

离子交换均匀沉淀法合成纳米 CeO_2 研究

朱少敏^{*1}, 邱介山², 姜玉玲¹

(1. 大连交通大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116028;

2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 为原料, 采用新型弱酸性阳离子交换树脂均匀沉淀法制备 CeO_2 前驱体, 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 $1\sim 4\text{ h}$ 后获得了高纯度的纳米 CeO_2 晶体. 用热重分析、X 射线衍射、扫描和透射电子显微镜等对前驱体和样品的形貌和粒径分布进行了表征, 并对涉及的均匀沉淀机理进行了探讨. 结果表明, 制备的 CeO_2 纳米晶体属立方晶系, 样品分散性好, 平均粒径为 $30\sim 50\text{ nm}$. 离子交换树脂均匀沉淀法具有操作简单易行, 成本低, 同时避免使用有机溶剂和表面活性剂, 污染小, 后处理容易, 离子交换树脂可再生重复使用等优点.

关键词: 离子交换树脂; 均匀沉淀法; CeO_2

中图分类号: TQ013.2 **文献标志码:** A

0 引言

近年来纳米 CeO_2 合成及应用研究倍受关注. 纳米 CeO_2 材料具有独特的储氧、释氧功能, 不仅广泛应用于固体氧化物燃料电池(SOFCs)、气体传感器等领域, 更是“三效”催化剂中的重要组成部分^[1,2]. 水热法、溶胶-凝胶法及微乳法等均被尝试以实现纳米 CeO_2 的高分散及粒径可控^[3], 虽然这些方法制备条件较简单, 易于成形, 但后处理过程复杂, 不同程度地存在表面活性剂分离、去除或洗涤的困难.

以离子交换树脂为基体制备纳米材料过程中, 反应物前体离子能够通过化学键合作用, 以原子级在树脂表面分散; 借助于树脂的纳米级孔道, 实现产物的粒度控制; 通过树脂主体组成、结构以及合成过程的改变, 得到高度分散的纳米材料. 采用离子交换合成法, 可以树脂结构为框架模板制备复合型纳米材料^[4~6], 如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{polymer}$ 、 D072/CdS 、 Ni/C 等. 与 Nanocasting 方法相比较, 离子交换法在纳米材料合成领域展现出很好的前景, 其中离子交换树脂可作为模板剂循环使用, 而且离子交换反应过程同时去除了杂质离子,

无需水洗过程即可制备高纯度、高分散纳米材料^[7,8], 如 WO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等.

本文采用弱酸性阳离子交换树脂均匀沉淀法, 通过合成过程中晶体组成的分析, 考察反应物浓度和反应温度等因素对 CeO_2 纳米材料形成和晶型的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 均为分析纯; 弱酸性阳离子交换树脂(D113, 天津南开大学)使用前转型为 R_3Ce .

所用仪器有 X 射线衍射仪(PANalytical X'Pert-Pro powder X-ray diffractometer, Cu 靶, $\lambda=0.154\text{ nm}$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 管流 40 mA , 管压 40 kV); 热重分析仪(TG-DTG, Seiko thermogravimetric analyzer); 透射电子显微镜(TEM, JEOL 2000EX electron microscope); 扫描电子显微镜(SEM, JEM 6360-LV electron microscope).

1.2 CeO_2 纳米晶体的制备

取适量 Na_2CO_3 , 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中溶于定量去

离子水中,配制成 0.1 mol/L 的溶液,与此同时,在连续磁力搅拌下,将 20 mL 预制好的 R_3Ce 型树脂加入反应器内. 20 ℃ 反应 1 h 后,反应器内观察到白色沉淀生成;分离树脂,沉淀抽滤、洗涤,80 ℃ 恒温干燥 24 h 后,于 500 ℃ 焙烧 1 h 制得 CeO_2 纳米晶体.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对前驱体晶相组成的影响

反应温度为 20 ℃,反应时间对前驱体晶相组成的影响如图 1 所示. 反应约 5 min 后明显观察到白色沉淀生成,此时 XRD 谱图呈现正交晶系 $CeCO_3OH$ 主体晶相(JCPDS, 32-0189). 同时,在 28.5°、33.1°、47.5°及 56.3°处出现对应于立方晶系 CeO_2 (111)、(200)、(220)和 (311)晶面的特征衍射峰(JCPDS, 43-1002),表明 CeO_2 晶相在反应初始阶段就已经开始形成. 反应 10 min 后, $CeCO_3OH$ 晶相衍射峰相对峰强降低,并开始出现对应于 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 晶相的特征衍射峰(JCPDS, 43-0602). 当反应时间达到 1 h, XRD 谱图中 $CeCO_3OH$ 晶相衍射峰消失,同时 CeO_2 晶相衍射峰的相对峰强明显增强. 反应时间延长至 4 h,晶相组成及对应的衍射峰强度无明显变化.

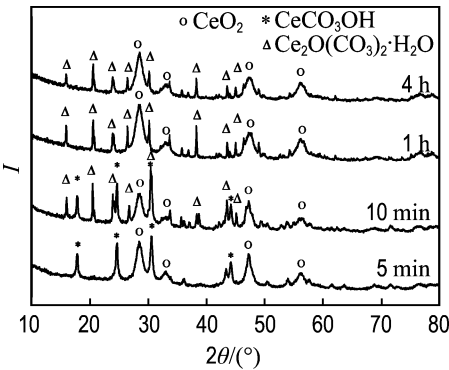
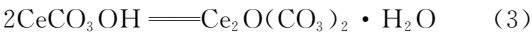
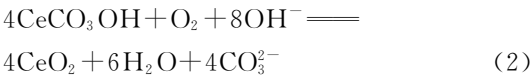
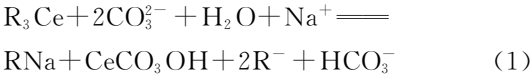


图 1 不同反应时间时 CeO_2 前驱体组成的 XRD 表征

Fig. 1 XRD patterns of CeO_2 precursors synthesized at different time

比较不同反应时间产物晶相组成可以看出,前驱体的形成过程中可能包含了沉淀、水解、氧化、聚合及分解等一系列复杂的中间过程. Na_2CO_3 沉淀剂水溶液中既存在着大量的 CO_3^{2-} ,也存在一定量的 OH^- ,反应初始阶段 $CeCO_3OH$ 碱式盐晶相的大量存在,说明在反应过程的起始

阶段沉淀和水解反应同步进行, $CeCO_3OH$ 中间产物的生成对 CeO_2 晶相的形成起到了重要作用. 反应方程式如下所示:



2.2 反应温度对前驱体晶相组成及形貌的影响

图 2 所示为反应时间为 10 min,反应温度分别为 20、40 ℃ 时反应产物的晶相组成. 可以看出,反应温度为 40 ℃ 时, XRD 谱图中出现了 $CeCO_3OH$ 、 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 及 CeO_2 晶相对应的特征衍射峰,但与 20 ℃ 时的反应产物相比,其组成中 $CeCO_3OH$ 、 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 所对应衍射峰的相对峰强明显增强,峰形更加尖锐,这说明反应产物随反应温度升高有相互团聚、晶粒长大的趋势. 反应温度的提高促进树脂表面 Ce^{3+} 的活化,加速了 $CeCO_3OH$ 的形成,同时促进了其相互碰撞和进一步聚合,进而形成更稳定的物种 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$,不利于反应过程中 $CeCO_3OH$ 的氧化分解和 CeO_2 的形成.

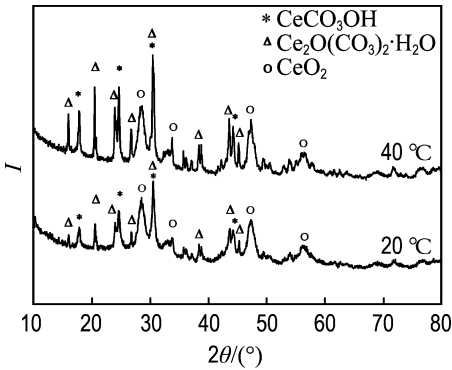
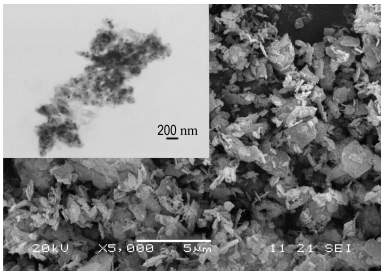


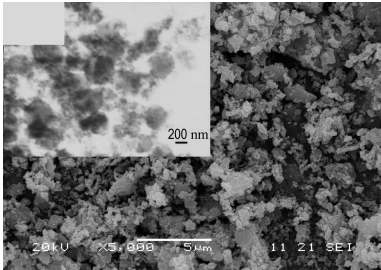
图 2 不同反应温度时 CeO_2 前驱体组成的 XRD 表征

Fig. 2 XRD patterns of CeO_2 precursors synthesized at different temperatures

图 3 所示为不同反应温度下所得到的前驱体的代表性 SEM 及 TEM 结果. 反应温度为 20 ℃ 时,前驱体主体呈现三角形片状,边缘清晰,微粒平均厚度为 20~50 nm,平均粒径约为 200 nm,分散性较好. 反应温度为 40 ℃ 时,前驱体呈不规则球形,粒径增大,平均粒径为 300~400 nm,粒度分布较宽,与 XRD 谱(图 2)相对峰强变化趋势一致.



(a) 20 °C



(b) 40 °C

图 3 20 °C 和 40 °C CeO₂ 前驱体的 SEM 和 TEM 表征

Fig. 3 SEM and TEM images of CeO₂ precursors synthesized at 20 °C and 40 °C

2.3 纳米 CeO₂ 前驱体的 TG-DTG 分析

不同反应温度下前驱体的 TG-DTG 分析结果见图 4. 两样品均在 80~200 °C 和 250~350 °C 温度区间出现失重峰, 表明不同反应温度下合成的前驱体组分相似, 不同的失重率说明组成含量存在差异. 第 1 个失重峰(80~200 °C)主要为样品表面吸附水的脱附, 第 2 个失重峰(250~350 °C)主要来源于 CeCO₃OH 或 Ce₂O(CO₃)₂ · H₂O 进一步热分解形成 CeO₂. 此失重阶段中, 对应于反应温度为 20 °C 样品的失重率(约 2.3%)略小于反应温度为 40 °C 样品的失重率(约 2.8%), 说明较低

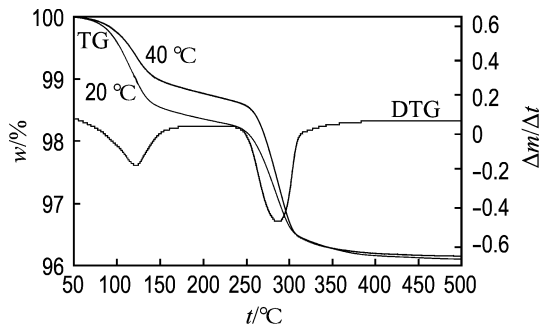


图 4 CeO₂ 样品 TG-DTG 分析

Fig. 4 TG-DTG patterns of CeO₂

反应温度时产物中 CeO₂ 的相对含量略高, 与 XRD 表征结果相一致. 同时, 两个样品在所考察温度区间的总失重率约为 4%, 这一数值远远小于 CeCO₃OH 或 Ce₂O(CO₃)₂ · H₂O 转化为 CeO₂ 的理论失重率(20.7%), 该结果进一步证明反应条件下已有一定量 CeO₂ 组分形成. 450 °C 后无明显失重峰出现, 说明此时 CeO₂ 已完全形成.

2.4 CeO₂ 纳米晶体形貌和物相分析

焙烧后样品的 XRD 表征结果见图 5. 500 °C 焙烧后的样品已经完全转化为 CeO₂, XRD 谱图中已观察不到 CeCO₃OH 或 Ce₂O(CO₃)₂ · H₂O 的存在, 所呈现的特征衍射峰与立方晶系 CeO₂ 标准谱完全一致. 从图 5 中可以看出 CeO₂ 特征峰尖锐、无杂峰, 说明结晶性良好, 纯度高, 焙烧时间的延长会促进晶粒的进一步团聚. 产物 CeO₂ 纳米晶体的 TEM 表征结果(图 6)表明, CeO₂ 纳米粒子分布性好, 形貌近似为球形, 粒度分布均匀, 粒径为 30~50 nm, 无明显团聚现象. 选区电子衍射结果表明产物 CeO₂ 纳米晶体为多晶结构.

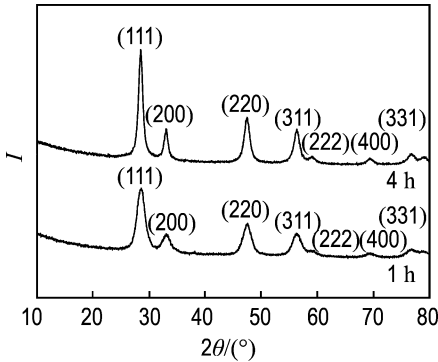


图 5 CeO₂ 样品 XRD 表征

Fig. 5 XRD patterns of CeO₂

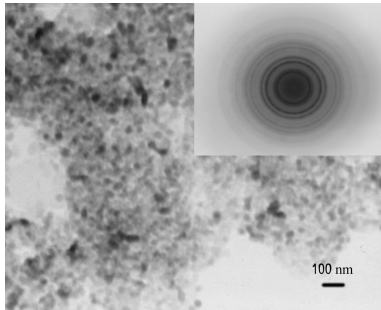


图 6 CeO₂ 样品 TEM 和 SAED 表征

Fig. 6 TEM image and SAED patterns of CeO₂

3 结 论

(1) 采用弱酸性阳离子交换树脂均匀沉淀法制备了粒径分布较均匀(30~50 nm)、结晶度和分散度较好的 CeO₂ 纳米晶体. 产物为球形, 属立方晶系.

(2) CeCO₃OH 为 CeO₂ 在反应条件下形成的重要中间物种, 适当延长的反应时间和相对较低的反应温度有利于 CeCO₃OH 的氧化分解, 进而有利于 CeO₂ 的形成.

(3) 在弱酸性阳离子交换树脂均匀沉淀法中, 合成和提纯可同步进行, 简化了沉淀洗涤过程. 合成过程简单, 无有机溶剂添加, 树脂可重新回用.

参考文献:

- [1] RODRIGUEZ J A, MA S, LIU P, *et al.* Activity of CeO_x and TiO_x nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction [J]. **Science**, 2007, **318** (5857):1757-1760
- [2] PAN C S, ZHANG D S, SHI L Y. CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO₂ nanoplates, nanotubes and nanorods [J]. **Journal of Solid State**

- Chemistry**, 2008, **181**(6):1298-1306
- [3] MOKKELBOST T, KAUS I, GRANDE T, *et al.* Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders [J]. **Chemistry of Materials**, 2004, **16**(25):5489-5494
- [4] ZIOLO R F, GIANNELIS E P, WEINSTEIN B A, *et al.* Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline gamma-Fe₂O₃—A new optically transparent magnetic material [J]. **Science**, 1992, **257**(5067):219-223
- [5] WANG M L, WANG C H, WANG W. Synthesis of CdS nanocomposites using macroporous ion-exchange resins [J]. **Materials Chemistry and Physics**, 2007, **104**(1):162-165
- [6] TOSHEVA L, VALTCHEV V, STERTE J. Silicalite-1 containing microspheres prepared using shape-directing macro-templates [J]. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2000, **35-36**:621-629
- [7] 李小忠, 王连军, 赵 铭, 等. 离子交换法制备纳米 CeO₂ 晶体[J]. **稀有金属**, 2006, **30**(2):189-192
- [8] XU H R, ZHOU H Y, ZHU G S, *et al.* Synthesis of tin-doped indium oxide nanoparticles by an ion-exchange and hydrothermal process [J]. **Materials Letters**, 2006, **60**(7):983-985

Preparation of CeO₂ nanoparticles by ion exchange homogenous precipitation method

ZHU Shao-min^{*1}, QIU Jie-shan², JIANG Yu-ling¹

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Nano-crystalline particles of CeO₂ were synthesized via a novel ion exchange resin homogenous precipitation process, in which Ce(NO₃)₃ · 6H₂O and Na₂CO₃ were used as precursors and a weak acidic cation exchange resin was used as substrate. The nano-CeO₂ sample with high purity was obtained by calcination of the precipitate at 500 °C for 1-4 h. The precursors and the samples were characterized by TG-DTG, XRD, SEM and TEM techniques in terms of morphology and size distribution. The mechanism of homogenous precipitation was discussed. The XRD results indicate that the as-made CeO₂ nanocrystals are cubic crystals, consisting of crystalline particles with a size of 30-50 nm and a good dispersion. The results demonstrate that the ion exchange resin homogenous precipitation method is a simple yet environmentally benign route to the synthesis of CeO₂ nanocrystals in large scale and at low cost, in which the ion exchange resin can be recycled.

Key words: ion exchange resin; homogenous precipitation method; CeO₂