

高性能 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 稀土储氧材料的研究

毛小波 陈耀强 龚茂初*
(四川大学化学学院, 成都 610064)

关键词: 程序升温还原(H_2 -TPR); 储氧材料(OSM); 储氧量(OSC); 铈原子利用率

中图分类号: O614.41+2; O614.33+2; O614.32+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1521-04

High Performance $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ Rare Earth Oxygen Storage Material

MAO Xiao-Bo CHEN Yao-Qiang GONG Mao-Chu*
(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: The oxygen storage material (OSM) $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ was prepared by co-precipitation routine and studied by means of TEM, XRD, XPS, BET, H_2 -TPR and oxygen storage capacity (OSC) measurements. The results indicated that this material possessed plenty of Ce^{3+} and lattice oxygen vacancy (percentage of Ce^{3+} was 59.6%) and high cerium atom utilization ratio (80.04%). The porous material was with an average BET surface area of $97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and pore volume of $0.26 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. After aged at 1000°C in air for 5 h, the sample still possessed plenty of Ce^{3+} and lattice oxygen vacancy (percentage of Ce^{3+} was 57.1%), and showed high cerium atom utilization ratio (78.25%), and high thermal stability.

Key words: temperature program reduction (H_2 -TPR); oxygen storage material (OSM); oxygen storage capacity (OSC); cerium atom utilization ratio

随着汽车业的高速发展,汽车尾气污染已引起社会的广泛关注,高性能稀土储氧材料是汽车尾气净化催化剂的关键材料,决定催化剂的性能和寿命,是各国在汽车尾气净化催化剂领域竞争的焦点。 CeO_2 对汽车尾气净化三效催化剂展示了多重促进作用:(1)通过 $\text{Ce}^{4+} \longleftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 之间的氧化还原转换而具备了储氧性能,拓宽催化剂三效窗口;(2)提高贵金属的分散;(3)提高催化剂载体的热稳定性;(4)促进水汽重整反应。但由于纯 CeO_2 的抗老化性能很差,温度 $>850^\circ\text{C}$ 时被烧结而基本失去储氧能力。在 CeO_2 中添加适量的锆可提高热稳定性及储氧性能^[1-3],使 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体成为第二代储氧材料。但随着环保法规的日趋严格,制备出高热稳定性同时具有良好储氧性能的储氧材料成为新的焦点。在

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中掺杂少量的 Y 能进一步提高材料的储氧性能、热稳定性及体相氧的移动性能^[4,5]。但尚未见高性能 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 稀土储氧材料的研究报道。本工作采用共沉淀法制备了 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 稀土储氧材料,并采用 TEM、XRD、XPS、BET、 H_2 -TPR 和 OSC 对该材料进行综合研究,结果表明该材料具有高的铈原子利用率、还原性能、储氧性能、比表面积及热稳定性性能。

1 实验部分

把 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按相应的物质的量的比配成稀溶液,然后用氨水和碳铵的混合溶液做沉淀剂进行共沉淀,控制在 $\text{pH}=8.5$,沉淀完毕后调节 $\text{pH}=10$,将沉淀进行陈

收稿日期:2006-03-27。收修改稿日期:2006-05-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20273043)和国家重点基金资助项目(No.20333030)。

*通讯联系人。E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn; Tel/Fax: 028-85418451

第一作者: 毛小波,男,28岁,硕士研究生;研究方向:多相催化及催化材料研究。

化处理,将沉淀物抽滤洗涤,再将沉淀物调浆后喷雾干燥。然后在马弗炉里 600 °C 煅烧 3 h。样品老化是在高温炉中 1000 °C 空气处理 5 h。

TEM 分析,样品在乙醇中超声分散后,采用日本电子公司 JEM-100CX 透射电子显微镜进行测定;XRD 分析,采用日本理学 D/max-rA 型 X 衍射仪,使用 Cu K α 射线,电压 50 kV,电流 180 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$;XPS 分析,用 XSAM 800 型电子能谱测试,以 Mg K α 作为激发源,X 射线高电压和电流分别为 13 kV 和 20 mA。电子能结合数值用 C1s (284.8 eV)校准;比表面(BET)的测定,将样品在 350 °C 的真空下处理 1 h 后,以氮气为吸附质在 -196 °C 下用西北化工设计院生产的 XZF-5 型自动吸附仪进行比表面及孔容的测定;储氧量(OSC)测定,将 200 mg(20~40 目)的颗粒样品置于一微型 U 形石英反应管中,于 30 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 的 H $_2$ 气氛下升温至 550 °C 并保持 45 min 后,再切换为 30 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 的纯 N $_2$ (99.99%) 气氛下冷却到 200 °C,脉冲氧气,TCD 检测;程序升温还原(H $_2$ -TPR)测定,将 100 mg(20~40 目)的颗粒样品置于一微型 U 形石英反应管中,在 20 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 的 N $_2$ 中升温到 450 °C,并保持 450 °C 吹扫 45 min,然后自然降到室温,切换为 20 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 的还原气(5% H $_2$ + 95% N $_2$),以 10 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 的升温速度程序升温,TCD 检测。

2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜(TEM)分析

图 1 和图 2 分别给出了新鲜及老化样品的 TEM 结果。新鲜样品(F)的晶粒细小且分布比较均匀,粒径<15 nm。样品经 1000 °C 高温老化 5 h 后,晶粒有所长大,老化样品(A)的粒径<25 nm。老化前

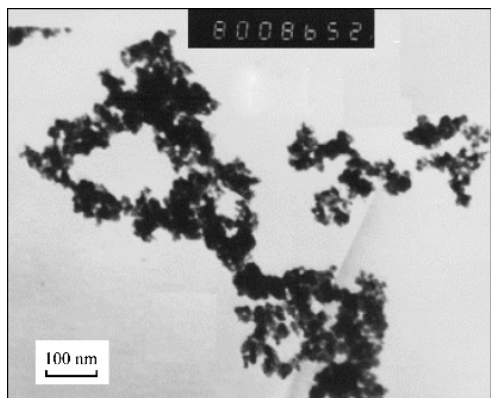


图 1 新鲜(F)样品的 TEM

Fig.1 TEM image of fresh (F) sample

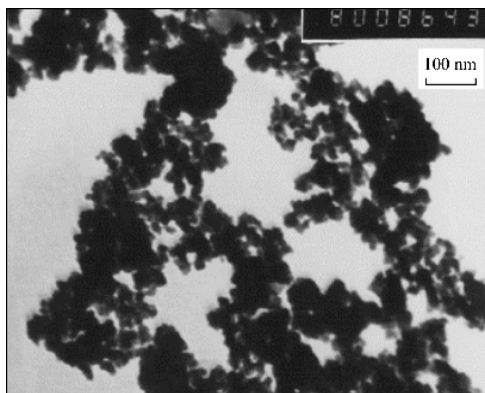


图 2 老化(A)样品的 TEM

Fig.2 TEM image of aged (A) sample

后样品的粒径变化较小,表明材料的抗高温烧结性能较强。

2.2 X-射线衍射(XRD)分析

图 3 给出新鲜及老化样品的 XRD 图。经分析,F 样品形成与 CeO $_2$ 萤石立方结构相似的固溶体结构,衍射峰较宽,采用 Scherrer 公式: $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算可知,F 样品晶粒的粒径为 8.9 nm。样品经 1000 °C 高温老化后,A 样品的衍射峰变得尖锐,表明材料晶粒长大,粒径为 15.6 nm。但 A 样品并没有相分离,仍然保持了立方晶相的固溶体结构,表现出很强的抗老化性能。

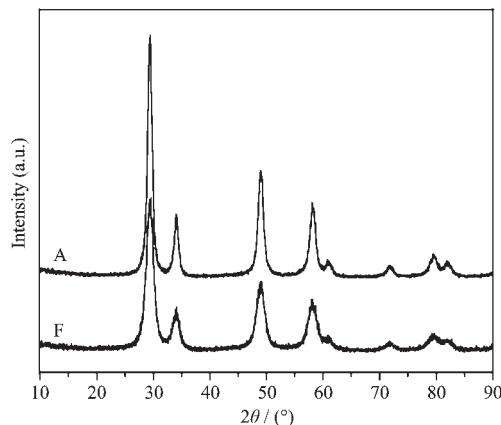


图 3 新鲜(F)及老化(A)样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of fresh (F) and aged (A) samples

2.3 X-射线光电子能谱(XPS)分析

图 4 给出了新鲜及老化样品的 Ce3d XPS 图谱,经过 XPSPEAK 系统软件拟合以后可以看出有两组多重分裂峰(V 和 U)存在,它们分别代表 3d $_{5/2}$ 3 个主要峰[分别出现在 882.5 eV(V),889.6 eV(V $_2$)和 898.5 eV(V $_3$)],和 3d $_{3/2}$ 3 个主要峰[分别出现在 900.8 eV(U),907.6 eV(U $_2$)和 916.7 eV(U $_3$)]。文献报道^[6],在

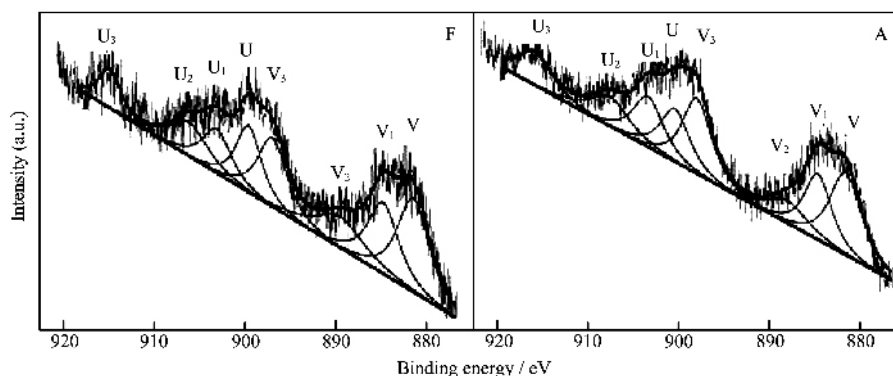


图 4 新鲜(F)及老化(A)样品的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of fresh (F) and aged (A) samples

885.6 eV(V_1)和 903.3 eV(U_1)出现的峰是 Ce^{3+} 的特征峰,而在 889.6 eV(V_2)和 907.6 eV(U_2)出现的峰是 Ce^{4+} 的特征峰。

从图 4 可以看出,F 样品在 885.6 eV (V_1)和 903.3 eV(U_1)出现的谱峰比较强,在 889.6 eV(V_2)和 907.6 eV(U_2)出现的谱峰较弱,这表明,F 样品表面 Ce^{3+} 居多,根据各自的峰面积计算可得, Ce^{3+} 百分含量为 59.6%,样品经 1000 °C 老化之后,A 样品在 885.6 eV(V_1)和 903.3 eV(U_1)出现的谱峰仍然比较强,表明仍然存在大量的 Ce^{3+} , Ce^{3+} 百分含量为 57.1%,优于文献^[4]报道值,这是由于低铈锆比储氧材料中 ZrO_2 对 Ce^{3+} 具有很好的稳定作用。大量 Ce^{3+} 的存在说明材料具有较多的晶格氧缺陷,晶格氧缺陷的存在能提高体相氧的移动性能,提高储氧材料的储氧性能及 $\text{Ce}^{4+} \longleftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 之间的氧化还原转换。有文献报道,储氧材料表面的 Ce^{3+} 能提供三效催化剂 NO_x 低温转化的活性中心^[7],由于贵金属 Rh 资源有限,价

格昂贵,因而该材料老化前后的高 Ce^{3+} 含量对于制备低 Rh 含量的高性能三效催化剂意义重大。

2.4 比表面(BTE)测定

表 1 和图 5 给出了新鲜及老化样品的低温 N_2 吸附数据。F 样品的比表面积(BET)为 $97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容达到 $0.26 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,表明该样品具有优良的织构性能。经 1000 °C 高温老化后,A 样品仍保持了 $47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 比表面积和 $0.14 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 孔容,表现出了较好高热稳定性能,明显优于文献^[4,9]报道。孔径分布测试结果(图 5)表明,F 样品平均孔径为 6.0 nm,孔径分布主要集中在 2.0~10.0 nm,且 5.0~10.0 nm 的孔居多。高温老化后,2.0~5.0 nm 的孔抗老化性能较差,在高温环境下被烧结,而 5.0~10.0 nm 的孔热稳定性很好,高温老化后仍能稳定存在,因而造成 A 样品的平均孔径变大,为 8.2 nm。该材料的孔径分布合理,5.0~10.0 nm 的孔居多,孔径较大,适用于高空速下的催化反应如汽车尾气净化催化剂。

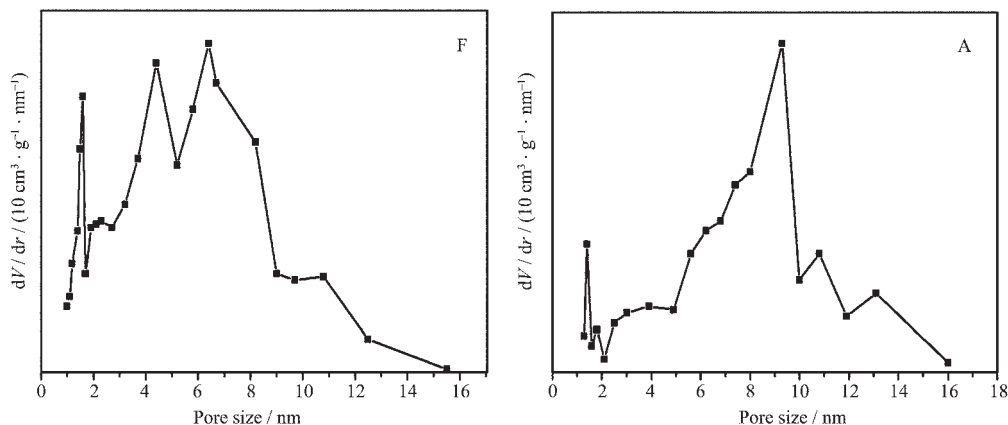


图 5 新鲜(F)及老化(A)样品孔径分布图

Fig.5 Pore size distribution of fresh (F) and aged (A) samples

表 1 新鲜(F)及老化(A)样品的低温 N_2 吸附数据Table 1 N_2 adsorption data of fresh (F) and aged (A) samples

Samples	BET surface / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume / ($mL \cdot g^{-1}$)	Average pore size / nm	Most probable pore size / nm
F	97	0.26	6.0	6.4
A	47	0.14	8.2	9.3

2.5 储氧量(OSC)测定

表 2 给出新鲜及老化样品的储氧量测试结果。F 样品的储氧量为 $502.8 \mu mol \cdot g^{-1}$, 铈原子利用率达到 80.04%, 1000 °C 老化 5 h 后, A 样品的储氧量和铈原子利用率仍保持在 $491.7 \mu mol \cdot g^{-1}$ 和 78.25%,

表现出很强的抗老化性能, 明显优于文献^[4,5]报道。铈原子利用率高表明大量体相铈原子也参与储氧, 这是由于材料具有较多的晶格氧缺陷, 提高了体相氧的移动性能, 从而使材料的具有高的储氧性能及铈原子利用率, 与前面的 XPS 结果相吻合。

表 2 新鲜(F)及老化(A)样品的储氧量数据

Table 2 OSC data of fresh (F) and aged (A) samples

Samples	Ce contents / ($g \cdot g^{-1}$)	OSC / ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	Theoretical per gram Ce OSC ^a / ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	Found, per gram Ce OSC ^b / ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	Ce atom utilization ratio ^c / %
F	0.352 1	502.8	1 784	1 428	80.04
A	0.352 1	491.7	1 784	1 396	78.25

^a Theoretical per gram Ce OSC is the theoretical OSC of per gram Ce in the oxygen storage process of $2Ce_2O_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2$;

^b Found, per gram Ce OSC=OSC/Ce contents;

^c Ce atom utilization ratio=Found, per gram Ce OSC/Theoretical per gram Ce OSC.

2.6 程序升温还原(H_2 -TPR)测定

图 6 给出新鲜及老化样品的 H_2 -TPR 图。从图可以看出, 新鲜及老化样品都只出现 1 个还原峰, 这个峰属于 $CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3$ 的还原峰^[8]。峰温都出现在 585 °C 附近, 没有明显的差异, 表明材料的抗老化性能较强。从峰面积来看, F 样品的峰面积略大于 A 样品, 与前面的储氧量结果是一致的。从还原峰的起峰温度来看, 新鲜及老化样品的还原起峰温度都较低, 分别出现在 286 °C 和 293 °C, 表明 $Ce^{4+} \longleftrightarrow Ce^{3+}$ 之间的转化活化能较低, 这是由于大量晶格氧缺陷的存在, 提高了氧负离子的移动性能, 促进 $Ce^{4+} \longleftrightarrow$

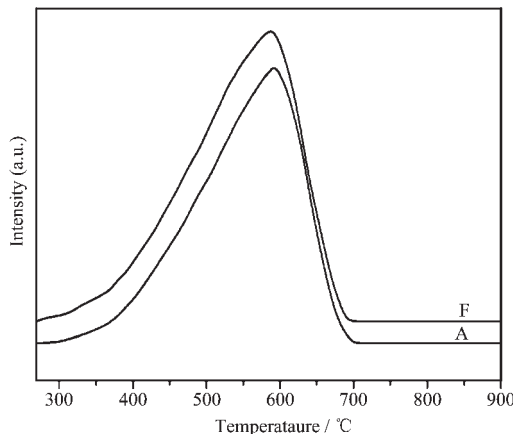
Ce^{3+} 之间的转化。这与前面的试验结果也是相吻合的。

3 结 论

综上所述, 本工作通过共沉淀法制备的 $Ce_{0.35}Zr_{0.55}Y_{0.1}O_{1.95}$ 稀土储氧材料是具有稳定的物相, 优良的织构性能及体相氧的移动性能, 高的储氧量及铈原子利用率, 优良的还原性能及高温稳定性能的储氧材料。

参考文献:

- [1] Hori Carla E, Permana H, Simon Ng K Y, et al. *Appl. Catal. B*, **1998**, *16*:105~117
- [2] Fornasiero P, Ranga Rao G, Kašpar J, et al. *J. Catal.*, **1998**, *175*:269~279
- [3] Fornasiero P, Balducci G, Ranga Rao G, et al. *J. Catal.*, **1996**, *164*:173~183
- [4] He H, Dai H X, Wong K W, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, *251*: 61~74
- [5] He H, Dai H X, Au C T. *Catal. Today*, **2004**, *90*:245~254
- [6] Burroughs P, Hamnett A, Orchard A F, et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1976**, *17*:1686~1698
- [7] Ranga Rao G, Fornasiero P, Di Monte R, et al. *J. Catal.*, **1996**, *162*:1~9
- [8] Fornasiero P, Dimonte R, Ranga Rao G, et al. *J. Catal.*, **1995**, *151*:168~177
- [9] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal. Today*, **2003**, *77*:419~449

图 6 新鲜(F)及老化(A)样品的 H_2 -TPR 峰Fig.6 H_2 -TPR profiles of fresh (F) and aged (A) samples