

氧化铝基表层 ZrO_2 的相结构、孔结构及性能研究

周仁贤 魏建根 郑小明 吴红丽¹ 吕光烈¹

(杭州大学催化研究所, ¹ 杭州大学中心实验室, 杭州 310028)

关键词: $ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂, CO 氧化, 表面氧

近年来, 双组份氧化物的性质和作用越来越受到人们的重视, 国内外学者对 TiO_2/Al_2O_3 , CeO_2/Al_2O_3 ^[1], MgO/Al_2O_3 ^[2] 等作了大量的研究. ZrO_2 既可以做工业催化剂的载体, 又可作添加剂或活性组份. 它具有酸、碱、氧化和还原四种化学性质, 在一氧化碳加氢合成甲醇中更具有重要作用. 本文通过改变在 $\gamma-Al_2O_3$ 表面上 ZrO_2 负载量, 研究了 $ZrO_2-Al_2O_3$ 体系的相结构及孔结构, 并以 CO 氧化为模型反应, 结合 TPD-MS 等实验技术研究并考察了添加 ZrO_2 对 Al_2O_3 基催化氧化及表面氧性能的影响, 探讨 ZrO_2 的助催化作用.

1 实验部分

(1) 实验样品制备 以温州氧化铝厂产品 $\gamma-Al_2O_3$ 为原料 (20-40 目), $\gamma-Al_2O_3$ 与硝酸锆 (分析纯) 溶液等体积一次浸渍, 经陈化, 120°C 干燥后, 在空气气氛下按不同要求温度焙烧 (4h) $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2 含量由投料控制.

(2) XRD 分析 使用理学 Rigaku D/max-III B 型多晶 X 射线衍射仪, $CoK\alpha$ 辐射, $DS/SS1^\circ C$, $RS0.3mm$, 功率 $35kV \times 2.5mA$.

(3) 孔结构、孔分布及比表面 采用 Carlo-Erba-1800 型自动吸附仪测量.

(4) 样品的催化活性测定 催化反应在固定床流动体系内进行, 石英玻璃反应器, 样品装量 0.5mL, 空速 $5000h^{-1}$, 反应气体中含 O_2 8.6%, CO 2.8%, 其余为 N_2 (均为体积分数). 反应气体和产物均经 5A 分子筛色谱柱分析, 柱温 40°C, H_2 为载气, 热导检测.

(5) TPD-MS 测定 实验在 ZHD-OIS 型色 - 质联用仪上进行, 高纯 He (99.999%) 为载气, 高氯酸镁脱水, 样品装量 0.2g, 氧气流中 600°C 下处理 0.5h, 氧气氛下降至 50°C, 切换成 He 气流吹扫 0.5h, 然后 He 流 ($50mL \cdot min^{-1}$) 下进行 TPD, 升温速率 $\beta = 20^\circ C \cdot min^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 ZrO_2 含量对 $ZrO_2-Al_2O_3$ 体系比表面积和孔结构的影响

表 1 为 ZrO_2 含量不同的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品的比表面积和孔体积数据. 当 Al_2O_3 负载上 ZrO_2 时, $ZrO_2-Al_2O_3$ 的比表面积应降低, 且随 ZrO_2 负载量的增加呈下降趋势. 但从表 1 可看出, 当 ZrO_2 含量大于 3% 时符合这一规律; 当 ZrO_2 的量较少时, 引入 ZrO_2 反而增加了其比表面积和孔容. 孔径分布曲线对比结果 (见图 2) 表明, $\gamma-Al_2O_3$ 中添加少量的 ZrO_2 后有明显的扩容现象, 中孔 (孔径范围 20~45Å) 数目增加, 3% $ZrO_2-Al_2O_3$ 的样品中孔数目增加最为

明显, 而对微孔影响不大. 由此表明, 当 ZrO_2 含量低于 3% 时, 少量表层 ZrO_2 对孔结构的贡献反映在中孔数目的增加. 当 $ZrO_2 > 3%$ 时, 比表面积和孔容减少可能是由于氧化铝基对整个体系孔结构的贡献逐步减少, 且部分微孔被 ZrO_2 堵塞而造成比表面积和孔容下降.

表 1 系列 $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品的比表面积与孔体积

Table 1 Pore volume and surface area of various $ZrO_2-Al_2O_3$ samples*

$w_{ZrO_2} \times 100$	0	0.5	1	3	6	9	12
$S_m/m^2 \cdot g^{-1}$	244.48	274.6	277.5	286.3	265.05	242.44	232.93
$V_e/mL \cdot g^{-1}$	0.56	0.64	0.66	0.66	0.61	0.56	0.53

* $ZrO_2-Al_2O_3$ samples were calcinated at $600^\circ C$; w_{ZrO_2} : ZrO_2 content

2.2 $Al_2O_3-ZrO_2$ 样品的物相分析结果

XRD 分析结果表明 (图略), 当 ZrO_2 含量 (质量分数, 下同) 为 3% 时, 出现新的晶相, 其 d 值为 2.912, 系立方晶系 ZrO_2 的主要衍射峰, 并随着 ZrO_2 添加量的增加, Cubic- ZrO_2 晶相衍射峰增强 (d 值增大, 含 9% ZrO_2 时, $d=2.932$). 这说明 ZrO_2 的添加量在 3% 以下时 ZrO_2 以高度分散的状态存在, 这一结果与 $ZrO_2-Al_2O_3$ 比表面积的变化规律有对应的关系, 表明在 Al_2O_3 表面的最大分散容量为 3%.

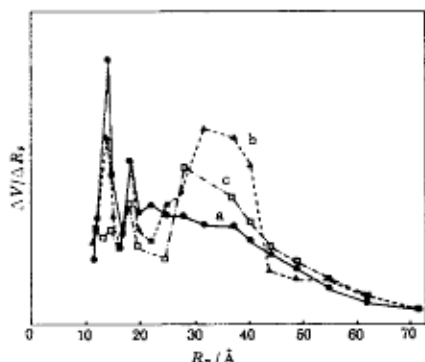


图 1 $600^\circ C$ 焙烧的各种 $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品的孔径分布曲线

Fig.1 Curves of pore size distribution for various $ZrO_2-Al_2O_3$ samples calcinated at $600^\circ C$

- a) Al_2O_3 ,
- b) 3% $ZrO_2-Al_2O_3$,
- c) 6% $ZrO_2-Al_2O_3$

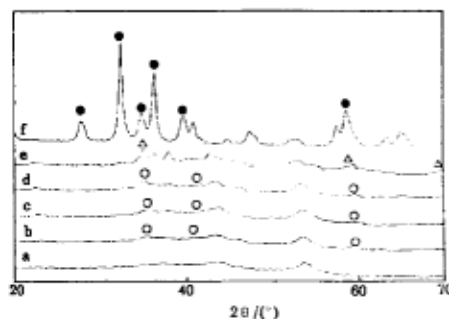


图 2 焙烧温度不同的纯 ZrO_2 和 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectra of ZrO_2 and 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ samples calcinated at various temperatures

- a) 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ ($500^\circ C$),
- b) 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ ($600^\circ C$),
- c) 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ ($800^\circ C$),
- d) 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ ($900^\circ C$),
- e) 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ ($1000^\circ C$),
- f) ZrO_2 ($600 \sim 1000^\circ C$),
- o) Cubic- ZrO_2 , ●) $m-ZrO_2$, △) $t-ZrO_2$

图 2 为纯 ZrO_2 和 6% $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品经不同温度焙烧后的 XRD 谱图. 当焙烧温度低于 $500^\circ C$ 时, 没有 ZrO_2 晶相出现, 说明 ZrO_2 以非晶态的形式存在. $600^\circ C$ 以上焙烧, 出现 ZrO_2 晶相. 随着焙烧温度提高, d 值增大. 当焙烧温度为 $600-900^\circ C$ 时, $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品中 ZrO_2 以 Cubic- ZrO_2 (立方) 晶相存在, $1000^\circ C$ 灼烧后, 在 ZrO_2 含量大于 3% 的各样品中, ZrO_2 晶相的 d 值均增为 2.959, 为 $t-ZrO_2$ (四方) 晶相. 纯 ZrO_2 经 $600 \sim 1000^\circ C$ 处理,

均为 $m\text{-ZrO}_2$ (单斜) 晶相。通常 ZrO_2 存在三种晶相^[3-5]: 稳定态的单斜 $m\text{-ZrO}_2$, 亚稳态的四方 $t\text{-ZrO}_2$ 和立方 Cubic-ZrO_2 。 $m\text{-ZrO}_2$ 在低于 1200°C 时能稳定存在, $t\text{-ZrO}_2$ 在较低温度下便可形成, 但仅高于 1200°C 才能稳定; Cubic-ZrO_2 在 2280°C 才能形成。 但 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中 ZrO_2 在 $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 下以立方晶相存在, 这可能是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体与 ZrO_2 相互作用诱导生成 ZrO_2 新晶格所造成的。 随着焙烧温度的提高, 这种 Al-Zr 之间的相互作用也必然增强, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中 Cubic-ZrO_2 在 1000°C 以下能稳定存在, 可能就是 Al-Zr 间这种相互作用的结果, Al_2O_3 对 Cubic-ZrO_2 晶相起着支撑作用。 在高温过程中, 由于固相反应, ZrO_2 逐步由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基质的表层向体相扩散, 引起 d 值变化。

2.3 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品对 CO 的催化氧化性能

活性评价结果表明, 单纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在温度低于 400°C 时不能氧化 CO, 而添加 ZrO_2 则有氧化 CO 的能力。 随着 ZrO_2 添加量的增大, 样品的氧化活性下降, 当 ZrO_2 达到最大分散容量 (3%) 时, 活性降到最低, 然后氧化活性又开始增加。 当添加至 9% 时, 活性最高。 催化氧化活性次序表现为: $9\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 0.5\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 1\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 12\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 6\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 3\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 对 CO 完全氧化的下限温度 (即转化率 $\geq 98\%$ 时反应温度) 分别为 260°C 、 270°C 、 280°C 、 300°C 、 310°C 和 350°C 。

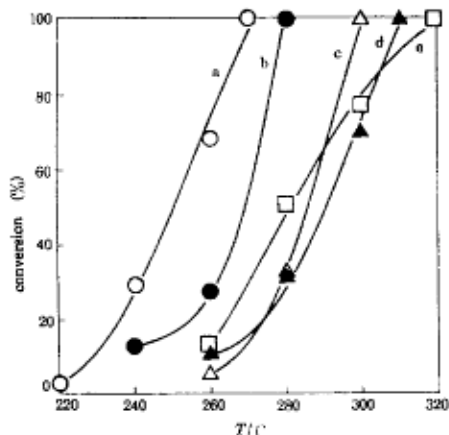


图 3 焙烧温度对 6% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品氧化活性的影响

Fig.3 Effect of calcination temperature on CO oxidation activity of 6% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample

- a) 800°C ,
- b) 900°C ,
- c) 600°C ,
- d) 500°C ,
- e) 1000°C

图 3 为焙烧温度与 6% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的氧化活性的关系。从图 3 可知, 焙烧温度对 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的氧化活性影响较大, 800°C 焙烧的样品活性最佳, 其次为 900°C 焙烧的样品, 1000°C 焙烧的样品活性最差。我们认为产生这种现象的原因可能有 (1) 加热不仅导致 Al_2O_3 结晶的长

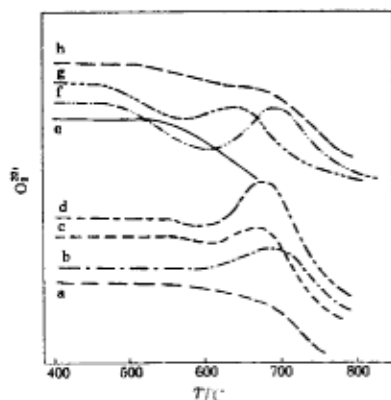


图 4 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 谱图
Fig.4 $\text{O}_2\text{-TPD}$ patterns of various $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples

- a) 1% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(600^\circ\text{C})$,
- b) 3% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(600^\circ\text{C})$,
- c) 6% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(600^\circ\text{C})$,
- d) 9% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(600^\circ\text{C})$,
- e) $\text{ZrO}_2(600^\circ\text{C})$,
- f) 6% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(800^\circ\text{C})$,
- g) 6% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(1000^\circ\text{C})$,
- h) 3% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (treated in H_2 at 830°C and then oxidated in O_2 at 600°C)

大、相变和微观结构的变化,而且可使表面形貌改变^[6]。由于外貌和结构的变化,影响了 ZrO_2 在 Al_2O_3 上的分布,才引起了催化性能的变化。(2)当焙烧温度过高($900^\circ C$ 以上),Cubic- ZrO_2 转变成 $t-ZrO_2$,晶相发生了变化,这亦可能是造成活性下降的原因之一。

2.4 $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品的表面氧性能

图4是 $ZrO_2-Al_2O_3$ 系列样品上 O_2 的TPD谱图。从图上可以看出, $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品(a~d谱线)均出现脱氧现象,在 $600\sim 750^\circ C$ 温区内出现脱氧峰,氧峰顶温度的高低次序是:3% $ZrO_2-Al_2O_3 > 6\%ZrO_2-Al_2O_3 > 1\%ZrO_2-Al_2O_3 > 9\%ZrO_2-Al_2O_3$,分别为 $726^\circ C$ 、 $698^\circ C$ 、 $693^\circ C$ 和 $687^\circ C$,与其氧化活性次序一致,表明 Zr^{4+} 受到 Al_2O_3 基中氧负离子的作用,使Zr-O键的键强削弱,而有利于氧物种的脱出。但从纯 ZrO_2 的 O_2 -TPD谱线(e线)可知,并未出现脱氧现象,进一步表明 $ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂上 ZrO_2 与 $\gamma-Al_2O_3$ 发生了相互作用,产生了新的氧物种。“h”谱线为3% $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品经 $830^\circ C$ 脱氧, $600^\circ C$ 氧化0.5h后,再进行 O_2 -TPD,发现该氧物种较易得到恢复。焙烧温度对表面氧性能也有明显的影响(见c、f、g谱线),温度 $800^\circ C$ 处理的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 样品上的脱氧最为明显,其氧化活性也最佳,这正是Cubic- ZrO_2 相大量出现的温度,说明 ZrO_2 晶型对表面氧性质有明显影响。

参 考 文 献

- 1 Dou Lin-Qi, Tan Yi-Shen. *Appl. Catal.*, 1990, 66:235
- 2 刘希尧,王淑菊,郭俐聪. *催化学报*, 1994, 15(1):1
- 3 Mecullough J D, Trueblood K N. *Acta Crystallagr.*, 1959, 12:507
- 4 Evans P A, Stevens R, Binner J G P. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 1984, 83:39
- 5 Scott H G. *J. Mater. Sci.*, 1975, 10:1527
- 6 Feachema G, Swallow H T S. *J. Chem. Soc.*, 1984: 267

Study on Phase Structure, Pore Structure and Catalytic Property of Out-layer ZrO_2 on Alumina Base

Zhou Renxian Wei Jiagen Zheng Xiaoming
(Institute of Catalysis, Hangzhou University, 310028 China)

Wu Hongli Lü Guanglie
(Central Laboratory of Hangzhou University)

Abstract XRD was used to Characterize the system of alumina supported ZrO_2 in a temperature range of $500\sim 1000^\circ C$. It was found that ZrO_2 in $ZrO_2-Al_2O_3$ sample was non-crystalline below $600^\circ C$, cubic- ZrO_2 over a temperature range of $600\sim 900^\circ C$, and $t-ZrO_2$ at temperature higher than $900^\circ C$. The pore structure, CO oxidation activity and surface oxygen properties of out-layer ZrO_2 were also studied. The results indicated that small out-layer ZrO_2 made a contribution to pore structure of alumina base in a pore size range of $10\sim 50\text{\AA}$, and not only was CO oxidation activity of $ZrO_2-Al_2O_3$ samples related to its phase structure, but also to properties of its surface oxygen desorption and lattice oxygen defect.

Keywords: $ZrO_2-Al_2O_3$ catalysts, CO oxidation, Surface oxygen