

Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔纤维的制备及其氧储存能力分析

于 刚, 张光磊, 付 华

(石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043)

摘要: 利用干纺丝工艺, 采用溶胶-凝胶法结合化学模板法制备了 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔纤维, 并在此基础上采用传统抄纸法制备了 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纤维纸。通过引入 SiO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 作为支撑体, 利用 XRD、低温 N₂ 吸附、拉曼光谱等手段分析了 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔结构性能的变化。在空气条件下通过循环热失重分析法测定了材料在 300 ~ 800 °C 温度范围内的氧储存能力, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔纤维的氧储存能力受到包括材料的比表面积、结晶程度以及支撑体性质等多方面因素的影响。

关键词: 铈锆固溶体; 纳米多孔纤维; 氧储存能力; 化学模板法

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2014)03-0033-06

0 引言

车用三效催化剂作为主流技术用于解决汽车排放污染及净化问题的过程中, 目前常用的泡沫状、蜂窝状陶瓷和金属整装催化剂载体存在着重量大、气体侧向扩散能力弱等缺点^[1-3]。纤维纸型催化剂作为一种新型整体催化剂材料, 具有整体性能好、比重小、孔隙率高和气体扩散性能好的特点, 可以有效地提高催化剂活性、降低贵金属担载量并延长催化剂使用寿命^[4]。铈锆固溶体氧化物具有优良的储放氧能力和力学性质, 是一种理想的催化剂载体。研究具有高比表面积和良好孔道结构的(Ce, Zr)O₂ 纳米多孔纤维的制备并对其储放氧能力进行分析, 对于促进材料的实际应用具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔纤维的制备

ZrOCl₂ · 8H₂O、Ce(NO₃)₃ · 6H₂O、P-423 均为分析纯。实验过程中, 配制溶液: 等摩尔数的 ZrOCl₂ · 8H₂O 和 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (ZrOCl₂ · 8H₂O + Ce(NO₃)₃ · 6H₂O = 0.02 mol) 溶于无水乙醇, 配制成质量浓度为 25% 的溶液, 将 2.5 g 嵌段共聚物模板剂 P-423 的乙醇溶液(质量浓度为 25%)与上述溶液混合, 将所得到的溶液放在 60 °C 烘箱中蒸发溶剂, 最后得到粘度为 40 Pa · s 溶胶纺丝液。将此溶胶静止放置 2 h, 在温度为 25 °C 和相对湿度为 40% 条件下, 转速 6 000 ~ 10 000 r/min, 离心甩丝得到前驱体纤维。将得到的前驱体纤维放入 60 °C 烘箱中干燥除去残留有机溶剂, 随后放入管式炉中在 400 °C 下热处理 4 h 得到最终样品。图 1 为 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔纤维前驱体的数码照片。

通过在合成过程中加入一定量(0.002 mol, 10%)的正硅酸乙酯、钛酸四丁酯和异丙醇铝, 同样得到了含 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃ 的 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米多孔纤维, 将其简称为 CZS、CZT 和 CZA。

1.2 样品表征

DOI: 10.13319/j.cnki.sjztdxxb.2014.03.07

收稿日期: 2013-05-24

作者简介: 于刚 男 1983 年出生 讲师

基金项目: 河北省自然科学基金(E2013210036)

小角 XRD 数据通过日本理学 Rigaku D/Max- γ B 粉末 X 射线衍射仪获取,扫描范围 $0.8^\circ \sim 5^\circ$,管电压 40 kV,管电流 100 mA,大角 XRD 数据通过德国 Bruker AXSD8 先进 X 射线衍射仪获取,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,管电压 40 kV,管电流 40 mA。紫外可见光漫反射光谱分析采用 Shimadzu UV-2550A 光谱仪。氧化锆纳米多孔纤维 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线由美国康塔 Quadrasorb-SI 测试仪分析,用 DFT 方法给出材料孔径分布情况,样品在测试前需在 200°C 真空条件下脱气至少 8 h。材料的微观结构形貌通过扫描电镜 Hitachi S-4800 表征,电压为 5 kV。

循环热失重法测定材料氧储存能力的过程中,将样品在空气条件下从室温升温到 800°C ,然后降温至 150°C ,再升温至 800°C ,如此循环两次,通过 Diamond TG/DTA Perkin Elmer 热分析仪测定材料的质量损失。将第二次升降温循环过程中的质量变化用来测定材料的氧储存能力(OSC)。

1.3 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维纸的制备

按质量称取 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维 85 份,聚乙烯醇溶液(0.8%) 5 份,麦芽糊精 1 份,并将麦芽糊精溶于聚乙烯醇溶液。将纳米多孔纤维切短至 2~5 mm 并均匀分散于含有聚乙烯醇和麦芽糊精的溶液中,搅拌 30 min 后倒入成纸器成型,挤干水再放入 40°C 烘箱中烘干,得到厚度约为 1 mm 的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维纸(图 2)。



图 1 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维前驱体

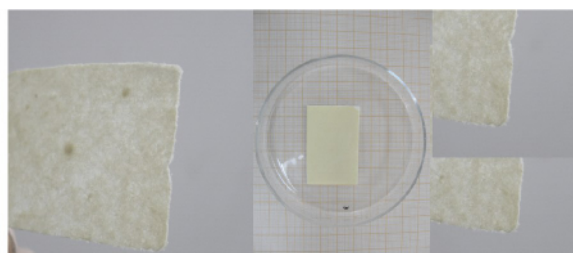


图 2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维纸

2 结果与讨论

2.1 前驱体分子结构表征及其在热处理过程中变化

在 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维前驱体的红外光谱中(图 3),发现 661 cm^{-1} 和 738 cm^{-1} 分别对应 Zr-O 和 Ce-O 的对称伸缩振动峰, 940 cm^{-1} 和 $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 则分别对应 Zr-O 和 Ce-O 的反对称伸缩振动峰, 520 cm^{-1} 对应于 Ce-O-Zr 键伸缩振动峰。 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 则对应于 P-423 C-O-C 吸收峰。

热处理过程中伴随着有机成分的碳化与燃烧,同时也存在着无机键结合力的变化。在热处理至 200°C 时, $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处对应的模板剂有机基团已经分解完全。随着热处理温度的继续提高,大部分有机基团已去除完毕, 520 cm^{-1} 对应的 Ce-O-Zr 键伸缩振动峰不断增强,而 661 、 738 、 940 和 $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 对应的 Zr-O

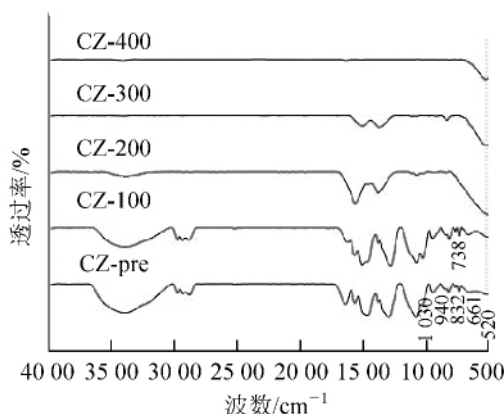


图 3 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维前驱体及热处理至不同温度时的红外光谱

和 Ce-O 伸缩振动峰逐渐消失, $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ 固溶体开始形成。

2.2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维的结晶行为及组织结构性质

图4为热处理至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列(CZ、CZS、CZT、CZA) 纳米多孔纤维的广角和小角 XRD 图谱。结果显示, 所得到的材料均具有 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 晶相结构。所不同的是, 引入 Si、Ti 和 Al 后材料的结晶过程均受到了不同程度的抑制。其中, 样品 CZS-400 的晶粒尺寸最小(4a)。从小角度 XRD 图谱上(图4b) 还可以发现, 材料在 2θ 值为 $1.1^\circ \sim 1.4^\circ$ 处范围内出现衍射峰, 说明材料孔结构具有一定的有序性。其中衍射峰对应 2θ 角度值大小比较为 $2\theta = (\text{CZS} < \text{CZT} < \text{CZA} < \text{CZ})$ 。拉曼光谱通常被用来研究具有萤石结构氧化物的晶格氧振动^[5]。图5为热处理至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列(CZ、CZS、CZT、CZA) 纳米多孔纤维的拉曼光谱图。在 470 cm^{-1} 处所出现的拉曼峰对应于萤石结构 F_2g 拉曼活性模式。该模式是一个铈原子与氧原子互相振动(布里渊区域中心)的三重简并模式^[5]。各样品在 310 cm^{-1} 处所出现的拉曼峰, 这是由于 Zr 原子进入 CeO_2 晶格形成缺陷, 从而破坏了完整萤石结构^[6-7]。样品 CZ-400 和 CZT-400 在 600 cm^{-1} 处出现微弱的拉曼峰, 这对应于萤石结构 E_g 对称拉曼活性模式^[8]。而样品 CZS-400 和 CZA-400 则没有发现该拉曼活性峰, Si 和 Al 的引入破坏了该振动模式。样品 CZA-400 和 CZT-400 在 737 cm^{-1} 处出现新的振动峰。含 Si 样品的拉曼谱带比其他样品要宽, 由于带宽可能与声子态密度有关, 出现这种情况可能是体系中存在无定形物质 SiO_2 的结果^[7,9]。

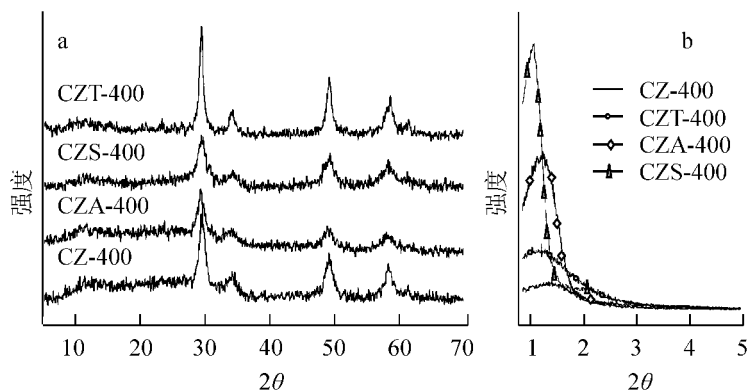


图4 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维 XRD (a) 和 LAXRD (b)

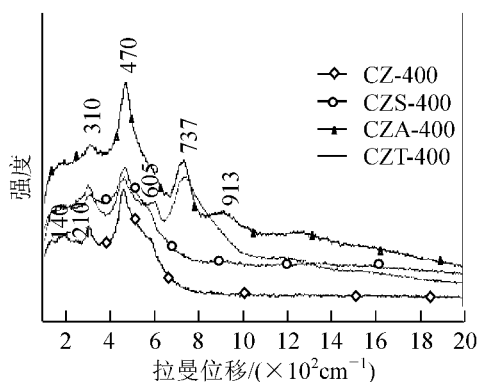
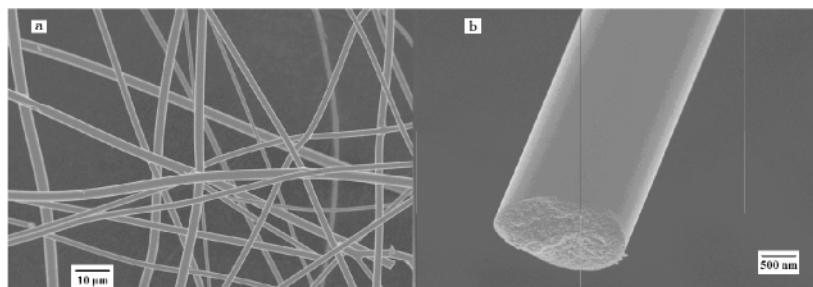
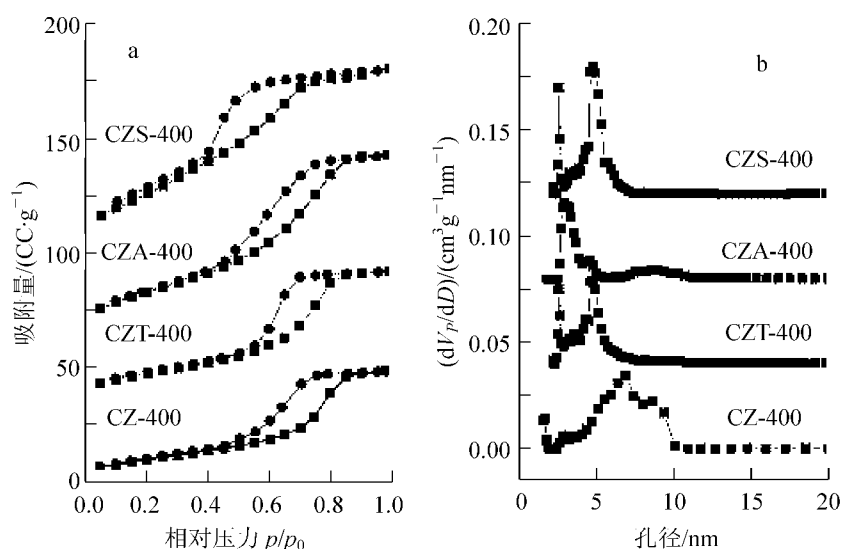


图5 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维 Raman 光谱

图6是得到的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维热处理至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 SEM 照片(a和b)。可以看到, 纤维直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$, 具有光滑的表面且形状完好。通过低温 N_2 吸附测试, 所有不同钛含量氧化锆纳米多孔纤维的吸附等温线均为 IV 型, 证明纤维具有良好的介孔结构(图7a), 且孔径非常均一(图7b)。如表1所示, CZ 系列纳米多孔纤维比表面积大小比较为 $\text{SBET}(\text{CZS-400}) > \text{SBET}(\text{CZA-400}) > \text{SBET}(\text{CZT-400}) > \text{SBET}(\text{CZ-400})$ 。

表 1 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维的组织结构性质

样品	热处理温度/℃	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/Å
CZ-400	400	44	0.067	61
CZS-400	400	98	0.090	47
CZT-400	400	82	0.075	46
CZA-400	400	85	0.121	45

图 6 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维 SEM 图图 7 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维的 N_2 吸附测试结果

2.3 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维的氧储存能力 (OSC)

氧储存能力是检验材料催化能力的直接且非常重要的参数,研究 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维的氧储存能力将会具有重要的应用意义。在测试方法上可以有很多种,热失重法则是测定材料氧储存能力的一种行之有效且简便易行的办法^[10-12]。将制备的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维研磨成粉,在空气条件下通过循环热失重分析法(TG)测定材料在 300 ~ 800 ℃ 温度范围内的氧储存能力。其中,最高温度 800 ℃ 为车用尾气处理器的一般工作温度。图 8 给出了 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维的循环热失重曲线。所有材料都经过了两个热失重循环,在第一个升温过程中,体系伴随着表面吸附水及晶格氧的脱附,在降温后质量有所恢复。在二个升温过程中,则仅伴随着晶格氧的脱附,这个升温阶段将被用于计算材料氧储存量。经分析热处理至 400 ℃ 样品氧储存能力的顺序: CZA-400 > CZT-400 > CZ-400 > CZS-400(表 2)。

氧储存能力是氧储存—释放—储存过程的一个综合体现。研究发现,随着比表面积极的提高,孔体积的增大,氧储存能力逐渐增大。但该过程会受到材料的比表面积、结晶程度以及支撑体性质(SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2)等因素的综合影响。一方面,较大的比表面积和良好的孔道结构提高了 O_2 在材料中的扩散速度,通过还原反应的动力学平衡常数可以体现这一点^[13]。另一方面,材料的结晶程度与支撑体性质对 O_2 的储存—释放这一环节具有重要的影响,结晶程度高有利于晶格氧的储存。因此,样品 CZS-400 尽管具

有较高的比表面积,但其具有氧储存能力比较低。原因可能在于其结构上缺乏长程有序性。

表 2 空气条件下 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维热失重率和相应的氧储存能力(OSC)

样品	质量损失 /%	OSC / ($\mu\text{mol O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CZ-400	2.31	167
CZA-400	2.44	177
CZS-400	1.71	124
CZT-400	2.33	169

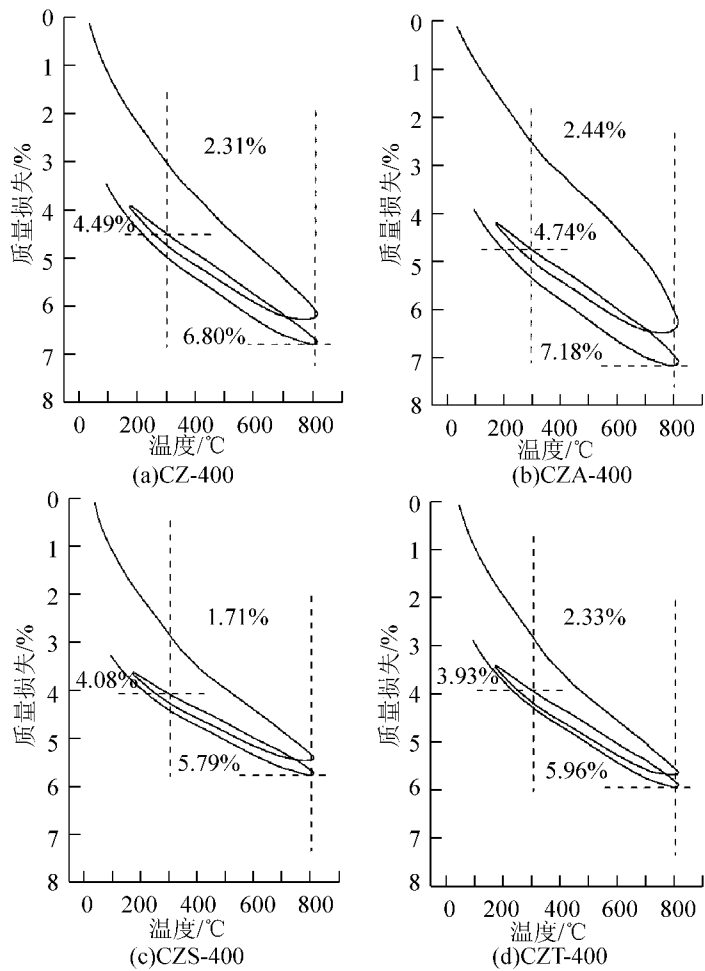


图 8 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 系列纳米多孔纤维的循环热失重曲线

3 结论

- (1) 采用溶胶-凝胶法结合化学模板法成功制备了连续性好的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维,并系统研究了体系中含有一定量 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 对材料结构性质的影响。引入 Si、Ti 和 Al 后 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔材料的结晶过程均受到了不同程度的抑制,其中以引入 Si 后的纤维多孔骨架结晶过程的抑制和对于材料孔结构热稳定性的改善效果最为明显。
- (2) 在空气条件下通过循环热失重分析法测定材料在 300 ~ 800 °C 温度范围内的氧储存能力。热处理至 400 °C 样品氧储存能力的顺序为 CZA-400 > CZT-400 > CZ-400 > CZS-400。 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维的氧储存能力受到包括材料的比表面积、结晶程度以及支撑体性质等多方面因素的综合影响,样品 CZS-400 具有较低氧储存能力的原因可能在于其结构上缺乏长程有序性。
- (3) 以制备的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维为基材,添加有机结合剂和助剂,经制浆、配浆、成型和烘干

等工序制备了 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维纸,有利于促进其在车用三效催化剂等方面的实用化。

参 考 文 献

- [1] Bueno-Lopez A, Lozano-Castello D, Such-Basanez I, et al. Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis: Utilisation as Pt support for NO_x abatement in diesel exhaust [J]. Appl. Catal. 2005, 58: 1-7.
- [2] Patcas F C, Garrido G I, Kraushaar-Czarnetzki B. CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads [J]. Chem. Eng. Sci. ,2007, 62: 3984-3990.
- [3] Fukahori S, Kitaoka T, Tanaka H, et al. Methanol steam reforming over paper-like composites of Cu/ZnO catalyst and ceramic fiber [J]. Appl. Catal. A: Gen. ,2006, 300: 155-161.
- [4] Knözinger H, Mestl G. Laser Raman spectroscopy—a powerful tool for in situ studies of catalytic materials [J]. Top. Catal. , 1999, 8: 45-55.
- [5] Lin X, Li L, Li G, Su W. Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ with different particle size [J]. Mater. Chem. Phys. ,2001, 69: 236-240.
- [6] Yashima M, Arashi H, Kakihana M, et al. Raman scattering study of cubic-tetragonal phase transition in $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ solid solution [J]. Am. Ceram. Soc. , 1994, 77: 1067-1071.
- [7] Weber W H, Hass K C, McBride J R. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects [J]. Phys. Rev. B, 1993, 48: 178-185.
- [8] Spanier J E, Robinson R D, Zhang F, et al. Size-dependent properties of CeO_2 - γ nanoparticles as studied by Raman scattering [J]. Phys. Rev. B, 2001, 64: 245407-245414.
- [9] Aneggi E, Boaro M, Leitenburg C d, et al. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis [J]. Alloys Compd, 2006, 408-412: 1096-1102.
- [10] Reddy B M, Bharali P, Saikia P, et al. Hafnium doped ceria nanocomposite oxide as a novel redox additive for three-way catalysts [J]. Phys. Chem. C, 2007, 111: 1878-1881.
- [11] West A R. Basic solid state chemistry [M]. Wiley: Chichester, U. K. , 1999: 1-480.
- [12] Reddy B M, Lakshmanan P, Bharali P, et al. Influence of alumina, silica, and titania supports on the structure and CO oxidation activity of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanocomposite oxides [J]. Phys. Chem. B, 2007, 111: 10478-10483.
- [13] Aneggi E, Boaro M, Leitenburg C d, et al. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis [J]. Alloys Compd. 2006, 408-412: 1096-1102.

The Preparation and Oxygen Storage Capacity Study of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Nanoporous Fibers

Yu Gang, Zhang Guanglei, Fu Hua

(School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: The $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ nanoporous fibers are prepared by using dry-spinning technique via the sol-gel method coupled with chemical template route. Meanwhile, the $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fibrous paper is fabricated by the traditional papermaking method. The microstructure of the fibers supported by SiO_2 , TiO_2 and Al_2O_3 is analyzed by XRD, N_2 adsorption, and Raman spectra. The oxygen storage capacity (OSC) of the obtained fibers between 300 °C and 800 °C is studied by cyclic thermal gravimetric method. Results show that the OSC properties are influenced by the surface areas and the degree of crystallinity of obtained fibers as well as the properties of the supports.

Key words: ceria-zirconia solid solution; nanoporous fibers; OSC properties; chemical template route

(责任编辑 车轩玉)