍处在实验室研究阶段。

1.2 汽车尾气净化催化剂的载体

自 1975 年以来，催化净化技术一直世界各国用于满足日益严格的废气排放标准的手段^[1]，由于许多经济的和技术的原因，目前，汽车排放控制催化剂采用的大多是负载型催化剂，一般由活性组分，载体和催化助剂组成。活性组分高度分散于载体表面，催化剂的载体为活性组分提供大的比表面，因而能够阻止烧结，稳定活性组分，提高耐热性；提高活性组分的分散度，减少用量。催化剂的稳定性在很大程度上由载体的稳定性决定。因此，载体在整个催化剂研究中占有重要的地位。

汽车尾气净化催化剂的载体必须具有：(1) 高的几何表面积，有利于活性组分分散，减少活性组分用量；(2) 好的催化剂粘附力；(3) 低的阻力；(4) 耐高温，不易发生高温相变；(5) 抗热冲击；(6) 耐腐蚀；(7) 机械强度大；(8) 不含有与活性组分反应或使活性组分中毒的成分；(9) 低的热容量，高的热导率；(10) 具有适当的吸水性，成本低^[6, 28]。这些性能主要由催化剂的第一载体和第二载体的性质决定。

1.2.1 第一载体

(1) 载体的形状

催化剂的载体，由于其结构不同，大致可分为整体蜂窝型和颗粒型。在早期的汽车催化剂市场，曾广泛采用粒状氧化铝（直径几个毫米的 γ - Al_2O_3 或 η - Al_2O_3 球）作为氧化型催化剂的载体。后来为适应对 CO 和 HC 日趋严格排放限制，还开发了低密度高比表面积的氧化铝球状载体^[2]，有效的提高了催化剂活性，也降低了 TWC 中铈的用量（从 0.56 克降低到 0.12 克/L）。但其强度低，易破碎，造成阻力大，影响发动机的动力性能。随着对贵金属分散度、热稳定性的要求不断提高，尾气净化更多的是采用蜂窝状整体载体。

蜂窝状载体总的优点是(1)无磨损(2)易安装(3)低压降等。

(2) 蜂窝状整体载体的基质

蜂窝状整体载体可由金属和陶瓷两种基质制成。

西安建筑科技大学硕士学位论文

蜂窝陶瓷载体几乎全由组成为 $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ 的堇青石制得。堇青石以其优良的性能，已逐渐成为工业标准。其主要的优点在于：

- (a) 能通过挤压过程进行加工，这种过程是唯一适合大批量生产的过程；
- (b) 由于本身固有的低的热膨胀系数($8\sim 12 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)抗热冲击性能好；
- (c) 高的熔点，在 1460°C 软化；
- (d) 具有适合涂层技术需要的开孔率及孔径分布(30-35%的开孔率，以及 $4\sim 15\mu\text{m}$ 的平均孔径)；
- (e) 抗压强度足以使其安装于转换器容器内以及承受汽车使用过程中的各种苛刻条件；
- (f) 原材料具有经济、易得、有可接受的煅烧性能的优点。

这些优良的性能使得蜂窝陶瓷载体具有以下优点：(a) 大的几何表面积，(b) 催化剂起燃速度快，(c) 较低的尾气出口阻力，(d) 催化性能与催化剂涂层的匹配，(e) 低的成本。

近年来发现，富红核石—莫来石系，钛酸铝系，氧化锆系有望成为堇青石系更有价值的新型耐热陶瓷载体^[29]。

金属载体一般由 Fe-Cr-Al 合金组成。相对于陶瓷载体，金属载体的优点为：(a) 更薄的壁，使其能提供更大的几何表面积和较好的几何结构，有利于催化活性物质的吸附，压力降也较低；(b) 热容低，使其低温预热较快；(c) 金属载体的热导率比陶瓷基质大约高出 2 个数量级因而具有好的热导性，陶瓷载体几乎是不导热的；(d) 具有更大的机械强度。金属载体因其比陶瓷载体更为优越的性能，吸引了很多的研究者和用户。金属载体也存在一些缺点，其较大的热膨胀系数一方面使其易于与净化器壳体匹配，但由于与涂层材料膨胀系数较大的差异，在使用过程中，由于温度的不断变化，二者之间将产生较大的应力，从而使涂层易于脱落，缩短催化剂的使用寿命。

解决以上问题的途径是在金属载体与氧化铝陶瓷涂层之间增加一个过渡层，从而产生一个膨胀系数的梯度效应，使载体与涂层之间结合更牢固。对金属载体与涂层之间过渡层的研究，目前国外已取得了一些进展，但具体的技术细节未有报道^[6]。

Masuhiko Fukaya 对用于汽车尾气净化器的 Fe-Cr-Al 合金进行了系统的研究^[30]。从抗氧化性，高温疲劳强度的角度出发，提出了 Cr 和 Al 的最佳含量 (Cr 为 20%，Al 为 5%)。在不锈钢中加入稀有金属，如 Ti、Zr、Hf (铪) 能有效提高 Cr-Al 不锈钢的氧化粘结性。不锈钢中加入 0.08% 钨

西安建筑科技大学硕士学位论文

系金属可提高合金的抗氧化能力。

金属薄板中 Cr、Al 等元素的含量对载体寿命影响很大，尤其是 Al 的含量对载体的影响更大。但传统的由铸造、轧制工艺制造的合金由于 Al 含量的增加，脆性大幅度增加，因此，在传统的工艺条件下，合金中 Al 的含量只能提高到 5%，为了改善金属载体合金的高温抗氧化性能及抗腐蚀，K·Emmerich 等用单辊铸造法^[31, 32] (single-roller method) 直接将液态合金以 $10^4 \sim 10^6 \text{K/s}$ 的速度快速冷却，将合金中 Al 含量提高到 14%。此外加入少量的 La 或钇 (Y) 以延长载体使用寿命，加入 Si 以提高钢硬度。

C. Steve Chang^[33] 等用轧制结合的方法在铁素体不锈钢板两侧表面各复合一层含稀土 La 或 Ce 的金属铝薄层，经扩散退火，获得了具有较高的抗氧化性能和加工性能的复合材料，用于制造金属蜂窝载体并获得了美国专利。

(3) 蜂窝载体的形状和大小

Hegedus 研究了蜂窝孔道的几何形状对氧化催化转换器性能的影响。他指出，通过选择合适的孔道外形，尺寸以及进料流量，可以大大减小蜂窝载体的尺寸和重量；对固定的转化率，长方形载体是最短的。

表 1-1 先进催化转换器载体的效果

载体孔几何尺寸	相对 HC 排放, %	相对 NO _x 排放, %
400/6.5	100	100
400/4	88	94
600/4.3	78	74
600/3.5	65~74	74~93
900/2	52~66	59~75
1200/2	41~57	57

Culati 研究了孔道的几何形状对载体抗热冲击的影响后指出，孔道的几何形状对决定蜂窝载体的特性起了重要的作用。对于固定的载体大小和表面积，要获得同样的抗震力，三角形孔道比正方形孔道需要低的热膨胀系数；高的孔道密度需要较低的热膨胀系数，以保持同样的抗热冲击力。作者得出结论，孔道外形的选择依赖几个因素，例如：压降，热量和质量传递以及转化率。

Howitt 也研究了蜂窝载体的几何形状对一些重要的性能如, 压力降, 抗热冲击, 机械强度以及催化活性等的影响, 指出, 孔道密度和壁厚与载体的机械强度有直接的关系。有研究表明, 载体的孔道密度与壁厚对催化剂的净化效率有很大的影响。表 1-1 即为载体孔道密度和壁厚与催化净化效率的关系^[34], 从表中可以看出, 孔密度越大, 壁厚越小, 净化效率越高。

制造技术的发展, 可以使孔道壁厚进一步减少, 或者使孔道密度进一步增加; 另外, 载体材质的改进, 如正处于开发阶段的金属载体, 也使进一步大幅度增加孔密度和减小壁厚成为可能, 这样可使载体的几何表面积增加, 有利于使催化剂活性提高。

图 1-1 是金属蜂窝载体的一般结构形式。

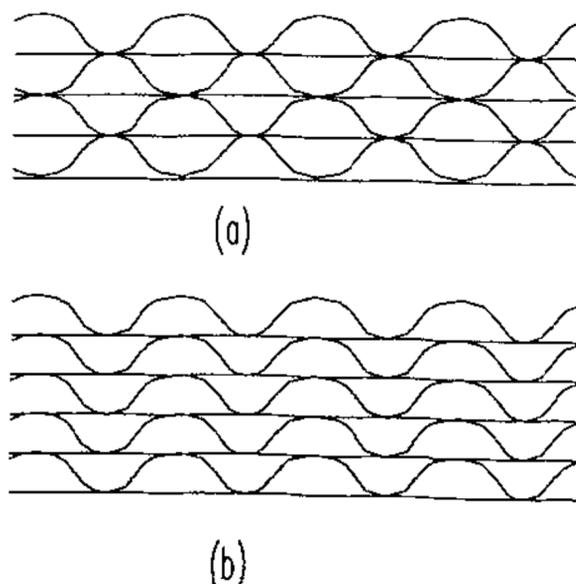


图 1-1 金属蜂窝载体的结构

1.2.2 第二载体

蜂窝状整体载体因其特有的优点被广泛采用, 但无论是陶瓷基质还是金属基质, 其比表面积均较小, 因此, 为了提高载体的机械强度和满足催化要求的高比表面积, 采用涂层、干燥和焙烧的方法将具有高比表面积、多孔性的物质固定在蜂窝状载体上, 被成为第二载体, 它和第一载体结合的好坏在很大程度上决定了催化剂的活性和寿命。制备催化剂的关键首先是将涂层均匀地固定在第一载体的内表面, 其次是负载贵金属和助剂。

(1) 蜂窝陶瓷涂层的制备

目前主要有以下几种生产高表面涂层的方法: 浸涂法 (dipcoat)、溶胶-凝胶法 (sol-gel)、预涂覆 (precoat) 以及化学气相沉积法 (CVD)。

浸涂法获得 γ - Al_2O_3 陶瓷涂层的制备过程: 将工业 γ - Al_2O_3 通过球磨或胶体研磨获得细 Al_2O_3 粉末, 加入到某种分散剂、悬浮剂中制成具有合适得粘度、流动性和表面张力的浆料; 将整体型蜂窝载体浸入制备好的浆料中, 一定时间后取出, 经干燥后以几百度的温度焙烧, 即可得到所需的

陶瓷涂层。这种方法一般用于陶瓷蜂窝载体。

溶胶-凝胶法是一种低温材料合成法。目前，国外对溶胶-凝胶法制备氧化铝陶瓷膜的研究已取得了重要的进展^[35, 36, 37, 38]。溶胶-凝胶涂层技术是利用易水解的金属醇盐或无机盐，在某种溶剂中与水发生反应，经水解缩聚形成溶胶。将溶胶涂覆在金属表面，经干燥和热处理后即可得到陶瓷涂层。溶胶-凝胶法制备陶瓷涂层的特点是 (a) 反应可在较低的温度下进行，这可能是该方法最明显的特点；(b) 易得到高纯度，高均质且成分准确的材料；(c) 所需设备简单，操作方便^[39]。

与传统的工艺的不同，预涂覆法是在进行卷制加工之前对合金薄板预先涂覆一层活性 Al_2O_3 陶瓷涂层，并在氧化气氛中焙烧，而在卷制之后不再对蜂窝载体氧化处理或涂覆活性层。预涂覆法可以使工艺过程更加灵活，可以获得涂层结合强度更高，涂层分布更均匀的合金薄板。预涂覆法的工艺简图见图 1-2^[40]。

有文献对由可溶性盐得到的载体与从胶态物质得到的载体进行了比较，结论为：(a) 胶体分散物质对催化组分的反应性能很低，因此胶体材料比从可溶性盐得到的共沉淀材料难以发生固相反应，

(b) 胶体颗粒比共沉淀盐的颗粒来得大，这就导致最终的催化剂具有合适的孔径大小、孔分布和孔结构。因此第二种方法用的较为普遍。

在第二种方法中，具有高表面的氧化物有很多，但一般选氧化铝制备涂层，原料可以是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，也可以是假一水软铝石，加入分散剂，表面活性剂等助剂制成一定浓度的溶胶后负载到蜂窝载体上。选择氧化铝作载体的涂层有下列优点：(a) 氧化铝较便宜；(b) 氧化铝的等电点是 9，其表面可带正电或负电，因此能选择性吸收离子；(c) 氧化铝不与反应气进行反应，(除了一些毒物)；活性组分中的贵金属如 Pt、Pd 等在氧化铝中的

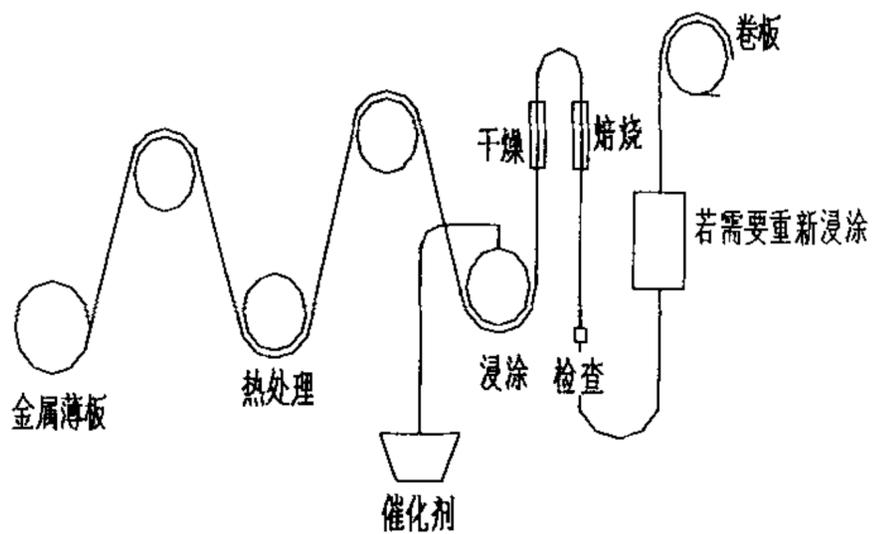


图 1-2 预涂覆法的工艺流程简图

扩散非常少，这种活性组分就稳定成具有大的表面积的小簇；此外，能在氧化铝成形过程中精确控制其孔隙率。

要得到高质量的涂层，氧化铝胶液必须具有良好的流动性和稳定性。流动性好的浆液可使体系能渗透到蜂窝载体的深层而使孔道得以均匀涂覆，而稳定的体系便于实际的操作过程。对于稳定的体系，有两种途径可达到此目的：一是控制浆液的 pH 值；二是加入少量的高聚物或表面活性剂。实际的研究结果表明，浆液的 pH 值控制在 3~4 的范围内，流动性最好；当 PH=9 时，体系最不稳定，发生快速聚沉。表面活性剂的加入能使 Al_2O_3 或其它固体粒子发生强烈的表面改性；表面活性剂选择适当，能改变固体粒子与溶剂的互溶性，形成流动性很好的体系。另外，溶胶中电解质的浓度也影响体系的稳定性：在相同的电解质浓度下，高浓度的氧化铝溶胶具有较低的稳定率，在相同的 Al_2O_3 浓度下，高电解质浓度的溶胶具有较低的稳定率。

(2) 蜂窝陶瓷涂层的性质

理想的蜂窝陶瓷涂层应具有 (a) 在载体表面涂覆的高度均匀性，(b) 大的表面积，(c) 陶瓷涂层对基质具有大的附着力，(d) 好的热稳定性。这些性质的获得依赖于制备方法和蜂窝状整体基质的性质。

涂层的热稳定性可通过添加少量的异种氧化物(如 La_2O_3 , ZrO_2 , BaO 等)来改善；浆液的流动性好能获得涂覆均匀的涂层；而提高蜂窝陶瓷涂层的上涂量则能增大涂层的比表面积。上涂量越高，则涂层的比表面积就越

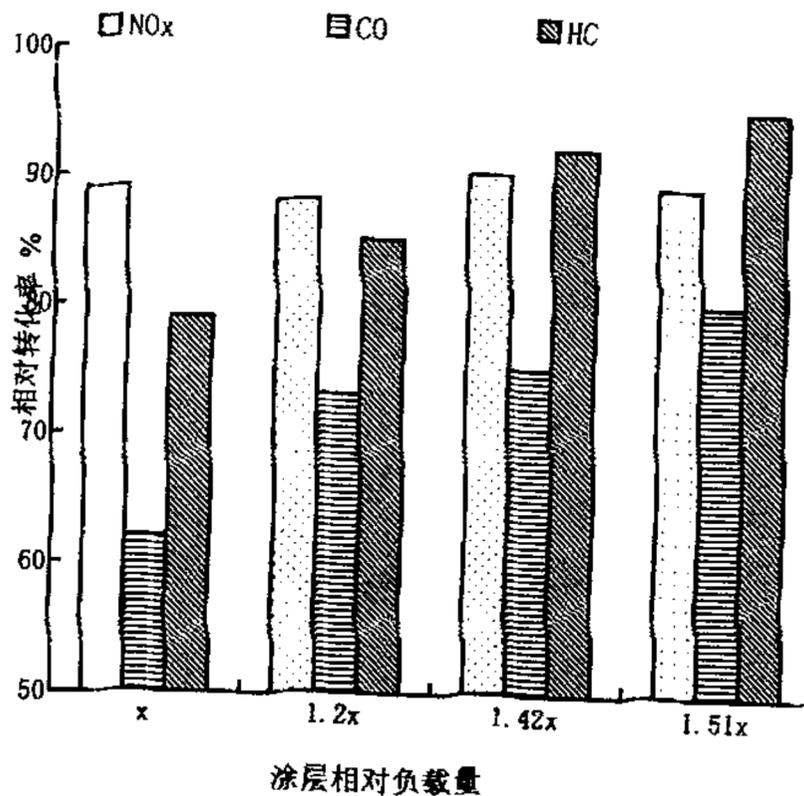


图 1-3 涂层负载量与转化率的关系

大。

氧化铝涂层的作用是稀释，支撑和分散催化剂活性组分和少量的助剂。对于特定的催化剂活性组分，上涂量越高的涂层，为催化剂提供越大的表面积，使贵金属活性组分得以更好的分散，降低了相邻贵金属组分相互作用的机会，阻止发生聚集烧结，活性组分得到更为稳定的分散，提高了贵金属的利用率，催化剂的活性也随之提高。另外，涂层表面积的增大，将提高催化剂的抗中毒能力，因为，涂层能起到毒物吸收剂的作用。有研究结果如图 1-3^[41]。

由图 1-3，蜂窝载体涂层的上涂量越高，催化剂的活性越好。提高蜂窝载体涂层的上涂量，对提高催化剂性能有重要的意义。

一般文献报道，提高蜂窝载体涂层的上涂量可通过提高固体含固量及多次重复上涂来实现。

1.3 蜂窝陶瓷涂层的热稳定性

催化剂一般由三种主要成份组成：载体，活性组分，助催化剂。负载型催化剂的活性组分以高度的分散状态负载于载体之上。汽车催化剂的热稳定性主要由以氧化铝为基质的涂层的热稳定性所决定。活性氧化铝具有大的比表面积，较强的吸附力。但它有一个致命的缺点：热老化，即在高温下发生相变和烧结，由 γ -氧化铝转为 α -氧化铝，内部孔结构发生变化，小的微孔消失，较大的孔扩展，引起比表面积急剧下降，不但起不到稳定负载其上的贵金属晶粒的作用，还将加快晶粒烧结长大。这种转变温度一般在 900°C 以上，有的论文记载为 850°C 以上。在实际的汽车行驶过程中，由于发动机的非稳态操作，其尾气排放的温度有时高达 900°C ，而 CO、HC 在催化剂上氧化所产生的反应热也增高催化剂的温度。据理论估计 1% 的 CO 完全转化释放出来的热量，其绝热温升 90°C 左右；若发动机火花塞出故障时，尾气中的 CO、HC 的浓度剧增，催化剂床层将达到非常高的温度。因此，如何提高涂层的热稳定性一直是研究者们所努力的方向。目前普遍采用的是添加稳定剂。人们一直在尝试不同的方法以改进涂层的热稳定性。

(1) 添加稳定剂

γ -氧化铝转变为 α -氧化铝的正常相变温度是 1100°C 。当把一些化合物添加到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变温度会发生变化，或变大或变小。

不少学者在这方面作了大量的工作，并对添加化合物后导致的结构、性质变化的机理作了研究。

添加的化合物大多是碱金属或碱土金属氧化物，过渡金属氧化物，稀土金属氧化物以及 SiO_2 等^[42-45]。

选择掺杂元素的一般原则是^[46]：

(a) 它们可以通过水溶性的硝酸盐获得。(便于在相同条件下完成所有的浸渍)

(b) 它们的离子半径要么非常接近要么远不同于 Al^{3+} 的半径。

(c) 它们只有一种稳定的氧化态，以避免固态条件下的任何氧化还原现象的发生，便于确定外来阳离子的化合价，从而可以预测由这种阳离子掺杂所引起的点缺陷的本质。

据报道^[45]，添加剂的量在 0.1%~15% (wt) 之间。

不同的掺杂元素对氧化铝的稳定作用是不同的。有研究表明稀土金属，碱土金属氧化物 (BaO 、 SrO 、 CaO)，硼 (B)， SiO_2 对改善氧化铝的热稳定性最为有效，但其稳定机理各不相同。另外 Li_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ThO_2 、 SnO_2 等也在一定程度上可稳定 Al_2O_3 的结构。相反， In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 V^{5+} 、 Mo^{6+} 、 Co^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Cr^{3+} 等则降低过渡氧化铝的稳定性，加速其烧结和 α 相变。较有争议的是 La^{+3} 和 Zr^{+4} 。

BaO 的高温稳定作用被认为是由于 BaO 的引入改变了 Al_2O_3 的结构，形成了铝酸盐相 (BaAl_2O_4 和 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$)，Machida^[43] 和 Labalme 认为 BaO 通过与 Al_2O_3 的固相反应生成铝酸盐阻止了 Al^{3+} 的体相扩散，且 BaO 还消除了引起烧结的可移动物种 AlOH ，降低了烧结动力学速度，抑制了烧结。

许多学者认为 BaO 与 Al_2O_3 高温下发生固相反应生成六角分层结构是 BaO 具有稳定作用的根本原因。在这种结构下，晶体在 z 轴上生长会受到强烈抑制，即晶体以尖晶石

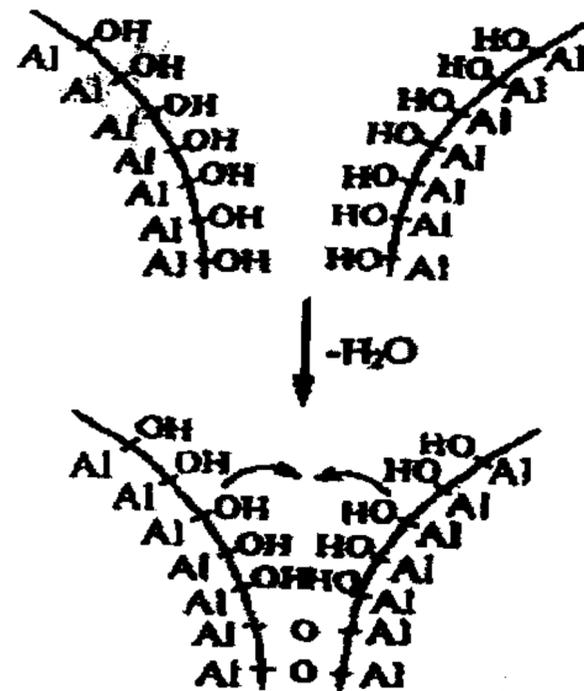


图 1-4 氧化铝表面颗粒间的脱羟基模型

块堆积方式在 Z 轴上生长会非常慢。晶体生长的各向异性是六铝酸盐高温下保持表面积的原因。但刘勇等人研究发现, BaO 的稳定作用受前驱体的影响, 因此他们认为六铝酸盐的形成很可能不是 Al_2O_3 高温稳定的根本原因^[45]。

稀土元素 La 对提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的稳定性也有一定的作用。 La_2O_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以 1:1 混合, 即使经 1200°C 老化, 氧化铝仍能保持 $37\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 这是由于形成了一种在高温下稳定的 La- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层状结构, 与 $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 类似。

有文献报道, 氧化铝的烧结是由于相邻粒子上的羟基($-\text{OH}$)脱去而生了新的 Al—O—Al 键的结果, 因此期望添加剂能代替羟基, 减少新键的生成, 降低表面积的损失。Johnson^[47]认为 SiO_2 可取代 Al_2O_3 表面羟基而抑制烧结。在水蒸气存在条件下, Beguin^[48]认为 SiO_2 的高温 (1220°C) 稳定作用在于 Al_2O_3 表面的 AlOH 被不易移的 SiOH 取代, 并在脱羟基过程中形成 Si—O—Si 或 Si—O—Al 桥, 消除 Al_2O_3 表面的阴离子空穴。 Ahlstrom-Silversand^[49]制备了 Si 摩尔含量为 5%~8% 的改性 Al_2O_3 , 发现 Al_2O_3 的稳定性随 Si 含量的增长呈对数增加, 且 Al_2O_3 的烧结速率在水蒸气体积分数为 1%~20% 区间内不受其变化的影响, 并认为 SiO_2 的稳定作用比 La_2O_3 和 BaO 强, 刘勇等人的研究结果表明在 1200°C 高温下, SiO_2 的添加有一个最大量, 超过这个值, 则不利于 Al_2O_3 的高温稳定。

欧洲专利 019950 认为同时使用 La_2O_3 和 BaO 对稳定氧化铝比单独使用 La_2O_3 和 BaO 效果好, 比其它碱土或稀土金属氧化物效果更加明显。也有文献报道, Ba 和 Zr 的同时使用比单独使用效果好。

(2) 涂层的改进

提高热稳定性的另一种方法是制造一种热稳定的氧化铝。不是通过添加稳定剂, 而是通过采用合适的准备程序以及控制氧化铝的结构和表面形态来实现的。K. Masuda 等人以三异丙基铝 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ 为原料, 添加适当的溶剂如 2-甲基戊酮-2, 4-二醇, 通过一定的制备程序, 制得热稳定性较好的氧化铝。B. Engler 等研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 作为燃烧催化剂的涂层 (70wt% CeO_2)。 CeO_2 在涂层中分散均匀, Al—Ce—O 载体本身对 CO 有较小的活性, 活性组份比单一 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层以更分散的形式吸附在 Al—Ce—O 涂层表面上, 载体的烧结以及载体与活性组份间的固相反应受到了抑制。

用 TiO_2 代替 Al_2O_3 的研究也令人瞩目, 对 CO—NO 反应, Pt / TiO_2 活

性优于 Pt / Al₂O₃, 但 TiO₂ 在高温下也会烧结; 将 TiO₂ 涂在热稳定性能优良的 SiO₂ 载体上(70~90wt% TiO₂)明显改变了 TiO₂ 的结构和性质, 大大提高了钙钛矿 TiO₂ 的稳定性。附载上活性组份后, 获得稳定、高的活性。TiO₂ 还可和 Al₂O₃ 混合共同作为载体涂层使用。

氧化锆也是一种可取代氧化铝的引人瞩目的载体材料。

本实验采用添加稳定剂的来提高涂层的热稳定性能。选用 La、Ce、Ca、Ba、Si 等作为稳定剂。

1.4 本课题所要解决的主要问题

在综述 1.2 中指出, 金属载体相对于陶瓷载体有更高的几何表面积、开孔率和热传导系数; 更低的排气阻力、比热容; 金属良好的延展性使其具有优良的加工性能。但是与陶瓷载体一样, 金属载体本身的表面积不足以提供催化剂活性组分所需的大表面积, 都需要事先涂覆一层高比表面积的物质。目前, 一般选择 γ -Al₂O₃ 陶瓷作涂层材料, 然而由于金属载体与涂层材料的物理性质的差别很大, 涂层与基体之间的结合强度很低。涂层与基体间的结合问题也是金属载体使用所面临的难题之一。本课题在现有的表面处理方法中, 依据操作方便, 技术成熟的原则, 选用磷化法处理金属载体表面, 之后再涂覆铝溶胶的方法, 试图解决载体与涂层的结合问题。与此同时, 以氧化方法处理金属, 再涂覆溶胶焙烧, 与磷化法作了比较。

1.4.1 金属的磷化概述

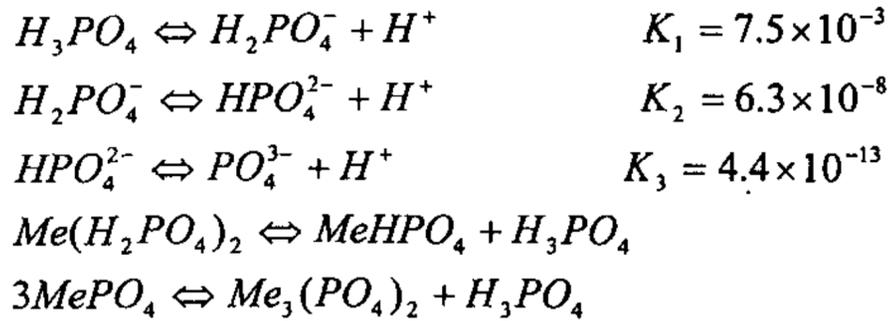
目前, 在金属的表面涂装领域, 金属的磷化处理工艺得到了广泛的应用。它是指将金属件经过一定的化学或电化学处理在金属件表面形成一层以难溶磷酸盐为主要成分的化学转化膜。磷化膜一般都具有不耐水、不耐酸碱、不导电、不导热等性能, 同时膜层呈多孔性。膜的形成不影响金属件本身的力学性能。

(a) 磷化成膜机理

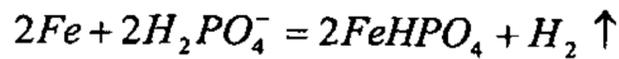
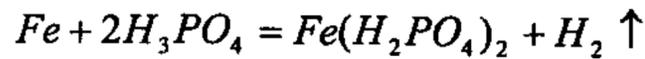
磷化是一个复杂的化学反应过程, 磷化膜的形成涉及两大基本要素, 即成膜程度与成膜速度, 也就是说关系到化学反应热力学和反应动力学两方面的研究。目前, 有关研究还大多局限于磷化液中各组分作用及改善磷化膜性能、改进磷化工艺等方面的探讨。对成膜机理的研究较少。为多数学者所认可的成膜机理一般包括以下四步反应过程: 电离、水解、氧化、结晶^[50]。

西安建筑科技大学硕士学位论文

磷化开始前,磷化工作液中存在游离磷酸的三级电离平衡以及可溶性重金属磷酸盐的水解平衡:



其中 Me 代表成膜离子,包括 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等重金属离子。磷化之前上述电离与水解处于一种动态平衡状态,当被磷化金属(例如钢铁)投入磷化液后,随即发生被处理金属表面的阳极氧化过程:



由于金属表面氧化过程的发生,从而破坏了磷化液的电离与水解平衡,随着氧化的不断进行,游离磷酸不断消耗,促进了原电离反应和水解反应的进行,溶液中 Fe^{2+} 、 $H_2PO_4^-$ 及 PO_4^{3-} 浓度不断增大,当浓度增大至 $FeHPO_4$ 、 $MeHPO_4$ 及 $Me_3(PO_4)_2$ 、 $Me_2Fe(PO_4)_2$ 或 $(Me,Fe)_5H_2(PO_4)_4$ 等物质的溶度积时,这些难溶的磷酸盐便在被处理金属的表面活性点上形成晶核,并以晶核为中心不断向表面延伸增长而形成晶体;晶体不断经过结晶—溶解—再结晶的过程,直至在被处理的金属表面形成连续均匀的磷化膜。

Ghaili 曾进行钢铁在锌系中温磷化过程中电位~时间变化规律的研究。根据所测得的电位 (ϕ)~时间 (t) 曲线,提出了磷化膜形成的五步机理假设^[50, 51]。

第一步即 1 区段,电位 ϕ 负移至峰值,此时金属表面被氧化,磷化开始:



第二步为 2 区段,电位 ϕ 迅速正移,表面发生非晶态沉积:



第三步为 3 区段,电位 ϕ 重新负移,表明基体表面继续进行阳极氧化。

第四步为 4 区段, 电位 ϕ 缓慢正移, 为主要成膜区段。

第五步为五区段, 电位继续缓缓正移至恒定值, 表明晶体经历溶解与再结晶直至形成连续的具有一定厚度的磷化膜。

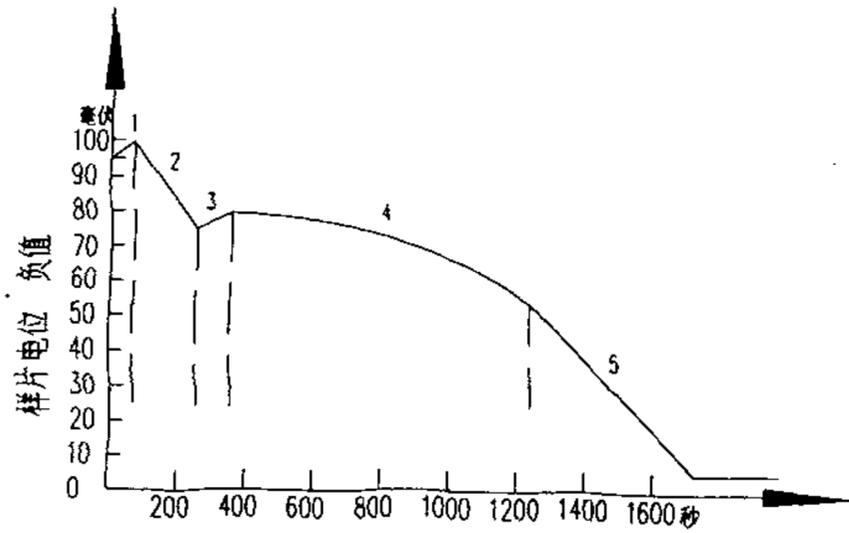


图 5 铜铁锌系中温磷化 $\phi-t$ 曲线

(b) 影响磷化的主要因素

(1) 游离酸度 (FA) 它是指磷化液中游离磷酸所电离的游离 H^+ 浓度。FA 是控制磷化液中成膜物质的组成形式, 控制槽液中电离与水解平衡状况以及保持槽液稳定的重要因素, 直接影响磷化的难易、快慢以及磷化膜性能的优劣、槽液沉渣的多少。

(2) 总酸度 (TA) 也称全酸度, 指磷化液中 H^+ 浓度的总和, 包括磷酸第一、第二级电离的 H^+ 、重金属盐类水解产生的 H^+ 以及各种重金属离子的总和。它是控制磷化液中成膜离子浓度的重要因素, 同 FA 一样也影响磷化的快慢和磷化膜的性能优劣。

在本课题研究中, 由于实验条件所限, FA 和 TA 的控制不分开测试, 而用 pH 来控制磷化液的酸度。

(3) 膜物质组分与含量 主要成膜物质的组分与含量对磷化具有决定性的影响。主要成膜物质的含量不仅影响磷化速度、膜层厚薄, 而且影响磷化膜的成分及其晶型结构, 从而影响膜的性能。对于锌系磷化来说, 由于膜成分中的 $Zn_2Fe(PO_4)_2$ 的耐腐蚀性能良好, 因此希望膜中此种成分含量高些, 影响它的含量高低的因素是磷化液中 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 的含量及其相互间的比例, Zn^{2+}/Fe^{2+} 的浓度比大, 则此成分少。而磷化液中 Fe^{2+} 的含量需严格控制一定范围内, 因此要降低 Zn^{2+}/Fe^{2+} 的比值, 只能控制 Zn^{2+} 的浓度。开发低锌磷化液是当前研究的一个目标。另外主要成膜离子 Me^{2+}/PO_4^{3-} 的浓度比, 对磷化膜的成分也有很大影响。如低锌磷化, 由于

Zn^{2+} 浓度低（通常 $Zn^{2+} < 1.5g/L$ ），要保证磷化速度，就必须提高 PO_4^{3-} 的含量以保证成膜物质的浓度积达到晶体的溶度积，促进晶体的形成。

影响磷化的还有其它一些因素，如促进剂，磷化温度和时间，金属表面状态等，这里就不再一一列举。

(c) 磷化膜性质

(1) 膜厚与膜重 磷化膜的厚度和单位面积上的重量，视所用磷化液的组成、工作温度、处理时间和工艺方法的不同，可以在相当大的范围内变化，二者之间有一定的对应关系：膜重 (g/cm^2) / 膜厚 (μm) 对于大多数磷酸盐膜，其比值为 1.5~3.5；对于轻膜和中等膜，比值为 1.5~2。磷酸盐膜的厚度（或膜重）对它与基体金属的结合力及其防护性能都有直接的影响。一般地说，愈厚的膜，同基体的结合力愈差，与此同时，其上的涂层也愈容易脱落。

(2) 膜的吸附性能 Kopec 的研究表明^[50]，磷化膜对肥皂溶液的吸附能力，仅同浸渍时间和溶液浓度有关，而与磷化处理时间无关；另外，磷化膜的吸附能力同膜的晶粒粗细和脱水程度有一定的关系。通常脱去部分水分子的磷化膜，其吸附能力较好。

1.4.2 本课题所要解决的主要问题

从前面的综述可以知道，目前汽车尾气净化器所用金属载体存在的问题有(a)金属载体与氧化铝陶瓷涂层的结合不牢问题和(b)氧化铝涂层的高温热老化问题。对于第一个问题，本实验拟采用在基体与涂层之间设置过渡层的方法，使二者之间形成一个热膨胀系数的梯度层，解决两者之间结合不牢固的问题。过渡层分别采用磷化和氧化方法得到的磷酸盐层和氧化物层，并对两种过渡层的优劣进行比较。对于第二个问题，本实验采用往氧化铝中添加稳定剂的方法，考察氧化铝的高温稳定性。

第二章 实验方案与实施过程

2.1 实验方案:

根据前面所述,我们知道,用Fe-Cr-Al合金做汽车尾气催化剂的载体,尽管现阶段相对于陶瓷载体的实用性来说还有一定的差距,但由于具有其它陶瓷载体所不能比的优异性能,作为载体使用,还是很有发展前景。如前面所述,由于这种合金的热膨胀与涂层热膨胀之间的较大差异,造成使用过程中涂层易于脱落的问题。根据现有涂层技术,本课题拟采用磷化及氧化两种方法,对合金表面进行处理,比较两种方法形成的过渡层对涂层的稳定作用。这是本课题研究的一个方面。

综述中已提及涂层的高温老化也是现阶段汽车尾气催化净化应用中遇到的问题,本课题决定用添加稳定剂的方法,考察涂层的热稳定性。

2.2 实验实施:

2.2.1 第一载体

本实验用Fe-20Cr-5Al-0.01Y合金片做载体。裁成3厘米×3厘米×0.1厘米的样片,并打磨至光学显微镜下可观察晶相的程度。

2.2.2 溶胶制备

本实验所用溶胶是以铝箔(或铝片),氯化铝,水为原料,三者以一定比例混合,在90℃以上的温度加热回流反应而成的稳定透明溶胶。

2.2.3 磷化液选取

根据现有文献资料^[50~60],决定用低锌,高锌,锌钙系及锌锰系磷化液对已打磨过的合金片进行磷化处理,从中选出磷化速度快,磷化膜致密的磷化液。磷化的快慢用等同时间处理条件下所得磷化膜的耐蚀性来评定(CuSO₄点滴实验)。以所选磷化液处理过的合金片涂覆不同浓度的溶胶液,经干燥后焙烧(此

步骤需经多次重复以得到较厚的涂层), 之后以高温 (750℃ 以上) 保温 (30 分钟) 一淬火 (冷水) 方式重复处理, 检验合金基体与涂层的结合强度。

2.2.4 氧化处理

将已打磨的合金片分别在不同的温度下氧化不同的时间, 之后涂覆溶胶, 并以与磷化后相同的处理方式, 对氧化后的合金片进行处理。并对两种过渡层进行比较。

表 2-1 给出了对 Fe-Cr-Al 合金进行氧化处理的方案

表 2-1 氧化处理方案*

时间 min	10	20	30	40
温度 °C	650	750	850	950

* 氧化时间和氧化处理温度做水平交叉

2.2.5 氧化铝稳定性实验

表 2-2 给出了稳定剂与溶胶混合时间与氧化铝焙烧后比表面积的关系^[43], 依据此表, 本实验将搅拌时间确定为 2 小时。

称取一定量的铝溶胶, 经 500℃ 焙烧 4 小时, 进行失重测定, 得到溶胶的含固量。将已知含固量的溶胶液分成若干份, 分别加入一定比例的稳定剂, 搅拌 2 小时, 在 120℃ 干燥, 之后高温焙烧, 分别测定其比表面积。

表 2-2 BaO · 6Al₂O₃ 的比表面积(搅拌时间及焙烧温度对比表面积的影响)^[43]

老化时间(h) ^a	比表面积(m ² /g) ^b		
	1300℃	1450℃	1600℃
0.5	10.8	8.8	8.6
1.0	12.5	10.2	7.3
2.0	16.4	11.2	8.7
12.0	18.5	12.5	11.0
24.0	18.3	13.4	9.5

a 加入稳定剂后搅拌时间。

b 在各温度下焙烧 5 小时后的比表面积。

西安建筑科技大学硕士学位论文

本实验稳定剂添加量占铝摩尔数的 0.15%~3.0%。

2.2.6 实验用主要试剂

表 2-3 是制备溶胶和添加氧化铝稳定性实验所用的主要化学试剂。

表 2-3 主要试剂一览表

名称	产地	纯度	级别	分子式
氯化铝	西安化学试剂厂	97.0	AR	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
铝箔	天津	99.9	AR	
正硅酸乙酯	西安化学试剂厂		AR	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
硝酸钡	西安化学试剂厂	99	AR	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
硝酸钙	西安化学试剂厂		AR	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
硝酸亚铈	西安化学试剂厂		AR	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
硝酸镧	西安化学试剂厂	\geq 44% La_2O_3	AR	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

2.3 测试仪器

PHS-3 型酸度计:

精度为: 0.05pH

比表面测试: 美国麦克仪器公司 ASAP2010 比表面及孔径分布测定仪。
称取一定重量的样品, 在 120℃ 条件下干燥 2 小时, 用 H_2 作载气, N_2 作吸附质, 用 BET 方法计算, p/p_0 控制在 0.059-0.200 之间。

扫描电子显微镜: 英国莱卡公司生产的 S-360 型, 主要附件 Exl II X 射线能谱仪, X 射线波谱仪。

第三章 载体合金的磷化及氧化实验

3.1 磷化实验

3.1.1 配制磷化液

表 3-1 是配置磷化液所需的主要化学试剂。

表 3-1 主要试剂一览表

名称	产地	纯度%	级别	分子式
磷酸	西安化学试剂厂	95	AR	H ₃ PO ₄
硝酸	西安化学试剂厂		AR	HNO ₃
硝酸钠	西安化学试剂厂		AR	NaNO ₃
亚硝酸钠	西安化学试剂厂		AR	NaNO ₂
硝酸锌	西安化学试剂厂		AR	Zn(NO ₃) ₂
氧化锌	西安化学试剂厂		AR	ZnO
硝酸锰	西安化学试剂厂	>50	AR	Mn(NO ₃) ₂
硝酸钙	西安化学试剂厂		AR	Ca(NO ₃) ₂

表 3-2 是四类磷化液配方的基础液组成。

表 3-2 磷化液配方

磷化液成分 (g/L 或 ml/L)	pH 值	温度 °C	编号
H ₃ PO ₄ (5~8)KH ₂ PO ₄ (20~24.5)KClO ₃ (0.6~1.0) 酒石酸(3.0)钼酸铵 (2.0~3.0)Cu(HCO ₃) ₂ (0.25~0.3)	2.4~2.6	80~85	A
ZnO(1.0~1.8)、H ₃ PO ₄ (8~12)、NaF(0.6~1.0)、 KClO ₃ (0~0.75)、NaNO ₃ (0~8.5)、 NaNO ₂ (0.8~1.0)	1.9~2.4	40~50	B
ZnO(7~9)、H ₃ PO ₄ (13~16)、HNO ₃ (5~7)、 Ca(NO ₃) ₂ (3~5)、钼酸铵(2~3)	1.8~2.2	50~60	C
Mn(H ₂ PO ₄) ₂ (3~8)、Zn(NO ₃) ₂ (10~20)、钼酸 铵、(1.5~2)酒石酸(5)、NaNO ₂ (1.0)	1.78~1.95	室温	D

3.1.2 评定磷化膜质量

从 (1) 外观：颜色、均匀性、致密性；(2) 耐蚀性：采用硫酸铜点

西安建筑科技大学硕士学位论文

滴法，按航天部标准 QJ479-88；(3) 稳定性：考察磷化液中出现沉渣的情况。

表 3-3，表 3-4 是磷化膜的评定结果，从耐蚀性实验结果，可以看出，C 类和 D 类磷化液处理的试样有较好的磷化膜，因此，在下一步的涂覆溶胶实验中，选用 C 类和 D 类磷化液处理的试样作涂覆实验。

表 3-3 磷化膜质量评定

		A	B	C	D
外观	颜色	彩色膜	浅灰色	深灰色	深灰色
	均匀性	不均匀	发花	均匀	均匀
	致密性	不致密	较致密	致密	致密
耐蚀性		低	较好	好	好
稳定性		稳定	稳定	稳定	稳定

表 3-4 磷化时间与耐蚀性关系*

A	磷化时间, min	30	40	50	60	70
	耐蚀性, s	8	12	25	50	70
B	磷化时间, min	30	40	50	60	70
	耐蚀性, s	20	35	80	150	120
C	磷化时间, min	20	25	30	35	40
	耐蚀性, s	50	100	120	140	210
D	磷化时间, min	10	15	20	25	30
	耐蚀性, s	30	67	113	150	>5 分钟

*表中数据均为多个同类试样的平均值。

3.2 氧化处理

将抛磨好的试样分别以 650℃、750℃、850℃、950℃ 的温度和 10 分钟、20 分钟、30 分钟、40 分钟的时间作氧化处理，之后作溶胶涂覆实验，并与磷化处理试样作比较。

3.3 溶胶涂覆实验

在本实验中，胶液为氯化铝，水，铝箔三者按一定比例混合，在 90℃

西安建筑科技大学硕士学位论文

以上温度加热回流 24 小时而成的稳定透明溶胶。pH 值在 2.95~3.81 之间。所用溶胶的浓度分别为 5%，10%，14%（均换算为 Al_2O_3 的重量百分比）；草酸加入量分别为每 100 克溶胶中：1.0 克~1.8 克；稳定剂加入量为 0.15~3.0%；表面活性剂加入量为 0.1~0.5%。

在本实验中以不同浓度的溶胶，加入不同量的草酸、稳定剂和表面活性剂，对磷化和氧化过的试样进行涂覆。

3.3.1 实验结果与讨论

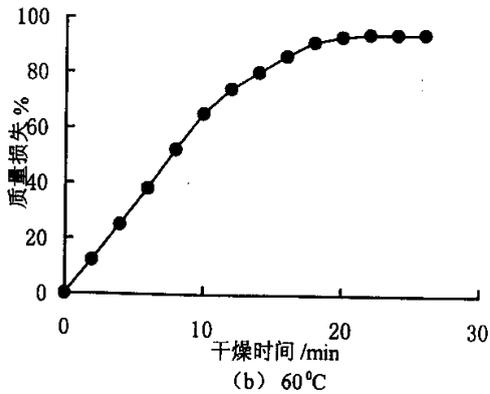
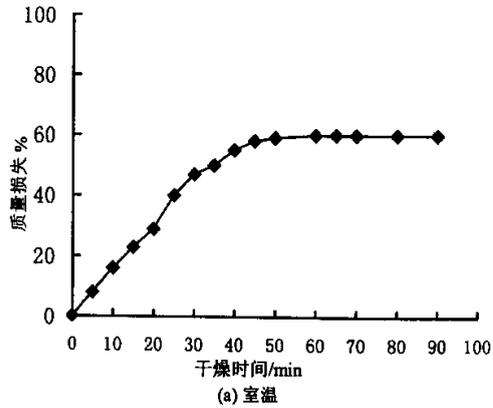
(1) 涂膜及早期干燥

将处理过的试样放入培养皿，用电子分析天平准确称重，之后以提拉法涂膜，连带培养皿再次称重。放入烘箱，分别以 60℃、80℃ 干燥，并测定各温度下溶胶膜的质量损失-时间曲线。另外考察添加草酸和稳定剂对溶胶膜早期干燥行为的影响。

(a) 质量损失曲线及不同干燥制度下薄膜的表观情况

早期干燥的温度范围为室温至 80℃，主要发生溶剂水的排出。

图 3-1 中 (a)、(b)、(c) 分别是室温、60℃ 和 80℃ 下溶胶早期干燥的时间与质量损失曲线。从质量损失曲线可以看出，溶胶干燥过程中，存在三个明显的阶段，即干燥从一个恒速期进入另一个恒速期，而后进入质量稳定期。且第二恒速期干燥速度明显低于第一恒速期。从质量损失曲线还可以看出，



相同的溶胶在不同的温度下，两恒速干燥期的转变点有所不同，温度越高，第二恒速期出现的越早。这说明在较高的温度下，在第一恒速期就可以排出较多的溶剂。在两个恒速期，质量的损失均来自溶剂的蒸发。但在第一阶段，由于溶胶颗粒在溶剂中较分散，溶剂水就极易排出，因此，此阶段膜质量就有较大程度的损失。而随着溶剂水的不断排出，胶体

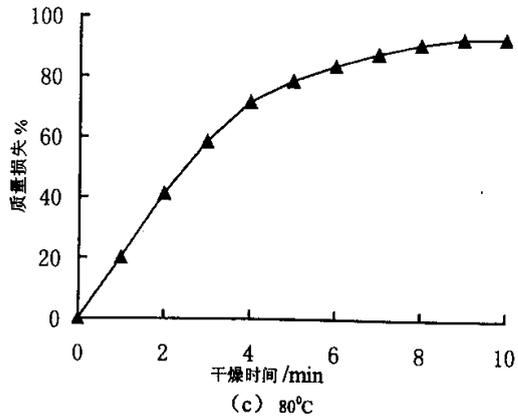


图3-1 不同温度下的质量损失曲线

*均使用浓度为10%添加1.5克草酸的胶液

粒子不断接近，溶剂水收缩至胶粒内，此时蒸发面积减小，蒸发速度降低，因此，第二恒速期的质量损失率降低。在质量稳定阶段，溶胶膜将逐渐失水干缩为凝胶膜，此时若提升温度，将由于膜内外收缩不均匀加剧，造成膜

层开裂。

根据质量损失曲线，本实验采用分级干燥制度，实验结果见表 3-5。

表 3-5 不同干燥制度下溶胶干燥后的表观情况

干燥条件	膜层表观
室温 (30℃左右)	半透明，无裂纹
60℃	透明，微裂纹
80℃	透明，微裂纹
80℃ → 60℃ → 室温	透明，无裂纹

从表中可以看出：非常缓慢的干燥（如室温下干燥），得到无裂纹但不透明的凝胶膜。这是因为，在干燥过程中，随溶剂水的排出，溶胶粒子互相接近，产生不均匀团聚，以“结晶-长大”形式析出，使凝胶膜的均匀性大大降低。此外，室温干燥后，由于溶胶粒子表面的水分不能充分充分排出，在以后的焙烧阶段，升温速度也必须很低，否则容易引起膜层开裂；

直接以较高的温度(60℃或80℃)进行初期干燥,水分虽然可以及时排出,避免了大的结晶物的生成,但因干燥过快,膜表面和内部由于不均匀收缩,也容易造成膜层开裂;以阶梯式干燥(80℃(第一恒速期)→60℃(第二恒速期)→室温(质量稳定期))则可以获得均匀透明且无裂纹的干凝胶膜。

(b) 草酸加入量对溶胶膜表观情况的影响

从图 3-2 可以看出,在表面活性剂加入量相同的情况下,随着溶胶浓度增大,要保证溶胶膜初期干燥不产生开裂,就需要加入较多的草酸。

从图 3-2 还可以看出,在草酸加入量相同的情况下,随着溶胶浓度增加,要保证溶胶膜初期干燥不开裂,就需要加入更多的表面活性剂。

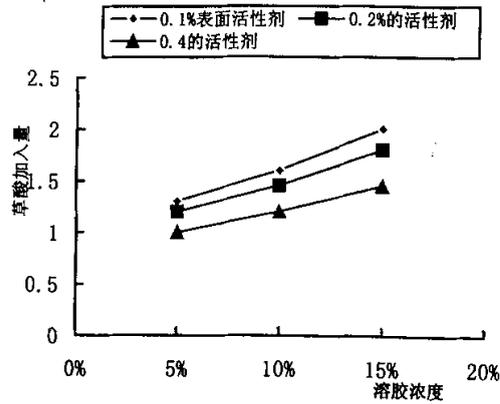


图 3-2 不同浓度溶胶需加入的草酸量

草酸和表面活性剂的作用可以这样来解释^[61, 62, 63]:湿溶胶膜在干燥过程中,首先是膜表面覆盖的液相蒸发,固相暴露出来。但由于液相浸润固相,液相趋于覆盖固相表面并产生毛细管作用。随着液相不断蒸发,膜在毛细管作用下发生收缩,膜硬度变大。当膜强度增加至毛细管作用不能使其继续收缩时,表面液相弯曲面向凝胶内部推进,孔越大,液面弯曲半径越大,使得蒸汽压增大,蒸发加快。当膜内孔不均匀时,由于小孔的大毛细作用,与大孔相连的小孔将会从大孔中吸走水分,大孔中的液面将进一步降低,以至大孔干燥更快。当大孔完成蒸发而小孔仍充满液相,表面张力使得小孔周围发生收缩,这会使大孔底部产生应力集中,当应力集中达到一定程度,微裂纹扩展,因此使得含有不同孔径的凝胶膜干燥时容易开裂。

从以上分析可以知道,膜的开裂是由膜内的毛细作用和孔分布不均而产生的应力集中造成的,因此,若能限制膜内的毛细作用并改善孔径分布,就能解决膜初期干燥时的开裂问题。加入表面活性剂的作用就可以降低液相的表面张力,从而降低毛细作用,减小应力集中。加入草酸可以使溶胶

西安建筑科技大学硕士学位论文

粒径分布均匀，从而形成的凝胶膜内孔径均匀。

溶胶浓度的变化之所以影响草酸和表面活性剂的使用量，是因为在相同的制备条件下，溶胶浓度越大，胶粒就越不均匀。有实验表明，浓度越小，胶液的胶粒粒径越细且分布越窄。

(c) 加入稳定剂对初期干燥膜的表现情况的影响

本实验结果表明，与不加稳定剂相比，加入稳定剂易于使膜层开裂，加入的量越大，开裂越严重。

(2) 凝胶膜的高温焙烧

经初期干燥后，溶胶膜行成干凝胶膜，凝胶膜需经进一步高温焙烧，

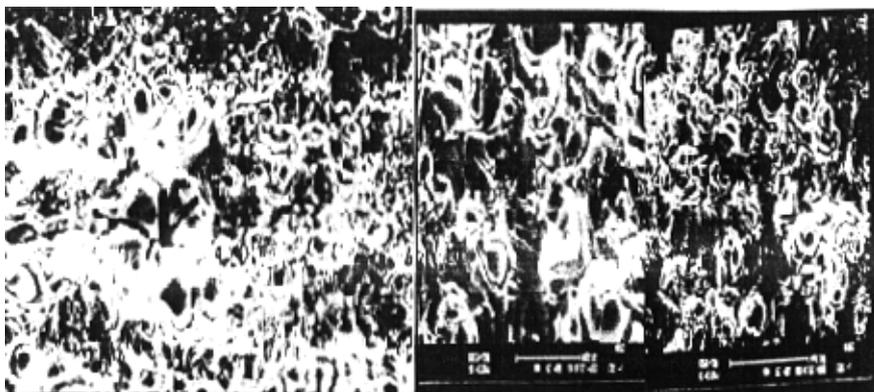


图 3-3 锌钙系磷化样三次涂膜的 SEM 照片

图 3-5 锌锰系磷化样三次涂膜的 SEM 照片

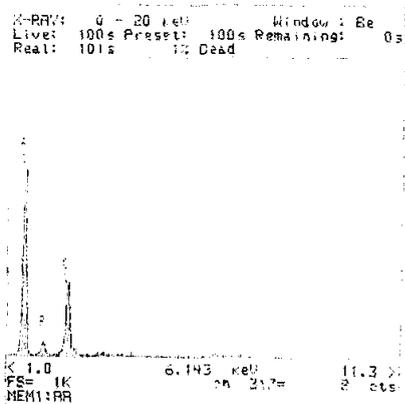


图 3-4 锌钙系磷化样涂层成分分布图

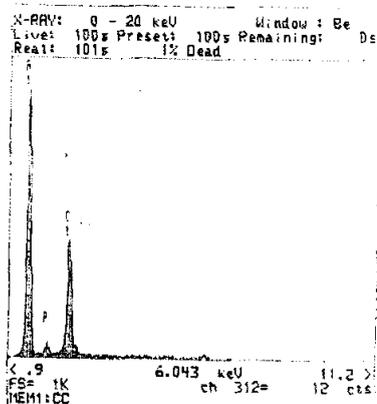


图 3-6 锌锰系磷化样涂层成分分布图

西安建筑科技大学硕士学位论文

转化为高比面积的活性氧化铝（本实验为 γ - Al_2O_3 ），才能进一步涂覆催化活性物质。研究表明^[64] γ - Al_2O_3 的转化温度范围为 400°C ~ 600°C ，本实验采用 550°C 对干燥过凝胶膜进行处理。升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，升至预定温度后保温。实验发现，经焙烧，无论是磷化过的样片还是氧化过样片，膜层不脱落，表现情况良好。图 3-3 是用锌钙系磷化液处理后经三次涂覆的试样的 SEM 照片，图 3-4 是相应的成分分布图，图 3-5 是经锌锰系磷化液处理后三次涂覆溶胶膜的 SEM 照片，图 3-6 是相应的成分分布图。

(3) 膜层与基体结合力实验

(3.1) 锌钙系磷化处理试样

(a) 磷化时间及溶胶浓度对温升限的影响 表 3-6 是锌钙系磷化液处理试样的磷化时间和溶胶浓度对金属载体与涂层的结合力的影响。从表 3-6 可以看出，用锌钙系磷化液处理过的试样，其耐高温的能力和磷化时间和所涂覆的溶胶的浓度都有关系，磷化时间越长，耐高温能力越强；涂覆浓度为 10% 的溶胶的试样，其承受高温的能力又较强。

表 3-6 磷化时间与溶胶浓度对结合力的影响

温 升 限	磷 化 时 间					
		20min	25 min	30 min	35 min	40 min
5% ^a	溶 胶 浓 度	750 $^\circ\text{C}$	750 $^\circ\text{C}$	760 $^\circ\text{C}$	760 $^\circ\text{C}$	780 $^\circ\text{C}$
10% ^b		790 $^\circ\text{C}$	790 $^\circ\text{C}$	820 $^\circ\text{C}$	830 $^\circ\text{C}$	850 $^\circ\text{C}$
15% ^c		760 $^\circ\text{C}$	760 $^\circ\text{C}$	790 $^\circ\text{C}$	790 $^\circ\text{C}$	820 $^\circ\text{C}$

a 5%溶胶+0.2 表面活性剂+1.2 克草酸+0.25%CaO

b 10%溶胶+0.2 表面活性剂+1.5 克草酸+0.25%CaO

c 15%溶胶+0.2 表面活性剂+1.8 克草酸+0.25%CaO

(b) 表面活性剂对温升限的影响

表面活性剂的加入，有助于提高试样的耐高温性能，并且在实验范围内，加入的越多，耐高温性能越好。这是由于表面活性剂的加入，有效地降低涂层内的应力集中，能提高涂层的上涂量，上涂量的提升，又有效地防止了磷化层的热分解，从而提高了涂层的耐高温性能。

(c) 稳定剂加入量对温升限的影响

从图 3-7 可以看出, 加入稳定剂, 可以提高涂层的耐高温性能, 加入量越大, 效果越明显。并且不同的稳定剂的效果不一样。

(d) 水冷循环实验

以 10% 溶胶+0.2 表面活性剂 +1.5 克草酸 +0.25%CaO+0.25%BaO

的溶胶多次涂覆的磷化试样做水冷循环实验(800℃到室温), 结果见图 3-8 到 3-10。

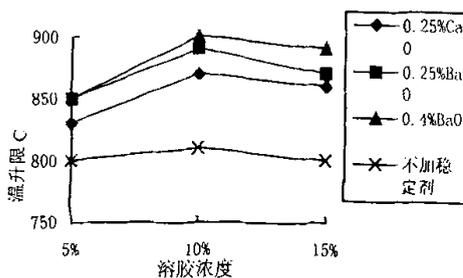
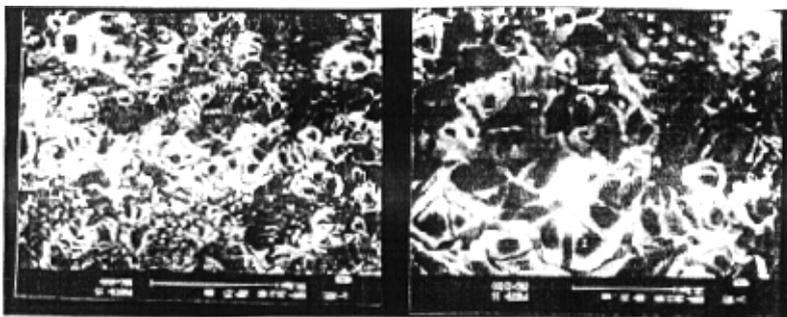
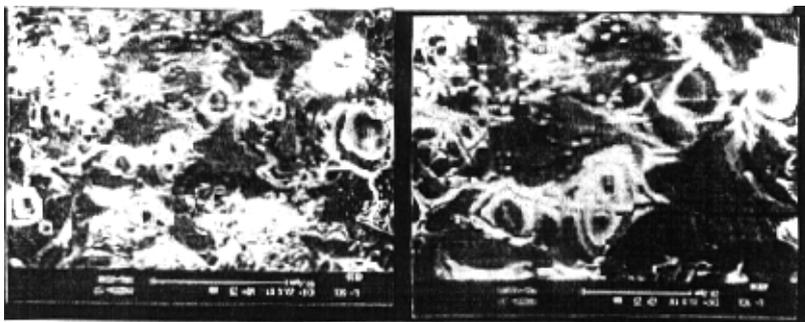


图 3-7 稳定剂对温升限的影响
溶胶均加入0.4%的活性剂



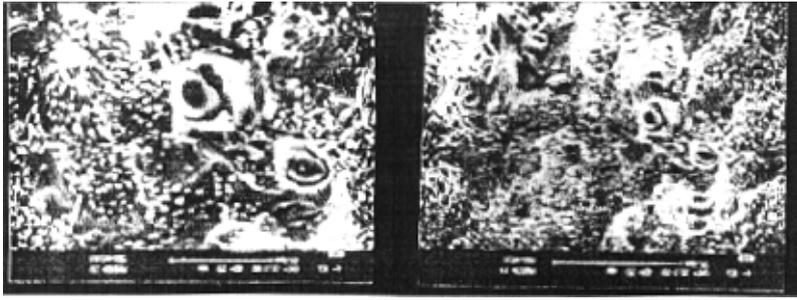
(a) 图中线段为 50 μm (b) 图中线段为 20 μm

图 3-8 两次循环后的 SEM 照片



(a) 图中线段为 50 μm (b) 图中线段为 20 μm

图 3-9 四次循环后的 SEM 照片



(a) 图中线段为 20 μm

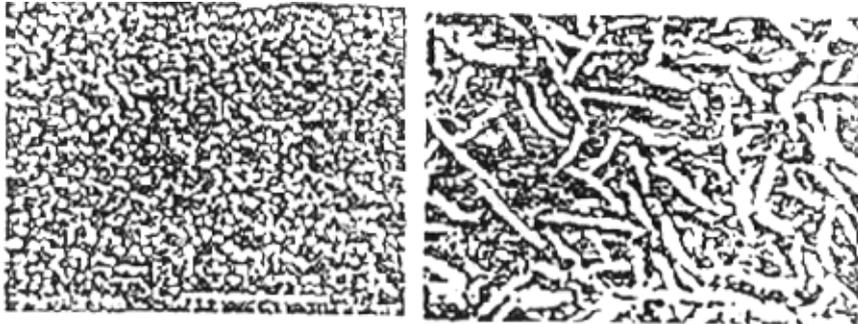
(b) 图中线段为 50 μm

图 3-10 八次循环后的 SEM 照片

从实验结果的 SEM 照片可以看出，以磷化膜为过渡层涂覆溶胶，经焙烧形成的氧化铝涂层与基体合金片的结合很弱，经四次水冷循环，涂层就明显脱落，经更多次循环后，涂层几乎全部脱落，这说明用磷化膜做金属与陶瓷涂层的过渡层不很理想。

(3.2) 锌锰系磷化处理试样

用锌锰系磷化液处理过的试样，涂层一经 700℃ 以上高温处理，就会整体剥落。实验结果表明，锌锰系磷化膜不适宜作为过渡层使用。从耐蚀性结果来看，锌锰系磷化液处理的试样有较锌钙系磷化液处理试样更高的耐蚀性，这可能是两方面的原因引起的：要么是锌锰磷化膜较厚，要么是较致密。从二者的结晶行貌分析（图 3-11），锌锰系较好的耐蚀性渊自于膜层较厚。



(a) 锌钙系磷化膜的结晶形貌

(b) 锌锰系磷化膜的结晶形貌

图 3-11 锌钙系磷化膜与锌锰系磷化膜的结晶形貌对比

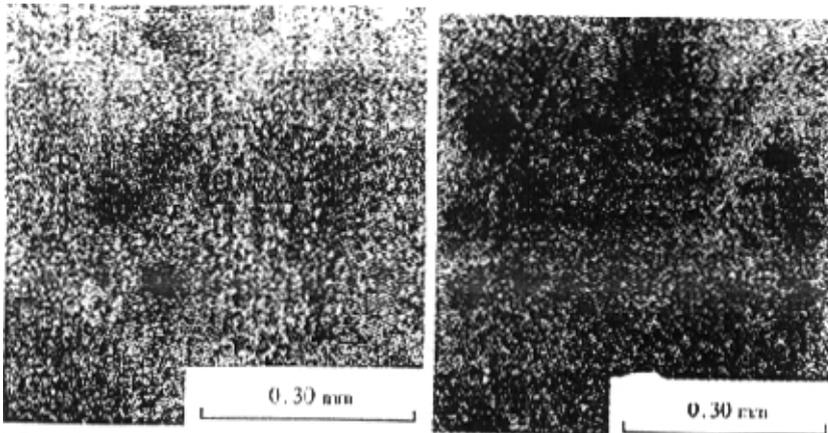
(3.3) 氧化处理试样的结合力

(a) 氧化温度对结合力的影响 实验结果表明, 经氧化处理的试样, 涂层都可以在 900℃—950℃ 的范围内承受多次的升温~淬火循环。表 3-7 是不同处理对载体与涂层结合力的影响。

表 3-7 氧化处理温度对结合力的影响*

处理温度 ℃	650	750	850	950
循环次数	3	5	9	14

* 氧化时间均为 30 分钟。



(a) 750℃ 氧化试样的 SEM 照片 (b) 950℃ 氧化试样的 SEM 照片

图 3-12 氧化温度对合金表面氧化膜致密程度的影响

从实验结果来看, 氧化处理的温度越高, 涂层与基体的结合力越好, 这是由于温度越高, 氧化越充分, 氧化层越致密。

(a) 氧化时间对结合力的影响

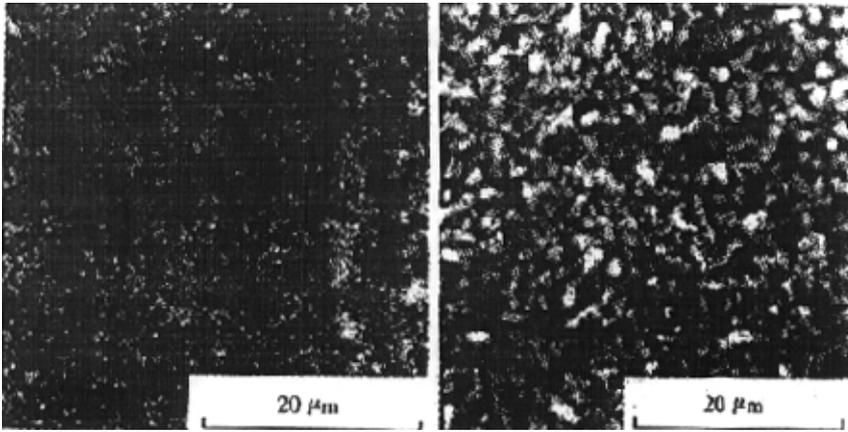
表 3-8 是同一温度下不同氧化时间对金属载体与涂层结合力的影响。

表 3-8 氧化时间对结合力的影响*

氧化时间 min	10	20	30	40
循环次数	4	6	9	15

* 氧化温度均为 850℃。

从实验结果来看,氧化时间越长,越有利于提高涂层与基体的结合,原因在于氧化时间长,可以使基体表面形成更致密的氧化层,从而有利于



(a) 氧化后溶胶一次涂覆的 SEM 照片 (b) 氧化后多次涂覆溶胶膜的 SEM 照片

图 3-13 氧化处理后涂覆溶胶膜的 SEM 照片

涂层在其上的附着。

图 3-13 是经 950°C 氧化 30 分钟后涂覆溶胶膜的显微照片,从图片上可以看出,经多次涂覆,可以提高涂层的上涂量,且涂层分布更均匀。

3.3.2 小结

(1) 膜经初期干燥,表观情况受干燥制度、表面活性剂添加量、草酸添加量、稳定剂添加量等因素的影响。

(2) 整个来说,用磷化膜层作为金属载体与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性层的过渡层不很理想。不论是通过延长磷化时间,还是通过添加表面活性剂、稳定剂的办法,其所能承受的最高温度不能达到汽车净化器工作时所经历的最高温度。

(3) 氧化方式处理过试样,其涂层的耐高温性能良好,并且,氧化处理也很简单,因此,以氧化层作为过渡层是可行的。

(4) 在本实验温度和时间范围内,氧化处理所用温度越高,处理时间越长,涂层结合得越牢固。

(5) 与以磷化膜为过渡层的陶瓷涂层相比,以氧化膜为过渡层的涂层与基体结合得更牢固,且涂层分布更均匀。

第四章 涂层稳定性研究

尾气要得以净化，至少要经过以下几个过程：(1) 废气向催化剂表面的扩散；(2) 废气在催化剂表面的氧化还原反应；(3) 生成的无害气体解吸，离开催化剂表面。反应速度的高低受到以上几个过程的控制，如果不考虑传质过程的影响，则主要受催化剂的活性相的影响，而活性的高低，是有催化剂的表面积的大小所决定的，即催化剂的活性与其比表面积成正比，也即与第二载体的比表面积成正比。现在研究和使用的最多的涂层基质为 γ - Al_2O_3 ，它具有高比表面积，但是也有一个极大的缺点，即热老化，即在高温下因热烧结或相转变造成比表面积大幅度降低，使得其上负载的催化剂（特别是贵金属）烧结，造成催化活性损失。因此，本课题将 Al_2O_3 的高温稳定性列为一个研究方面。并以添加稳定剂作为稳定涂层的手段，选择 La_2O_3 、 CeO_2 、 BaO 、 CaO 、 SiO_2 作为改善 Al_2O_3 涂层高温稳定性能的添加剂。它们的主要物性如表 4-1^[65~68]。

表 4-1 元素的主要物性

元素	Al	La	Ce	Ba	Ca	Si
价态	+3	+3	+4	+2	+2	+4
离子半径 (nm)	0.05	0.106	0.103	0.135	0.099	0.042

从前面的文献综述可以看出，有大量的文献对添加剂的稳定 Al_2O_3 效果作了研究报道。其中 La_2O_3 、 CeO_2 除了具有稳定 Al_2O_3 的作用，还具有如下特点^[1]：

(1) La_2O_3 不仅能稳定 γ - Al_2O_3 涂层，而且在贫氧情况下能够抑制 HC 在催化剂上的吸附，而提高催化剂的利用率，同时， La_2O_3 加入到 CeO_2 中，可以产生氧空穴，从而提高 CeO_2 的贮放氧能力。

(2) CeO_2 作为添加剂能够使 Al_2O_3 在高温下结构稳定，并且使催化剂活性组分粒子稳定。另外， CeO 具有优良的贮放氧能力，能够缓解废气中氧浓度的变化对催化剂净化效率的影响。根据文献报道，加入 2% 的 CeO_2 将能提高贵金属铂的低温催化活性。

本课题将分别以 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层为基准，来考察评定各种添加剂的稳定效果。

添加剂的量控制在 0.1%~3% 之间。采用浓度为 10%，且每 100 克胶液加入 1.6 克草酸和 0.4%wt% 的表面活性剂的溶胶。

4.1 实验结果

4.1.1 老化方式对比表面积的影响

在实验过程中，将胶液低温干燥后，需在马弗炉内以不同的温度焙烧以模拟实际过程中的老化行为。样品可以直接放在马弗炉内从室温开始，以某一升温速率升至特定温度后恒温处理，称为连续焙烧方式；也可以先升温至某一温度后，将样品直接放入，以恒温焙烧，称为间接焙烧方式。图 4-1 和图 4-2 分别是焙烧方式对涂层稳定性的影响。

从图 4-1 和图 4-2 可以看出，在温度低于 800℃ 时，加入稳定剂和不加稳定剂的两条热失活曲线之间存在较大的距离，说明焙烧方式的不同，对涂层的热稳定性有一定的影响：对于不加稳定剂的 Al_2O_3 涂层间接焙烧的老化曲线位于连续焙烧的老化曲线之上，说明间

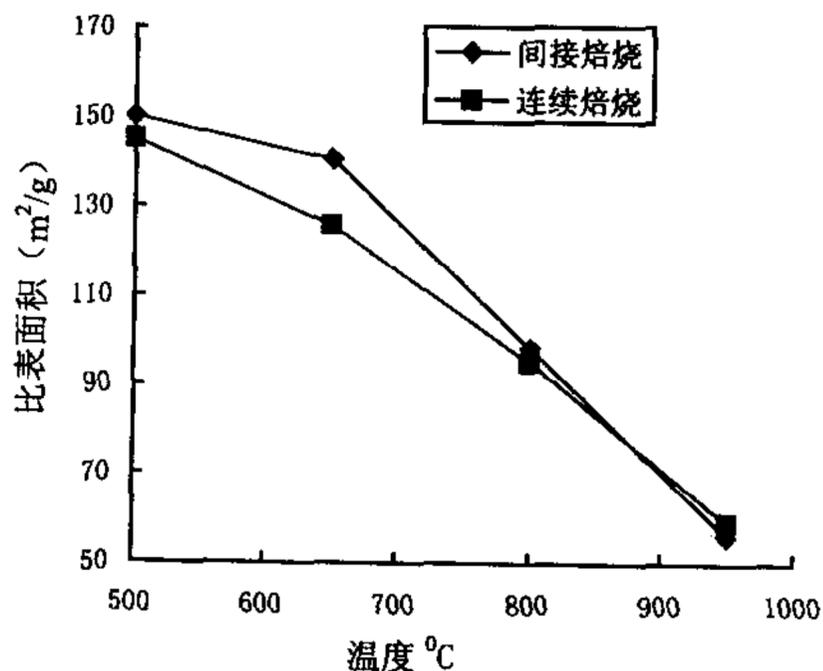


图4-1 老化方式对涂层稳定性的影响
(未加入稳定剂)

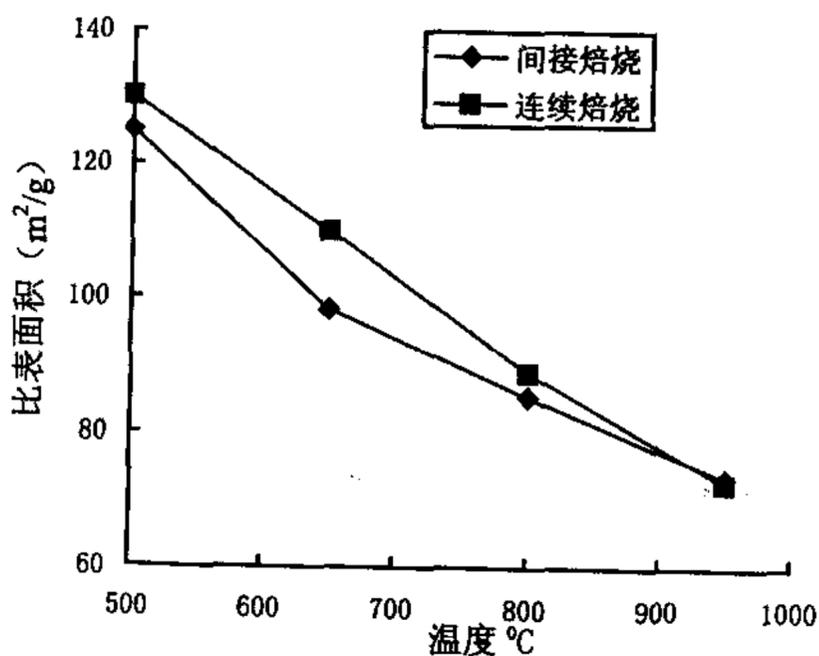


图4-2 老化方式对涂层稳定性的影响
(加入稳定剂CeO₂)

歇焙烧能使涂层具有较大的热稳定性，而连续焙烧则引起比表面积较大幅度的下降；加入稳定剂后，情况则相反，连续焙烧使涂层保持了较高的比表面积，间接焙烧则引起涂层比表面积的大幅度下降。当焙烧温度高于 800℃ 时，加入稳定剂或不加稳定剂焙烧方式对涂层的热稳定性的影响已经不很明显，两种老化方式曲线趋于重合，说明焙烧方式的影响差异趋于消失。涂层比表面积的大小是由其微观孔结构所决定，因此，内部孔结构的变化是比表面积的变化根本原因。经 500℃ 焙烧后， γ - Al_2O_3 涂层内存在着大小不等行状各异的微观孔，使得涂层有着较高的比表面积。随着焙烧温度不断升高，由于涂层内粒子的表面扩散和体积扩散，导致涂层内微观孔倒塌，晶粒之间形成烧结颈，从而使得 Al_2O_3 涂层孔径增大，比表面积减小。

不同的焙烧方式可能引起微观孔的不同变化，导致涂层的比表面积的不同变化。而当焙烧温度较高，超过 800℃ 时，可以认为膜层内微观孔基本消失，只有尺寸较大、孔径分布较小的大孔存在， γ - Al_2O_3 发生相变，转化为比表面积很小的 α - Al_2O_3 ，因此，在温度高于 800℃ 时，焙烧方式所引起的差别趋于消失，比表面积变化趋于一致。

由以上实验结果可知，尽管在 800℃ 以下温度范围，焙烧方式对比表面积的影响确实存在，但差异不是很大；在 800℃ 以上温度焙烧时，焙烧方式的影响几

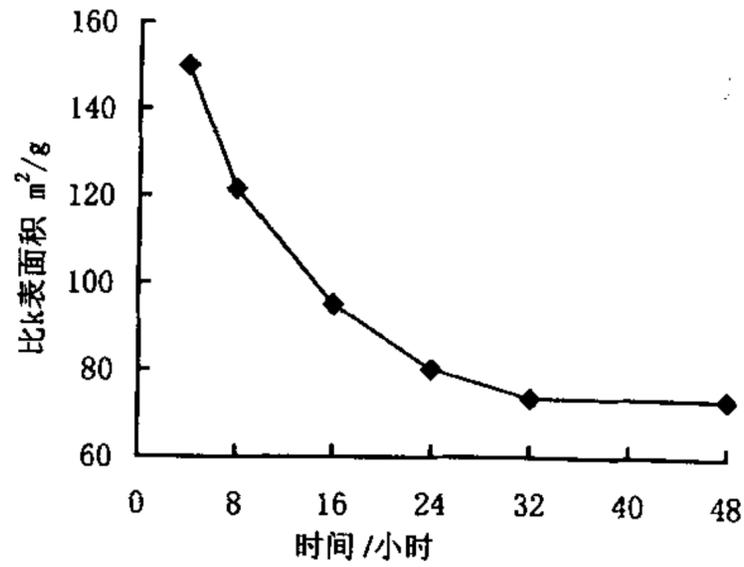


图4-3 老化时间对比表面积的影响

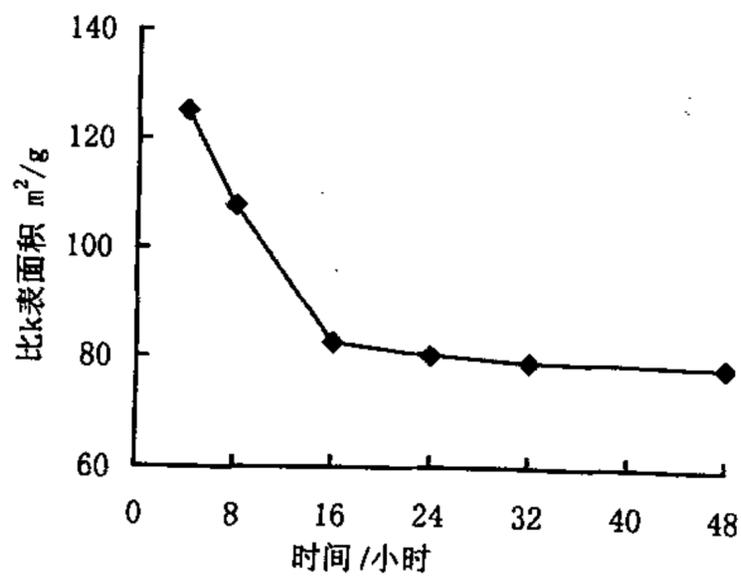


图4-4 老化时间对比表面积的影响

乎消失。因此在以后的实验中，样品的焙烧都采用间接方式。

4.1.2 焙烧时间对比表面积的影响

图 4-3, 图 4-4 分别为 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 涂层在 500°C 以间接方式连续处理数十小时后的比表面积的变化情况。

从图 4-3, 图 4-4 可以看出, 在同一温度下, 热处理时间的不同, 得到的涂层比表面积不同, 热处理时间越长, 比表面积越小, 这是由于孔径随时间延长由增大的趋势。

但是, 比表面积没有随时间延长而一直减小, 当焙烧时间超过 24 小时, 比表面积基本稳定。这可能是此时涂层内孔结构基本稳定, 焙烧时间的延长不足以使比表面积由较大的变化。

在本实验的以后部分, 样品的焙烧均采用间接焙烧方式且焙烧时间为 4 小时。

4.1.3 单组分稳定剂的种类及加入量的变化对氧化铝涂层热稳定性的影响

因为各类稳定剂的前身均为可溶性盐, 可将稳定剂直接加入到 Al_2O_3 胶液中, 然后充分搅拌, 使其混合均匀, 经初期干燥后, 在各设定

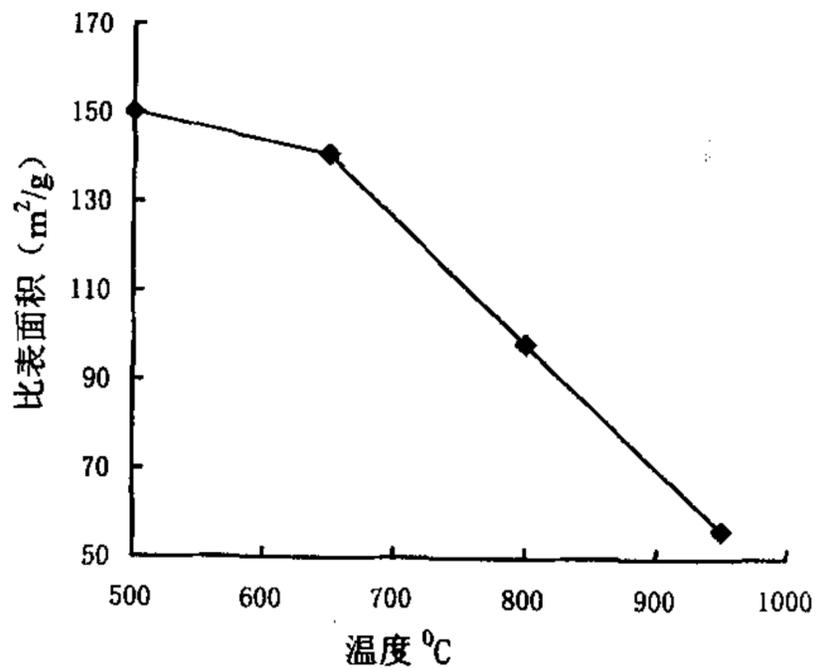


图4-5 Al_2O_3 涂层的热失活曲线

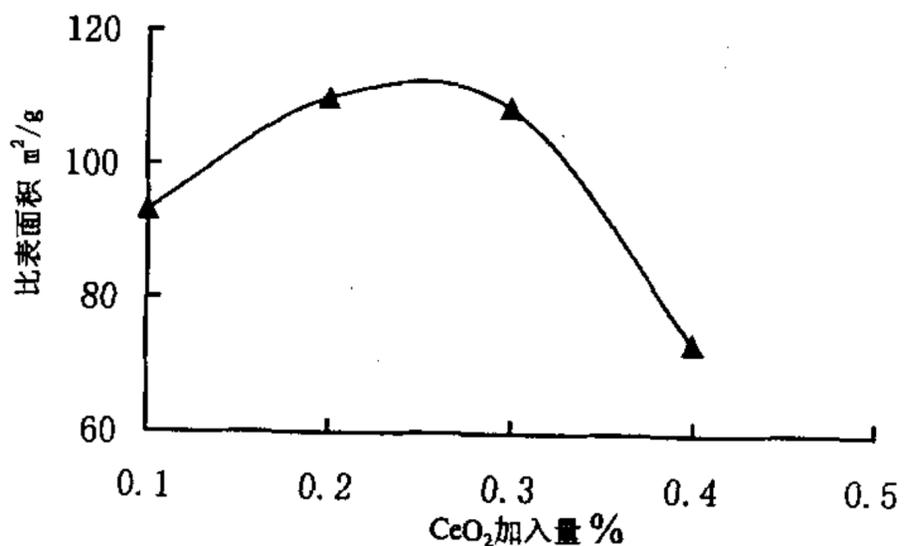


图4-6 CeO_2 加入量对氧化铝涂层热稳定性的

* 焙烧温度 950°C

而阻止氧化铝表面的阳离子空位与阴离子空位的湮灭，最终使氧化铝保持较高的比表面积。

由以上实验结果可知， CeO_2 、 CaO 、 BaO 、 SiO_2 对氧化铝涂层都有较好的稳定效果，其中又以 BaO 、 SiO_2 稳定效果最为显著；虽然 La_2O_3 对氧化铝涂层也有一定的稳定作用，但效果不是很明显。由于每种添加剂的物性不同，在升温过程中与氧化铝形成不同的中间产物，这些中间产物的物

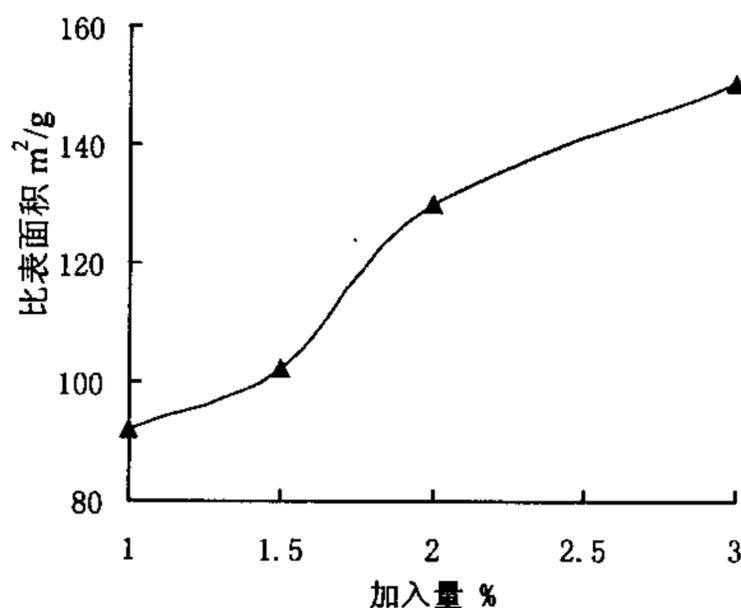


图4-12 SiO_2 添加量对 Al_2O_3 涂层热稳定性的影

* 焙烧温度 950°C

性和稳定效果各不相同，且形成中间产物所需的添加剂量不同，因此，不同的添加剂表现出不同的稳定效果，且添加量存在最佳值。

4.1.4 双组分添加剂对氧化铝涂层高温稳定性的影响

(1) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 涂层为比较基准，分别添加 CaO 、 SiO_2 、 La_2O_3 和 BaO

表 4-2 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2$ 950°C 焙烧涂层为基准，添加稳定剂后对氧化铝的高温稳定性的影响。

表 4-2 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2$ 950°C 焙烧涂层为基准

添加剂及其添加量	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2$		比表面积 m^2/g
	添加剂	添加量	
+CaO		0.15%	71.2
		0.25%	71.9
+BaO		0.15%	100
		0.25%	89
+SiO ₂		1%	97.3
		1.5%	94.9
+La ₂ O ₃		0.3%	61.6
		0.4%	66.5

西安建筑科技大学硕士学位论文

表 4-3 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 添加各稳定剂后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-3 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准

添加剂及其添加量	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$		比表面积 m^2/g
	添加剂	添加量	
添加剂及其添加量	+CaO	0.25%	83.1
		+BaO	0.15%
	0.25%		85.3
	+SiO ₂	1%	106.9
		1.5%	101.7
	+La ₂ O ₃	0.3%	64.1
		0.4%	72.4

(2) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层为基准, 分别添加 CaO、BaO 以及 SiO₂, 比较其结果。

表 4-4 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加稳定剂后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-4 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准

添加剂及其添加量	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$		比表面积 m^2/g
	添加剂	添加量	
添加剂及其添加量	+CaO	0.15%	78.1
		0.25%	84.5
	+BaO	0.15%	94.0
		0.25%	89.6
	+SiO ₂	1%	96.3
		1.5%	88.7

从表 4-2、表 4-3、表 4-4 可以看出:

(a) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 涂层为基准, 双组分稳定剂的稳定效果不如各单组分 (SiO₂ 除外), 其中 CaO 需加入较大量, 稳定效果才好一些; 而 BaO 的稳定效果随它与 CeO₂ 两者加入量的比例不同而不同; 整体来讲, SiO₂ 与 CeO₂ 的双组分组合虽然比不上单独添加 CeO₂, 但比单独添加 SiO₂ 稳定效果要

好。

(b) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层为基准, 再添加 CaO 、 BaO 以及 SiO_2 , 稳定效果均较基准涂层有所提高, 但仍比不上单独添加 CaO 、 BaO 以及 SiO_2 时的稳定效果。

4.1.5 三组分添加剂对 Al_2O_3 涂层热稳定性的影响

(1) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 涂层为基准, 同时添加 CaO 和 SiO_2 或 BaO 和 SiO_2 比较组合前后涂层的高温稳定性。

表 4-5 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-5 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$		比表面积 m^2/g
添加剂及其添加量	+0.15%CaO	+1% SiO_2	100.7
		+1.5% SiO_2	108.9
	+0.25% CaO	+1% SiO_2	102.6
		+1.5% SiO_2	112.2

表 4-6 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-6 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2$		比表面积 m^2/g
添加剂及其添加量	+0.15%BaO	+1% SiO_2	125.1
		+1.5% SiO_2	134.9
	+0.25%BaO	+1% SiO_2	127.3
		+1.5% SiO_2	141.8

西安建筑科技大学硕士学位论文

表 4-7 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-7 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2$		比表面积 m^2/g
添加剂及其添加量	+0.15%BaO	+1% SiO_2	113.6
		+1.5% SiO_2	126.2
	+0.25%CaO	+1% SiO_2	96.3
		+1.5% SiO_2	102.1

(2) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层为基准, 添加 CaO 和 SiO_2 或 BaO 和 SiO_2 , 评定三组分稳定剂对 Al_2O_3 涂层的高温稳定性的影响。

表 4-8 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-8 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$		比表面积 m^2/g
添加剂及其添加量	+1% SiO_2	+0.15%CaO	99.3
		+0.25%CaO	102.0
	+1.5% SiO_2	+0.15%CaO	106.6
		+0.25%CaO	105.4

表 4-9 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

西安建筑科技大学硕士学位论文

表 4-9 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$	比表面积 m^2/g	
添加剂及其添加量	+1% SiO_2	+0.15% BaO	116.2
		+0.25% BaO	119.7
	+1.5% SiO_2	+0.15% BaO	128.2
		+0.25% BaO	125.8

表 4-10 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准，分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-10 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$	比表面积 m^2/g	
添加剂及其添加量	+0.25% BaO	+1% SiO_2	112.1
		+1.5% SiO_2	120.4
	+0.25% CaO	+1% SiO_2	96.4
		+1.5% SiO_2	104.7

(3) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准，添加 CaO 、 BaO 或 SiO_2 ，评定多组分添加剂对 Al_2O_3 涂层高温稳定性的影响。

表 4-11 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准，分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-11 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.2\%\text{CeO}_2+0.4\%\text{La}_2\text{O}_3$	比表面积 m^2/g	
添加剂及其添加量	+ CaO	0.15%	78.4
		0.25%	80.2
	+ BaO	0.15%	106.2
		0.25%	117.0
	+ SiO_2	1%	113.5
		1.5%	134.7

表 4-12 是以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准, 分别添加不同的稳定剂组合后对氧化铝热稳定性的影响。

表 4-12 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$ 950℃ 焙烧涂层为基准

	基准为 $\text{Al}_2\text{O}_3+0.3\%\text{CeO}_2+0.3\%\text{La}_2\text{O}_3$	比表面积 m^2/g	
添加剂及其添加量	+CaO	0.15%	75.0
		0.25%	76.4
	+BaO	0.15%	113.3
		0.25%	109.7
	+SiO ₂	1%	116.0
		1.5%	128.1

从表 4-5 一直到表 4-12 可以看出:

(a) 在稳定性较差的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层加入 CaO、BaO 或 SiO₂, 以及在稳定性很差的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层中同时加入 CaO 和 SiO₂ 或 BaO 和 SiO₂ 这两种涂层的热稳定性都可显著提高, 其中尤以加入适量的 BaO 和 (或) SiO₂, 稳定性明显提高。

(b) 以 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 为基准做比较时, 只有加入 BaO 和 SiO₂ 的组合, 高温稳定性有所提高, 而加入 CaO 和 SiO₂ 组合时, 高温稳定性提高不明显, 甚或不如单独的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 涂层或 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ 涂层的高稳定性。

4.2 讨论

由以上结果可知, 当 Al_2O_3 涂层中加入稳定剂时, CeO₂、SiO₂ 和 BaO 都有较好的稳定效果, 其中优异、又以 BaO 为最好。当添加多组分稳定剂时, 与 CeO₂ 共同使用稳定效果不如与 La₂O₃ 共同使用显著。这可能是由元素物性不同引起的。据文献报道, 稳定剂的稳定机理有两种, 一种是稳定剂的离子代替 Al 离子周围的羟基 (-OH) 中氢离子 (H) 而形成新的不易移动的 Al—O—M 键 (如 Al—O—Si 键或 Si—O—Si 键), 抑制了活性氧化铝之间因脱羟基而发生的烧结行为; 另一种是稳定剂的离子进入活性氧化铝的晶格结构, 形成晶体生长各向异性的层状结构的物质。无论哪种机理, 稳定剂的离子都进入了氧化铝的晶格结构, 通过一定的反应, 形成不

易烧结或发生相变的物质结构。很显然，在混合物中，当各种离子半径很接近或相差很大时（以致于小离子可以进入大离子形成的空隙中），容易形成规整的微观结构，从而使得其内部有较少的空隙，使得离子的迁移得到抑制，因而结构稳定。由表 4-1 可以知道， Al^{3+} 离子的半径为 0.05nm， La^{3+} 为 0.106nm， Ce^{4+} 为 0.103nm， Ba^{2+} 为 0.135nm， Ca^{2+} 为 0.099nm， Si^{4+} 为 0.042nm，由此看来， Si^{4+} 的离子半径很接近 Al^{3+} 的离子半径，而 Ba^{2+} 的离子半径则远不同于 Al^{3+} 的离子半径，而 La^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Ca^{2+} 的离子半径则处于中间状态，因此，相对于 La^{2+} 、 Ce^{4+} 、和 Ca^{2+} ，在加入量为最佳时， Si^{4+} 和 Ba^{2+} 更容易使 γ -氧化铝内部形成规整的结构，因此氧化铝具有更好的高温稳定性，在加入多组分稳定剂时，由于 Si^{4+} 和 Ba^{2+} 填充了过渡态氧化铝结构中的空隙，使得结构更趋于稳定，因此，加入 Si^{4+} 和 Ba^{2+} 时，含 CeO_2 或 La_2O_3 的氧化铝的抗高温性能得以提高。

4.3 小结

由以上的实验结果，可以得出以下结论：

(1) 添加单组分稳定剂时，加入 La_2O_3 对氧化铝的热老化没有明显的改善作用。而 CeO_2 （加入量在 0.25%）、 BaO （加入量在 0.3%）、 CaO （加入量在 0.15%）、 SiO_2 （加入量高达 3%）对过渡态氧化铝都有较好的稳定作用。

(2) 在添加剂为多组分时，对于 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ ，总体来说，同时加入 SiO_2 和 CaO 或 SiO_2 和 BaO 比单独加入 SiO_2 、 CaO 或 BaO 有利于氧化铝热稳定性的提高；另外含较少的 CeO_2 或较多的 La_2O_3 更有利于氧化铝热稳定性的提高。在多组分情况下， CaO 的含量适宜于高些，而 SiO_2 和 BaO 的含量则视组合情况不同而不同。

(3) 实验中还发现，对于稳定性更差一些 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 涂层，加入稳定剂时，其抗热老化的能力有更大幅度的提高，而对稳定性较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 涂层，加入其它稳定剂时，稳定性提高就不那么显著。

致谢

本论文是在许启明教授的关心和悉心指导下完成,值此论文完成之际,谨向我的导师许启明教授致以衷心的感谢。

本论文的实验工作期间,曾得益于材料物理实验室的赵鹏老师,姚燕燕老师和谢建宏老师的大力帮助,在这里向他们表示深深的谢意。

最后,衷心感谢我的丈夫及家人在我读书期间给予的大力支持和鼓励。

2002年11月11日

参考文献

- 1 翁端, 浅谈稀土在汽车尾气净化催化剂中的应用, 全国稀土应用高级研讨班报告, 1998, 8
- 2 黎维彬等著, 汽车排气, 汽车工业出版社
- 3 祝自英等, 稀土催化剂在城市环境保护中的应用研究与开发
- 4 郑菁英, 汽车尾气催化净化器在中国实用的可行性, [J]环境保护, 1998, 4: 15~17
- 5 王道等, [J]中国稀土学报, 1984, 127 (2)
- 6 李强, 陈祥, 李言祥等, [J]表面技术, 2001, 30 (4): 23~27
- 7 肖霞, 何新秀, 我国汽车尾气污染的催化净化, [J]环境科学研究, 1998, 11 (5): 26~28
- 8 范秀英, 张微, 韩圣慧, 我国汽车尾气污染状况及其控制对策分析, [J]环境科学, 1999, 20 (5): 103
- 9 黎维彬, 林纓, 韩浩玉, 郝吉明等, 汽车尾气催化剂的应用现状及其市场分析, [J]环境保护, 2000, 11
- 10 Francis.G.Dwyer, [J]Catalysis Reviews,1972,6(2)
- 11 A.J.Goodsel, [J]Catalysis,1973,30(12):175
- 12 Brian W.Taylor, Thaddews P. Kobylinski, [J]Catalysis,1973,31(3):450
- 13 Yung-Fang Yu Yao, [J]Catalysis,1974,32(1):108
- 14 E.R.S Winter, [J]Catalysis,1974,34(3):440
- 15 Robert M.Sinkevitch, Richard L.Klimisch, [J]Catalysis,1974,35(1):34
- 16 W.Hertl, R.J.Farrauto, [J]Catalysis, 1973,29(2):352
- 17 R.G.H.Voorhoeve,L.E.Trimble, [J]Catalysis, 1975,38(1):80
- 18 顾其顺, 陈宏德等, [J]环境化学, 1993, 12 (2): 81
- 19 S.Kimura,H.Yamamoto.A.Okada, [J]Catalysis Today ,1994,22:113
- 20 李琬, 王道, 稀土钙钛矿型催化剂与 Hopcalit, [J]环境化学, 1985, 2
- 21 马悦佩 ABO₃型汽车废气催化剂中试成功, [J]环境保护, 1988, 3
- 22 王道, 王苏娅, 钙钛矿型稀土催化剂负载方法的研究, [J]环境化学, 1988, 1
- 23 许开立, 王秉权, 柴油机尾气净化用钙钛矿型催化剂研究, [J]重庆环境科学, 1993, 6
- 24 R.D.Osullivan, et al , Platinum Metal Rev.1992, 36 (2): 86
- 25 傅立新, 杨志山等, [J]环境科学进展, 1996, 4 (3): 62

西安建筑科技大学硕士学位论文

- 26 周仁贤, 郑小明, 新型汽车尾气净化催化剂效能的测试, 1995, 17 (1)
- 27 林培炎, 俞寿明, 非贵金属废气净化三效催化剂的研究, [J]化学工程师, 1990, 6
- 28 魏清莲, 华东理工大学硕士学位论文
- 29 乔立, 周玉英, 汽车尾气净化器, [J]稀土, 1999, 20 (5): 74~77
- 30 M Ssubiro Fukaya ,Material properties of Fe-Cr-Al alloy foil for metal support , [J]SAE Transactions 970790,1997(106):729~799
- 31 Emmerichk,The use of rapidly solidified in Automotive Exhaust Gas Catalyst Substrates, [J] Materials science and Engineering 1991,A34:1016~1020
- 32 Okabe S,Kohno M,Ishiik, [J] Materials science and Engineering,1994,A181/A182:1104~1108
- 33 V Borner ,Emmerich K ,Frolich K,High temperature oxidation behaviour of rapidly solidified Fe-Cr-Al ribbons,[J] Materials science and Engineering,1991,A134:1062~1064
- 34 [J]国外内燃机, 2002, 1: 44
- 35 Campaniello J, Berthet P, [J]Material, Res, 1995, 10 (2): 297~301
- 36Masalski J, Gluszed J, Zabrzski J, Nitsch K, Gluszek P, [J]Thin Solid Films, 1999, 349: 186~190
- 37 Miao X, Nissan Ben B, [J]Journal of Materials science, 2000, 35: 497~502
- 38 Kirk P B, Pilliar R.M, [J]Materials science, 2000, 35: 3907
- 39 赵鹏, 西安交通大学博士论文, 2001
- 40 Adomaitis John R, Galligan Michael P, Kubsh Joseph E, [J] SAE Transactions 962080, 1996, 105: 2099
- 41 S.Irandoust, B.Anderson, [J]Catalysis Rev.1988, 30 (3): 341
- 42 Francois Oudel, PierreCourtine, Alain Vejux, [J]Journal of Catalysis, 1988, 114: 112~120
- 43 Masato Machida, Koichi, andHiromichi Arai, [J]Journal of Catalysis, 1987, 1103: 385~393
- 44 Bernard Beguin, Edouard Garbowski, and Michel Primet, [J]Journal of Catalysis, 1991, 127: 595~604
- 45 刘勇, 陈晓银, 氧化铝热稳定性的研究进展, [J]化学通报, 2002, 2: 65~70
- 46 A.Cracq and Frennet , Catalysis and Automotive Pollution Control: 125
- 47 Johnson M F L, [J]J.Catal., 1990, 123: 245
- 48 Beguin B, Garbowski E, Drimet M, [J]J.Catal., 1991, 127: 595

西安建筑科技大学硕士学位论文

- 49 Ahlstrom-silversand A F, Odenbrand C U I, Appl.Catal., 1997, 153: 157
- 50 化学转化膜
- 51 王春明, 金属磷化处理(一), [J]电镀与环保, 2000, 20(5): 34
- 52 王春明, 金属磷化处理(二), [J]电镀与环保, 2000, 20(6): 23~28
- 53 李新立, 磷化(一)—基本原理及分类, [J]材料保护, 1994, 27(2): 38~39
- 54 李新立, 磷化(二)—前处理, [J]材料保护, 1994, 27(4): 40~41
- 55 李新立, 刘纪运, 磷化(三), [J]材料保护, 1994, 27(6): 34~36
- 56 李新立, 刘纪运, 磷化, [J]材料保护, 1994, 27(8): 39~42
- 57 李新立, 刘纪运, 磷化(三), [J]材料保护, 1994, 27(12): 35~37
- 58 周谟银编译, 结晶型磷化液中的添加剂(上), [J]电镀与环保, 2000, 20(1): 24~26
- 59 周谟银编译, 结晶型磷化液中的添加剂(下), [J]电镀与环保, 2000, 20(2): 29~32
- 60 现代表面处理技术
- 61 卢旭晨, 李佑楚, 韩铠, 王凤鸣, 陶瓷薄膜的 sol-gel 法制备, [J]中国陶瓷, 1999, 35(1): 1~4
- 62 韦奇, 张术根, 王大伟, sol-gel 法制备无机陶瓷膜研究新进展[J]中国陶瓷, 1999, 35(4): 30~33
- 63 张勤俭, 张建华, 李敏, 张勤河, 毕进子, sol-gel 法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷薄膜早期干燥过程的研究, [J]硅酸盐学报, 2002, 30(1): 128~131
- 64 实用催化
- 65 华东师范大学屋脊化学教研室, 《无机化学》, 华东师范大学出版社
- 66 (英) C.Chambers.A.K.Holliday 著, 陈灏, 辛无名等译, 《无机化学》, 北京大学出版社
- 67 大连理工大学无机化学教研室编, 《无机化学(下)》
- 68 张淑民编著《基础无机化学(下)》, 兰州大学出版社