

铈铁复合氧化物纳米空心球的制备与催化性能

龚 铭, 张 健, 汪长安

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 用水热法制备的碳球 (CS) 作为模板, 利用 Ce^{4+} 与碳球表面的静电吸附以及高铁酸钾 (K_2FeO_4) 的强氧化性在碳球表面进行包覆, 煅烧去除模板后得到铈铁复合氧化物 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$) 纳米空心球。通过 SEM、TEM、XRD、Raman、BET 等手段对材料的结构进行了表征。结果表明, 纳米空心球平均直径约 300 nm, 壁厚 20~25 nm, Fe 的含量对空心球的形貌有较大的影响。用 CO 催化氧化反应来测试材料的催化性能。结果表明 $\text{Ce}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ 具有良好的催化性能, 可以在 297 °C 实现对 CO 的完全氧化, 并且具有非常高的催化稳定性。

关键词: 铈铁复合氧化物; 氧空位; 碳球; 纳米空心球; CO 氧化

中图分类号: TQ174; TB334

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-200-05

二氧化铈 (CeO_2) 作为一种重要的稀土金属氧化物, 其优良的储放氧能力使得 CeO_2 在催化领域受到了很多研究者的关注^[1]。

氧空位是 CeO_2 的表面活性位, 其浓度直接影响到铈基材料的催化性能^[2]。研究表明在 CeO_2 的晶格中引入其它金属离子可以改变材料的氧空位浓度。若掺杂离子的价态为三价 (如 Tb^{3+}), 根据电荷平衡原理, 材料的氧空位浓度将有所提升, 同时还可以降低氧的迁移活化能^[3,4]。另一方面, 若掺杂的离子半径较小 (如 Zr^{4+}), 也可以提高材料的储氧能力^[5]。因此, 将 Fe^{3+} 这种低价且半径较小的离子掺杂到 CeO_2 的晶格中具有较高的研究价值^[6]。

铈铁复合氧化物主要通过共沉淀法及水热法制备^[7], 并被广泛应用于环境催化领域的研究, 例如催化分解 N_2O ^[8]、催化碳烟低温燃烧^[9]、催化甲烷燃烧^[10]、CO 催化氧化^[11]等。

本研究采用模板法制备铈铁复合氧化物, 成功得到了纳米空心球的结构。首先用水热法制备纳米碳球模板^[12], 然后利用 Ce^{4+} 和模板表面活性基团之间的吸附^[13], 以及模板表面还原性基团和高铁酸钾之间的反应^[14], 在碳球表面进行包覆, 最后煅烧去除模板。这种纳米空心球结构具有高孔隙率、良好的热稳定性等特点, 在靶向治疗、药物缓释等领域很有应用前景^[15]。

1 实 验

将 8 g 葡萄糖充分溶解于 80 mL 去离子水中, 将澄

清溶液置于不锈钢反应釜中, 在真空干燥箱中于 180 °C 下保温 8 h。冷却后, 将得到的棕色悬浊液抽滤、清洗、干燥, 得到粉末状棕色碳球样品。

将 0.2 g 碳球超声分散在 80 mL 去离子水中, 加入一定量的硝酸铈和 HMT, 搅拌均匀后在油浴环境下加热至 75 °C 保温 2 h, 冷却后抽滤、清洗、干燥, 得到 CS@CeO_2 核壳结构样品。

将得到的 CS@CeO_2 样品超声分散在 80 mL 去离子水中, 缓慢加入一定量的高铁酸钾, 常温下反应 1 h 后, 抽滤、清洗、干燥。将所得样品在 450 °C 下煅烧 2 h, 冷却后得到铈铁复合纳米空心球。

根据高铁酸钾的加入量不同, 制备了如下几组纳米空心球样品: CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 。

采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪对材料进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。采用 MERLIN Compact 型场发射扫描电子显微镜和 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜对样品微观形貌进行表征。拉曼光谱分析采用法国 HORIBA JOBIN YVON 公司的 HR800 激光共聚焦显微拉曼光谱仪, 波长为 488 nm。催化剂比表面积测量采用 Autosorb-iQ2-MP 全自动比表面和孔径分析仪。

CO 催化氧化测试在固定床微反应器上进行。取样品 30 mg, 与 90 mg 石英砂机械混合均匀后填入反应器中。通入混合气体的成分为 $\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ (0.8:20:79.2), 气体流速为 30 mL/min。使用岛津 GC-2014 气相色谱的

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51572145)

作者简介: 龚 铭, 男, 1991 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62785645

TCD 检测器来检测催化后气体中 CO 和 CO₂ 的比例, 从而确定相应温度下 CO 的转化效率。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构

用水热法制得的碳球、包覆二氧化铈之后的 CS@CeO₂ 以及煅烧后得到 CeO₂ 纳米空心球的 SEM 照片见图 1。可以看出, 碳球的单分散性良好, 没有明显的粘连现象。在碳球的表面均匀地包覆上了一层 CeO₂, 且包覆层疏松多孔。将 CS@CeO₂ 直接煅烧之后可以得到纯 CeO₂ 空心纳米球, 球壳结构保持良好, 从球壳破损之处可以看出材料的空心结构。

图 2 是用 CS@CeO₂ 和高铁酸钾反应后再煅烧得到的 Ce_{1-x}Fe_xO₂ 纳米空心球的 SEM 和 TEM 照片。根据加入高铁酸钾量的不同, 有 $x=0.05$ 、 $x=0.1$ 、 $x=0.15$ 、 $x=0.2$, 分别对应样品 Ce_{0.95}Fe_{0.05}O₂、Ce_{0.9}Fe_{0.1}O₂、Ce_{0.85}Fe_{0.15}O₂、Ce_{0.8}Fe_{0.2}O₂。Ce_{0.95}Fe_{0.05}O₂ 样品的球壳结构相当规整, 但随着加入高铁酸钾量的增加, 球壳结构越来越不规整。对样品进行了比表面积的测试, 纯 CeO₂ 空心球的比表面积为 65.8 m²/g, Ce_{0.95}Fe_{0.05}O₂ 的为 68.5 m²/g, 两者的比表面积都比较大, 而且很接近; 而 Ce_{0.9}Fe_{0.1}O₂、Ce_{0.85}Fe_{0.15}O₂、Ce_{0.8}Fe_{0.2}O₂ 样品的比表面积分别为 59.2、52.4、37.4 m²/g, 呈现明显的下降趋势, 这和材料的形貌变化趋势是吻合的。由于高铁酸钾的氧化性非常强, 与碳球表面的还原性基团反应比较迅速, 当高铁酸钾浓

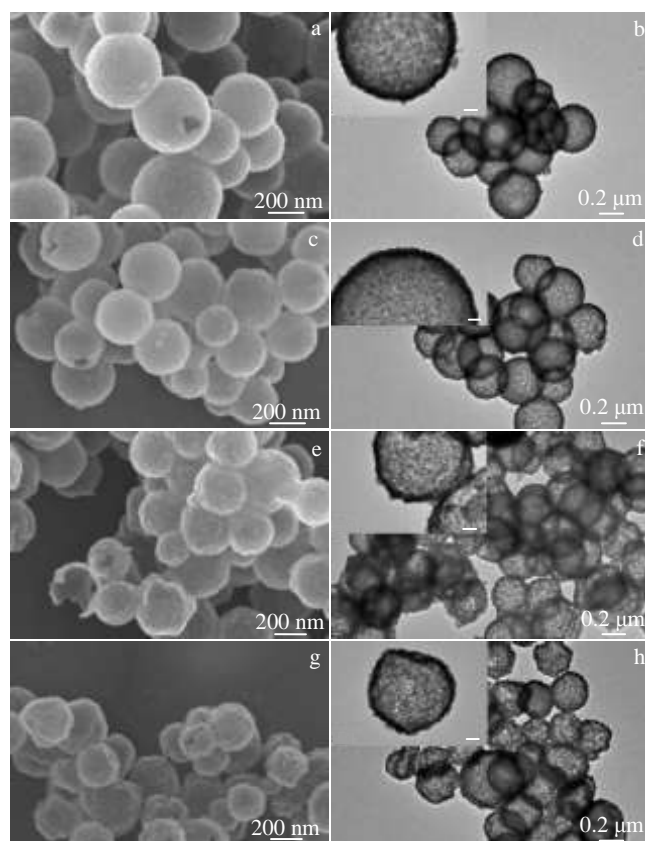


图 2 Ce_{1-x}Fe_xO₂ 的 SEM 和 TEM 照片

Fig.2 SEM (a, c, e, g) and TEM (b, d, f, h) images of Ce_{1-x}Fe_xO₂: (a, b) $x=0.05$, (c, d) $x=0.1$, (e, f) $x=0.15$, and (g, h) $x=0.2$

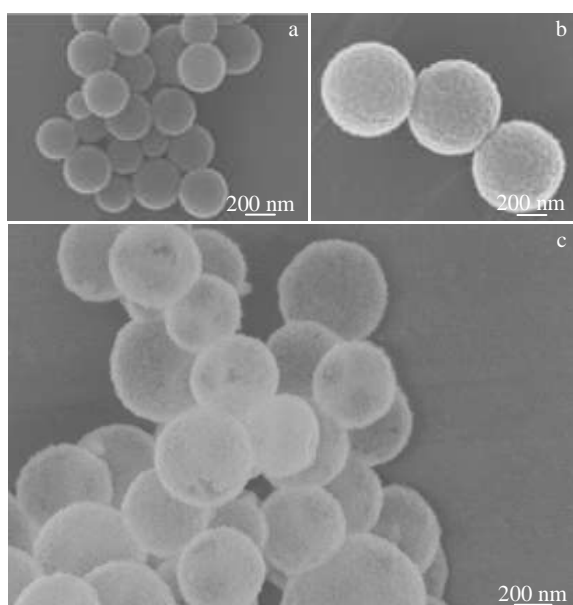


图 1 碳球、CS@CeO₂、CeO₂ 空心球的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of CS (a), CS@CeO₂ (b), and CeO₂ hollow nanospheres (c)

度相对比较大时, 快速的氧化还原反应将会削弱 CeO₂ 壳层和碳球之间的静电吸附, 从而使得煅烧之后的空心球出现相应程度的塌陷。

图 3 显示了 Ce_{0.95}Fe_{0.05}O₂ 空心球的 EDS 元素面分布, Fe 元素和 Ce 元素分布均匀, 并且 Fe 元素的量相对 Ce 要小很多, 这与实验方案的参数是相吻合的。

图 4 是 Ce_{1-x}Fe_xO₂ 和 CeO₂ 的 XRD 图谱。图 4a 表明在本研究参数范围内, Ce_{1-x}Fe_xO₂ 的 XRD 峰位和 CeO₂ 是一致的, 这说明样品中没有出现单独铁的氧化物相。图 4b 是衍射图谱 25°~35° 的局部放大图。可以看出随着 x 的增大, 峰位出现细微的右移, 这是晶格参数在缩小的表现。这是由于 Fe³⁺ 原子的半径小于 Ce⁴⁺, 因此 x 越大, 掺杂的 Fe³⁺ 越多, 从而使得晶格参数越小。从 XRD 图谱可以看出样品应是以铈铁氧化物固溶体的形式存在。

图 5 是样品的拉曼光谱。CeO₂ 主要峰位是 463 和 596 cm⁻¹, Fe₂O₃ 的主要峰位为 222 和 288 cm⁻¹。Ce_{1-x}Fe_xO₂ 的峰位和 CeO₂ 完全一致, 且随着 x 的增大, 峰强度逐渐降低。拉曼光谱也表明了样品的固溶体结构。

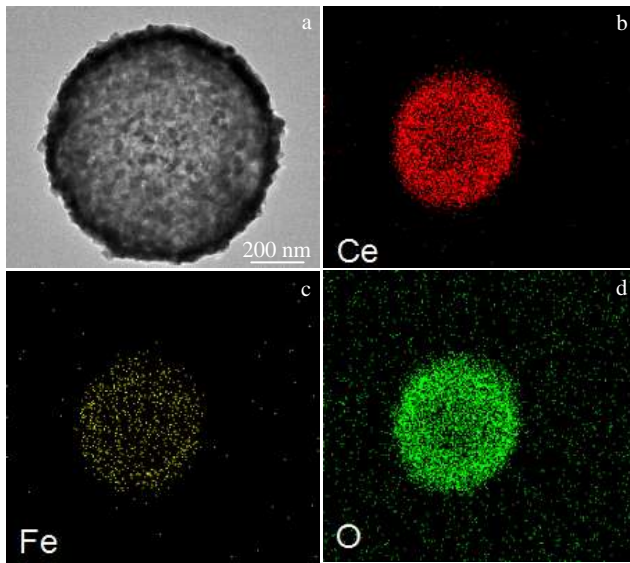


图 3 $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 的 EDS 元素面分布
Fig.3 EDS element mapping of $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$

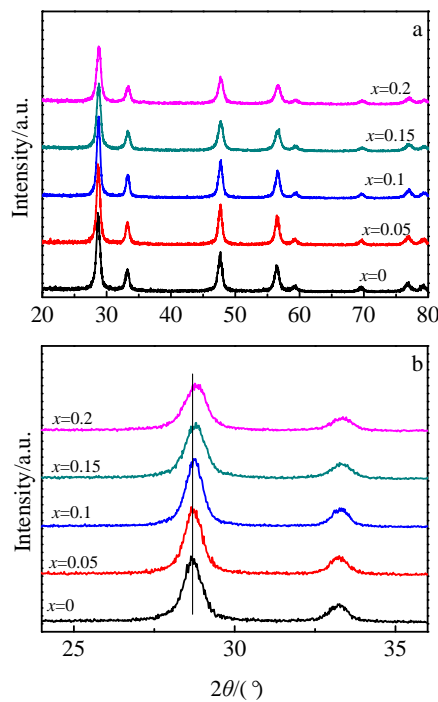


图 4 $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的 XRD 图谱和
25 ~ 35° 局部放大图
Fig.4 XRD patterns (a) and amplified local patterns between 25°
and 35° (b) of $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

图 6a 是 $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 样品的高分辨透射电镜照片。可以从图中看出非常明显的晶格条纹，测量得出其晶格间距均为 0.31 nm，这正是 $CeO_2(111)$ 面的晶面间距。图 6b 是 $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 样品的选区电子衍射照片，衍射条纹清晰，

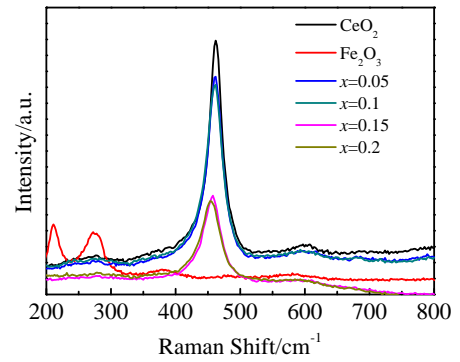


图 5 $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的拉曼光谱
Fig.5 Raman spectra of $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

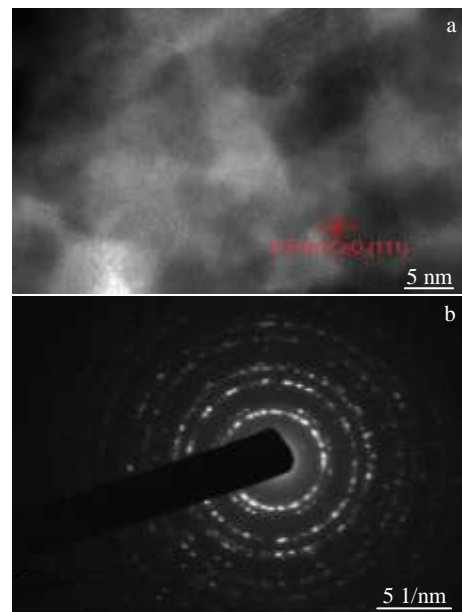


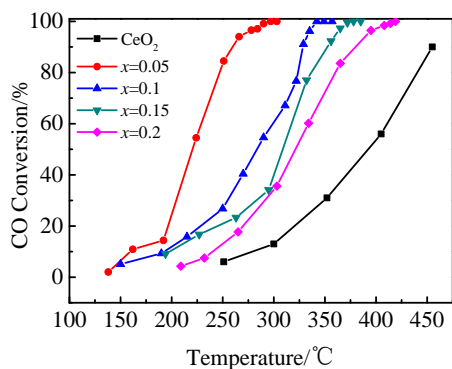
图 6 $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 的高分辨透射电镜照片及选区电子衍射花样
Fig.6 HRTEM image (a) and the corresponding SAED pattern (b)
of $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_2$

表明样品的结晶度很高。其它几组样品也显示出同样的结果。

综合上述表征结果，可以确认本研究制备得到的是铈铁固溶体的纳米空心球。

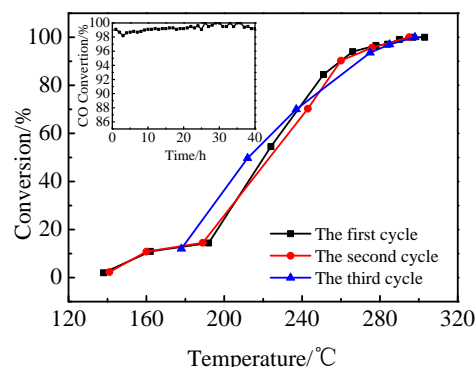
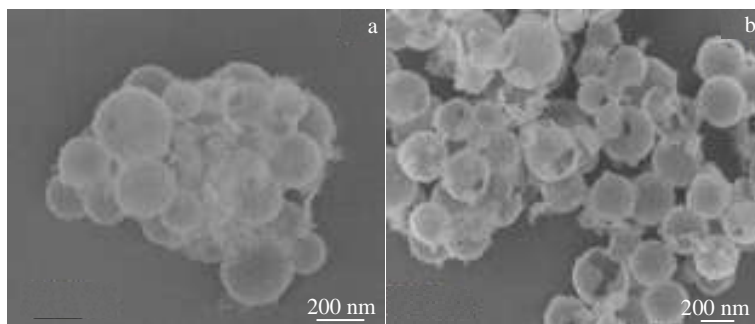
2.2 材料的催化性能

材料的催化性能如图 7 所示。可以看出，纯 CeO_2 的催化效率比较低，在 450 °C 尚不能对 CO 进行完全催化氧化。在掺杂之后，材料的催化效率大大提高。其中 $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 的催化效率最高，能够在 297 °C 时实现对 CO 的完全催化氧化。另一方面，催化剂的热稳定性也是一个非常关键的因素。图 8 是 $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 经历 3 个催化循环以及在 290 °C 下连续催化 40 h 时的催化性能

图 7 $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的催化性能Fig.7 Catalytic performance of $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

表征。可以看出材料在 3 个循环中的表现十分一致, 并且连续催化 40 h 过程中性能没有任何的下降, 这表明材料的催化稳定性非常良好。

图 9 是 $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 与石英砂混合后, 在催化 40 h 前后的 SEM 照片。可以看出经过长时间的高温催化反应, 材料的空心球结构基本保持完好, 这也是该材料具有优异催化稳定性的重要原因。

图 8 $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 的催化稳定性Fig.8 Catalytic stability of $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 图 9 $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 催化前后的 SEM 照片Fig.9 SEM images of $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ before (a) and after (b) catalysis

3 结 论

1) 以水热法制得的碳球为模板, 以硝酸铈和高铁酸钾分别为铈源和铁源, 成功制备了铈铁复合氧化物纳米空心球样品。

2) 随着铁的掺杂量提高, 纳米空心球的结构越来越不规整, 比表面积也逐渐下降。

3) $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ 样品具有最好的催化性能, 完全催化氧化 CO 的温度为 297 °C, 并且拥有优异的催化稳定性。该材料在环境催化领域有一定的研究价值和应用前景。

参考文献 References

[1] Sun C W, Li H, Chen L Q. *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(9): 8475
 [2] Campbell C T, Peden C H F. *Science*[J], 2005, 309(5735): 713

[3] Trovarlli A. *Comments on Inorganic Chemistry*[J], 1999, 20(4-6): 263
 [4] Kang Z C, Eyring L. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2000, 155(1): 129
 [5] Si R, Zhang Y W, Li S J *et al. The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(33): 12481
 [6] Pérez-Alonso F J, López Granados M, Ojeda M *et al. Chemistry of Material*[J], 2005, 17(9): 2329
 [7] Li Kongzhai(李孔斋), Wang Hua(王 华), Wei Yonggang(魏永刚) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2013, 25(10): 1691
 [8] Pérez-Alonso F J, Melián-Cabrera I, Granados M L *et al. Journal of Catalysis*[J], 2006, 239(2): 340
 [9] Yan Dongxia(晏冬霞), Wang Hua(王 华), Li Kongzhai (李孔斋) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2010, 26(2): 331
 [10] Zuo Y, Huang X, Li L *et al. Journal of Materials Chemistry*[J],

- 2013, 1(2): 374 95133
- [11] Bao H, Chen X, Fang J *et al. Catalysis Letters*[J], 2008, 125(1-2): 167 [14] Li S, Wang C A. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 438: 61
- [12] Sun X, Li Y. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2004, 43(5): 597 [15] Lou X W, Archer L A, Yang Z. *Advanced Materials*[J], 2008, 20(21): 3987
- [13] Zhang J, Gong M, Cao Y *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(115):

Synthesis and Catalytic Properties of $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ Composite Oxides Hollow Nanospheres

Gong Ming, Zhang Jian, Wang Chang'an

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A series of $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) composite oxides hollow nanospheres were synthesized by the template method. Carbon spheres prepared by a hydrothermal method were used as the hard template. The coating was induced by the strong oxidizing K_2FeO_4 , and the electrostatic adsorption between Ce^{4+} and CS. The catalysts were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman and BET. The results show that the sizes and thicknesses of hollow nanospheres are about 300 nm and 20~25 nm, respectively. The ratio of Fe/Ce has a significant effect on the morphology of hollow spheres. Catalytic properties were tested by catalytic oxidation of CO. $Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ hollow nanospheres show an enhanced catalytic performance, which realize the total conversion of CO at 297 °C, and have a high catalytic stability.

Key words: $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ composite oxides; carbon spheres; oxygen vacancy; hollow nanospheres; CO oxidation

Corresponding author: Wang Chang'an, Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62785488, E-mail: wangca@tsinghua.edu.cn