

超细 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 复合氧化物的性能研究

陈敏* 陈丰 郑小明
(浙江大学催化研究所, 杭州 310028)

采用聚合物前驱体法首次合成了超细粒子 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 复合氧化物粉体。通过 XRD、TEM、BET 等技术对合成的粉体进行了表征, 结果表明 CeO_2 与碱土金属形成的 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 新粉体材料比表面积为 $66\sim 69\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后, 粉体平均晶粒仍保持在 $10\sim 20\text{ nm}$, 基本不发生团聚现象, 具有较好的抗烧结能力。用甲烷催化燃烧为模型反应, 发现该粉体催化剂具有很高的催化活性, 优于单组分 CeO_2 。

关键词: $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 纳米粉体 高稳定性
分类号: O614.23 O614.33*2

纳米材料由于其表面和结构的特殊性, 具有一般材料难以获得的优异性能, 显示出强大的生命力。 CeO_2 作为一种性能优良的材料, 已在催化、无机材料等方面得到了普遍应用^[1-3]。 CeO_2 与其他不同金属元素制成复合氧化物后, 具有更优良的综合性能。已有文献报导了纳米 Ce-Zr-O 固溶体的制备, 但在多数情况下, 其孔结构在高温煅烧条件下容易坍塌, 引起比表面积急剧下降, 同时形成的纳米粒子也易在高温下团聚, 影响了材料的性能^[4,5]。因此提高 CeO_2 基粉体的热稳定性, 从调变不同元素的组成以及寻求新的制备方法角度来研制高比表面的纳米新材料已成为人们关注的热点。而迄今为止, 有关碱土金属离子与 CeO_2 组成不同配比的复合氧化物的研究工作鲜见报导。本文采用聚合物前驱体法, 首次合成了纳米级的碱土金属-铈基复合氧化物, 以 XRD、TEM、BET 等手段对其进行了结构表征, 并以甲烷燃烧反应为模型反应, 进行了甲烷催化燃烧活性评价, 得到一些新颖的结果。

1 实验部分

1.1 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 粉体催化剂的制备

按化学计量比称取分析纯的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 采用聚合物前驱体法制备得到前驱体^[6]。分别在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气氛中煅烧前

驱体 2 h, 即得所需 Ce-Mg-O 、 Ce-Sr-O 粉体催化剂。

1.2 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 粉体的表征

粉体的物相组成由日本 Rigaku D/max-IIIIBX 型衍射仪进行测定, 实验采用 Cu 靶的 $K\alpha$ 线为工作射线。样品的形貌、平均晶粒大小及分散情况在日本 JEM-2000X 型透射电镜上进行观察并拍照, 仪器工作电压为 160 kV 。粉体的比表面积、孔结构参数测定在 OMNISORP-100CS 型吸附仪上进行, 采用液氮温度下 N_2 吸附方法。

1.3 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg})\text{O}_x$ 粉体的催化活性测试

CH_4 催化燃烧活性在自行改装的固定床流动反应装置上考察。取 150 mg 粉体催化剂样品, 经压片过筛 ($20\sim 40$ 目)。反应气的组成为 $2.5\%\text{ CH}_4$ 和 6% 的 O_2 , 用 N_2 气平衡, 反应气流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 采用气相色谱 (TCD) 分析。以 CH_4 转化率为 10% 、 50% 和 90% 时的温度作为催化剂活性评价的标志 (分别用 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 来表示)。样品对甲烷燃烧所需反应温度越低, 表明其氧化活性越高。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 粉体的结构分析

图 1 是不同组成配比 Ce-Mg-O 的 XRD 图谱, 由下到上 Mg/Ce 的物质的量之比逐渐增大。由图可见, 各样品上出现了萤石型 CeO_2 的特征峰, 分别位

收稿日期: 2003-11-18。收修改稿日期: 2004-03-20。

浙江省科技计划资助项目 (No.2004C31056)。

* 通讯联系人。E-mail: chenmin@zju.edu.cn

第一作者: 陈敏, 女, 45 岁, 副教授, 研究方向: 纳米材料及多相催化研究。

于 2θ 为 28.57° 、 33.85° 、 47.53° 和 56.39° 处, 图上没有检测到其他与 Mg 有关的衍射峰, 但出现了 CeO_2 特征峰位置稍稍向高角度方向偏移的现象。表 1 的晶胞参数结果提示随 Mg/Ce 比的增大, 样品的晶胞收缩, 参数变小, 这表明 Mg^{2+} 进入 CeO_2 晶格引起了晶相结构的部分变化(Mg 离子半径 0.072 nm 小于 Ce 离子的半径 0.087 nm), Mg 与 Ce 形成了固溶体。同时, 随着 Mg 含量的增加, 图 1 中衍射峰强度明显增加, 这表明 Mg 含量大的样品具有更完善的 Ce-Mg-O 固溶体晶相结构。

图 2 Ce-Sr-O 复合氧化物的 XRD 结果表明, CeO_2 的特征峰除了强度稍有变化外, 位置没有改变, 这与 Sr 的离子半径(0.113 nm)大于 Ce 的离子半

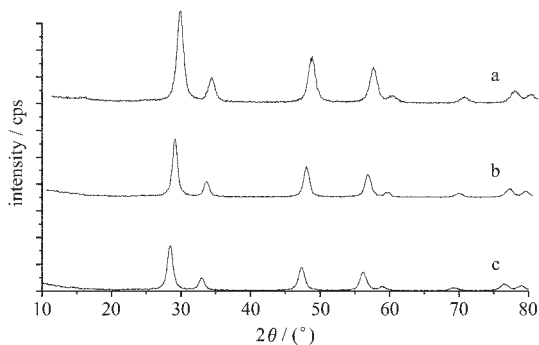


图 1 不同组成配比 Ce-Mg-O 复合氧化物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ce-Mg-O mixed oxide with different Mg/Ce ratios

a: $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$; b: $\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}$; c: $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.1}$

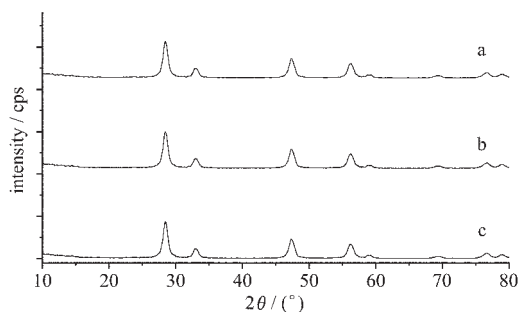


图 2 不同组成配比 Ce-Sr-O 复合氧化物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ce-Sr-O mixed oxide with different Mg/Ce ratios

a: $\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}_{1.1}$; b: $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{1.5}$; c: $\text{Ce}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{1.1}$

径(0.087 nm), 不可能进入 CeO_2 晶格有关。表 1 的 Ce-Sr-O 样品的晶胞参数基本没有改变结果也证实了这点。在 XRD 谱图上没有检测到与 Sr^{2+} 有关的特征衍射峰, 我们推测 Sr^{2+} 可能高度分散在 CeO_2 表面。由此可见, 由于碱土金属离子种类的不同, 对催化剂的结构影响也不同。

2.2 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 粉体的形貌

图 3 是经 600°C 、 800°C 和 1000°C 不同温度煅烧处理后, $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ 样品的 TEM 照片。由图可以看出, $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ 样品的形貌主要为球型结构。经 600°C 煅烧的样品, 颗粒均匀, 平均粒径为 $6\sim 8\text{ nm}$, 经 800°C 、 1000°C 高温煅烧后, 粉体的平均粒径略有增大, 保持在 20 nm 左右, 没有出现明显团聚现象。这表明该粉体材料具有较好的抗烧结能力。比较

表 1 不同组成配比 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ 复合氧化物的结构参数

Table 1 Structure Data of $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr})\text{O}_x$ Mixed Oxide

sample	Mg/Ce=1/9	Mg/Ce=1/1	Mg/Ce=9/1	Sr/Ce=1/9	Sr/Ce=1/1	Sr/Ce=9/1
d/nm	0.542 5	0.541 1	0.540 9	0.541 1	0.541 1	0.541 0
cell type	cubic F	cubic F	cubic F	cubic F	cubic F	cubic F

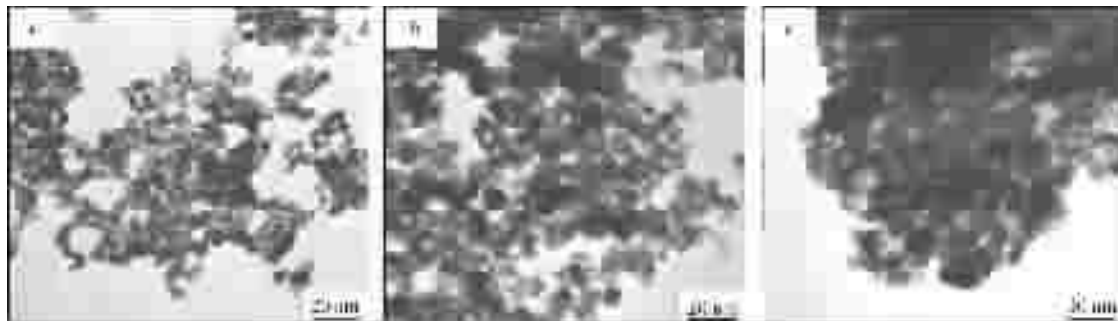


图 3 不同焙烧温度下 $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ 粉体的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ in different calcinations temperatures

a: 600°C ; b: 800°C ; c: 1000°C



图 4 不同组成配比 Ce-Mg-O 复合氧化物的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of Ce-Mg-O powder with different Mg contents

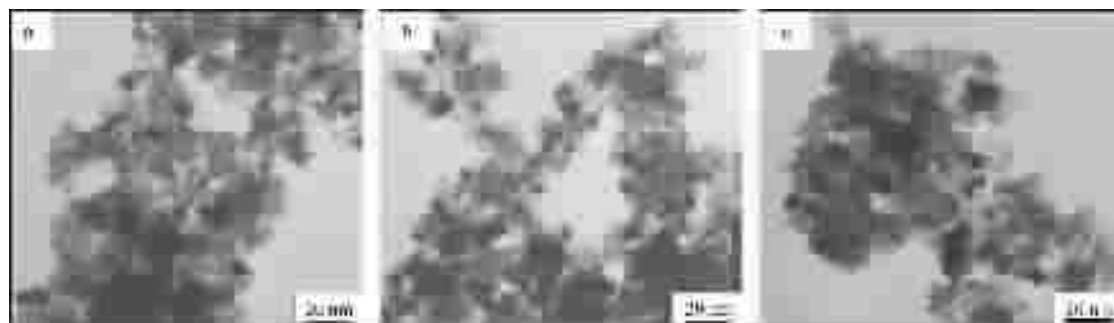
a: $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$; b: $\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}$; c: $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.8}$ 

图 5 不同组成配比的 Ce-Sr-O 复合氧化物的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of Ce-Sr-O powder with different Sr contents

a: $\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}_{1.1}$; b: $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{1.5}$; c: $\text{Ce}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{1.8}$

600 °C 煅烧条件下,不同 Mg、Sr 含量组成的 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ 样品形貌(图 4、图 5)可以发现,Ce-Mg-O 系列样品中,粒子分布状态及粒径随 Mg 含量的增加更趋完善;而 Ce-Sr-O 系列样品中,改变不同 Sr 含量配比条件,从平均晶粒尺寸来看差别不大。

2.3 孔结构表征

表 2 是采用高分子表面修饰法制得的 $\text{Ce-M}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ 复合氧化物粉体的比表面积和孔结构数据。与单组分 CeO_2 相比, CeO_2 与碱土金属 Mg、Sr 形成复合氧化物后,比表面积、最可几孔径和孔容均有了明显变化。这表明碱土金属的引入在制备高比表面积、大孔容复合氧化物方面是有利的。在所考察的 Mg/Ce 比范围内,当 Mg/Ce=9/1 时,复合氧化物的比表面积和孔容达到最大值。相比较,改变 Sr/Ce 的比例对比表面积、孔径影响不大。至于改变 Mg 含量和 Sr 含量对比表面积和孔结构数据影响的区别,可能与 Mg 进入了 CeO_2 晶格而 Sr 没有进入 CeO_2 晶格有关。

为了进一步考察样品的热稳定性,我们取比表面积最大的 $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ (Mg/Ce=9/1) 样品,考察了不

同焙烧温度对孔结构参数的影响。表 2 结果同时表明,在相同温度下,与 CeO_2 相比,Ce-Mg-O 复合氧化物显示了较好的抗高温烧结能力。随焙烧温度的升高, CeO_2 的比表面积急剧减小,而 Ce-Mg-O 复合氧化物的比表面积减小趋势不大。值得一提的是即使经 1 000 °C 高温处理后, $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ 样品的比表面积仍保持在 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,是 CeO_2 比表面积的 3 倍。这说明由于制备过程中加入大分子的聚乙二醇表面活性剂及采用有机物共沸蒸馏的新方法,可以有效防止高温焙烧时样品由于水分蒸发导致的孔道坍塌,而保持较高的比表面积。

由表 2 中不同 Mg、Sr 掺杂样品的孔径分布数据来看,随 Mg 含量的增加,孔径逐渐减小,孔容增大,因此 $\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ 样品比表面积是最大的。相比较,改变 Sr 含量对比表面和孔结构影响不大,这可能与碱土金属 Mg 与 Sr 掺杂后的粉体 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ 结构不同,造成其孔结构有一定的区别有关,还有待于进一步研究。

图 6 给出了不同 Mg/Ce 比的复合氧化物样品的孔径分布和 N_2 吸脱附等温线,以进一步讨论性能

表 2 Ce-M(M=Mg,Sr)O_x 复合氧化物粉体的孔结构参数

Table 2 Pore Structure Parameter of Ce-M(M=Mg,Sr)O_x Mixed Oxide Powder

sample	specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	pore diameter / nm	pore volume / (mL·g ⁻¹)
CeO ₂ (600 °C)	26.6	8.2	3.5×10 ⁻²
CeO ₂ (800 °C)	10.3	11.6	2.4×10 ⁻²
CeO ₂ (1 000 °C)	6.8	13.2	1.8×10 ⁻²
Ce _{0.1} Mg _{0.9} O _{1.1} (600°C)	68.6	1.8	9.8×10 ⁻²
Ce _{0.1} Mg _{0.9} O _{1.1} (800°C)	28.8	2.8	8.3×10 ⁻²
Ce _{0.1} Mg _{0.9} O _{1.1} (1 000 °C)	19.6	3.2	6.3×10 ⁻²
Ce _{0.5} Mg _{0.5} O _{1.5} (600 °C)	66.8	3.0	8.5×10 ⁻²
Ce _{0.9} Mg _{0.1} O _{1.8} (600 °C)	50.1	3.0	7.1×10 ⁻²
Ce _{0.9} Sr _{0.1} O _{1.8} (600 °C)	66.2	1.9	9.9×10 ⁻²
Ce _{0.5} Sr _{0.5} O _{1.5} (600 °C)	66.6	1.9	9.9×10 ⁻²
Ce _{0.1} Sr _{0.9} O _{1.1} (600 °C)	66.2	2.0	9.9×10 ⁻²

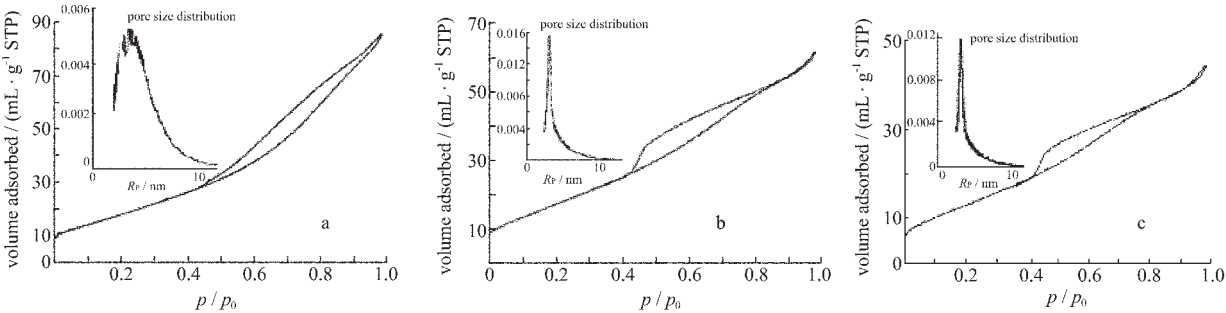


图 6 不同组成配比 Ce-Mg-O 复合氧化物的孔径分布和 N₂ 吸脱附等温线

Fig.6 Pore size distribution and N₂ adsorption and desorption isothermal curves of Ce-Mg-O powder with different Mg/Ce ratios

a: Ce_{0.1}Mg_{0.9}O_{1.1}; b: Ce_{0.5}Mg_{0.5}O_{1.5}; c: Ce_{0.9}Mg_{0.1}O_{1.8}

较好的 Ce-Mg-O 复合氧化物上 Mg 含量变化对粉体性能的影响。图 6 表明,该系列粉体的氮气的吸附等温线属于Ⅳ型,滞后环明显存在,是中孔物质的吸附类型。样品的孔径分布区域集中,主要孔集中在 5 nm 以下。从吸附情况来看,各样品随 Mg/Ce 比例增大而呈现吸附量增加趋势,各样品的吸附量在 0.25~0.5 中等压力范围内 N₂ 吸附量随 p/p_0 的增加而迅速上升,出现显著突跃。由于突跃段陡峭程度的大小可作为衡量样品孔径均匀的标准^[7],图中 Mg 含量最大的样品 Ce_{0.1}Mg_{0.9}O_{1.8} 的变化幅度最大,斜率最大,表明该样品的孔道均一性相对最好。

2.4 CH₄ 催化燃烧活性

我们在性能较好的 Ce-Mg-O 复合氧化物催化剂上,考察了不同 Mg/Ce 组成对 CH₄ 催化燃烧活性的影响,结果见表 3。从表 3 可以看出,CH₄ 转化率随 Mg/Ce 物质的量之比增加呈上升趋势,当 Mg/Ce 物质的量之比为 9/1 时,CH₄ 的 T_{90} 温度最低(630 °C),与 CeO₂ 相比,活性有了很大提高。相同实验条

表 3 不同组成配比 Ce-Mg-O 复合氧化物的 CH₄ 催化燃烧活性

Table 3 Catalytic Activity of Ce-Mg-O Powder for Methane Combustion*

sample	T_{10} / °C	T_{50} / °C	T_{90} / °C
CeO ₂	690	730	820
Ce _{0.9} Mg _{0.1} O _{1.8}	520	620	680
Ce _{0.5} Mg _{0.5} O _{1.5}	510	600	660
Ce _{0.1} Mg _{0.9} O _{1.1}	500	570	630

*Sample was calcined at 600 °C for 2 h.

件下,以 Mg/Ce=9/1 的样品为例,CH₄ 开始转化的温度为 500 °C,其中 CH₄ 一半转化时的温度 T_{50} 也较低(570 °C),而 CH₄ 90%完全氧化温度仅在 630 °C,比单组分 CeO₂ 上的氧化温度低 190 °C。由以上实验数据,结合 XRD 结构分析,不难发现在 Ce-Mg-O 复合氧化物催化剂上,金属离子 Mg 与 Ce 由于价态和离子半径的不同,易形成氧缺位的 Ce-Mg-O 固溶体,而这种氧缺位的复合氧化物与催化活性密切相

关,有利于反应物 CH_4 的吸附活化,加上 Ce-Mg-O 复合氧化物形成了分散性较好的纳米晶粒,具有较高的比表面积和表面能,使得该粉体材料的活性位点增多,对反应物的吸附活化能力增加,因此大大提高了催化活性。

3 结 论

采用聚合物前驱体的制备方法首次合成了 $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ 复合氧化物粉体催化剂,这是一种有效的合成高比表面、不团聚纳米粒子的方法,为在其他无机材料合成以及应用方面提供了可能。合成的粉体平均晶粒为 10~20 nm,在高温条件下粒子分散性较好,不团聚,与单组分 CeO_2 相比,可以有效地提高比表面积。以甲烷催化燃烧为模型反应考察该系列样品的催化活性,结果表明该粉体具有较好的催化效果。

参 考 文 献

- [1] Fornasiero P., Monte R. D., Rao G. R., Kašpar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M. *J. Catal.*, **1995**,**151**,168.
- [2] González-Velasco J. R., Entrena J., Gutiérrez-Ortiz M. A., Marc J. L., Lez-Marcos M. P. G., Blanchard G. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2001**,**33**,303.
- [3] Vidmar P., Fornasiero P., Kašpar J., Gubitosa G., Graziani M. *J. Catal.*, **1997**,**171**,160.
- [4] Hori C. E., Permana H., Ng. KYS., Brenner A., More K., Rahmoeller K. M., Belton D. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1998**,**16**,105.
- [5] Trovarelli A., Zamar F., Liorca J., Leitenburg D., Dolcetti G., Kiss J. *J. Catal.*, **1997**,**169**,490.
- [6] ZHANG Pei-Zhuang(张培壮), CHEN Min(陈 敏), HUANG Zhi-Bing(黄志彬), ZHENG Xiao-Ming(郑小明) *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**12**,1195.
- [7] ZHAI Sang-Ru(翟尚儒), ZHANG Ye(张 晔), WU Dong(吴东), SUN Yu-Han(孙予罕) *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2003**,**61**,345.

Study on the Properties of Ultrafine $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ Mixed Oxide

CHEN Min* CHEN Feng ZHENG Xiao-Ming

(Institute of chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

A new series powder of $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ was synthesized for the first time by macromolecule surface modified method. The structure and catalytic properties of $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ were investigated by XRD, TEM and BET specific surface area technologies. The results indicated that the average particle size of the powder of $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ was in the range of 6~8 nm and the surface area was 66~69 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The powder showed a novel thermostability with the particle size still kept in 10~20 nm even calcined at 800 °C and 1 000 °C for 2 h. The excellent methane combustion activity was another feature of the new powder.

Keywords: $\text{CeM}(\text{M}=\text{Mg},\text{Sr})\text{O}_x$ nano-sized powder thermostability