

文章编号: 1004 - 0609(2006)06 - 1076 - 05

铈锆复合氧化物制备及甲烷燃烧催化活性表征^①

龙志奇, 崔梅生, 彭新林, 张顺利, 黄小卫

(北京有色金属研究总院 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088)

摘 要: 采用共沉淀-水热联合法制备了大比表面铈锆复合氧化物材料, 在较低焙烧温度 400 ℃ 下形成了稳定的晶相结构, 500 ℃ 焙烧新鲜比表面达 135.44 m²/g, 900 ℃、6 h 老化后比表面仍维持 44.07 m²/g。采用沉淀-陈化工艺, 并掺杂改性, 得到的铈锆复合氧化物, 稳定性更高, 经 950 ℃、2 h 老化后, 最高比表面可达 59.62 m²/g。活性氧化铝与铈锆复合氧化物有协同作用, 二者复合得到了更高性能的氧化物材料, 新鲜比表面为 188.92 m²/g, 经 950 ℃、4 h 老化后, 比表面为 71.64 m²/g, 经 1 050 ℃、4 h 老化后, 比表面为 58.10 m²/g。对所得铈锆材料进行了 X 射线衍射、吸脱附表征, 并负载钯贵金属制得催化材料, 以甲烷完全催化燃烧为探针反应, 研究了铈锆复合氧化物材料的甲烷燃烧催化性质。结果表明, 铈锆复合氧化物材料是很好的燃烧催化剂二载材料, 负载钯催化剂具有较高催化活性, 起燃温度降低至 352 ℃。

关键词: 铈锆复合氧化物; 高比表面; 高温稳定性; 甲烷催化燃烧

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Cerium zirconium mixed oxides preparation and its methane catalytic combustion

LONG Zhi-qi, CUI Mei-sheng, PENG Xin-lin,

ZHANG Shu-li, HUANG Xiao-wei

(Griem Advanced Materials Co., Ltd.,

General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The cerium zirconium mixed oxides with high performance such as high surface area, good thermal stability were prepared by the method of co-precipitation and hydrothermal treatment. The stable crystal phase was formed under low temperature of 400 ℃, the surface area of fresh sample calcined at 500 ℃ is up to 135.44 m²/g, and the surface area of aged sample calcined at 900 ℃ for 6 h is 44.07 m²/g. The more thermal stable cerium zirconium mixed oxide powders were obtained by the process of co-deposition and hot aging, and by the technology of Al³⁺ doping modification, whose highest surface area of aged samples at 950 ℃ for 2 h is up to 59.62 m²/g. The superior mixed oxide is formed with the active alumina introduction into cerium zirconium mixed oxides, whose fresh surface area is 188.92 m²/g, aged sample at 950 ℃ for 4 h is 71.64 m²/g, and aged sample at 1 050 ℃ for 4 h is 58.10 m²/g. The mixed oxides was characterized by means of X-ray diffraction, adsorption and desorption. The cerium zirconium catalyst was obtained by palladium metal impregnation techniques. With methane catalytic combustion as probe reaction, the catalytic activity of cerium zirconium mixed oxides was studied, and the results show that cerium zirconium mixed oxides is a good carrier of support for combustion catalysts. The catalytic activity of palladium supported cerium zirconium catalyst is high, whose light-off temperature is as low as 352 ℃.

Key words: cerium zirconium mixed oxides; high surface area; good thermal stability; methane catalytic combustion

① 收稿日期: 2005 - 09 - 23; 修订日期: 2005 - 12 - 12

通讯作者: 龙志奇; 电话: 010 - 8224118; E-mail: dragonzhiqi@sina.com

铈锆复合氧化物材料在汽车尾气净化催化剂中得到了广泛应用,是十分重要的活性涂层材料,市场前景十分广阔^[1]。铈锆复合氧化物的成功来源于以下特点:高稳定性;高氧化还原能力($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$);高储放氧能力^[2, 3]。这些特征使三效催化剂具有高的低温催化转化性质。

铈锆复合氧化物制备方法有共沉淀法^[4]、柠檬酸络合法^[5]、溶胶-凝胶法^[6, 7]、模板法^[8]、固相反应^[9]、超临界技术^[10]和 chemical filing 工艺^[11]等。共沉淀方法采用铈、锆盐溶液进行制备,具有原料便宜,工艺简单,易工业化放大等特点。文献结果表明,以铈锆复合氧化物为二载材料(活性涂层)用于汽车尾气净化催化剂方面研究工作很多,而且已获得成功并大量应用。以铈锆为载体,负载过渡金属如 Cu、Fe 等制成催化材料人们已有研究^[12, 13],而作为甲烷燃烧催化剂的二载材料研究相关报道较少。本文作者在共沉淀方法的基础上,采用共沉淀-水热联合法制备了铈锆复合氧化物材料,并进行了物性表征;以铈锆复合氧化物为活性涂层,负载钯贵金属制成甲烷燃烧催化剂,研究其甲烷燃烧催化性质,以寻找性能良好的甲烷燃烧或有机废气催化净化材料,进一步拓展铈锆复合氧化物应用领域。

1 实验

1.1 铈锆复合氧化物的制备

采用共沉淀-水热联合法进行样品制备。将铈、锆或其他金属离子盐溶液(总摩尔数为 1.0; $n(\text{Ce})/n(\text{Zr})=3$)混合,加入 2 mol/L 氨水进行共沉淀,并移入高压反应釜中 160~180 ℃进行水热晶化 5 h,最后进行过滤、洗涤、干燥、500 ℃焙烧,得到复合氧化物材料。

1.2 甲烷燃烧贵金属催化剂制备

将得到的铈锆复合氧化物粉体,进行压片、粉碎、过筛,取 420~840 μm,然后交换吸附贵金属钯液,干燥后在一定温度下焙烧,得到铈锆负载氧化钯型甲烷燃烧催化剂。

1.3 物性表征及甲烷燃烧催化活性评价

铈锆复合氧化物材料比表面测试采用北京分析仪器厂 ST-08 型比表面分析仪,XRD 分析采用日本理学 D/MaX-III B 型 X 射线衍射仪,以 Cu K α 作辐射源,扫描范围(2 θ):10.00°~100.00°。物理

吸附特性表征分析在美国 Quantachrome 公司 Autosorb Automated Gas Sorption System 上进行。

甲烷燃烧催化活性测试在连续固定床微型催化反应评价系统中进行。具体评价方法见文献[14]。催化剂的活性表示为 $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ 。评价反应气组成为 1% CH₄, 5% O₂, 94% N₂,空速为 5×10^4 h。气相色谱型号为 GC-900,采用氢火焰检测器。其中 $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ 分别为甲烷在转化率为 10%, 50%, 90% 所对应的操作温度。

2 结果与讨论

2.1 共沉淀-水热联合法

2.1.1 稀土掺杂对铈锆比表面的影响

利用共沉淀-水热联合法,合成了铈锆复合氧化物粉体,500 ℃,3 h 焙烧新鲜比表面达 120 m²/g 以上,进行其它稀土掺杂,得到了更高比表面且更高稳定性的铈锆复合氧化物粉体,新鲜比表面达 135.44 m²/g,900 ℃,6 h 高温老化后最高达 44.07 m²/g,取得了良好的结果,如表 1 所列。同时也看出,随着掺杂物的不同,对铈锆复合氧化物的比表面影响不同,掺杂 Y、Pr 得到了较高的新鲜比表面。掺杂 La 对铈锆复合氧化物具有很好的稳定作用^[15],镧与铈原子半径相近,与铈锆更易形成均一稳定的固溶体。而稀土 Y 由于原子半径相差较大,掺入到铈锆固熔体中时,使晶格发生一定程度的畸变,产生了较多晶格缺陷,从而对新鲜比表面有较大提高,而这种比表面不稳定,高温老化比表面下降较快。

表 1 不同处理后掺杂其它稀土元素对铈锆复合氧化物比表面的影响

Table 1 Effect of other rare earth dopants to specific surface area of cerium zirconium mixed oxides after different treatments(m ² /g)		
Dopant	Fresh(500 ℃, 3 h)	Aged(900 ℃, 6 h)
Without	124.45	24.58
La	135.44	44.07
Y	152.31	26.70
Pr	144.83	31.80

2.1.2 X 射线衍射分析

由 X 射线衍射谱(图 1)可看出:制备的铈锆复合氧化物材料在 400 ℃左右即可形成稳定的晶相结构,这与文献报道结果相一致^[16]。并随焙烧温度的升高基本稳定。材料具有很好的高温稳定性。

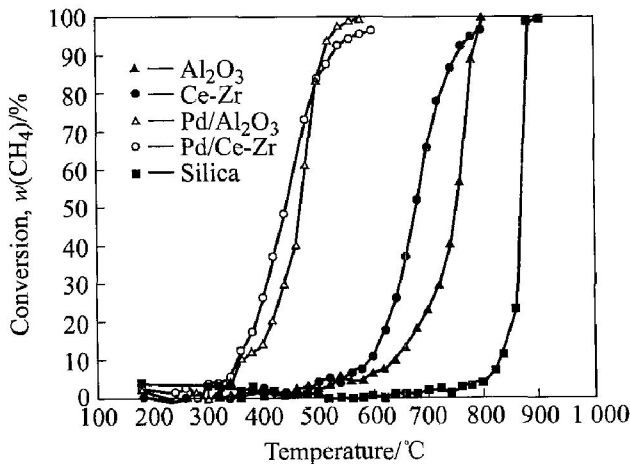


图 1 掺镧铈锆氧化物的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns for cerium zirconium oxide doped with lanthanum

2.1.3 过渡金属 Al 对铈锆复合氧化物性能的影响

为进一步提高铈锆复合氧化物的高温稳定性,同时增加材料的氧空位及缺陷,采用沉淀-陈化工艺,并掺杂过渡金属 Al 进行改性,取得了较好结果(表 2)。实验中铈锆溶液配比(摩尔比)为 $n(\text{Ce}):n(\text{Zr}):n(\text{La})=1:3:0.3$,沉淀剂加入到稀土复合料液中,经过陈化、过滤、600 °C 焙烧和 950 °C 老化 2 h 老化测其比表面积。

由表 2 可见,采用共沉淀-陈化工艺及掺杂改性技术,得到的样品具有较高新鲜比表面,而且高温稳定性高,经过 950 °C、2 h 高温老化后,仍维持较高比表面,最高达 59.62 m²/g。随着掺杂物 Al³⁺ 的浓度增加,铈锆复合氧化物新鲜比表面增加,而且高温稳定性有很大提高。陈化工艺有利于铈锆共晶,形成稳定固溶体,而掺杂物 Al³⁺ 对粉体性能有很大提升作用。

表 2 不同处理条件下掺杂物 Al³⁺ 对铈锆复合氧化物比表面的影响

Table 2 Effect of dopant Al³⁺ to specific surface area of Ce-Zr oxides under different treatments

$x(\text{Al}^{3+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
	600 °C, 3 h	950 °C, 2 h
0	104.57	26.26
0.006 5	130.61	47.18
0.013 0	168.32	54.35
0.026 0	194.20	59.62
0.048 0	175.98	58.97
0.110 0	239.75	54.71

2.2 高温老化与活性氧化铝的引入对铈锆性能影响

随着国内外汽车尾气排放标准进一步加严,为提高催化净化器的效能,一般将其前移,更接近发动机,使得催化剂必须能耐受更高的操作温度(900 ~ 1 000 °C)。但是铈锆复合氧化物通常在如此高温下,会发生相变分离,而导致性能大幅下降。

为此,将铈锆氧化物中引入一定量活性氧化铝进行复合,得到了更高性能的氧化物材料。样品新鲜比表面和老化比表面如表 3 所列。

表 3 不同处理条件时 Al₂O₃ 复合对铈锆氧化物比表面的影响

Table 3 Effect of alumina introduction to specific surface area of Ce-Zr oxides under different treatments

Sample (mass ratio)	600 °C, 3 h	950 °C		1 050 °C	
		1 h	4 h	2 h	4 h
CZ	87.62	59.81	56.86	36.55	35.99
CZ/Al ₂ O ₃ (1: 2)	109.27	75.42	74.38	68.67	53.45
CZ/Al ₂ O ₃ (1: 1)	188.92	73.31	71.64	59.69	58.10

由表 3 可知,采用共沉淀-水热联合技术制备的铈锆复合氧化物,经 950 °C、4 h 老化, CZ 样品比表面为 56.86 m²/g,经 1 050 °C、4 h 高温老化,比表面达 35.99 m²/g,稳定性已经很高。将活性氧化铝与铈锆氧化物进一步复合后,得到了更高性能的氧化物材料, CZ/Al₂O₃ (1: 1) 新鲜比表面达 188.92 m²/g,经 950 °C、4 h 高温老化后,比表面达 71.64 m²/g,经 1 050 °C、4 h 高温老化,比表面达 58.10 m²/g,这说明二者之间有很好的协同作用,起到了相互稳定的效果,而且稳定性与氧化铝引入量相关。

2.3 铈锆复合氧化物物理吸附性能测试

对 Al³⁺ 掺杂浓度为 0.026 mol/L 的样品,经多点 BET 比表面分析测试,铈锆复合氧化物样品新鲜比表面达 190.8 m²/g,平均孔径 8.867 nm(图 2),总孔容为 0.423 mL/g。制备的铈锆复合氧化物具有一定中孔材料特征,曲线中有较为明显的吸脱附滞后环(图 3)。

2.4 甲烷燃烧催化活性表征

图 4 所示为铈锆复合氧化物与氧化铝为载体及负载钯催化材料的甲烷燃烧催化活性比较曲线。其中 Silica(石英砂)通常认为是催化惰性物质,以它

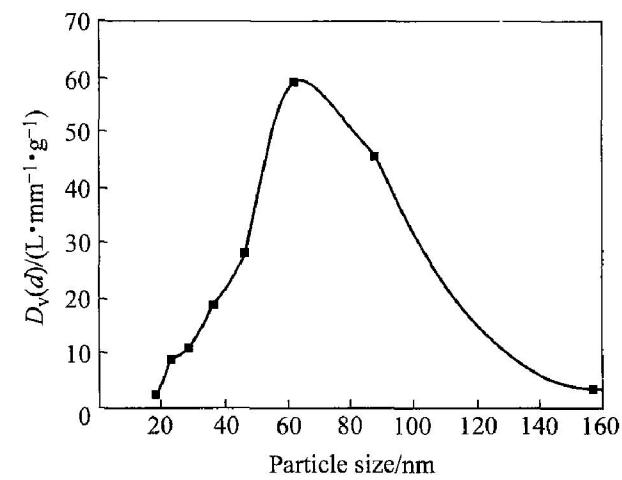


图 2 BJH 脱附孔径的分布

Fig. 2 Pore size distribution of BJH adsorption

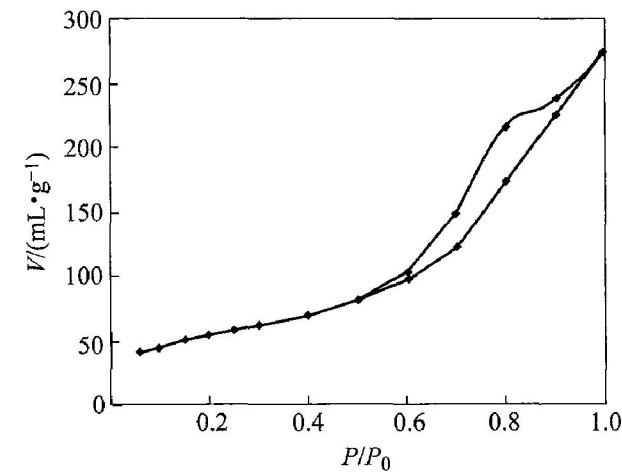


图 3 铈锆复合氧化物等温吸脱附曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption-desorption curve of Ce-Zr oxide

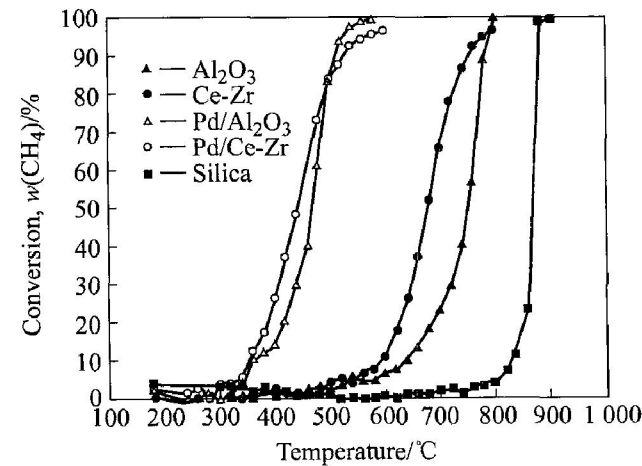


图 4 铈锆和氧化铝及为二载负载钯催化材料的甲烷燃烧性能的比较

Fig. 4 Methane catalytic combustion comparison of Ce-Zr oxide, alumina and related Pd catalyst

为参比物比较催化材料对甲烷燃烧催化性能。由图 4 可知, 石英砂的甲烷燃烧起燃温度很高, 达 833 ℃, 而且燃烧速度很快, 通常认为此燃烧为气相中气体非催化燃烧。而铈锆复合氧化物用于甲烷燃烧具有一定催化活性, 起燃温度降为 597 ℃。而在铈锆复合氧化物上负载单钯贵金属后, 催化活性进一步大大提高, 起燃温度降为 352 ℃。同时也可看出, 铈锆复合氧化物比氧化铝在低温起燃方面具促进作用, 可提高催化材料的低温活性, 是性能较好的催化燃烧二载材料^[17]。甲烷是最为典型、最难氧化的有机物, 铈具有储放氧功能, 与锆复合后二者之间具协同作用, 提高了材料对活性氧的迁移能力。同时铈锆复合氧化物中丰富的活性氧(表面吸附氧和晶格氧)对甲烷催化燃烧(或氧化)也具有关键促进作用^[18]。

3 结论

采用共沉淀-水热联合法制备了高比表面铈锆复合氧化物材料, 在较低焙烧温度 400 ℃下形成了稳定的晶相结构, 500 ℃焙烧新鲜比表面达 135.44 m²/g, 900 ℃、6 h 老化后比表面仍维持 44.07 m²/g。采用沉淀-陈化工艺, 并 Al 掺杂改性, 得到的铈锆复合氧化物, 稳定性更高, 经 950 ℃、2 h 老化后, 最高比表面达 59.62 m²/g。活性氧化铝与铈锆复合氧化物有协同作用, 二者复合得到了更高性能的氧化物材料, 新鲜比表面为 188.92 m²/g, 经 950 ℃、4 h 老化后, 比表面为 71.64 m²/g, 经 1 050 ℃、4 h 老化后, 比表面为 58.10 m²/g。铈锆是很好的催化燃烧二载材料, 负载 Pd 贵金属催化粒子后, 甲烷燃烧催化活性有很大提高, 在高空速 5 × 10⁴ h⁻¹下起燃温度为 352 ℃。

REFERENCES

[1] Masui T, Zaki T, Machida K I. Preparation of ceria-zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 303 - 304: 49 - 55.

[2] Leitenburg C D, Trovarelli A, Llorca J, et al. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutane[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 139: 161 - 173.

[3] Hirano M, Miwa T, Inagaki M. Low-temperature direct synthesis of nanoparticles of fluorite-type ceria-zirconia solid solutions by "Forced Cohydrolysis" at 100

- ℃[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 158: 112 - 117.
- [4] 彭新林, 龙志奇, 崔梅生, 等. 共沉淀法合成铈锆复合氧化物及表征[J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(S2): 104 - 107.
- PENG Xin-lin, LONG Zhi-qi, CUI Mei-sheng, et al. Characterization and preparation of cerium-zirconium composite oxides by a co-precipitation approach[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2002, 20(S2): 104 - 107.
- [5] 翟彦青, 刘源, 王丽. 柠檬酸络合法制备铈锆氧化物固溶体及其表征[J]. *内蒙古工业大学学报*, 2001, 20(3): 161 - 165.
- ZHAI Yan-qing, LIU Yuan, WANG Li. Preparation of Ce-Zr-O by citrate method and its characterization[J]. *Journal of Inner Mongolia Polytechnic University*, 2001, 20(3): 161 - 165.
- [6] 杨志柏, 林培琰, 肖莉, 等. 改进的溶胶-凝胶法制备固溶体及其表征[J]. *功能材料*, 2000, 31(6): 657 - 659.
- YANG Zhi-bo, LIN Pei-yan, XIAO Li, et al. CeO₂-ZrO₂ solid solutions prepared by modified sol-gel method and their characteristics[J]. *Journal of Functional Materials*, 2000, 31(6): 657 - 659.
- [7] Thammachart M, Meeyoo V, Risksomboon T, et al. Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2001, 68: 53 - 61.
- [8] 杜玉成, 张久兴, 何洪. 高比表面积纳米结构 Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 固溶体的模板组装[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(S2): 44 - 47.
- DU Yu-cheng, ZHANG Jiu-xing, HE Hong. High specific surface of Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ solid solution nano structure by templated assemble[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(S2): 44 - 47.
- [9] Afanasiev P. Ce-Zr mixed oxides prepared in molten nitrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 340: 74 - 78.
- [10] 翟彦青, 刘源, 王丽. 超临界干燥法制备铈锆氧化物固溶体[J]. *内蒙古工业大学学报*, 2001, 20(4): 245 - 249.
- ZHAI Yan-qing, LIU Yuan, WANG Li. Preparation of Ce-Zr-O solid solution by supercritical drying method[J]. *J Inner Mongol Polytechnic University*, 2001, 20(4): 245 - 249.
- [11] Nakano K, Masui T, Adachi G Y. Redox behavior of ceria-zirconia mixed oxides modified by the chemical filing process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 344: 342 - 346.
- [12] Vic L K, Stephanopoulos M F. Reduction characteristics of copper oxides in cerium and zirconium oxide systems[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 171: 13 - 29.
- [13] Nascente P A P, Dulcina P F, de Souza. XPS characterisation of ceria-stabilised zirconia doped with iron oxide[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 144 - 145: 1 - 4: 228 - 232.
- [14] 崔梅生, 李明来, 张顺利, 等. 钙钛矿催化材料 La_{1-x}Ce_xCoO_{3+δ} 的制备、表征及甲烷燃烧催化性质[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9): 1580 - 1584.
- CUI Mei-sheng, LI Ming-lai, ZHANG Shun-li, et al. Preparation and physico-chemical characterization of La_{1-x}Ce_xCoO_{3+δ} perovskite catalyst and its methane catalytic combustion[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(9): 1580 - 1584.
- [15] 肖莉, 林培琰, 杨志柏, 等. Ce-Zr 固溶体的纯度及其在三效催化剂中的作用[J]. *分子催化*, 2000, 14(2): 81 - 86.
- XIAO Li, LIN Pei-yan, YANG Zhi-bo, et al. Phase purity of CeO₂-ZrO₂ solid solutions and their effects on three-way catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2000, 14(2): 81 - 86.
- [16] 郝仕油, 周雪珍, 辜子英, 等. 超细 Ce-Zr-O 粉末的制备及其影响因素[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2002, 30(2): 4 - 6, 22.
- HAO Shi-you, ZHOU Xue-zhen, GU Zi-ying, et al. Preparation and influence factors of ultra-fine Ce-Zr-O powder[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2002, 30(2): 4 - 6, 22.
- [17] González-Velasco J R, Gutiérrez-Ortiz M A, Marc J L, et al. Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 1999, 22(3): 167 - 178.
- [18] Rodriguez J A, Wang X, Liu G, et al. Physical and chemical properties of Ce_{1-x}Zr_xO₂ nanoparticles and Ce_{1-x}Zr_xO₂(1 1 1) surfaces: synchrotron-based studies[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 228: 11 - 19.

(编辑 陈爱华)