

介孔二氧化铈纳米材料的制备与性能

李红梅^{1,2}, 张云峰¹, 梅英¹, 孙雁霞¹, 邹强¹, 陈伟挺¹, 刘荣¹

(1. 成都大学, 四川 成都 610106)

(2. 四川理工学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 采用化学沉淀法制备了纳米氧化铈 (CeO₂) 储氧材料, 利用 X 射线衍射 (XRD) 分析考察了焙烧温度对氧化铈物相结构的影响; 利用热重分析 (TG) 对沉淀物到氧化物转变过程进行了具体分析; 通过储氧量 (OSC) 测定和氢气程序升温还原性 (H₂-TPR) 测定及其织构性能测定 (BET 法) 等不同手段对 CeO₂ 材料进行了表征。结果表明: 采用沉淀法制备得到的纯 CeO₂ 材料属于纳米级介孔材料。该材料具有较好的抗高温老化性能, 较强的氧化还原能力, 较大的比表面积和孔容及合理的平均孔径。在 1000 °C 高温焙烧后仍然保持立方萤石结构, 虽然有所烧结, 但仍能保持纳米晶粒和纳米孔结构。

关键词: 纳米 CeO₂; 沉淀法; 织构性能; 氧化还原性能; 稳定性

中图分类号: O614.33; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1269-04

CeO₂ 具有氧化还原的能力, 能与汽车尾气中的 CO, NO_x, HC 等发生反应, 同时又具有很强的储存氧气的的能力, 所以 CeO₂ 在尾气治理中作为尾气净化催化剂中的储氧材料而存在。由于 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 间具有较低的电极电动势, 而 CeO₂ 材料又具有稳定的半开放的萤石晶体结构, 所以 CeO₂ 可以在保持其晶体结构稳定的前提下, 在外界环境贫氧时, 释放 O₂; 而当环境富氧时, 吸收 O₂。正因为 CeO₂ 材料具有这样的能力, 才可以使多相催化过程中气相中的氧物种, 通过 CeO₂ 的“呼吸作用”转移至固体表面, 从而促进了催化过程的进行^[1]。如果将 CeO₂ 材料做成纳米级, 就会增加其比表面积, 孔容, 进而增大其储氧量。就催化方面, 纳米微粒会产生一系列特殊的结构效应, 如小尺寸效应、表面效应、界面效应和量子尺寸效应, 也使其具备了作为催化剂的许多优点。这些表面性质使得纳米催化剂的催化活性和选择性远远高于传统催化剂。

纳米 CeO₂ 在国内外的研究较热, 制备方法各有不同: 董相廷等人^[2]用水热法得到平均粒径约为 8 nm 的 CeO₂ 纳米晶。肖楚民等人^[3]用 (NH₄)HCO₃ 沉淀法制备得到平均粒径小于 20 nm 的 CeO₂。陈山虎^[4]等人用碳酸铵分解法制备出的 CeO₂ 材料, 在 900 °C 老化 3 h, 材料的比表面积仍为 27 m²/g。石硕等人^[5]以水包油型微乳液体系为反应介质, 利用微乳液法制备得到 CeO₂

超细微粒。徐宏等人^[6]用室温湿固相反应法 (室温固相反应法) 制备得到粒径小于 100 nm 的 CeO₂; N. Guillou 等人^[7]用惰性气体冷凝法制备得到平均粒径为 3.0~3.5 nm 的 CeO₂; R. D. Purohit 等人^[8]用燃烧法合成得到了平均粒径为 10 nm、烧结性能良好的超细 CeO₂。

虽然关于 CeO₂ 的研究和报道很多, 但是它的织构性质及稳定性还有待深入研究。主要存在的问题是: 织构不稳定, 在高温下, 小孔烧结、大孔坍塌、颗粒团聚严重影响了其比表面、孔容、孔径分布以及其储氧性能的稳定性。

本实验采用简单易控制, 绿色环保的沉淀法, 制备得到高纯度介孔 CeO₂ 纳米材料, 考察了此材料的物相结构、织构性能 (BET 法)、储氧量 (OSC) 及其还原性能 (H₂-TPR)。

1 实验

按化学计量比进行计算, 用电子天平准确称量硝酸铈样品。将样品用去离子水溶解, 定容, 盐溶液浓度控制在 10% (质量分数)。

按化学计量比进行计算, 用电子天平准确称量碳酸铵样品。碳酸铵在室温下难溶解, 但溶解温度过高又易挥发, 因此将碳酸铵放于密闭容器中, 在 50 °C 水浴条件下溶解, 然后加入氨水。两种物质的浓度均为

收稿日期: 2014-05-21

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金 (LYJ1407); 成都大学青年基金 (2013XJZ06); 国家青年自然科学基金 (51203157)

作者简介: 李红梅, 女, 1980 年生, 博士, 讲师, 成都大学生物产业学院, 四川 成都 610106, 电话: 028-84616106, E-mail: lihongmeihappy@126.com

3 mol/L。

将一定质量硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在去离子水中,加入一定剂量的双氧水(H_2O_2),将盐溶液混合均匀。以一定计量比的氨水和碳酸铵混合溶液为沉淀剂,在 $\text{pH}=9$ 时,反应 0.5 h,油浴陈化 6 h,抽滤,洗涤至 pH 值无变化。所得沉淀调浆,干燥后,将所得粉末状固体在 100、300、500、600、1000 °C 焙烧 4 h,即得不同焙烧温度下的氧化铈样品,依次标记为 T100、T300、T500 和 T600、T1000。

XRD 图谱用 DX-2000 型 X 射线衍射仪(丹东仪器厂)测定。 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)作为衍射源,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

TG 曲线是用日本岛津热分析仪测定。沉淀物在干燥后,称取 10 mg 样品,空气气氛下从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 1000 °C 进行测试。

采用物理吸附法测定材料的 BET 比表面积、孔径及孔径。试验在 ZXF-6 型自动吸附仪(西北化工研究院)上进行。 CeO_2 在 350 °C 真空处理 1 h,以氮气为吸附质,在液氮温度下进行测量。

储氧量在自组装的试验装置上进行测定:样品用量 200 mg。试验前,样品在流速为 40 mL/min 氢气流中加热到 550 °C,并保持 45 min,然后切换为 N_2 ,流速为 20 mL/min,自然降温至 200 °C,脉冲注入 O_2 ,进行 TCD 检测。

程序升温(TPR)在自组装的试验装置上进行,样品用量 100 mg,在 20 mL/min 氮气流中加热到 550 °C,并保持 60 min,然后降到室温,切换为 5% H_2 - N_2 混合气,流速为 20 mL/min,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,从室温升至 1000 °C,进行 TPR 试验和 TCD 检测。

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度对氧化铈物相结构的影响

用沉淀法制备的氢氧化物或盐,须经历一个高温固相反应过程,才能形成稳定的晶体结构,而且经不同温度处理前后的氢氧化物或盐,其性能也有较大的差异。有研究表明^[9],焙烧过程是材料的孔结构和晶体结构发生变化的过程,且孔结构的尺寸变化主要取决于晶体结构的变化。也就是说材料织构性能的稳定性很大程度上取决于结构性能是否稳定^[10,11]。因此,本研究考察了 100~1000 °C 不同焙烧温度对 CeO_2 结构的影响,从而得出形成稳定结构 CeO_2 晶体材料的温度范围。

不同温度焙烧的 CeO_2 的 XRD 图谱如图 1 所示。从 XRD 图谱可以看出,在 100 °C 的较低温度下,沉淀物已开始晶化。经过 300 °C 热处理后,样品已呈现

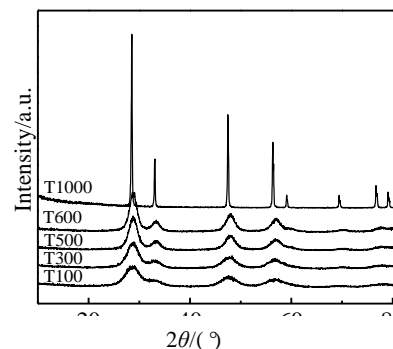


图 1 不同温度焙烧的 CeO_2 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CeO_2 with the different calcine temperatures

CeO_2 (JCPDS: 34-0394)萤石结构的特征衍射峰。随样品处理温度的升高,衍射峰强度增强,峰宽变窄。说明焙烧过程是晶粒逐渐长大完善的过程。

采用 Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算得知, T100、T300、T500、T600、T1000 的平均晶粒大小分别为 2、3、4、9 和 50 nm。由此可以看出,随焙烧温度的升高,晶粒尺寸逐渐长大,尤其在温度从 600 °C 到 1000 °C 的升温过程中,晶粒尺寸增大的程度很大,说明这个温度区间内晶粒烧结程度严重。从 T100~T1000 的峰形和峰位来看,并没有发生变化,表明各样品在不同温度处理过程中均属于同晶转化^[12],没有发生晶型转变。

通过以上不同温度焙烧后 CeO_2 的 XRD 图谱分析,可知化学沉淀法可以制备均匀的 CeO_2 纳米晶粒,虽然在高温 1000 °C 焙烧的过程中晶粒有所烧结,但仍然能保持纳米尺度且结晶更完整。

2.2 热重分析(TG)

热分析是在程序温度控制下测量物质的物理性质与温度关系的一项技术。在热分析中,物质在一定温度范围内发生变化,包括与周围环境作用而经历的物理变化和化学变化,诸如释放出结晶水和挥发性物质,某些变化还涉及到物质的增重或失重等。

图 2 是 CeO_2 材料前躯体的 TG 曲线。从图中曲线可以看出,从室温到 1000 °C 范围内,前躯体存在 3 个热失重阶段,第 1 个热失重阶段在室温到 90 °C 范围,对应着氢键物理吸附在材料表面的水气挥发导致的质量损失;第 2 个热失重阶段在 100~235 °C 范围,归属于羟基间的失水或者表面羟基的脱水;第 3 个热失重阶段在 235~480 °C 范围,对应着碳酸盐的分解导致的质量损失。随着温度的升高,该前驱物逐渐分解。当焙烧温度从 500 °C 升至 1000 °C 时,质量不再改变,

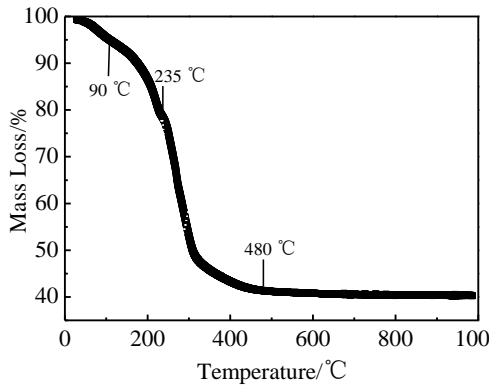


图 2 CeO₂ 前驱体的 TG 曲线

Fig.2 TG curve for precursor of CeO₂

表明在 500 °C 形成了稳定的 CeO₂ 晶型结构。这个结果与 XRD 结果相吻合。

2.3 CeO₂ 材料的织构性能

经 600 和 1000 °C 处理后的 CeO₂ 织构性能列于表 1。由表 1 可以看出，焙烧温度分别为 600 和 1000 °C 时，CeO₂ 比表面积为 99 和 33 m²/g，呈明显下降趋势。这可能是因为在 600 °C 到 1000 °C 的焙烧范围内，晶粒会发生严重烧结所致。而且也有文献报道，纯的纳米 CeO₂ 在 850 °C 时会发生烧结，导致比表面积急剧下降，从而失去储氧能力^[13]。

由表 1 还可以看出，经 600 和 1000 °C 处理后，CeO₂ 的孔容从 0.17 mL/g 变为 0.13 mL/g，孔径由 5.8 nm 增加到 13.8 nm。这说明高温焙烧过程是一个小孔烧结，大孔形成的过程。在 1000 °C 的高温焙烧后，CeO₂ 的平均孔径都在 14 nm 以下，最大孔的孔径没有超过 50 nm。据文献报道^[14]，0~2 nm 属于微孔，2~50 nm 属于介孔，大于 50 nm 属于大孔，因此本实验制备的材料属于介孔纳米材料。纳米材料具有高的比表面积，使处于表面的原子数越来越多，同时表面能迅速增加。由于表面原子数增多，原子配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其他原子结合而稳定下来^[15]。故其比表面积越大，其性质越好，同样，制成的纳米材料其孔容越大，纳米材料的性能越优越。

BET 结果表明，沉淀法制备的介孔 CeO₂ 材料拥

表 1 CeO₂ 的织构性能

Table 1 Textural properties of CeO₂

Sample	S _{BET} /m ² g ⁻¹		V _g /mL g ⁻¹		Average pore diameter/nm	
	600 °C	1000 °C	600 °C	1000 °C	600 °C	1000 °C
CeO ₂	99	33	0.17	0.13	5.8	13.8

有较高的比表面积、较大的孔容及合理的平均孔径，1000 °C 老化后，比表面积为 33 m²/g，孔容为 0.13 mL/g。纯 CeO₂ 具有如此好的抗高温老化性能，尚未查到相关报道。

2.4 CeO₂ 材料的储氧性能

由表 2 CeO₂ 的储氧性能可以看出，600 °C 处理后的样品储氧量为 368 μmol/g，在 1000 °C 焙烧后样品储氧量变为 118 μmol/g，随温度升高，储氧量明显下降。这是因为纯 CeO₂ 主要的储氧方式为表面储氧，老化后其比表面积严重下降，从而导致其储氧能力严重下降^[16]。

OSC 结果表明，虽然高温焙烧是铈基储氧材料中储氧量大幅度下降的直接原因，但是化学沉淀法制备的纯纳米 CeO₂ 在 1000 °C 高温焙烧后仍然可以保持较好的储氧性能。

2.5 CeO₂ 材料的还原性能

储氧材料的氧化还原性能就是在贫、富燃条件下储存氧气和释放氧气的的能力，而释放氧的过程就是储存氧的逆过程，即储氧材料的还原性能。性能优异的储氧材料不只是需要有低温储氧能力，还需要低温下能大量地释放氧。因此 H₂-TPR 是储氧材料是否优越的另一指标，本研究用氢气氛围下程序升温还原的方法考察了储氧材料的还原性能。

图 3 中 a 和 b 分别是新鲜和老化 CeO₂ 的 H₂-TPR 曲线。从图 3 可知，新鲜 CeO₂ 有 2 个还原峰，535 和 893 °C，分别归属于 CeO₂ 物种表面氧的还原和体相氧的还原。老化 CeO₂ 的还原峰面积明显减小。说明该样品的还原能力受焙烧温度的影响很大。这是因为老化

表 2 CeO₂ 的储氧性能

Table 2 OSC of CeO₂

Temperature/°C	600	1000
OSC/μmol g ⁻¹	368	118

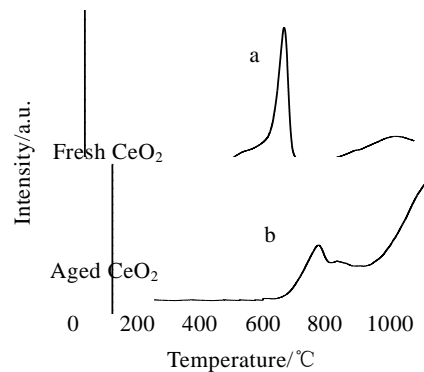


图 3 不同温度下 CeO₂ 的 TPR 曲线

Fig.3 TPR curves of fresh and aged CeO₂ calcinated at different temperatures

后比表面积减小, 表面分布的易还原物种减少。

总之, 由 H_2 -TPR 结果可以表明, CeO_2 的还原能力在一定程度上是依赖于比表面积的大小。Di Monte^[16]也曾这样解释 CeO_2 中 Ce^{4+}/Ce^{3+} 的氧化还原性能不同: CeO_2 中氧化还原性能是由比表面积决定的。

3 结 论

1) 采用化学沉淀法制备的 CeO_2 前驱体样品经 100 °C 热处理后开始晶化, 经过 300 °C 热处理后, 呈现 CeO_2 萤石结构的特征衍射峰, 500 °C 热处理后, 形成稳定的 CeO_2 晶型结构, 1000 °C 高温焙烧后, CeO_2 仍然是稳定的立方萤石结构的纳米晶粒。

2) 采用化学沉淀法可以制备得到介孔 CeO_2 纳米材料, 此材料具有较好的抗高温老化性能。

3) 用化学沉淀法制备得到的纯 CeO_2 材料, 老化前后储氧量分别为 368 $\mu\text{mol/g}$ 和 118 $\mu\text{mol/g}$ 。与老化后相比, 老化前 CeO_2 材料具有较好的氧化还原性能。这些都说明高温焙烧是储存、释放氧能力下降的直接原因。

参考文献 References

- [1] Trovarelli A. *Catal Rev*[J], 1996, 38: 439
- [2] Dong Xiangting(董相廷), Run Jinghui(闰景辉), Yu Wei(于薇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(4): 312
- [3] Xiao Chumin(肖楚民), Pan Shenchang(潘湛昌), Zhang Huanhua(张环华) *et al. Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2003, 23(1): 24
- [4] Chen Shanhu(陈山虎), Cao Yi(曹毅), Lan Li(兰丽) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2012, 28(5): 1001
- [5] Shi Shuo(石硕), Lu Runhua(鲁润华), Wang Hanqing(汪汉卿). *Chem Bull*(化学通报)[J], 1998, 61(12): 51
- [6] Xu Hong(徐宏), Liu Jianhong(刘剑洪), Cai Honghua(蔡弘华). *Shenzhen University Journal, Science & Engineering*(深圳大学学报, 理工版)[J], 2002, 19(2): 13
- [7] Guillou N, Nistor L C, Fuess H *et al. Mano Mater*[J], 1997, 8(5): 545
- [8] Purohit R D, Sharma B P, Pillai K T *et al. Mater Res Bull*[J], 2001, 36(15): 2711
- [9] Sanchez-Valente J, Bokhimi X, Hernandez F. *Langmuir*[J], 2003, 19: 3583
- [10] Dumeignil F, Sato K, Imamura M. *Appl Catal*[J], 2003, 241: 319
- [11] Kaspar J, Fornasiero P J. *Solid State Chem*[J], 2003, 171(1-2): 19
- [12] Zhao Ming(赵明), Guo Jiayou(郭家秀), Liu Ping(刘萍) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2006(06): 1123
- [13] Laachir A, Perrichen V, Badri A. *J Chem Soc Faraday Trans* [J], 1991, 87(1-4): 299
- [14] Liu Xinmei(刘欣梅), Yan Zifeng(阎子峰), Lu G Q. *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2004, 10(6): 27
- [15] Jain S R, Adiga K C, Vemker V R P. *Combust Flame*[J], 1981, 40: 71
- [16] Di Monte R, Fornasiero P, Graziani M *et al. J Alloy Compd* [J], 1998, 277(24): 877

Preparation and Properties of Mesoporous CeO_2 Nanomaterials

Li Hongmei^{1,2}, Zhang Yunfeng¹, Mei Ying¹, Sun Yanxia¹, Zou Qiang¹, Chen Weiting¹, Liu Rong¹

(1. Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(2. Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The nanoscale cerium (IV) oxide with oxygen-storage capacity was prepared by chemical precipitation. The influence of calcination temperature on phase structure was evaluated by X-ray diffraction. The mass change accompanied with the process of the precipitate converted to the oxide was analyzed by TG. In addition, the synthesized cerium (IV) oxide as oxygen-storage material was further characterized by OSC, H_2 -TPR and BET. The results suggest that the prepared cerium oxide is nano-scale mesoporous material with good tolerance of high temperature aging and good redox potential. Besides, oxygen storage and release capability loss is attributed to high calcination temperature. The synthesized material has large specific surface area and appropriate average pore size. The cubic fluorite structure and porous structure are kept perfectly even after calcination at 1000 °C.

Key words: nano cerium oxide; chemical precipitation; textural property; redox potential; stability

Corresponding author: Liu Rong, Ph. D., Medical and Nursing College, Chengdu University, Chengdu 610106, P. R. China, Tel: 0086-28-84616106, E-mail: liurongscu@126.com