

沉淀方法对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系储氧材料性能的影响*

庞秀江 龚茂初 王敏 任屹罡 赵明 陈耀强

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要 利用不同沉淀方法制备了一系列 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系储氧材料, 并应用 BET、XRD、TPR 及其储氧性能测定等方法对储氧材料进行了研究. 结果表明, 不同的沉淀方法对样品的结构和性能有重要的影响. 并流法可得到耐高温, 储氧性能好, 比表面积高的储氧材料; 正滴法所得样品储氧量低但稳定, 其比表面积抗老化性能差; 反滴法所制备的样品储氧性能好, 老化后比表面积较低. 三种沉淀方法均可形成 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 材料的还原性能取决于比表面积, 但与储氧性能无直接关系.

关键词: 储氧材料, 沉淀方法, 结构与性能

中图分类号: O614.33

CeO_2 因其能快速进行 $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ 氧化-还原循环而具有独特的储氧性能. CeO_2 中添加 ZrO_2 形成稳定的固溶体可作为载体来制备高性能汽车尾气净化催化剂^[1-3]. 储氧材料的主要制备方法有共沉淀法、共热水解法、溶胶-凝胶法等. 不同方法所制备的储氧材料的比表面、孔分布、储氧性能及抗老化能力存在明显差异. 因此, 需要对储氧材料的制备方法与其结构、织构和性能的关系进行系统的研究, 这对于稀土储氧材料制备科学和技术的发展极为重要. 本文运用不同的沉淀方法制备了一系列储氧材料, 研究了不同方法对材料的结构、织构和性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 储氧材料的制备

实验所用 ZrOCO_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯, 浓 HNO_3 、氨水为分析纯. 将 ZrOCO_3 用浓硝酸溶解, 然后用蒸馏水配制化学计量比为 1:1 的铈、锆硝酸盐溶液和 12% 的氨水溶液.

1.1.1 并流法

在搅拌下用两台蠕动泵同时向烧杯中注入所配制的盐溶液及所需的氨水, 调节至 $\text{pH}=8.5$ 左右, 室温下陈化 2 h. 120 °C 干燥脱水后分段程序升温至 600 °C, 焙烧 2 h. 制得的储氧材料样品标记为 I-a. I-a 在 1 000 °C 下焙烧 2 h 得样品 I-b.

1.1.2 正滴法

在搅拌下向盛有如并流法所制得的稀土盐溶液的烧杯中滴加 12% 的氨水至 $\text{pH}=8.5$ 左右, 室温下陈化 2 h. 样品处理与并流法相同, 得样品 II-a, II-b.

1.1.3 反滴法

向 12% 的氨水中滴加如并流法所制得的稀土盐溶液, 调节滴速使 $\text{pH}=8.5$ 左右. 室温下陈化 2 h. 样品处理与并流法相同, 得样品 III-a, III-b.

1.2 储氧材料的表征

1.2.1 储氧材料的比表面积及孔结构的测定

在 XZF-5 型比表面测定仪上进行, 样品在 200 °C 抽真空预处理 1 h 后, 以 N_2 (99.99%) 为吸附质, 在 -196 °C 下测量.

1.2.2 样品的 XRD 测试

在日本理学电机 D/max-rA 型 X 射线衍射仪上进行. 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 50 kV, 180 mA, 在 $2\theta=10^\circ \sim 90^\circ$ 范围进行扫描.

1.2.3 储氧性能 (OSC) 的测定

在实验室自制的装置中进行. 将样品置于吸附管中, 在 H_2 (99.99%) 中升温至 550 °C, 还原 45 min 后用 N_2 (99.99%) 吹扫, 冷却至 200 °C, 恒温后脉冲 O_2 , 测定其储氧量 (oxygen storage capacity, OSC).

1.2.4 H_2 -TPR 测试

称取 20 ~ 40 目的样品 50 mg 置于石英样品管

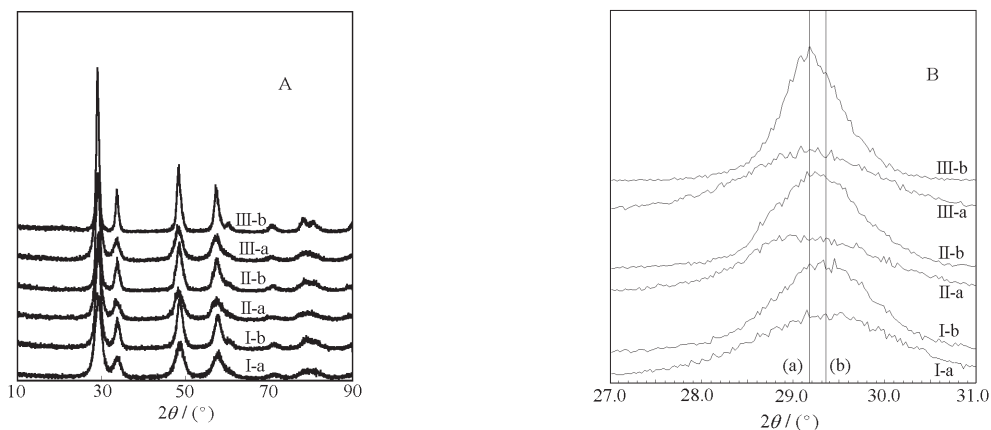


图 1 不同制备方法制得样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared with different methods

(a) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, (b) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$; I-a, II-a, III-a: calcined at 600 °C for 2 h; I-b, II-b, III-b: calcined at 1000 °C for 2 h

中, 在流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气吹扫下加热升温至 673 K, 并恒温 30 min 后降至室温, 再以 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通入 5% H_2 -95% N_2 混合气, 并以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 1 073 K, 使用热导池检测, 桥电流为 120 mA.

2 结果与讨论

2.1 样品的物相组成

图 1 为不同方法制备样品的 XRD 图. 由图 1A 可以看出, 所有样品的峰形大体一致, 以 2θ 为 29.30° 附近峰为主峰, 所得样品均为四方晶相的 CeO_2 - ZrO_2 的固溶体, 高温老化前样品的谱峰宽而弥散, 表明样品的晶粒小, 分散性好. 高温老化处理后的样品峰形变尖, 峰强度明显大于老化前的样品, 表明高温老化后样品晶形趋于完整, 分散性变差, 晶粒增大. 老化后未见新的衍射峰出现, 表明三种沉淀方法制备的样品在本文的实验条件下物相是稳定的.

图 1B 是各样品的衍射峰的主衍射峰 (29.30° 左右). 虽然三种沉淀方法制备的样品均为四方晶相的 CeO_2 - ZrO_2 固溶体, 但谱峰的位置是有差异的. 并流法制备的样品高温老化前后的主衍射峰均出现

在 29.30° 处 (图 1B, I-a, I-b), 并且对称性好. 由文献^[4]知, 此谱峰是组成为 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的四方晶相固溶体. 正滴法和反滴法制备的样品在老化前主衍射峰弥散 (图 1B, II-a, III-a), 表明其分散性好. 但经 1 000 °C 高温老化后主衍射峰稍有变化 (在 29.18° 左右, 图 1B, II-b, III-b), 由文献^[4]知, 此谱峰对应于组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 的四方晶相固溶体. 此结果表明, 三种沉淀方法制备的样品的晶相虽然均为四方晶相的 CeO_2 - ZrO_2 固溶体, 并且老化后无物相改变, 但固溶体的组成是有差异的.

2.2 不同沉淀方式对储氧性能的影响

高温老化后的储氧材料在低温下的储氧性能与催化剂的活性, 特别是催化剂的寿命密切相关^[3,5]. 储氧性能测定结果如表 1 所示. 结果表明, 样品经 600 °C 处理后, 储氧量的顺序为: 反滴法 > 并流法 > 正滴法; 1 000 °C 老化后稳定性的顺序为: 正滴法 > 并流法 > 反滴法. 上述结果表明样品的储氧性能与制备方法密切相关. 根据“partial OSC”(分储氧量) 概念^[5], 表 1 示出的本文计算所得的储氧量表明其值远远超过理论 Ce_2O_3 完全氧化为 CeO_2 所需氧的量, 说明测得的储氧量中, 除一部分使 Ce_2O_3 转化为 CeO_2 , 更多的氧储存在 CeO_2 - ZrO_2 固溶体中. 本文

表 1 沉淀方法对储氧量的影响

Table 1 Effect of preparation methods on the amount of oxygen adsorption

Sample	I-a	I-b	II-a	II-b	III-a	III-b
OSC ($\mu\text{molO}_2/\text{g}$)	463.8	412.2	367.2	363.0	541.1	432.6
OSC ($\text{molO}_2/\text{mol Ce}$)	1.368	1.216	1.083	1.071	1.596	1.276

OSC: oxygen storage capacity

表 2 沉淀方法对比表面积及孔容的影响

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_s/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
I-a	46.7	0.0500
I-b	23.5	0.0400
II-a	31.6	0.0400
II-b	2.99	0.0100
III-a	20.3	0.0300
III-b	5.39	0.0200

三种方法所制备的储氧材料尽管老化后下降的幅度不同,但老化后的稳定性均较好,这可能是由于 600 °C 焙烧后已形成较为稳定的固溶体所致。

2.3 不同沉淀方法对比表面积及孔结构的影响

表 2 为不同沉淀方法对比表面积和孔容的影响结果。结果表明,老化前三种沉淀方法所制备的样品的比表面积差异较大。其中,并流法所得样品的比表面积最大,反滴法的最小;三种沉淀方法所制备的样品的比表面积的抗老化能力明显不同。其中,并流法所得到样品高温老化后仍能保持 $23.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比表面积,孔容的降低幅度较小。正滴法和反滴法所得样品老化后比表面积严重降低,孔容的降幅也较大。

尽管老化前后所有样品的比表面积降幅较大,尤其是正滴法所制备的样品降幅为 90%,但其储氧量的降幅比其比表面积的降低幅度远远要小。说明三种方法所得样品其储氧方式以体相储氧为主,与比表面积无直接关系,所以尽管高温老化后比表面积迅速降低,但仍可以保持高储氧量。这一性质对其作为载体应用于汽车尾气净化催化剂是很重要的。

2.4 不同沉淀方式对储氧材料还原性能的影响

H₂-TPR 的结果如图 2 所示。老化前,各样品的还原峰基本类似,在 350 °C 左右开始出现还原峰,各样品的还原峰的峰温相近。其中,并流法制备的样品的峰温最低,反滴法制备的样品的峰温最高。表明不同的沉淀方法制备的样品的还原性能是不同的。但老化前这种差异不大。经 1 000 °C 老化后,并流法制备的样品的还原峰向高温方向移动,整个还

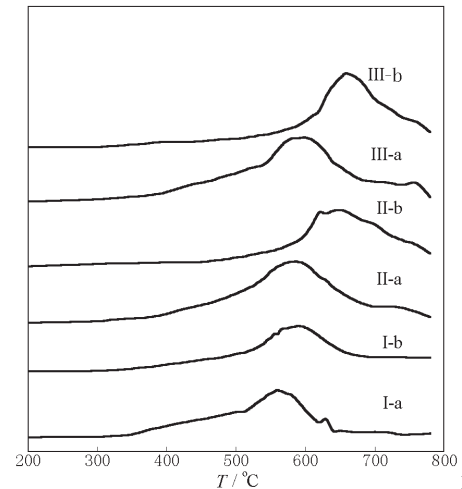


图 2 不同沉淀方法所得样品的 TPR 谱

Fig. 2 TPR profiles of samples prepared with different methods

原峰的形状与老化前基本相同。表明样品的还原性能与老化前变化不大。正滴法和反滴法制备的样品老化后 TPR 曲线有两个特征:一是还原峰的低温部分(500 °C 以下)基本消失;二是峰温明显提高,表明老化后样品的还原性能明显降低。与前面的结果相关联可以看出,不同沉淀方法制备的样品的还原性能与比表面积密切相关。比表面积的抗老化性能与沉淀方法密切相关。还原性能、比表面积与储氧性能无直接相关。本文的结果尚不能解释上述现象的原因。因此,进一步的深入研究是必要的。

References

- 1 Monte, R. D.; Fornasiero, P.; Grazian, M.; Kaspar, J. *J. Alloys and Compounds*, **1998**, *277*: 877
- 2 Roh, H. R.; Jun, K. W.; Dong, W. S.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Oh, Y. S. *Catal. Lett.*, **2002**, *181* (1-2): 137
- 3 Bozo, C.; Guilhaume, N.; Herrmann, J. M. *J. Catal.*, **2001**, *203* (2): 393
- 4 Mamontov, E.; Egami, T. *J. Phys. Chem. Soli.*, **2000**, *61* (8): 1345
- 5 Sugiura, M. *Catal. Surv. From Asia*, **2003**, *7* (1): 77
- 6 Chang, Y. F.; McCarty, J. G. *Catal. Today*, **1996**, *30* (1-3): 163
- 7 Cuif, P. J.; Keyer; Shreeve, J. L.; Deutsch, E. S., Cerium oxides, zirconium oxides, Ce/Zr mixed oxides and Ce/Zr solid solutions having improved thermal stability and oxygen storage capacity. U. S., P6133194. 2000

Effect of Precipitation Method on Properties of Oxygen Storage Materials $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ *

Pang Xiu-Jiang Gong Mao-Chu Wang Min Ren Yi-Gang Zhao Ming Chen Yao-Qiang

(*Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Abstract In order to study the influence of oxygen storage materials' preparation methods on their properties of oxygen storage capacity (OSC), surface area and reductive property, rare earth oxygen storage materials were prepared by different precipitation methods. Physical-chemical methods such as BET, XRD, H_2 -TPR and so on were used to study properties of these oxygen storage materials. Results indicated that solid solution can be got whichever method was used. But the properties of samples are sensitive to the preparation methods. When $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ was prepared by adding cerium and zirconium nitrate solution and ammonia solution simultaneously, the sample obtained had good OSC and high surface area. When $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ was prepared by adding the ammonia solution into the above nitrate solution, the sample obtained had poor but stable OSC and low surface area. When $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ was prepared by adding the above nitrate solution into the ammonia solution, the sample obtained had good OSC and low surface area. We also find that the OSC of materials prepared has no dependence on surface area but the reductivity of the materials depends on the surface area.

Keywords: Oxygen storage material, Precipitation method, Structure and properties