

高比表面 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 复合氧化物的制备及表征

古映莹^{*,1} 冯圣生¹ 李金林² 宋丰轩¹ 秦利平¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 中南民族大学化学与材料科学学院, 催化材料科学湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 分别采用共沉淀法和阴离子表面活性剂模板法制备了 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 复合氧化物。采用 XRD、AFM、FTIR 以及 N_2 吸附-脱附等方法对样品进行了表征。结果表明, 共沉淀法合成的样品在 500 °C 煅烧 2 h 后, 生成了立方相 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 和四方相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体, 比表面积为 $62.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.097 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; 以阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为模板剂, 乙二醇胺为助模板剂合成的样品在 500 °C 煅烧 2 h 后, 生成了纯四方相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体, 比表面积为 $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.182 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果表明, 以阴离子表面活性剂 SDBS 为模板剂, 可以合成高比表面积且具有介孔结构的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 复合氧化物; 加入乙二醇胺作为助模板剂可明显的提高比表面积和孔体积。

关键词: 阴离子表面活性剂; 铈锆固溶体; 介孔; 比表面积

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1623-05

Preparation and Characterization of High Specific Surface Area $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Mixed Oxide

GU Ying-Ying^{*,1} FENG Sheng-Sheng¹ LI Jin-Lin² SONG Feng-Xuan¹ QIN Li-Ping¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074)

Abstract: $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides were synthesized by co-precipitation reaction and anionic surfactant-assisted route, respectively. XRD, AFM, FTIR and N_2 adsorption-desorption have been used for structural characterizations. The results show that the product prepared by co-precipitation reaction consists of cubic $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and tetragonal $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ after calcination under 500 °C for 2 h, the specific surface area and total pore volume are $95.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.097 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively; the product prepared by anionic surfactant-assisted route has a pure tetragonal phase $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ solid solution after calcination under 500 °C for 2 h, the specific surface area and total pore volume are $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.182 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The use of SDBS as template agent can successfully synthesize mesoporous $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ solid solution with high specific surface area and the use of ethylenediamine as assisted-template agent can improve specific surface area and total pore volume.

Key words: anionic surfactant; ceria-zirconia solid solution; mesoporous; specific surface area

汽车尾气净化三效催化剂中, CeO_2 是重要的组成成分, 但纯 CeO_2 在 850 °C 以上时易发生烧结^[1], 并且还会和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相互作用形成 CeAlO_3 , 从而使比

表面积和储氧能力显著下降, 影响其在三效催化剂中的助催化作用。

研究发现^[2,3], 在 CeO_2 中掺杂 ZrO_2 形成固溶体

收稿日期: 2006-03-07。收修改稿日期: 2006-05-13。

催化材料科学湖北省重点实验室开放基金资助(No.CHCL0501)。

*通讯联系人。E-mail: guyy02@163.com

第一作者: 古映莹, 女, 44 岁, 教授; 研究方向: 无机功能材料。

能有效地阻止 CeO_2 的烧结,储氧能力和热稳定性明显高于纯 CeO_2 。同时 Zr^{4+} 的加入可以增加 CeO_2 中氧的活动能力,降低 Ce^{4+} 的还原活化能^[4,5]。由于三效催化剂的氧化-还原反应主要发生在催化剂表面,因此高比表面积、高温热稳定性是高储氧能力的先决条件。目前,国内外已有很多研究通过各种方法合成了纳米级的铈锆复合氧化物,但其比表面积都不高^[6-11]。大比表面积催化材料的制备,单纯从粒度本身考虑,存在一定的局限性。增大比表面积的办法在于把材料做成多孔结构。近年来,已有研究报道通过采用阳离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂作为模板剂,合成了具有介孔结构的铈锆复合氧化物,其比表面积都较高^[12,13],但采用阴离子表面活性剂合成高比表面积、具有介孔结构的铈锆复合氧化物未见报道。

本工作以阴离子表面活性剂 SDBS 为模板剂,乙二胺为助模板剂成功地合成了高比表面积、具有介孔结构的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 复合氧化物,且与无表面活性剂下共沉淀法制备的样品进行了对比分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验中所用的硝酸铈铵、五水硝酸锆、十二烷基苯磺酸钠、乙二胺、无水乙醇、氨水均为分析纯试剂。所用仪器为西门子 D500X 型 X-射线衍射仪、Micromateric ASAP-2020 型自动物理吸附仪、NIC0-7199C 型红外光谱仪、NANO-COPE IIIa 型原子力显微镜。

1.2 合成

样品 CZO-1 的合成:采用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,将这两种原料按等物质的量之比配制成金属离子总浓度($C_{\text{Ce}}+C_{\text{Zr}}$)为 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,再缓慢地滴加浓度为 $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水,同时剧烈搅拌,直到溶液的 pH 值为 10,停止滴加,继续搅拌 1 h,放置陈化一夜,抽滤,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,然后干燥,最后将样品于 500°C 煅烧 2 h,记为 CZO-1。

样品 CZO-2 的合成:称取 1.2 g 的十二烷基苯磺酸钠溶解在去离子水中,加入约 0.5 mL 乙二胺,然后滴加稀硝酸,调节溶液的 pH 值为 6~7。再将上述配制好的铈锆混合溶液慢慢滴入,其物质的量的比 $n_{\text{Ce+Zr}}:n_{\text{SDBS}}:n_{\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2}=1:0.5:0.1$,同时剧烈搅拌,滴加完后,再继续搅拌 0.5 h,然后缓慢地滴加浓度为 2.6

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水,直到溶液的 pH 值为 10,停止滴加,继续搅拌 1 h,放置陈化一夜,然后装入聚四氟乙烯高压反应釜中,于 120°C 恒温 18 h 后,取出冷却,抽滤,用去离子水洗涤至滤液无泡沫,再用无水乙醇洗涤 3 次,干燥,最后将样品于 500°C 煅烧 2 h,记为 CZO-2。

样品 CZO-3 的合成:同样品 CZO-2,但没有添加乙二胺作为助模板剂。

1.3 表征

采用 SIMENS-D500 全自动 X 射线衍射仪对样品 CZO-1 和 CZO-2 进行物相分析,X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$,石墨单色器,管压为 36 kV,管流 30 mA,扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ(2\theta)$;样品 CZO-2 的傅立叶红外谱图由 NIC0-7199C 型红外光谱仪(KBr 压片法)测定,扫描范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;采用美国 Micromateric 公司生产的 ASAP-2020 型自动物理吸附仪测定样品 CZO-1、CZO-2 和 CZO-3 的 N_2 吸附-脱附等温曲线,由单点法计算比表面积,采用经验公式^[14]估算了孔壁厚度,假设孔为大小均匀的圆柱孔,平均孔径、孔体积和孔壁厚度分别为 r 、 V_p 和 d_r ,则:

$$d_r = \sqrt{r^2 + \frac{\pi r^2}{6V_p}} - r$$

样品 CZO-2 和 CZO-3 的形貌由 NANO-SCOPE IIIa 型原子力显微镜观察:方法为将样品 CZO-2 和 CZO-3 磨细,然后用去离子水超声波分散 15 min,取其悬液滴于干净的玻璃片上,干燥后,用原子力显微镜在轻敲模式(tapping mode)下观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1(a)、(b)分别是样品 CZO-1 和 CZO-2 的 X 射线衍射图。图 1 中(101)晶面所对应的衍射角 2θ 分别是 29.6° 和 29.8° ,比纯 CeO_2 的 2θ 角 28.6° 大^[4],这说明两种样品中 Zr^{4+} 已经掺杂到 CeO_2 晶格中形成了固溶体,由于 Zr^{4+} 半径(0.087 nm)比 Ce^{4+} 半径(0.090 nm)小,导致了 CeO_2 晶格收缩,从而使得 2θ 偏大。图 1(a)表明样品 CZO-1 不是单相物质,而是由立方相 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 固溶体和四方相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体组成。其中晶面(111)、(200)、(220)和(311)对应的是立方相 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 固溶体的主峰(对应的 JCPDS 卡片是 28-271);晶面(101)、(002)、(112)和(211)对应的是四方相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体的主峰(对应的 JCPDS 卡片是 38-1436);图 1(b)表明样品 CZO-2 生成了单相固溶

体,为四方相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体(对应的 JCPDS 卡片是 38-1436)。

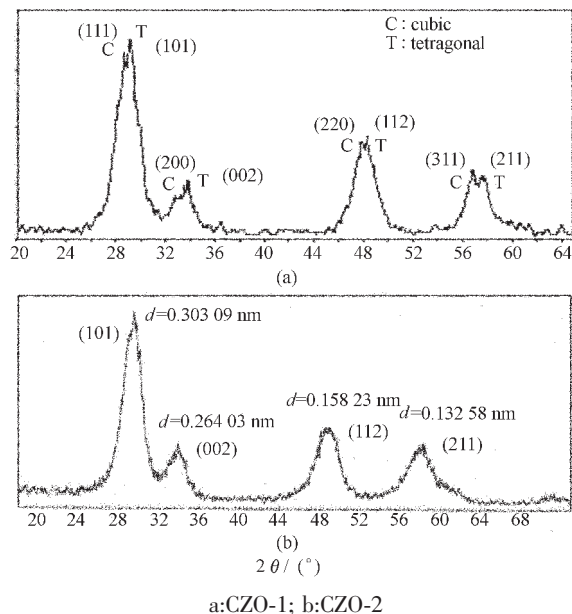


图1 样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of samples

由四方晶系中晶面间距与晶胞参数的关系式:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 计算样品 CZO-2 的晶胞参数。式中 hkl 为晶面指数, d 为对应的晶面间距, a 和 c 为晶胞参数。取晶面(101)和(002)对应的晶面间距 d 值计算得到样品 CZO-2 的晶胞参数 $a = 3.701\ 3\ \text{nm}$, $c = 5.280\ 6\ \text{nm}$, 与文献^[15]报道的晶胞参数值很吻合。

2.2 样品的 FTIR 分析

图2是样品 CZO-2 的傅立叶红外图谱。从图2中可见,在 $3\ 400\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是样品

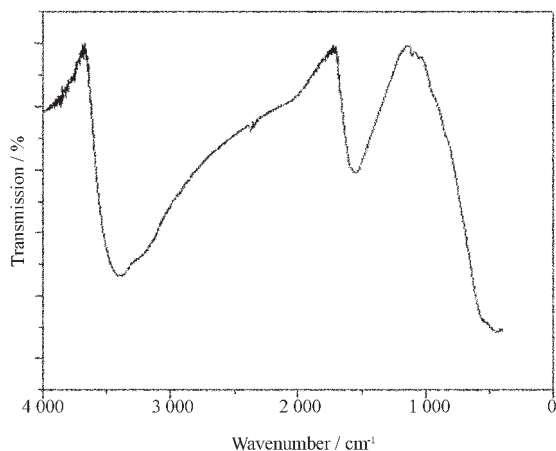


图2 样品 CZO-2 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectrum of the sample CZO-2

中结合水 H-O 键伸缩振动引起的; $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是 HO-H 键弯曲振动引起的; $500\ \text{cm}^{-1}$ 处对应的是 Ce(Zr)-O 键的伸缩振动^[10]。图中并未出现烷基链烃的振动吸收峰以及磺酸基和芳烃的振动吸收峰,说明经过 $500\ ^{\circ}\text{C}$ 烧结,样品中的表面活性剂已完全除去。

2.3 样品的 N_2 吸附-脱附分析

图3(a)、(b)分别是3种样品的 N_2 吸附-脱附曲线图和孔径分布图。

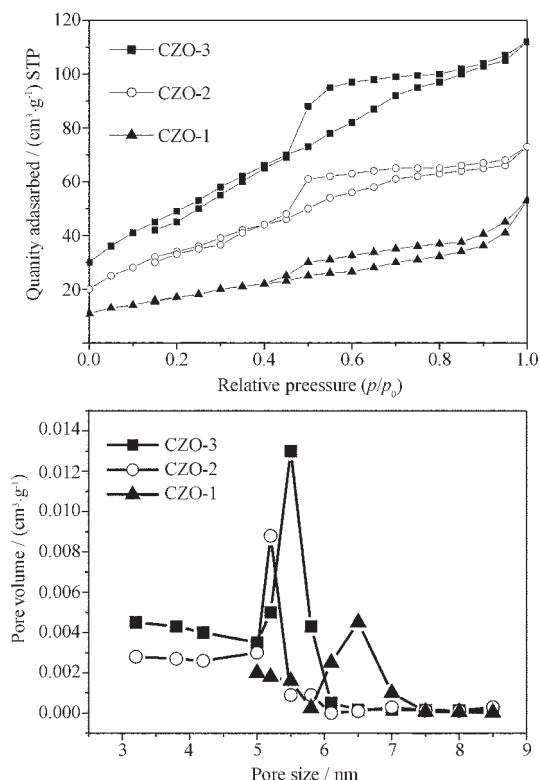


图3 样品的吸附脱附曲线图(a)和孔径分布图(b)

Fig.3 Isotherm linear plots (a) and pore-size distribution (b) of samples

图3(a)是样品 CZO-1、CZO-2 和 CZO-3 的 N_2 吸附脱附曲线图。从图中可看到,样品 CZO-1 的吸附等温线为 II 型吸附等温线,样品 CZO-2 和 CZO-3 的吸附等温线均为 IV 型吸附等温线。3 种样品在相对压力范围 $0.1 < p/p_0 < 0.4$ 下的吸附主要是单分子层的吸附;而在相对压力范围 $0.4 < p/p_0 < 0.9$ 下,出现了明显的滞后环,这是由于钕锆复合氧化物固溶体粒子之间的孔引起的吸附。3 种样品的吸附回线均为 A 型吸附回线,可知 3 种样品都存在圆柱形管状孔结构^[16]。图3(b)是 3 种样品的孔径分布图,从图中可见样品 CZO-1 的孔径分布主要为介孔范围,样品 CZO-2 和 CZO-3 的孔径分布主要处于微孔和介孔

之间,其平均孔径大小分别是 7.38 nm、4.48 nm 和 4.22 nm。

表 1 为 3 种样品的孔结构参数。从表 1 中可见,由单点法测得样品 CZO-1 和 CZO-3 的比表面积分别是 $62.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $131 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积分别是 $0.097 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.146 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然样品 CZO-1 的平均孔径比 CZO-3 大,其比表面积和孔体积反而更小,这可能是由于样品 CZO-1 中孔的数量不多导致了比表面积和孔体积较小,其较大的平均孔径可能是因为孔结构不稳定,在高温煅烧时导致了孔的坍塌,从而形成的孔径更大;而加入 SDBS 作为模板剂后,样品在高温煅烧时由于有了模板剂的支撑,使得孔结构不易坍塌,所以样品 CZO-3 的比表面积和孔体积更大。由经验公式计算得到样品 CZO-1 和 CZO-3 的孔壁厚度分别为 11.283 nm 和 4.815 nm,这可进一步说明样品 CZO-1 在高温煅烧时可能发生了孔的坍塌,增加了孔壁厚度。可见阴离子表面活性剂 SDBS 可作为模板剂来制备高比表面且具有稳定孔结构的铈锆固溶体。样品 CZO-2 的比表面积为 $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.182 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,可见增加乙二胺有效地增大了铈锆复合氧化物的比表面积和孔体积。

这可能是由于乙二胺起到了助模板剂的作用。离子型表面活性剂分子中有一个亲水基和一个疏水

基,如图 4(a),当表面活性剂在溶液中的浓度达到其临界胶束浓度(CMC)时,会形成疏水基向内、亲水基向外的胶束结构,以降低体系的能量。当十二烷基苯磺酸钠在溶液中的浓度达到 CMC 时,为了减少亲水基和疏水基之间的接触,表面活性剂分子会通过自组装的方式聚集起来,形成如图 4(b)的胶束结构。

表 1 样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of samples			
Sample	CZO-1	CZO-2	CZO-3
Single point surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	62.5	180	131
Single point total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.097	0.182	0.146
Average pore size / nm	7.38	4.48	4.22
Pore thickness / nm	11.283	4.433	9 4.815

随着铈锆混合液的慢慢加入, Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 会与表面活性剂协同自组装,与 $-\text{SO}_3^-$ 结合被吸附在表面活性剂上。但由于苯磺酸根离子的体积较大,形成胶团后,表面活性剂之间的空间间隙较大,当与 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 协同自组装时,大部分 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 与 $-\text{SO}_3^-$ 结合被吸附在表面活性剂上,但仍有少部分游离的 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 可进入到其间隙中,如图 4(c)。加入氨水后,间隙中的 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 会与 OH^- 结合,生成沉淀,在表面活性剂分子骨架间互相无序的堆积,堵塞了孔结构的形成,因此降低了铈锆固溶体的比表面积和孔体积。

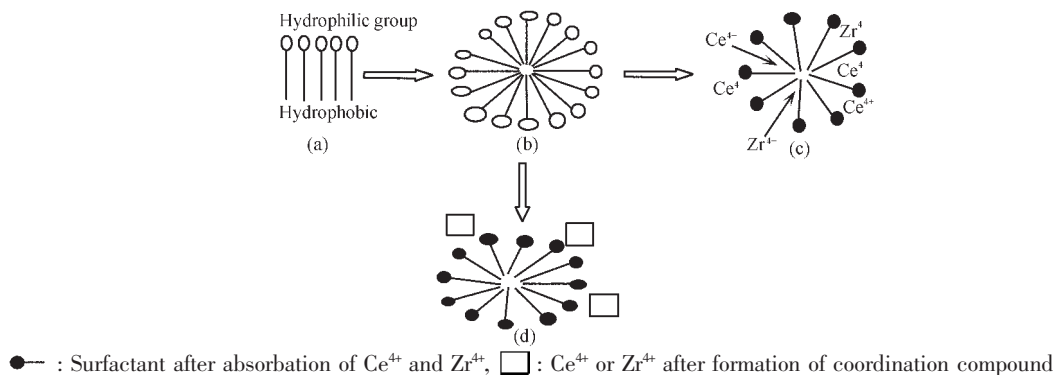


图 4 十二烷基苯磺酸钠和乙二胺在形成孔结构时的机理解释

Fig.4 Mechanism schematics of SDBS and ethylenediamine in pore formation

加入少量的乙二胺作为助模板剂之后,乙二胺与一部分游离的 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 形成配合物,增大了 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 的体积,使得其不易进入到表面活性剂分子之间的间隙中,如图 4(d)。滴加氨水时,这些 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 与 OH^- 结合生成的沉淀,会堆积在表面活性剂分子结构的骨架上,从而有利于孔结构的形成,增大了铈锆固溶体的比表面积和孔体积。

2.4 样品的 AFM 分析

图 5(a)、(b)分别是样品 CZO-2 和 CZO-3 的原子

力显微镜图。它们都是原子力显微镜在轻敲模式(tapping mode)下获得的样品表面形貌图。

图 5 表明所合成的铈锆复合氧化物颗粒都呈现球形,大小分布均匀。从图中可明显的看到粒子之间的空隙形成的孔结构。图 5(a)中的粒子排列有序,粒子大小在 200~250 nm;图 5(b)中的粒子排列的有序性较差,粒子大小为 350~500 nm,且各粒子杂乱的堆积在一起,这也进一步证明了未添加乙二胺作为助模板剂,一部分 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 会进入到表面活性剂分

子之间的间隙中,与 OH-结合生成沉淀,互相无序的堆积。

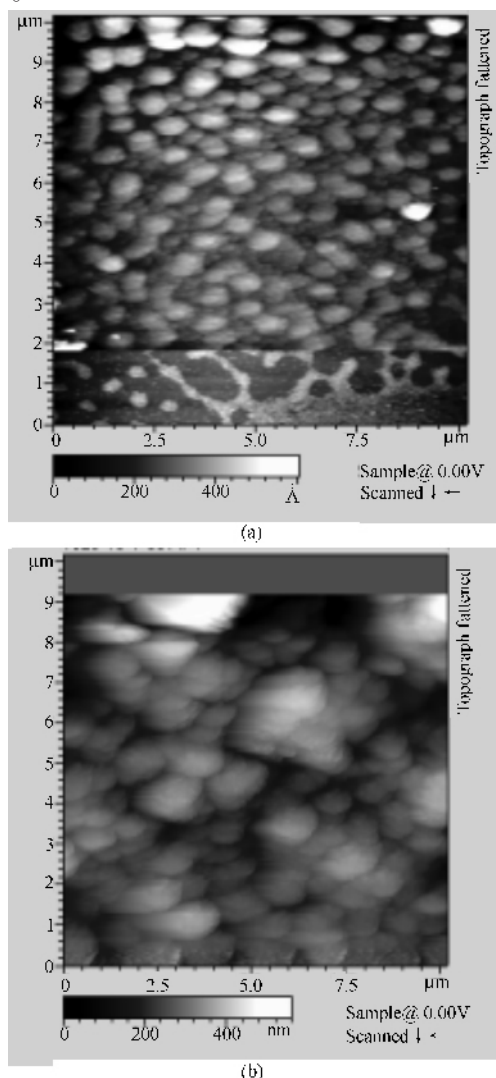


图5 样品的原子力显微镜照片

Fig.5 AFM micrographs of samples

3 结论

(1) 以氨水为沉淀剂,采用共沉淀法所合成的样品生成了由立方相 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 和四方相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体组成的复合氧化物,其比表面积和孔体积分别为 $62.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.097 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 以阴离子表面活性剂 SDBS 为模板剂,在水热条件下可以合成高比表面积且具有介孔结构的单相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 复合氧化物。500 °C 煅烧 2 h 后能完全除去模板剂,且能形成单一物相的四方相固溶体,其

比表面积和孔体积分别为 $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.182 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 模板法合成中,加入乙二醇作为助模板剂,有利于孔结构的形成,能有效地提高铈锆固溶体的比表面积和孔体积。

参考文献:

- [1] Pijolat M, Soustelle M, Touret O, et al. *Solid State Ionics*, **1993**,**63**:781~785
- [2] Fornasiero P, Balducci G, Gubitosa G, et al. *J. Catal.*, **1996**, **164**:173~183
- [3] WANG Zhen-Hua(王振华), LU Shi-Xing(陆世鑫), JIA Ji-Xiao(贾积晓), et al. *Xitu(Rare Earth)*, **2000**,**21**(5):64~66
- [4] Hori C E, Permana H, Brenner A, et al. *Appl. Catal. B:Environmental*, **1998**,**16**:105~117
- [5] Balducci G, Fornasiero P, Monte R D, et al. *Catalysis Letters*, **1995**,**33**:193~198
- [6] ZHANG Shun-Hai(张顺海), JIANG Ping-Ping(蒋平平), GUO Yun(郭耘), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **2003**,**21**(z2):64~66
- [7] FENG Chang-Gen(冯长根), ZHANG Jiang-Shan(张江山), WANG Ya-Jun(王亚军). *Guisuanyan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2004**,**32**(4):502~506
- [8] PENG Xin-Lin(彭新林), LONG Zhi-QI(龙志奇), CUI Mei-Sheng(崔梅生), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **2002**,**20**(s2):104~107
- [9] Wen J, Wilkes G L. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**(8):1667~1681
- [10] Trovarelli A, Zamar F, Llorca J, et al. *J. Catal.*, **1997**,**169**:490~502
- [11] Leitenburg C de, Trovarelli A, Bini G, et al. *Appl. Catal. A:General*, **1996**,**139**:161~173
- [12] Terribile D, Trovarelli A, Llorca J, et al. *Catalysis Today*, **1998**,**43**:79~88
- [13] CHEN Min(陈敏), ZHANG Pei-Zhuang(张培壮), HUANG Zhi-Bin(黄志彬), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2004**,**19**(3):661~665
- [14] LIU Xin-Mei(刘欣梅), XING Wei(邢伟), YAN Zi-Feng(阎子峰). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(2):191~196
- [15] LUO M F, ZHENG X M. *Appl. Catal. A:General*, **1999**,**189**:15~21
- [16] GAO Zheng-Zhong(高正中). *Practical Catalysis(实用催化)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1997**.233