

Pr-Zr 固溶体的制备及其氧化性能研究

杜云鹏, 魏永刚, 王 华, 李孔斋, 祝 星

(昆明理工大学 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 云南 650093)

摘 要: 通过共沉淀法制备了 $\text{Pr}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2.6}$ 复合氧化物氧载体, 考察了制备温度、老化时间、pH 以及母液浓度对 Pr-Zr 固溶体形成的影响, 借助 XRD、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和甲烷气-固反应等手段, 进行了 Pr-Zr 固溶体制备最优路径的探索与其氧化性能的研究。结果表明: 以 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 为前驱盐, 沉淀温度 20 °C、pH=12、800 °C 焙烧可制得 $\text{Pr}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2.6}$ 完美固溶体, 固溶体的形成可增强材料晶格氧的移动性, 从而提高其与甲烷的反应活性。

关键词: Pr-Zr 固溶体; 制备方法; 氧载体; 甲烷部分氧化

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0891-05

近年来, 具有缺陷结构的稀土金属氧化物材料成为催化领域研究的热点。以氧化铈 (CeO_2) 为代表, 凭借其高储氧量及出色的氧化还原性能成为三效催化剂主要成分^[1]。虽然氧化镨与之相比具有更高的储氧量, 但相关研究还不是很深入, 大都是被用作 Ce 基材料的掺杂剂^[2]。 ZrO_2 具有较强的高温稳定性, 广泛应用于催化材料的添加剂。基于缺陷化学理论, Zr 离子掺杂形成的固溶体可产生更多的氧空位、增强材料的储氧性能, 因此, 固溶体的制备是研究相关材料的必要前提。Bellakki^[3]等研究了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2.6}$ 固溶体的结构及储氧量; He^[4]等指出 Pr-Zr 固溶体具有更强的氧移动性。在这些研究中, 并未系统性地研究制备条件对固溶体形成的影响。共沉淀法由于操作简单、费用低, 适用于大规模工业生产。因此, 进行了共沉淀法制备条件对 Pr-Zr 固溶体形成影响及其氧化甲烷性能研究。

1 实 验

采用共沉淀法制备 Pr-Zr 复合氧化物 (PZ) 氧载体。分别以 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 为前驱盐溶于去离子水制得所需浓度 (0.05、0.1、0.2 mol/L) 的溶液, 按照摩尔比 Pr:Zr=7:3 进行混合, 得到阳离子总浓度分别为 0.05、0.1、0.2 mol/L 的母液。在不同温度 (20、40、70 °C) 强烈搅拌下, 将氨水缓慢滴加至混合溶液中, 直至所需 pH (9、10、11、12) 停止。继续搅拌 0.5 h, 静置老化一段时间 (1、2、3 h), 经去离子水

洗涤抽滤, 于空气气氛 110 °C 干燥 12 h 制得复合氧化物前驱体。最后, 前驱体在空气气氛中 800 °C 焙烧 6 h 制得所需 Pr-Zr 复合氧化物。样品标记为 1#(制备温度、老化时间、沉淀中点 pH、混合液浓度)、2#、3#、4#、5#、6#、7#、8#、9#、10#。

Pr-Zr 复合氧化物由日本理学 D/max-Rc 型 X 射线衍射仪进行测定, Cu 靶, 电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描速度 10 °/min, 范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 步长 0.01 °。

程序升温氢气还原 (H_2 -TPR) 由美国 Quantachrome Instruments 公司生产的 TPR Win v 1.50 测定。测试过程在 10vol% H_2/Ar 混合气气流中进行, 以 10 °C/min 的升温速率从室温升高至 900 °C, 气体流量为 75 cm^3/min 。根据系统软件自动记录氢气消耗的感应, 并给出 TPR 图谱。

程序升温氧气脱附 (O_2 -TPD) 实验装置与 TPR 相同。100 mg 样品在 400 °C 经 10vol% O_2/N_2 预处理 40 min 后, 降至室温并用氦气吹扫 30 min, 然后在 75 cm^3/min 氦气流中, 以 10 °C/min 的升温速率从室温升高至 900 °C, 氧脱附信号由 TCD 检测。

氧载体的氧化活性评价采用甲烷部分氧化实验进行测定。实验在自建的一套小型常压固定床反应装置上进行。将粒径为 450~900 μm 的氧载体 1.8 g 置于反应器中部, 其他部分填充相同粒径石英砂。300 °C 下 N_2 吹扫 1 h 后升温至 850 °C, 此时通入 10vol% CH_4/N_2 进行恒温实验, 气体流速 20 $\text{N cm}^3/\text{min}$ 。产物气体成分由装配 HP-Plot 5 A 和 HP-Plot-Q Agilent 色谱柱的安

收稿日期: 2013-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51204083, 51004060, 51104074, 51174105); 云南省应用基础研究 (2012FD016); 云南省中青年学术技术带头人后备人才 (2012HB009); 昆明理工大学分析测试基金

作者简介: 杜云鹏, 男, 1986 年生, 博士生, 昆明理工大学, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-5153405, E-mail: aqteng@sina.com

捷伦 7890AGC System 进行测定。甲烷转化率、H₂ 和 CO 选择性由 GC 结果根据文献[5]的公式进行计算。

2 结果与讨论

2.1 Pr-Zr 复合氧化物物相分析

为了研究制备过程中不同制备温度 (20、40、70 °C)、老化时间 (1、2、3 h)、pH 值 (9、10、11、12)、母液浓度 (0.05、0.1、0.2 mol/L) 对 Pr-Zr 固溶体形成的影响, 采用 XRD 手段对制得的不同复合氧化物样品进行物相分析。图 1 为不同制备条件所获 Pr-Zr 复合氧化物的 XRD 图谱。

从图 1a 可知, 在其他条件 (1 h 老化、pH=10、母液浓度 0.1 mol/L) 相同的前提下, 制备温度直接影响 Pr-Zr 复合氧化物的结构。在 70 °C 条件下, 样品出现了明显的分峰 (纯 Pr₆O₁₁ 和 Pr-Zr 固溶体两相)。随着制备温度的降低 Pr-Zr 固溶体含量逐渐增加。20 °C 时, 固溶体作为主要物种存在于样品中。沉淀过程中, 沉淀中心区域 pH 瞬时超过 7.1, 由于 Pr(OH)₃ 和 Zr(OH)₄ 初始沉淀 pH 分别为 2 和 7.1^[6], 所以此处 Pr³⁺ 和 Zr⁴⁺ 均沉淀; 沉淀中心外部 pH<7 的区域内, Pr³⁺ 与沉淀中心离子共同沉淀。在较高的沉淀温度下, 铵离子扩散速度较快, 导致 pH<7.1 的区域增大, 沉淀的 Pr³⁺ 增多; 区域内 Pr³⁺ 浓度降低后, 由于较高的离子运动速度, 更多的 Pr³⁺ 扩散至此区域进行沉淀。导致高温制备的样品焙烧后固溶体相和纯 Pr₆O₁₁ 共同存在。另外, 较高的制备温度加速了沉淀物的聚集, 导致了较大晶粒尺寸和较小比表面积颗粒的形成。因此, 较高的制备温度 (70 °C) 不利于 Pr-Zr 固溶体的合成。

从图 1b 可知, 在相同条件下 (20 °C 制备、pH=10、母液浓度 0.1 mol/L) 考察了不同老化时间对 Pr-Zr 固溶体形成的影响。从图中可以看出, 老化时间对 Pr-Zr 复合氧化物的物相影响较小, 也就是说, 在已经形成沉淀的前提下, 通过老化手段使两种沉淀氢氧化物间发生相互作用的方法不足以使沉淀物由非均相向均相转变。

图 1c 表明, 沉淀 pH 值对 Pr-Zr 固溶体的形成影响明显。pH=9 时, Pr₆O₁₁ 相和固溶体相同时存在, 随 pH 值升高, Pr₆O₁₁ 相逐渐减少, 固溶体相含量增加。至 pH=11 时, 只有微量的 Pr₆O₁₁ 存在, 样品主要以 Pr-Zr 固溶体形式存在。而在 pH=12 时, 未观察到任何 Pr₆O₁₁ 相出现。此外, 随着 pH 值升高, XRD 峰型逐渐尖锐化, 说明了固溶体经历了形成并长大的过程。

由于沉淀剂氨水的非完全电离特性, 在溶液 pH 升高的过程中, 溶液的体积增加, 间接造成溶液浓度的降低。所以又考察了相同条件下 (20 °C 制备、1 h 老化、pH=12) 不同母液浓度对 Pr-Zr 复合氧化物的影

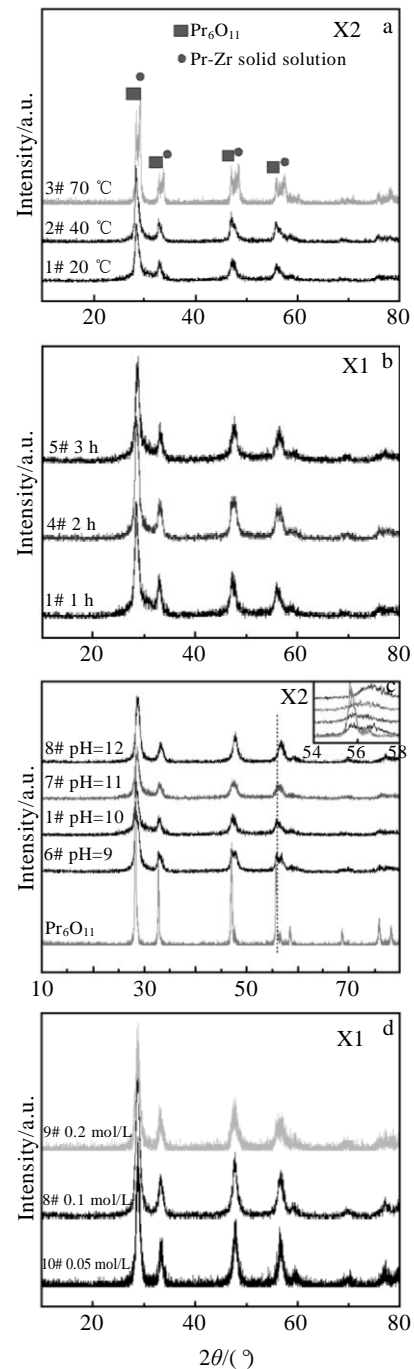


图 1 不同制备条件的 PZ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of PZ under different synthesis conditions: (a) 1 h, pH=10, 0.1 mol/L; (b) 20 °C, pH=10, 0.1 mol/L; (c) 20 °C, 1 h, 0.1 mol/L; and (d) 20 °C, 1 h, pH=12

响。从图 1d 可以看出, 母液浓度对固溶体形成基本无影响。

上述分析可知, 以氨水为沉淀剂的共沉淀法中, 前驱体的制备条件对 Pr-Zr 固溶体的形成起着决定性作用, 其中, 制备温度和沉淀 pH 值是最关键因素。据此, 总结出 20 °C 制备、1 h 老化、pH=12、0.05 mol/L

(0.1、0.05 mol/L) 的条件可合成 Pr-Zr 完美固溶体。图 2 给出了 Pr-Zr 复合氧化物合成的演变过程图解。

表 1 为合成的 Pr-Zr 固溶体晶胞参数和晶粒尺寸。从表中可以看出, 所有固溶体的晶胞参数均小于纯 Pr_6O_{11} , 说明固溶体发生了晶胞收缩, 这是由于离子半径较小的 Zr^{4+} (0.072 nm) 进入氧化锆晶格(Pr^{4+} 0.085 nm)所致。另外, 固溶体的晶粒尺寸也远小于纯 Pr_6O_{11} , 较小的晶粒尺寸保证了样品具有较大的比表面积, 从而增加反应中的活性位。另外, 随着母液浓度的降低, 晶粒尺寸增加, 说明低浓度溶液对固溶体晶粒的生长更有利。

2.2 还原性能和氧脱附性能测试

为进一步研究完美固溶体和两相共存复合氧化物的氧活性, 采用了 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 手段进行表征。

图 3a 显示不同条件所得 Pr-Zr 复合氧化物的 H_2 -TPR 图谱。图中所有样品都可以观察到 3 个还原峰 (r1、r2、r3), 这说明在 Pr-Zr 复合氧化物的还原过程中存在着多种中间态 (氧物种)。文献[3]曾报道 Pr_6O_{11} 在还原过程的出峰温度分别为 420、470、570 °C, 由于 ZrO_2 为非活性组分, 所以 Pr-Zr 复合氧化物中的氧物种与 Pr_6O_{11} 应有相同的归属。随着固溶体含量的提升(3#<2#<1#<7#<8#), 各峰的出峰温度均向低温偏移, 说明固溶体确实具有较强的还原性能。另一个重要发现是, 完美固溶体形成后(8#、9#、10#), 随着母液浓度的降低, r2 逐渐取代 r3 成为样品主峰,

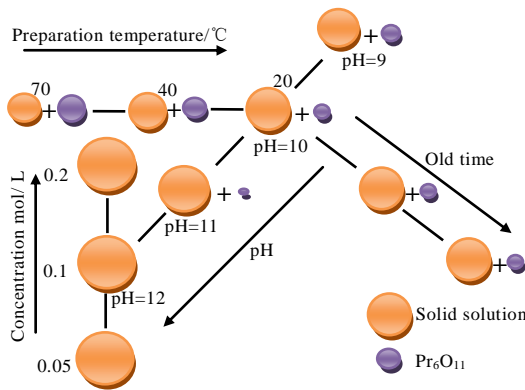


图 2 Pr-Zr 复合氧化物合成的演变过程图解
Fig.2 Process map for the development of PZ

表 1 已合成 Pr-Zr 固溶体的晶胞参数和晶粒尺寸
Table 1 Lattice constant and crystallite size of Pr-Zr solid solution

Samples	Lattice constant of Pr_6O_{11} /nm	Crystallite size of Pr_6O_{11} /nm
Pr_6O_{11}	0.5462	71.4
8# (0.1 mol/L)	0.5384	7.1
9# (0.2 mol/L)	0.5395	8.9
10# (0.05 mol/L)	0.5369	9.4

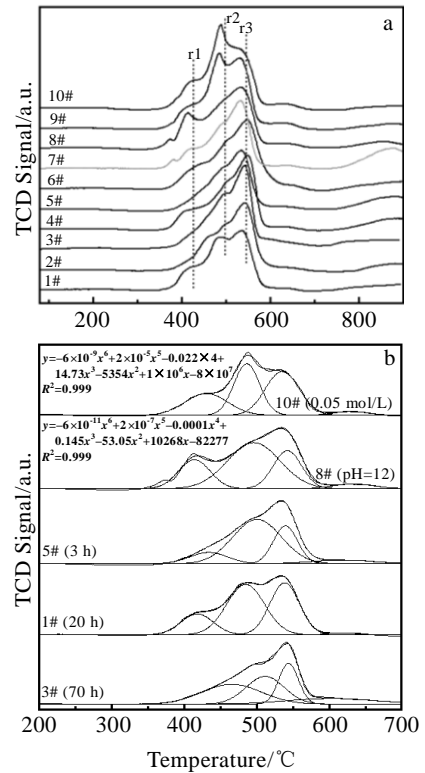


图 3 不同制备条件得到的 PZ 的 H_2 -TPR 及分峰拟合结果
Fig.3 H_2 -TPR (a) and fitting profiles (b) of PZ under different preparation conditions

这可能是由于低浓度溶液对所制备固溶体内部的原子排列产生了影响, 进而增强了其氧物种活性。

为了更详细地研究不同制备条件对样品还原行为的影响, 采用洛伦兹方程对样品 1#、3#、5#、8#、10# 进行了分峰拟合 (图 3b), 并通过高斯积分计算得出了各峰对应的耗氢量 (表 2)。我们针对 r1、r2、r3 进行了计算, 拟合范围 200~700 °C, 并给出了固溶体还原峰峰拟合多项式。从表 2 中可以看出, 随着固溶体含量升高 (3#<1#<5#<8#), 样品低温峰 (r2) 面积增加。结合出峰温度可以总结出, 固溶体既可以增加低温氧物种的含量又可以降低还原温度, 因此具有较强的活性。形成完美固溶体后, 低母液浓度条件下, 样

表 2 H_2 -TPR 试验中不同峰对应峰温和氢气消耗量
Table 2 TPR derived hydrogen consumptions and temperature of different peaks for the samples

Samples	H_2 consumption/ $\mu\text{mol g}^{-1}$			Peak temperatures/°C		
	r1	r2	r3	r1	r2	r3
1#	109	309	246	418	485	539
3#	258	233	175	465	511	543
5#	65	326	137	434	500	539
8#	147	389	173	414	495	542
10#	199	285	316	431	486	535

品表现为 r2 窄化 (对比 8#、10#), 对应多项式的六次幂系数大, 说明对应氧物种的活性非常强, 其对还原性气氛敏感程度高。

图 4 显示了不同制备条件所得 Pr-Zr 复合氧化物的 O₂-TPD 图谱。文献[7]报道了纯 Pr₆O₁₁ 的 O₂-TPD 过程, 共出现 4 个峰, 分别在 440、530、640、900 °C。我们所制备的 10 个样品也都出现了 4 个脱附峰, 分别记为 O_I、O_{II}、O_{III}、O_{IV}。与纯氧化镨不同的是, 所有的峰均向低温偏移 (420、510、610、850 °C), 这是因为样品形成了一定含量的固溶体, 据此增强了晶格氧的移动性, 这和前面 H₂-TPR 得到的结果一致。随着固溶体含量的增加 (3#<2#<1#<7#<8#), 样品的出峰温度逐渐降低, 也就是说固溶体含量直接影响氧脱附能力。最引人注意的是不同母液浓度对样品的影响, 完美固溶体形成后, 样品 8#、9#、10# 的出峰温度变化不大, 但是各峰的峰面积出现了较大的变化。当母液浓度降低到 0.05 mol/L 时, O_{III} 和 O_{IV} 峰都变得较为平滑而 O_I、O_{II} 峰变宽变强, 说明更多的晶格氧在低温即可脱附, 而这一点恰恰是对反应十分有利的。

2.3 甲烷部分氧化活性评价

为了测试制得的 Pr-Zr 固溶体的活性, 选择了形成完美固溶体的样品 8# 和未形成完美固溶体的样品 1# 分别进行甲烷部分氧化实验。甲烷部分氧化是利用金属氧化物中的晶格氧对甲烷进行非完全氧化, 产物最终为 H₂/CO=2 的合成气 (H₂+CO)。

图 5 展示了不同样品 (形成完全固溶体和未形成完全固溶体) 对甲烷部分氧化反应的影响。从图中可以看出, 两种 Pr-Zr 复合氧化物对甲烷部分氧化均可分为 3 段, 第 1 段为表面晶格氧氧化阶段 (0~10 min), 第 2 段为晶格氧选择性氧化甲烷阶段 (10~26 min), 最后是晶格氧过度消耗后 H₂/CO 大于 2 的过程 (26 min 以后)。由于表面吸附氧活性较高, 可以将甲烷完全氧化, 生成 H₂O 和 CO₂。随着表面晶格氧的消耗, 氧化

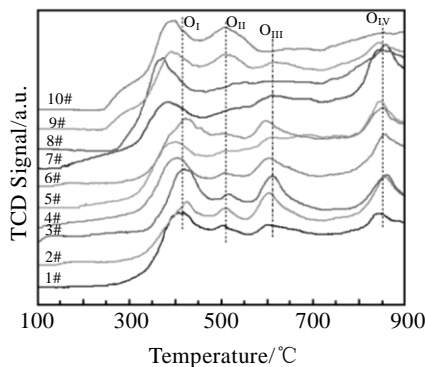


图 4 不同制备条件得到的 PZ 的 O₂-TPD 结果

Fig.4 O₂-TPD profiles of PZ under different preparation conditions

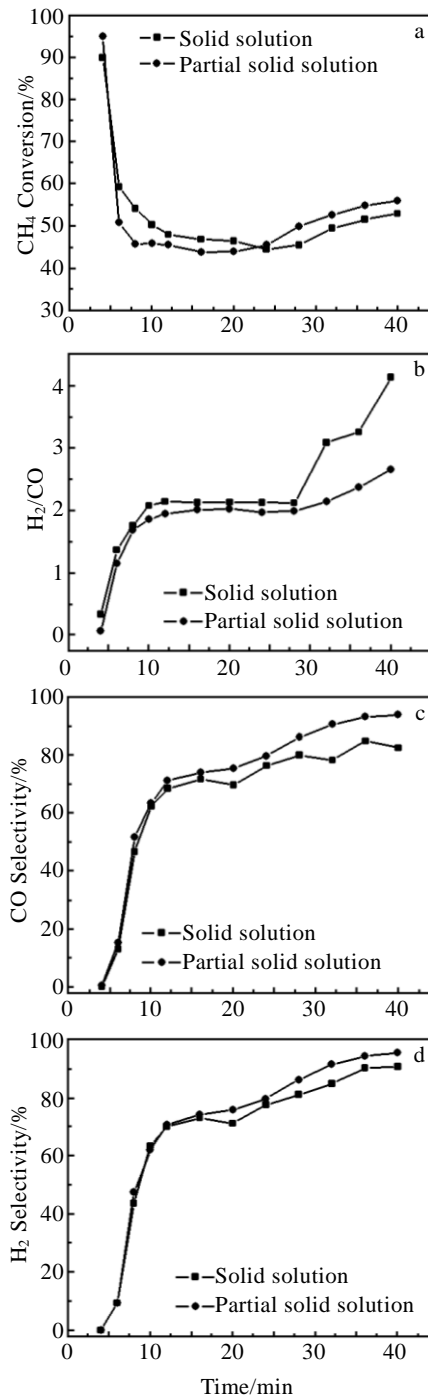


图 5 Pr-Zr 复合氧化物 850 °C 恒温甲烷化学链氧化反应活性评价

Fig.5 Catalytic performance of catalysts for methane partial oxidation at 850 °C: (a) CH₄ conversion, (b) H₂/CO ratio, (c) CO selectivity, and (d) H₂ selectivity

性较弱的体相晶格氧逐渐占据主导地位, 导致产物中 CO 和 H₂ 选择性逐渐升高。晶格氧过度消耗后, 不足以将甲烷裂解生成的全部 C 原子氧化, 产生积碳, 作为甲烷部分氧化活性位的氧空位增加^[8], 导致甲烷转

化率升高。对比两种样品的结果可以看出, 在 H_2/CO 大于 2 之前 (<26 min), 完美固溶体对甲烷转化率大于非完美固溶体, 说明固溶体的形成有利于甲烷转化。然而, 完全形成固溶体的样品对应的 H_2 和 CO 选择性却略低于非完美固溶体, 这可能是因为固溶体的氧活性较高, 从而产生了更多的完全氧化反应。

3 结 论

1) 以 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 为前驱盐, 制备温度 20 °C, pH=12, 800 °C 焙烧可制得 $Pr_{0.7}Zr_{0.3}O_{2.6}$ 完美固溶体。

2) 老化温度、母液浓度对完美固溶体形成的影响微弱, 但延长老化时间、降低母液浓度可增强复合氧化物的氧活性。

3) 完美固溶体可增强氧化物中的氧移动性, 从而增强其氧化甲烷活性。

参考文献 References

- [1] Guo Yun, Lu Guanzhong, Zhang Zhigang *et al.* *Catalysis Today*[J], 2007, 126(3-4): 296
- [2] Zhu Zhenfeng(朱振峰), Hu Juntao(胡俊滔), Wang Baoli(王宝利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 38
- [3] Manjunath B Bellakki, Shivakumara C, Tinku Baidya *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2008, 43(10): 2658
- [4] He H, Dai H X, Wong K W *et al.* *Applied Catalysis A*[J], 2003, 251(1): 61
- [5] Li Kongzhai, Wang Hhua, Wei Yonggang *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2010, 156(3): 512
- [6] Wang Yaming(王亚明). *Principle and New Technology of Catalytic*(催化原理及新催化技术)[M]. Kunming: Yunnan Science Press, 1997
- [7] Yoshio Takasu, Masaki Matsui, Hiroshi Tamura *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 1981, 69(1): 51
- [8] Otsuka K, Wang Y, Sunada E *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 1998, 175(2): 152

Synthesis, Characterization and Oxidation Activity of Pr-Zr Oxide Solid Solution

Du Yunpeng, Wei Yonggang, Wang Hua, Li Kongzhai, Zhu Xing

(Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The Pr-Zr complex oxides were prepared by coprecipitation and the effects of the synthesis conditions on the formation of perfect solid solution were investigated. The catalytic performance of methane partial oxidation supported on the prepared samples was also studied. The Pr-Zr perfect solid solution could be synthesized under the conditions of precipitation temperature 20 °C, precipitation pH 12 and calcination temperature 800 °C through $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $Zr(NO_3)_4$. The formation of solid solution could improve oxidative activity of the Pr-Zr due to the high oxygen mobility.

Key words: Pr-Zr solid solution; preparation conditions; oxygen carrier; partial oxidation of methane

Corresponding author: Wei Yonggang, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-5153405, E-mail: weiygcp@yahoo.com.cn