

# 超临界抗溶剂法纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 颗粒的制备与表征

姜浩锡<sup>1,2,3,4</sup>, 何春燕<sup>1,2</sup>, 孙焕花<sup>1,2</sup>, 李桂明<sup>1,2</sup>, 张敏华<sup>1,2</sup>

(天津大学 1. 石油化工技术开发中心; 2. 绿色合成与转化教育部重点实验室; 3. 化学工程与技术博士后科研流动站, 天津 300072; 4. 山东海化集团博士后科研工作站, 潍坊 262737)

**摘 要:** 以  $\text{CO}_2$  为抗溶剂介质, 无水乙醇为溶剂, 采用超临界抗溶剂法(SAS)制备了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物颗粒的前驱体—纳米  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  颗粒, 系统考察了温度和压力等因素对制备过程的影响, 并对前驱体中 Al、Zr 组分的共抗溶剂效应进行了研究, 通过焙烧前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  制得了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  球形颗粒. 采用热重质谱(TG-MS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、场发射透射电镜(FEG-TEM)和程序升温还原(TPR)等技术对所制备的前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒的物化性能进行了表征, 初步考察了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒负载 Ni 催化剂的还原性能. 研究发现, 该纳米复合氧化物比用浸渍-沉淀法制得的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  载体对活性组分 Ni 具有更好的分散性能, 作为新型催化剂载体材料有良好的应用前景.

**关 键 词:** 超临界抗溶剂法; 二氧化碳; 纳米颗粒;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Composed Alumina-zirconia Nanoparticles by Supercritical Anti-solvent Process

JIANG Hao-Xi<sup>1,2,3,4</sup>, HE Chun-Yan<sup>1,2</sup>, SUN Huan-Hua<sup>1,2</sup>, LI Gui-Ming<sup>1,2</sup>, ZHANG Min-Hua<sup>1,2</sup>

(1. Research and Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Post-doctoral Station for Science and Technology of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. Post-doctoral Workstation for Science and Technology of Shandong Haihua Group, Weifang 262737, China)

**Abstract:** The nanoparticles of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  as the precursor of nano  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  particulates were prepared by means of supercritical fluid antisolvents (SAS) process using  $\text{CO}_2$  as antisolvents and absolutely ethanol as solvent. The effects of temperature and pressure on the preparation process and the co-antisolvent effect of Al and Zr components in the precursor were investigated. The spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nanoparticles were obtained via the calcination of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$ . The nanoparticles and precursor were characterized by TG-MS, XRD, XPS, FEG-TEM and TPR. In addition, the reducing property of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nanoparticles supported Ni was examined. Compared with the catalyst support prepared from conventional impregnation-precipitation method, Ni could be dispersed better on the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nanoparticles prepared from SAS. It suggests that the nano-particulates prepared from SAS can be a promising candidate for catalyst support.

**Key words:** supercritical anti-solvent process (SAS); carbon dioxide; nanoparticles; alumina-zirconia composed oxide

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米复合氧化物是重要的陶瓷、医用材料和催化材料<sup>[1-5]</sup>, 制备方法主要有浸渍-沉淀法、共沉淀法、醇-水溶液加热法、浸渍法以及微乳液法等<sup>[6-9]</sup>. 超临界抗溶剂技术(Supercritical Anti-

收稿日期: 2010-01-11; 收到修改稿日期: 2010-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(20976120); 天津市应用基础及前沿技术研究计划(09JCYBJC06200)

National Nature Science of China (20976120); Tianjin Research Program of Application Foundation and Advanced Technology (09JCYBJC06200)

作者简介: 姜浩锡(1965-), 男, 副研究员. E-mail: hxjiang@tju.edu.cn

通讯联系人: 张敏华, 教授, 博士生导师. E-mail: mhzhang@tju.edu.cn

Solvent Technology, 以下简称 SAS 法)是制备聚合物、药物、爆炸物和催化剂纳米粒子的一种新途径<sup>[10-14]</sup>, 应用 SAS 法制备出的微粒粒径小且分布均匀, 具有广泛的应用前景. 目前在复合氧化物颗粒制备方面, Reverchon 等<sup>[15]</sup>用 SAS 法制备出平均粒径约为 50nm 的氧化锌前驱体—醋酸锌纳米粒子. Tang 等<sup>[16]</sup>用 SAS 法制备出纳米氧化铈颗粒, 负载 Au 时有良好的分散性能和催化活性. 我们前期工作曾用 SAS 技术制备了平均粒径约 70nm 的纳米氧化铝颗粒, 且对金属 Ni 的分散性能良好<sup>[17]</sup>.

本研究采用 CO<sub>2</sub>-SAS 法制备了纳米 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 复合硝酸盐前驱体颗粒和纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物颗粒, 并用程序升温还原(TPR)法测定复合氧化物颗粒负载金属 Ni 催化剂的还原性能.

## 1 实验部分

### 1.1 纳米颗粒样品的制备过程

实验原料: 硝酸铝(天津市大茂化学试剂厂, AR); 硝酸锆(天津市江天化工技术有限公司, AR); 无水乙醇(天津市化学试剂二厂, AR); CO<sub>2</sub>(纯度为 99.9%, 天津六方气体公司);  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(天津化工研究院设计院, Tech, 比表面为 280 m<sup>2</sup>/g).

以 CO<sub>2</sub>-SAS 法制备前驱体 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 颗粒是在美国 Thar 公司生产的 SAS-50 型超临界反应实验装置上进行, 该装置主要由 CO<sub>2</sub> 泵、预热器、沉淀釜、溶剂泵、自动背压阀、旋风分离器、手动背压阀等几个部分组成. 首先, 以无水乙醇为溶剂, CO<sub>2</sub> 为超临界介质, 按适当比例称取 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶解到无水乙醇中, 配制成预定浓度的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 乙醇溶液. 将该溶液用高压泵经由喷嘴形成喷雾状连续进入充满 CO<sub>2</sub> 的沉淀釜. 在沉淀釜内超临界 CO<sub>2</sub> 快速与含有 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 乙醇溶液的雾状液滴密切接触, 二者间发生快速相互扩散, 造成乙醇液滴体积膨胀、密度下降, 溶液对溶质的溶解能力急速降低, 在极短时间内形成极高的过饱和度, 从而产生抗溶剂效应, 使得前驱体 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 纳米颗粒快速析出. 沉淀过程完成后, 继续通入 CO<sub>2</sub> 吹扫, 以除去残存的乙醇. 将上述纳米 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 颗粒在空气气氛中在 773K 焙烧 2h 后, 即可制得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物纳米颗粒.

参比样品 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 载体采用浸渍-沉淀法制备<sup>[18]</sup>. 称取 4.0g ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶于 25g 去离子水中.

另取 9.5g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末加入 40g 去离子水中. 将制得的 ZrOCl<sub>2</sub> 溶液缓慢滴加到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浆液中, 搅拌 30min, 然后向其中滴加 25% 氨水, 控制滴加速度, 保持 pH 值近似为 8, 滴完后持续搅拌 4h, 将得到的混合物进行真空抽滤, 并用去离子水洗至中性, 再用无水乙醇洗 2~3 次, 将得到的固体产品在 383K 下干燥 4h, 在 773K 下空气气氛中焙烧 2h, 即得到参比样品 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

将 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 称重后溶于适量去离子水中, 配制成一定浓度的水溶液, 采用等体积浸渍法分别将此溶液负载到参比样品 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 和用 SAS 法制得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 载体之上, 分别在 383K 下干燥 4h、在空气气氛 773K 下焙烧 2h, 即制得 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 和 NiO/SAS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 负载型催化剂样品.

### 1.2 纳米颗粒样品的表征方法

TG-MS 分析采用瑞士 Mettler 公司 TGA/SDTA851e 型热重分析仪与瑞士 Pfeiffer 公司 ThermoStar 型质谱仪联用. XRD 测试在日本 Rigaku 公司 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶辐射, 电压 40kV, 电流 150mA, 测量范围 3°~80°. TEM 观测采用日本 JEOL 公司 JEM-100CXII 型透射电镜, 颗粒粒度分析采用透射电镜直接观察方法, 取电镜照片上 10~15 个有代表性的粒子, 测量数据经统计处理后得到平均粒径. FEG-TEM 观测采用荷兰 Philips 公司 Tecnai G<sup>2</sup>F20 型场发射透射电镜. TPR 测试在美国 Micromeritics 仪器公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行, 还原气的组成为 10% H<sub>2</sub>-90% N<sub>2</sub>, 流量 50mL/min, 程序升温速率 15°C/min. XPS 表征在美国 PHI 公司 PHI-1600 型光电子能谱仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 纳米颗粒 SAS 制备过程的影响因素

SAS 是一个涉及相平衡、溶剂和超临界流体间的传质、溶质的成核与生长的复杂过程, 通过调变温度、压力、溶液浓度、溶液流量等因素可以对上述过程产生作用, 影响形成的纳米微粒的粒径、形貌以及晶体结构, 在 SAS 过程机理方面已有一些研究报道<sup>[19-23]</sup>. 何春燕等<sup>[17]</sup>发现, 温度对采用 SAS 法制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒有明显的影响, 其粒径随着温度的升高呈现先减小后增大的趋势. Reverchon 等<sup>[19]</sup>认为, 压力的升高会导致更小的微粒产生, 而温度的影响没有明确的规律, 但温度的升高似乎起

了抵消压力升高的作用。

2.1.1 温度对纳米颗粒粒度的影响

温度对 SAS 过程形成的颗粒直径的影响有多个方面的作用<sup>[19, 23]</sup>, 温度的变化可以影响 SAS 系统的相平衡状态, 改变溶质的过饱和度而影响成核速率, 特别是在单相区(MCP, Mixed Critical Point)边界附近更为明显; 温度也对 SAS 过程的流体力学状况有明显的作用, 根据 Weber 公式(式 1), Web 数与液滴直径  $d$  的比值  $N_{We}/d$  越大, 生成的液滴越小。因此任何有利于  $\rho_A$ 、 $v$  增大和  $\sigma$  减小的温度变化都会促进更小液滴的生成。温度升高时,  $\text{CO}_2$  密度  $\rho_A$  减小, 使喷雾液滴变大, 使得制备出的纳米微粒有增大的趋势; 与此同时, 温度的升高又会促使液滴表面张力  $\sigma$  减小, 有形成更小的液滴的趋势, 这两种效应共同起作用影响着 SAS 体系的流体力学特性, 以及最终形成的纳米微粒的直径。温度还对 SAS 法的传质过程有重要影响, 当温度升高时, 扩散系数增大、超临界  $\text{CO}_2$  和溶剂之间的扩散速率加快、导致成核速率增加, 有利于形成更小的纳米微粒。

$$N_{We} = \frac{\rho_A v^2 d}{\sigma}$$

(1)

上式中,  $\rho_A$  为  $\text{CO}_2$  密度;  $v$  为相对速率;  $d$  为液滴直径;  $\sigma$  为液滴表面张力。

表 1 列出了不同温度下用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  颗粒的平均粒度。可以看出, 当其它制备条件相同时,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  颗粒的平均粒度随着温度的升高逐渐减小, 这是上述作用的综合效果, 这与用 SAS 方法制备  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  纳米微粒的影响规律有所不同<sup>[17]</sup>。

2.1.2 压力对纳米颗粒粒度的影响

压力升高时, 使得超临界流体密度  $\rho_A$  增大; 同时也会导致溶剂液滴表面张力  $\sigma$  降低, 两者都有利于  $N_{We}/d$  比值增大。所以从流体力学角度而言, 提高压力为获得更小粒子创造了有利条件。与此同时,

表 1 不同温度下用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  颗粒的平均粒度

Table 1 Average particle sizes of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  particulates prepared by SAS process at different temperatures

| Temperature / K | Average particle size / nm |
|-----------------|----------------------------|
| 309             | 130                        |
| 313             | 105                        |
| 317             | 95                         |
| 321             | 75                         |

Preparation conditions: solution concentration 2.0 wt%; solution flux 3.0 mL/min;  $\text{CO}_2$  flux 30.0 g/min; pressure 20 MPa

压力升高还会引起  $\text{CO}_2$  密度增大, 一方面增强了其对溶剂的溶解能力, 增大向液滴内部扩散的推动力, 促进扩散过程的进行; 另一方面, 扩散系数又与压力呈反比, 当压力增大到一定程度时, 扩散系数下降很快, 不利于扩散的进行, 上述两种效应的共同作用决定了压力对传质过程的影响规律。在不同压力下用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米微粒的平均粒度如表 2 所示。可以看出, 在本实验压力范围内,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米微粒的平均粒径随着压力的升高逐渐减小, 在 20MPa 下达到纳米尺度。

2.2 前驱体纳米颗粒的形貌和物相分析

在温度 321K, 压力 20MPa, 溶液浓度 2%, 溶液流量 3mL/min,  $\text{CO}_2$  流量 30g/min 的条件下, 用 SAS 方法成功制得了前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒, 图 1 为其场发射透射电镜照片。可以看出, 通过 SAS 方法所制备的前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒呈球形, 具有形状规则、粒度分布集中的优点, 其平均粒径约为 75nm。

表 2 不同压力下用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  颗粒的平均粒度

Table 2 Average particle size of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  particulates prepared by SAS process under different pressures

| Pressure/MPa | Average particle size/nm |
|--------------|--------------------------|
| 8            | 230                      |
| 12           | 190                      |
| 16           | 125                      |
| 20           | 75                       |

Preparation conditions: temperature 321 K; solution concentration 2.0 wt%; solution flux 3.0 mL/min;  $\text{CO}_2$  flux 30.0 g/min

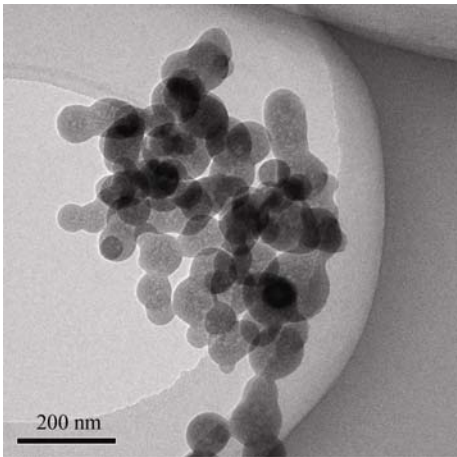


图 1 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  前驱体的场发射透射电镜照片

Fig 1 FEG-TEM image of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  precursors prepared by SAS process

Preparation conditions: temperature 321K; pressure 20 MPa, solution concentration 2.0wt%; solution flux of 3.0mL/min;  $\text{CO}_2$  flux of 30.0g/min

图 2 为制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒的 XRD 图谱. 可以看出, 采用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒仍具有晶态结构, 但由于 SAS 过程是一个有很大过饱和度下的快速沉淀过程, 成核速率较快, 沉淀析出的分子很可能没有实现完全有序排列, 所以形成的粒子结晶程度不高.

### 2.3 前驱体纳米颗粒的热分解过程

采用 TG-MS 联用技术对  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  前驱体纳米颗粒在空气中的热分解过程进行了研究. 图 3 是用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒在空气中的热失重曲线和对应的热分解产物的质谱响应图. 可以发现, 在空气中程序升温加热前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  分解过程中, 只有氮氧化物作为热分解产物析出, 且低于  $500^\circ\text{C}$  时基本完全分解.

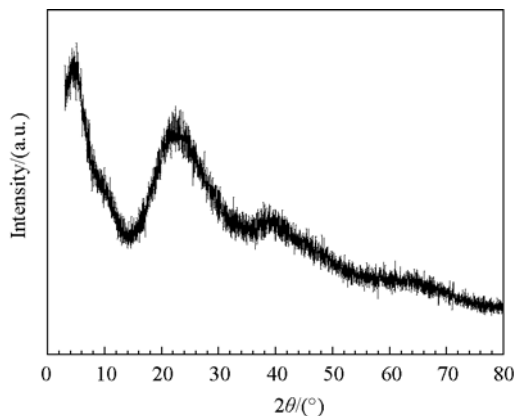


图 2 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  nano-particles prepared by SAS process

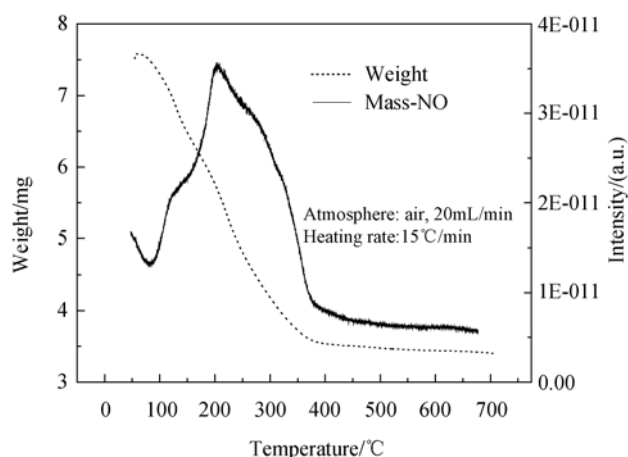


图 3 用 SAS 法制备的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒的热失重曲线及分解产物的质谱响应图  
Fig. 3 Thermogravimetric curve of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  nano-particles prepared by SAS process and the mass spectrum response curve of decomposition product NO

### 2.4 复合氧化物纳米颗粒的形貌与物相分析

图 4 是前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒在空气中焙烧后得到的复合氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒的 FEG-TEM 照片. 可以看出, 通过 SAS 法制备的前驱体经  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2h 所得的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  颗粒样品也仍然保持为球形, 且比较均匀, 其平均粒径约为 80nm. 值得注意的是, 采用 SAS 法制备的前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  颗粒在焙烧分解过程中粒径没有明显增大, 由约 75nm 增大到约 80nm, 这可能与前驱体和氧化物具有类似的结晶形态有关.

图 5 是前驱体在空气中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2h 所得的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  样品的 XRD 图谱. 从图中可以发现, 采用 SAS 法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  颗粒结晶状态比前驱体更差, 而且  $\text{ZrO}_2$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的分散良好, 未出现显示其固有晶体结构的特征衍射峰.

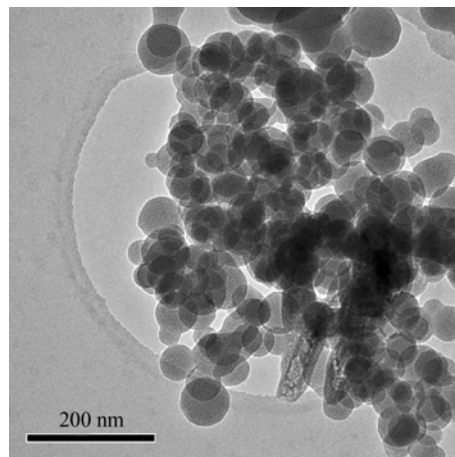


图 4 用 SAS 法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒在空气中焙烧后的场发射透射电镜照片  
Fig. 4 FEG-TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nano-particles prepared by SAS process

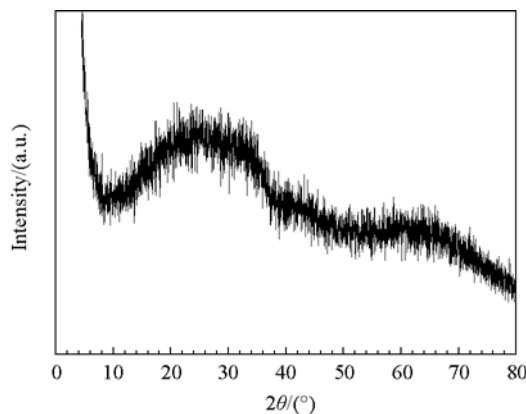


图 5 用 SAS 法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nano-particles prepared by SAS process

## 2.5 复合氧化物颗粒负载 Ni 后的还原性能

为了考察用 SAS 法制备的非晶态纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  颗粒作为载体所制备的负载型 Ni 基催化剂上 Ni 的分散性能, 实验对采用 SAS 法制备的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  载体和采用浸渍-沉淀法制备的参比  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  载体分别负载活性组分 Ni 后, 对所制得的催化剂样品进行了 TPR 测试研究. 两种复合氧化物载体的 Al/Zr 比相同, 均为 4.44:1(质量比), 活性组分 Ni 的负载量均为 10wt%(Ni:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ), 催化剂样品预先在空气气氛中  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 2h 后用于  $\text{H}_2$ -TPR 测试.

图 6 为两种负载 Ni 催化剂样品的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱. 可以看出, 参比样品在  $624^\circ\text{C}$  附近出现一个还原耗氢峰, 而 Ni/SAS- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  样品的还原峰温在  $590^\circ\text{C}$  附近, 向低温方向偏移  $30^\circ\text{C}$  以上, 这表明在 SAS 法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒上负载的活性组分 NiO 粒度更小、分散得更为均匀. 此外, Ni/SAS- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂样品耗氢量为  $2.630\text{ mmol/g}$ , 而参比样品的耗氢量仅为  $1.664\text{ mmol/g}$ , 说明在 SAS 制备的载体上有更多的 Ni 物种被还原活化. 因此, 采用此方法可望获得催化活性更高的催化剂.

## 2.6 SAS 过程中组分的共抗溶剂效应

在复合氧化物前驱体的抗溶剂制备过程中, Al 和 Zr 前驱体不同的抗溶剂效应同时存在, 它们之间会互相影响和制约, 使得制备条件对复合氧化物前驱体的生成过程影响十分复杂.

首先, 对于在  $20.0\text{MPa}$ 、 $321\text{K}$ 、原料溶液中 Al 与 Zr 质量比为 6.44:1、总盐浓度  $2.0\text{ wt\%}$  的条件下, 用 SAS 法所制备的前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  和由

表 3 用 SAS 法制备的前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米颗粒的 ICP 和 XPS 元素组成数据

Table 3 ICP and XPS data on elemental composition of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  precursors and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nano-particulates prepared by SAS process

| Samples   | w(Al):w(Zr) |
|---|-------------|
| Composed salts solution in feed                                     | 6.44        |
| Precursor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$ (ICP) | 4.44        |
| Precursor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$ (XPS) | 3.78        |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (XPS)                          | 3.57        |

它焙烧后所制得的复合氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  样品进行了 XPS 和 ICP 表征. 表 3 列出了前驱体和复合氧化物纳米颗粒的整体元素组成和用 XPS 法测定的表面元素组成. 比较数据发现, 用 SAS 法制备的复合氧化物前驱体的体相中 Al 与 Zr 质量比为 4.44:1, 远低于制备原料溶液中的配比, SAS 制备过程中  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  的收率比  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的收率高出 31%, 在两种组分前驱体的共析出过程中,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  显示出较强的超临界抗溶剂效应. 这可能是由于两种前驱体在乙醇中的溶解度明显不同,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  的溶解度较低( $298\text{K}$ ,  $\sim 2.5\text{g}/100\text{g}$  乙醇), 而  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的溶解度高( $298\text{K}$ ,  $>80\text{g}/100\text{g}$  乙醇), 前者在抗溶剂过程中将会产生较大的过饱和度从而更易析出. XPS 分析数据表明, 前驱体样品的表面 Al 含量略低于体相 Al 含量,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  样品也是如此, 说明在 SAS 过程中 Zr 组分在颗粒表面有一定程度的富集. 对于 SAS 法制备过程中的这种富集现象、以及在前驱体的焙烧过程中各组分的迁移过程, 有待今后开展更深入的表征研究.

## 3 结论

采用 SAS 法制备了  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  纳米颗粒前驱体, 并对该前驱体进行焙烧处理后制得了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米复合氧化物颗粒, 颗粒结晶程度不高. 对前驱体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Zr}(\text{NO}_3)_4$  的共超临界抗溶剂制备过程分析表明,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  具有更强的抗溶剂效应, 因而用 SAS 方法制得的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  中, Zr 组分在颗粒表面有一定程度的富集. 与采用常规浸渍-沉淀法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  载体相比, 用 SAS 法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米复合氧化物颗粒对活性组分 Ni 具有良好的分散性能. 采用的 SAS 法所制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  载体比表面积约为  $15\sim 35\text{m}^2/\text{g}$ , 如何进一步改进和优化制备方法和条件以提高比表面积、使其更适于催化剂应用, 是需要解决的重要问题.

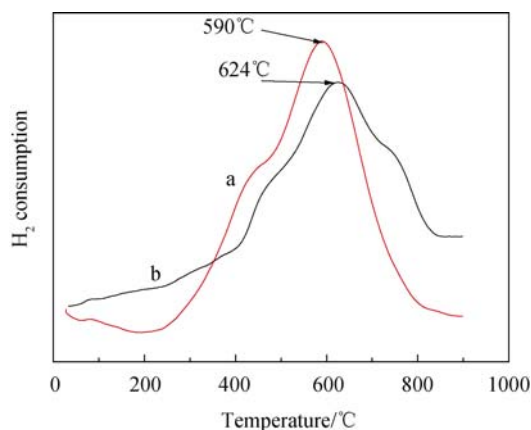


图 6 负载型 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱

Fig. 6  $\text{H}_2$ -TPR profiles of Ni based catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

(a) nano-particulates sample prepared by SAS process and (b) reference carrier  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$



## 参考文献:

- [1] Tuan W H, Chen R Z, Wang T C, *et al.* Mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(16): 2827–2833.
- [2] 王广奎, 康 宏, 包广洁, 等. 纳米氧化锆的含量对纳米氧化锆增韧氧化铝陶瓷力学性能和显微结构的影响. 华西口腔医学杂志, 2006, **24**(5): 404–406.
- [3] 许立信, 何潮洪, 朱明乔, 等. 锆改性氧化铝负载的纳米金催化剂上环己烷氧化研究. 高校化学工程学报, 2009, **23**(2): 309–313.
- [4] 李 凝, 罗来涛(LI Ning, *et al.*). 制备方法对负载型纳米  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体性能的影响. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2007, **28**(9): 773–778.
- [5] A'guila G, Gracia F, Araya Paulo.  $\text{CuO}$  and  $\text{CeO}_2$  catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{SiO}_2$  in the oxidation of  $\text{CO}$  at low temperature. *Appl. Catal. A General*, 2008, **343**(1): 16–24.
- [6] Li G, Li W, Zhang M, *et al.* Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides  $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ . *Catal. Today*, 2004, **93–95**: 595–601.
- [7] 陈国清, 张凯锋, 王国峰, 等. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  复合粉体的制备及表征. 材料科学与工艺, 2004, **12**(1): 21–23.
- [8] Bellido J D, Assaf E M. Reduction of  $\text{NO}$  by  $\text{CO}$  on  $\text{Cu/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts: characterization and catalytic activities. *Fuel*, 2009, **88**(9): 1673–1679.
- [9] 赵继华, 沈伟国, 安学勤. 氧化铝-氧化锆纳米复合颗粒的制备及表征. 兰州大学学报(自然科学版), 2005, **41**(4): 60–64.
- [10] Yeo S D, Debenedetti P G, Radosz M, *et al.* Supercritical antisolvent process for substituted para-linked aromatic polyimides: phase equilibrium and morphology study. *Macromolecules*, 1993, **26**(23): 6207–6210.
- [11] 张 岩, 陈 岚, 李保国, 等. 超临界  $\text{CO}_2$  抗溶剂法制备乙基纤维素微球试验. 化学工程, 2005, **33**(3): 63–67.
- [12] Yeo S D, Lim G B, Debenedetti P G, *et al.* Formation of micro-particulate protein powders using a supercritical fluid anti-solvent. *Biotech. and Bioeng.*, 1993, **41**(3): 341–346.
- [13] Schmitt W J, Salada M C, Shook G G, *et al.* Finely-divided powder by carrier solution injection into a near or supercritical fluid. *AIChE Journal*, 1995, **41**(11): 2476–2486.
- [14] Tenorio A, Gordillo M D, Pereyra C, *et al.* Controlled submicro particle formation of ampicillin by supercritical antisolvent precipitation. *J. Supercritical Fluids*, 2007, **40**(2): 308–316.
- [15] Reverchon E, Della P G, Sannino D, *et al.* Supercritical antisolvent precipitation of nanoparticles of a zinc oxide precursor. *Powder Technology*, 1999, **102**(2): 127–134.
- [16] Tang Z R, Edwards J K, Bartley J K, *et al.* Nanocrystalline cerium oxide produced by supercritical antisolvent precipitation as a support for high-activity gold catalysts. *J. Catal.*, 2007, **249**(2): 208–219.
- [17] 何春燕, 姜浩锡, 张敏华(HE Chun-Yan, *et al.*). 超临界抗溶剂法制备纳米氧化铝颗粒. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2007, **10**(28): 890–894.
- [18] 张登前, 段爱军, 赵 震, 等.  $\text{NiMo/ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  柴油深度加氢脱硫催化剂的研究. 工业催化, 2008, **16**(10): 117–121.
- [19] Reverchon E, Macro De I, Torino E. Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: a general interpretation. *J. Supercritical Fluids*, 2007, **43**(1): 126–138.
- [20] Yeo S D, Debenedetti P G, Radosz M, *et al.* Supercritical antisolvent process for a series of substituted para-linked aromatic polyimides. *Macromolecules*, 1995, **28**: 1316–1317.
- [21] Dixon D J, Johnston K P, Bodmeier R A. Polymeric materials formed by precipitation with a compressed fluid antisolvents. *AIChE Journal*, 1993, **39**(1): 127–139.
- [22] Martin A, Cocero M J. Numerical of modeling jet hydrodynamic, mass transfer, and crystallization kinetics in the supercritical antisolvents (SAS) process. *J. Supercritical Fluids*, 2004, **32**(2): 203–219.
- [23] Chves F, Debenedetti P G, Luo J J, *et al.* Estimation of the characteristic time scales in the supercritical antisolvents process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**(13): 3156–3162.