

Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} 复合氧化物的 XRD 和 Raman 表征

闫宗兰 罗孟飞* 谢冠群 黄 炜 谢云龙

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

关键词: Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} 复合氧化物; XRD; Raman; 氧空穴

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0425-04

XRD and Raman Characterizations of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} Mixed Oxides

YAN Zong-Lan LUO Meng-Fei* XIE Guan-Qun HUANG Wei XIE Yun-Long

(Zhejiang Key laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces,

Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract: A series of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides were synthesized by sol-gel method and characterized by Raman and XRD techniques. When x value was changed from 1.0 to 0.5, only a cubic phase CeO₂ was observed. The samples were very well crystallized on decreasing x from 0.50 to 0.99. For Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} samples 465 cm⁻¹ and 1 150 cm⁻¹ Raman peaks are attributed to the Raman active F_{2g} mode of CeO₂. The broad peak at about 570 cm⁻¹ in the region of $0.3 \leq x \leq 0.99$ can be linked to lattice defects resulting in oxygen vacancies. The new band at about 195 cm⁻¹ may be attributed to the asymmetric vibration caused by the formation of oxygen vacancies. Calcination temperatures had great effect on the peak intensity for CeO₂ but less effect on Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ} in Raman spectra. It might be due to the transformation of the colors for the mixed oxides, the insertion of Pr atom into the ceria lattice could enhance the sintering resistance and thermal stability of the mixed oxides.

Key words: Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides; XRD; Raman; oxygen vacancies

CeO₂ 是重要的催化材料,在三效催化剂中起着特别重要的作用。CeO₂ 通过 Ce³⁺和 Ce⁴⁺之间的高效氧化还原循环产生储氧和释放氧的能力,在三效催化剂中起到“氧缓冲器”的作用^[1-3]。但是在 850 ℃以上焙烧 CeO₂ 容易发生烧结并和 γ-Al₂O₃ 相互反应生成 CeAlO₃^[4],使储氧能力降低,影响了它在三效催化剂中的作用。为了提高 CeO₂ 的催化性能,人们对 CeO₂ 的复合氧化物做了大量研究^[5-11],研究表明当 CeO₂ 晶格中部分铈原子被其他阳离子取代后形成的固溶体,由于阳离子半径的差异导致 CeO₂ 晶格畸

变和表面缺陷,使得氧化还原性能和氧化活性提高。近几年在含 CeO₂ 的复合氧化物中对 Ce_xZr_{1-x}O₂ 固溶体进行了广泛的研究,Ce_xZr_{1-x}O₂ 固溶体的生成能促进体相氧的氧化-还原、导致高的储存和释放氧的能力,从而增强氧化还原(Redox)性能,提高催化活性和抗烧结特性^[1,12]。

镨 (Pr) 存在 Pr³ ⇌ Pr⁴⁺价态的变化,并且高温焙烧对 Pr₆O₁₁ 的储氧能力影响不大^[13]。但是当焙烧温度高于 600 ℃时 Pr₆O₁₁ 容易和 Al₂O₃ 反应生成 PrAlO₃ 导致氧化还原性能下降,这是 Pr₆O₁₁ 长期以

收稿日期:2004-08-03。收修改稿日期:2004-11-05。

国家自然科学基金资助项目(No.20473075)和浙江省自然科学基金资助项目(No.RC00043)。

*通讯联系人。E-mail: mengfeilu@mail.zjnu.net.cn

第一作者: 闫宗兰,女,26岁,硕士研究生;研究方向:催化化学。

来无法应用于三效催化剂中的主要原因^[14]。为了提高 CeO_2 的催化性能,近几年对 Ce-Pr-O 复合氧化物的催化性能进行了广泛的研究^[11]。对 Ce-Pr-O 固溶体的报道仅为 $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ^[15], $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ ^[16], $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ ^[17] 等。研究表明, Ce-Pr-O 固溶体的形成会生成氧空缺,并具有很好的储氧能力。但是未见有关于 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 的系列研究报道。本文采用溶胶-凝胶法制备了一系列的 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物,并用 XRD 和 Raman 对 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的物相结构和氧空穴进行了表征。

1 实验部分

1.1 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的制备

按 Ce/Pr 比例(0,0.3,0.5,0.7,0.8,0.9,0.95,0.97,0.99)称取 Pr_6O_{11} (北京方正稀土科技研究所生产)溶于浓硝酸中,得到绿色 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,再称取所需的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,由中国医药(集团)上海化学试剂公司生产)混合形成混合溶液,最后加与 Ce 和 Pr 相同物质的量的柠檬酸(分析纯,由宜兴市第二化学试剂厂生产)溶解,在搅拌的条件下加热,直至形成溶胶。然后将溶胶经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干得到松散粉末,最后分别在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h。复合氧化物以 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0,0.3,0.5,0.7,0.8,0.9,0.95,0.97,0.99$) 来表示。

1.2 分析与测试

X-射线粉末衍射(XRD)在飞利浦公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 40 kV , 40 mA , 扫描速度 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。根据 Scherrer 方程来计算平均晶粒大小, Scherrer 参数取 0.803。晶胞参数的根据 Cohen 方法计算。拉曼光谱实验在 Renishaw 公司 RM 1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪上进行,激光波长是 632.8 nm ,扫描范围 $100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合氧化物的物相组成

图 1 是经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的 XRD 图谱。

从图 1 可见,单组分的 CeO_2 和 Pr_6O_{11} 都是面心立方结构。由于 Ce^{4+} (0.097 nm)和 Pr^{4+} (0.096 nm)的离子半径非常接近, CeO_2 和 Pr_6O_{11} 的衍射峰也比较接近。当 $x \geq 0.5$ 时,样品的衍射峰位置和单一的 CeO_2 完全一致,这说明 Pr 离子完全进入 CeO_2 晶格

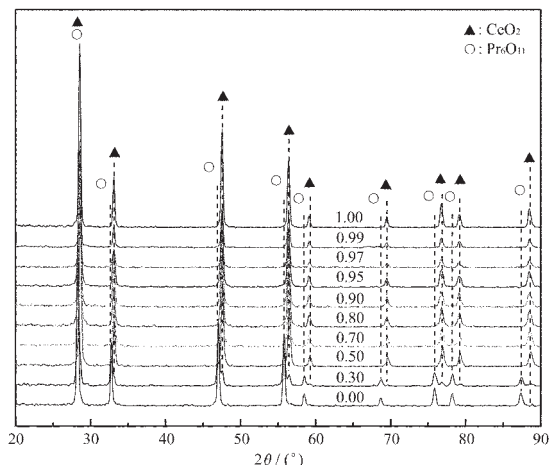


图 1 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ mixed oxides calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$

中形成了完整的固溶体结构。当 $x < 0.5$ 时复合氧化物由 Pr_6O_{11} 和 CeO_2 混合物相组成,这说明当 Pr 的含量超过 Ce 时只有少量的 Pr 进入到 CeO_2 晶格中形成固溶体,过量的 Pr 以 Pr_6O_{11} 存在。

表 1 给出了 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的晶胞参数和平均晶粒大小。从表 1 可见,随着 Pr 含量的增加晶胞参数变化不大,这是因为 Pr 和 Ce 的离子半径相差不大,因此当 Pr 离子取代 Ce 离子进入 CeO_2 的晶胞中形成固溶体后对其晶胞参数的影响也不大。但是 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的平均晶粒比单组分的 CeO_2 和 Pr_6O_{11} 都要小,说明 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的形成使得平均晶粒变小,可见 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的形

表 1 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 样品的 111 晶面的晶胞参数和晶粒大小($2\theta=28.5^\circ$)

Table 1 Lattice parameter and the mean crystallite size of cubic phase for 111 crystal face ($2\theta=28.5^\circ$) in $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ samples

Sample	Phase	Lattice parameter / nm	Crystallite size / nm
CeO_2	CeO_2	0.541	40.6
$\text{Ce}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$	CeO_2	0.541	38.6
$\text{Ce}_{0.97}\text{Pr}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$	CeO_2	0.542	33.4
$\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	CeO_2	0.541	30.2
$\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	CeO_2	0.541	31.3
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	CeO_2	0.541	31.6
$\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$	CeO_2	0.541	32.9
$\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{CeO}_2 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	0.540 (CeO_2)	34.1
$\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{CeO}_2 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	0.546 (Pr_6O_{11})	34.1
Pr_6O_{11}	Pr_6O_{11}	0.547	40.1

成有利于提高 CeO_2 的抗烧结能力。

2.2 复合氧化物的拉曼图谱分析

图 2 是 900°C 焙烧的 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的激光拉曼谱图。

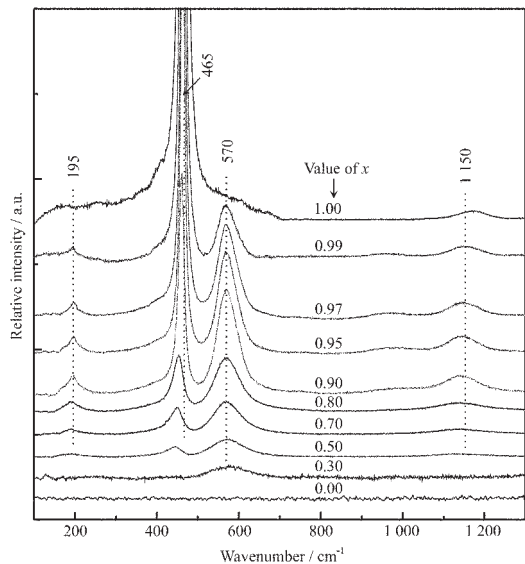


图 2 900°C 焙烧的 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的激光拉曼图谱

Fig.2 Laser Raman spectra of $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ mixed oxides calcined at 900°C

从图 2 可见，对于纯 CeO_2 在 465 cm^{-1} 和 1170 cm^{-1} 有 2 个 Raman 峰，是具有 CaF_2 结构的 F_{2g} Raman 峰，这是由于金属氧化物中氧离子在金属阳离子周围的对称振动产生的。在 $x=0.5\sim0.99$ 的双组分体系中,观察到 195 cm^{-1} , 465 cm^{-1} , 570 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 左右的拉曼谱峰。对于 465 cm^{-1} 和 1170 cm^{-1} 两个具有 CaF_2 结构的 F_{2g} Raman 谱峰,随着 Pr 含量的增加,谱峰向低频率处偏移,这是因为 Pr 原子进入 CeO_2 的晶格中形成固溶体后平均分子量增大,而 Raman 谱峰的振动频率与金属离子的质量有关^[18],这说明 Pr 离子进入到 CeO_2 晶格中形成固溶体结构,与 XRD 结果相一致。而 570 cm^{-1} 和 195 cm^{-1} 处的 Raman 谱峰的位置几乎不变,但强度随 x 值变化而变化，并且当 $x=0.9$ 时 Raman 峰强度最大。McBride 等^[7]将 570 cm^{-1} 的 Raman 峰归属为由固溶体中氧空穴产生的。这是因为当 2 个 Ce^{4+} 离子被两个 Pr^{3+} 取代时,为了维持电荷平衡,在立方晶胞中就产生了 1 个氧空穴,从而导致 570 cm^{-1} Raman 谱峰产生，氧空穴的存在提高了固溶体结构中氧原子的分散性，并可以增强固溶体释放和吸收氧的能力^[19,20]。对于 195 cm^{-1} 附近的 Raman 谱峰变化规律

与 570 cm^{-1} 谱峰完全一致，因此我们推测 195 cm^{-1} 谱峰也与氧空穴的产生而引起的不对称振动有关。从以上结果可以看出,随着 Pr 含量的增加, CeO_2 中 F_{2g} Raman 谱峰向低波数方向移动;而与氧空穴有关的 570 cm^{-1} 和 195 cm^{-1} 处的 Raman 谱峰位置与复合氧化物中 Pr 的含量无关。

2.3 焙烧温度对 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧化物的影响

图 3 是经 500°C 和 900°C 焙烧后的 CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 和 Pr_6O_{11} 的 XRD 谱图。从图中可见,3 个样品经 900°C 焙烧样品的衍射峰强度明显大于 500°C 焙烧的样品,同时峰形变窄,升高温度时复合氧化物的结晶度提高引起的。表 2 给出了 CeO_2 、

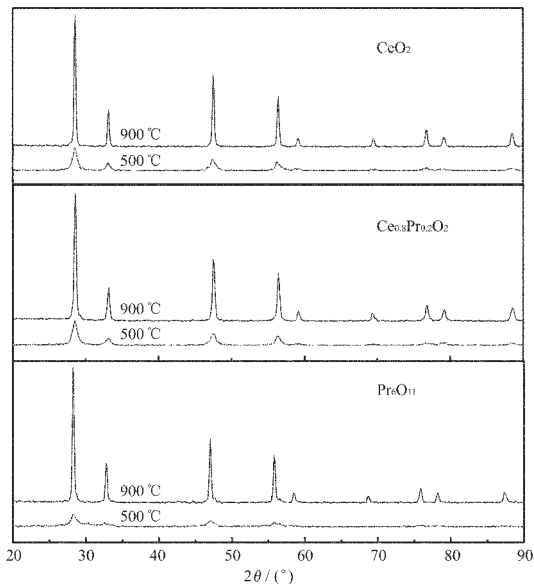


图 3 不同温度焙烧的 CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 和 Pr_6O_{11} 样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of CeO_2 , $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ and Pr_6O_{11} samples calcined at different temperatures

表 2 不同温度焙烧的 CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 和 Pr_6O_{11} 样品的晶粒大小及差值

Table 2 Comparison the mean crystallite size calcined at 500°C and 900°C for CeO_2 , $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ and Pr_6O_{11}

	Crystallite size / nm		
	C_{900}	C_{500}	Δ / nm^*
CeO_2	40.6	13.8	26.8
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	31.6	12.3	19.3
Pr_6O_{11}	40.1	11.0	29.1

* $\Delta=C_{900}-C_{500}$

(C_{900} represents the crystallite size of the samples calcined at 900°C , C_{500} represents the crystallite size of the samples calcined at 500°C .)

$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 和 Pr_6O_{11} 经过 500 °C 和 900 °C 焙烧后的晶粒大小的差值。我们可以看到, CeO_2 和 Pr_6O_{11} 经 500 °C 和 900 °C 焙烧后的晶粒大小分别增加 26.8 nm 和 29.1 nm, 而 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 只增加 19.3 nm, 明显小于单一的 CeO_2 和 Pr_6O_{11} , 因此 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的形成提高了抗烧结能力。

图 4 是 CeO_2 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 样品经 500 °C 和 900 °C 焙烧后的激光 Raman 谱图。

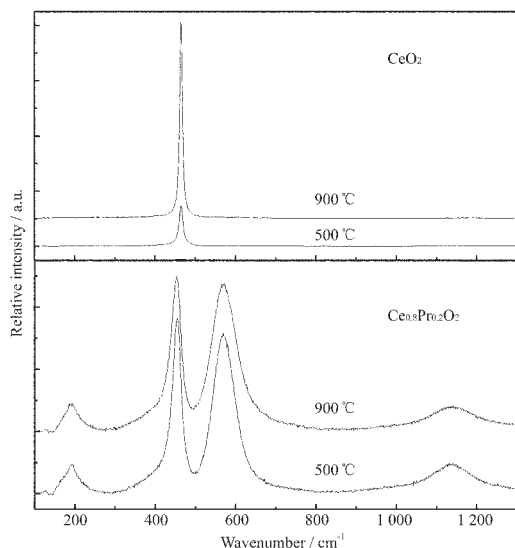


图 4 不同温度焙烧的 CeO_2 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 样品的拉曼谱图

Fig.4 Laser Raman spectra of CeO_2 and $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ samples calcined at different temperatures

从图 4 可以看出, 焙烧温度对 CeO_2 的 Raman 谱峰强度影响很大, 而对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 的影响并不大。这是因为拉曼信号对无色物质比较敏感, 而深颜色的样品对可见光吸收很强, 拉曼光谱强度很弱或检测不到。XRD 反映催化剂的体相结构, 而 Raman 则反映催化剂的表面结构^[21]。500 °C 焙烧的 CeO_2 是淡黄色的粉末, 900 °C 焙烧的 CeO_2 是浅白色粉末, 这可能是造成 CeO_2 Raman 信号变强的原因, 同时也反映出高温焙烧对 CeO_2 表面性质有较大影响; 而 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 经 500 °C 和 900 °C 焙烧后的样品均为深棕色, Raman 谱峰强度也几乎不变, 这反映出高温焙烧对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 表面性质的影响不大。结合 XRD 结果, 认为焙烧温度对 CeO_2 的体相和表面性质都有影响, 而对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 的表面性质影响不大。由此我们看出 Pr 离子的加入提高了催化剂的稳定性。

参考文献:

- [1] Rodriguez J A, Hanson J C, Kim J Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:3535~3543
- [2] Yang R, Guo L. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**20**:152~158
- [3] TIAN Dong-Xu(田东旭), WANG Hao-Jing(王浩静), WANG Xin-Kui(王心葵). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**:527~532
- [4] Shyu J Z, Weber W H, Gandhi H S. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**:4964~4970
- [5] Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. *Catal. Today.*, **1999**,**50**: 285~298
- [6] Zamar F, Trovarelli A, Leitenburg C, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**,**(9)**:965~966
- [7] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**,**76**:2435~2441
- [8] LIN Rui(林 瑞), ZHONG Yi-Jun(钟依均), WU Ting-Hua(吴廷华), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(J. the Chin. Rare Earth Soc.)*, **2002**,**20**(3):203~206
- [9] Luo M F, Chen J, Chen L S, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**: 197~202
- [10] LUO Men-Fei(罗孟飞), SHAN Wen-Juan(单文娟), LI Mei-Jun(李美俊), et al. *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis)*, **2001**,**37**(2):221~225
- [11] Bernal S, Blanco G, Cauqui M A, et al. *Surf. Interface Anal.*, **2000**,**30**:85~89
- [12] Luo M F, Lu G L, Zhong Y J, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**,**17**:1553~1557
- [13] Logan A D, Shelef M. *J. Mater. Res.*, **1994**,**9**:468~475
- [14] Putna E S, Vohs J M, Gorte R J, et al. *Catal. Lett.*, **1998**,**54**: 17~21
- [15] Federica B, Anna M F, Cristina L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:2620~2624
- [16] Rossignol S, Gerard F, Mesnard D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:3017~3020
- [17] Hartridge A, Ghanashyam Krishna M, Bhattacharya A K. *Mater. Sci. Eng.*, **1999**,**B57**:173~178
- [18] Keramidias V G, White W B. *J. Chem. Phys.*, **1973**,**59**:1561~1562
- [19] Nörenberg H, Briggs G A D. *Surf. Sci.*, **1999**,**424**:352~355
- [20] Rossignol S, Descorme C, Kappenstein C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:2587~2592
- [21] Li M J, Feng Z C, Xiong G, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, **105**:8107~8111