

[研究快报]

共沉淀法制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料及性能

李红梅, 周菊发, 祝清超, 曾少华, 魏振玲, 陈耀强, 龚茂初

(四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

关键词 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; 共沉淀法; 热稳定性; 结构性能; 固溶体

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)12-2484-03

CeO_2 储氧材料是汽车尾气净化催化剂中的重要载体, 但因纯 CeO_2 的热稳定性差, 不适合在高温条件下使用, 已被具有更高热稳定性的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ) 材料所取代^[1]. 随着汽车尾气排放标准的提高, 对催化剂的要求越来越苛刻, 对载体的织构性能、抗老化性能及低温氧化还原性提出了更高的要求. La^{3+} , Y^{3+} , Mg^{2+} 和 Al^{3+} 等金属阳离子的加入成功地改善了 CZ 材料的性能, 即形成了第三代储氧材料 CZM, 其中, 以添加 Al_2O_3 的效果尤为明显. 目前, 制备 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA) 的方法很多, 如共浸渍法^[2]、均匀共沉淀法^[3] 和改性的溶胶凝胶法^[4] 等. 将制备的 CZA 材料用于汽车尾气净化催化剂及甲烷催化氧化燃烧等方面, 表现出较好的活性^[5]. 但是, CZA 材料还存在结构和织构的不稳定性, 制备工艺复杂, 成本过高, 不便于工业化等问题. 本文采用简单易操作的共沉淀法制备了性能优异的 CZA 材料, 并通过对其晶体结构的表征, 初步探讨了 ZrO_2 和 Al_2O_3 在 CZA 中的存在方式.

1 实验部分

1.1 样品制备 以分析纯 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和用 HNO_3 溶解的 ZrOCO_3 配成混合溶液, 与氨水-碳酸铵混合液并流滴定, pH 值控制在 10 左右, 制备了样品 CeO_2 , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CZ), $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CA) 和 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA), Al_2O_3 质量分数为 50%. 所得沉淀经过滤, 干燥, 于 90 °C 下烘 12 h, 于 600 °C 焙烧 5 h 得新鲜样品, 新鲜样品经 1000 °C 煅烧 5 h 后得到老化样品.

1.2 测试方法 采用 ZXF-5 型自动吸附仪(西北化工研究院), 以 N_2 气为吸附质(-196 °C)进行比表面(BET)测定; 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$): 将 100 mg 样品置于 U 型石英管中, 在 N_2 气(20 mL/min)中于 450 °C 保持 50 min, 冷却到室温, 切换为 5% H_2 + 95% N_2 (20 mL/min) 混合气氛, 以 10 °C/min 程序升温, TCD 检测; XRD 分析采用荷兰 X'pert 型 X 射线衍射仪, 用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm) 射线, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 结构性能 图 1 为各样品老化前后的 XRD 谱图. 由 Jade 5.0 分析^[6] 可知, CeO_2 和 CA 样品的衍射峰为 CeO_2 的峰型特征, CZ 和 CZA 均与 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 的峰型相对应. 老化后, 各样品的衍射谱峰变尖锐, 但没有发生分裂. Monte 等^[7] 提出了判断固溶体形成的标准是于 1000 °C 焙烧 5 h 后仍为均一稳定的单相, 而这种均一也包括有两相或多相的均匀分散体系, 只是低于 XRD 的检测限. 因此, 本文制备的 CZ, CA 和 CZA 样品都形成了稳定均一的固溶体.

由 XRD 计算得到的晶格参数列于表 1. 新制得的 CZ 样品的晶格参数(0.5364 nm)明显小于 CeO_2 的晶格参数(0.5414 nm), 离子半径较小的 Zr^{4+} (0.084 nm) 取代了较大的 Ce^{4+} (0.097 nm) 或 Ce^{3+} (0.114 nm), 导致晶胞收缩, 形成了置换型 CZ 固溶体. 而 CA(0.5413 nm) 和 CeO_2 (0.5414 nm) 的晶

收稿日期: 2009-07-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773090), 国家“八六三”计划项目(批准号: 2006AA06Z347)和博士点基金(批准号: 20070610026)资助.

联系人简介: 龚茂初, 男, 教授, 主要从事催化化学和催化材料研究. E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn

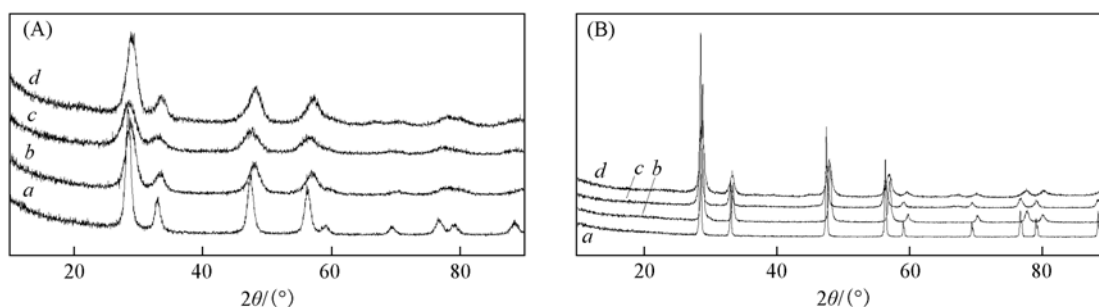


Fig. 1 XRD patterns of fresh samples (A) and aged samples (B)

a. CeO_2 ; b. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ); c. $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CA); d. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA).

格参数大小基本一样, 说明 Al_2O_3 的加入对 CeO_2 晶格参数几乎没有影响, 这可能是因为 Al_2O_3 插入到 CeO_2 的晶格间隙或者分散到晶粒之间. 当溶质原子半径很小, 致使溶质与溶剂的原子半径之差 $\Delta r > 41\%$ 时, 溶质原子就可能进入溶剂晶格间隙中而形成间隙固溶体^[8]. Al^{3+} (0.054 nm) 和 Ce^{4+} (0.097 nm) 的半径之差 $\Delta r = 79.6\%$, 满足形成 CA 间隙固溶体的条件. CZA (0.5372 nm) 比 CZ (0.5364 nm) 的晶格参数大 8.0×10^{-4} nm, 比 CA (0.5413 nm) 的晶格参数小 0.041 nm, 说明在 CZA 中 ZrO_2 同样以置换型存在, Al_2O_3 以间隙型存在. 与新制得的样品相比, 老化样品的晶格参数都略有降低, 但降低幅度很小, 说明老化前后各样品的晶体结构和排列方式没有发生变化, 其结构见图 2.

Table 1 Textural properties and lattice parameters of the samples calcined at 600 and 1000 °C

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V_p/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$		Lattice parameter/nm	
	600 °C	1000 °C	600 °C	1000 °C	600 °C	1000 °C
CeO_2	99	33	0.17	0.13	0.5414	0.5413
CZ	107	37	0.21	0.14	0.5364	0.5363
CA	212	77	0.30	0.27	0.5413	0.5412
CZA	189	90	0.42	0.29	0.5372	0.5371

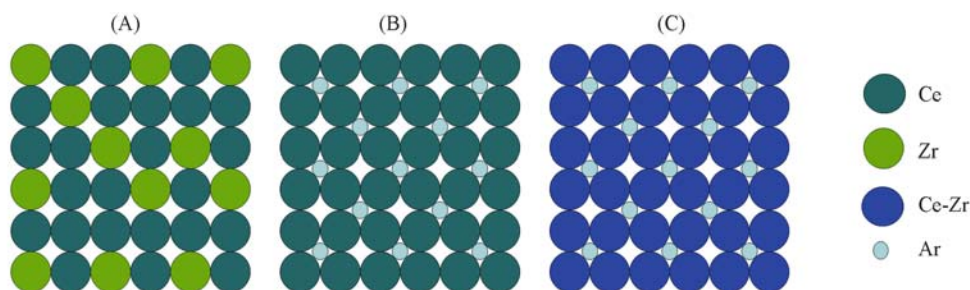


Fig. 2 Schematic representation of CZ (A), CA (B) and CZA (C) structures

2.2 织构性能 表 1 中还列出了各样品老化前后的织构性能. 由表 1 数据可得, Al_2O_3 和 ZrO_2 的添加有利于提高 CeO_2 的织构性能, 而 Al_2O_3 的效果更明显, 老化后 CA 的比表面积和孔容约为 CeO_2 的 2 倍, 这说明以间隙型存在的 Al_2O_3 对提高催化剂的织构性能和抗老化性能更有利.

2.3 还原性能 图 3 为各样品老化前后的 TPR 图. 由图 3 (A) 可知, ZrO_2 加入 CeO_2 后, 提高了氧的移

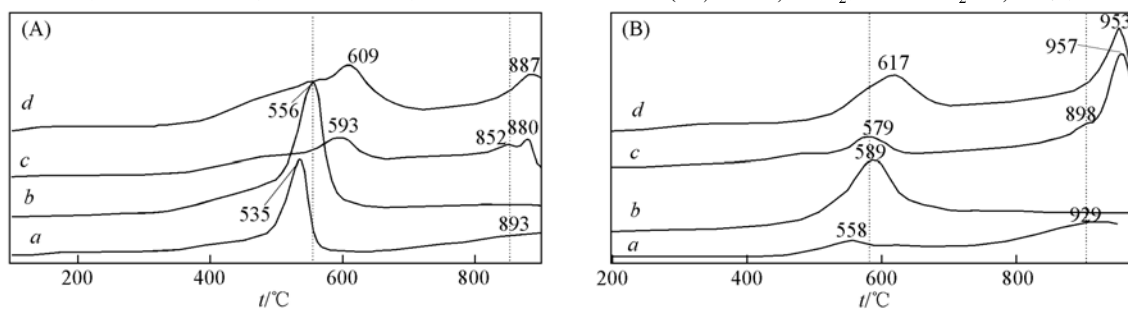


Fig. 3 TPR of fresh samples (A) and aged samples (B)

a. CeO_2 ; b. CZ; c. CA; d. CZA.

动性能,表面氧和体相氧的还原峰结合为一个. CA 的还原峰为 593, 852 和 880 °C, 可分别归属于表面氧的还原、CeO₂ 还原生成 CeAlO₃ 及 CeO₂ 进一步还原生成 Ce₂O₃^[9]. CA 和 CZA 样品在 450 °C 附近有肩峰, 因为这 2 个样品比表面积较大, 有部分较易还原的 Ce^[10]. 在只有一个还原峰的 CZ 中加入 Al₂O₃ 后(即 CZA) 出现 2 个还原峰, 可能是 Al₂O₃ 插入间隙后, 有 2 种氧物种或者氧通道的形成, 与 XRD 结果一致.

3 结 论

本文采用共沉淀法制备的 4 种铈基储氧材料结构稳定, CZ 形成置换固溶体, CA 形成间隙固溶体, CZA 是置换固溶体和间隙固溶体的混合固溶体, 其中 CZA 最稳定, 1000 °C 老化后, 比表面积为 90 m²/g, 孔容为 0.29 mL/g, 以间隙型存在的 Al₂O₃ 在抗老化性能方面起到明显的优越作用.

参 考 文 献

- [1] Vlaic G. , Monte R. D. , Fornasiero P. , *et al.* . Surf. Sci. Catal. [J], 1998, **116**: 185—195
- [2] Yao M. H. , Baird R. J. . J. Catal. [J], 1997, **166**: 67—74
- [3] Morikawa A. , Suzuki T. , Kanazawa T. , *et al.* . Appl. Catal. B: Environ. [J], 2008, **78**: 210—221
- [4] Monte R. D. , Fornasiero P. , Kašpar J. . Chem. Commun. [J], 2000: 2167—2168
- [5] Martnez-Arias A. , Fernandez-Garcia M. , Hungria A. B. . Catal. Today [J], 2007, **126**: 90—95
- [6] XRD Pattern Processing Identification [CP], Cupertino CA: Materials Data Inc. , 1995
- [7] Monte R. M. , Kašpar J. . J. Mater. Chem. [J], 2005, **15**: 633—648
- [8] CHEN Li-Jia(陈立佳). Foundations of Materials Science(材料科学基础) [M], Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 23—26
- [9] Shyu J. Z. , Weber W. H. , Gandhiv S. . J. Phys. Chem. [J], 1988, **92**: 4964—4970
- [10] PAN Yi-Lang(潘依浪), WEN Yi-Yun(温怡芸), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2009, **30**(2): 337—343

Investigation of the Properties of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ Prepared by Co-precipitation

LI Hong-Mei, ZHOU Ju-Fa, ZHU Qing-Chao, ZENG Shao-Hua, WEI Zhen-Ling,
CHEN Yao-Qiang, GONG Mao-Chu*

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract CeO₂-based oxygen materials were prepared with co-precipitation method and characterized *via* Brunauer-Emmet Teller(BET) method, X-ray diffraction(XRD) and temperature-programmed reduction(H₂-TPR). This paper revealed that three CeO₂-based oxygen storage materials are all forming homogeneous solid solution. Among the samples, CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃(CZA) has the best textural properties and excellent thermal stability. The specific surface area and pore volume of aged CZA are 90 m²/g and 0.29 mL/g. We proposed a viewpoint: Al³⁺ might insert among the interspace of fluorite structure or highly dispersal in solid solutions.

Keywords CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃; Co-precipitation method; Thermal stability; Structure property; Solid solution

(Ed. : V, I)