

Cu 掺杂的 CeZrO₂ 固溶体的制备 及其催化燃烧芳香烃

蔡 超^{1,2}, 薛 屏^{1*}

(1. 宁夏大学 能源化工重点实验室, 宁夏 银川 750021;
2. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要:采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 固溶体, 将其用作芳香烃的燃烧催化剂。在固定床微反应器中评价了催化剂对苯、甲苯和二甲苯等的氧化反应活性, 并运用 XRD 进行表征。结果表明, Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 具有和 CeO₂ 相似的立方结构。反应温度为 600℃ 时, 苯、甲苯和二甲苯的 CO₂ 的生成率分别达到 100%, 94% 和 90%, 显示了催化剂良好的低温燃烧催化性能。经 800℃ 高温热处理 3h 的催化剂, 在同样的反应温度下, 对苯、甲苯和二甲苯的保留活性分别为 78%、61% 和 58%, 显示了较好的耐热稳定性。

关键词: CeZrO₂ 固溶体; Cu 掺杂; 芳香烃; 催化燃烧; 热稳定性

中图分类号: O614.33; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0277(2006)06-0048-04

挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs), 是指具有较高蒸汽压、常温常压下易挥发的一类非甲烷有机化合物, 主要有苯、甲苯、二甲苯、正己烷、苯乙烯、丙酮等, 来源于石油化工、精细化工、制药、印刷、喷漆、制鞋等行业排放的废气中, 对环境和人体健康有极大的危害。对于 VOCs 的净化, 催化燃烧法是一种环境友好的治理方法, 该法具有低操作温度、低处理浓度、低辅助燃料费用、设备体积小、VOCs 去除率高、无二次污染物等优点, 而且可操作性强^[1]。

催化燃烧技术的关键是兼具高活性及热稳定性的催化剂。目前广泛使用的催化剂有贵金属和非贵金属两大类, 贵金属催化剂虽有着优良的低温催化活性, 但耐热性较差, 且价格昂贵、资源短缺; 非贵金属催化剂主要有稀土、碱土取代的钙钛矿型氧化物、六铝酸盐等, 由薛屏等^[2]用浸渍法制备的 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃/堇青石燃烧催化剂, 不仅有着很好的二甲苯催化氧化活性, 而且有着好的热稳定性。

铈锆固溶体由于具有储存和释放氧的功能及良好的高温热稳定性, 近年来受到人们的关注, 其作为汽车尾气净化三效催化剂的关键材料之一已有不少

研究^[3~5], 而铈锆固溶体用于 VOCs 燃烧催化剂的研究则不多。我们用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 Cu 掺杂的 CeZrO₂ 固溶体, 考察了其在高温热处理前后的物相结构及对苯、甲苯和二甲苯等芳香烃的催化燃烧性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将硝酸铈、硝酸锆和硝酸铜按一定物质的量比 $n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{Zr}^{4+}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.48 : 0.48 : 0.04$ 溶于无水乙醇中, 再加入一定量的柠檬酸搅拌溶解, 形成透明的溶胶, 陈化 10h。控制在 90℃ 缓慢蒸发出溶剂, 将湿凝胶在烘箱中 110℃ 膨化得到干凝胶, 在 600℃ 下焙烧 4h, 得到 Cu-Ce-Zr-O 固溶体, 以加入的离子配比 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 表示之。CeO₂ 的制备方法同上。

1.2 催化剂的表征

1.2.1 X 射线衍射

采用日本理学 D/Max-γA 型 X 射线衍射仪测定, Cu-Kα 辐射, Ni 滤波片, 工作电压和电流分别为 40kV 和 40mA。

收稿日期: 2005-07-18

基金项目: 宁夏大学科学研究基金项目资助(QN0433)

作者简介: 蔡 超(1970-), 女, 河南偃师人, 讲师, 主要从事环境催化方面的研究。

* 通讯联系人

1.2.2 催化剂活性评价和热稳定性考察

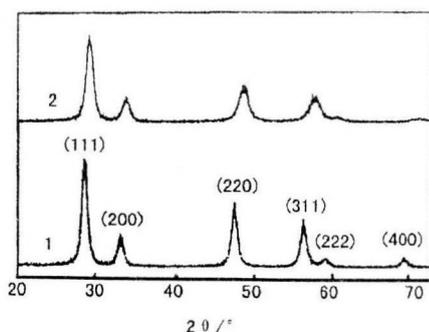
采用固定床微反应器,经苛性钠、无水氯化钙和硅胶净化(除掉 CO₂, H₂O)的氧气用作氧源,质量流量控制器控制,流量为 50mL/min。脉冲注射微量的置于冰-水浴冷却瓶中苯、甲苯或二甲苯的饱和蒸汽。催化剂压片,筛分取 20 目~60 目,装量 200mg,程序升温速率 10℃/min,反应尾气由 FQ-W 型 CO₂ 红外分析仪检测 CO₂,以 CO₂ 生成率 Y_{CO₂} 表示催化剂的相对催化活性。

保留活性用催化剂热处理后的活性与热处理前的活性之比表示。

2 结果与讨论

2.1 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂的结构特征

CeO₂ 和 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 的 XRD 谱图如图 1。从峰的分布和峰的指标化结果可以看出纯 CeO₂ 的 XRD 谱图跟标准谱图(PDF # 65-2975)基本相同,表现为立方晶型,其 2θ 特征衍射峰位置在 28.48°、33.16°、47.56°、56.36°、59.20°、69.36°处。而由柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 又与纯 CeO₂ 晶型类似,说明按一定化学计量比制成的 CeO₂-ZrO₂-CuO 经 600℃ 焙烧后已形成铈锆铜固溶体。杨志柏等^[6]用同样的制备方法也获得了立方晶型的铈锆固溶体。图 1 中且未出现 ZrO₂(单斜相 2θ=28.18°和 2θ=31.43°,四方相 2θ=30.16°)的特征衍射峰。同时没有发现 CuO(2θ=35.40°)的特征衍射峰,说明 Zr⁴⁺ 和 Cu²⁺ 进入 CeO₂ 晶格中,形成了固溶体。



1. CeO₂; 2. Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂

图 1 CeO₂ 和 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CeO₂ and Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂

从图 1 中还可以清晰地看出, Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ XRD 衍射峰的 2θ 角向高角度方向迁移,结合立

方相(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)面的 d 值计算得到 CeO₂ 的晶胞参数(\bar{a})为 5.423 Å (文献值为 5.411 Å), Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 的 \bar{a} 值为 5.268 Å, 比 CeO₂ 的 \bar{a} 小。这是因为 Zr⁴⁺ (0.84 Å) 和 Cu²⁺ (0.72 Å) 的离子半径小于 Ce⁴⁺ (0.97 Å), 当 Zr⁴⁺ 和 Cu²⁺ 取代 Ce⁴⁺ 后形成置换型固溶体时, 使晶体产生畸变, 引起晶格收缩及晶胞参数减小, 这与文献^[7]的结果相一致。与 CeO₂ 相比, 铈锆固溶体的特征衍射峰强度降低, 并且明显宽化, 这可能是由于: (1) 采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的样品, 其晶粒较小 (10.8nm) 而造成衍射峰宽化; (2) Cu²⁺ 的价态和半径均与 Ce⁴⁺ 相差较远, 易于表面晶格缺陷的形成; (3) Cu 具有可变价的特性, Cu²⁺ 能被还原为 Cu⁺ 和 Cu⁰, 这些不同价态元素的存在, 因电荷补偿机理在晶格中产生离子缺陷^[8]。

根据经验公式^[9] $\bar{a}_{\text{CeO}_2-\text{Zr}} = (0.5410 - 0.0002884 \times \text{Zr}\%) \text{ nm}$ 计算固溶体中 Zr⁴⁺ 的含量。式中 0.5410nm 为纯 CeO₂ 的晶胞参数, 0.0002884 为实验所得经验系数。

将 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 的 \bar{a} 值代入该式算得 Zr⁴⁺ 的含量是 49%, 与制备时离子的摩尔配比基本一致, 可以推断 Zr⁴⁺ 几乎完全进入 CeO₂ 的晶格。

2.2 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂的催化活性

芳香烃苯、甲苯和二甲苯是工业有机废气中常见的组分, 以 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 作燃烧催化剂, 比较这三种有机物催化氧化的难易程度。

图 2 是 Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 催化剂对芳香烃苯、甲苯和二甲苯催化燃烧活性与反应温度的关系曲线。可以看到, 催化剂对苯、甲苯和二甲苯完全燃烧反应均具有很好的催化活性。苯、甲苯和二甲苯的起燃温度(定义起燃温度为 CO₂ 的生成率为 10% 时的反应温度)分别为 263℃、300℃和 273℃; 在 340℃ 时, 苯的催化燃烧反应有 50% 以上生成 CO₂; 在 400℃ 时, 苯、甲苯和二甲苯的 Y_{CO₂} 分别达到 75%、47% 和 43%, 说明此催化剂具有良好的低温燃烧活性; 在 548℃ 时, 苯的 Y_{CO₂} 达到 99% 以上。反应温度为 600℃ 时, 苯、甲苯和二甲苯的 Y_{CO₂} 分别达到 100%、94% 和 90%。三种苯的 Y_{CO₂} 随着反应温度升高而增大, 在更高反应温度下, Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ 无高温失活现象出现。

比较图 2 中三种有机物 CO₂ 的生成率, 可看出

反应温度低于 380 °C 时,易于氧化的次序为苯>二甲苯>甲苯。

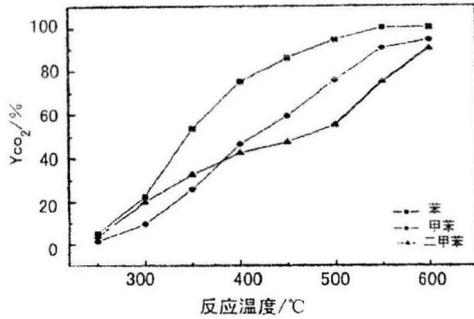


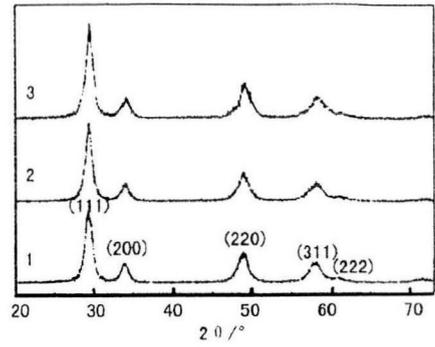
图 2 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 催化剂的活性—反应温度曲线

Fig. 2 Catalytic activity—reaction temperature curves of $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$

2.3 热处理温度对 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 体相的影响

VOCs 催化燃烧是放热过程,当 VOCs 浓度波动时热效应会十分显著;放出的热量若不能被及时移出,催化剂床层的热点温度可高达千度。从某种意义上可以说催化剂的使用过程相当于催化剂的烧结过程,如果反应过程中催化剂的物化性质在高温不能保持稳定,发生晶粒聚集,比表面下降等,催化剂的反应性能将会受到严重的影响。

$\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 在 800 °C 和 1000 °C 高温下处理 3h,考察其结构和催化热稳定性。图 3 为催化剂热处理后的 XRD 谱图。经高温处理后 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 中未出现分裂的衍射峰,说明没有 CeO_2 、 ZrO_2 偏析现象;且无新的衍射峰出现,物相检测分析中只测到单一的 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 相,表明晶体结构未改变,这与彭新林^[10]用共沉淀法合成的铈锆固溶体的 XRD 表征结果一致。高温下特征衍射峰的宽度变窄,峰高度微有增加,说明 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 固溶体发生一定程度的烧结,晶化程度增强,由半高宽计算得知样品经 3h、800 °C 和 1000 °C 处理后,晶粒度分别为 11.3nm 和 12.7nm,见表 1。晶粒随热处理温度的升高而稍稍长大,但仍为纳米级的颗粒。以上均说明柠檬酸溶胶—凝胶法制备的 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 具有良好的热稳定性。同样表 1 中数据还表明催化剂在高温处理后晶格常数变大,这是因为所制样品为纳米级尺度的粒子,在 Gibbss 表面张力的作用下,晶格常数会随样品晶粒度的增大而增大^[11]。



1. $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ (600 °C, 4h);
2. $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ (800 °C, 3h);
3. $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ (1000 °C, 3h)

图 3 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$

表 1 热处理温度对 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 颗粒的影响

Table 1 Effect of preparing methods on crystallite size of $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$

参数	600 °C, 4h	800 °C, 3h	1000 °C, 3h
$a_{111}/\text{Å}$	5.2608	5.2675	5.2680
$\text{FWHM}_{111}/^\circ$	0.769	0.787	0.661
XS /nm	10.8	11.3	12.7

2.4 热处理温度对 $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ 催化性能的影响

图 4 和图 5 分别为催化剂经 800 °C 和 1000 °C 热处理后保留活性与反应温度的关系图。从这两个图中可以看出,热处理后催化剂的活性有不同程度的降低。经 800 °C 热处理后,在反应温度 450 °C 时,催化剂对苯、甲苯和二甲苯的保留活性分别为 54%、

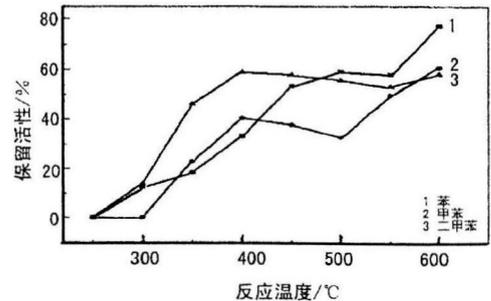


图 4 800 °C, 3h 处理后催化剂保留活性—反应温度曲线

Fig. 4 Retaining activity—reaction temperature curves of $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$ at 800 °C for 3h

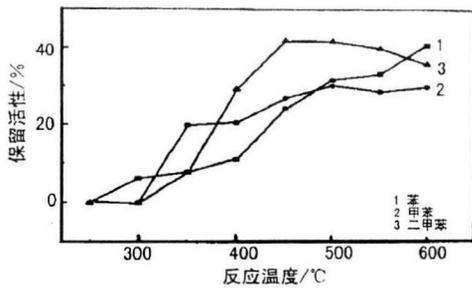


图5 1000 °C, 3h 处理后催化剂保留活性—反应温度曲线

Fig. 5 Retaining activity—reaction temperature curves of Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ at 1000 °C for 3h

38%和58%,催化剂仍保持较高的燃烧活性;当反应温度提高到600 °C时,催化剂燃烧芳香烃的保留活性分别高达78%、61%和58%。经1000 °C热处理后,催化剂在反应温度450 °C时,对苯、甲苯和二甲苯的保留活性分别为24%、27%和42%,催化剂仍保持一定的燃烧活性。

3 结论

1. 采用柠檬酸溶胶—凝胶法制备的纳米晶粒Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂固溶体,其结构与CeO₂相似,属于立方晶型。Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂具有良好的热稳定性,经800 °C和1000 °C 3h热处理后,未发生相变,且粒径变化不大。

2. Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂催化剂对芳香烃苯、甲苯和二甲苯具有良好的燃烧活性,反应温度为600 °C时,苯、甲苯和二甲苯催化转化率分别为100%、94%和90%;催化剂经800 °C高温热处理后,在同样的反应温度下,对苯、甲苯和二甲苯的燃烧反应仍保

持78%、61%和58%的催化活性,表现出较好的耐热性稳定性。

参考文献:

- [1] Catherine S, Heneghan, et al. A temporal analysis of products study of the mechanism of VOC catalytic oxidation using uranium oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 1999, 54: 3-12.
- [2] 薛屏, 蔡超. 载体对La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃燃烧催化剂性能的影响[J]. 稀土, 2002, 23 (6): 13-16.
- [3] Fernández-García M, Martínez-Arias A, Iglesias-Juez A, et al. New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by microemulsion: Part 1. Characterization and catalytic behavior for CO oxidation [J]. Appl Catal B: Environ, 2001, 31: 39-50.
- [4] Boaro M, De Leitenburg C, Dolcetti G, et al. The dynamics of oxygen storage in ceria-zirconia model catalysts measured by CO oxidation under stationary and cycling feedstream compositions [J]. J Catal, 2000, 193: 338-347.
- [5] Fally F, Perrichon V, Vidal H, et al. Modification of oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging [J]. Catalysis Today, 2000, 59: 373-386.
- [6] 杨志柏, 林培琰, 肖莉, 等. 改进的溶胶—凝胶法制备CeO₂-ZrO₂固溶体及其物性表征[J]. 功能材料, 2000, 31 (6): 657-659.
- [7] 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.
- [8] 王毓娟, 董新法, 林维明. Cu掺杂的CeZrO固溶体上甲烷的完全氧化反应(1)催化剂制备方法及其反应活性[J]. 电源技术, 2002, 26(3): 134.
- [9] Nunan J G, Williamson W B, Robota J. Advanced TWC technologies using CeO₂/ZrO₂ solid solution [J]. SAE Technical Paper Series, 1996, No. 960798.
- [10] 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.
- [11] 李泉, 曾广赋, 席时权. 纳米粒子[J]. 化学通报, 1995, 58(6): 29-34.

Preparation of Cu-Doped CeZrO₂ Solid Solution and Its Catalytic Activity for Aromatic Hydrocarbon Combustion

CAI Chao^{1,2}, XUE Ping^{1*}

(1. Key Laboratory of Energy Sources and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ solid solution was prepared by citric acid sol-gel method and used as combustion catalyst for aromatic hydrocarbon including benzene, toluene and dimethylbenzene. The sample has the cubic structure similar to CeO₂ by the XRD analysis. The catalytic activity and thermal stability for aromatic hydrocarbon oxidation over Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ were determined. The results indicated that Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ has good catalytic activity at low temperature. After being treated at 800 °C or 1000 °C for 3h, Ce_{0.48}Zr_{0.48}Cu_{0.04}O₂ solid solution kept the considerable catalytic activity and thermal stability for the aromatic hydrocarbon combustion.

Key words: CeZrO₂ solid solution; Cu-doping; aromatic hydrocarbon; catalytic combustion; thermal stability