



添加剂对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物 结构及性能的影响

李友凤^{1,2}, 王 存¹, 刘国清¹, 曾令玮¹, 贺跃辉², 曾坚贤¹

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湘潭 411201;

2. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘 要: 分别以柠檬酸(CA)、聚乙二醇(PEG)和淀粉(ST)为添加剂, 采用共沉淀法制备 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA)复合氧化物储氧材料, 利用 XRD、TG/DSC、SEM、 N_2 吸附-脱附、氧脉冲吸附和程序升温还原等检测方法对材料性能进行表征。XRD 结果表明: ST 添加剂的样品经 1000 °C 煅烧后产物主要为 CeO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 添加 CA 与 PEG 的样品为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 相, 并夹带少量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相; 经 1100 °C 煅烧后, 3 种添加剂样品都主要为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶相。SEM 结果表明: CA、ST 和 PEG 添加剂样品经 1000 °C 高温处理后, 分别为颗粒状、蜂窝状和多孔网状结构。 N_2 吸附-脱附结果表明: 经 600 °C 热处理后, ST 添加剂样品具有最大的比表面积 234.95 m^2/g 和孔容 1.589 cm^3/g ; 经 1000 °C 热处理后, 添加 PEG 样品获得最大的比表面积、孔容和孔径, 其值分别为 92.50 m^2/g 、0.702 cm^3/g 和 29.84 nm, 且有最佳的孔分布和吸附-脱附能力。储氧性能 OSC 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果表明: PEG 添加剂制备的材料具有最好的储氧能力(OSC)和还原性能; 1100 °C 高温下, ST 添加剂样品的结构特性与 PEG 的接近; 而 CA 添加剂样品的吸附能力、储氧性能都相对较低。

关键词: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; 储氧材料; 添加剂; 结构; 性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

汽车尾气中含有一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物、二氧化硫等废气物, 这些废气物是大气污染的“元凶”。如何解决这些尾气的净化处理问题, 是目前环境保护的焦点之一。三效催化剂^[1]能同时消除 CO 、 HC 和 NO_x 等污染废气物, 它主要由载体和 Pt、Pd 和 Rh 等贵金属活性组分构成。 CeO_2 具有在富氧的情况能够储氧以及在贫氧的条件下能够释放出氧的特点, 所以, CeO_2 基稀土储氧材料是汽车尾气净化三效催化剂的重要载体, 其组织结构特性直接决定了催化剂的性能和使用寿命^[2-5]。自 20 世纪 80 年代初, CeO_2 作为第一代储氧材料, 是以表面储氧为主, 其性能完全依赖于比表面积的大小, 850 °C 以上基本失去了储氧能力^[6]。20 世纪 90 年代, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 作为第二代储氧材料, 由于其形成了固溶体, 大大地提高材料的热稳定性和储氧能力^[7]。目前, 正在研究第三代 CeO_2 储氧材料, 也就是在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 体系中加入 Al^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子, 力图克服 CeO_2 热稳定性差的缺点, 提高储氧材料的抗老化性能, 促进催化剂的耐

久性, 制备出高热稳定性、高力学强度、高比表面积的载体和良好储氧/释氧能力的储氧材料^[8-12], 其中 MONTE 等^[12]制备出高温稳定性良好的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种多孔性、高比表面积、高分散度的固体材料, 其孔结构具有一般催化剂所要求的特性, 是汽车尾气净化催化剂载体的常用材料。但是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热稳定性差, 随着温度的升高, 其微晶或颗粒会出现烧结、孔塌陷等现象, 同时也会转化为 θ 、 δ 和 α 等晶相, 导致比表面积迅速下降。SCHAPER 等^[13]研究发现, 煅烧温度在 1000 °C 以下时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积降低主要是由于颗粒的烧结; 1000 °C 以上, 其比表面积的急剧下降主要源于烧结和 α 相的形成。宋振亚等^[14]研究发现, 在 1000 °C 以上的高温下 Al_2O_3 粒子间发生严重的烧结现象, 形成树枝状的硬团聚, 颗粒分布很不均匀。康小洪等^[15]采用炭黑扩孔剂, 制备出双重孔径分布的氧化铝载体, 并且发现添加适量碱性物质中和能明显增大氧化铝载体的孔容和孔径。沈美等^[16]利

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ4043, 2015JJ6036); 湖南省教育厅资助项目(14C058); 湖南省科技计划项目(2015JC3112)

收稿日期: 2015-08-25; **修订日期:** 2016-01-12

通信作者: 李友凤, 讲师, 博士; 电话: 0731-58290045; E-mail: liyoufeng2005@sina.com

用表面活性剂聚乙二醇能明显改善 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料的织构性能、抗老化性能和还原性能,并考察了分散剂添加量和添加方式对材料储氧能力的影响规律。李广慈等^[17]研究不同添加剂对氧化铝载体孔结构的影响规律,发现添加剂的分子动力学直径越大,颗粒间隙孔越大,扩孔效果越好。

本文作者主要研究共沉淀法合成 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料前驱体过程中,添加柠檬酸(CA)、聚乙二醇(PEG)和淀粉(ST)等有机物对材料织构特性的影响,并比较这几种添加剂对材料孔结构、热稳定性、储氧能力和氧化还原能力等特性的作用规律,以期制备出高温热稳定性好、储氧能力高、氧化还原能力强的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料。

1 实验

1.1 储氧材料 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 按化学计量比(此3种物质的摩尔比为1:1:5)配制成混合溶液,然后在混合溶液中加入有机分散剂。在搅拌条件下用氨水和碳酸铵溶液将上述混合溶液的pH调节到约10,在80℃水浴中继续加热搅拌至形成凝胶;凝胶于真空干燥箱内干燥;干燥后的固体状物质在马弗炉内于200℃碳化10h得前驱体粉末,并将前驱体粉末分别于600、1000和1100℃高温下煅烧4h,即制得CZA储氧材料样品,分别记为CZA-600、CZA-1000和CZA-1100。在制备过程中加入的有机分散剂有CA、PEG和ST,可制得有机添加剂的样品,即为具有不同结构特性的储氧材料。

1.2 材料的表征

用德国布鲁克AXS有限公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)检测不同条件下所得样品的物相结构,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,50kV,180mA,以0.2(°)/s的速度在 2θ 为10°~80°范围进行扫描。样品的热重分析(TG/DSC)使用北京恒久科学仪器厂生产的差热分析仪(HCT-1),实验在惰性气体 N_2 的保护下进行,升温速率是5℃/min,持续升温到1200℃。用荷兰Sirion 200型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察粉体形貌结构特性。样品的织构性能利用美国Micromeritics公司生产的ASAP2010V402A型自动吸附仪测定,在200℃抽真空预处理1h后,以 N_2 为吸附质,在-196℃下进行。使用氧脉冲吸附技术测定样品的储氧量(OSC),取150mg样品预先用纯 H_2 在500℃还原45

min,再用脱氧后的高纯 N_2 (流量为15 cm^3/min)吹扫,降至200℃,每隔5min脉冲一次氧,TCD检测。程序升温还原性能($\text{H}_2\text{-TPR}$)在微型反应器中进行,称取样品100mg,置于石英反应管中,两端装填少许石英砂;然后在400℃的 N_2 气氛中预处理30min后冷却至室温,切换成95% N_2 +5% H_2 (体积分数)混合气(流量为25 cm^3/min),特色谱基线平直后,以10℃/min的升温速率升温至900℃进行TCD检测。

2 结果与讨论

2.1 不同添加剂对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物晶相结构的影响

图1所示为添加3种有机分散剂制备的样品经过600、1000和1100℃煅烧后产品的晶相结构XRD谱。从图1(a)可以看出,经600℃煅烧后,所有样品的结晶度不高,衍射峰宽,样品的粒度小。结合图1(b)经1000℃煅烧4h后样品的XRD谱可以看出,不同的有机添加剂所得样品晶相结构不同。由CA和PEG改性后的样品晶体结构比较接近,其中(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 立方萤石结构吻合,但是添加PEG所得的样品中出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,添加CA的样品出现了 CeO_2 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相;而由ST改性后的储氧材料样品与纯的 CeO_2 相结构比较接近,并夹杂了少量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。

经1100℃高温煅烧后,图1(c)结果显示3种添加剂所得样品的衍射峰基本相同,在29°、33.8°、48°、57°、59.9°等处主要为立方萤石相结构 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的特征衍射峰,但在67°处都出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。而添加PEG和ST的样品在50°处发现有微量的 ZrO_2 衍射峰。XRD结果表明:CA添加剂的样品高温稳定性最好,PEG的次之;ST添加剂样品在1000℃以下,生成 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相能力较差;1100℃时, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相形成能力与PEG添加剂的接近。这说明添加不同有机物导致 Al_2O_3 、 CeO_2 和 ZrO_2 之间的相互作用不同,添加ST时的衍射峰表明,1000℃以下时, Al_2O_3 、 CeO_2 和 ZrO_2 之间的相互作用较弱,基本是 CeO_2 和 Al_2O_3 单相,只有少量 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相;而经1100℃高温煅烧后, Al_2O_3 、 CeO_2 和 ZrO_2 之间的相互作用加强,产品基本为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相;添加PEG时, Al_2O_3 和 ZrO_2 之间的相互作用较强,XRD衍射峰中大多是 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相,只有少许 CeO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单相分散在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物周围。添加CA时, Al_2O_3 、 CeO_2 和 ZrO_2 之间的相互作

用最好, 形成 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物共熔体, 只有少许 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单相分散在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物周围, 阻止了高温条件 CeO_2 或者 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物粒子的聚结和长大, 从而提高其热稳定性^[18]。

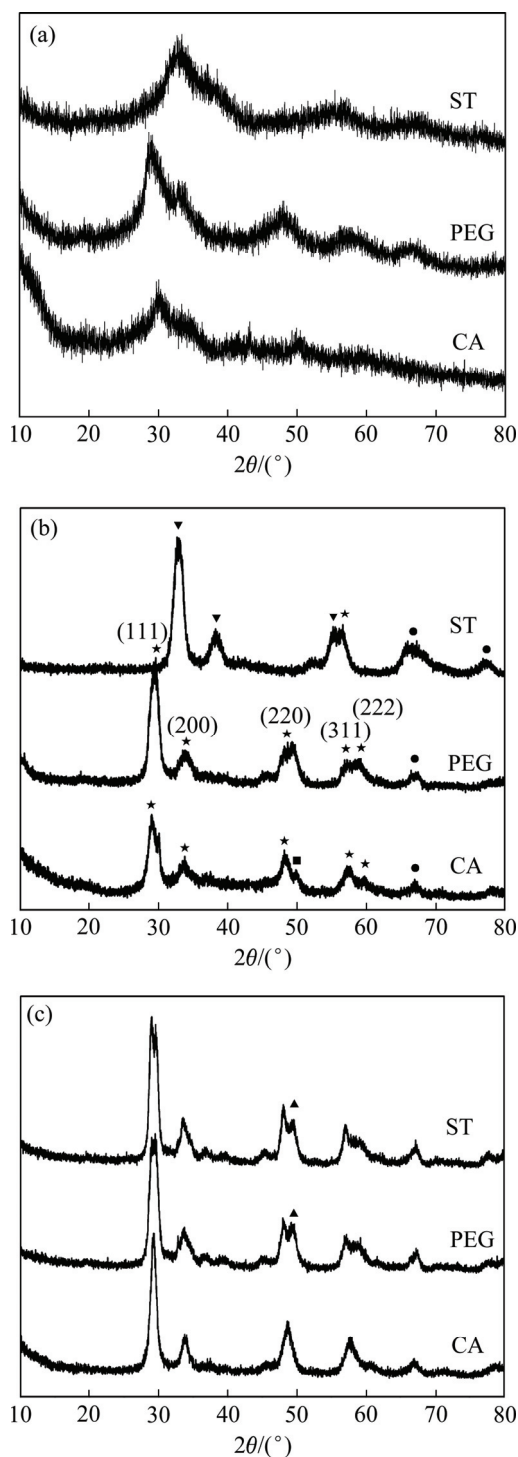


图 1 不同 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料样品不同温度下的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxygen storage material samples at different temperatures: (a) 600 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C

2.2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的热分析

为了研究不同添加剂对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物热稳定性的影响, 测试了干燥后凝胶加热质量损失和吸热放热情况(见图 2)。从图 2 可以看出, 主要的质量损失发生在 500 °C 以下, 约占了总质量损失的 70%, 这是由于物理吸附水、结晶水和有机添加剂的释放引起的。

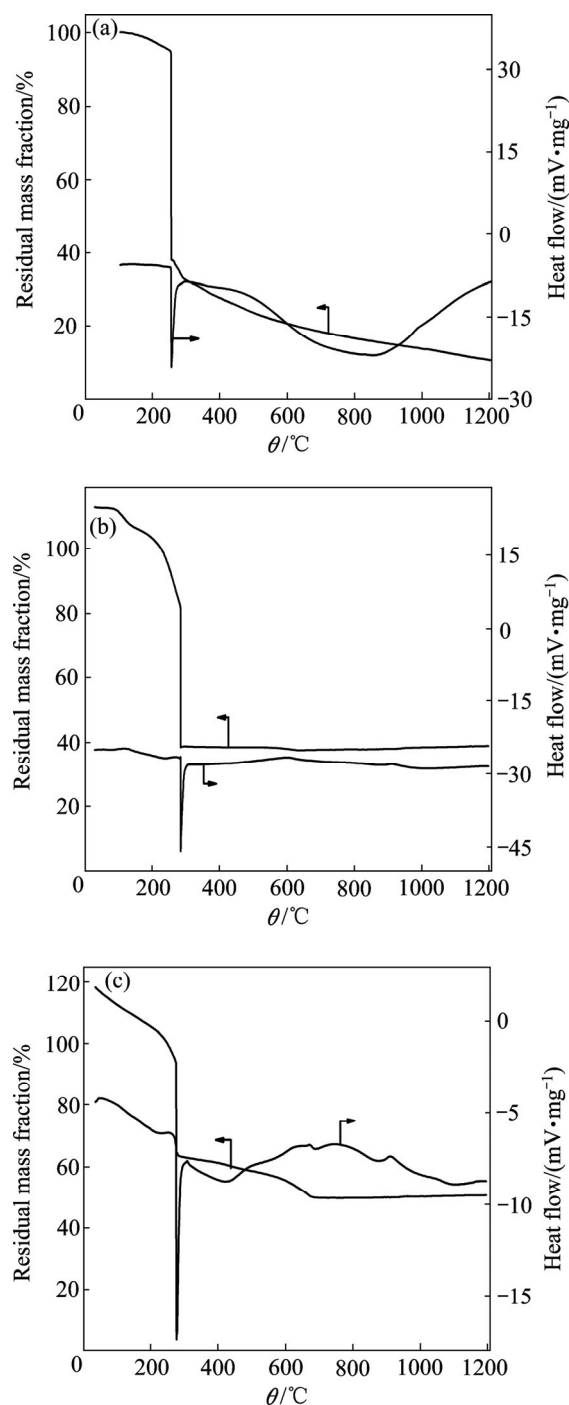


图 2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ precursors: (a) CA; (b) PEG; (c) ST

在凝胶受热分解过程中, 在 100~150 °C 间出现较大的吸热峰是由于失去吸附水和结晶水引起的。由图 2(a)可以看出, 添加 CA 的样品在 200 °C 左右出现一个很强的放热峰, 是由于柠檬酸添加剂的分解所致, 其比纯的柠檬酸分解温度 175 °C 要高, 这可能是由于柠檬酸与金属阳离子的相互作用使得其分解温度升高; 样品在约 800 °C 出现大的放热峰, 这可能是 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶相转变与形成吸热所致的。而添加 PEG 的样品约 250 °C 出现一个强的放热峰, 这可能是由于 PEG 的分解引起的; 然后相继在 700、900 和 1000 °C 也出现的 3 个放热峰, 可能是 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 ZrO_2 晶相形成所致, 如图 2(b)所示。图 2(c)显示, 添加 ST 的样品在 290 °C 和 425 °C 发现有两个强的放热峰, 这是 ST 的分解导致的; 相继在 700、900 和 1100 °C 也出现 3 个放热峰, 这可能是由于 CeO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶相转变与形成产生的。从上述结果可以看出, 有机添加剂 CA、PEG 和 ST 与凝胶中的离子相互作用强弱不同, 使得前驱体的热稳定性不同, 样品的分解温度相差也较大。其结果与 XRD 分析结果基本一致。

2.3 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物表面形貌分析

图 3 所示为不同添加剂干凝胶经过 1000 °C 煅烧后产品的扫描电镜(SEM)像。从图 3 可以看出, CA 添加剂的样品为颗粒状的, ST 改性的样品为蜂窝状的, PEG 分散的样品为多孔网状结构。柠檬酸与三价阳离子生成有机大分子结构的配位络合物, 将金属阳离子均匀、分散地固定在有机三维之中^[19]。PEG 的作用主要是在水溶液中其官能团的物理化学作用, 而 PEG 的官能团是 EG(乙二醇)分子。PEG 作为分散剂的作用机理在于 EG 可与金属氧化物颗粒表面的阳离子形成氢键, 还能与表面的金属羟基络合物通过物理吸附作用阻止颗粒间的兼并聚集^[20]。淀粉利用大分子链的空间位阻效应以及其侧链集团与金属离子间的作用, 有效地克服了粉末的粘结与团聚。由此可知, 使用不同的添加剂其分散机理各异, 所得产品的结构形貌差别较大, 这直接影响到 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的结构特性和储氧性能。

2.4 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物比表面积、孔容和平均孔径

表 1 所列为使用 3 种添加剂扩孔作用制备的储氧材料的比表面积(A)、孔容(V)和平均孔径(d_p)。从表 1 可以看出, 低温(600 °C)煅烧后, 添加 ST 的样品比表面积和孔容最大, 其值分别为 234.95 m^2/g 和 1.589 cm^3/g , 孔径为 15.058 nm; 而添加 CA 的比面积、孔

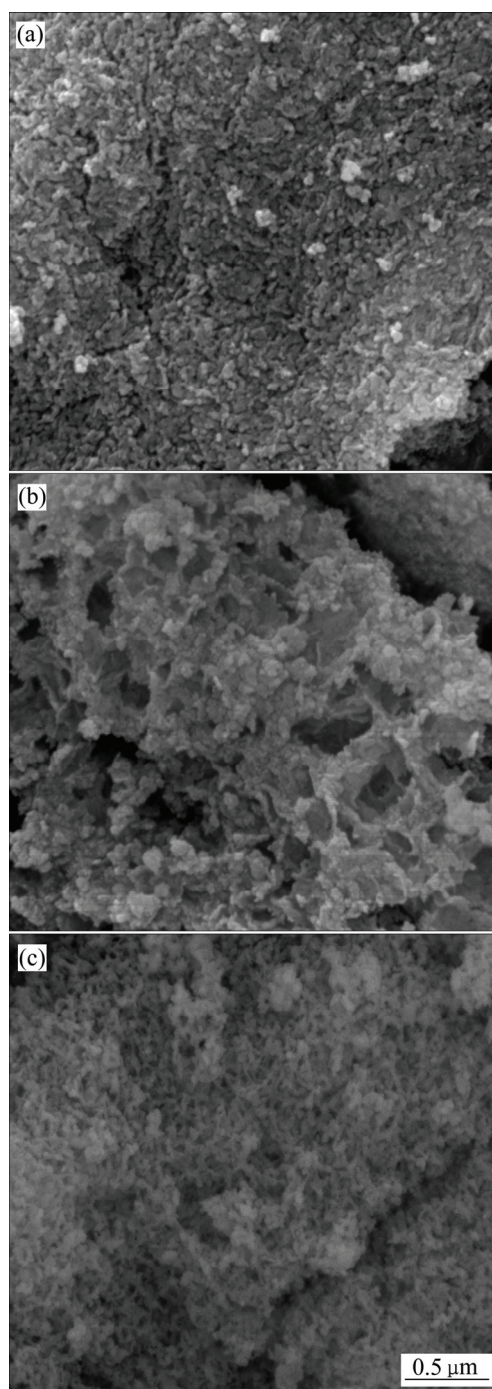


图 3 不同添加剂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料样品 1000 °C 煅烧后的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fabricated with different additives after sintered at 1000 °C: (a) CA; (b) ST; (c) PEG

容和孔径最小, 分别为 30.49 m^2/g 、0.068 cm^3/g 和 8.906 nm; 添加 PEG 的介于其间。综合样品的比表面积、孔容和孔径来看, 600 °C 下, 添加淀粉的样品结构性能最好。这可能是由于有机分散剂在受热分解过程中

表 1 不同添加剂 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 储氧材料样品的组织结构性能

Table 1 Textural performance of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ after sintering with various organic agents

Sample No.	<i>A</i> /(m ² ·g ⁻¹)			<i>V</i> /(cm ³ ·g ⁻¹)			<i>d_p</i> /nm		
	CZA-600	CZA-1000	CZA-1100	CZA-600	CZA-1000	CZA-1100	CZA-600	CZA-1000	CZA-1100
CZA-CA	30.49	24.43	17.35	0.068	0.061	0.043	4.906	7.993	16.87
CZA-ST	234.95	47.46	34.32	1.589	0.3652	0.283	8.058	12.71	30.04
CZA-PEG	196.55	92.50	66.95	1.087	0.702	0.401	9.647	18.84	34.14

分解的温度、释放气体和释放热量的速度及量不同, 导致所形成的孔结构和比表面积差别较大。

从表 1 还可以看出, 样品经过 1000 °C 高温煅烧后, 添加 ST 的比表面积大小和孔容值比 600 °C 热处理后的样品值下降很快, 比表面积降低约 5 倍, 其值为 47.46 m²/g; 孔容降低约 5 倍, 其值为 0.3652 cm³/g; 同时, 样品的孔径长大为 12.71 nm。添加 PEG 的比表面积和孔容则下降最少, 其值分别为 92.50 m²/g 和 0.702 cm³/g, 孔径有明显长大趋势, 其值为 18.84 nm, 表明添加 PEG 所制备的材料具有较好的抗老化性能, 较强的吸附能力。这是由于样品高温煅烧后, 由于晶粒长大或晶型转变, 从而引起孔的烧结、坍塌、甚至相连, 所以样品的孔径增大, 比表面积和孔容都有下降趋势^[21]。而添加 CA 的比表面积、孔容和孔径仍然比其它两种小得多。样品经 1100 °C 高温处理后, 添加 ST 的样品织构特性参数值比 1000 °C 的值下降趋势最小, 其值与添加 PEG 的样品比较接近, 这说明添加 ST 后, 样品高温热稳定性提高了。表 1 结果显示, 添加 PEG 所制得样品具有最好的高温热稳定性, 1100 °C 时, ST 添加剂样品的性能与其接近。

2.5 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布

图 4 所示为 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 储氧材料的 N₂ 吸附-脱附等温曲线图。由图 4 可见, 3 种样品呈现出介孔材料(2~50 nm)特征的吸附-脱附等温线, 以添加 PEG 的样品最为明显。同时, 由于毛细管凝聚现象, 孔径大小形状不完全均一所导致的样品有滞后环, 也是以添加 PEG 样品的滞后环最为明显, 其样品的孔形状为瓶型; 添加 CA 样品的孔形状为夹缝型, 添加 ST 的样品孔形状介于其间。从图 4 可以看出, 添加 PEG 样品的吸附曲线在相对压力(*p/p*₀)为 0.8~1.0 处吸附量急剧上升, 这可能是由于样品具有较大的孔径, 孔径分布比较集中, 且孔径主要集中在介孔大小范围内, 其结果分析与图 5 的孔径分布基本吻合。添加 ST 样品的吸附性比 PEG 的明显要小, 在相对压力(*p/p*₀)为

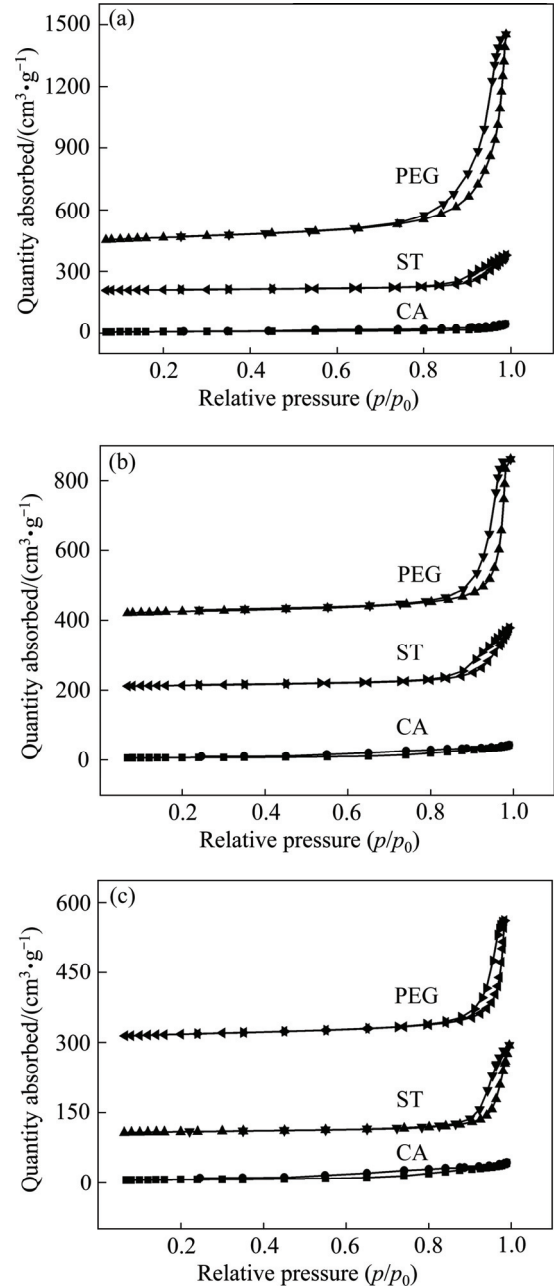


图 4 不同添加剂 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 储氧材料样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ facilitated by different additives after sintering at 600 °C (a), 1000 °C (b) and 1100 °C (c)

0.9~1.0 处吸附量有上升趋势;而高温对 PEG 添加剂样品的孔径影响更为显著,经过 1000 °C 高温煅烧后,样品的平均孔径大于 18 nm,较大的孔径、较低的比表面积和孔容导致其吸附性能下降;经 1100 °C 高温煅烧后,添加 ST 和 PEG 的样品吸附曲线比较接近。很显然,ST 添加剂样品的高温吸附性能提高了,这可能是由于样品的晶相结构发生了变化,形成了立方萤石相结构 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体。

从图 4 还可以看出,3 种样品中,以 CA 添加剂的吸附性最弱。相对来说,其吸附性很小,几乎看不到吸附-脱附曲线有明显的上升趋势,说明 CA 添加剂材料的吸附性不好,这可能是由于其孔容和孔径太小的缘故,其样品的结构形貌直接影响到其比表面积、孔容、孔径及分布等织构特性。

图 5 所示为使用不同添加剂样品经 600 °C、1000 °C 和 1100 °C 高温煅烧后孔径分布。从图 5(a)可以看出,添加 PEG 和淀粉的样品经 600 °C 后的孔径(d)集中在 5~20 nm,最佳孔径约为 9.0 nm;添加 CA 的样品以小孔居多。添加 PEG 的孔分布峰面积最大,其次为添加淀粉的样品,而添加 CA 的样品孔径分布曲线没有构成一个面形状,随着孔径增大,其对应的孔体积明显减小。从图 5(b)可以看出,经过 1000 °C 高温煅烧后,所有样品的平均孔径增大,孔径分布向大孔方向移动,以添加 PEG 的最为明显,其最佳孔径约为 18 nm,峰面积也显著增大;添加 CA 样品的孔径最小,以孔径 10 nm 左右的小孔居多;而添加 ST 样品的孔径分布介于其间。从图 5(c)可以看出,样品经 1100 °C 高温处理后,孔径均有明显增大的趋势,添加 PEG 和 ST 的样品孔径分布形状相似,而添加 ST 的孔径略小于添加 PEG 的,这说明添加 ST 样品的高温性能有明显提升。显然,PEG 添加剂有利于扩大材料的孔径和孔容,材料的抗老化性也较好;在 1100 °C 高温下,ST 添加剂样品性能相应提高,这主要是由于不同有机添加剂受热分解温度和分解途径的差异所致。

2.6 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的储氧量

表 2 所列为不同 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料样品的储氧量。从表 2 可以看出,添加 CA 的样品的储氧量最小,添加 PEG 的样品的储氧能力最好,这可能与不同添加剂对储氧材料的织构特性的影响不同所致^[22]。添加 CA 的样品孔径、孔容和比表面积最小,所以其储氧性能较差;添加 PEG 时,样品经过老化后,孔径增大,孔道的空穴增多,从而使其储氧量有一定程度的提高;添加 ST 时,1000 °C 高温煅烧后样品的储氧量变化趋势不大,这可能是由于煅烧温度越高,材料的

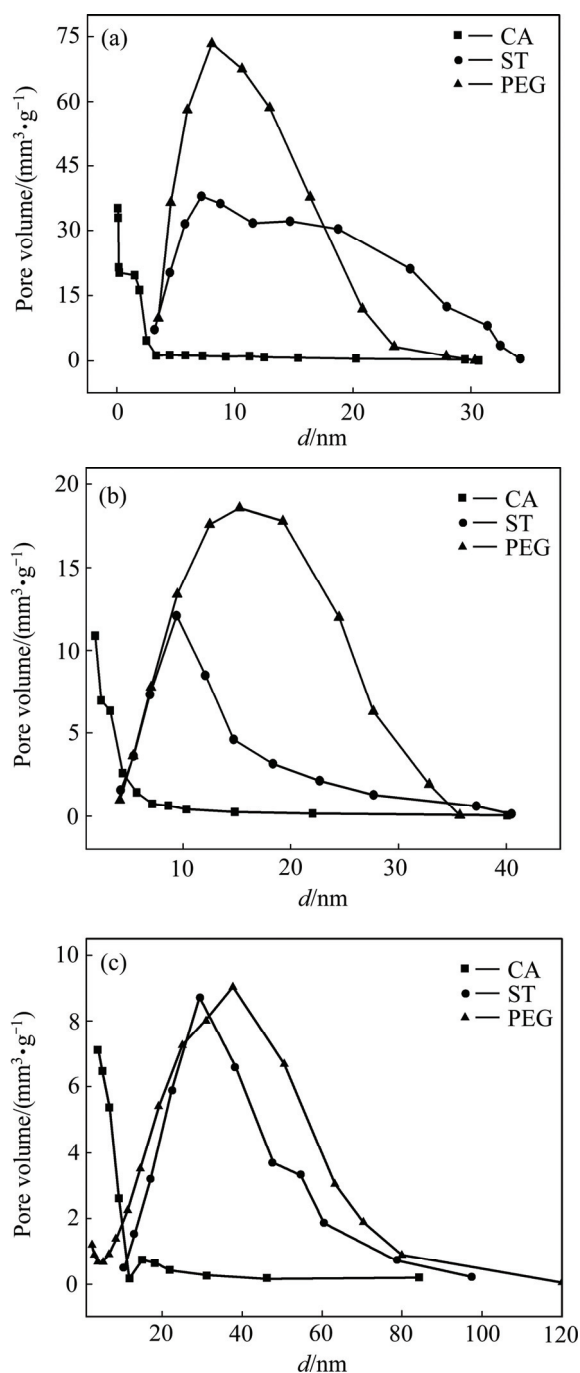


图 5 不同添加剂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料样品的孔径分布曲线

Fig. 5 Pore diameter distributions of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ facilitated by different additives after sintering at 600 °C(a), 1000 °C(b) and 1100 °C(c)

孔径越大,虽然其比表面积减小,其储氧量变化不大;而经过 1100 °C 高温热处理后,添加 PEG 样品储氧量的降低到 128 $\mu\text{mol/g}$,添加 ST 样品的储氧量下降最小,其值为 120.7 $\mu\text{mol/g}$,与 PEG 添加剂样品的逐渐靠近,这可能是由于淀粉添加剂样品的晶相发生转变,

生成了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相。综合表 1 和 2 来看, 储氧量变化趋势与材料比表面积的变化不成比例关系, 这说明了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料的储氧方式以体相储氧为主, 其值由材料的孔径、孔容和比表面积共同作用的结果。所以, 尽管样品高温老化后比表面积迅速下降, 但其仍有较高的储氧能力, 这一特性对其作为载体应用于汽车尾气净化催化剂至关重要。

表 2 不同 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的储氧量

Table 2 OSC of different $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples

Sample	OSC/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	600 °C	1000 °C	1100 °C
CeZrAlO-CA	50.08	37.61	21.5
CeZrAlO-ST	168.68	134.27	120.7
CeZrAlO-PEG	411.05	360.06	128.6

2.7 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的还原性能

图 6 所示为不同条件下所制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料的 H_2 -TPR 谱。由图 6 可见, 600 °C 煅

烧后所得的储氧材料在近 400 °C 附近有一个还原峰, 添加淀粉样品 ST 的还原温度最高, 为 401 °C; 添加聚乙二醇样品 PEG 的还原温度最低, 为 367 °C; 添加柠檬酸 CA 的还原温度介于其间。添加淀粉样品 ST 的还原温度虽然偏高, 但样品的起峰温度比较接近, 此外, 聚乙二醇样品 PEG 的还原峰面积比柠檬酸 CA 和淀粉样品 ST 的要大, 说明添加聚乙二醇 PEG 的样品有较强的还原能力。经过 1000 °C 煅烧后所得的储氧材料, 聚乙二醇样品 PEG 和淀粉样品 ST 的还原温度稍高于柠檬酸 CA 的, 聚乙二醇样品 PEG 的起峰温度约为 140 °C, 低于淀粉样品 ST 和柠檬酸 CA 的。同时, 聚乙二醇样品 PEG 的还原峰面积大于其余几个, 说明聚乙二醇样品 PEG 的还原能力较好。这个可能是由于分散剂 PEG 对储氧材料孔结构的影响, 而储氧材料高温热稳定性与其孔结构体戚相关, 大孔径和大孔容促使材料有较好的储氧还原能力^[23]。同时也可以看出, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的还原能力并不完全取决于其储氧量的大小。

3 结论

1) 采用共沉淀制备 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物储氧材料, 600 °C 热处理后, 所有添加剂的样品 XRD 衍射峰强度低且峰很弥散; 经 1000 °C 高温煅烧后, 柠檬酸和聚乙二醇添加剂改性后, 样品主要以 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体形式存在; 淀粉添加剂的样品主要为 CeO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相; 1100 °C 高温下, 3 种添加剂样品均主要为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 立方萤石结构。TG 和 DSC 的分析结果与 XRD 的结果基本吻合。

2) 1000 °C 高温煅烧后, CA 添加剂的样品为颗粒状的, ST 改性的样品为蜂窝状的, PEG 分散的样品为多孔网状结构, 产品的形貌结构直接影响到其结构特性、储氧能力和氧化还原性能。

3) 1000 °C 煅烧后, 织构性能显示, 聚乙二醇添加剂改性的样品具有最大的比表面积、孔容和孔径, 其值分别为 $92.50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.702\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 18.84 nm , 且有最佳的孔分布和吸附-脱附能力。经过 1100 °C 煅烧后, 添加 PEG 样品的比表面积、孔容和孔径下降趋势最明显, 但是其值还是最大的, 分别为 $66.95\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.401\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 34.14 nm 。同时, 经 1100 °C 热处理后 ST 添加剂样品的织构特性逐渐与 PEG 添加剂样品的接近。

4) OSC 和 H_2 -TPR 结果显示, 1000 °C 和 1100 °C 高温下, 聚乙二醇添加剂制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料具有最好的储氧能力和还原性能; 淀粉添加剂样品

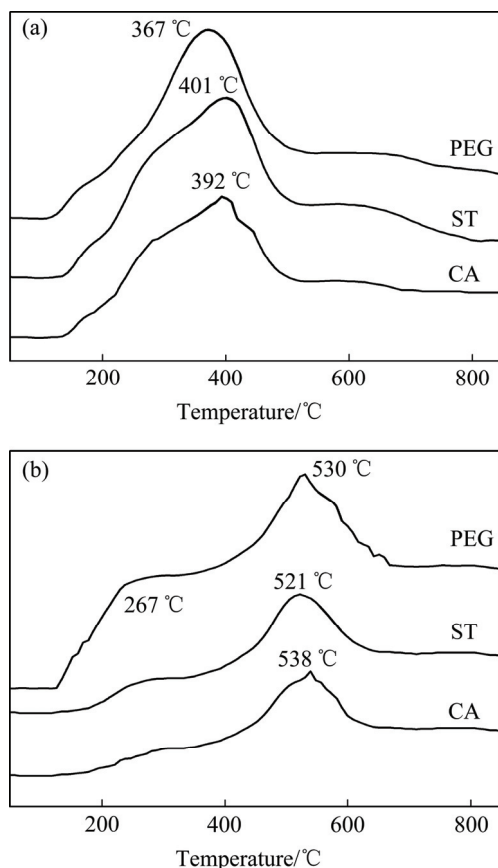


图 6 不同 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料样品的 TPR 谱

Fig. 6 TPR profiles of different $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples with different additives after sintering at 600 °C (a) and 1000 °C (b)

的次之;柠檬酸添加剂所得的样品各项性能指标都较低。

REFERENCES

- [1] HECK R M, FARRAUTO R J. Automobile exhaust catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221(1/2): 443–457.
- [2] 焦毅, 唐云石, 王健礼, 祝清超, 陈耀强, 龚茂初. 不同制备方法对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(8): 813–818.
- JIAO Yi, TANG Yun-shi, WANG Jian-li, ZHU Qing-chao, CHEN Yao-qiang, GONG Mao-chu. Effects of different preparation methods on the properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(8): 813–818.
- [3] KAPAR J, FORMASIERO P, GRAZINI M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis[J]. *Catalysis Today*, 1999, 50(2): 285–286.
- [4] 郑婷婷, 卢军, 赵云昆. 铈基氧化物储氧材料研究进展[J]. *中国有色金属学报*. 2013, 23(6): 1575–1585.
- ZHENG Ting-ting, LU Jun, ZHAO Yun-kun. Review on cerium-based composite oxides as oxygen storage materials [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(6): 1575–1585.
- [5] WU X D, WU X D, LIANG Q, FAN J, WENG D, XIE Z, WEI S Q. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides[J]. *Solid State Science*, 2007, 9(7): 636–643.
- [6] LAACHIR A, PERRICHEN V, BADRI A. The CO-CeO₂ interaction and its role in the CeO₂ reactivity[J]. *Journal of Chemistry Science*, 1991, 87(1/4): 299–306.
- [7] OZAMA M, KIMURA M, ISOGAI A. The application Ce-Zr solid solution to oxygen storages promoters in automotive catalyst[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 193(1/2): 73–75.
- [8] KASPAR J, FORMASIERO P J. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1/2): 19–29.
- [9] ZHANG Y J, ZHANG L, DENG J G, DAI H X, HE H. Controlled synthesis, characterization, and morphology-dependent reducibility of ceria-zirconia-yttria solid solutions with nanorod-like, microspherical, microbowknot-like, and micro-octahedral shapes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(5): 2181–2192.
- [10] 张雪乔, 信欣, 刘建英, 刘盛余, 赵明, 陈耀强. 镧、锰共掺杂改性 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体的性能[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(10): 2360–2366.
- ZHANG Xue-qiao, XIN Xin, LIU Jian-ying, LIU Sheng-yu, ZHAO Ming, CHEN Yao-qiang. Effects of doping La, Mn on the properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(10): 2360–2366.
- [11] 唐石云, 焦毅, 李小双, 王云, 王健礼, 龚茂初, 陈耀强. 不同铈添加量对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(5): 965–970.
- TANG Shi-yun, JIAO Yi, LI Xiao-shuang, WANG Yun, WANG Jian-li, GONG Mao-chu, CHEN Yao-qiang. Influence of different amounts of cerium added on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ material properties[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(5): 965–970.
- [12] MONTE R D, FORMASIERO P, DESINAN S, KASPAR J. Thermal stabilization of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxygen storage promoters by addition of Al_2O_3 : Effect of thermal aging on textural, structural, and morphological properties[J]. *Chemistry Materials*, 2004, 16(22): 4273–4285.
- [13] SCHAPER H, DOESBURG E B M, VAN R L L. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports[J]. *Applied Catalysis*, 1983, 7(2): 211–220.
- [14] 宋振亚, 吴玉程, 杨晔, 李勇, 崔平. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉的制备及其 TiO_2 掺杂改性[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(8): 920–924.
- SONG Zhen-ya, WU Yu-cheng, YANG Ye, LI Yong, CUI Ping. Preparation of alumina ultrafine powders and its modification by titania doping[J]. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(8): 920–924.
- [15] 康小洪, 宋安篱. 双重孔氧化铝载体的研制—炭黑粉扩孔剂的应用[J]. *石油炼制与化工*, 1997, 28(1): 44–46.
- KANG Xiao-hong, SONG An-li. Study on preparation of bi-model alumina support—application of carbon black[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1997, 28(1): 44–46.
- [16] 沈美, 龚茂初, 袁书华, 郭家秀, 陈耀强. 表面活性剂对 CeZrYO 储氧性能的影响[J]. *催化学报*, 2007, 28(12): 1067–1071.
- SHEN Mei, GONG Mao-chu, YUAN Shu-hua, GUO Jia-xiu, CHEN Yao-qiang. Influence of surfactant on performance of CeZrYO oxygen storage material[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(12): 1067–1071.
- [17] 李广慈, 赵会吉, 赵瑞玉, 刘晨光. 不同扩孔方法对催化剂载体氧化铝孔结构的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2010, 41(1): 49–54.
- LI Guang-ci, ZHAO Hui-ji, ZHAO Rui-yu, LIU Chen-guang. Effect of various pore-enlarging methods on pore structure of alumina catalyst support[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2010, 41(1): 49–54.
- [18] TADASHI S, AKIRA M, AKIHIKO S. Alumina-ceria-zirconia composite oxide for three-way catalysis[J]. *R & D Review of Toyota CRDL*, 2008, 37(4): 28.
- [19] 李友凤, 刘国清, 漆斌, 周虎, 姜绮梦. EDTA 络合溶胶-凝胶法合成 YAG:Ce 黄色荧光粉及其性能研究[J]. *中国有色金属学报*. 2014, 24(4): 1001–1007.
- LI You-feng, LIU Guo-qing, QI Bin, ZHOU Hu, JIANG Qi-meng. Preparation of YAG:Ce yellow phosphor by sol-gel method with EDTA complexing agent and its properties[J]. *The*

- Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 1001–1007.
- [20] 程 龙, 王祥敏, 孙中溪. 金属铜铅锌铝离子与乙二醇的络合行为[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2009, 23(1): 26–29.
- CHENG Long, WANG Xiang-min, SUN Zhong-xi. Complexation behaviors of different metal ions with ethylene glycol[J]. Journal of university of Jinan Journal of University of Jinan(Science and Technology), 2009, 23(1): 26–29.
- [21] BONNEAU L, PIJOLAT M, TOURET O. Composition based on ceria oxide, preparation and use. US5928619[P]. 1999–07–27.
- [22] PARVULESCU V I, BONNEMANN H, PAVELESCU V. Preparation and characterization of mesoporous zirconium oxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 214(2): 273–287.
- [23] KASPAR J, FORNASIERO P, HICKEY N. Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives[J]. Catalysis Today, 2003, 77(4): 419–449.

Influence of additives on structure and performance of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite oxide

LI You-feng^{1,2}, WANG Cun¹, LIU Guo-qing¹, ZENG Ling-wei¹, HE Yue-hui², ZENG Jian-xian¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. College of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxygen storage materials were prepared by coprecipitation method using citric acid (CA), starch (ST) and polyethylene glycol (PEG) as organic additives. The material performances were characterized by X-ray diffraction (XRD), TG/DSC, SEM, N_2 adsorption-desorption, oxygen pulse adsorption and H_2 temperature-programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$). The XRD results show that the sample with starch-additive has CeO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases, while the samples with citric acid and polyethylene glycol additives mainly have $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ cubic fluorite and only a little $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases after sintered at 1000 °C. The samples are major $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution crystal phase with three additives after sintered at 1100 °C. The SEM results display that the products are particulate with citric acid additive, the products are honeycomb with starch additive, and the products are porous with polyethylene glycol additive. The N_2 adsorption-desorption results demonstrate that the sample facilitated by starch additive has the largest specific surface area of 234.95 m^2/g , highest pore volume of 1.589 cm^3/g after sintered 600 °C. When sintered at 1000 °C, the sample by polyethylene glycol additives-modified method possesses the largest specific surface area (92.50 m^2/g), pore volume (0.702 cm^3/g) and pore diameter (29.84 nm), the best pore size distribution and adsorption-desorption capacity. The results of oxygen storage and $\text{H}_2\text{-TPR}$ indicate that the samples prepared with polyethylene glycol additives have the best oxygen storage performance (OSC) and reduction capacity. The structural characteristics of the samples calcined at 1100 °C with starch additive exhibit proximity to that of samples prepared with polyethylene glycol additives. The samples synthesized with citric acid additive show relatively lower adsorption and oxygen storage performance.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; oxygen storage material; additive; structure; performance

Foundation item: Projects(14JJ4043, 2015JJ6036) supported by the Hunan Provincial of Natural Science of Foundation, China; Project(14C058) supported by the Hunan Provincial Department of Education, China; Project(2015JC3112) supported by the Hunan Provincial Department of Science and Technology, China

Received date: 2015-08-25; **Accepted date:** 2016-01-12

Corresponding author: LI You-feng; Tel: +86-731-58290045; E-mail: liyoufeng2005@sina.com

(编辑 李艳红)