文章编号：1001-3555(2008)01-0061-04

Taguchi 设计法铈锆固溶体的优化合成

吴韶亮，刘欣梅[1)]，阎子峰
（中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室，中国石油催化重点实验室，山东 东营 257061）

摘　要：为了消除各个因素之间的交互作用，在单一因素考察的基础上，引入 taguchi 设计法综合考察 pH、Ce/Zr、老化温度、老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，铈锆比对铈锆固溶体的结构影响最大，其次是溶液的 pH 值、表面活性剂加入量、老化温度，而老化时间对试样比表面积的影响最小；taguchi 设计法优化后铈锆固溶体的比表面积可达 88.0 $m^2 \cdot g^{-1}$.

关　键　词：taguchi 设计法；铈锆固溶体；比表面
中图分类号：O643.3　　**文献标识码：**A

随着国内汽车保有量的日益增加和人们环保意识的增强，汽车尾气处理迫在眉睫[1,2]. 新的尾气净化标准和空燃比的提高要求催化剂拥有较高的热稳定性和低温催化性能，但现有催化剂载体在结构上的缺陷限制了催化剂催化转化性能的进一步改善，因而开发新一代催化剂载体成为发展的必然.

20 世纪 90 年代开始，铈锆固溶体因具有较高的储氧能力、热稳定性以及较好的催化性质而成为广大研究人员关注的焦点[3,4]. 但在单一因素法合成过程中，发现各因素间存在明显的交互作用. 为确定出影响因素的主次效应，消除各因素之间的交互作用，本文引入 taguchi 设计法对共沉淀法的合成条件进行了进一步的考察，以确定出铈锆固溶体较优的制备条件[5~8].

1 实验部分

1.1 铈锆固溶体的合成

取一定量的表面活性剂 P123 溶解在 300 mL 蒸馏水中，搅拌 3 h 后加入合适比例的硝酸铈 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和硝酸氧锆 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 搅拌 1 h；完全混合后，开始滴加氨水进行沉淀，最终调节至一定的 pH 值，然后在恒温水浴中回流老化，最终对所得产物抽滤、洗涤、80 ℃干燥 24 h，得铈锆固溶体 $Ce_xZr_{1-x}O_2$，分别在 500 ℃、800 ℃下焙烧考察其热稳定性.

1.2 比表面积及孔结构表征

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 Microstar3000 多功能吸附仪. 样品首先在 350 ℃脱气 4 h，然后于液氮温度下(77.3K)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.

1.3 优化实验方案设计

根据 taguchi 设计法原理，考察 Ce/Zr(mol/mol)、溶液 pH 值、老化温度 T(℃)、老化时间 Time(h)、表面活性剂加入量 P123/[Ce + Zr](mol/mol)等 5 个因素，同时每个因素取 4 个水平. 具体方案如表 1 所示，所得试样分别记为 M1 ~ M16，并对铈锆固溶体的比表面积进行测定，以确定最佳制备条件.

2 结果与讨论

2.1 Taguchi 设计法数据处理

利用 taguchi 设计法对实验数据进行处理，所用公式如式 1 所示：

$$S/N = -10 \times \log\left[\frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\right)\right] \quad (式 1)$$

S/N：Signal/Noise ratio，信噪比；

y：测试评价参数，如比表面积等，此处只取其数值；

收稿日期：2007-03-15；**修回日期：**2007-07-04.
作者简介：吴韶亮，男，生于 1981，硕士.
1）通讯联系人，e-mail：lxmei@hdpu.edu.cn.

n：同一实验重复次数.

在计算过程中，实验重复一次，n 取值1；评价参数选定为铈锆固溶体的比表面积，SA；因此式1可以简化为：

$$S/N = -10 \times \log\left[\frac{1}{SA^2}\right] \quad (式2)$$

通过对计算公式分析，发现 S/N 值的大小与所选评价参数(或者评价参数的平方)均成正比，因而 S/N 的最大值对应着所选评价参数的平方的最大值，由此也可以进行一些定性的判断. 由式2依次求得M1～M16的 S/N 值，结果如表1所示.

表1 Taguchi 设计法实验方案及结果

Table 1 the experimental scheme and results designed by the taguchi method

No.	Ce/Zr	pH	Temperature (℃)	Time (h)	P123/[Ce+Zr]	Area ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S/N
M1	2/8	9.0	20	12	1/75	149.6	43.5
M2	2/8	10.0	40	18	2/75	220.5	46.9
M3	2/8	10.5	60	24	3/75	250.5	48.0
M4	2/8	11.0	80	30	4/75	301.1	49.6
M5	4/6	9.0	40	24	4/75	161.6	44.2
M6	4/6	10.0	20	30	3/75	171.3	44.7
M7	4/6	10.5	80	12	2/75	120.1	41.6
M8	4/6	11.0	60	18	1/75	187.5	45.5
M9	6/4	9.0	60	30	2/75	145. 7	43.3
M10	6/4	10.0	80	24	1/75	147.5	43.4
M11	6/4	10.5	20	18	4/75	139.3	42.9
M12	6/4	11.0	40	12	3/75	161.7	44.2
M13	8/2	9.0	80	18	3/75	182.6	45.2
M14	8/2	10.0	60	12	4/75	110.9	40.9
M15	8/2	10.5	40	30	1/75	133.6	42.5
M16	8/2	11.0	20	24	2/75	149.0	43.5

对同一因素同一水平条件下得到的 S/N 求其算术平均值. 以M1为例，取Ce/Zr为2/8时的 S/N 算术平均值：

$$\overline{S/N} = \frac{43.5+46.9+48.0+49.6}{4} = 47.0 \quad (3)$$

同理，求得其它因素不同水平下的平均 S/N 如表2所示.

表2 各因素各水平平均 S/N 值

Table 2 the mean S/N of different factors and levels

	Ce/Zr	pH	T	Time	Sa/[Ce+Zr]
1	47.0	44.0	43.7	42.6	43.7
2	44.0	44.0	44.5	45.0	43.8
3	43.5	43.8	44.4	44.8	45.5
4	43.0	45.7	45.0	45.0	44.4

在taguchi设计法中，不管所考察的指标属于“越大越好”还是“越小越好”，通常情况下，S/N 值最大的水平对应为该条件下的最优水平，由此求得各因素的极差如表3所示.

由表3可见，在制备铈锆固溶体时，铈锆比对制得铈锆固溶体的比表面积影响最大，其次是老化时间、溶液的pH值、表面活性剂加入量、老化温度，而老化温度对固溶体的比表面积影响最小.

表3 各因素不同水平的极差以及不同因素影响大小排序

Table 3 the Delta and Rank of different factors and levels

	Ce/Zr	pH	T	Time	Sa/[Ce+Zr]
Extreme difference	4.0	1.9	1.3	2.4	1.8
Line up	1	3	5	2	4

由表2中各因素不同水平的平均 S/N 值作图，如图1所示. 各个因素的曲线的最高点表示在该点处铈锆固溶体拥有实验条件下的最大比表面积.

由图1确定出制备铈锆固溶体最优的条件如表4所示.

2.2 优化后铈锆固溶体热稳定性考察

在上述优化条件Ce/Zr为2/8；pH为11.0；老化温度为80 ℃；老化时间18 h；Sa/[Ce+Zr]为3/75进行了铈锆固溶体的合成. 就优化后的合成条件来看，Taguchi设计法的较优条件与单一因素法确定的较优条件存在一定差异(见表4)，这就是各

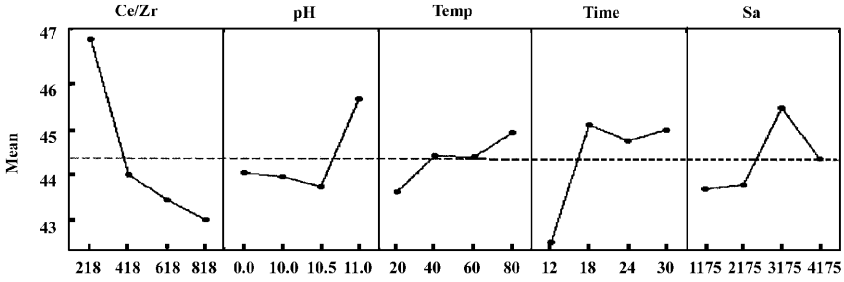

图 1 不同因素下信噪比 *S/N* 对制得铈锆固溶体的平均影响

Fig. 1 the mean effects of *S/N* on the surface area of ceria-zirconia solid solution at different factors

表 4 Taguchi 设计法铈锆固溶体优化合成条件

Table 4 The synthesis conditions optimized by taguchi design method

Factors	Ce/Zr (mol/mol)	pH	Temperature (℃)	Time (h)	Sa/[Ce + Zr] (mol/mol)
Reaction condition-T	2/8	11.0	80	18	3/75
Reaction condition-Co	2/8	11.0	80	30	2/75

Note: Reaction condition-T: the synthesis conditions optimized by taguchidesion method;

Reaction condition-Co: the synthesis conditions optimized by coprecipitation methed.

因素之间的相互作用造成的.

而且由表 5 中固溶体的氮气吸脱附数据可见，

表 5 铈锆固溶体的 N_2 等温吸附结果

Table 5 the N_2 isotherm adsorption results of ceria-zirconia solid solution

Calcinations temperature	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter (nm)
Fresh-taguchi	337.2	0.31	3.6
500 ℃-taguchi	220.8	0.18	3.5
800 ℃-taguchi	88.1	0.09	3.4
800 ℃-coprecipitation	57.4	0.07	3.5

在 Taguchi 设计法优化后的反应条件下制得的铈锆固溶体比表面积有了较大的提高，800 ℃焙烧后仍能保持在 88.1 $m^2 \cdot g^{-1}$，在同样采用共沉淀法的前提下，固溶体比表面积较单一因素法提高了近 40%，而且铈锆固溶体的可几孔径变化没有明显变化(图 2). 由此可以看出采用 Taguchi 设计法进行反应条件的优化还是有一定优势的.

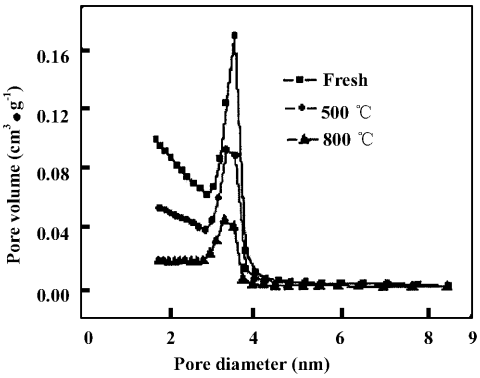

图2 Taguchi 设计法优化条件下铈锆固溶体孔径变化

Fig. 2 The pore diameter of ceria-zirconia solid solution optimized by taguchi method

由图 3 分析得，在优化后的实验条件下得到趋于无定形结构的固溶体，800 ℃焙烧后才显示明显的四方相结构，并且由峰形和衍射强度得到该样品

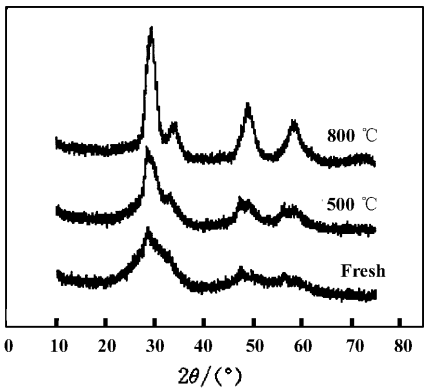

图 3 优化条件后铈锆固溶体的 XRD

Fig. 3 The XRD partterns of ceria-zirconia solid solution after optimizing reaction conditions

拥有较小的晶粒度，这贡献于其较大的比表面，比表面数据也充分验证这一点.

3 结 论

结果表明，用 taguchi 设计法能够比较全面的考察各个反应因素对制得的铈锆固溶体结构的影响，通过对铈锆固溶体表征结果的 taguchi 设计法处理，能够较好的抓住影响铈锆固溶体制备的主次因素，通过对主次因素的分析、优化最终制备出大比表面和较高热稳定性的铈锆固溶体，充分显示了该法在功能材料结构优化方面的优势.

参考文献：

[1] GaoPing(高 平), Cui Fang(崔 芳). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2004, **18**(3): 203 ~ 207

[2] Chen Guang-xin(陈广新), Yu Lin(余 林). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2005, **19**(4): 260 ~ 265

[3] a. Masakuni Ozawa. *J. Alloys Compounds*[J], 1998, **275 ~ 277**: 886 ~ 890

b. Wu Shao-liang(吴韶亮), Gao Xiao(高 晓), Liu Xin-mei(刘欣梅), Yan Zi-feng(阎子峰). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(4): 338 ~ 343

[4] a. Toshiyuki Masui, Tetsuya Ozaki, Ken-ichi Machida. *J. Alloys Compounds*[J], 2000, **303 ~ 304**: 49 ~ 55

b. Hu Tao(胡 涛), Yang Jian(杨 建), Zhao Jun(赵 军), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(6): 510 ~ 514

[5] Song Ling-yan(宋凌雁), Li Yong-Dan(李永丹), Wu Dong-Fang(吴东方). *Chem. Onl.* (化学通报)[J], 2003, (10): 665 ~ 668

[6] Tang S H, Tan Y J, Sapuan S M, *et al. J. Mater. Proce. Technol.* [J], 2007, **182**: 418 ~ 426

[7] Zhaoxia Song, Wei Liu, Hiroyasu Nishiguchi. *Catal. Comm.* [J], 2007, **8**: 725 ~ 730

[8] Julie Z. Zhang, Joseph C Chen, E. Daniel Kirby. *J. Mater. Proce. Technol.* [J], 2007, **184**: 233 ~ 239

The Synthesis of Ceria-Zirconia Solid Solution Optimized by Taguchi Design Method

WU Shao-liang, LIU Xin-mei[1)], YAN Zi-feng

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

Abstract: In order to eliminate the interaction of different factors, Taguchi design method is introduced into optimizing the synthesis conditions of the ceria-zircon solid solution on the basis of single factor including Ce/Zr, pH, reaction temperature, reaction time and the amount of surfactant. The N_2 isothermal adsorption results showed that for the specific surface area Ce/Zr is dominant, the next factor is reaction time and reaction temperature is the least. the specific surface area of ceria-zircon solid solution optimized by taguchi method could be kept 88.0 $m^2\ g^{-1}$ at 800 ℃.

Key words: Taguchi design method; Ceria-Zirconia Solid Solution; Specific Surface Area