

模板组装纳米结构氧化铈催化材料

张久兴 杜玉成 孙立柏 何洪

(北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室 北京 100022)

摘 要 介绍了模板剂结构诱导下均相沉淀法组装纳米结构氧化铈工艺方法。0.02mol SDS、0.01mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.44mol $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ，反应 72h 可获得肩峰较宽、具有 CeO_2 ， Ce_2O_3 固溶峰的、粒径在 5~10nm、孔径在 3~5nm、比表面积达 181.45m²/g 的纳米结构氧化铈。 N_2 吸附分析表明样品具有良好的吸附催化活性。

关键词 模板组装 氧化铈 纳米结构 催化材料

The Study of Cerium Oxide Nanostructure Catalytic Materials by Templated Assemble

zhang Jiuxing, Du Yucheng, Sun Libai, He Hong

(The key Laboratory of Advanced Functional Material of Education of Beijing University of Technology Beijing 100022)

Abstract In this paper, the nanostructure cerium-oxide-based surfactant mesophases templated by template agent assemblies were synthesized by homogeneous precipitation method. Nanostructure cerium oxide has been obtained, when SDS, cerium nitrate, urea were mixed at the molar ratio of 0.02mol, 0.01mol, 0.44mol and have been reacted 72h. The cerium oxide was characterized by a wider shoulder peak of CeO_2 and Ce_2O_3 , and the character with the mean particle size of 5~10nm, pore size 3~5nm, specific surface area of as large as 181.45m²/g. As catalyst, the sample has better absorption property by absorbed of nitrogen gas.

Key words Template assemblies, Cerium oxide, Nanostructure, Catalyst materials

在催化燃烧、汽车尾气净化等能源环境的催化剂应用中， CeO_2 是一重要组分。因其具备可逆氧化还原反应 $2\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ 而产生储放氧能力，可控制调节氧含量的波动对催化反应的影响。即贫氧时， CeO_2 可提供 CO、HC 氧化所需的氧；富氧时， Ce_2O_3 可储存氧，以保证 NO_x 被 CO 和 HC 还原^[5]。同时， CeO_2 本身又具有催化功效。然而 CeO_2 的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原循环主要发生在表面，导致其热稳定性较差、高温催化活性降低等缺陷，如何从 CeO_2 的结构上改善其催化活性的不足，成为稀土氧化物催化材料研究的热点。氧化铈纳米结构的组制备，可提供 CeO_2 作为催化剂、助催化剂较好的孔隙结构及较高比表面积，并可赋予 CeO_2 强大的络合结构特性、卓越的化学键敏感性及化学热稳定性，将极大地提高其作为催化材料的特殊状态和量子尺度效应的功能。目前稀土氧化物(包括 CeO_2)催化材料，大多为微米级颗粒，比表面积为 10~20m²/g；非晶态纳米级单一稀土氧化物(以 CeO_2 为例)尚不到 60m²/g。纳米尺度的球型颗粒，采用 BET 公式的反向推算，中直粒径 $d=1\text{nm}$ 时， $S_{\text{比}} \approx 120\text{m}^2/\text{g}$ 。大比表面积或超大比表面积稀土催化材料获取，单纯从粒度本身考虑，存在一定的局限性。为此催化材料内比表面积非常重要，即应合成具有一定纳米结构的稀土氧化物。文献显示[1~3]， Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和

V_2O_5 纳米管, 中值粒径 d 为 $3\sim 5\text{nm}$, 其比表面积 $S_{\text{比}}$ 为 $300\sim 400\text{m}^2/\text{g}$, 可见纳米结构氧化物, 具有强大的内比表面积。基于此, 稀土氧化物纳米结构(管、棒、线)的组制备, 可实现稀土氧化物催化活性的改善。本文采用模板剂诱导下的均相沉淀来合成纳米结构的氧化铈稀土催化材料。所谓模板剂诱导下的自组装, 是指在模板剂的结构导向作用下, 通过弱的和较小方向的共价键, 如氢键、范德华键和其它非离子键协同作用把原子、离子或分子连接在一起构筑成一个纳米结构或纳米结构的式样。笔者以离子型表面活性剂(SDS、CTAB 等)为模板剂, 首先构筑表面活性剂的纳米构型, 在调节 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的 pH 下, 使铈的羟基氧化物沉积在纳米构型表面, 而后进行离子交换、扩孔, 合成中空纳米结构氧化铈。

1 材料、试验、测试方法

实验所用 SDS、CTAB、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 等均为分析纯, 硝酸铈为化学纯。采用模板剂诱导下的均相沉淀进行液相化学合成, 用乙酸进行阴离子交换反应。具体步骤为, 称取一定量硝酸铈、尿素和 SDS(十二烷基硫酸钠), 溶于 100mL 水。在 40°C 搅拌 1h 充分溶解, 80°C 反应若干时间。反应完成后样品抽滤洗涤烘干; 然后进行阴离子交换反应, 反应产物洗滤、烘干。并进行 300°C 或 600°C 焙烧。对中间产物及最终样品进行 XRD、TEM、BET 等相关性能测试。

TEM 采用 H-800Mu; X 衍射采用 XD-D; 红外吸收光谱采用 KBr 基的 FT/IR-300; X-ray 微观分析采用 EMAX-5770; 比表面积则采用 BET 法。

2 实验结果及讨论

2.1 反应时间及 pH 的影响

图 1a~1c 为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01mol 、SDS 0.02mol 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 0.44mol 条件下反应 36h 、 48h 、 72h 样品的 XRD。由 XRD 可知, 48h 之前, 可生成晶体结构较好的铈的羟基氧化物, 未发现 CeO_2 、 Ce_2O_3 晶体特征衍射, 并伴随有大量的杂峰。此时铈的羟基氧化物, 只作为一种反应前驱体, 其热稳定性较差, 焙烧后晶体很容易长大, 形成肩峰较窄, CeO_2 、 Ce_2O_3 各自相对独立的晶体相, 尚不具备催化剂所要求的纳米晶体结构。当反应时间达到 72h 后, 晶体出现了实质性的变化, 生成了较纯的氧化铈晶体特征峰, 肩峰较宽、颗粒细小, 热稳定性良好, 且有 CeO_2 、 Ce_2O_3 固溶的峰出现。这恰恰是催化剂的贮放氧能力所要求的性能。半高宽公式计算可知, 样品粒度在 $5\sim 10\text{nm}$, 样品 TEM(图 4(a))进一步证明, 粒度为 5nm 均匀球体颗粒。样品的 BET 测试表明, 其比表面积为 $155.08\text{m}^2/\text{g}$, 具有较好的纳米结构相(即强大的内比表面积)。该反应体系中, 反应时间的增加有利于催化剂所要求的纳米结构氧化铈的合成。

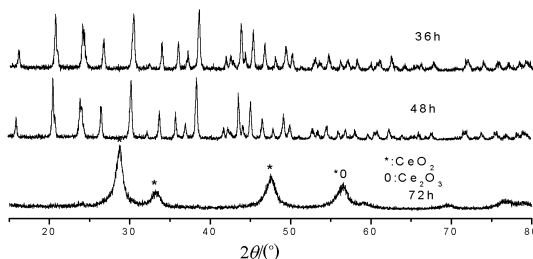
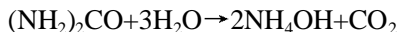


图 1 不同的反应时间样品的 XRD

Fig.1 XRD of sample at various reactive times

2.2 pH 调节剂的影响

用尿素作为 pH 调节剂(沉淀剂), 尿素在反应过程中会逐渐分解, 在反应过程中, 对 pH 的调节相对较温和。反应体系温度逐渐升高至 70℃ 附近时, 尿素会发生如下分解:



由此生成的沉淀剂 NH_4OH 提供 OH^- 给 Ce 元素。尿素的分解速度受其浓度和加热温度的控制, 可人为控制产物沉淀的生成速度。从 pH 测试平均状况来看, 实验中 pH 变化大体经过下列过程: 反应混合物的 pH 在 40℃ 时约为 3.85, 升温到 80℃ 后不断增长, 10h 后达到 7.40, 然后稳定在 7.4~7.7, 反应终止达到 8.2。反应体系中, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的摩尔配比为重要参数。改变 pH 调节剂的浓度, 有上述类似的现象发生。初始的 pH 较高时, 形成氧化铈的前驱物氢氧化物沉淀时间大大缩短。

2.2 模板组装机理及其结构的影响

试验中模板剂为离子型表面活性剂, 其结构特征是一个分子中同时具有极性亲水基和非极性的憎水基, 可极大降低溶液表面张力。反应体系中, 表面活性剂为了降低溶液的表面自由能, 存在分子结构有序排列组装倾向。已有的研究表明^[4]: 这种倾向与表面活性剂在溶液中的浓度密切相关, 在浓度的临界点(cmc)会出现分子排列的剧变, 达到某一浓度时会形成分子缔合体, 即形成胶束。胶束的结构型状与其浓度相关, 当浓度 10 倍于 cmc 时胶束成球状; 15~20 倍于 cmc 胶束时成柔软的链状; 30 倍于 cmc 时成六角、层状排列等等。图 2a~e 展示了表面活性剂胶束结构(球状、棒状、六角状、层状等)随浓度变化模型。控制化学反应过程中表面活性剂浓度, 可控制胶束结构, 以达到结构导向的目的; 待胶束结构成形后, 外部的亲水基团与无机基团形成亚稳的前驱化合物; 通过化学取代反应来去除模板剂, 实现无机氧化物可控结构的化学合成。

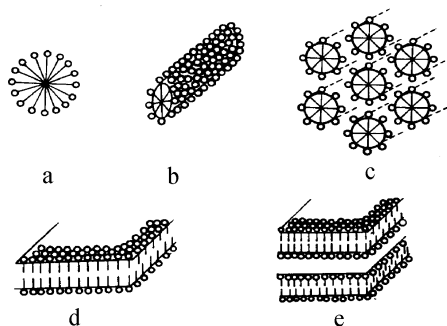


图 2 胶束结构模型

Fig.2 The model of micellar structures

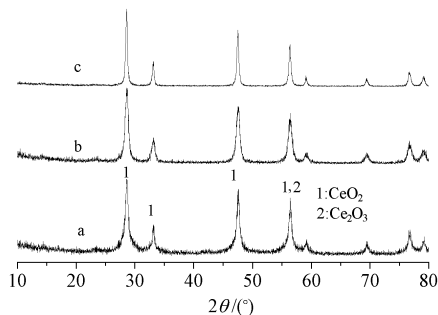


图 3 不同表面活性剂浓度及结构样品 XRD

Fig.3 XRD of samples with various SDS concentrations and structures

基于上述原理, 进行了其它反应条件相同情况下, 不同 SDS 浓度(分别为 10、20 倍于 cmc)的试验, 样品 XRD 如图 3a、3b 所示, 均生成纯净的氧化铈晶体相, 且具有 CeO_2 、 Ce_2O_3 固溶峰的氧化铈晶体, 肩峰较宽, 晶体颗粒细小。X 衍射夹角 $2\theta < 5^\circ$, 晶体颗粒小于 5nm。结合 TEM 测试, 观察到其晶体结构发生了明显变化, 如图 4(a)和 4(b)所示。图 4(b)中有一定棒状结构生成, 也有球体颗粒的叠加相。即生成了直径小 5nm 纳米棒。说明 SDS 浓度增加(20 倍于 cmc), 模板剂胶束结构发生了变化, 最终导致氧化铈纳米结构的变化。但 SDS 这种柔软的链状胶束不稳定, 会分解成多个球型胶束, 导致试验中纳米棒相重复性较差。结合红外光谱测试, 进一步证明, 这种纳米相是由 SDS 的结构导向所致。样品阴离子交换前的红外光谱中, 发现有 CH_2 、

CH_3 、 OSO_3 基团吸收峰, 其中吸收峰 2920cm^{-1} 和 2856cm^{-1} 对应 CH_2 基团, 2956cm^{-1} 对于 CH_3 基团, 1220cm^{-1} 为 OSO_3 基团, 表明十二烷基硫酸阴离子掺入氧化铈纳米结构中; 附加吸收峰 $1300\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} , 表明氧化铈的纳米结构中也掺入碳酸根。分析原因可知, 碳酸根的掺杂主要来自尿素水解的有机基团。样品的比表面积分别为 $173.67\text{m}^2/\text{g}$ 和 $181.45\text{m}^2/\text{g}$, 说明其纳米结构的变化对内比表面积的贡献不大。

使用 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)替代 SDS 进行了同样的反应, 样品的 XRD 见图 3c, 为纯正的氧化铈晶体特征衍射峰, 但衍射峰强度较高, 肩峰变窄、衍射夹角 2θ 变小, 表明晶体较完整、颗粒较大。但 BET 测试中比表面积并未减少, 表明其内部孔隙有了一定改善。

由已有的研究可知^[4], 烷基结构差异(是否存在支链)及 C 链大小对胶束结构大小及形状有直接的影响, 但试验中对氧化铈纳米结构的影响并不明显, 其原因有待进一步研究。

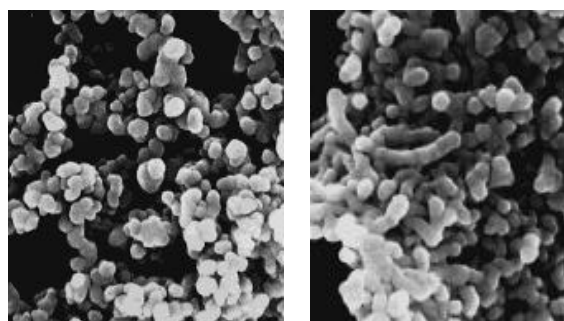


图 4 样品 TEM

Fig.4 TEM of samples (a) (b)

a SDS 10 倍 CMC

b SDS 20 倍 CMC

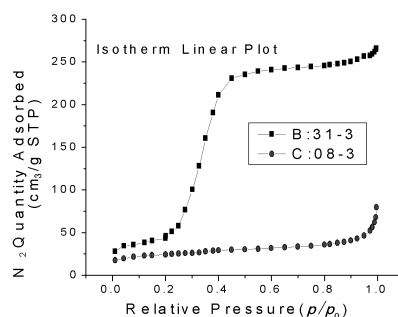


图 5 样品 N_2 吸附等温线

Fig.5 The N_2 absorption isotherm curves of samples

3 催化吸附性能的评价

对获得的纳米结构氧化铈进行氮气 N_2 吸附行为试验。图 5 为模板组装纳米结构氧化铈样品(曲线 B)和草酸沉淀制备氧化铈样品(曲线 C) N_2 的吸附等温线。两条平滑曲线均显示了 N_2 的单分子吸附, 模板组装样品的 N_2 吸附量几乎在 p/p_0 的全部范围, 比草酸沉淀样品大约大 4 倍, 预示着样品结构固体中存在着特殊吸附区域。BJH 分析表明, 模板组装样品孔径为 3.85nm 的介孔材料, 是造成高比表面积和强吸附能力的主要原因。

4 结论

用模板剂诱导下的均相沉淀法组装纳米结构氧化铈, 在适当反应物浓度、72h 的沉淀反应可获得具有 CeO_2 、 Ce_2O_3 固溶峰的纯净纳米结构相氧化铈。样品比表面积可达 $181.45\text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 3.85nm 。TEM 分析表明, 模板剂的反应浓度影响胶束构型, 并最终影响氧化铈的纳米构型。样品为 $5\sim 10\text{nm}$ 的氧化铈球体及似棒状颗粒。 N_2 吸附分析可知, 该样品具有良好的吸附催化活性。

参考文献

- [1] Y Mitsunori, O Masahumi, O Kaoru et al. Langmuir, 2000: 16(4), 1535~1541.
- [2] Y Mitsunori, O Masahumi, M Masato. Langmuir, 2000: 16(10), 4752~4755.
- [3] U Gubler, M He, D Wright et al. Adv. Mater., 2002: 14(4).
- [4] 刘程主编. 表面活性剂应用大全. 北京:北京工业大学出版社, 1997.
- [5] 香山科学会议“稀土催化材料在能源环境中的若干科学问题”2002.