

غیر فعال سازی کاتالیزور های سه راهه با تشکیل $CePO_4$

چکیده :

آلاینده های موجود در کاتالیزور های سه راهه واقعی قدیمی و پیر تحت شرایط کاری واقعی برای 30000 کیلومتر تعیین شد. تحلیل فلورسانس اشعه ایکس و اشعه ایکس پراش انرژی نشان داد که $P, Ca, Zn, Pb, Cr, Ni, Fe, Cd$ و مس در کاتالیزور های مورد استفاده موجود هستند. توزیع درون واشکوت با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. بیشتر مناطق خارجی (10-15 میکرومتر) ته رنگ یا واشکوت دارای کلسیم و فسفر بودند. $CePO_4$ با انکسار اشعه ایکس شناسایی شد. فاز های دیگر می توانند بین آلاینده ها تشکیل شوند و اجزای ته رنگ با XRD تشخیص داده نشد. آزمایشات کاهش دمایی برنامه نویسی شده نشان می دهد که بخش مهمی از سریوم موجود در واشکوت قادر به رسوب در زوج اکسایشی Ce^{3+}/Ce^{4+} تحت تیمار های اکسایشی و کاهش نمی باشد. $CePO_4$ قادر به توجیه قفل شدن یا بسته شدن زوج اکسایشی Ce^{3+}/Ce^{4+} است. اگرچه سایر آلاینده ها نظیر سرب موجب سمیت در کاتالیزور می شوند، تشکیل $CePO_4$ نشان دهنده و عامل خواص کاتالیزوری نامطلوب نمایش داده شده توسط نمونه ها است. زوج سریوم قفل شده قادر به رسوب در زوج اکسایشی Ce^{3+}/Ce^{4+} مورد نیاز برای خواص ظرفیت ذخیره اکسیژن و برای عملکرد مناسب TWC نیست.

1. مقدمه

کاتالیزور سه راهه یکی از رایج ترین روش ها برای رعایت قوانین مربوط به کاهش انتشار گاز های سمی به هوا می باشد. نصب TWC در یک کارتریج کاتالیزور در خروجی موتور احتراق به طور معنی داری موجب کاهش غلظت نیتروز اکسید، هیدروکربن و مونو اکسید می شود. اگرچه TWC تحت شرایط نامطلوب دمای بالا و رسوب مواد سمی از بین می رود، با این حال آن ها کارایی خود را بعد از مدت زمان طولانی حفظ می کنند. با این حال مکانیسم غیر فعال سازی روز به روز به یک موضوع تحقیق مناسب تبدیل شده اند زیرا قوانین و مقررات محیط زیستی شدید تر شده است. در نتیجه، دوام کاتالیزور را باید در صورتی افزایش داد که نیاز به کاهش میزان انتشار آلودگی در طی طول عمر کاتالیزور ها باشد (بیش از 100000 کیلومتر). بدیهی است که دانش مربوط به مکانیسم های غیر فعال سازی یکی از ابعاد کلیدی در دست یابی به کارتریج های کاتالیزوری مقاوم است.

غیر فعال سازی از طریق اثرات حرارتی یک روش شناخته شده است: ذوب اجزای فعال موجب کاهش سطح ویژه ای می شود که برای فعالیت کاتالیزور ها مضر است (7-8، 12-14). با این حال نقش سمیت شیمیایی کم تر بررسی شده است. گفته می شود که Zn, P, Ca, S, Pb مهم ترین آلاینده ها می باشند. این مطالعات باید به روز رسانی شوند و اطلاعات بازبینی شود زیرا ماهیت و ترکیب کاتالیزور و سوخت ها روز به روز در حال تغییر است. به علاوه، فاز هایی که در آن آلودگی و اجزای کاتالیزور ساخته می شوند و اثری که این فاز های جدید در کارکرد های مختلف اگزوز دارند، بررسی نشده اند. این مطالعه به بررسی آلاینده های موجود در کاتالیزور های سه راهه واقعی قدیمی و پیر تحت شرایط کاری واقعی برای 30000 کیلومتر انجام شد. تحلیل فلورسانس اشعه ایکس و اشعه ایکس پراش انرژی نشان داد که $P, Ca, Zn, Pb, Cr, Ni, Fe, Cd$ و مس در کاتالیزور های مورد استفاده موجود هستند.

2. آزمایش

1-2 آماده سازی نمونه

محفظه کاتالیزوری یک ماشین بنزینی معمولاً دارای دو مونولیت است. نمونه ها از چند میلی متری مونولیت مبدل نوع (Ford Focus 2.0 (1999 model) با 29900 کیلومتری گرفته شدند. نمونه های مطالعه شده در این مقاله، شامل قطعات کوچک تر جدا شده از مونولیت با شکستن تحت فشار ساختار شانه زنبوری بود. تیمار یا فراوری بیشتر نمونه برای بررسی نمونه ها بسیار مهم است: شکل فیزیکی بهینه باید بر اساس فنون تعیین مشخصات و بر اساس بهبود تشخیص و تاکید بر ویژگی های شیمیایی مواد آلاینده انتخاب شود.

2-2 فنون تعیین مشخصات

تحلیل TXRF در طیف سنج Seifert EXTRAII مجهز به خطوط اشعه ایکس با آند های MO-W و شناساگر Si(Li) با سطح فعال 80 میلی متر مربع و وضوح 157 eV در Mn K (5.9 keV) انجام شد. برای انجام تحلیل TXRF، منابع تنکستن اشعه ایکس برای تعیین p استفاده شد. تابش یا اشعه با فیلم مسی با ضخامت 10 میکرومتری برای بهینه سازی دامنه انرژی مورد استفاده در تحلیل فیلتر شد. منبع مولیبدن اشعه ایکس برای تحلیل بقیه عناصر استفاده شد که قبلاً با فیلم مولیبدن با ضخامت 50 میکرومتر فیلتر شد. نمونه های تحلیل شده تخت فرایند آماده سازی برای تحلیل نمونه های جامد با تحلیل TXRF قرار گرفتند. اولاً، 10 میلی گرم نمونه به

اندازه کم تر از 30 میکرومتر در آسیاب آگات پودر شد. سپس پودر برای 20 دقیقه در یک آسیاب مرتعش دارای آگات و توپ خرد شد. سپس 1 میلی لیتر آب با خلوص بالا به لوله آزمایش اضافه شد که در آن بیش از 2 میلی لیتر آب با خلوص بالا افزوده شد. نمونه به مدت 10 دقیقه با تجزیه التراسنونیک برای انتشار ذره ها هموژنیزه شد. 2 میکرو لیتر سوسپانسیون ایجاد شده و بر روی حامل پلاستیکی قرار داده شد که در آن آب توسط خلا بخار شد. با 5 بار تکرار خطا ها اندازه گیری شدند.

تحلیل SEM-EDS بر روی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی ISI-DS-130 متصل به شناساگر Si(II) X-ray و پردازنده Kevex 8000II برای تحلیل اشعه ایکس پراش انرژی در 20 keV انجام شد. نمونه ها با شکستن در مونولیت با ابعاد بر حسب میلی متر بدست آمد. دو مطالعه متفاوت انجام شد. پروب نوع الکترونی در مناطق مختلف در واشکوت (استر) با قطر 1 میکرومتر قرار داده شد. مطالعات دیگر برای دست یابی به پروفیل با ترکیب شیمیایی با اسکن خطی انجام شدند. برای انجام این کار، قطعات با دیوارع مونولیتی استفاده شدند. این قطعات در گیرنده نمونه همانند آن چه که در شکل نشان داده شده است قرار گرفتند. اسکن خطی به طور متوسط 10 اسکن بود. منطقه ای که در آن اسکن خطی انجام شد، با بزرگ نمایی یک منطقه با دیواره مونولیت ضرب در 1400 انتخاب شد. اسکن خطی در کوردیریت شروع شده و سایر اکستریم های خطی در بخش خروجی دیواره مونولیت قرار داده شد.

الگوهای انکسار اشعه ایکس پودر با اسکن بین 5 و 80 درجه در حالت اسکن با انکسار سنج Seiffert 3000 XRD مجهز به گونیمتر PW با یک هندسه Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ ، مونوکرامتر گرافیتی خمیده و اسلیت اتوماتیک استفاده شد.

پروفیل های TPR در دستگاه TPD/TPR 2900 ثبت شد. 100 میلی گرم پودر غربال شده بین 0.60 و 0.80 میلی متر با آسیاب دیواره مونولیت بر روی راکتور U شکل قرار داده شد. قبل از آزمایش TPR، نمونه ها با حرارت دهی نمونه از دمای محیط تا 773 درجه کلوین تحت سه درصد O_2/He کلسینه شده و در دمای 773 درجه کلوین به مدت 1 ساعت قرار گرفت. نمونه ها تا 313 درجه تحت این ترکیب قرار گرفتند و بعد از 1 ساعت تحت 10 درصد ترکیب H_2/Ar قرار گرفتند. وقتی سیگنال TCD تجهیزات ثابت بود، پروفیل

TPR با گرمایش نمونه از 313 تا 1173 کلوین در 5 کلوین در دقیقه ثبت شد. پارامترهای عملیاتی نظیر سرعت گرمایش، بار گذاری نمونه، سرعت جریان کل و غلظت عوامل کاهنده طوری انتخاب شد که پروفیل خطی، موقعیت پیک و مصرف هیدروژن را بتوان به طور دقیق تعیین کرد. اندازه گیری هیدروژن در فرایند کاهش مصرف شد و این کار با واسنجی تجهیزات با کاهش CUO انجام شد. مقادیر مختلف CUO کاهش یافته و مصرف هیدروژن در طی واسنجی نزدیک به جذب هیدروژن در آزمایشات TWC بود.

3-2 تست های میکرو اکتیویتی

داده های فعالیت کاتالیستی با استفاده از راکتور جریان پلاگ بستر ثابت در فشار اتمسفری بدست آمد. ترکیب گاز مشابه با ترکیب گاز اگزوز حاوی CO₂ (10 vol.%), H₂O (10 vol.%), NO (900 ppm), C₃H₆ (900 ppm), CO, H₂, O₂ and Ar بود. کنترل گرهای جریان وزنی برای تغذیه گازها و پمپ HPLC برای تغذیه استفاده شد. برای تقلید از فرایند نوسان ترکیب گاز اگزوز ناشی از کنترل حلقه بسته نسبت A/F، غلظت مونو اکسید کربن، هیدروژن و اکسیژن در 1 هرتز در دو مقدار غلظت تعیین شد. این گازها بین 0.4 و 0.13 (CO); 0.53 vol.% (H₂), 0.77 و 1.37 vol.% (O₂) چرخه بندی شد. این مقادیر تعریف کننده مقدار مرکزی برای $A/F = 14.63$ و $\lambda = 0.03$ (یعنی مقدار واقعی به استوکیومتری) بر اساس فرمول توصیف شده در (25) است. انتخاب سریع بین دو ماده اولیه با دریچه های کنترل شده الکترونیکی بر اساس راهبرد گنزالس و لاسکو (7) صورت گرفت.

گازها با آون های استوانه ای در دمای به ترتیب 473 و 573 درجه کلوین پیش گرمادهی و پیش تبخیر شدند. و سپس در بالادست بستر کاتالیزور قرار گرفتند. بستر کاتالیزور متشکل از 1 میلی لیتر ذرات بین 0.6 و 0.8 میلی متر ناشی از آسیاب مونولیت و رقیق سازی آن در 2 میلی لیتر SIC بود. تفکیک ذرات با اندازه های مختلف شناسایی نشد. فعالیت کاتالیزوری در 100000 ساعت در روش نور خاموش موجب افزایش دما از 373 به 773 کلوین شد. شناساگرهای مختلف نصب شده بر روی خط خروجی راکتور استفاده شدند. نیتروژن اکسید با شناساگر لومی سانس شیمیایی (HORIBA mod. CLA-510SS)، مونو اکسید و دی اکسید با شناساگر مادون

قرمز، اکسیژن با شناساگر پارا مغناطیس H_2 ، C_3H_6 و H_2O با طیف سنج وزنی چهار پایه (mod.) BALTZER Prisma QMS 200 کنترل شده با نرم افزار 422 کودستار (BALTZER) تعیین شدند.

3. نتایج

اجزای جدول 1 غلظت نسبی آلاینده با توجه تشخیص داده شده توسط TXRF به سی (جزء از کوردیریت) که ارزش 100. سی، ال، م، عناصر Rh، PD، Zr و مواد افزودنی دیگر مانند کارشناسی داده شد خلاصه، به خوبی شناخته شده کاتالیزور تجاری کارآمد ترین [3،25]، در کاتالیزور تازه و استفاده تشخیص داده شد و در جدول 1 به خاطر وضوح گنجانده نشده است. Si و Al اجزای کوردیریت ($SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2MgO_5$) مورد استفاده برای شکل یکپارچه لانه زنبوری است. آل (به عنوان Al_2O_3 به)، م و Zr (به عنوان $CE1-xZrxO_2$ اکسید مخلوط)، و پالادیم و Rh اجزای washcoat که در آن اجزای فعال در آن قرار دارد [3،25] هستند. آلاینده آن اتم موجود در نمونه استفاده می شود که وجود ندارد و یا در حال حاضر در غلظت بسیار کوچکتر در نمونه تازه در نظر گرفته شدند. ترین آلاینده های متمرکز P، کلسیم، روی و سرب و دیگر آلاینده های جزئی بود نیکل، کروم، کادمیوم، مس و بودند. آن را به خوبی شناخته شده است که آهن می تواند یک جزء کوچک از کوردیریت و در نتیجه تجزیه و تحلیل TXRF نمی تواند نتیجه گیری روشن در مورد آلودگی آهن که توسط دیگر گروه های [19] تشخیص داده شده است به من بدهید.

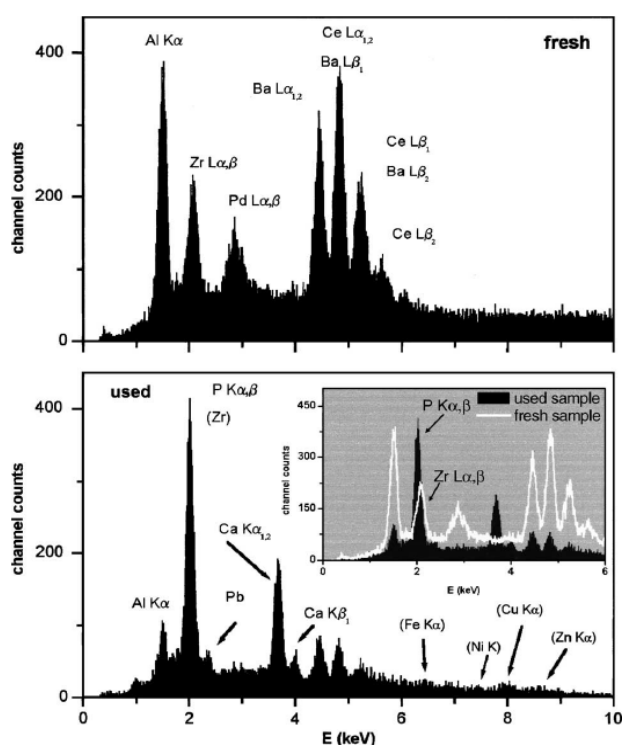
جدول 1 نتایج از خصوصیات TXRF در نمونه تازه و مورد استفاده

Element	Fresh	Used
Si	100 ± 1	100 ± 1
P	0.15 ± 0.03	3.9 ± 0.7
Ca	0.71 ± 0.05	1.09 ± 0.08
Zn	0.093 ± 0.001	0.41 ± 0.01
Pb	0.034 ± 0.001	0.42 ± 0.02
Cr	0.10 ± 0.01	0.17 ± 0.02
Cd	n.d.	0.17 ± 0.02
Cu	0.041 ± 0.002	0.091 ± 0.004
Ni	0.020 ± 0.002	0.05 ± 0.01
Fe	1.98 ± 0.04	1.57 ± 0.03

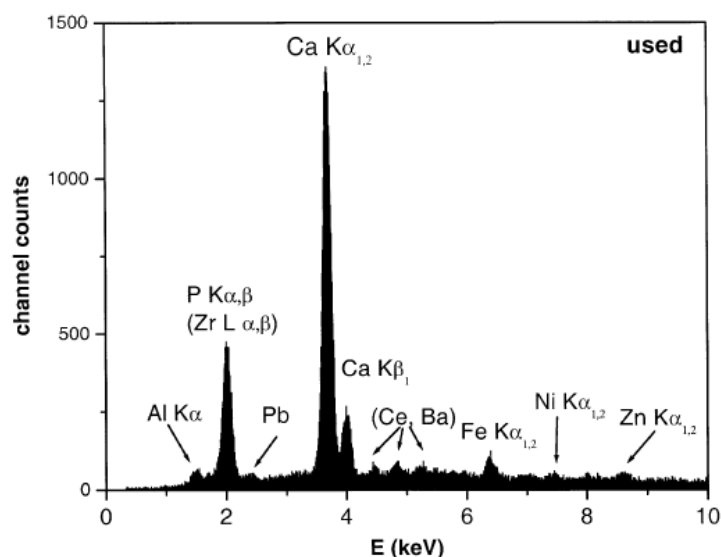
مواد افزودنی از روغن سوخته در محفظه احتراق موتور، سرچشمه ترکیبات که رسیدن به لوله آگزوز و سپرده P، کلسیم و روی در کاتالیزور [5,16,18,26,27]. سرب سرچشمه از سرب مواد افزودنی حاوی بنزین [15,18,20,26,27]، که هنوز هم در بنزین وجود دارد هر چند بسیار بیشتر از بنزین فرمول قبلی رقیق شده است. نیکل، کروم، کادمیوم و مس در عملکرد [15,19] از قسمت فلزی از موتور به عنوان یک نتیجه از این شرایط سخت و موتور در معرض بوجود می آیند.

در تلاش برای قرار دادن آلاینده در washcoat، مطالعات SEM-EDS انجام شد. تکه های کوچک (چند میلی متر) تخمگذار در نگهدارنده نمونه با افشای washcoat به طور مستقیم به پرتوهای الکترونی را که در طرح 1 قرار گرفتن در معرض عادی توصیف کرد. شکل 1 نشان می دهد طیف EDS از هر دو نمونه تازه و استفاده می شود، واگذاری خطوط در شکل گنجانده شده است. برای به خاطر وضوح، این رقم در الحاق هر دو طیف در منطقه 6/1 کو مقایسه می کند. آل، Zr در، م، کارشناسی و Pd دوباره به وضوح در washcoat از نمونه تازه شناخته شده است. طیف EDS از نمونه مورد استفاده ارائه تفاوت های قابل توجه زمانی که با کاتالیزور تازه مقایسه شده است. بسیار شدید خطوط P و Ca به وضوح تشخیص داده و در واقع آنها خطوط شدید ترین این طیف استفاده می شود. فرآیندهای پیری واقعی [16,19]: P و Ca به خوبی آلاینده کاتالیزور TWC که به شرایط رانندگی قرار گرفته اند مشخص شده است. سیگنال از اجزای washcoat (آل، Zr در، م، Ba و PD) به وضوح توسط P و آلودگی کلسیم که شواهد سطح بالایی از آلودگی از این عناصر در منطقه خارجی از washcoat رقیق شده است. این مهم است که به استرس است که، اگر چه عناصر Zr L و P K خطوط را می توان با توجه به موقعیت انرژی نزدیک خود را سوار، غلظت قابل توجه بالا P را ممکن می سازد واگذاری خط در حدود 2 کو در نمونه مورد استفاده به وجود می آیند به طور عمده از آلودگی P اگر چه سمت انرژی بالاتر از اوج باید مطابقت دارد به ZR انتشار. این دادهها نشان از شکل 1 که در آن طیف تازه و استفاده می شود در مقایسه و نشان می دهد که Zr موقعیت خط کمی اما آشکارا به انرژی بالاتر در نمونه تازه منتقل شده است. دیگر خطوط نشری است که می تواند به دیگر آلاینده های جزئی مانند روی، آهن، نیکل، سرب و مس اختصاص داده کمی شدید تر که سر و صدا و کاملاً نزدیک به حد تشخیص EDS [28].

شکل 2 ارائه آنالیز EDS از خارج به طور تصادفی انتخاب نقطه دیگری از washcoat انجام شده است. کلسیم عنصر غلیظ تر در این منطقه از washcoat است. نسبت بین شدت خطوط نشری شکل 2 طیف EDS به کسانی که از شکل های مختلف هستند. 1، که نشان می دهد که آلودگی ناهمگن در washcoat در مقیاس میکرومتر توزیع شده است. در شکل 2 مورد، سیگنال از آهن، نیکل و آلودگی روی شدید تر است. تجزیه و تحلیل نیمه کمی دست آمده با استفاده اصلاح ZAF به آنالیز EDS شکل 2 در جدول 2. خلاصه تفاوت در غلظت موجود در هنگام مقایسه نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل TXRF و EDS با توجه به روش های مختلف به کار برای آماده سازی و تجزیه و تحلیل نمونه هستند. پودر در مورد تجزیه و تحلیل TXRF به دست آمده توسط سنگ زنی دقیق بازده غلظت متوسط. قطعه سالم و دست نخورده از دیوار یکپارچه در مورد تجزیه و تحلیل روزانه در نوردهی عادی که اطلاعات محلی از غلظت در بالا ترین میکرومتر از washcoat فراهم می کند. سطح پایین تر از آهن، سرب، مس، نیکل و آلودگی روی شناسایی در کاتالیزور استفاده می شود، حتی در این نقطه که در آن آلودگی نسبتا بالا بود، موافق با نتایج TXRF.



شکل 1. EDS طیف نمونه تازه و استفاده می شود. الحاق همان طیف اما در مقیاس انرژی متفاوت است.



شکل 2. طیف EDS از نمونه مورد استفاده در نقطه های مختلف که طیف نمونه مورد استفاده ارائه شده در

شکل 1.

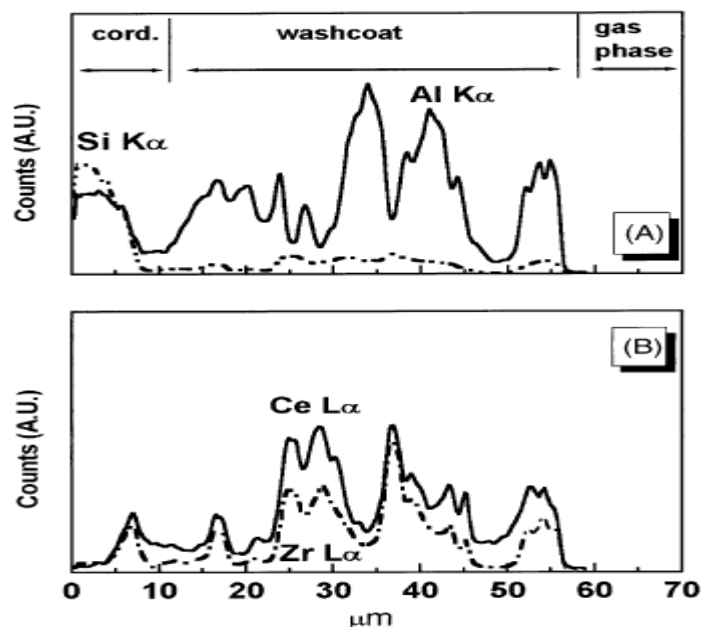
جنبه دوم به نظر شود این است که سی، یک جزء از کوردیریت، ماده موثره ساختاری عمده ای از سنگ یکپارچه
سرامیک شناسایی نیست. سری EDS نشریات روش اطلاعات از عمق چند میکرومتر، washcoat در TWC بیش
از 15-20 میکرومتر.

جدول 2. درصد اتمی عناصر توسط تجزیه و تحلیل SEM-EDS در نمونه تازه و استفاده شناسایی

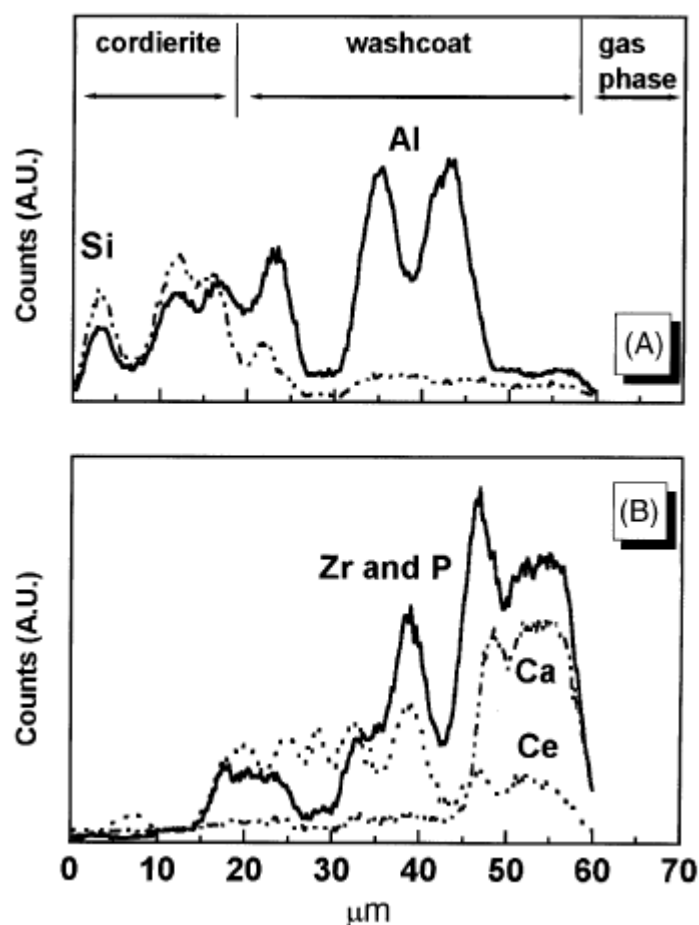
Sample	Fresh	Used	Energy region for the line scan analysis (eV)
Al	52.0	2.1	1440–1534
Si	–	–	1692–1788
Ce	15.5	0.9	4774–4904
Zr	13.3	1.1	1963–2063 ^a
Ba	16.2	1.9	4401–4528
Pd	3.0	0.1	2783–2893
P	n.d.	19.8	1963–2063 ^a
Ca	n.d.	63.1	3631–3751
Zn	n.d.	3.9	
Fe	n.d.	4.5	
Ni	n.d.	1.4	
Cu	n.d.	1.2	

بنابراین، سیگنال EDS از کوردیریت و عمیق washcoat توسط این پیکربندی تجزیه و تحلیل تشخیص داده
نشد. در تلاش برای رسیدن به یک نقشه از توزیع تقریبی آلودگی در washcoat تجزیه و تحلیل EDS توسط
خط روش اسکن ثبت شد. ادغام سیگنال EDS در مناطق انرژی داده شده از طیف EDS انجام شد. جدول 2

مناطق انرژی برای تجزیه و تحلیل خط اسکن انتخاب خلاصه می کند. شکل 3 نشان می دهد اسکن خط به دست آمده در یک washcoat تازه در حالی که شکل 4 صفحه نمایش است که از کاتالیزور استفاده می شود. اینترفاز کوردیریت-washcoat شناسایی در اسکن خط از کاتالیزور تازه است که در حدود 10 متر از آغاز اسکن خط (شکل 3) به عنوان آن را می توان از آثار موازی از سیگنال های Si و Al بین 0 مشتق شده قرار داده شده و 10 متر و کاهش شدید سیگنال سی فراتر از این فاصله (آنها حتی شدت بسیار شبیه آنچه مطابق با ترکیب همگن از کوردیریت است نشان می دهد). از سوی دیگر، آل اثری است که هنوز هم به وضوح قابل مشاهده و حتی در برخی مناطق از اسکن خط شدید تر از در منطقه کوردیریت است، زیرا Al_2O_3 به یک جزء اصلی از washcoat است. تغییر در شدت سیگنال آل می تواند به دلیل تغییر در غلظت آل در washcoat. اسکن خط می رود از طریق منطقه washcoat مختلف که در آن ذرات Al_2O_3 به غالب بیش از Ce-Zr قابل اکسیدهای مخلوط ذرات و آل سیگنال شدید تر از م و Zr شود. بدیهی است، که در آن منطقه Ce و Zr در آثار مربوط شدید تر به دانه های $CE_{1-x}Zr_xO_2$ هستند و آلومینا می شود توسط این اکسید مخلوط رقیق شده است. علاوه بر این، آن را باید به یاد داشته باشید که طبیعت متخلخل از washcoat (هر دو درون و بین ذره ای) نیز به تغییر در شدت سیگنال از پروب EDS (اثرات سطح خشن) [28] کمک می کند.



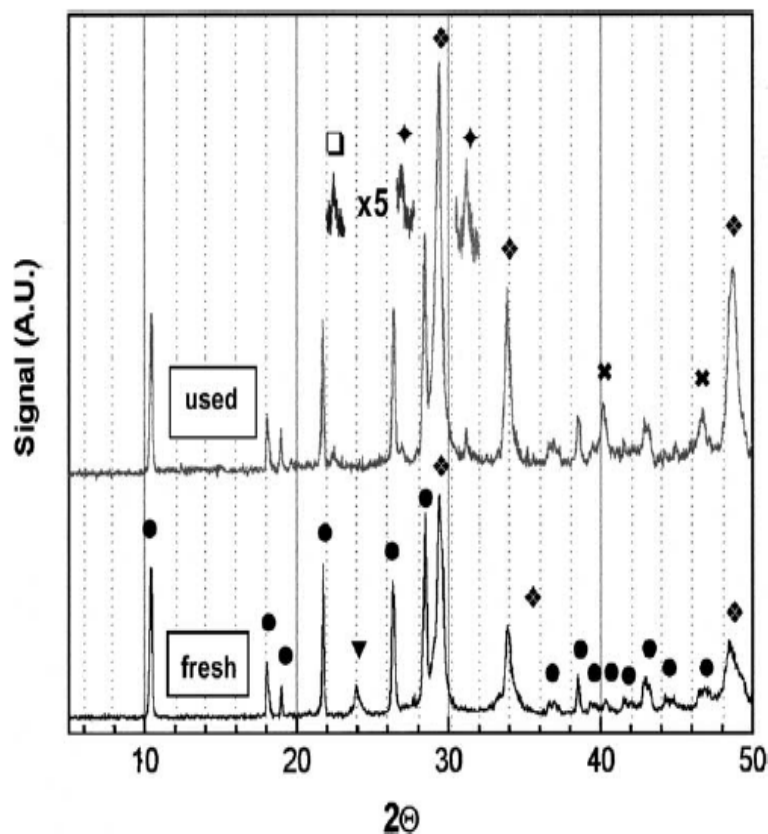
شکل 3. خط آثار در نمونه تازه اسکن: (A) Si و (B) Al آثار؛ CE (B) و Zr آثار است.



شکل 4. خط آثار در نمونه مورد استفاده اسکن: (A) Si و (B) Al آثار؛ CE (B)، کلسیم و Zr (P) آثار است.

در نمونه تازه آثار Zr و Ce در تبدیل به وضوح پس از رابط کوردیریت-washcoat شدید تر و بدیهی است که اجرای تشابه. در کاتالیزور استفاده می شود، یک الگوی پیچیده تر است مشاهده و تفاوت بسیار قابل توجه بین پروفایل های خط از کاتالیزور تازه و استفاده را می توان یافت. پالس جمع آوری شده در 2063-1963 ولت منطقه را نمی توان به صراحت به یکی از دو یا P Zr در با توجه به انطباق از L Zr و خطوط PK، و در نتیجه سیگنال بین 2063 و 1963 ولت و Ce آثار کند موازی در تمام خط اجرا نمی اختصاص داده اسکن. در واقع، 2063-1963 سیگنال eV در سمت خارجی از washcoat که در آن سیگنال کلسیم نیز غالب بسیار شدید می شود. کاهش قابل توجهی از شدت سیگنال آل و Ce نیز در سمت خارجی از washcoat شناسایی شده است. هر دو نتیجه نشان می دهد که اثری بین سال های 1963 و 2063 ولت شناسایی شده در محدوده انرژی در طرف خارجی از washcoat باید سهم مهمی توجه به ص در منطقه از washcoat نزدیک به کوردیریت اثری باید عمدتاً از عناصر Zr بوجود می آیند باشد. این نشان میدهد که P و Ca آلودگی به طور عمده در منطقه بیرونی

washcoat نزدیک به فاز گاز متمرکز شده است. نتایج مشابهی در دیگر مطالعات بر روی TWC فرمولاسیون مدرن [16] انجام شده و در م قدیمی و Zr مخلوط کاتالیزور رایگان-اکسیدهای [15,17] یافت شده است. P و Ca از مواد افزودنی روان کننده که، هنگامی که در موتور در دمای بالا سوخته، به گازهای خروجی از اگزوز به عنوان ذرات جامد [27] منتشر ناشی می شود. مکانیزم انتشار کنترل شده از رسوب ذرات حاوی P پیشنهاد شده است به توضیح است که غلظت آلودگی P را در سمت خارجی از washcoat و یک مدل ریاضی با موفقیت استفاده شده برای توصیف چنین رسوب [29]. در هر صورت، آن را با ارزش است به استرس است که قسمت داخلی washcoat نزدیک به کوردیریت تمیز و یا با کم آلودگی P-کلسیم است. به عبارت دیگر، در مناطق در آن CE1-xZrxO2 در تماس با آلودگی P در دمای بالا واقع در خارجی ترین لایه از washcoat و مناطق آزاد آلودگی P (عمیق در washcoat) وجود داشته است.



شکل 5. پراش نگاشت پرتو XRD نمونه تازه و استفاده می شود.

شکل 5. نمایش منطقه $\theta = 5-502$ از پراش نگاشت پرتو XRD نمونه تازه و استفاده می شود. diffractogram از نمونه تازه ارائه بازتاب است که می تواند به وضوح اختصاص یافته به کوردیریت (بازتاب برای کوردیریت به

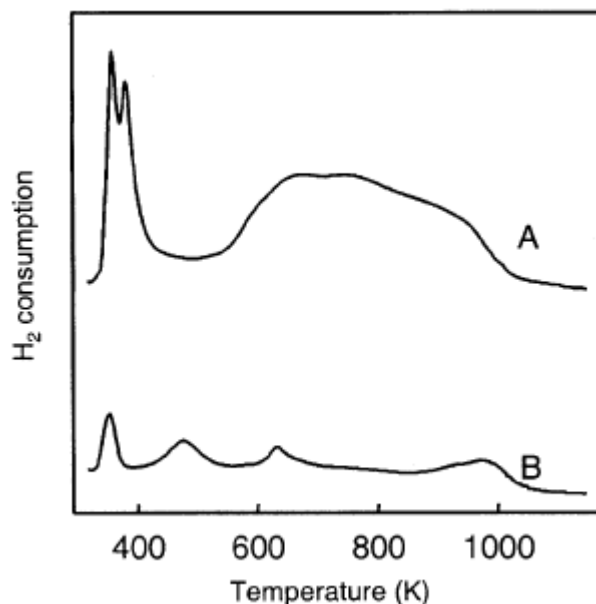
عنوان؟ در شکل مشخص شده است. 5). پراش در $\theta = 29.412$ ، 33.88 و 48.54 به $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ اکسید مخلوط اختصاص داده (مشخص شده به عنوان). ترکیب دقیق اکسید مخلوط فراتر از محدوده این مطالعه با توجه به شخصیت تجاری از نمونه است. Zr / m با نسبت اتمی نزدیک به 1 انتظار بود. با توجه به گروه تقارن تبلور، شناسایی و واگذاری به هر یک از تقارن منتشر شده در ادبیات (تقارن تتراگونال (به نام T ، T و T) و تقارن مکعبی فاز (ج)) [30] با این واقعیت است که نمایشگاه نیز کوردیریت پیچیده چند بازتاب در زاویه نزدیک به اوج شدید ترین محلول جامد است که باعث گسترده تر قله پراش و در نتیجه غیر دقیق واگذاری. اگر چه میکروسکوپ رامان (RS) و انتقال الکترون (TEM) همراه با منطقه انتخاب شده پراش الکترونی (SAED) خصوصیات برای یک قرار ملاقات دقیق تر مورد نیاز است، این به آن اطلاعات مربوط به کار ما اضافه نمی کند. در نهایت، اوج در 23.94 به ذرات ZrO_2 تتراگونال (JCPDS شماره پرونده 81-1329) اختصاص داده بود. مرجع به یاد می آورد توسط فایل اختصاص این ZrO_2 diffraction به ذرات ZrO_2 تتراگونال تثبیت شده توسط کلسیم بازتاب دیگر از این مرحله بیش از حد ضعیف به شناسایی و یا سوار برای دیگر بازتاب شدید تر از کوردیریت بود.

ZrO_2 diffraction کاتالیست مورد استفاده نمایش چند تفاوت قابل توجه با توجه به الگوی نمونه تازه. نتیجه قابل توجه ترین تشخیص ضعیف است، اما به وضوح قابل مشاهده، قله پراش در $\theta = 26.962$ و 31.90 که همانطور که در شکل مشخص شده بود است. 5. خیلی بیشتر مراقب باشید ضبط از الگوی XRD ($0.005^\circ / s$ و، 5 بازدید کنندگان) با هدف به روشن واگذاری با تقویت پنج بار در شکل انجام شد و نشان داد. 5. این بازتاب، اختصاص اول به $(0\ 0\ 2)$ شد، و دوم به حل نشده $(2\ 1\ 0)$ و $(-2\ 1\ 1)$ قله های $\text{Ce}(\text{III})$ ارتوفسفات CePO_4 (فایل JCPDS 83-0650). دیگر بازتاب مهم CePO_4 (مانند خط در 28.80 مربوط به $(0\ 2\ 1)$ هواپیما) توسط خطوط پراش کوردیریت و Ce-Zr قابل اکسید مخلوط پنهان شد.

بازتاب کوردیریت تغییر نیست اما قله پراش $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ اکسید مخلوط (مشخص شده به عنوان) باریک تر، شدید تر و به وضوح قابل تشخیص از تاملات کوردیریت شود. این اثر را می توان با یک قسمت را پخت ذرات اکسید مخلوط $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ توضیح داد و موافقت با دیگر نتایج در کتابشناسی هر دو در نمونه های آزمایشگاهی و در [4,16,30] واقعی TWC گزارش شده است. درجه حرارت بالا توسط یکپارچه کاتالیست در شرایط در حال اجرا رسیده پخت Ce-Zr قابل حاوی اکسیدهای از washcoat را توجیه کند. قوی ترین این خطوط پراش پالادیم

(مربوط به (1 1 1) و (0 0 2) هواپیما) نیز قابل مشاهده (قله در $\theta = 40.122$ و 46.68 ، مشخص شده به عنوان در شکل 5) (فایل JCPDS 46-1043) که همچنین نشان می دهد پخت از ذرات پالادیم با توجه به درجه حرارت بالا قرار گرفتند توسط کاتالیزور استفاده می شود.

نقطه ی اوج در $\theta = 22.442$ (مشخص شده در شکل 5) می تواند به هر فاز تعیین نمیشود. ترکیب پیچیده ای از TWC شرکت تجاری دشوار واگذاری قطعی. با این حال، این قله نمی تواند با توجه به هر گونه آلودگی دلیل آن را نیز در نمونه های ناشی از مناطق پایین دست یکپارچه برای اولین بار تشخیص داده شد که در آن غلظت آلودگی ها بسیار کوچکتر است. بنابراین، باید آن را با پخت و پیشرفت های مربوط در تبلور هر مرحله ناشناخته موجود در کاتالیزور شود. هر مرحله گزارش شده بین آلاینده ها و اجزای washcoat مانند مراحل $MgZn_2$ ، $AlPO_4$ ، $(PO_4)_2$ ، $CaZn_2(PO_4)_2$ ، $CA_3(PO_4)_2$ ، $Zn_3(PO_4)_2$ تشکیل 2 یا $Zn_2P_2O_7$ [16,17,31] که بوده است و تشخیص داده شده توسط گروه های دیگر در نمونه واقعی مورد استفاده قرار گرفت در نمونه مشاهده نشد، فسفات و Zr ممکن نیز حذف میشود. بنابراین این مراحل به نظر می رسد می شود ایفای نقش در مسمومیت از نمونه ها، و یا حداقل یک نقش کوچک بازی کند.



شکل 6. پروفایل TPR پس از یک پیش تصفیه اکسید کننده در K773 از (A) نمونه تازه و (B) نمونه استفاده می شود.

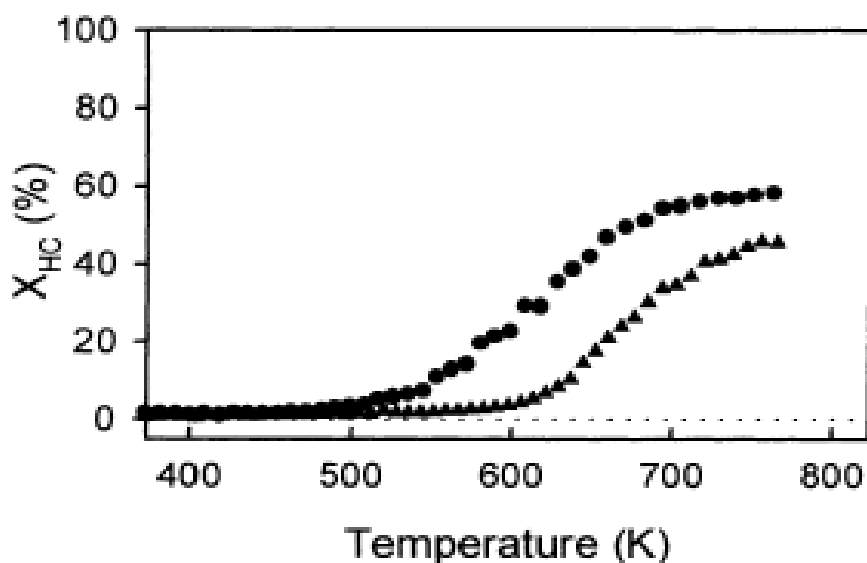
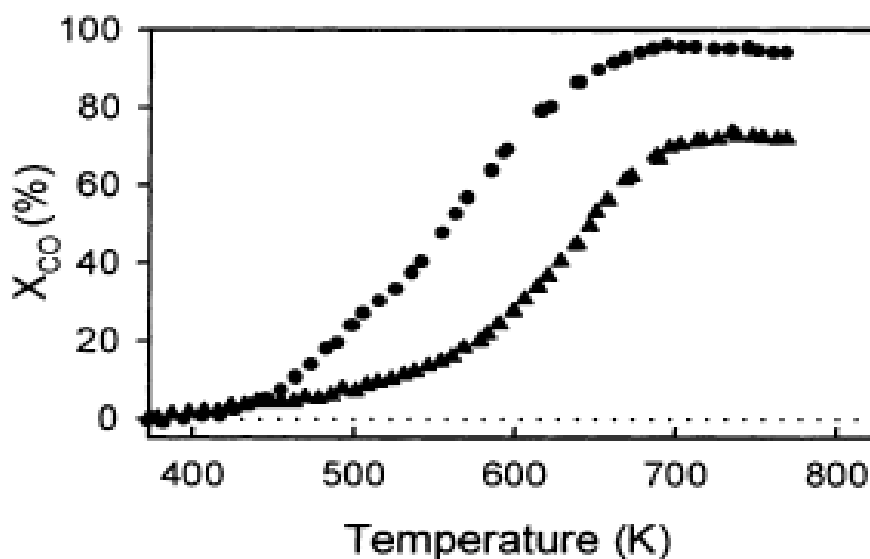
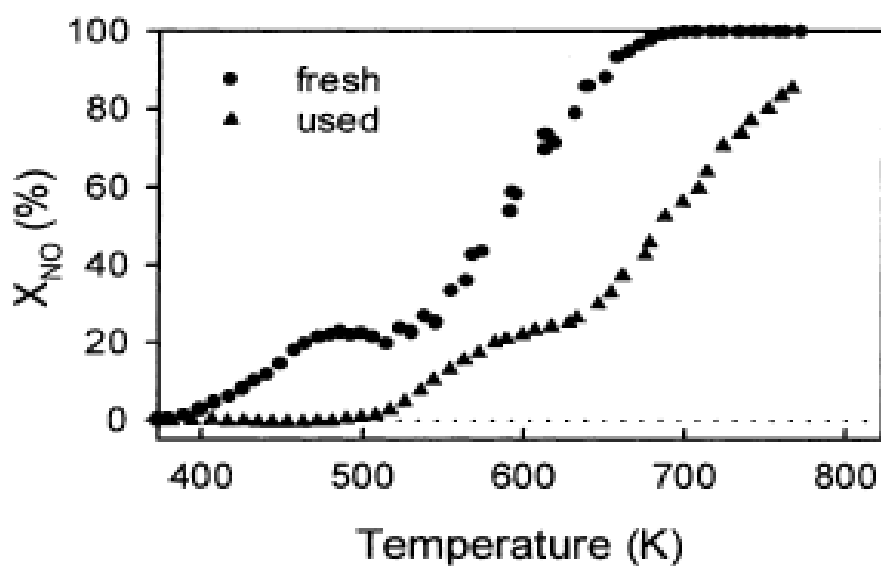
شکل. 6 مشخصات TPR کاتالیزور تازه و استفاده مقایسه می کند. مشخصات TPR در حال حاضر نمونه تازه در دو قله در دمای پایین (در حدود 353 و K 378) و یکی دیگر از ویژگی های گسترده و حل نشده است که از 523 امتداد تا 1023 کلوین assignments از ویژگی های کاهش مشاهده شده در رقم می تواند توضیح داد با توجه به نتیجه گیری از گروه های دیگر که کاهش پلاتین گروه فلزات شونده را مطالعه کرده اند (مانند پلاتین، پالادیم و ره) سپرده در (Al_2O_3 به پشتیبانی) $CE1-xZrxO_2$ اکسیدهای مخلوط [32-34]. با این حال، باید به یاد داشته باشید که یک قرار ملاقات قطعی از قله است که از شخصیت تجاری از نمونه که مانع از دانش دقیق از حالت اولیه نمونه پیچیده است. دو قله اول را می توان با کاهش همزمان از فلزات گرانبها و از $CE4 + CE3$ + واقع در سطح توضیح داد. اندازه گیری H_2 مصرف شده در این قله کاهش بیش از مقدار مورد نیاز برای کاهش بارگذاری حاضر فلز نجیب در کاتالیزور. H_2 سرریز از ذرات فلز نجیب به اکسید سریم توضیح داده شده است به منظور تسهیل در کاهش سطح $CE4 + [33,34]$. از ویژگی های در درجه حرارت بالاتر است فرآیندهای کاهش پیچیده و چند به نظر می رسد نقش داشته باشد. در اصل، این می تواند به کاهش باقی مانده فله $CE4 +$ اختصاص داده، اگر چه کاهش فله $CE4 +$ گزارش شده است در ذرات فلزی تازه های پشتیبانی شده در اکسیدهای مخلوط $Ce-Zr$ قابل در دماهای بالاتر رخ می دهد [32-34]. مشخصات TPR تفاوت صفحه نمایش نمونه بزرگ استفاده می شود که به نمونه تازه مقایسه شده است. فقط یک اوج در دمای پایین (در K 353) در حال حاضر شناسایی شده است. سه فرآیند کاهش بیشتر در درجه حرارت بالاتر (473، 633 و K 973، به ترتیب) رخ می دهد. اگر چه خصوصیات اضافی برای واگذاری دقیق تر و واقعی مورد نیاز است، انتساب انجام برای نمونه تازه را می توان برای نمونه استفاده اعمال می شود. نتیجه قابل توجه ترین این است که مقدار H_2 مصرف شده در مشخصات TPR از نمونه استفاده شده است، بطور قابل توجهی کوچکتر از نمونه تازه: حدود 10 بار برای نمونه استفاده می شود. با این حال، باید در نظر داشت که پدیده سرریز H_2 همچنین می توانید در مصرف H_2 است. سابق است که با ایجاد یک جای خالی ای و تکامل H_2O با کاهش $CE4 +$ اکسید به $CE3 +$ اکسید [35,36] ندارد. با این حال، هنگامی که آزمایش TPR شامل نمونه های تازه و استفاده می شود با تجزیه و تحلیل ترکیب گازها در خروج راکتور توسط طیف سنجی جرمی (TPR-MS) انجام شد، تشکیل H_2O بسیار کمتر شدید و همچنین تشخیص داده شد. علاوه بر این، باید تأکید کرد که سیگنال های بسیار ضعیف از تکامل کاکس که آزمایش TPR در نمونه تازه و پر استفاده

را با تجزیه و تحلیل ترکیب گازهای توسط طیف سنجی جرمی (MS) بر روی خط در خروجی راکتور متصل انجام شد مشاهده شد. به هیچ وجه کاکس (یا NOX) تکامل می توانید به ویژگی کاهش تشخیص داده شده توسط تجهیزات TCD و در شکل نشان داد کمک می کند. 6 همانطور که در کاهش دیگر کاتالیزور م حاوی [37] تشخیص داده شده است. شدت قله کاکس تشخیص داده شده توسط TPR-MS دو سفارشات از قدر کمتر شدید از فرآیندهای کاهش و تکامل های NOx تشخیص داده نشده بود. گام تکلیس قبلی به آزمایش کاهش به نظر می رسد سطح C و N جذب شده حاوی تمیز. بنابراین، می توان گفت که مقدار کمتری از مصرف H₂ در مشخصات TPR از نمونه استفاده شده است با عدم میزان تقلیل CE4 + اکسید مربوط می شود.

دیگر CE3 + مراحل مانند CeAlO₃ یا دیگر بین فلزی CE-PGM توسط XRD در هیچ یک از نمونه های مورد مطالعه در این کار تشخیص داده نمی شدند. CeAlO₃ در کاتالیزور ساله در شرایط واقعی که از Zr بود در حال حاضر در فرمول نیست مشاهده شده است. با این حال، شکل گیری مخلوط اکسیدهای CE1-xZrxO₂ ادعا شده است برای جلوگیری از واکنش بین Ce₃ + و Al₂O₃ به شکل CE (III) [30]. CeAlO₃ تنها در CePO₄ شناسایی شده است. با این حال، م باید به عنوان CE4 + باشد قبل از آزمایش TPR از نمونه تازه و استفاده می شود قبلا در 773 تجزیه و تحلیل K. شیمیایی کلسینه شد نشان داد که غلظت م، پالادیم و Rh در نمونه مورد استفاده در هر دو نمونه تازه و استفاده کاملا مشابه است بنابراین، کاهش قابل توجه در مصرف H₂ شناسایی در نمونه مورد استفاده قرار نمی تواند در شرایط ضرر و زیان های فرسایشی گونه تقلیل در طول عملکرد در لوله اگزوز اما به دلیل دیگری توضیح داده شود. CePO₄ تشخیص داده شده توسط XRD انتظار می رود که نقش کلیدی بازی آن را به عنوان زیر بحث خواهد شد.

شکل 7 نشان می دهد که منحنی های نور کردن به دست آمده برای NO، CO و C₃H₆ تبدیل در نمونه تازه و استفاده می شود. تغییر در دمای که در آن 50 درصد از تبدیل NO، CO و هیدروکربن (T50) به دست آمده قابل توجه بالاتر است (حدود 100 K) در کاتالیزور استفاده می شود با توجه به نمونه های تازه (حتی در مورد تبدیل هیدروکربن در کاتالیزور استفاده می شود T50 می تواند رسیده است). علاوه بر این، بالاترین تبدیل است که می تواند با شرایط استفاده رسیده است به وضوح در کاتالیزور استفاده می شود پایین تر است. هر دو روش توصیف

فعالیت کاتالیزوری نشان دادند که خواص کاتالیزوری از نمونه استفاده می شود به طور جدی آسیب دیده و ارائه عملکرد کاتالیزوری بسیار بدتر از نمونه تازه.



شکل. 7. NO، CO و C3H6 تبدیل در تازه (؟) و با استفاده از (؟) نمونه.

این مهم است که به استرس است که آن را می تواند مورد که خواص کاتالیزوری می تواند دست نخورده به ویژه در یک TWC واقعی با مسافت پیموده شده کم (30 000 کیلومتر) مانند یک مطالعه در این کار باقی مانده است.

4. بحث

تشخیص P و Ca، Zn، سرب، آهن، نیکل، کادمیم، کروم و آلودگی مس ناهمگن در washcoat از کاتالیزور استفاده می شود نشان داده شده است در این کار توزیع موافق با نتایج سایر مطالعات انجام شده توسط گروه های مختلف بر کاتالیست خودرو ساله انجام [15,16,19,26,27]. نتیجه بسیار مهم ارائه شده در این کار تشخیص توسط XRD از CePO_4 (CE (III) orthophosphate) بازتاب در نمونه استفاده می شود. این مرحله به تازگی توسط XRD در بخش مقابل کاتالیزور خودرو با سن حدود شناسایی 103 000 کیلومتر [5]. دیگر نویسندگان پیشنهاد کرده اند که م فسفات موجود در TWC استفاده ساله در شرایط واقعی است اگر چه هیچ شواهد مستقیم [38] ارائه شده است. دیگر نویسندگان پیشنهاد کرده اند که م (III) فسفات می تواند در طول شرایط کاری واقعی، $\text{CE (PO}_3)_3$ زنجیر-پلی فسفات (متافسفات) بودن واگذاری ترجیح [16]. شواهد غیر مستقیم نشان داد: این واگذاری در افزایش سیگنال P31 از AlPO_4 هنگامی که یک نمونه استفاده در دماهای بالا کلسینه شد بود. یک ترکیب فسفر NMR غیر فعال که در دمای بالا واکنش نشان می دهد با آلومینا به شکل AlPO_4 : این مشاهده به عنوان با توجه به شکل گیری AlPO_4 در هزینه های CE (III) فسفات تفسیر شد. این نتیجه دومی تشخیص orthophosphate در تضاد نیست. نمونه از مطالعه ما بوجود می آیند از یک کارتریج با 30 کیلومتر 000 به جای مسافت پیموده شده بسیار بالاتر در مقابل حدود 164 000 و 193 000 کیلومتر ارائه شده توسط کاتالیزور مورد مطالعه توسط Rokosz و همکاران [16] است که می تواند جذب فسفر بسیار بالاتر و در نتیجه فسفات CE با نسبت P / CE بالاتر ارائه انتظار می رود. باید آن را نیز در نظر گرفته وابستگی محوری از جذب آلاینده های. غلظت آلودگی چند سانتی متر پایین دست آغاز یکپارچه [15] است بسیار کمتر از در جلو ترین منطقه است. در واقع، آن نشان داده شده است که فراتر از 8-10mm اول آلودگی به یک لایه چند میکرومتر گسترده ای در washcoat [39,40] محدود شده است. اگر نمونه از میکرومتر برای اولین بار از یکپارچه جلو جمع آوری نشده است، هر فاز است که می تواند بین آلاینده ها و اجزای washcoat تشکیل خواهد شد به سختی توسط XRD

شناسایی شده است. در نهایت، آن باید تاکید شود که در کاتالیزور مورد بررسی در بالا ذکر شد با این نسخهها کار از Zr در فرمول گنجانده شده است: Zr در یک افزودنی از فرمول های اخیر بیشتر از کاتالیزور TWC است. بنابراین، نتیجه ما نشان می دهد که Zr کند تشکیل $CePO_4$ جلوگیری نمی کند.

این یافته از بازتاب $CePO_4$ نشان می دهد که م کریستالی (III) فسفات تحت شرایط کاری واقعی تشکیل شده است. حضور دیگر فسفات آمورف م نمی XRD قابل مشاهده می دور انداخته شود. عرض و با شدت کم از قله نشان می دهد که، اگر چه به وضوح قابل مشاهده، نمونه بد متبلور شده است. علاوه بر این، تشخیص $CE1-xZrxO_2$ اکسید مختلط در نمونه مورد استفاده نشان می دهد که بخش بزرگی از CE با P واکنشی نشان نداده و هنوز هم به عنوان فاز اکسید Ce-Zr قابل. واقعیت این است که فازهای کلسیم و Zn شناسایی نیست، اگر چه پوسته حاوی کلسیم و فسفر توسط SEM-EDS مشخص شد، می توان با توجه به شکل گیری غیر قابل نفوذ فسفات روی شیشه و کلسیم فسفات آمورف لعاب مانند است که به توصیف توضیح داد در کاتالیزور استفاده می شود [16,17] تشکیل شده است.

ارتباط از تشخیص $CePO_4$ در استفاده TWC با استحکام حرارتی بالا از دولت (III) ظرفیت م در م (III) فسفات مربوط می شود. تعدادی از آثار تحقیقاتی اختصاص داده شده به مطالعه شرایط برای تشکیل (III) CE و یا CE (IV) فسفات و ثبات خود را در دماهای بالا [41,42]. این مطالعات نشان می دهد که شکل گیری یک م فسفات داده به شدت وابسته به شروع نسبت P / Ce و از دمای کلسینه است. اگر چه چندین (IV) CE فسفات شرح داده شده است، م (IV) فسفات در درجه حرارت بالا (973-1073) (III) K) فسفات با تکامل O_2 ناپایدار و به CE تبدیل هستند، حتی تحت غنی از O_2 شرایط (مانند تکلیس تحت هوا). علاوه بر این، دیگر فسفات م کمی -P- غنی شده اند شرح داده شده به تجزیه و تبدیل به orthophosphate با تکامل O_2 و جدایی P_2O_5 [43]. همه این داده ها به شدت نشان می دهد که $CePO_4$ یک فاز بسیار پایدار در دمای بالا حتی در فضای O_2 -غنی است. بنابراین، تشخیص $CePO_4$ بدان معنی است که کسری قابل تشخیص از اتم م به عنوان بسیار پایدار (III) CE.

کاهش قابل توجه مصرف H_2 مشاهده در TPR نمونه مورد استفاده را نشان می دهد که بخش مهم از CE قادر به در مرحله تکلیس قبلی که قبل از ضبط TPR و که این جفت ارز $CE_3 + / CE_4$ است قفل کردن یک بخش بزرگی از اکسیده می شود در حال حاضر م در نمونه است. قابل توجه این واقعیت است که مقدار کمی از $CePO_4$

تشخیص داده شده توسط XRD می توان قفل به طوری گسترده جفت $CE3 + / CE4$ است. توضیح این است که، اگر چه تنها مقدار کمی از CE واقعا به عنوان $CE3 +$ در فاز $CePO4$ قفل شده است، CE (III) فسفات پوشش ذرات اکسید $Ce-Zr$ قابل $CE3 + / CE4$ جفت ردوکس هنوز هم ممکن است در زیر $Ce-Zr$ قابل اکسید مخلوط اما م بلوک لایه فسفات و مهار مراحل کاهش و reoxidation است.

عملکرد TWC عالی در نوسانات فقیر و غنی O_2 در ترکیب گاز خروجی، بر اثر بافر که سریع $CE3 + / CE4$ ردوکس چند لوازم (اکسیژن ظرفیت ذخیره سازی، OSC) است. اگر زن و شوهر $CE3 + / CE4$ قفل شده است، OSC طور جدی آسیب دیده و به همین ترتیب ویژگیهای کاتالیزوری کاتالیزورها. بنابراین، سریع $CE3 + / CE4$ جفت که به درستی کار می کند در نمونه تازه ممکن است قفل شده است و قادر به کار موثر در نمونه استفاده می شود. این کار نشان داده است که کاتالیزور استفاده می شود با عملکرد کاتالیزوری آن طور جدی وخامت نیز نمایش داده جفت $CE3 + / CE4$ قفل شده است. وخامت در حذف CO ، NO و شناسایی در فعالیت کاتالیزوری از نمونه مورد استفاده نه تنها می تواند به شکل گیری $CePO4$ اختصاص داده، با وجود آن که به تنهایی می تواند برای تخلیه چشمگیر در خواص کاتالیزوری حساب. باید توجه داشت که CE است توسط EDS در خارجی ترین لایه از washcoat، که در آن یک $CA-P$ غنی پوسته توسعه داده شده است شناسایی شده است. بنابراین، م فسفات را می توان در بیرونی ترین لایه washcoat چه می دهد ارتباط اضافی به شکل گیری $CePO4$ است. با این حال، از سوی دیگر حضور جزایر CeO_2 می توانید در این TWC واقعی استفاده می شود امکان پذیر است. این inhomogeneity فاز می تواند به دلیل جدایی فاز در حال وقوع در شرایط پیری واقعی و یا به دلیل یک روش سنتز نمی کند بسیار پیچیده و مطلوب نیست در آماده سازی این TWC تجاری مورد استفاده قرار گرفت. آنها می توانند سریعتر با P از $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ اکسید مخلوط دادن اهمیت کمتری به تشخیص $CePO4$ در بدتر شدن خواص OSC تداخل می کنند.

سرب همچنین اثبات شده است به سم سایت های فلز فعال با تشکیل یک آلیاژ PGM -سرب است که نمایش قابل توجهی عملکرد کاتالیزوری بدتر در از بین بردن CO ، NO و هیدروکربن های نسوخته از کاتالیزور unpoisoned [15,18,44]. تشکیل یک فسفات روی شیشه غیر قابل نفوذ و لعاب مانند کلسیم فسفات آمورف نیز به دلیل انسداد فیزیکی از سایت های فعال [16,17] شرح داده شده است برای شرکت در غیر فعال کردن

کاتالیزور. توضیح چگونه و برآورد چقدر عمیق یک آلاینده داده است مسموم و یا موثر بر خواص کاتالیزوری نیاز به تحقیقات بیشتری، اساساً بر کاتالیست مدل و کاتالیزور انجام به طور خاص آلوده موقت. تحقیقات بیشتر است که در آزمایشگاه ما در تلاش برای به دست آوردن اطلاعات بیشتر در مورد این جنبه انجام شده است.

5. نتیجه گیری ها

خواص کاتالیزوری از استفاده TWC واقعی با حدود 30 000 کیلومتر که در آن P و Ca، Zn، سرب، کروم، نیکل، آهن، Cd و رسوب مس توسط تجزیه و تحلیل TXRF تشخیص داده شد رو به وخامت گذاشته شد. مطالعات SEM-EDS نشان داد که کلسیم و فسفر از عناصر آلوده در خارجی ترین لایه از washcoat بود. $CePO_4$ توسط XRD در کاتالیزور استفاده می شود تشخیص داده شد. چرخه TPO-TPR نشان داد که $CE_3 + CE_4$ جفت ردوکس قفل شده است. این است که به فرض که این باید مفاهیم عمیق بر خواص OSC مورد نیاز برای عملکرد صحیح TWC واقعی داشته باشد. این واقعیت که CE است توسط EDS در خارجی ترین لایه از washcoat، که در آن یک CA-P و غنی پوسته توسعه داده شده است و به همین دلیل است که مفسفات را می نیز در حال حاضر وجود دارد شناسایی، فراهم می کند اهمیت اضافی را به این فرضیه که تشکیل $CePO_4$ تواند در آسیب از خواص کاتالیزوری است.