

米粒和微球状二氧化铈的水热法合成及表征

邹菁,张远孝,马锦爱,江吉周,李露,舒好

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北武汉430074)

摘要:以硝酸铈、尿素为原料,双氧水为氧化剂,采用水热法制备了萤石型立方相米粒和微球状二氧化铈,并考察了沉淀剂的种类,氧化剂及其用量、煅烧时间等因素对产物性能的影响,确定了制备米粒和微球状二氧化铈的优化条件.通过X射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM),拉曼光谱仪(Raman),紫外可见分光光度计(UV-DRS)以及电化学工作站(CHI)对产物的结构,形貌和性质进行表征和研究.结果表明:据Scherrer公式得到组成米粒和微球状的二氧化铈的平均粒径为38 nm,光学带隙能 E_g 为2.88 eV,具有良好的光、电催化活性.

关键词:二氧化铈;形貌;电催化活性;水热法

中图分类号:TB383

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.09.001

0 引言

二氧化铈(n 型半导体)是稀土氧化物中活性较高、用途极广且廉价的一种材料,因为具有较为独特的萤石晶体结构,使得其具有特殊的性能:氧空位缺陷能够在 CeO_2 表面快速地形成和消失,使得 CeO_2 表面具有 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原循环,从而具有很高的氧存储能力(OSC)^[1],释放氧功能,以及氧化还原反应能力,在很多领域都有广泛的应用:汽车尾气处理的三效催化剂^[2]、固体氧化物燃料电池^[3]、光催化降解有机污染物^[4]、紫外吸收材料^[5]、氧传感器^[6]、离子型掺杂改性模拟优化^[7]等.有关纳米 CeO_2 的制备方法主要有:水热法、沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、固相等.如:Zhang等^[8]采用非水溶胶-凝胶法将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的苯甲醇溶液在120℃下回流48 h得到纳米 CeO_2 微球; $\text{Cui}^{[9]}$ 等以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,去离子水为溶剂,于200℃水热反应24 h后并在500℃下煅烧3 h制备了由四方片组成的 CeO_2 纳米球;Yang等^[10]以 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铈源, H_2O_2 为氧化剂,在溶解过程中加入聚乙烯吡咯烷酮,180℃反应24 h,采用水热法合成了单分散的 CeO_2 中空球.尽管制备 CeO_2 的方法很多,但存在合成反应时间过长、形貌不易控制等问题.水热法因其合成的晶体纯度高,分散性好,形

貌可控,制备过程污染小等特点,受到广泛的关注.本研究以硝酸铈和尿素为原料,双氧水为氧化剂,通过对制备过程中影响因素的研究,探索出单分散米粒和微球状的 CeO_2 的制备方法,该水热法合成时间短,仅只需要6 h,且条件温和,绿色环保,没有添加任何有机试剂.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:X射线衍射仪(XRD AXS D8 Advance, Bruker);扫描电子显微镜(SEM, JSM-5510LV型, JEOL);激光拉曼光谱仪(Raman, DXR, Thermo),固体紫外分光光度计(UV-DRS, Cary-5000, Varian)电化学工作站(CHI660C, 上海辰华).

主要试剂:六水合硝酸铈,国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯;氢氧化钾,国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯;氨水,国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯;质量分数为30%的双氧水,国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯;尿素,广东西陇化工厂生产,化学纯;所用水全部为超纯水.

1.2 纳米 CeO_2 的制备

准确称取一定量的硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在不断超声搅拌的条件下将其加入到一定浓度的

收稿日期:2012-07-05

基金项目:国家自然科学基金(21077037);湖北省教育厅科学技术研究重点项目(D20121503)

作者简介:邹菁(1963-),女,湖南新化人,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:催化纳米材料的设计、合成及在环境污染物降解中的应用、环境及材料分析.

沉淀剂溶液中,持续超声若干分钟后,加入适量 H_2O_2 ,将混合液移至反应釜中 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 6 h,然后冷却至室温,洗涤几次,放入马弗炉高温煅烧,煅烧后将样品置于干燥器中保存。

1.3 CeO_2 的表征

采用 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ (λ) $0.154\ 08\ \text{nm}$,扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$)分析 CeO_2 产物的物相,在 DXR 型显微激光拉曼光谱仪上测定 CeO_2 产物拉曼光谱,扫描范围 $50 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$;样品的形貌,粒度大小等微观结构在扫描电子显微分析(SEM)上观察;通过紫外可见分光光度计(UV-DRS)测定 E_g ,电化学性质通过电化学工作站(CHI-660)分析研究。

2 结果与讨论

2.1 米粒和微球状 CeO_2 的 SEM 表征

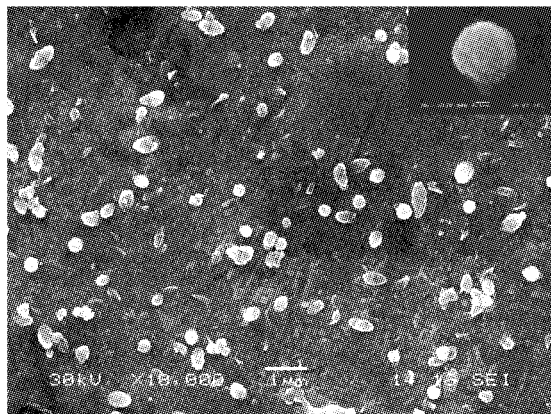


图 1 CeO_2 产物的 SEM 图

Fig.1 SEM image of CeO_2 products

注:插图为高分辨率的 SEM 图。

图 1 为产物 CeO_2 的扫描电镜图。从图中可以清楚观察到,米粒和微球状的 CeO_2 分散性好,无团聚现象。从高倍的 SEM(见图 1)可观察到所制备的米粒和微球状 CeO_2 是由微小的纳米颗粒组成的。

2.2 米粒和微球状 CeO_2 的 XRD 表征

从图 2b 中可观察到,所制得产物的 XRD 图与标准粉末衍射卡(JCPDS-NO. 43-1002)相吻合,衍射指标化表明产物为萤石结构立方相的 CeO_2 晶体,且无其它杂质峰,晶化程度高。根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$,其中 K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒尺寸(nm); β 为积分半高宽度,计算出煅烧 3 h 后 CeO_2 产物的平均粒径为 $38\ \text{nm}$ 。

2.3 米粒和微球状 CeO_2 的激光拉曼光谱图

对空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 的面心立方构型(见图 3),唯一的拉曼活性模式是 $\text{F}2\text{g}$ 。萤石结构 CeO_2 的

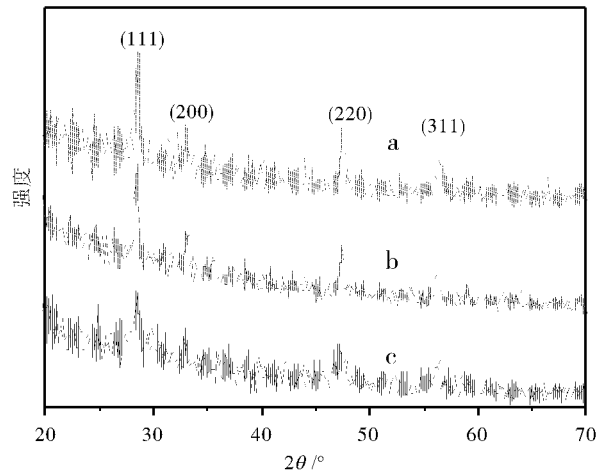


图 2 CeO_2 产物在不同煅烧时间的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CeO_2 products prepared at different calcined time

注: (a) 6 h, (b) 3 h, (c) 0 h.

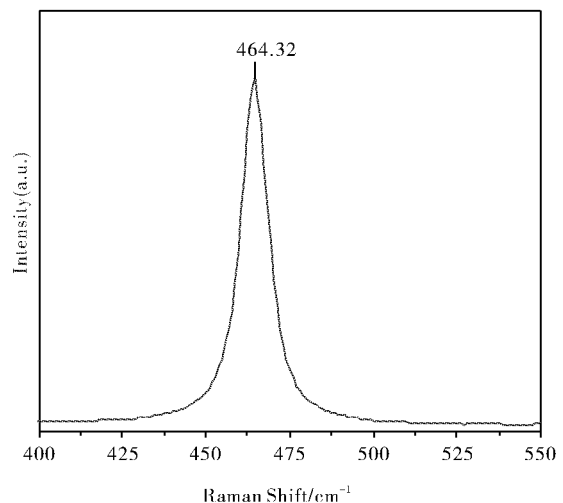


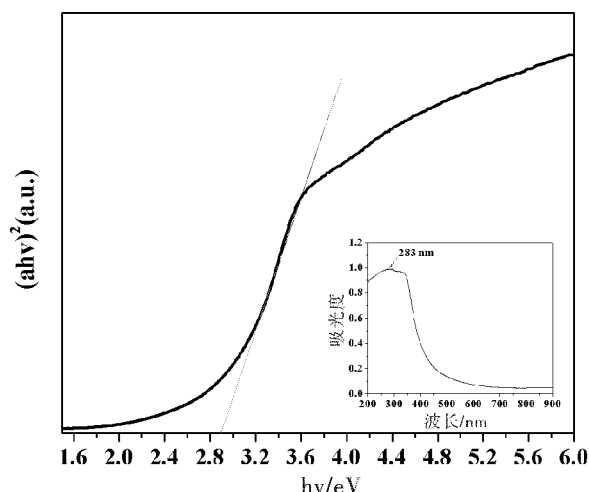
图 3 CeO_2 产物的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of CeO_2 products

该拉曼信号在 $465\ \text{cm}^{-1}$ 。本研究 CeO_2 样品在 $464.32\ \text{cm}^{-1}$ 有很强的拉曼峰,归属为 $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ 对称伸缩振动的 $\text{F}2\text{g}$ 模式,但该谱峰在不同条件下会因晶体结构的细微变化而偏移, $464.32\ \text{cm}^{-1}$ 值较文献报道^[11]的略向低波数移动,可能是粒度较小的缘故。

2.4 米粒和微球状 CeO_2 的 UV-DRS 分析

纳米材料的光学吸收性能与纳米结构的形貌、尺寸、材质本身等因素有关。对于纳米 CeO_2 半导体的光吸收谱,其带边区域的光吸收值满足下列公式: $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$,其中 α 为吸收系数; $h\nu$ 为入射光子能量; E_g 为光学带隙;对于允许的直接带隙 $n = 1/2$,对于禁介的直接带隙跃迁 $n = 3/2$,对于间接带隙跃迁 $n = 2$ 。由图 4 可知: CeO_2 的 E_g 值为 $2.88\ \text{eV}$,和文献报道^[12]块状 CeO_2 相比,稍

图4 CeO_2 产物的能量图Fig. 4 Energy spectrum of CeO_2 products注:插图为 CeO_2 产物的 UV-DRS 图.

有红移,可能是晶体表面存在缺陷的原因. 图4里面的插图为 CeO_2 产物的固体紫外-可见吸收光谱图,由图看出 CeO_2 产物在紫外区有强的吸收峰,故该产物可作为紫外吸收材料.

2.5 米粒和微球状 CeO_2 电化学表征

将裸玻碳电极(GCE)、修饰电极(CeO_2 -CS-GCE)在铁氰化钾溶液中分别进行循环伏安扫描(图5). 铁氰化钾在裸GCE上的氧化峰和还原峰电流都较小(a),而在 CeO_2 -CS-GCE(b)修饰电极上,氧化还原峰电流明显增加,由此表明 CeO_2 被成功地修饰到电极表面,且表现出较好的电催化活性.

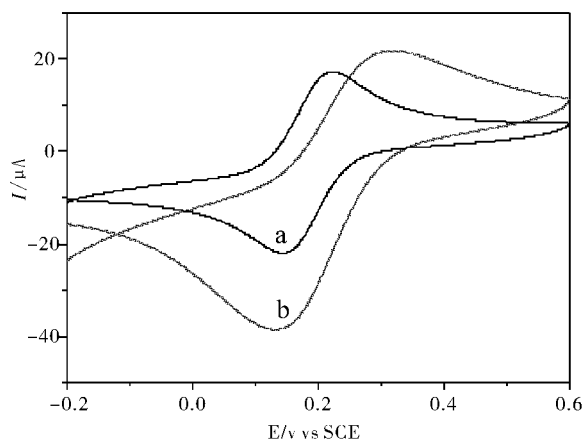
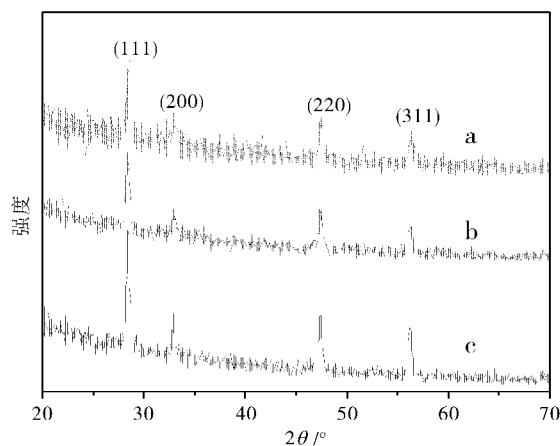


图5 电极在铁氰化钾中的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of electrodes in 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution, (a) GCE, (b) CeO_2 -CS-GCE注:(a) 裸玻碳电极,(b) CeO_2 /CS 修饰电极.

2.6 米粒和微球状 CeO_2 制备工艺的优化

2.6.1 沉淀剂的选择 采用水热法制备纳米 CeO_2 时,分别研究了氢氧化钾、氨水和尿素等沉淀剂的影响. 当沉淀剂碱性过高时,导致体系内大

图6 不同沉淀剂合成 CeO_2 产物的 XRD 图Fig. 6 XRD patterns of CeO_2 products prepared by different precipitation

注:(a) 氢氧化钾溶液(b) 氨水(c) 尿素.

量羟基的存在,在形成氢氧化铈沉淀过程中氢氧化铈沉淀极易发生“胶联”而形成凝胶,其次凝胶中含有大量分散介质,它们被机械地包藏于具有多孔结构的凝胶的孔洞中,因而通过这种“胶联”形成的团聚在随后的热处理中会进一步加剧,导致最终的氧化物团聚体难以进行解聚. 图6为采用尿素、氢氧化钾和氨水为沉淀剂所制备的纳米 CeO_2 的 XRD 图,通过 Scherrer 公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算其粒径,分别为 38 nm, 50 nm, 57 nm,由此可见,采用弱碱性的尿素作为沉淀剂制备的样品粒径最小,所以本文选择尿素作为沉淀剂.

2.6.2 氧化剂及其用量的选择 铈元素在溶液中可出现 4 种形态: Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_4$,其中 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 不溶于 HNO_3 ,若将离子状态的 Ce^{3+} 氧化成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 时,必须选择合适的氧化剂,才能得到稳定的 CeO_2 颗粒. H_2O_2 符合无论在碱性还是在酸性溶液中都是强氧化剂,且不会带来任何杂质离子,故氧化剂选择 H_2O_2 .

当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的浓度为 $0.0375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,尿素浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,分别加入不同量的 H_2O_2 ,按照试验方法制备纳米 CeO_2 . 结果表明,当 H_2O_2 用量 0.3 mL 时,合成的 CeO_2 颗粒团聚程度最低,粒径最小,故 H_2O_2 的用量为 0.3 mL.

2.6.3 煅烧时间的选择 在 900°C 下分别煅烧 0.3 和 6 h 所获得的 CeO_2 产物,通过 XRD(图 2 b,c)表征,产物均为萤石结构立方相的晶体,但没有煅烧的产物结晶度低. 随着煅烧时间的增加, CeO_2 的衍射峰的强度也逐渐变强,说明煅烧有利于提高 CeO_2 的结晶度,但煅烧 3 h 后产物的结晶度变化不大. 因此,本文选择煅烧时间为 3 h.

3 结 语

采用硝酸铈为原料,双氧水为氧化剂、尿素为沉淀剂的水热法制备了米粒和微球状 CeO_2 。较一般 CeO_2 的合成方法,此方法条件温和,快速,环保,所得的样品单分散性好,具有较好的光电活性,有关电化学分析及紫外光吸收方面的应用正在研究中。

参考文献:

- [1] Cai W D, Chen F, Shen X X, et al. Enhanced catalytic degradation of AO7 in the $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ system with Fe_3 + doping[J]. Appl Catal B Environ, 2010, 101: 160-168.
- [2] 赵明,王海蓉,陈山虎,等. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其负载钨三效催化剂的催化性能[J]. 催化学报, 2010,31: 429-434.
- [3] Imagawa H, Akihiko S D, Yamamura K, et al. Monodisperse CeO_2 Nanoparticles and Their Oxygen Storage and Release Properties[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 1740-1745.
- [4] Li C R, Chen R, Zhang X Q, et al. Electrospinning of $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ composite nanofibers and their photocatalytic property[J]. Mater Lett, 2011, 65: 1327-1330.
- [5] Juliana F L, Renata F M, Cláudio R N, et al. ZnO ; CeO_2 -based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers[J]. Applied Surf Sci, 2009, 22: 9006-9009.
- [6] Durrani S M A, Al-Kuhaili M F, Bakhtiari I A, et al. Investigation of the Carbon Monoxide Gas Sensing Characteristics of Tin Oxide Mixed Cerium Oxide Thin Films[J]. Sensors, 2012,2:2598-2609.
- [7] 闫志国,周小渊,徐艳萍,等. CeO_2 掺杂 Mn 的密度泛函理论[J]. 武汉工程大学学报, 2011(4): 1674-2869.
- [8] Xiao H Y, Ai Z H, Zhang L Z. Nonaqueous Sol-Gel Synthesized Hierarchical CeO_2 Nanocrystal Microspheres as Novel Adsorbents for Wastewater Treatment[J]. J Phys Chem C, 2009, 113:16625-16630.
- [9] Cui R R, Lu W C, Zhang L M, et al. Template-Free Synthesis and Self-Assembly of CeO_2 Nanospheres Fabricated with Foursquare Nanoflakes[J]. J Phys Chem C, 2009, 113, 21520-21525.
- [10] Yang Z J, Han D Q, Ma D L, et al. Fabrication of Monodisperse CeO_2 Hollow Spheres Assembled by Nano-octahedra[J]. Cryst Growth Des, 2010, 10: 291-295.
- [11] Kostic R, Askaric S, Dohcevic-Mitrovic Z, et al. Low-frequency Raman scattering from CeO_2 nanoparticles[J]. Appl Phys, 2008,90:679-683.
- [12] Liao X H, Zhu J M, Zhu J J, et al. Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO_2 powders by microwave irradiation[J]. Chem Commun, 2001, 10:937-938.

Synthesis and characterization of grain of rice-like and microsphere-like CeO_2 by hydrothermal method

ZOU Jing, ZHANG Yuan-xiao, MA Jin-ai, JIANG Ji-zhou, LI Lu, SHU Hao

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: The grain of rice-like and microsphere-like CeO_2 with fluorite-type cubic phase were synthesized by a hydrothermal method using the cerium (III) nitrate, urea and hydrogen peroxide as the reactants. The various factors on the influence of reaction products were studied, such as the type of precipitant, oxidant and its usage, calcination temperature and so on. The optimal conditions of preparation of CeO_2 were investigated. The structure, morphology and properties of the samples were characterized and investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS) and electrochemical workstations (CHI). The results show that the synthesized CeO_2 possesses a good optical, electro-catalytic activity with 38 nm average size, and $E_g = 2.88$ eV.

Key words: cerium dioxide; morphology; electro-catalytic activity; hydrothermal method

本文编辑:张 瑞