

掺杂锆对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物 还原热处理性能的影响

Influence of doping Zr on the performance of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
composite oxide after reductive heat treatment

杨黄根¹, 谭喻方¹, 韦庆敏¹, 晏全¹, 陈渊¹,
朱立刚¹, 覃利琴¹, 肖益鸿²

(1 玉林师范学院 广西农产资源化学与生物技术
重点实验室, 广西 玉林 537000; 2 福州大学
化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

YANG Huang-gen¹, TAN Yu-fang¹, WEI Qing-min¹, YAN Quan¹,
CHEN Yuan¹, ZHU Li-gang¹, QIN Li-qin¹, XIAO Yi-hong²

(1 Guangxi Key Laboratory of Agricultural Resources Chemistry and
Biotechnology, Yulin Normal University, Yulin 537000, Guangxi,
China; 2 National Engineering Research Center of Chemical
Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

摘要: 采用共沉淀法制备铈锆铝复合氧化物 CZ_xA (Ce , Zr , Al 摩尔比为 $1 : x : 2$, 其中 $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 新鲜样品, 分别在空气和 $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 气氛下进行热处理, 利用 X 射线粉末衍射、 N_2 吸脱附 BET 法、 O_2 脉冲吸附、 H_2 程序升温还原 (H_2 temperature-programmed reduction, $\text{H}_2\text{-TPR}$) 等手段研究复合氧化物的结构及性能。结果表明: CZ_xA 系列样品随着 Zr 含量的增加, 经 1100°C 还原热处理的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A-H}_2\text{-1100}$ 和 $\text{CZ}_2\text{A-H}_2\text{-1100}$ 样品没有观察到 CeAlO_3 晶相; 其储氧量分别为 $713, 548 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 远大于 $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 的 $23 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{H}_2\text{-TPR}$ 耗氢量分别为 $1995, 2087 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 样品 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 耗氢量显著减小, 仅为 $310 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, CZ_xA 储氧性能受还原热处理时 CeAlO_3 形成的影响, 与 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 耗氢量的变化结果相吻合。研究发现 CA 样品经还原热处理更易生成 CeAlO_3 , 而在 CA 中掺杂一定量 Zr 元素后的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品能抑制 CeAlO_3 的形成, 从而显著改善材料的储氧性能和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 耗氢量, 且铈锆铝材料经还原热处理, 均具有更好的低温还原性能。

关键词: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; 还原热处理; CeAlO_3 ; 储氧性能; 还原性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000455

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)12-0090-07

Abstract: Ceria-zirconia-alumina composite oxides CZ_xA (the molar ratios of Ce , Zr and Al are $1 : x : 2$, $x=0, 0.5, 1, 1.5$ and 2) fresh samples were prepared by the co-precipitation method. The samples were thermally aged in a flowing air atmosphere and in $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$ flow. The structure and performance of the composite oxides were studied by X-ray powder diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption (BET), oxygen storage capacity (OSC) measurements, and H_2 temperature-programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$). The results show that for CZ_xA samples, with the increase of the content of Zr, no CeAlO_3 phase is observed in the $\text{CZ}_{1.5}\text{A-H}_2\text{-1100}$ and $\text{CZ}_2\text{A-H}_2\text{-1100}$ samples which are reductively aged at 1100°C ; the oxygen storage capacity (OSC) is $713 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ and $548 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, far higher than the $23 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ of $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$; and the hydrogen consumption of $\text{H}_2\text{-TPR}$ is $1995 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ and $2087 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, while the hydrogen consumption of $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ was significantly reduced to $310 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. The OSC of CZ_xA is affected by the formation of CeAlO_3 during the reductive treatment, which is consistent with the change result of the hydrogen consumption of $\text{H}_2\text{-TPR}$. It was found that CA samples are more likely to produce CeAlO_3 after reductive treatment, and the $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ and CZ_2A samples doped with a certain amount of Zr

elements in CA can inhibit the formation of CeAlO_3 , thus significantly improve the oxygen storage performance and the hydrogen consumption of H_2 -TPR of the material. Furthermore, CZ_xA have better reduction performance at low temperature after reductive treatment.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; reductive heat treatment; CeAlO_3 ; oxygen storage capacity; reducibility

近年来,大气污染问题受到广泛关注,作为空气污染主要来源之一的汽车尾气排放控制技术更被重视。目前,三效催化净化技术在汽油车尾气排放控制中已经应用了 40 多年,效果显著^[1-2]。为了满足日益严格的汽车尾气排放法规的要求,进一步提升三效催化剂(TWC)的催化性能迫在眉睫。TWC 中含铈储氧材料的储放氧性能,可克服汽车行驶过程中空燃比(即混合气中空气质量与燃料质量之比)波动带来的氧化还原气氛的改变,有助于同时消除汽车尾气中的 CO、碳氢化物和氮氧化物,从而提高三效催化性能^[3-4]。研究表明,催化剂的活性、稳定性以及贵金属的用量等均受铈基储氧材料的影响^[5]。因此,研究人员对铈基储氧材料的合成、构效关系进行了大量的研究^[4]。

因同时具有 Al_2O_3 的大比表面积和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ)的优异储放氧性能, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物(CZA)在尾气催化净化领域受到广泛重视和普遍应用^[6]。近年来的研究表明,由于 Al_2O_3 与 CZ 固溶体之间的协同效应,与单一的 CZ 或 Al_2O_3 相比,CZA 体系具有更好的织构性能、氧化还原性能和耐热性能^[7-15]。Li 等^[10]采用由氨水和碳酸铵组成的复合沉淀剂制备 CZA,发现复合沉淀剂的使用可以有效地平衡 CZ 和 Al_2O_3 之间的相互作用,使 CZA 材料具有优异的织构、结构及良好的热稳定性,且其负载的单 Pd 催化剂表现出更为优异的氧化还原性能和三效催化活性。Sun 等^[12]采用常规共沉淀法、始润浸渍法和改进的沉积沉淀法制备了 3 种 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品,并采用始润浸渍法制备了相应的单钯密耦催化剂,发现沉积沉淀法制备的单钯密耦催化剂具有更高的表面 PdO 含量和分散度,从而具有更好的催化性能。然而,文献报道的多数为氧化性气氛下的研究结果,而 TWC 实际是在还原性和氧化性气氛交替下使用^[16]。

针对 Morikawa 等^[17-18]提出的 CZA 具有优异储氧性能的“扩散阻碍”模型,以及将 CZA 负载 Pt 催化剂(Pt/CZA)经还原热处理可显著增强储氧性能的研究结果,肖益鸿等^[19]采用共沉淀法制备 CZA 和 CZ,将样品分别在空气和 10% H_2/Ar 气氛下进行热处理,发现样品经氧化热处理,CZA 比 CZ 具有更优异的储氧性能和还原性能,符合“扩散阻碍”模型效应;但

CZA 样品经还原热处理形成的 CeAlO_3 严重损坏了其储氧性能和还原性能。最近,杨黄根等^[20-21]研究了 CZA 的制备以及制备方法对其还原热处理时结构和性能的影响,发现采用沉淀机械研磨混合法制备的 CZA 在还原热处理时能抑制 CeAlO_3 的形成,从而改善了材料在还原气氛下的储氧性能和还原性能。然而,目前鲜有文献报道有关 CZA 样品掺杂锆后经还原热处理时抑制 CeAlO_3 的形成及其对材料性能影响的研究。

作为上述工作^[19-21]的延伸,为了更好地消除 CeAlO_3 形成的负面效应,使 CZA 在氧化性和还原性气氛下热处理时均具有优异的性能,本工作考察了锆掺杂量的改变对铈锆铝复合氧化物还原热处理时结构和性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

试剂: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (六水合硝酸铈,工业纯,山东淄博荣瑞达); $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水合硝酸氧锆,工业纯,广东东方锆业); $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (九水合硝酸铝,分析纯,广东汕头西陇化工); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (氨水,分析纯,福建泉州东海试剂)。

仪器:对开式管式炉(OTL1100 系列);马弗炉;电热鼓风干燥箱(DHG-9023A);蠕动泵(BT00-50M);精密增力电动搅拌器(JJ-160 W);电子天平(FA1004);离心机(LXJ-IIB)。

1.2 分析方法

通过 X'pert Pro X 射线粉末衍射仪检测样品的晶相,该仪器使用 X'Celerator 探测器,辐射源是 $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=0.117902\text{ nm}$),各项参数设定为: $0.2^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率、 0.0167° 的扫描步长、40 mA 的管电流以及 40 kV 的管电压,且将输出结果已经转化为 $\text{CuK}\alpha$ 。样品比表面积利用 Tristar 3000 型物理吸附仪测定,首先将样品在 300 $^\circ\text{C}$ 的温度下进行预处理(抽真空 3 h),然后在液氮中发生 N_2 物理吸附。通过 AutoChem II 2920 化学吸附仪进行 O_2 脉冲化学吸附,氧吸附量的检测使用热导检测器(TCD),具体步骤如下:首先,称取 100 mg 样品,且将其放入 U 型石英反应管内;其次,在 500 $^\circ\text{C}$ 的温度下,在 H_2 气氛中将样品预处理

45 min;再次,将温度降低至 300 ℃,且保持 20 min 的时间;最后,当基线趋向稳定时,以流速为 50 mL · min⁻¹ 的高纯 Ar 气为载气,用定量管脉冲注射 O₂,且直到吸附饱和为止。通过 AutoChem II 2920 化学吸附仪进行 H₂-TPR 测试,耗氢量的检测使用 TCD,具体步骤如下:首先,称取 100 mg 样品,将其放入 U 型石英反应管内;其次,在 500 ℃ 的温度下,在 O₂ 气氛中将样品预处理 45 min;再次,以高纯 Ar 气吹扫样品 2 h,将温度降低至室温;最后,当基线趋向稳定时,以 10% (体积分数) H₂/Ar 混合气进行程序升温还原(TPR),其条件控制为 30 mL · min⁻¹ 的气体流速、10 ℃ · min⁻¹ 的升温速率、室温~800 ℃ 的程序升温范围。为了从上述 H₂-TPR 测试结果得到样品的耗氢量,还需要使用 Peak fit 软件,计算还原峰峰面积,并且利用标准 CuO 样品的 H₂-TPR 结果校正。

1.3 样品的制备

以氨水为沉淀剂,采用共沉淀法制备铈锆铝复合氧化物 CZ_xA (Ce,Zr,Al 摩尔比为 1 : x : 2,其中 x = 0,0.5,1,1.5,2)^[17,22-23]。在室温下,将含有 1 mol · L⁻¹ Al(NO₃)₃ · 9H₂O,0.5 mol · L⁻¹ Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, y mol · L⁻¹ ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O (y = 0,0.25,0.5,0.75,1.0) 的混合盐溶液逐滴滴入含 NH₃ 量为理论中和量 1.2 倍的氨水中,并搅拌 12 h;所得沉淀前驱液经 70 ℃ 水浴陈化 12 h;离心、洗涤,并重复 3 次;沉淀物在 100 ℃ 下干燥 12 h;再将其置于马弗炉中 500 ℃ 焙烧 5 h 得到新鲜样品,记为 CA-500,CZ_{0.5}A-500,CZA-500,CZ_{1.5}A-500,CZ₂A-500。

将上述新鲜样品(如 CZA-500)分别在对开式管式炉中流动空气和 10% H₂/Ar 气氛下(流速为 200 mL · min⁻¹)900,1100 ℃ 焙烧 5 h,记为 CZA-air-900,CZA-air-1100 和 CZA-H₂-900,CZA-H₂-1100,其他新鲜样品热处理方式和得到的样品表示方法类似。

2 结果与分析

2.1 样品的物相分析

图 1 为不同温度下还原热处理的 CA 样品 X 射线粉末衍射(XRD)图谱。可以看出,CA-H₂-700 只出现归属于 CeO₂ 的衍射峰(JCPDS: 089-8436),而 CA-H₂-800 至 CA-H₂-1100 系列样品均只在 2θ 为 24°,34°,41°,48°,54°,60°,71°处出现归属于 CeAlO₃ 的衍射峰(JCPDS: 028-0260),且随着温度的升高,衍射峰变得越来越尖锐。与不同温度下还原热处理的 CZA 样品 XRD 图谱相比,CZA-H₂-1000 样品在 2θ 为

24°,41°,54°,60°,71°处出现归属于 CeAlO₃ 的衍射峰,而 CZA-H₂-900 样品没有出现归属于 CeAlO₃ 的衍射峰^[19],可知 CA 样品还原热处理时生成 CeAlO₃ 的温度更低。由此可见,由于 CA 样品中没有掺杂 Zr 元素,还原热处理时 CA 样品中的 CeO₂ 和 Al₂O₃ 更易发生固相化合反应生成 CeAlO₃。

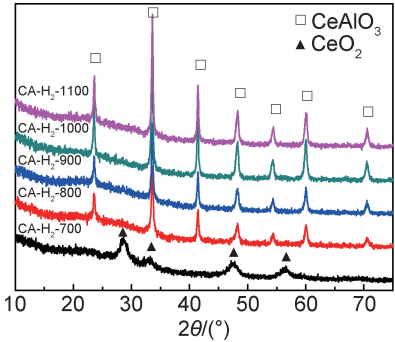


图 1 不同温度下还原热处理的 CA 样品 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CA samples after reductive heat treatment at different temperatures

图 2 为 1100 ℃ 还原热处理的不同 Zr 含量样品 CZ_xA (Ce,Zr,Al 摩尔比为 1 : x : 2,其中 x = 0,0.5,1,1.5,2)的 XRD 图谱。可以看出,CZ_{0.5}A-H₂-1100 与 CA-H₂-1100,CZA-H₂-1100 样品均在相同 2θ 角处出现归属于 CeAlO₃ 的衍射峰(JCPDS: 081-1185),而 CZ_{1.5}A-H₂-1100 和 CZ₂A-H₂-1100 样品则没有观察到 CeAlO₃ 的衍射峰。可见,随着 Zr 含量的增加,CZ_{1.5}A,CZ₂A 样品还原热处理时可抑制 CeAlO₃ 的形成^[23]。

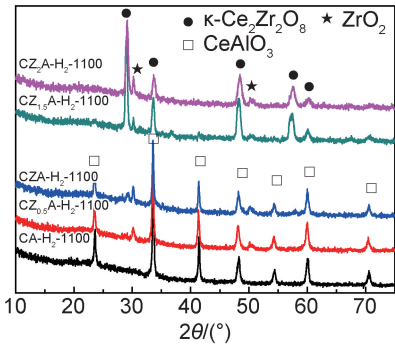


图 2 1100 ℃ 还原热处理的不同 Zr 含量样品 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of samples with different Zr contents after reductive heat treatment at 1100 ℃

2.2 样品的织构分析

图 3 和图 4 分别为不同气氛和温度下热处理的 CZ_{1.5}A,CZ₂A 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图,表 1 为其织构性能。从图 3,4 中可看出,在相同

温度下,经氧化和还原热处理的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品的 N_2 吸附-脱附等温线形状均没有明显变化,这说明不同气氛热处理对样品的孔型影响不大,均具有典型的介孔特征,但孔径分布曲线有所差异。表 1 显示两种样品经还原热处理的平均孔径比经氧化热处理的更小,而孔容、比表面积更大,这与 CZ 样品的变化一致,与 CZA 样品的变化相反^[19]。根据 XRD 图谱分析结果,这可能是因为 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品经还原热处理,生成 CeAlO_3 的量极少或没有生成。另外,还看到 $\text{CZ}_{1.5}\text{A-air-1100}$, $\text{CZ}_{1.5}\text{A-H}_2\text{-1100}$ 的比表面积分别为 $7, 10\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{CZ}_2\text{A-air-1100}$, $\text{CZ}_2\text{A-H}_2\text{-1100}$ 的分

别为 $2, 4\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CZ-air-1100 , $\text{CZ-H}_2\text{-1100}$ 的分别为 $0, 2.0\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, CZA-air-1100 , $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 的分别为 $14.8, 9.2\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[19]。可见,经高温氧化热处理, CZA 样品有最大的比表面积,表明 CZA 样品在氧化热处理时 Al_2O_3 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的“扩散阻碍”模型效应更明显^[17]。然而,经高温还原热处理, $\text{CZ}_{1.5}\text{A-H}_2\text{-1100}$ 样品有最大的比表面积,表明 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ 样品在还原热处理时因抑制了 CeAlO_3 的形成而表现出更好的“扩散阻碍”模型效应。 $\text{CZ}_2\text{A-H}_2\text{-1100}$ 样品的比表面积却比 $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 的稍小,这可能与含 Zr 量的增加有关^[9]。

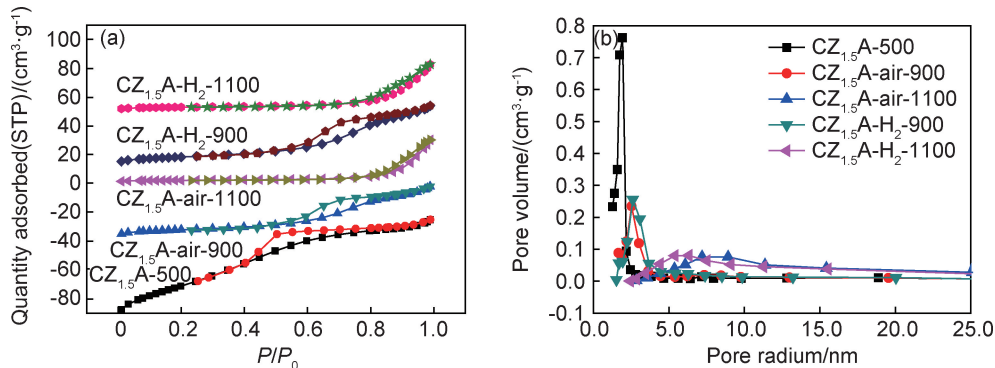


图 3 不同气氛和温度下热处理的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

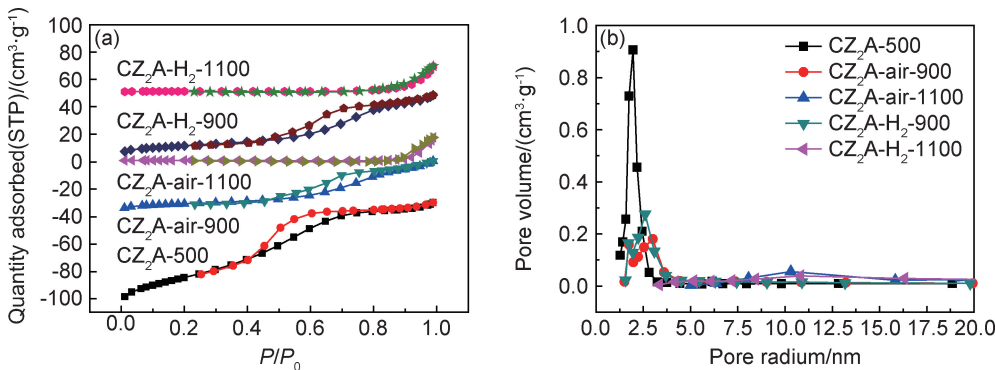


图 4 不同气氛和温度下热处理的 CZ_2A 样品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)
Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of CZ_2A samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

2.3 样品的储氧性能

表 2 为 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 氧化和还原热处理样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时的储氧量(将每克样品转化为每克 CeO_2 计算得到的结果, $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), 图 5 是样品总储氧量随热处理气氛和温度的变化曲线, 可更直观清晰地看出样品储氧量变化趋势。可以看出, $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品经氧化热处理, 其储氧量随温度的升高而降低, 这与 CZ, CZA 样品经氧化热处理时储氧量的变化一

致^[19], 且同一温度氧化热处理的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品, 其储氧量大于 CZ 而小于 CZA, 可见 Al_2O_3 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 形成铈锆铝复合氧化物后, 相比 CZ 有着更好的储氧性能, 其中 CZA 样品在氧化热处理时有着最好的“扩散阻碍”效应^[17]。但经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上还原热处理, 出现反常变化, 尤其 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 非常明显, $\text{CZ}_{1.5}\text{A-H}_2\text{-1100}$, $\text{CZ}_2\text{A-H}_2\text{-1100}$ 的储氧量分别为 $713, 548\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 的仅为 $23\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[19]。

表 1 不同气氛和温度下热处理的 CZ_{1.5}A, CZ₂A 样品织构性能

Table 1 Textural properties of CZ_{1.5}A and CZ₂A samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

| Sample | S _{BET} / (m ² · g ⁻¹) | Pore volume / (cm ³ · g ⁻¹) | Average pore size / nm |
|--|---|---|---------------------------|
| CZ _{1.5} A-500 | 145 | 0.129 | 1.88 |
| CZ _{1.5} A-air-900 | 27 | 0.060 | 2.92 |
| CZ _{1.5} A-air-1100 | 7 | 0.047 | 9.40 |
| CZ _{1.5} A-H ₂ -900 | 29 | 0.069 | 3.12 |
| CZ _{1.5} A-H ₂ -1100 | 10 | 0.051 | 7.78 |
| CZ ₂ A-500 | 129 | 0.148 | 1.99 |
| CZ ₂ A-air-900 | 31 | 0.064 | 2.87 |
| CZ ₂ A-air-1100 | 2 | 0.027 | 12.94 |
| CZ ₂ A-H ₂ -900 | 40 | 0.077 | 2.75 |
| CZ ₂ A-H ₂ -1100 | 4 | 0.030 | 11.08 |

表 2 CZ_{1.5}A, CZ₂A 氧化和还原热处理样品在 300 ℃ 时的储氧量

Table 2 Oxygen storage capacity (μmol · g⁻¹) measurement results at 300 ℃ of CZ_{1.5}A, CZ₂A samples after oxidative and reductive treatment at different temperatures

| Sample | OSC/(μmol · g ⁻¹) | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | 500 ℃ | 700 ℃ | 800 ℃ | 900 ℃ | 1000 ℃ | 1100 ℃ |
| CZ _{1.5} A oxidized | 428 | 347 | 322 | 260 | 110 | 32 |
| CZ _{1.5} A reduced | | 548 | 605 | 645 | 1923 | 713 |
| CZ ₂ A oxidized | 451 | 397 | 361 | 314 | 161 | 22 |
| CZ ₂ A reduced | | 663 | 684 | 871 | 663 | 548 |

Note: OSC value is the result calculated by converting the sample to CeO₂ per gram.

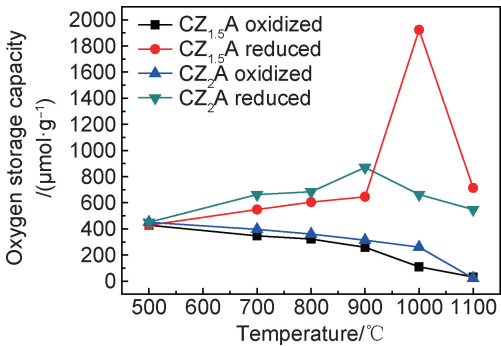


图 5 不同气氛和温度下热处理的 CZ_{1.5}A, CZ₂A 样品在 300 ℃ 测试所得总储氧量随热处理温度的变化曲线

Fig. 5 Variation curve of total OSC measurement results at 300 ℃ with treatment temperature of CZ_{1.5}A, CZ₂A samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

2.4 样品的还原性能

图 6 和图 7 分别为不同气氛和温度下热处理的 CZ_{1.5}A, CZ₂A 样品 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)图,表 3 为 H₂-TPR 曲线还原峰温度和耗氢量(将每克样品转化为每克 CeO₂ 计算得到的结果, μmol · g⁻¹)。可以看出, CZ_{1.5}A, CZ₂A 新鲜样品 H₂-TPR 曲线还原峰温度分别为 530, 542 ℃, 归属于铈锆体相氧的还

这可能因为 CZA-H₂-1100 生成了大量的 CeAlO₃, 而 CZ_{1.5}A-H₂-1100, CZ₂A-H₂-1100 随着 Zr 含量的增加, 生成的 CeAlO₃ 极少或没有形成(见图 2)^[18-19]。虽然 CZ_{1.5}A-H₂-1100 比 CZA-H₂-1100 比表面积稍大, 但这并非 CZ_{1.5}A-H₂-1100 比 CZA-H₂-1100 储氧性能好太多的原因, 因单一的 CeO₂ 主要是表面储氧, 而铈锆、铈锆铝复合氧化物主要是体相储氧, 其储氧性能受比表面积的影响很小^[4]。另外, CZ₂A-H₂-1100 比 CZA-H₂-1100 比表面积小, 而 CZ₂A-H₂-1100 的储氧性能却远比 CZA-H₂-1100 优异, 这证明了 CZ_{1.5}A-H₂-1100 和 CZ₂A-H₂-1100 样品是因 Zr 含量的增加抑制了 CeAlO₃ 的形成而有利于铈锆铝材料高温还原热处理时的储氧性能, 并非由样品的比表面积大小决定^[24]。

原^[25-26], 与 CZA 新鲜样品的 537 ℃ 接近^[19]; 经氧化和还原热处理后, CZ_{1.5}A, CZ₂A 样品 H₂-TPR 曲线还原峰温度均高于 CZA 样品, 这与 CZA 较好的“扩散阻碍”效应有关^[17]。但经 900, 1000, 1100 ℃ 还原热处理样品的 H₂-TPR 耗氢量, CZ_{1.5}A 分别为 2088, 2164, 1995 μmol · g⁻¹, CZ₂A 分别为 1984, 2218, 2087 μmol · g⁻¹, 而 CZA 分别为 2136, 1601, 310 μmol · g⁻¹^[19], 尤其 CZA-H₂-1100 显著减小, 这种变化可能是因为 CZA-H₂-1100 生成了大量的 CeAlO₃, 而 1100 ℃ 还原热处理的不同 Zr 含量样品 XRD 图谱(图 2)显示 CZ_{1.5}A-H₂-1100, CZ₂A-H₂-1100 样品生成的 CeAlO₃ 极少或没有生成, 这与储氧量的变化结果吻合。需要指出的是, 铈锆铝复合氧化物还原热处理时 CeAlO₃ 的形成显著影响了其储氧量和耗氢量, 但对 H₂-TPR 曲线还原峰温度影响不明显。从图 6, 7 和表 3 可看出, CZ_{1.5}A, CZ₂A 新鲜样品经 900, 1000, 1100 ℃ 还原热处理后的 H₂-TPR 曲线还原峰温度比经氧化热处理样品的均更低(低 7~66 ℃)。然而, CZA 新鲜样品经 900, 1000, 1100 ℃ 还原热处理后的 H₂-TPR 曲线还原峰温度比经氧化热处理样品的显著降低(低 53~100 ℃)^[19],

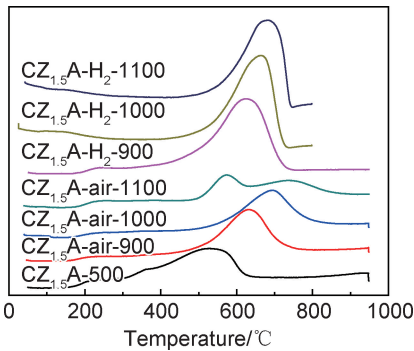


图 6 不同气氛和温度下热处理的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ 样品 H_2 -TPR 图
Fig. 6 H_2 -TPR profiles of $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

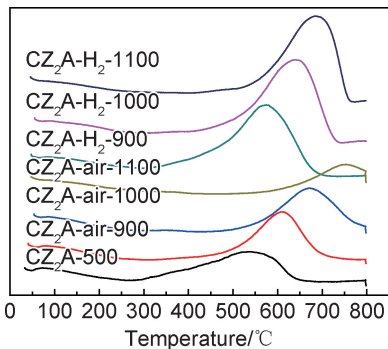


图 7 不同气氛和温度下热处理的 CZ_2A 样品 H_2 -TPR 图
Fig. 7 H_2 -TPR profiles of CZ_2A samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

表 3 不同气氛和温度下热处理的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ 、 CZ_2A 样品 H_2 -TPR 还原峰温度和耗氢量

| Sample | Temperature of reduction peak/°C | | Hydrogen consumption value/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) | |
|------------------|----------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| | | | | |
| | $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ | CZ_2A | $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$ | CZ_2A |
| 500 °C flesh | 530 | 542 | 1368 | 1036 |
| 900 °C oxidized | 632 | 609 | 1116 | 1008 |
| 1000 °C oxidized | 692 | 668 | 1006 | 968 |
| 1100 °C oxidized | 572,734 | 753 | 383 | 435 |
| 900 °C reduced | 625 | 571 | 2088 | 1984 |
| 1000 °C reduced | 664 | 640 | 2164 | 2218 |
| 1100 °C reduced | 680 | 687 | 1995 | 2087 |

CeAlO_3 的形成没有使 CZA 样品的 H_2 -TPR 曲线还原峰温度更高。由此可见, 铈锆铝复合氧化物经还原热处理, 不管是否明显形成 CeAlO_3 , 其低温还原性能均更好, 这可能与还原热处理时形成的 $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 固溶体有关^[18]。

3 结论

- (1) 采用共沉淀法制备铈锆铝复合氧化物 CZ_xA ($\text{Ce}, \text{Zr}, \text{Al}$ 摩尔比为 $1 : x : 2$, 其中 $x = 0, 0.5, 1, 1.5$), 新鲜样品, 经还原热处理, 温度越高 (不低于 $800\text{ }^\circ\text{C}$), CA 样品越易形成 CeAlO_3 , 而在 CA 中掺杂一定量 Zr 元素的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品能抑制 CeAlO_3 的形成。
- (2) CZ_xA 新鲜样品经还原热处理, $\text{CZ}_{1.5}\text{A-H}_2\text{-1100}$, $\text{CZ}_2\text{A-H}_2\text{-1100}$ 的储氧量 ($713, 548\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 远大于 $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 的 ($23\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), 其 H_2 -TPR 耗氢量 ($1995, 2087\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 也比 $\text{CZA-H}_2\text{-1100}$ 的 ($310\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 大很多, 掺杂一定量 Zr 元素的 $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 样品通过抑制 CeAlO_3 的形成, 可改善材料的储氧性能和耗氢量。
- (3) 将 CZA , $\text{CZ}_{1.5}\text{A}$, CZ_2A 新鲜样品分别进行还原和氧化热处理, 经还原热处理的样品 H_2 -TPR 曲线还原峰温度均更低, 表明铈锆铝复合氧化物还原热处理时低温还原性能均更好, 这可能与 $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 固溶体的形成有关, 而不受 CeAlO_3 形成的影响。

参考文献

[1] 王芙蓉, 孙凤礼, 高山. 汽车尾气净化用蜂窝状催化剂的研究[J]. 材料工程, 2003(2): 41-42.
WANG F R, SUN F L, GAO S. The research of the honeycomb catalysts used for automobile exhaust gas converters[J]. Journal of Materials Engineering, 2003(2): 41-42.

[2] 肖益鸿, 蔡国辉, 詹瑛瑛, 等. 汽车尾气催化净化技术发展动向[J]. 中国有色金属学报, 2004, 4(1): 347-353.
XIAO Y H, CAI G H, ZHAN Y Y, et al. Developments and trends in automobile exhaust catalysts[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2004, 4(1): 347-353.

[3] 郭家秀, 袁书华, 龚茂初, 等. $\text{Ce}_{(0.35)}\text{Zr}_{(0.55)}\text{La}_{(0.10)}\text{O}_{(1.95)}$ 对低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(1): 73-78.
GUO J X, YUAN S H, GONG M C, et al. Influence of $\text{Ce}_{(0.35)}\text{Zr}_{(0.55)}\text{La}_{(0.10)}\text{O}_{(1.95)}$ solid solution on the performance of Pt-Rh three-way catalysts [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(1): 73-78.

[4] 孟根图雅, 曹星辉, 贾美林, 等. 纳米 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ 催化剂的制备及低温催化氧化 CO 的研究[J]. 材料工程, 2008(10): 356-357.
MENG GENTUYA, CAO X H, JIA M L, et al. Preparation of nano $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ catalyst and its catalytic performance for CO low temperature oxidation[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(10): 356-357.

[5] MONTE R D, KAŠPAR J. Heterogeneous environmental catalysis-a gentle art: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides as a case history[J]. Catalysis Today, 2005, 100(1/2): 27-35.

[6] SUGIURA M. Oxygen storage materials for automotive catalysts: ceria-zirconia solid solutions [J]. Catalysis Survey from

- Asia, 2003, 7(1): 77-87.
- [7] 蔡黎, 王康才, 赵明, 等. 超声波振动在 Ce-Zr-La/ Al_2O_3 及负载型 Pd 三效催化剂制备中的应用[J]. 物理化学学报, 2009, 25: 859-863.
- CAI L, WANG K C, ZHAO M, et al. Application of ultrasonic vibrations in the preparation of Ce-Zr-La/ Al_2O_3 and supported Pd three-way-catalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25: 859-863.
- [8] 韩毅, 史运宝, 马新胜, 等. 不同铝源与铈锆复合的性能及机制[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(2): 222-227.
- HAN Y, SHI Y B, MA X S, et al. Properties and mechanism of cerium zirconium mixed with different Al_2O_3 sources[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 31(2): 222-227.
- [9] 周益, 赵月昌, 贾嘉, 等. 铈锆铝复合氧化物的制备及其性能研究[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(3): 304-310.
- ZHOU Y, ZHAO Y C, JIA J, et al. Preparation and performance of ceria-zirconia-alumina composite oxide[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2014, 32(3): 304-310.
- [10] LI H M, LAN L, CHEN S H, et al. Preparation of CZA with a composite precipitant and its supported Pd-only TWC[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(7): 1734-1746.
- [11] 何秋梅, 鲁忠臣, 曾美琴. 高能球磨法制备铈锆铝复合氧化物的工艺[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3958-3965.
- HE Q M, LU Z C, ZENG M Q. Preparation process for ceria-zirconia-alumina composites by high energy ball milling[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(10): 3958-3965.
- [12] SUN M, HU W, CHENG T Q, et al. A novel insight into the preparation method of Pd/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂- Al_2O_3 over high-stability close coupled catalysts[J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468: 723-739.
- [13] 李友凤, 王存, 刘国清, 等. 添加剂对 CeO₂-ZrO₂- Al_2O_3 复合氧化物结构及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1255-1263.
- LI Y F, WANG C, LIU G Q, et al. Influence of additives on structure and performance of CeO₂-ZrO₂- Al_2O_3 composite oxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1255-1263.
- [14] 吴彦丽, 赵伟杰, 李晓红, 等. Al 的加入对 CeZr 固溶体催化剂结构及其乙苯脱氢活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(2): 189-193.
- WU Y L, ZHAO W J, LI X H, et al. Effects of Al doping on CeZr solid solution for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(2): 189-193.
- [15] ZHANG D. Synthesis and characterization of CeO₂-ZrO₂- Al_2O_3 with high thermal stability and oxygen storage capacity from pseudoboehmite precursor[J]. Advance Material Research, 2012, 463/464: 160-164.
- [16] VIDAL H, BERNAL S, KAŠPAR J, et al. Influence of high temperature treatments under net oxidizing and reducing conditions on the oxygen storage and buffering properties of a Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ mixed oxide[J]. Catalysis Today, 1999, 54(1): 93-100.
- [17] MORIKAWA A, SUZUKI T, KANAZAWA T, et al. A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al_2O_3 as a diffusion barrier[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3/4): 210-221.
- [18] MORIKAWA A, KIKUTA K, SUDA A, et al. Enhancement of oxygen storage capacity by reductive treatment of Al_2O_3 and CeO₂-ZrO₂ solid solution nanocomposite[J]. Applied Catalysis B, 2009, 88(3/4): 542-549.
- [19] 肖益鸿, 杨黄根, 蔡国辉, 等. 还原热处理对铈锆铝复合氧化物性能的影响[J]. 物理化学学报, 2012, 28: 245-250.
- XIAO Y H, YANG H G, CAI G H, et al. Influence of reductive treatment on the performance of CeO₂-ZrO₂- Al_2O_3 composite oxide[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28: 245-250.
- [20] 杨黄根, 晏全, 韦庆敏, 等. 沉淀方法对铈锆铝复合氧化物结构和性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(2): 160-168.
- YANG H G, YAN Q, WEI Q M, et al. Effect of precipitation method on performance of CeO₂-ZrO₂- Al_2O_3 composite oxide[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38(2): 160-168.
- [21] 杨黄根, 晏全, 韦庆敏, 等. 制备方法对铈锆铝复合氧化物还原热处理性能的影响[J]. 功能材料, 2019, 50(11): 11182-11189.
- YANG H G, YAN Q, WEI Q M, et al. Effect of preparation method on the performance of CeO₂-ZrO₂- Al_2O_3 composite oxide after reductive treatment[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(11): 11182-11189.
- [22] WANG J, WEN J, SHEN M Q. Effect of interaction between Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ and Al_2O_3 on structural characteristics, thermal stability, and oxygen storage capacity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(13): 5113-5122.
- [23] PIRAS A, COLUSSI S, TROVARELLI A, et al. Structural and morphological investigation of ceria-promoted Al_2O_3 under severe reducing/oxidizing conditions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(22): 11110-11118.
- [24] 邹海强, 杨隽逸, 郑玉婴, 等. 液相共沉淀法制备 MnO₂/CNFs 催化剂及其低温脱硝性能[J]. 材料工程, 2018, 46(9): 53-58.
- ZOU H Q, YANG J Y, ZHENG Y Y, et al. Preparation of MnO₂/CNFs by liquid phase coprecipitation method and its performance in low-temperature denitrification[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(9): 53-58.
- [25] YAMAMOTO T, SUZUKI A, NAGAI Y, et al. Origin and dynamics of oxygen storage/release in a Pt/ordered CeO₂-ZrO₂ catalyst studied by time-resolved XAFS analysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(48): 9253-9256.
- [26] LI P, CHEN X Y, LI Y D. A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control[J]. Catalysis Today, 2019, 327: 90-115.
- 基金项目:**国家自然科学基金(21767029, 51862034); 广西自然科学基金(2017GXNSFAA198197); 广西科技计划项目-重点研发计划(桂科AB18050004)
- 收稿日期:**2019-05-16; **修订日期:**2020-09-28
- 通讯作者:**杨黄根(1977—), 男, 副研究员, 博士, 从事环境催化研究, 联系地址: 广西玉林市教育东路 1303 号玉林师院东校区化学与食品科学学院(537000), E-mail: yhg54321@126.com; 肖益鸿(1972—), 男, 研究员, 博士, 从事环境催化研究, 联系地址: 福建省福州市鼓楼区洪山镇弯里路 10 号福州大学化肥催化剂国家工程研究中心(350002), E-mail: xyh@fzu.edu.cn