

合成方法对纳米 Ce-Zr-Al 高温稳定性及储氧性能的影响

陈去非^{a,b} 潘喜强^b 赵振波^a 杨向光^{b*}

(^a长春工业大学化学与生命科学学院 长春 130022;

^b中国科学院长春应用化学研究所绿色化学与过程实验室 长春 130022)

摘 要 采用柠檬酸溶胶凝胶、溶胶辅助共沉淀和溶胶共沉淀3种方法合成了不同 Al 掺杂的纳米 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 与 Al_2O_3 的复合体 Ce-Zr-Al。用 XRD、BET 和 H_2 -TPR 表征了纳米 Ce-Zr-Al 复合体的抗烧结性与储氧性能,与未掺杂的铈锆固溶体相比,Al 掺杂的纳米铈锆复合体的抗烧结性与储氧性能均有显著改善,柠檬酸溶胶凝胶法的最佳掺杂量为 5 倍 Al (Al 与 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 摩尔比),溶胶辅助共沉淀法最佳掺杂量为 10 倍 Al,溶胶共沉淀法最佳掺杂量为 5 倍 Al,其中,柠檬酸溶胶凝胶法合成的 Ce-Zr-Al 纳米复合物储氧量最高,为 $717.5 \mu\text{mol/g-CeO}_2$,占理论储氧量(即储氧效率)的 49.3%。

关键词 铈锆固溶体,纳米复合体,热稳定性,溶胶凝胶法,储氧量

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)11-1297-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.20001

铈锆固溶体(CZ)为汽车尾气净化催化剂必不可少的组分,在同时消除 CO、HC(烃类)和 NO_x 过程中起到重要作用,其性能的优劣直接决定三效催化剂中贵金属的用量和使用寿命。铈锆固溶体是通过 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 之间的相互转换: $2\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$, 完成了尾气中氧的调节作用^[1]。随着排放标准不断提高,对催化剂的性能提出更高的要求。2010 年全球三效催化剂消耗的 Pt、Rh 和 Pd 贵金属量分别占全年总产量的 51.6%、96.4% 和 74.7%^[2]。目前汽车尾气净化催化剂面临的技术难点是铈锆固溶体的高温稳定性差,1000 °C 长时间处理(相当于催化剂长期使用)后,比表面积通常不到 $10 \text{ m}^2/\text{g}$,同时伴随着储氧量的显著降低^[3],这会造成汽车尾气净化催化剂的寿命变短和贵金属的用量大幅度增加。为了改进铈锆固溶体的高温稳定性,降低金属用量,世界各国的研究者已经采用了多种方法用于提高铈锆固溶体储氧量和稳定性。其中,丰田公司提出了一个解决铈锆固溶体高温稳定性的新方法^[4-8],该方法是通过在固溶体中加入抗扩散层,实现纳米铈锆固溶体抗烧结性,即利用纳米氧化铝与纳米铈锆固溶体进行纳米复合,形成纳米复合体(nano- $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -nano- Al_2O_3 , 简称为 ACZ),达到比较理想的效果。

采用不同方法合成 ACZ 时,会因 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 与 Al_2O_3 的粒径之间的差异,分散性的不同,导致 ACZ 的储氧量与热稳定性有所不同。本文采用了溶胶辅助共沉淀法、溶胶共沉淀法^[3,6] 和柠檬酸溶胶凝胶法^[9] 合成了一系列不同 Al 掺杂量的 CZ(铈与锆摩尔比为 1:1),并比较了几种方法合成的 ACZ 的热稳定性和储氧性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铈、硝酸锆、硝酸铝、柠檬酸和氧氯化锆均为分析纯试剂。Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(PXRD,德国 Bruker 公司),Micromeritics ASAP 2010 型比表面积和孔径分布仪(美国 Micromeritics 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 柠檬酸溶胶凝胶法制备 ACZ(ACZ-S) 以硝酸铈、硝酸锆、硝酸铝和柠檬酸为原料,按比例溶于水中,然后在 80 °C 除去溶液水至凝胶,该凝胶在 110 °C 干燥得到无定形柠檬酸盐,之后在马福炉中

500 ℃加热分解 1 h,得到的氧化物继续在马福炉中 500 和 1000 ℃各焙烧 4 h,最终得到 ACZ-S。

1.2.2 溶胶辅助共沉淀法制备 ACZ(ACZ-C) CZ 溶胶的制备:以氧氯化锆和硝酸铈铵为原料,迅速加入适量氨水得到沉淀,搅拌均匀后,迅速洗涤至中性,过滤后加入硝酸,超声 30 min,并水浴加热 5 h,得 CZ 水溶胶。之后以尿素、硝酸铝为原料,与 CZ 水溶胶得到沉淀,经去离子水离心洗涤至中性,于 110 ℃过夜干燥,最终在马福炉中 500 和 1000 ℃各焙烧 4 h,得到 ACZ-C。

1.2.3 溶胶共沉淀法制备 ACZ(ACZ-SC) CZ 溶胶的制备程序同上。将有机碱 1,3,1,3-四甲基胍(TMG)加入硝酸铝溶液,先得到沉淀,后将 pH 值调至 12 至沉淀全部消失,再将其滴入 CZ 水溶胶并不断搅拌,并保持 pH = 9;经去离子水离心洗涤至中性,110 ℃过夜干燥后,在马福炉中 500 和 1000 ℃各焙烧 4 h,得到 ACZ-SC。

1.2.4 铈锆固溶体的合成(CZ) 纯铈锆固溶体采用共沉淀法合成。铈锆氧化物在马福炉中 500 和 1000 ℃各焙烧 4 h,得到 CZ。

1.2.5 铈锆固溶体的表征 样品的粉末 X 射线衍射(PXRD)实验测试条件:CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm),扫描范围 10°~80°,扫描速率 10°/min。氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验是在自制的仪器上完成的,样品用量为 50 mg(0.42~0.25 mm),在空气气氛下 500 ℃处理 1 h 后降至室温,之后在 5% H₂/Ar 气氛中程序升温还原,用 TCD 检测器进行记录。

储氧量测试方法:纯铈锆固溶体的最大氢还原温度一般在 550 ℃,为了有效测定其储放氧量,通常负载贵金属以降低氧的存储与释放所需的温度,本文所有载体通过浸渍法负载质量分数为 1% Pd。如图 1 所示,负载 1% Pd 后,绝大部分的氧在 400 ℃均能被氢还原出。降低还原温度一方面与汽车催化剂工作条件相近,一方面可以避免催化剂在测试过程中发生烧结。储氧量的测试装置与 H₂-TPR 相同,测试储氧量采用定温还原的方法(400 ℃),耗氢量通过 Cu₂O 标定。

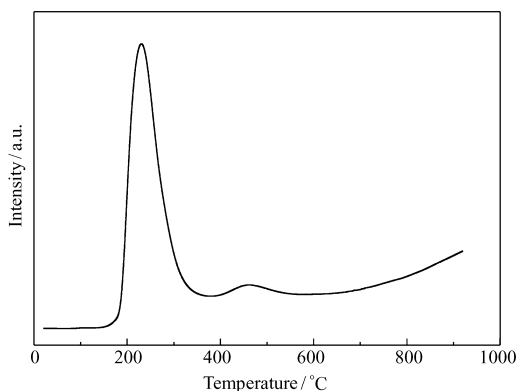


图1 CZ 的 H₂-TPR 谱图

Fig.1 H₂-TPR profile of CZ

2 结果与讨论

2.1 CZ 的稳定性及储氧性能

图 2 为 CZ 样品分别经 500 和 1000 ℃焙烧 4 h 后的 XRD 谱图。如图 2 所示,不同温度焙烧的 CZ 样品在 2θ 为 29.2°、33.8°、48.6°、57.8°和 60.4°均有很明显的衍射峰,对应着 111、200、220、311 和 222 晶面,呈立方晶相^[10],与 PDF 卡片 38-1439 的物相相吻合,表明所合成的样品为铈锆固溶体。从半峰宽看,500 ℃焙烧的样品结晶度较差、粒径较小,经 1000 ℃焙烧后,结晶度明显增加,晶粒尺寸也明显变大,这也表明经 1000 ℃焙烧后,CZ 发生了较为严重的烧结。

表 1 列出了 CZ 1000 ℃焙烧前后,比表面积,以及由谢乐公式基于 220 晶面衍射峰半高宽计算晶粒尺寸和 400 ℃时的储氧量以及储氧效率。与 500 ℃焙烧的 CZ 相比,经过 1000 ℃焙烧后,表面积由 76 m²/g 急剧减小至 11 m²/g,晶粒尺寸由 3.8 nm 增大至 19.4 nm,这说明未掺杂 CZ 在高温时的稳定性

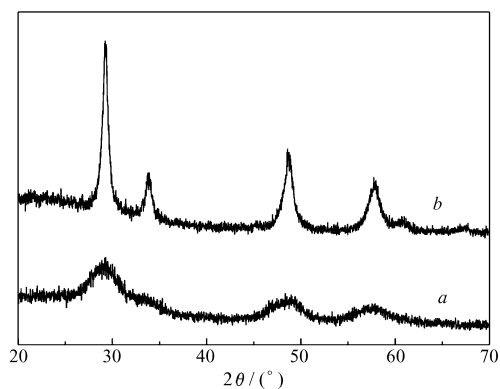


图2 CZ 在 500 ℃(a)和 1000 ℃(b)焙烧后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of CZ after calcinations at 500 ℃(a) and 1000 ℃(b)

较差。所以如何提高其稳定性是提高这类材料性能的关键。按比表面积的减少量,同样减少 Pd 的负载量,以保证单位面积具有相同的 Pd 含量,并进行了储氧量的测试。通过对比 2 个温度下的数据可以看出,储氧量从 500 ℃ 时的 505.4 μmol/g-CeO₂ 减少至 387.3 μmol/g-CeO₂。CeO₂ 的理论储氧量为 1453 μmol/g,CZ 经过 1000 ℃ 焙烧后,其有效储氧量仅为理论值的 26.7%。由此可见,CZ 的晶粒尺寸大小与其储氧量成反比。所以 CZ 的高温烧结一方面降低了比表面积,同时也减少了有效储氧量。

表 1 不同焙烧温度铈锆固溶体的性质
Table 1 The properties of CZ after different calcinations temperatures

| Calcination temperature/℃ | Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹) | Crystallite size/nm | OSC/(μmol·g ⁻¹ -CeO ₂) | Efficiency ^a /% |
|---------------------------|--|---------------------|---|----------------------------|
| 500 | 76 | 3.8 | 505.4 | 34.8 |
| 1 000 | 11 | 19.4 | 387.3 | 26.7 |

a. OSC/OSC-CeO₂ (OSC-CeO₂ = 1453 μmol/g-CeO₂) .

2.2 Al 掺杂量的影响

通过形成纳米复合体,nano-CeZrO₂-nano-Al₂O₃,既可以保证小晶粒尺寸 CZ 具有较高的储氧量,又可以阻止 CZ 的晶粒尺寸长大,是一种非常有效的制备高性能 CZ 的方法。图 3 为采用柠檬酸溶胶凝胶法获得的不同 Al₂O₃ 掺杂的 CZ 经 1000 ℃ 焙烧 4 h 后的 XRD 衍射图。从图 3 可以看出,所合成的样品基本上为 CZ 相,且晶粒尺寸较小,但随着 Al 含量的增加,CZ 晶粒尺寸变化不大,掺杂量大于 1 倍 Al 后,出现了弱 γ-Al₂O₃ 相的衍射峰(67.3°)。图 4 为采用溶胶辅助共沉淀法获得的不同 Al₂O₃ 掺杂 CZ,经 1000 ℃ 焙烧 4 h 后的 XRD 衍射图。从图 4 可以看出,所合成的样品也基本上是 CZ 相,且晶粒尺寸较小,随着 Al 含量的增加,CZ 的晶粒尺寸变化不大,掺杂 5 倍 Al 即出现 γ-Al₂O₃ 相,说明溶胶辅助共沉淀法中纳米氧化铝的分散性较差,对纳米 CZ 烧结的抑制作用也不强。图 5 为采用溶胶共沉淀法获得的不同 Al₂O₃ 掺杂 CZ,经 1000 ℃ 焙烧 4 h 后的 XRD 衍射图。从图 5 可以看出,所合成的样品基本上也为 CZ 相,且晶粒尺寸较小,随着 Al 含量的增加,CZ 的晶粒尺寸变化不大,掺杂 20 倍 Al 才出现 γ-Al₂O₃ 相,说明纳米 CZ 和纳米 Al₂O₃ 的分散较好。

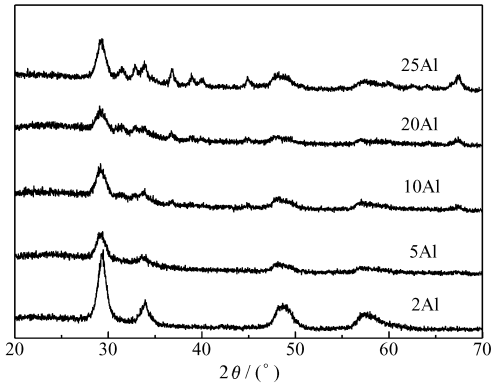


图 3 ACZ-S 系列 1000 ℃ 焙烧的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of ACS-S series after 1000 ℃ calcination

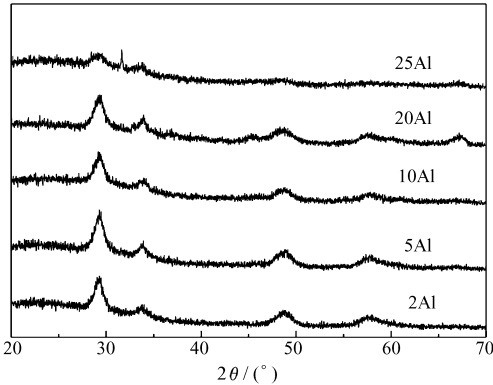


图 4 ACZ-C 系列 1000 ℃ 焙烧的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of ACS-C series after 1000 ℃ calcination

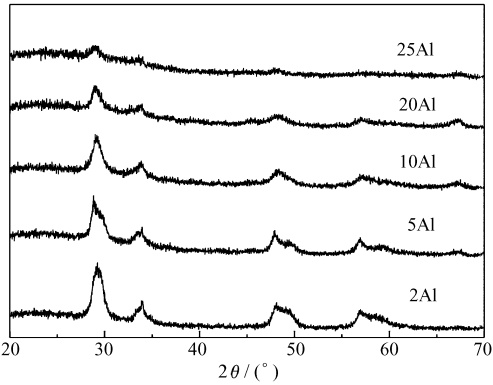


图 5 ACZ-SC 系列 1000 ℃ 焙烧的 XRD 谱图
Fig.5 XRD patterns of ACS-SC series after 1000 ℃ calcination

表 2 列出了基于 220 晶面衍射峰半高宽计算的晶粒尺寸和 400 ℃ 时的储氧量以及储氧效率。XRD 的数据表明,3 种方法合成的 CZ 相的粒径均小于 10 nm,说明均形成了分散性很好的纳米复合体。不同

Al₂O₃掺杂量对晶粒尺寸的影响不大,晶粒尺寸变化基本上在(7±2) nm 范围。经纳米 Al₂O₃的掺杂,CZ 即使在 1000 ℃焙烧 4 h 后,其粒径尺寸仍可保持在约 7 nm,远低于未掺杂 CZ 经 1000 ℃焙烧后的粒径 (19.4 nm),且储氧量也有明显提高。

表 2 合成方法对 ACZ 样品晶粒尺寸及储氧量的影响
Table 2 The effects of synthetic method on the crystallite size and OSC

| Al molar ratio | ACZ-S | | | ACZ-C | | | ACZ-SC | | |
|----------------------|------------------------|---|------------------|------------------------|---|------------------|------------------------|---|------------------|
| | Crystallite size/nm | OSC/ (μmol·g ⁻¹ -CeO ₂) | Efficiency/ % | Crystallite size/nm | OSC/ (μmol·g ⁻¹ -CeO ₂) | Efficiency/ % | Crystallite size/nm | OSC/ (μmol·g ⁻¹ -CeO ₂) | Efficiency/ % |
| 2 | 6.3 | 179.6 | 12.3 | 5.4 | 181.9 | 12.5 | 5.6 | 238.8 | 16.4 |
| 5 | 6.0 | 717.5 | 49.3 | 5.5 | 351.4 | 24.1 | 6.5 | 693.3 | 47.6 |
| 10 | 7.1 | 708.8 | 48.7 | 6.2 | 505.4 | 34.7 | 5.3 | 579.9 | 39.8 |
| 20 | 6.6 | 633.7 | 43.5 | 5.9 | 410.8 | 28.2 | 6.0 | 472.7 | 32.5 |
| 25 | 6.2 | 501.3 | 34.4 | 6.8 | 403.1 | 27.7 | 8.4 | 468.3 | 32.2 |

由柠檬酸溶胶凝胶法获得的纳米复合体,其储氧量在 5 倍的 Al 加入时表现出最佳的储氧效果,400 ℃时储氧量为 717.5 μmol/g-CeO₂,储氧效率达到 49.3%,远高于未掺杂 CZ 的储氧效率 26.6%,继续增加 Al 的含量,储氧量略有下降,主要的原因可能是过多的氧化铝包埋 CZ 颗粒面影响了储氧量。由溶胶辅助共沉淀法获得的纳米复合体,其储氧量在 10 倍的 Al 加入时表现出最佳的储氧效果,储氧量为 505.4 μmol/g-CeO₂,有效储氧效率达到 34.7%,也高于未掺杂 Ce_xZr_{1-x}O₂固溶体的储氧效率,继续增加 Al 的含量,储氧量略有下降。由溶胶共沉淀法获得的纳米复合体,其储氧量在 5 倍的 Al 加入时表现出最佳的储氧效果,储氧量为 693.3 μmol/g-CeO₂,有效储氧效率达到 47.6%,接近由柠檬酸溶胶凝胶法获得的纳米复合体的储氧性能。在这 3 种方法中溶胶共沉淀法在 2 倍的 Al 加入时,表现出的储氧效果最佳,储氧量为 238.6 μmol/g-CeO₂,有效储氧效率达到 16.4%,说明溶胶共沉淀法制备的纳米氧化铝具有更好的分散性,在低 Al 含量时作用较为明显。

概括地讲,不同 Al₂O₃掺杂量对 Ce_xZr_{1-x}O₂ 的储氧量基本上随着 Al₂O₃ 掺杂量的提高先上升再下降,最佳掺杂量出现在 5~10 倍 Al。这表明合适比例 Al₂O₃ 的掺杂均会提高 Ce_xZr_{1-x}O₂ 的表面积和储氧量;而过高的掺杂量会造成部分 Ce_xZr_{1-x}O₂ 颗粒的包埋,阻碍了释放氧过程中的氧扩散,因此储氧量会降低。

2.3 掺 Al 方法的影响

如表 2 所示,由不同方法合成获得的纳米复合体经 1000 ℃焙烧 4 h 后 CZ 均显示出较强的抗烧结性能。从粒径数据看,经氧化铝的掺杂纳米复合体的粒径基本上均保持在约 7 nm,与制备方法关系不大。但由不同方法合成的纳米复合体,经 1000 ℃焙烧 4 h 对 CZ 储氧量的影响则较大。2 倍 Al 掺杂时,储氧量 ACZ-C≈ACZ-S<ACZ-SC,5 倍、10 倍、20 倍和 25 倍,Al 掺杂时,储氧量 ACZ-C<ACZ-SC≈ACZ-S。由柠檬酸溶胶凝胶法合成的样品比其它 2 种方法合成的样品的储氧量高,其原因在于柠檬酸与 3 种阳离子的配合能力相差不大,3 种离子的掺杂可以达到原子级水平,从而导致了纳米 CZ 和纳米 Al₂O₃ 的分散性最好^[11]。

3 结 论

采用柠檬酸溶胶凝胶法、溶胶辅助共沉淀法和溶胶共沉淀法 3 种方法合成了不同 Al 掺杂量的 ACZ,并比较了其抗烧结性能及储氧量。研究结果表明,3 种方法合成的 ACZ 载体均形成了纳米复合体结构,并均表现出优良的抗烧结性。3 种方法合成的 ACZ 在储氧量方面,柠檬酸溶胶凝胶法掺杂最佳比例为 5 倍 Al,溶胶辅助共沉淀法掺杂最佳比例为 10 倍 Al,溶胶共沉淀法掺杂最佳比例为 5 倍 Al,其储氧量均比纯铈锆固溶体高,表明掺杂 Al 可以提高储氧性能,其中柠檬酸溶胶凝胶法合成的 ACZ 样品储氧量最高(717.5 μmol/g-CeO₂),储氧效率也最高(49.3%)。

参 考 文 献

[1] Shelef M, McCabe R W. Twenty-five Years after Introduction of Automotive Catalysts: What Next? [J]. Catal Today,

2000,**62**(1):35-50.

- [2] Matthey J. Platinum 2011[J]. *Platinum Met Rev*,2011,**55**(3):201-202.
- [3] Morikawa A,Suzuki T,Kanazawa T,*et al.* A New Concept in High Performance Ceria-Zirconia Oxygen Storage Capacity Material with Al_2O_3 as a Diffusion Barrier[J]. *Appl Catal B*,2008,**78**(3/4):210-221.
- [4] Suzuki T,Morikawa A,Suda A,*et al.* Alumina-Ceria-Zirconia Composite Oxide for Three-Way Catalyst[J]. *R&D Rev Toyota CRDL*,2002,**37**(4):28-33.
- [5] Sugiura M,Ozawa M,Suda A,*et al.* Development of Innovative Three-Way Catalysts Containing Ceria-Zirconia Solid Solutions with High Oxygen Storage/Release Capacity[J]. *Bull Chem Soc Jpn*,2005,**78**(5):752-767.
- [6] Kanazawa T,Suzuki J,Takada T,*et al.* Development of Three-way Catalyst Using Composite Alumina-Ceria-Zirconia[J]. *Stud Surf Sci Catal*,2003,**145**:415-418.
- [7] Sobukawa H. Development of Ceria-Zirconia Solid Solutions and Future Trends[J]. *Tech J R&D Rev*,2002,**37**:4.
- [8] Wang Q,Li Z,Zhao B,*et al.* Effect of Synthesis Method on the Properties of Ceria-Zirconia Modified Alumina and the Catalytic Performance of Its Supported Pd-only Three-way Catalyst[J]. *J Mol Catal A:Chem*,2011,**344**(1/2):132-137.
- [9] Chen L F,González G,Wang J A,*et al.* Surfactant-controlled Synthesis of $\text{Pd/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ Catalyst for NO Reduction by CO with Excess Oxygen[J]. *Appl Surf Sci*,2005,**243**(1/4):319-328.
- [10] Kim J R,Lee K Y,Suh M J,*et al.* Ceria-Zirconia Mixed Oxide Prepared by Continuous Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water as Catalyst Support[J]. *Catal Today*,2012,**185**(1):25-34.
- [11] Alifanti M,Baps B,Blangenois N,*et al.* Characterization of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods[J]. *Chem Mater*,2003,**15**(2):395-403.

Effect of Synthetic Method on Thermal Stability and Oxygen Storage Capacity of Ce-Zr-Al Nanocomposite

CHEN Qufei^{a,b}, PAN Xiqiang^b, ZHAO Zhenbo^a, YANG Xiangguang^{b*}

(^a*School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130022, China;*

^b*Laboratory of Green Chemistry and Process, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)*

Abstract $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution is an indispensable oxygen storage material for the three way catalyst to control the pollution gas emission from automobiles. In this paper, three series of Ce-Zr-Al nanocomposite (ACZ) was prepared by citrate acid sol-gel method, sol assistant co-precipitation and sol co-precipitation, respectively. The obtained samples were calcinated at 1000 °C for 4 h to test the thermal stability and oxygen storage capacity(OSC). The effect of synthetic methods on these properties was investigated by means of X-ray diffraction(XRD), Brunauer Emmett Teller(BET) specific surface area(SSA) and H_2 temperature-programmed reduction($\text{H}_2\text{-TPR}$). The results revealed that the thermal stability and oxygen storage capacity of all the ACZ were improved compared to the pure $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution. The molar proportion of Al doped in ACZ is 5, 10, 5 for citrate acid sol-gel method, sol assistant co-precipitation and sol co-precipitation, respectively. ACZ prepared by citrate acid sol-gel method had the highest oxygen storage capacity ($717.5\text{ }\mu\text{mol/g-CeO}_2$), account for 49.3% of the theoretical maximum.

Keywords Ce-Zr solid solution, nanocomposite, thermal stability, sol-gel method, oxygen storage capacity