

文章编号: 1001-3555(2007)04-0338-06

固相反应-结构导向法合成铈锆固溶体

吴韶亮, 高 晓, 刘欣梅¹⁾, 阎子峰

(中国石油大学(华东) 重质油加工国家重点实验室, 中石油催化重点实验室, 山东 东营 257061)

摘 要: 为获得结构和性能优化的铈锆固溶体, 将固相反应-结构导向法引入制备过程, 分别考察了 NaOH 添加量、铈锆比、晶化温度、晶化时间和表面活性剂加量等因素对固溶体结构的影响. 结果表明, 采用固相反应-结构导向法可以得到比表面较大的四方相铈锆固溶体, 但其热稳定性还有待于进一步改善. OH^-/Zr 是影响固溶体结构的主导因素, 它不仅影响着比表面的大小, 还控制着晶相转化过程.

关 键 词: 铈锆固溶体; 固相反应; 比表面; 晶体结构

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

从 20 世纪 90 年代开始, 铈锆固溶体作汽车尾气净化催化剂载体受到国内外学者的广泛关注, 这主要是其拥有良好的储氧性能, 较高的热稳定性以及优异的低温催化性能, 从而贡献于催化剂较宽的工作窗口和较低的启燃温度. 汽车在行驶过程中多变的工况, 要求固溶体应具有较高的比表面积和良好的热稳定性, 以维持活性组分在任何条件下的良好分散, 但遗憾的是常规的固溶体, 不仅比表面较小而且热稳定性较差. 鉴于此, 广大研究人员从合成路径入手设想通过调变合成路线和合成因素得到大比表面和热稳定性优良的铈锆固溶体.

迄今为止, 已报道的铈锆固溶体的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[1~3]、共沉淀法^[4~6]、水热法^[7~9]、物理合成法^[10, 11]等, 但其性能各有优缺点, 制备过程还需进一步改善.

我们首次将固相反应-结构导向法引入铈锆固溶体的合成中. 近年来, 固相反应在化学合成中得到了广泛的应用^[12, 13], 所谓固相反应就是指在没有外加溶媒的条件下, 反应以固-固相进行. 而结构导向主要是指在反应过程中引入表面活性剂等, 控制过渡态以及产物的晶型结构、粒子的生长速度, 并引导各过渡态粒子生成某种特定骨架结构的产物. 因固相反应不需要溶媒, 只依靠反应物中的结晶水或反应过程中的吸附水, 因而从根本上减少了污染源, 具有绿色化学的特点.

1 实验部分

1.1 铈锆固溶体的合成

将一定配比的硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和氧氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 及十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 混合研成细粉, 另将 NaOH 研成细粉, 两者混合研磨发生反应. 将所得混合物转入带四氟乙烯衬里的高压反应釜中晶化一段时间, 然后将所得产物用去离子水洗至不含氯离子, 干燥、焙烧后即得铈锆固溶体.

1.2 样品表征

1.2.1 晶体结构 所用仪器为日本 Rigaku 公司生产的 D/max-III A 型 X 射线衍射仪, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, 操作电压 35 kV, 操作电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 75^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$.

1.2.2 比表面积及孔结构 采用 N_2 静态吸附容量法测比表面和孔结构. 所用仪器为美国 Micromeritics 公司生产的 Microstar 3000 多功能吸附仪. 样品首先在 350°C 脱气 4 h, 然后于液氮温度下 (77.3 K) 以高纯氮为吸附介质测定其吸脱附等温线. 介孔孔径由 BJH 法获得, 比表面用 BET 公式计算.

2 结果与讨论

2.1 NaOH 添加比例对铈锆固溶体结构的影响

固定 Ce/Zr 为 1/4、 $\text{CTAB}/[\text{Ce} + \text{Zr}]$ 为 1/10、

收稿日期: 2006-08-17; 修回日期: 2006-09-28.

作者简介: 吴韶亮, 男, 1981 年 7 月生, 硕士生.

1) 通讯联系人, E-mail: lxmei@hpu.edu.cn.

晶化温度 110 °C, 晶化时间 24 h, 考察 NaOH 添加

比例对固溶体结构的影响, 所得结果示于图 1. 当

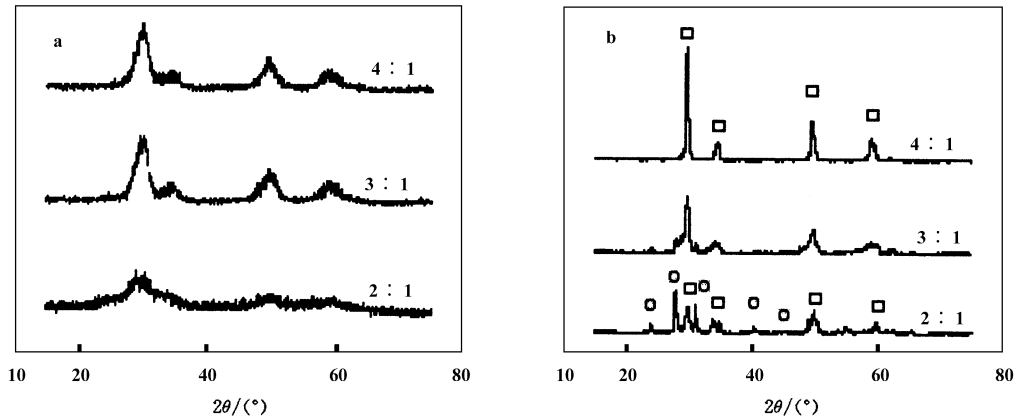


图 1 用不同 OH⁻/Zr 比制得的铈锆固溶体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ceria-zirconia solid solution prepared using different OH⁻/Zr ratio

(a) before calcination; (b) 800°C

○ Monoclinic; □ Tetragonal

OH⁻/Zr (mol) 为 2 时, 新鲜样品的 XRD 衍射峰为较宽的馒头峰, 表明样品趋于无定型结构; 但当 OH⁻/Zr 增加到 4 时, 衍射峰强度明显增强, 得到四方相的铈锆固溶体. 800 °C 焙烧后, 固溶体的结构发生了明显变化, 低 OH⁻/Zr 时的无定型结构转化成单斜相和四方相的混晶, 衍射峰的强度相对较低; 高 OH⁻/Zr 时制得的样品, 尽管焙烧前后相态没有变化, 但结晶度明显提高. 而 OH⁻/Zr 为 3 时所得样品的结构介于 2、4 所得样品之间, 单斜相的结构明显少于 2 时所得样品的. 由此意味着 OH⁻/Zr 控制着铈锆固溶体相态的转化.

NaOH 添加量对铈锆固溶体结构的影响主要分为以下两方面: 一方面归因于 NaOH 对铈锆固溶体

中间物种 [ZrO(OH)_x(Ce(OH)_y · nH₂O] 聚合度的影响, 在晶化过程中 [ZrO(OH)_x(Ce(OH)_y · nH₂O] 之间通过氢键、羟桥键的作用形成稳定的三维或二维结构的聚合物, 各聚合物为减小自身的表面张力, 相互之间又可以通过氧桥进一步聚合连接. 另一方面与 Na⁺ 在晶化过程中对晶相的选择作用密切相关^[14], Na⁺ 拥有促进晶化过程的功能, 因而随着 NaOH 量的增加, 晶粒之间相互聚合形成网状晶体结构的几率增加, 这就决定了高 OH⁻/Zr 有利于高结晶度铈锆固溶体的形成.

虽然高 OH⁻/Zr 有利于合成晶型结构较好、四方相纯度较高的固溶体, 但随着 OH⁻/Zr 的增大, 制得固溶体的比表面积逐渐降低(见表 1). 这是因

表 1 NaOH 加入量对铈锆固溶体比表面及孔径的影响

Table 1 Effect of OH⁻/Zr ratio on surface area and pore diameter of ceria-zirconia solid solution

OH ⁻ /Zr (mol)	Before calcination		Caicined at 800 °C	
	Surface area (m ² · g ⁻¹)	Pore diameter (nm)	Surface area (m ² · g ⁻¹)	Pore diameter (nm)
2: 1	157.35	3.65	15.96	22.7
3: 1	162.68	3.50	9.95	24.0
4: 1	173.25	3.52	6.95	26.0
5: 1	179.34	3.60	6.54	23.5

为 OH⁻/Zr 增大使得中间物种的聚合速度加快, 聚合度变大, 因而形成的固溶体微晶粒径增大, 这与 XRD 的表征结果也是一致的.

由固溶体焙烧前后孔径的对比发现: 800 °C 焙烧后, 铈锆固溶体的孔径明显变大, 由未烧样品的

4.0 nm 以下增加到 20 nm 以上. 这是因为焙烧过程中, 固溶体原来的孔道结构会不断脱除颗粒上的配位水、非架桥羟基和架桥羟基, 引起纳米粒子的团聚, 尤其是非架桥羟基之间缩合脱水反应的发生: Zr-OH + Ce-OH → Zr-O-Ce + H₂O. 使原来的氢

键变为 T-O-T' 键, 从而造成骨架结构的转化, 使得对比表面积贡献较大的孔道被堵塞或者合并, 孔道数目减少, 平均孔径增大, 比表面积减小. 由此也说明, 制得固溶体的热稳定性还需进一步改进.

2.2 Ce/Zr 比对铈锆固溶体结构的影响

Ce/Zr 比不仅会影响到制得的铈锆固溶体的比表面积, 还会影响固溶体的结构和氧化还原活性^[15], 合适的 Ce/Zr 比是铈锆固溶体获得高活性的关键因素. 因此固定 OH^-/Zr 为 4/1、CTAB/[Ce + Zr] 为 1/10、晶化温度为 110 °C、晶化时间 24 h 时, 对不同 Ce/Zr 比进行了考察(图 2).

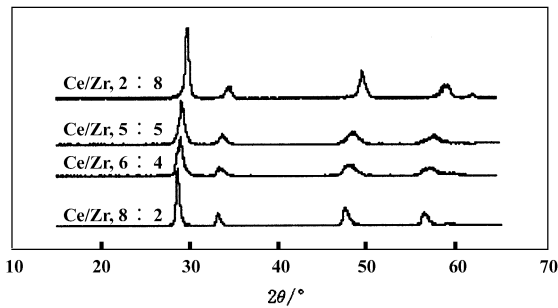


图 2 在 800 °C 焙烧具有不同 Ce/Zr 比的铈锆固溶体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of ceria-zirconia solid solution with different Ce/Zr ratio at 800 °C calcination

由图 2 得, 随 CeO_2 含量的增加, 铈锆固溶体中四方相的衍射峰逐渐向低角度移动, 2 theta 值由 29.5° 减小到 28.6°, 而 d 值则由 0.3024 nm

增大到 0.3124 nm (见表 2). 这是因为 Zr^{4+} 的半径为 0.084 nm, 而 Ce^{4+} 的半径为 0.097 nm, 反应中 Ce 的增加使得铈锆固溶体晶胞中 Ce 的含量增加, 因而晶胞常数逐渐增大.

由表 2 得, 铈锆固溶体的比表面积随着 Ce/Zr

表 2 Ce/Zr 比对 800 °C 焙烧后固溶体比表面积的影响

Table 2 Effect of different Ce/Zr ratio on surface area of solid solution calcined at 800 °C

Ce/Zr	Surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	d value /nm
2: 8	6.81	0.3024
4: 6	7.54	0.3035
5: 5	8.95	0.3057
6: 4	10.39	0.3084
8: 2	13.02	0.3124

比的增大而变大. 800 °C 焙烧后, 铈锆固溶体的比表面积很小, 而且随 Ce/Zr 比变化较大. 因而在应用过程中, 可以针对不同的需求进行 Ce/Zr 的调变来满足要求.

2.3 晶化温度对铈锆固溶体结构的影响

在功能材料的合成过程中, 温度是主要的动力学控制因素, 因此在固溶体的合成过程中也重点考察了晶化温度对样品结构的影响. 通过对 OH^-/Zr 为 4/1、Ce/Zr 为 1/4、CTAB/[Ce + Zr] 为 1/10 时晶化 24 h 制得的铈锆固溶体分析发现, 随着晶化温度的升高, 衍射峰强度增强, 峰形变窄(图 3(a)).

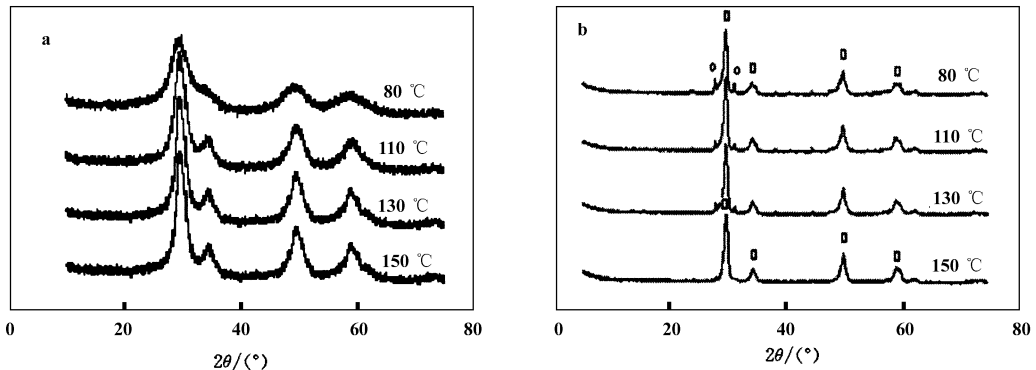


图 3 不同晶化温度下制得的铈锆固溶体的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of ceria-zirconia solid solutions prepared at different calcination

(a) before calcination; (b) after 800 °C

○ monoclinic; □ tetragonal

这表明随着晶化温度的提高, 固溶体结晶度增加, 晶粒长大. 这是因为升温过程中, 晶核生长速率大于晶核的形成速率, 所以在较高的温度下生成的晶

粒较大. 由焙烧后试样的 XRD(图 3(b)) 得, 随着晶化温度的升高, 单斜相衍射峰的强度逐渐减弱, 直至消失. 由此表明较高的晶化温度有利于四方相

固溶体面族的生长. 因此合成四方相纯度较高的铈锆固溶体适宜采用较高的晶化温度.

2.4 晶化时间对铈锆固溶体结构的影响

固定试验条件 OH^-/Zr 为 4/1、 Ce/Zr 为 1/4、 $\text{CTAB}/[\text{Ce} + \text{Zr}]$ 为 1/10、晶化温度 110 °C 时, 不同晶化时间下制得的铈锆固溶体的 XRD 如图 4 所示,

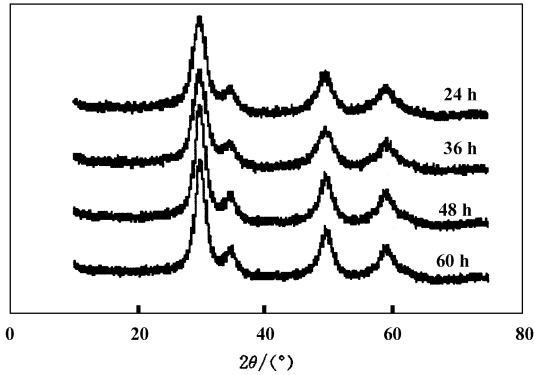


图4 经不同晶化时间制备的未焙烧铈锆固溶体的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of ceria-zirconia solid solutions prepared for different no calcined

随着晶化时间的延长, 铈锆固溶体的晶粒逐渐长大. 这是因为在晶化过程中存在晶核的形成和长大过程, 在晶化初期, 晶核的形成速率占主导地位, 随着晶化时间的延长, 晶核的生长速率逐渐占据主导地位, 形成的固溶体晶粒逐渐变大, 因而导致衍射峰强度增强, 峰形变窄.

2.5 表面活性剂添加量对铈锆固溶体结构的影响

OH^-/Zr 为 4/1、 Ce/Zr 为 1/4、晶化温度 110 °C 时反应 24 h 制得的铈锆固溶体经 800 °C 焙烧后, 当 $\text{CTAB}/[\text{Ce} + \text{Zr}]$ 为 1/8 时衍射峰强度较弱(图 5), 固溶体拥有相对较小的晶粒度, 这是因为在合

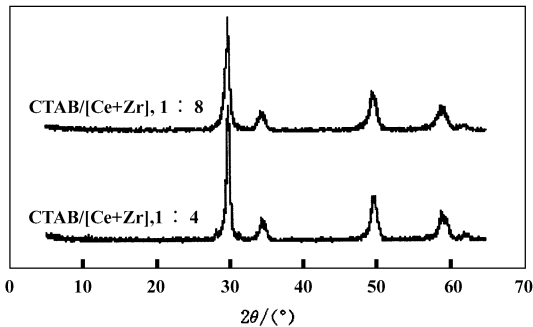


图5 表面活性剂加量对 800 °C 焙烧后铈锆固溶体晶体结构的影响

Fig.5 XRD patterns of ceria-zirconia solid solution prepared using different addition amount of surfactant and calcined at 800 °C

成过程中表面活性剂能降低晶粒之间的表面张力, 抑制固溶体微晶的生长, 并且在一定程度上减缓了固溶体中间物种的聚合速度, 使其保持较小的晶粒度, 从而贡献于较大的比表面积和较高的热稳定性.

由表 3 得到, 适量的添加表面活性剂, 可以制表 3 CTAB 加入量对 800 °C 焙烧后固溶体比表面积及孔径的影响

Table 3 Effect of addition amount of CTAB on specific surface area and pore diameter calcined at 800 °C

CTAB/[Ce + Zr]	S_{BET} (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g) 800 °C
1: 8	256.84	14.8
1: 10	240.41	13.6
1: 12	157.63	8.4
1: 14	154.87	6.59

得大比表面积的固溶体. 焙烧前后固溶体的比表面积均随着表面活性剂添加量的增加而增大, 这与 XRD 的结论也是一致的.

在固相反应过程中, 表面活性剂还能在一定程度上减缓反应速度, 提高制得固溶体的均匀性. 但是表面活性剂添加过多则会造成固溶体成本太高, 而且还会使表面活性剂的脱除过程变得繁琐, 这对其应用是不利的.

3 铈锆固溶体热稳定性的考察

图 6 给出了 OH^-/Zr 为 4/1、 Ce/Zr 为 4/1 晶化

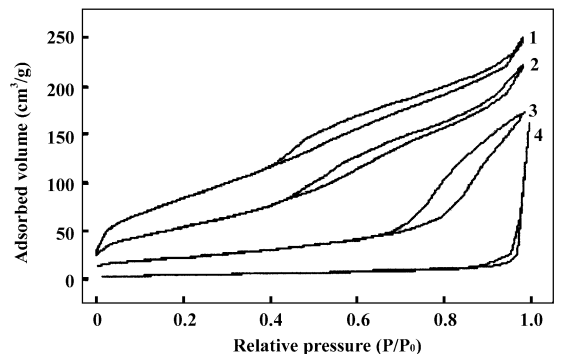


图6 焙烧前后铈锆固溶体的吸附等温线 Fig.6 The isotherms of ceria-zirconia solid solution calcined at different temperature

1-before calcination 2-450 °C 3-600 °C 4-800 °C 温度 110 °C, 晶化时间 24 h, $\text{CTAB}/[\text{Ce} + \text{Zr}]$ 为 1/8 制得的铈锆固溶体在不同温度下焙烧所得的吸附等温线, 可以看出未焙烧样品拥有典型的 IV 型等

温线,表明所得产物含有一定量的介孔.但随着焙烧温度的提高,吸附等温线逐渐由 450 °C 焙烧后的 IV 型转向 800 °C 焙烧后的 V 型,且吸附量也明显降低.这表明随着焙烧温度的升高,制得铈锆固溶

体的晶粒相互聚结,比表面下降,孔结构逐渐消失.表 4 的数据表明焙烧温度对样品的比表面和孔结构影响显著.随着焙烧温度的升高,试样的比表面积逐渐下降,孔径逐渐增大.这是因为在焙烧过

表 4 焙烧温度对铈锆固溶体比表面及介孔结构的影响

Table 4 Effect of calcination temperature on surface area and mesopore structure of ceria-zirconia solid solution

Structure parameter	Calcination temperature (°C)			
	Before calcination	450	600	800
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	316.3	198.4	80.1	15.0
Pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.358	0.339	0.263	0.054
Pore diameter (nm)	4.09	4.53	12.07	24.15

程中样品逐渐失水缩合,孔壁坍塌,从而介孔结构被破坏;到 800 °C 时,比表面积大幅度下降,孔结构已基本被破坏.

铈锆固溶体作为三效催化剂的助剂或载体,大的比表面积是其高储氧能力的先决条件.而由于路况等原因,有时尾气温度会到达 800 °C 以上.可是通过实验发现,800 °C 时铈锆固溶体的介孔结构已经基本崩塌,比表面积很小.因此铈锆固溶体的热稳定性还有待于改善,而固相反应-结构导向法作为一种较新的合成方法还需进一步完善.

4 结 论

在适宜的合成条件下,固相反应-结构导向法可以制得比表面积较大的铈锆固溶体,但是其热稳定性较差.铈锆固溶体的结构可以通过各合成因素调变,在各个影响因素中,NaOH 添加量对铈锆固溶体的结构影响最大,决定着制得的铈锆固溶体的相态.

参考文献:

[1] Feng Chang-gen(冯长根), Zhang Jiang-shan(张江山), Wang Ya-jun(王亚军). *Transactions of Beijing Institute of Technology*(北京理工大学学报)[J], 2005, **25**(1): 82 ~ 86

[2] Yang Zhi-bai(杨志柏), Lin Pei-yan(林培琰), Xiao Li(肖莉), et al. *Function Materials*(功能材料)[J], 2003, **31**(6): 657 ~ 659

[3] Overbury S H, Huntley D R, Mullins D R, Glavee G N. *Catal. Lett.* [J], 1998, **51**: 133 ~ 138

[4] Feng Chang-gen(冯长根), Hu Yu-cai(胡玉才), Wang Li-qiong(王丽琼). *Appl. Chem.*(应用化学)[J],

2003, **20**(2): 159 ~ 162

[5] Zhang Lei(张磊), Liu Yuan(刘源), Bai Xue(白雪). *Chin. Rare. Earth Soc.*(中国稀土学报)[J], 2002, **20**: 99 ~ 103

[6] Du Yu-cheng(杜玉成), Zhang Jiu-xing(张久兴), He Hong(何洪). *Chin. Rare. Earth Soc.*(中国稀土学报)[J], 2003, **21**: 44 ~ 47

[7] Zheng Yu-ying(郑育英), Huang Hui-min(黄慧民), Deng Shu-hua(邓淑华), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 2005, **21**(8): 1 227 ~ 1 231

[8] Orberati M, Billchem T, et al. FR97195463[P], 1999

[9] Orberati M, Bulanchard G, et al. FR 6171572[P], 1998

[10] Xu Da-peng(许大鹏), Wang Quan-yong(王权泳), Zhang Gong-mu(张弓木). *Chem. J. Chin. Univer.*(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(4): 524 ~ 530

[11] Trovarelli A, Zamar F, Liorca J, et al. *J. Catal.* [J], 1997, **169**(2): 490 ~ 502

[12] Yang Yu(杨彧), Jia Dian-zeng(贾殿赠), Ge Wei-wei(葛炜炜), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 2004; **20**(8): 881 ~ 888

[13] Zhou Yi-ming(周益明), Xin Xin-quan(忻新泉). *Chin. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 1999, **15**(5): 273 ~ 292

[14] Yin Shuang-feng(尹双凤), Li Li(李莉), Wang Heng-xiu(王恒秀), et al. *Acta. Chim. Sin.*(化学学报)[J]; 2003, (61): 869 ~ 877

[15] Ma Lei(马磊), Han Li-feng(韩立峰), Luo Meng-fei(罗孟飞), et al. *J. Mol. Catal.*(分子催化)[J], 2000; **14**(3): 175 ~ 178

Preparation of Ceria-zirconia Solid Solution by Solid-state Reaction – Surfactant Templating Coupling Method

WU Shao-liang, GAO Xiao, LIU Xin-mei¹⁾, YAN Zi-feng

(State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Dongying 257061 China)

Abstract: The solid-state reaction coupled with surfactant directing method was firstly introduced into the synthesis of ceria-zirconia solid solution. The synthesis parameters, such as OH⁻/Zr ratio, Ce/Zr ratio, crystallization temperature and amount of surfactant et al., were systematically investigated. The results showed that larger specific surface area of ceria zirconia solid solution with tetragonal phase could be exhibited by optimizing the synthesis parameters. Of pity is that the thermal stability should be improved. The ratio of OH⁻/Zr is the main factor to affect the structure of solid solution. It not only controls the surface area, but also decides the process of crystal phase transformation.

Key words: Ceria-Zirconia solid solution; Solid-state reaction; Surface area; Crystal phase

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国化学会和中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院科学出版基金资助、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生;用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容,本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。1992年分别被中科院和甘肃省科委评为“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”荣誉称号。

《分子催化》为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价18.00元。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅,欢迎来稿。