

铈掺杂纳米 ZnO 结构与室温脱硫性能的相关性研究

李 芬 闫 波 邵纯红 姜安玺* 贵 岳 闫立龙

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

关键词: 铈掺杂; 室温脱硫; 相关性; 氧化锌

中图分类号: O614.24⁺1; O614.33⁺2; X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1895-04

Correlation of Nano-Ce-ZnO Structure with Its Desulfurizing Performance at Ambient Temperature

LI Fen YAN Bo SHAO Chun-Hong JIANG An-Xi* BEN Yue YAN Li-Long

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: Nano-ZnO desulfurizer doped with cerium was prepared by homogeneous precipitation. The bulk and surface structures were characterized by TG-DTA, XRD, XPS and TEM. The desulfurizing performance at ambient temperature was studied. The results show that at ambient temperature the desulfurizing activities of nano-Ce-ZnO desulfurizer are closely related to the particle size, the electron density on desulfurizer surface and the quantity of active sites. Compared with nano-ZnO, nano-Ce-ZnO desulfurizer calcined at 270 °C showed smaller particle size and higher surface electron density, which favored the adsorption and reaction of H₂S, resulting in improved desulfurizing activity at ambient temperature since the quantity of Zn^{(2-δ)+} became greater by electron gain of zinc ion from cerium ion. The tendency for zinc and cerium to be separated out as individual oxide from Ce-ZnO desulfurizer would increase as the calcination temperature was raised. The enrichment of cerium on the surface of ZnO made decrease the active sites for H₂S adsorption, which led to the decrease in desulfurization activity at ambient temperature.

Key words: cerium doping; desulfurization at ambient temperature; correlation; zinc oxide

氧化锌脱硫剂由于具有脱硫精度高的特性,一直是脱硫技术研究的热点^[1,2],但室温脱硫性能较差。长期以来,科研人员向氧化锌中添加了各种助剂和载体,以试图改变其室温脱硫性能,但效果均不明显。曾有报导纳米 ZnO 脱硫剂低温脱除硫化氢工艺条件的研究,把纳米技术应用到脱硫研究中,使脱硫性能明显提高^[3]。但对于复合纳米氧化锌脱硫剂性能、结构及组分间的相互作用还有待进一步探讨。

含铈的稀土纳米材料在催化剂上的应用受到了人们普遍关注^[4],但对脱硫的研究报导甚少。本工作采用均匀沉淀法制备了铈掺杂纳米 ZnO 复合脱硫剂,探讨了其结构,并对室温脱硫性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 纳米粒子的制备

铈掺杂纳米 ZnO (简称为 Ce-ZnO) 和纳米 ZnO

收稿日期:2006-05-09。收修改稿日期:2006-07-01。

国家自然科学基金资助项目(No.50478026)。

*通讯联系人。E-mail:jax320@sohu.com

第一作者:李 芬,女,31 岁,博士研究生;研究方向:硫系恶臭气体的污染控制。

的制备采用均匀沉淀法。称量 24.1 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.4 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 100 mL 的去离子水中。将上述溶液充分混合后加入 17.5 g 尿素。尿素与总金属离子的物质的量之比为 3.45:1。将混合液放入高压反应釜内,加热到 108 °C 反应 1 h,陈化 1 h,制得的前驱体过滤、洗涤后,120 °C 烘干 2 h。不同温度焙烧 1 h 得铈掺杂纳米 ZnO 粒子; 纳米 ZnO 的制备方法同上。

纳米 CeO_2 的制备采用溶胶-凝胶法。称量 21.6 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 10.5 g 的柠檬酸分别溶于 25 mL 水中,溶液混合后在 70 °C 水浴加热、搅拌蒸发得到透明胶体,80 °C 烘干 12 h 得干凝胶。把干凝胶点燃,形成淡黄色粉末,该粉末在 270 °C 焙烧 1 h 得纳米 CeO_2 粒子。

1.2 脱硫剂的表征

样品的热分析在日本理学热分析仪 TAS100 型上进行(空气氛,升温速率 10 °C·min⁻¹);用 X 射线衍射仪 XRD-6000 (日本岛津公司,Cu 靶 $K\alpha$ 作为辐射源, $\lambda=0.15418$ nm,管压 40 kV,管流 30 mA),测试了纳米脱硫剂的晶型和平均粒径;采用日本 JEX-1200EX 透射电子显微镜观测脱硫剂的形貌与粒径(样品加乙醇,研磨 20 min 后,加超声波分散 20 min);XPS 测试用美国产 PHI5700ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(X 射线源采用 Al $K\alpha$ 射线, $h\nu=1486.6$ eV,靶电压为 13 kV,靶功率均为 300 W)。

1.3 脱硫性能评价试验

将纳米脱硫剂粉末压成片,砸成粒径为 0.25~0.425 mm 的小颗粒,用固定床式连续反应器对脱硫剂的脱硫活性进行评价; H_2S 进出气样浓度采用 SP-2000 型气相色谱仪进行检测。色谱柱:填充柱(自装),柱长 2 m,内径 3 mm,不锈钢柱,25% β,β -氧二丙腈为固定相,chromosorb,AW,DMCS 担体,60~80 目,装填量为 8.6 g;FPD 检测器,柱温 60 °C,检测器 140 °C,气化室 110 °C。脱硫剂穿透时间被定义为开始通入 H_2S 反应混合气($\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$)到出口 H_2S 浓度不大于 1 mg·m⁻³ 的时间。

1.4 焙烧温度的确定

纳米 Ce-ZnO 前驱体的差热-热重曲线见图 1。从图中可以看出前驱体在 210 °C 开始失重,250 °C 时已基本分解完全,相应的 DTA 曲线在 242.5 °C 时出现前驱体受热分解而引起的吸热峰。为使前驱体分解完全,选择 270 °C 为脱硫剂最低焙烧温度。

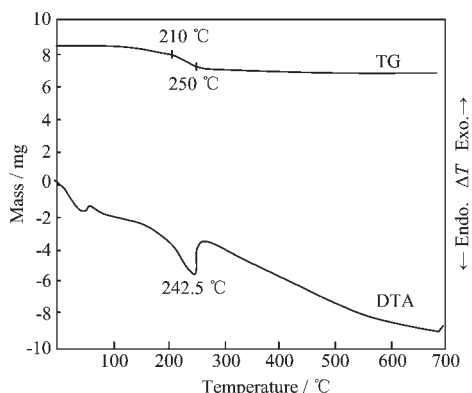


图 1 前驱体的 TG-DTA 分析曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the precursor

2 结果与讨论

2.1 铈掺杂纳米 ZnO 脱硫剂活性评价

图 2 为纳米脱硫剂穿透时间曲线。由图可知,室温条件下 CeO_2 几乎没有脱硫活性,纳米 ZnO 脱硫活性也低于 270 °C 焙烧的纳米 Ce-ZnO 脱硫剂,说明此时 Ce、Zn 二元复合氧化物并非 2 种单独氧化物的机械混合,2 种组分之间存在一定的相互作用,产生协同效应,使复合脱硫剂的活性要优于单独氧化物脱硫剂。当前驱体焙烧温度升高到 370 °C 时,纳米 Ce-ZnO 脱硫剂穿透时间与纳米 ZnO 接近;焙烧温度继续升至 570 °C,穿透时间缩短为 30 min,其脱硫活性远低于 270 °C 焙烧的样品。

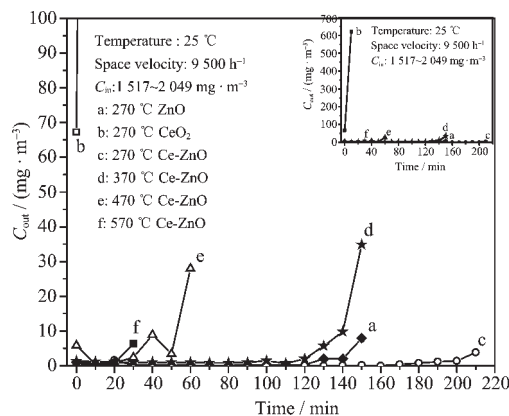


图 2 纳米脱硫剂的穿透时间曲线

Fig.2 Breakthrough time curves of nanometer desulfurizer

2.2 铈掺杂纳米 ZnO 脱硫剂的结构效应

2.2.1 TEM 分析

图 3 为在 270 °C,370 °C,470 °C 和 570 °C 焙烧的 ZnO 与 Ce-ZnO 透射电镜照片。从图可见,ZnO 与 Ce-ZnO 的颗粒较小,均为不规则形状,颗粒的分散性好。但在 270 °C 焙烧的 ZnO 和 Ce-ZnO (见图 3a,

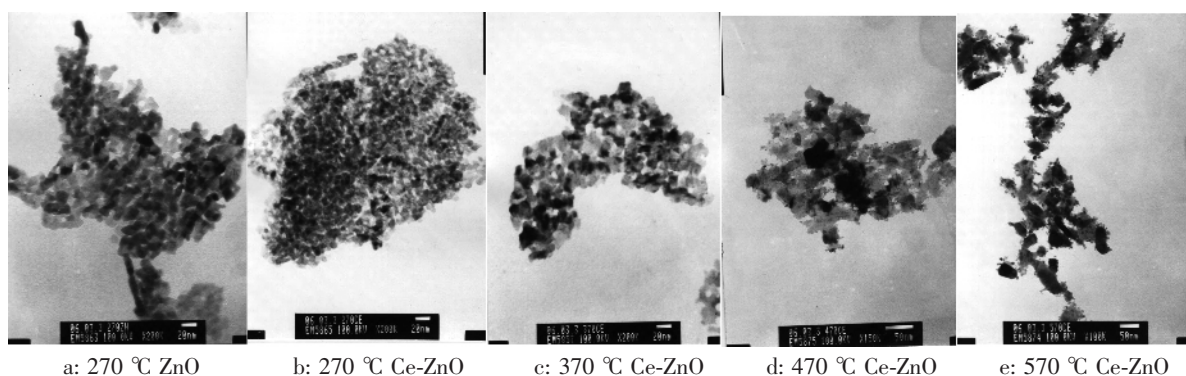


图 3 ZnO 和 Ce-ZnO 纳米颗粒的透射电镜照片

Fig.3 TEM images of ZnO and Ce-ZnO nanoparticles

3b), ZnO 的平均粒径大约 12.5 nm 要明显大于 Ce-ZnO 的平均粒径约为 8.7 nm, 因此铈掺杂使活性组分细化, 脱硫剂粒径减小。随着焙烧温度的升高, 纳米 Ce-ZnO 的颗粒逐渐长大(见图 3c, 3d, 3e), 到 570 °C 平均粒径增大至 25 nm。

2.2.2 体相结构

图 4 为不同焙烧温度下 Ce-ZnO 脱硫剂 XRD 图。

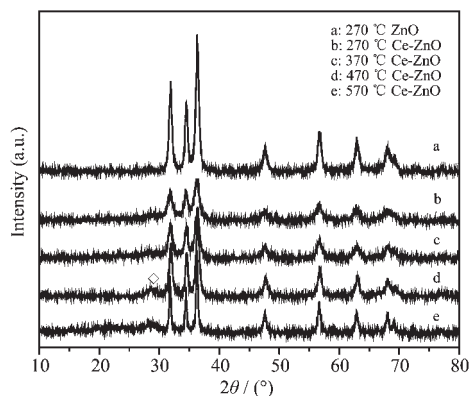


图 4 ZnO 和 Ce-ZnO 的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns of ZnO and Ce-ZnO

从图 4 可见, 在 270 °C 焙烧时, 稀土铈掺杂后, ZnO 衍射峰变宽变弱, 说明铈的掺杂影响了 ZnO 晶粒的成核过程, 同一晶轴方向能形成反射的晶粒较少^[9]。根据 XRD 衍射峰的数据, 采用样品三强峰对应的 100, 002, 101 面, 通过 Scherrer 公式计算(结果取均值), 得出 270 °C 焙烧的纳米 ZnO 和 270 °C, 370 °C, 470 °C, 570 °C 焙烧 Ce-ZnO 的平均粒径分别为 13.6 nm, 8.9 nm, 10.6 nm, 14.5 nm, 23.6 nm。在图 4a, 4b 的 28°~30° 范围内, 纳米 Ce-ZnO 的衍射线背景明显高于纳米 ZnO, 这表明脱硫剂中除了晶态相外, 还存在着非晶态相^[9]。与标准图对比该处是 CeO₂ 特征峰出现的位置。随着预处理温度的升高, Ce-

ZnO 的粒径增大, 特别当焙烧温度高于 470 °C 时, 非晶态结构不断晶化, 111 晶面 CeO₂ 衍射峰出现(见图 4 中◇处), ZnO 结晶趋于完整。在焙烧温度较低时, 铈在氧化锌中主要以非晶态形式存在。当掺杂物质以非晶态附着在颗粒表面时, 能形成一个阻碍颗粒团聚和结晶生长的能垒, 抑制颗粒的烧结生长, 使颗粒的尺寸减小; 当温度升高后, 掺杂物以晶体形式析出, 阻碍烧结生长的能垒消失, 脱硫剂发生一个相变过程, 相变有助于脱硫剂烧结、晶粒生长^[7], 颗粒的尺寸也就随之变大。而随着焙烧温度的升高, Ce-ZnO 的脱硫活性明显降低。因此粒径是影响脱硫性能的重要因素。

2.2.3 表相结构

图 5 为 Ce3d 的 XPS 谱图。由图 5 可见, 不同焙烧温度制得的试样中, 结合能为 916.7 eV 处均出现 1 个光电峰(见图 5 中 u 峰), 该谱峰只在 Ce⁴⁺ 的能级跃迁中出现^[8], 这表明 Ce-ZnO 脱硫剂表面存在四价态的铈。而样品中 885.7 eV 特征峰的出现(见图 5 中 v 峰), 表明试样表面也存在三价态的铈。图 5 中 u 处 Ce⁴⁺ 的特征峰, 与其它峰距离较远, 且不重叠, 因此用 u 峰面积校正值(占 Ce⁴⁺ 总量的 14%^[9]) 与全部 3d 区的峰面积之比表示 Ce⁴⁺ 所占比例, 计算价态含量数据见表 1。从表 1 可知随着焙烧温度升高, Ce⁴⁺ 所占的比例逐渐加大, 相应的 Ce³⁺ 比例减小, 从图 5 中也可发现 v 峰逐渐减弱。因此在 Ce-ZnO 脱硫剂表面, 铈以三价和四价形式共存, 但当焙烧温度升高时, Ce³⁺ 开始向 Ce⁴⁺ 转化。

Ce³⁺ 有较强的给电子能力, Ce³⁺ 所占比例越大, 给电子能力越强。由于掺杂铈量较少, Ce3d 谱图信号相对较弱, 无法准确判断峰位的变化, 因此根据图 6 的 Zn2p XPS 谱来分析电子转移情况对脱硫活性的影响。

表 1 纳米 ZnO 和 Ce-ZnO 表面的 Zn、Ce 的 XPS 拟合数据

Table 1 XPS data of Zn, Ce on ZnO and Ce-ZnO surface

Sample	ZnO	Ce-ZnO			
		270 °C	370 °C	470 °C	570 °C
Ce ⁴⁺ / total Ce / %	—	48.3	67.8	97.9	98.9
Zn ^{(2-δ)+} : Zn ²⁺	11.34:88.66	27.74:72.26	21.48:78.52	13.11:86.89	11.46:88.54
Atomic ratio of Ce / (Ce + Zn)	—	0.113	0.114	0.119	0.136

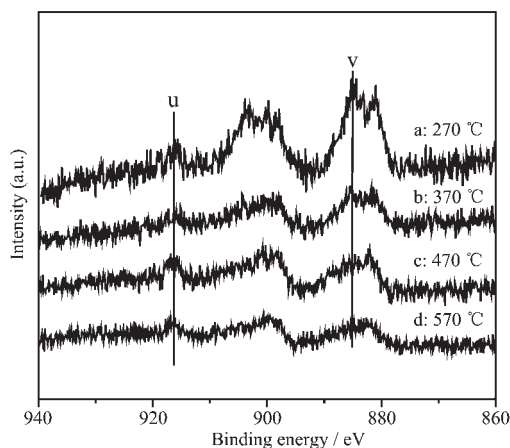


图 5 Ce3d 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of Ce3d

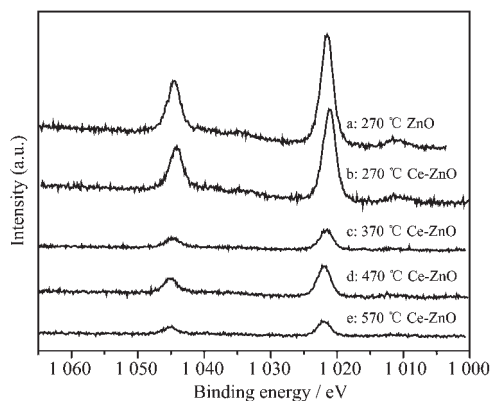


图 6 Zn2p 的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of Zn2p

从图 6 可见 270 °C 焙烧的 Ce-ZnO, Zn_{2p_{3/2}} 的峰位与 ZnO 相比向低结合能方向移动, 说明锌所处化学环境不同, 谱图的拟合数据见表 1。锌元素有 Zn^{(2-δ)+} (0 < δ < 2)^[10] 和 Zn²⁺ 价态, 270 °C 焙烧制得的 Ce-ZnO 试样, Zn^{(2-δ)+} 所占的比例加大, 这表明铈、锌、氧之间电子发生重新分布, 锌在某种程度上获得了来自铈的电子, 价态降低, 其周围电子密度增加, 根据 Lewis 酸碱电子理论, 有利于酸性气体的吸附^[5], 因此 270 °C 焙烧的纳米 Ce-ZnO 的室温脱硫活性要高于纳米氧化锌。随着焙烧温度升高, Ce-ZnO 表面 Zn^{(2-δ)+} 所占的比例仍较大 (高于纳米 ZnO), 但此时 Ce-

ZnO 试样中的锌和铈分别以晶态氧化物形式析出的趋势加大, 表面铈原子所占的比例逐渐增加, 覆盖了脱硫剂表面的活性中心, 导致脱硫活性开始下降。

3 结 论

铈掺杂纳米 ZnO, 在较低焙烧温度制得的试样, 其粒径小于纳米 ZnO, 同时锌周围电子密度增加, 表面碱性增强, 有利于 H₂S 气体的吸附和反应。随着焙烧温度升高, 纳米 Ce-ZnO 脱硫剂粒径增大, 铈元素以单独氧化物的形式在 ZnO 表面富集, 脱硫反应的活性点减少, 室温脱硫活性下降。所以纳米 Ce-ZnO 脱硫剂室温脱硫性能与其结构密切相关, 270 °C 焙烧的 Ce-ZnO 脱硫剂其室温脱硫性能要优于纳米 ZnO 脱硫剂。

参考文献:

- [1] Zhang J C, Wang Y H, Wu D Y. *Energy Conversion & Management*, **2003**, *44*:357~367
- [2] JIANG De-en(江德恩), ZHAO Bi-Ying(赵璧英), XIE You-Chang(谢有畅). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2000**, *2*:25~31
- [3] SHAO Chun-Hong(邵纯红), JIANG An-Xi(姜安玺), YAN Bo(闫波), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongyi(Materials Science & Technology)*, **2005**, *13*(4):407~410
- [4] Yi K B, Podlaha E J, Harrison D P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*:7086~7091
- [5] NIU Xin-Shu(牛新书), DU Wei-Ping(杜卫平), DU Wei-Min(杜卫民), et al. *Xitu(Chinese Rare Earths)*, **2003**, *24*(6):44~47
- [6] GONG Hai-Yan(龚海燕), LI Xiao-Hong(李小红), ZHANG Zhi-Jun(张治军). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(3):426~430
- [7] WANG Cheng-yun(王成云), QIAN Yi-tai(钱逸泰). *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng(Rare Metal Materials and Engineering)*, **2002**, *31*(4):291~294
- [8] Zhang X, Wan H L, Weng W Z, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, *200*:291~300
- [9] YU X W, YAN C W, CAO C N, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2003**, *19*(2):157~160
- [10] WANG Zhen-Lu(王振旅), WU Tong-Hao(吴通好), YU Jian-Feng(于剑锋), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2004**, *25*(3):550~552