

不同沉淀剂对铈锆复合稀土氧化物性能的影响

阎忠君^{1,2} 王京刚¹ 文明芬² 陈 靖² 顾永万³

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201

3. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650101)

摘 要: 通过选用不同的沉淀剂, 利用共沉淀法制备出掺杂过渡金属元素 (Fe, Mn, Cu) 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 多元稀土复合氧化物。样品用 X 射线衍射 (XRD), 液氮吸附法 (BET) 测定比表面积和 H_2 -程序升温还原 (H_2 -TPR) 等进行了表征。研究表明: 以碳酸铵作为反应的沉淀剂制得的样品, 可以较好的形成固溶体, 并且该固溶体具有大的比表面积, 良好的低温还原性能以及高的储氧能力。样品经过 1000 °C, 4 h 处理后, 会发生烧结, 其高温热稳定性需要进一步的加强。

关键词: 稀土 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物; 沉淀剂; 固溶体

中图分类号: TQ134.32

氧化铈由于其三价态铈和四价态铈的氧化还原转换能力而在催化反应中有着广泛的应用, 在汽车尾气净化的三效催化 (TWC) 中更是起着不可或缺的作用。但是氧化铈在用于 TWC 中, 主要缺点是热稳定性差和低温下不易被还原^[1]。因此, 人们开始关注在 CeO_2 晶格中加入 Zr, Gd 等离子体的研究^[2], 并发现 ZrO_2 进入 CeO_2 晶格中形成 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 可提高 CeO_2 的热稳定性和贮放氧动力学行为。但是, Ce-Zr 氧化物的低温还原性能差, H_2 -温度程序控制还原 (简称 H_2 -TPR) 其还原峰位置有两个, 一般在 500 °C 和 750 °C 左右。为了提高其低温还原性能, D. Terribile 等人^[3]发现在铈锆氧化物中添加少量的铜后, H_2 -TPR 测试在 105 °C 左右就出现还原峰, 添加少量的锰后形成的铈锆锰氧化物, H_2 -TPR 测试在 420 °C 出现还原峰, 比单纯的铈锆氧化物还原温度降低 80 °C。加入在铈锆氧化物中掺杂铜或锰后, 在高温条件下, 多元氧化物的比表面积有所降低, 在 1000 °C 经过 2 h 热处理, 铈锆铜氧化物的比表面积仅有 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 铈锆锰氧化物的比表面积也只有 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

由于三效催化剂的氧化-还原反应主要是发生在催化剂表面。高比表面积、高温热稳定性是氧化铈具有高储氧能力 (OSC) 的先决条件^[4], 同时在低

温条件下, 具有还原性能, 有利于提高三效催化剂在低温条件下的催化活性。因此有必要在前人研究的基础上进一步提高氧化铈的比表面积并在一定程度上提高铈基氧化物的低温还原性能。

本实验利用不同的沉淀剂来制备掺杂过渡金属元素^[5-6]的稀土复合氧化物, 并通过 X 射线衍射 (XRD), BET 法测定比表面积和 H_2 -TPR 来考察沉淀剂对稀土复合氧化物的还原性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按不同配比, 将硝酸铈、硝酸锆、硝酸铁、硝酸铜和硝酸锰溶液进行混合, 用碱液调节其 pH 值到硝酸混合溶液刚好有沉淀产生, 并用不同的沉淀剂 (碳酸盐、草酸盐以及氢氧化物)^[7]进行沉淀, 反应时间 1~3 h, 反应结束时的 pH 值控制在 8~10。沉淀物经过滤洗涤干燥后放到马弗炉中焙烧, 升温至 500 °C 后保温 2 h, 自然冷却至室温。取一部分焙烧后的样品再于 650 °C 热处理 4 h, 另一部分样品于 1000 °C 热处理 4 h。

1.2 样品的性能表征

采用日本理学 D/max-RB 型衍射仪, 以 Cu K 作为辐射源, 波长为 0.15418 nm , 扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。

H_2 -TPR 的测试条件: 样品用量 100 mg, 反应气为 H_2 5% (体积分数) 的 $\text{H}_2\text{-Ar}$ 混合气, 经 0.5 nm 分子筛脱水 and 401 型脱氧剂脱氧后, 通入反应管, 气体流量为 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 。反应后的尾气经液氮冷阱除

收稿日期: 2004-09-02

基金项目: 云南省院省校科技合作项目 (2003BAACA00A036)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

E-mail: yanzhongjun @126.com

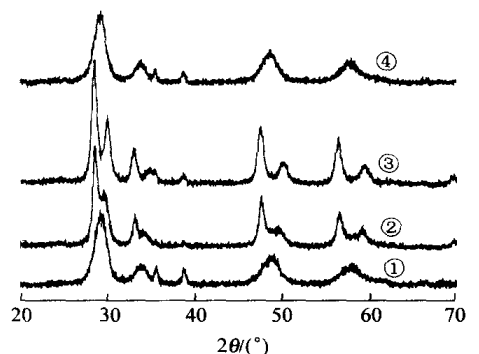
水,样品在 Ar 气氛下于 100 ℃ 吹扫预处理,直至色谱基线平稳后,开始程序升温还原,升温速率为 15 ℃/min。反应尾气热导池检测。

利用液氮吸附法,在美国迈克公司生产的 AS-AP2010 仪器上测试各种样品的比表面积。

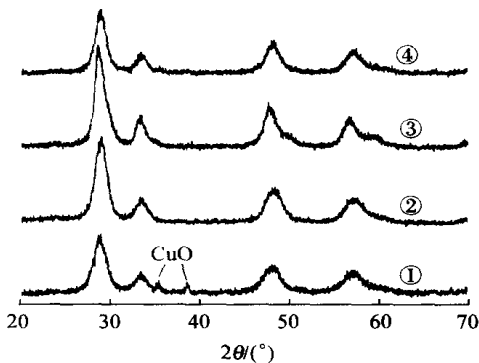
2 结果与讨论

2.1 氧化物的 XRD 分析

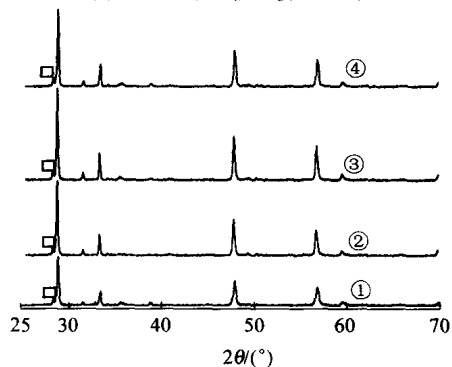
图 1 中(a)图是用碳酸钠作为反应的沉淀剂,热



(a) 沉淀剂 Na_2CO_3 ; 650 ℃, 4 h



(b) 沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 650 ℃, 4 h



(c) 沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 1000 ℃, 4 h

1 % Fe_2O_3 , 12 % MnO_2 , 12 % CuO ; 2 % Fe_2O_3 , 3 % CO

2 % Fe_2O_3 , 3 % MnO_2 , 6 % CuO ; 2 % Fe_2O_3 , 6 % MnO_2 , 9 % CuO

图 1 不同沉淀剂制备的稀土复合氧化物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of rare earth complex oxides prepared with different precipitators

处理条件为 650 ℃, 4 h, (b), (c) 图是用碳酸铵作为反应的沉淀剂, (b) 图的热处理条件为 650 ℃, 4 h, (c) 图的热处理条件为 1000 ℃, 4 h。 (a) 图 1 中有许多掺杂的氧化物的特征峰, 说明样品没有较好的形成固溶体。这是由于碳酸钠中的部分 Na^+ 掺杂在样品中, 使得负载在稀土氧化物上的金属离子难以均匀分散, 从而影响了固溶体的形成。

相对于 (a), (b) 图用碳酸铵制备出的样品的 XRD 谱图中基本上没有掺杂的氧化物的特征峰, 说明样品较好的形成了固溶体。这是因为碳酸铵中的 NH_4^+ 经过高温处理后转换为气体放出, 从而有利于金属离子在稀土氧化物中的分散, 使其容易形成固溶体。而对于图 (b) 中的 掺杂了 12 % CuO (质量分数), (b) 图出现了 CuO 的分峰, 说明当 CuO 的含量过高时, 会有部分的 CuO 从固溶体中析出。

比较 (b) 和 (c) 图可以看出, (c) 图的衍射峰变得尖锐, 说明热处理温度升高后, 样品发生一定程度的烧结, 晶化程度增强。同时 (c) 图中出现了 ZrO_2 的衍射峰 (), 说明样品中不但存在 CeO_2 的结构, 而且还存在少量的 ZrO_2 结构。

图 2 中 Fe1, Fe2 和 Fe3 所用的沉淀剂为碳酸钠, Fe4 所用的沉淀剂为草酸钾。从图 2 可以看出, 无论沉淀剂是选用碳酸钠还是草酸钾, 其 XRD 谱图中有许多的 Fe_2O_3 特征峰, 说明样品没有较好的形成固溶体, 这是因为碳酸钠中的 Na^+ 和草酸钾中的 K^+ 掺杂在样品中, 使得掺杂到稀土氧化物中的 Fe^{3+} 难以均匀分散, 从而影响了固溶体的形成。

从图 1 和 2 的分析结果可以看出, 采用碳酸钠或者草酸钾来作反应的沉淀剂, 得出的 XRD 谱图有

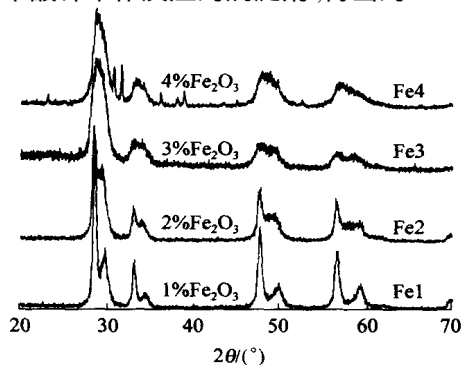


图 2 掺杂不同含量氧化铁的稀土复合氧化物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of rare earth complex oxides loading different Fe_2O_3 contents

许多掺杂的氧化物的特征峰。这是因为其中的 Na^+ 或 K^+ 会掺杂在样品中,使得负载在稀土氧化物上的金属离子难以均与分散,从而影响了固溶体的形成。而用碳酸铵作为反应的沉淀剂,制得的样品可以较好的形成固溶体,但是经过 1 000 ,4 h 处理后,有部分 ZrO_2 从固溶体中析出,说明样品的热稳定性不好。

2.2 BET法测定比表面积

从表 1 可以看到,以碳酸钠(、)和碳酸铵(、 、)作为反应的沉淀剂制备出的样品,随着焙烧温度的升高,固溶体发生烧结,比表面积减小。而对于同样的样品,以碳酸铵(、)作为反应的沉淀剂制备出的样品其比表面积要大于以碳酸钠(、)或草酸钾(FeI)作为反应沉淀剂制备出的样品。但是样品经过高温 1 000 ,4 h 处理后,比表面积下降显著,说明样品的高温热稳定性不好,这一点也从 XRD 的实验结果中得到了验证。

表 1 稀土复合氧化物的比表面积
Table 1 Surface area of rare earth complex oxides

沉淀剂	序号	热处理条件		比表面积 / (m ² /g)
		温度/	时间/h	
碳酸钠		500	2	80.9
		500	2	64.6
		650	4	33.3
		650	4	20.1
		1 000	4	1.27
		1 000	4	0.69
草酸钾	FeI	650	4	25.5
		500	2	123.6
碳酸铵		650	4	57.4
		650	4	46.3
		650	4	76.8
		650	4	93.3
		1 000	4	0.576
		1 000	4	0.614
		1 000	4	2.312

2.3 H₂-TPR还原性能

从图 3 可以看出,()的还原峰温为 328.9 , ()的还原峰温为 193.1 和 246.3 ,()的还原峰温为 362.5 。()的还原峰温小于()、(),说明()的低温还原性能好于()、();而且()的峰面积大于()、(),说明()的储氧能力好于()、()。

从图 4 中可以看出, 的还原峰温为 560.9

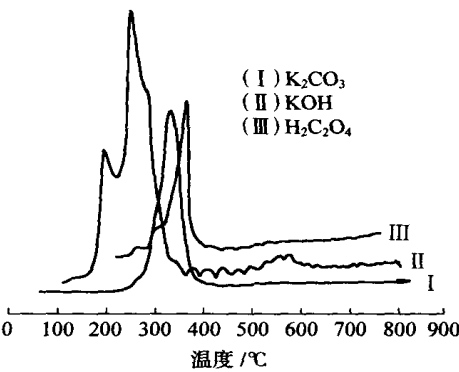


图 3 不同沉淀剂制备掺杂 3 %氧化铜的稀土复合氧化物的 TPR 曲线

Fig. 3 TPR pattern of rare earth complex oxides loading 3 % CuO prepared with different precipitators

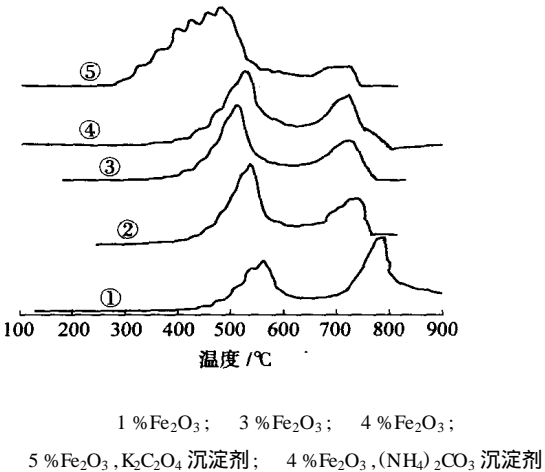


图 4 掺杂不同含量氧化铁的稀土复合氧化物的 TPR 曲线

Fig. 4 TPR curve of rare earth complex oxides loading different Fe_2O_3 contents

和 788.0 , 的还原峰温为 534.8 和 734.4 , 的还原峰温为 509.9 和 718.3 , 的还原峰温为 523.4 和 721.3 ,而 的还原峰温为 477.1 和 714.1 。由此可以看出, 低温还原性能最好,而且 的峰面积大于 、 、 、 的峰面积,说明 的储氧能力高于 、 、 、 。因此,以碳酸铵作反应沉淀剂制得的样品,低温还原性能好而且储氧能力高。

3 结论

- (1) 以碳酸铵作为反应的沉淀剂制得的样品,通过 XRD 分析显示较好的形成了固溶体。
- (2) 以碳酸铵作为反应的沉淀剂制备出的样品

其比表面积要大于以碳酸钠或草酸钾作为反应沉淀剂制备出的样品。

(3) 以碳酸铵作为反应的沉淀剂制备的样品, 经过 1 000 °C, 4 h 处理后, 晶化程度加强, 发生一定程度的烧结, 比表面积下降显著, 并且有 ZrO_2 相态从固溶体中析出。

(4) 以碳酸铵作为反应的沉淀剂制得的样品, 其低温还原性能以及储氧能力都要好与以其他物质为沉淀剂制得的样品。

以碳酸铵作为反应的沉淀剂制得的样品, 可以较好的形成固溶体, 并且该固溶体具有大的比表面积, 良好的低温还原性能以及高的储氧能力。但是样品经过高温 1 000 °C, 4 h 处理后, 会发生烧结, 表明其高温热稳定性需要进一步的加强。

参 考 文 献

[1] 王振华, 陆世鑫, 贾积晓, 等. 铈锆复合氧化物催化剂

的储放氧能力和高温稳定性[J]. 稀土, 2000, 10(5): 64 - 66

[2] 田久英, 袁书华, 林之恩, 等. 添加稀土氧化物助剂的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的储氧性及热稳定性研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 10(5): 543 - 546

[3] Terribile D, Trovarelli A, Leitenburg C, *et al.* Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu doped ceria-zirconia solid solutions [J]. Catalysis Today, 1999, 47: 133 - 140

[4] 张磊, 刘源, 白雪. 大比表面积铈锆氧化物固溶体的制备[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(10): 99 - 103

[5] 赵建军, 刘源. 汽车尾气净化催化剂用 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体的研究进展[J]. 稀土, 2002, 6(3): 52 - 57

[6] Lei Ma, Luo Mengfei, Chen Songling, *et al.* Redox behavior and catalytic properties of $\text{CuO/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts[J]. Applied Catalysis A, 2003, 242: 151 - 159

[7] 郝仕油, 李进, 周雪珍, 等. 强碱体系下制备铈锆复合氧化物[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 6(2): 1 - 4

The capability of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ rare earth complex oxides influenced by different precipitators

YAN Zhong-jun^{1,2} WANG Jing-gang¹ WEN Ming-fen²
CHEN Jing² GU Yong-wan³

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

3. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Limited Corporation, Yunnan Kunming 650101, China)

Abstract: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ rare earth complex oxides doped by transitional metals were prepared by the impregnation method through adopting different precipitators. The samples were characterized by XRD, BET and $\text{H}_2\text{-TPR}$. The results show that the samples prepared with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as a precipitator can easily form a solid solution with high surface areas, favorable reductive capacity at low temperature and high oxygen storage capacity. But the samples will sinter after high temperature treatment and its stability at high temperature should be enhanced in the future.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ rare earth complex oxides; precipitator; solid solution

(责任编辑 云志学)