

掺杂不同量 Nd_2O_3 对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的影响

彭娜, 陈山虎, 周菊发, 陈耀强, 龚茂初

(四川大学 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 采用共沉淀法制备了一系列 Nd_2O_3 含量为 0~13wt% 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA) 复合氧化物, 并通过 X 射线衍射(XRD)、低温 N_2 吸附-脱附、氧脉冲吸附(OSC)、 H_2 -程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)及扫描电子显微镜(SEM)等方法对所制备的材料进行了表征. 研究表明, Nd_2O_3 在 CZA 固溶体中的溶解限约为 10wt%, 过量 Nd 的添加会出现分相形成 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 氧化物. 掺杂适量 Nd 能有效抑制氧化物晶粒的长大, 提高材料的热稳定性和氧化还原性能. Nd_2O_3 的掺杂量为 10wt% 时, 样品的织构稳定性最好, 1000℃ 老化 5 h 后, 比表面积和孔容分别达 97.14 m^2/g 和 0.44 mL/g . Nd_2O_3 的掺杂量为 7wt% 时, 样品有高的储氧量, 经 600℃ 和 1000℃ 焙烧后储氧量分别为 938.01 $\mu\text{mol/g}$ 和 821.72 $\mu\text{mol/g}$; 体相氧的移动能力最强, 还原性能最佳, 老化后还原峰温由 465℃ 升高到 483℃. SEM 结果表明, 所制备的材料均为球形颗粒, Nd_2O_3 的添加可以有效阻止高温焙烧过程中粒子的团聚.

关键词: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; Nd_2O_3 ; 织构性能; 氧化还原性能

中图分类号: TB33; O643 文献标识码: A

Effect of Nd_2O_3 Doping Content on the Properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

PENG Na, CHEN Shan-Hu, ZHOU Ju-Fa, CHEN Yao-Qiang, GONG Mao-Chu

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A series of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA) mixed oxides with Nd_2O_3 contents 0–13wt% were prepared by co-precipitation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption at low temperature, oxygen pulsing technique (OSC), H_2 -temperature programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$) and scanning electrical microscope (SEM). The results show that the solubility limit of Nd_2O_3 in the CZA solid solution is about 10wt%. With excessive Nd dopant, the single phase will separate resulting in the formation of $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ phase. Furthermore, the proper addition of Nd to CZA solid solution effectively restrains the sintering of oxide particles and greatly improves the thermal stability and redox property of the materials. When the doping amount of Nd_2O_3 in CZA solid solution is 10wt%, the sample has the best textural stability *i.e.* after calcination at 1000℃ for 5 h, the specific surface area and pore volume achieve 97.14 m^2/g and 0.44 mL/g , respectively. For the CZA sample prepared with 7wt% Nd_2O_3 in CZA solid solution, the OSC is the highest in all samples, reaching 938.01 $\mu\text{mol/g}$ and 821.72 $\mu\text{mol/g}$ after calcination at 600℃ and 1000℃, respectively. Meanwhile, the mobility of bulk oxygen is the strongest and the sample has optimal reducibility at low temperature. After aging, the reduction peak temperature can be increased from 465℃ to 483℃. SEM image shows that all the prepared CZA samples have spherical particles and Nd_2O_3 can effectively prevent the agglomeration of particles in the process of high-temperature calcination.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; Nd_2O_3 ; textural property; redox property

收稿日期: 2011-12-29; 收到修改稿日期: 2012-02-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20773090, 20803049); 教育部博士点基金(20070610026, 200806100009)
State Key Program of National Natural Science Foundation of China (20773090, 20803049); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20070610026, 200806100009)

作者简介: 彭娜(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: pengna777@163.com

通讯作者: 龚茂初, 教授. E-mail: nic7501@scu.edu.cn

近年来, 随着汽车保有量的迅速增加, 汽车尾气已成为全球大气的主要污染源之一. 消除污染的有效方式是催化净化, 三效催化剂被广泛用来净化汽车尾气三大主要污染物, 如 CO 、 NO_x 和 HC (碳氢化合物). 三效催化剂一般由基体、载体、助剂及活性组分等四部分构成, 并且其使用环境非常苛刻, 具有以下特征: 1) 高温可达 1000°C ; 2) 高空速: $3\times 10^4/\text{h}\sim 1\times 10^5/\text{h}$. 因此, 制备高性能载体材料(高比表面、大孔容、高温稳定性)是汽车尾气净化催化剂的核心技术和源头技术, 决定着催化剂的性能和寿命, 也是发展满足未来排放标准的尾气净化催化剂的关键^[1-4]. 载体材料一般有两种: 一种是铈基储氧材料, 具有优异的储放氧能力; 另一种是耐高温高比表面 Al_2O_3 材料, 可在高温下保持载体材料结构性能和织构性能的稳定. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA)材料将传统的两大载体材料(铈基储氧材料和氧化铝材料)一次性制备出来, 兼具高比表面积和储氧性能, 为未来更为苛刻的排放标准而设计^[5]. 因此, 继续优化和改进 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 新型载体材料, 对于提高三效催化剂的催化活性具有重要意义.

有研究表明: 稀土元素 Nd 可以提高 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 储氧材料的织构性能和氧化还原性能, 制得的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 材料在三效催化剂表现出良好的催化活性^[6-9]. 然而 Nd 对 CZA 材料的织构性能及其氧化还原性能的影响还未见报道. 本工作采用成本低、简单易操作的化学共沉淀法, 制备了一系列 Nd 含量的 CZA 材料, 系统地研究了 Nd_2O_3 的添加量对 CZA 载体材料的结构、织构及其氧化还原性能的影响.

1 实验部分

1.1 样品的制备

按化学计量比将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (化学纯)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (化学纯)、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和用浓 HNO_3 溶解的 ZrOCO_3 , 一起配成混合溶液. 以碳酸铵-氨水缓冲溶液为沉淀剂, 采用并流法进行沉淀反应, pH 值控制在 8.5~8.8. 所得沉淀经陈化、抽滤、干燥, 然后在马弗炉中 600°C 焙烧 3 h 后得到新鲜样品, 新鲜样品在高温炉中 1000°C 焙烧 5 h 后得到老化样品. 其中 $n(\text{Ce}):n(\text{Zr}) = 1:1$, Al_2O_3 的含量为 50wt%, Nd_2O_3 的含量分别为 0、3wt%、5wt%、7wt%、10wt%、13wt%, 将样品依次标记为 CZAN-0, CZAN-3, CZAN-5, CZAN-7, CZAN-10, CZAN-13.

1.2 表征

样品的结构性能用日本理学电机 D/max-rA 型 X 射线衍射仪进行表征, 采用 $\text{Cu K}\alpha(\lambda = 0.15406 \text{ nm})$ 作为衍射源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$. 晶相通过与国际衍射数据中心(ICDD)相比较来进行辨别.

样品的织构性能用美国康塔公司 (QUADRASORB SI Automated Surface Area & Pore Size Analyzer)比表面测定仪测定. 将样品在 300°C 下抽真空预处理 3 h 后, 以 N_2 为吸附质, 在 -196°C 下进行比表面积、孔容和平均孔径的测定.

样品的储氧性能在自组装的实验装置上进行测定. 样品用量 200 mg. 实验前样品在流速为 40 mL/min H_2 下升温至 550°C , 并保持 60 min, 再切换为 N_2 , 流速为 20 mL/min, 自然降温至 200°C , 脉冲注入 O_2 , TCD 检测.

样品的还原性能用 H_2 -程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)表征, 样品于 20 mL/min 的 N_2 下升温至 450°C 保持 50 min, 冷却至室温, 切换为 20 mL/min 的还原气 (5% $\text{H}_2+95\% \text{N}_2$), 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度程序升温, TCD 检测.

样品的形貌特征用扫描电子显微镜 (Hitachi, S4800, 日本)观察. 主要测试条件: 加速电压为 5.0 kV, 放大倍数为 2000 倍.

2 结果与讨论

2.1 Nd 掺杂量对 CZA 材料结构性能的影响

图 1(a)和图 1(b)分别为老化前后样品的 XRD 图谱. 从两图可以看出, Nd_2O_3 含量为 0~10wt% 的样品物相结构为单一的立方萤石结构的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体 (ICDD38-1436), 没有检测到含 Nd 氧化物的衍射峰, 这表明 Nd 已经进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的晶格中形成固溶体, 或者高度分散在固溶体中未被 XRD 检测到. 当样品中 Nd_2O_3 含量为 13wt% 时, 新鲜样品开始出现微弱的 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 衍射峰 (ICDD75-0156), 经过 1000°C 老化 5 h 后则出现 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 衍射峰和少量的 Al_2O_3 衍射峰 (ICDD 35-0121), 表明 CZA 固溶体中最多只能容纳 10% 左右的 Nd_2O_3 .

由图 1(a)可知, 新鲜样品的谱峰宽、强度低, 表明其氧化物晶粒较小. 老化后各样品的衍射谱峰变的更尖锐, 表明高温焙烧导致晶粒长大、晶型趋于完整. 另外, 从图中还可以看出, CZAN-0 样品的峰型比其它几个样品的更尖锐, 表明其晶粒比其它几

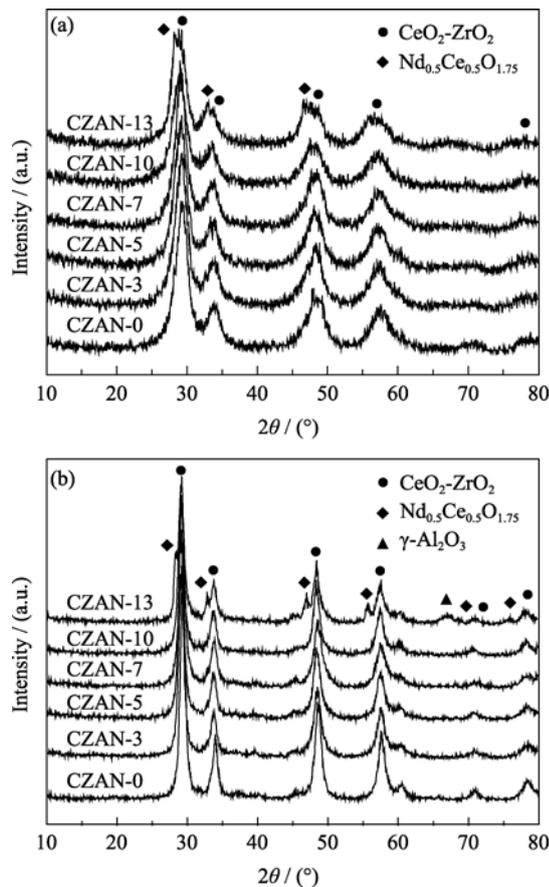


图 1 新鲜样品(a)和老化样品(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of fresh (a) and aged (b) samples

个样品要大些. 说明适量 Nd 的掺杂能有效抑制氧化物晶粒的长大, 提高材料结构性能的热稳定性.

表 1 列出了样品的晶格参数和晶粒尺寸, 由表 1 可知, 掺杂 Nd 能使材料的晶格参数增加, 但晶格参数并不随掺杂量的增加而增大. 这是因为掺杂粒子取代晶格粒子时, 引起晶格参数变化同时存在两种机理^[10]: (1)离子半径大小不同引起的晶格参数不同; (2)粒子价态不同, 配位数也不同, 为了保持晶格内电荷守恒, 氧空穴就会发生变化. Nd^{3+} (0.112 nm) 的离子半径大于 Ce^{4+} (0.097 nm), 掺杂后会引

表 1 样品的晶格参数和晶粒尺寸

Samples	Lattice parameter/nm		Crystallite size/nm	
	600°C	1000°C	600°C	1000°C
CZAN-0	0.5309	0.5307	4.5	10.4
CZAN-3	0.5317	0.5308	4.3	10.0
CZAN-5	0.5315	0.5311	4.6	9.7
CZAN-7	0.5316	0.5310	5.3	9.2
CZAN-10	0.5310	0.5319	4.8	9.0
CZAN-13	0.5313	0.5315	4.3	8.1

晶胞膨胀, 晶格参数增大; 同时 Nd^{3+} 的价态低于 Ce^{4+} , 掺杂后 O^{2-} 从晶格中迁移出来形成氧空穴, 导致晶胞收缩. 由于两种作用共同存在, 所以晶格参数没有随掺杂量的增加而渐增.

从表 1 还可以看出, 新鲜样品的晶粒尺寸较小, 均在 5 nm 左右. 经过 1000°C 老化后, 样品的晶粒尺寸都有所增大, 表明高温焙烧导致晶粒的长大. 老化样品中, CZAN-0 的晶粒尺寸最大(10.4 nm), 这与图 1(b)中衍射峰最尖锐相一致, 且随掺杂量的增加晶粒尺寸逐渐减小. 说明 Nd^{3+} 的掺杂能有效抑制氧化物晶粒的长大, 并且掺杂量越大这种抑制效果越好. 这是因为 Nd^{3+} 在粒子间的晶界上形成“偏聚”, 使晶界能降低, 能有效阻止粒子间因晶界迁移产生的烧结, 从而晶粒长大得到控制^[11].

2.2 Nd 掺杂量对 CZA 材料织构性能的影响

表 2 列出了新鲜和老化材料的比表面积、孔容和平均孔径结果. 从表 2 可以看出, 随着 Nd 含量的增加, 新鲜和老化样品的比表面积和孔容都呈现先增大后减小的规律. 新鲜样品中 Nd_2O_3 含量为 7wt% 时, 比表面积和孔容最大, 分别为 $190.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.50 mL/g . 老化样品中, 含 Nd 样品的比表面积和孔容都要大于 CZA 材料, 这是因为 Nd^{3+} 掺杂后抑制了晶粒的长大, 进而提高了材料的织构性能. 当 Nd_2O_3 含量为 10wt% 时, 老化后比表面积和孔容下降的最少, 表明其抗老化性能最好. 1000°C 高温焙烧 5 h 后, 比表面积和孔容分别为 $97.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.44 mL/g , 明显优于文献报道结果^[12].

图 2(a)和图 2(b)分别为新鲜和老化样品的孔径分布图, 从图中可以看出, 所有样品的孔径分布均为单峰分布, 峰面积大小有一定的差异, 表明添加 Nd 改变了载体材料的孔径分布和孔容积. 由图 2(a)可知, 新鲜样品的孔集中在 5~20 nm 之间, 小孔较多, 最可几孔径为 10 nm 左右. 样品 CZAN-7 的

表 2 不同 Nd 含量样品的织构性能

Samples	Surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		Pore volume / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$		Average pore diameter/nm	
	600°C	1000°C	600°C	1000°C	600°C	1000°C
CZAN-0	181.7	79.79	0.44	0.41	10.16	20.36
CZAN-3	171.2	83.32	0.45	0.42	10.60	20.10
CZAN-5	182.7	84.76	0.49	0.42	10.72	19.81
CZAN-7	190.7	88.89	0.50	0.42	11.21	18.88
CZAN-10	177.9	97.14	0.49	0.44	10.22	17.90
CZAN-13	176.6	80.31	0.47	0.43	10.53	21.44

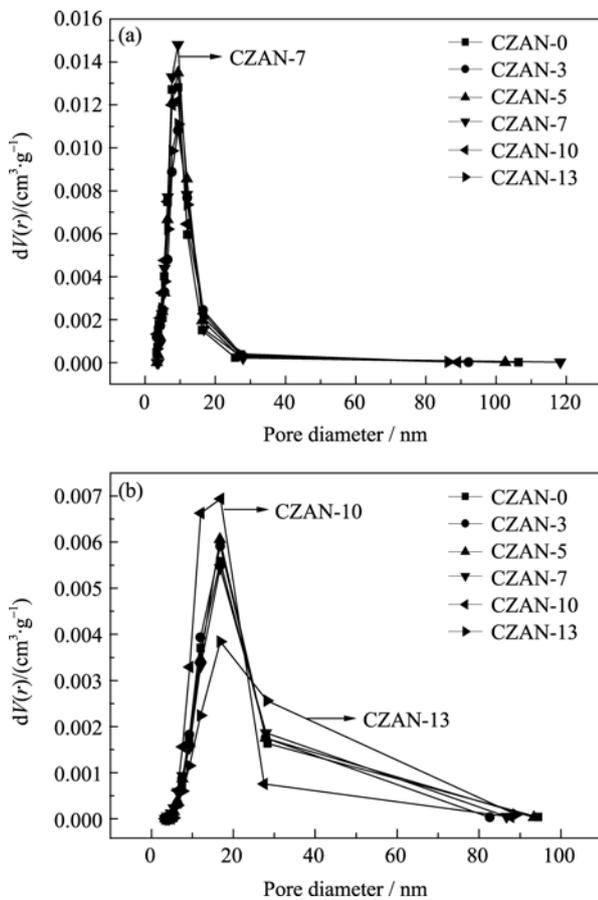


图 2 新鲜样品(a)和老化样品(b)的孔径分布图
Fig. 2 Pore diameter distribution of fresh (a) and aged (b) samples

峰面积大于其它样品的峰面积, 说明 CZAN-7 具有较大的比表面积和孔容, 较好的孔径分布, 与表 2 中织构性能结果相吻合. 从图 2(b)可以看出, 经 1000℃ 老化后, 所有样品 10 nm 以下的小孔大量烧结, 15~30 nm 之间的孔增多, 孔径分布向大孔方向移动. 相比于其它几个样品, CZAN-10 的峰面积最大, 且孔径分布范围最窄, 集中在 10~30 nm 之间. 表明经 1000℃ 老化后, Nd₂O₃ 含量为 10wt% 的样品能保持较大的比表面积和孔容, 有较好的抗老化性能, 此结果与表 2 中比表面积和孔容最大相一致. 而样品 CZAN-13 孔径分布范围最宽, 且孔径分布向大孔方向移动的最显著, 说明 Nd 添加过量不利于保持材料的热稳定性能.

图 3(a)和图 3(b)为新鲜和老化样品的 N₂ 吸附-脱附等温线, 从图中可以看出, 所有样品均为典型的介孔材料(2~50 nm)特征的 IV 型吸附等温线. 由于毛细管凝聚现象, 新鲜样品在相对压力(p/p_0)为 0.7 处开始出现滞后环. 老化样品的滞后环出现的相对压力(p/p_0)增加为 0.8 处, 并且滞后环面积有所减小, 这与新鲜样品经过高温焙烧后孔径分布向大孔方向

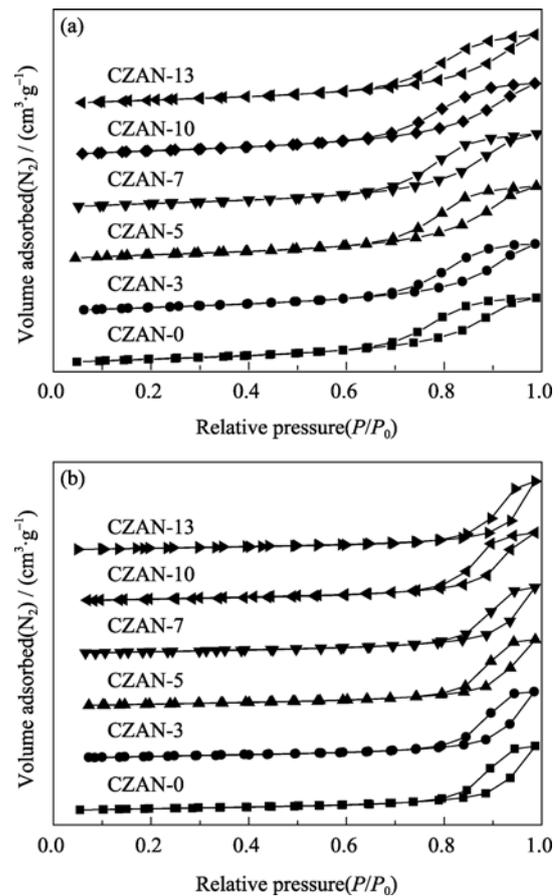


图 3 新鲜样品(a)和老化样品(b)的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of fresh (a) and aged (b) samples

移动, 孔容积减小结果一致. 从图 3 还可以看出, 适量 Nd 的添加, 增加了滞后环的面积, 提高了孔容积, 这不仅有利于高温高空速下机动车尾气分子的传质作用, 也有利于活性组分的分散, 可直接影响到催化剂的催化性能^[13].

2.3 Nd 掺杂量对 CZA 材料储氧性能的影响

OSC(储氧能力)是铈基储氧材料的一个重要特性, 在汽车尾气净化中起调节氧化还原气氛平衡的作用. 高的 OSC 能扩大空燃比的可操作窗口, 有利于催化剂上氧化还原反应的发生, 提高三效催化剂的催化效率^[8,14]. 样品的 OSC 是在 200℃ 下由氧吸附脉冲测得, 并计算了每克 Ce 的储氧量和 Ce 的原子利用率, 结果列于表 3.

由表 3 可知, 随着 Nd 含量的增加, 新鲜样品的储氧量按 CZAN-7>CZAN-5>CZAN-3>CZAN-10>CZAN-0>CZAN-13 的顺序递减, 老化样品则按 CZAN-7>CZAN-5>CZAN-10>CZAN-13>CZAN-3>CZAN-0 的顺序递减, 老化前后, 样品的铈原子利用率也呈现出先增加后减小的变化规律.

表 3 不同 Nd 含量样品的储氧性能
Table 3 The oxygen storage capacity (OSC) of samples with different Nd content

Samples	OSC/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		Practical per gram Ce OSC /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		Ce atom utilization ratio/ %	
	600 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
CZAN-0	584.43	464.08	717.97	570.12	40.24	31.96
CZAN-3	829.36	546.00	1018.87	670.76	57.11	37.60
CZAN-5	900.51	784.26	1106.28	963.46	62.01	54.01
CZAN-7	938.01	821.72	1152.35	1009.48	64.59	56.59
CZAN-10	771.37	742.46	947.63	912.11	53.12	51.13
CZAN-13	564.50	610.68	693.49	750.22	38.87	42.05

The OSC is the result calculated by converting the samples to CeO_2 per gram; Ce contents= $m(\text{Ce})/m(\text{CeO}_2)=81.4\%$; Practical per gram Ce OSC=OSC/Ce contents; Theoretical per gram Ce OSC is the theoretical OSC of per gram Ce in the oxygen storage process of $2\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{O}_2\rightarrow 4\text{CeO}_2$, the result from calculating is $1784\ \mu\text{mol/g}$; Ce atom utilization ratio=Practical per gram Ce OSC/Theoretical per gram Ce OSC

由此可以看出, 适量添加 Nd 可以大幅度提高 CZA 材料的储氧性能. 当固溶体中部分 Ce^{4+} 被 Nd^{3+} 取代后, 由于电荷补偿和半径效应使晶格扭曲, 从而形成大量的氧空穴. 氧空穴的存在有利于 O^{2-} 的迁移, 使气相氧易于在粒子表面吸附并迁移至氧空穴中, 因此样品的储氧性能得到提高^[11,15]. 继续提高 Nd 的含量则会造成生成过多的 Nd_2O_3 无法进入晶格, 而覆盖在样品的表面, 致使氧空穴减少, 气相氧不易于在粒子表面吸附, 从而导致储氧能力的降低. Nd_2O_3 含量为 7wt% 时, 样品在老化前后的储氧量达最大, 分别为 938.01 和 821.72 $\mu\text{mol/g}$; 同时铈原子利用率也达到最大, 分别为 64.59% 和 56.59%. 样品 CZAN-7 表现出最佳的储氧性能. 而 Nd_2O_3 含量为 10% 时, 样品经过 1000 $^{\circ}\text{C}$ 老化 5 h 后储氧量的降低, 仅降低了 28.91 $\mu\text{mol/g}$; 且铈原子利用率降低的也最少, 仅降低了 1.99%. 此结果与织构性能中比表面积和孔容的降低一致, 表明样品 CZAN-10 储氧性能的热稳定性最好. 值得注意的是, Nd_2O_3 含量为 13wt% 时, 老化样品的储氧量比新鲜样品的还大, 这是因为高温老化后体相氧的移动性能提高, 从而导致储氧量的增加^[16].

2.4 Nd 掺杂量对 CZA 材料还原性能的影响

三效催化剂中载体材料的还原性能对催化剂的催化活性有着重要的影响^[17]. 新鲜与老化样品的还原性能如图 4(a) 和图 4(b) 所示.

由图 4(a) 可知, 所有样品均出现两个还原峰, 低温还原峰为 CeO_2 物种表面氧的还原, 高温还原峰为体相氧的还原, 这与文献[18]报道一致. 随着 Nd 含量的增加, 表面还原峰的还原峰温先降低后升高, 还原峰面积则先增加后减少. 体相还原峰随着添加量的增加先逐渐向表面还原峰靠近, 当 Nd 添加量为 7wt% 时体相还原峰几乎消失, 说明此时

体相氧的移动能力最强, 最容易被还原. 随着 Nd 含量的进一步增加, 又由一个还原峰逐渐分开变为两个. 由以上实验现象可以看出, 适量 Nd 的掺杂可以提高 CZA 材料的还原性能, 且材料的还原性能随 Nd 含量的增加先增强后降低. Nd_2O_3 含量为 7wt% 时, 表面还原峰的还原峰温最低, 还原峰面积最大, 说明该材料最容易被还原, 表面含有的可还原物种的量最多, 还原性能最强. 表面还原峰面积最大这与表 2 中比表面积和表 3 中储氧量都最大相一致.

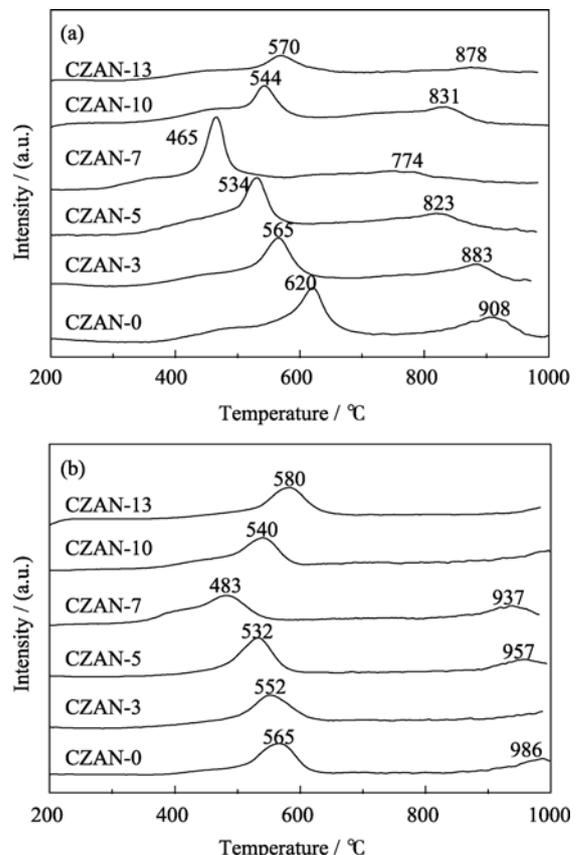


图 4 新鲜样品(a)和老化样品(b)的 H_2 -TPR 图谱
Fig. 4 H_2 -TPR spectra of fresh (a) and aged (b) samples

由图 4(b)可知, 老化样品的还原峰温与新鲜样品有相似的变化趋势, 先降低后升高. 样品 CZAN-7 的还原峰温最低, 还原性能最好. 文献[19]报道: 三价离子引入 CeO_2 或 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中, 会改变 M-O 和 M-O-M' 键长(M , M' 为不同金属阳离子; O 为表面氧或体相氧). 也就是说, CZA 固溶体中掺杂 Nd^{3+} 后会形成 Ce-O-Nd 键. Nd-O 和 Ce-O 之间存在某种相互作用, 导致形成更长的 Ce-O 键, 即 Nd^{3+} 削弱了固溶体中的 Ce-O 键, 使 CeO_2 较容易被还原, 因而材料的还原性能得到了提高. 样品 CZAN-13 的还原峰温高于 CZAN-0, 说明添加过量 Nd 会降低材料的还原性能. 这是因为 Nd 含量过高, 结合 XRD 结果可知由于发生分相, 形成的 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 氧化物包裹在 CZA 固溶体的外部, 阻碍了固溶体中晶格氧迁移至粒子表面发生还原反应, 因而还原性能降低^[20].

2.5 掺杂 Nd 对 CZA 材料形貌的影响

图 5 为老化前后 CZAN-0 和 CZAN-10 样品的 SEM 照片, 由图可知, 所制备的材料均为球形颗粒. 样品 CZAN-0 在老化前后粉体颗粒直径由 $1\sim 8\ \mu\text{m}$ 长大为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$, 表明颗粒随焙烧温度升高而增大.

并且焙烧后粉体局部发生烧结而产生团聚体. 但样品 CZAN-10 颗粒增大的幅度很小, 分布较均匀, 并且老化后没有明显发现颗粒的团聚现象, 表明 Nd 改性的样品在高温下有较强的热稳定性, 添加 Nd_2O_3 可以有效阻止高温焙烧过程中粒子的团聚, 能满足高温高空速下使用的汽车尾气净化催化剂对载体的要求.

3 结论

Nd 改性 CZA 材料, 可以提高材料结构性能和织构性能的热稳定性. 适量 Nd 添加可以形成均一的立方相 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 能有效阻止高温焙烧过程中粒子的团聚. 过量添加则会出现分相形成 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 氧化物, Nd_2O_3 在 CZA 固溶体中的溶解限约为 $10\text{wt}\%$.

Nd 掺杂后使晶格扭曲, 形成大量的氧空穴, 增强氧离子的移动性, 从而使材料的储氧性能和还原性能都得到了提高. $\text{Ce-Zr-Al-Nd}_2\text{O}_3$ 材料可能成为新型催化剂载体材料, 在三效催化剂中有良好的应用前景.

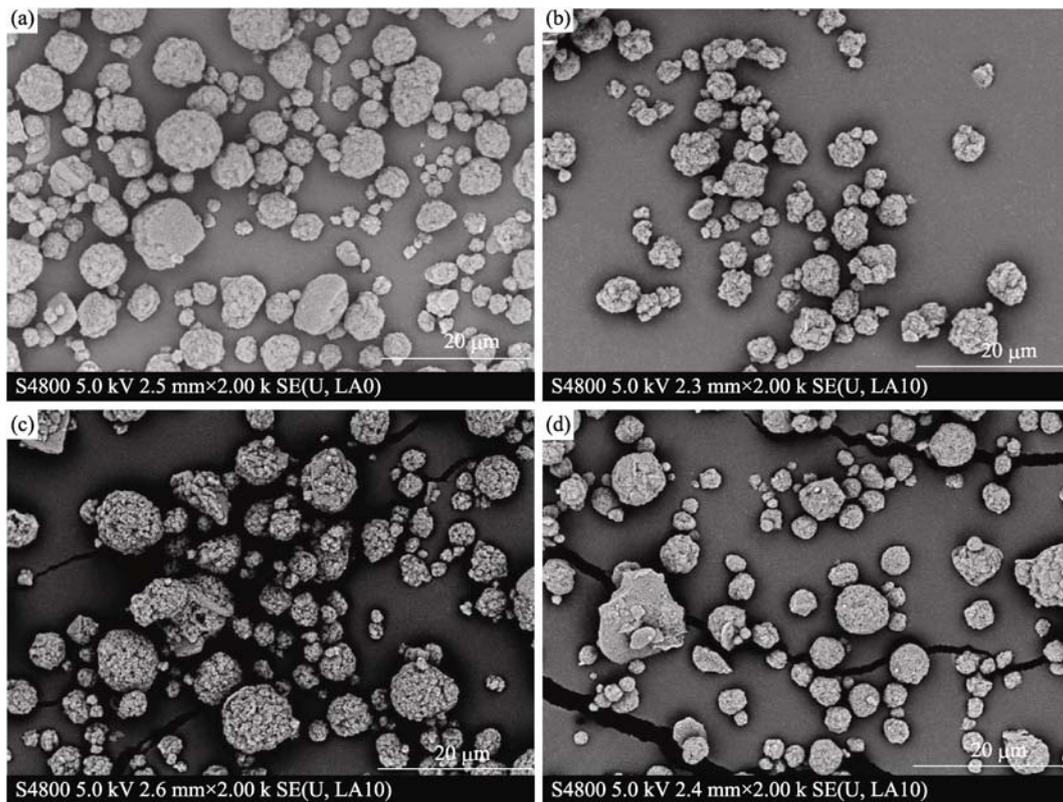


图 5 老化前后 CZAN-0 和 CZAN-10 样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of CZAN-0 and CZAN-10 samples before and after aging
(a) CZAN-0, 600°C; (b) CZAN-10, 600°C; (c) CZAN-0, 1000°C; (d) CZAN-10, 1000°C

参考文献:

- [1] Genti G, Fornasiero P, Graziani M, *et al.* Enhancement of the low temperature activity in NO reduction in lean conditions by SMSI effect in Pt/CeO₂-ZrO₂ on alumina catalyst. *Top. Catal.*, 2001, **16-17(1-4)**: 173–180.
- [2] Jen H W, Graham G W, Chun W, *et al.* Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports. *Catal. Today*, 1999, **50(2)**: 309–328.
- [3] Liotta L F, Macaluso A, Longo A, *et al.* Effects of redox treatments on the structural composition of a ceria-zirconia oxide for application in the three-way catalysis. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **240(1/2)**: 295–307.
- [4] YU Yao, LIN Tao, ZHANG Li-Juan, *et al.* Preparation of titanium-zirconium mixed oxide and its catalytic performance of Pt three-way catalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(1)**: 71–76.
- [5] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today*, 2003, **77(4)**: 419–449.
- [6] Wu X D, Wu X D, Liang Q, *et al.* Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Solid State Sci.*, 2007, **9(7)**: 636–643.
- [7] Mikulova J, Rossignol S, Gerard F, *et al.* Properties of cerium-zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: comparison with Zr-Ce-Pr-O ternary oxides. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179(8)**: 2511–2520.
- [8] Guo J X, Wu D D, Zhang L, *et al.* Preparation of nanometric CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃ solid solution and its catalytic performances. *J. Alloys Compd.*, 2008, **460(1/2)**: 485–490.
- [9] Wang Q Y, Li G F, Zhao B, *et al.* The effect of Nd on the properties of ceria-zirconia solid solution and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst for gasoline engine exhaust reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189(1/2)**: 150–157.
- [10] Masui T, Koyabu K, Minami K, *et al.* Low-temperature redox activity of Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ and Ag/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(37)**: 13892–13897.
- [11] YANG Zhi-Bo, LIN Pei-Yan, WANG Wen-Dong, *et al.* Study of CeO₂-ZrO₂ solid solution promoters modified by Nd. *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, **22(4)**: 365–369.
- [12] ZHU Qing-Chao, LI Xiu-Min, LI Hong-Mei, *et al.* Preparation and property of Ce-Zr-Al oxygen storage materials modified by Y³⁺ and Bi³⁺ addition. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(1)**: 13–17.
- [13] CAI Li, ZHAO Ming, PI Zhan, *et al.* Preparation of Ce-Zr-La-Al₂O₃ and supported single palladium three-way catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, **29(2)**: 108–112.
- [14] Wang J Q, Zhang B Y, Shen M Q, *et al.* Effects of Fe-doping of ceria-based materials on their microstructural and dynamic oxygen storage and release properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2010, **58(1)**: 259–268.
- [15] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1996, **38(4)**: 439–520.
- [16] Larese C, López Granados M, Mariscal R, *et al.* The effect of calcination temperature on the oxygen storage and release properties of CeO₂ and Ce-Zr-O metal oxides modified by phosphorus incorporation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, **59(1/2)**: 13–25.
- [17] Lin W, Zhu Y X, Wu N Z, *et al.* Total oxidation of methane at low temperature over Pd/TiO₂/Al₂O₃: effects of the support and residual chlorine ions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **50(1)**: 59–66.
- [18] Boaro M, Vicario M, De Leitenburg C, *et al.* The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts. *Catal. Today*, 2003, **77(3)**: 407–417.
- [19] Constantinou D A, Efstathiou A M. Low-temperature purification of gas streams from phenol by steam reforming over novel supported-Rh catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, **96(3/4)**: 276–289.
- [20] Hori C E, Permana H, Simon Ng K Y, *et al.* Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, **16(2)**: 105–117.