

离子交换-双氧水氧化法制备纳米 CeO₂ 晶体

李小忠 王连军* 赵 铭 李健生 孙秀云

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 以 99.995% Ce(NO₃)₃ 和强碱性阴离子交换树脂为原料, 采用离子交换-双氧水氧化法合成制备出纳米 CeO₂ 晶体。并就离子交换反应中的 Ce³⁺ 浓度、树脂加入速度和离子交换温度及 H₂O₂ 加入速度等条件对 CeO₂ 粒径的影响进行了探讨, 得出了离子交换-双氧水氧化法制备纳米 CeO₂ 晶体的最佳工艺条件。FTIR、TEM 分析表明, 离子交换法无需对合成的 Ce(OH)₃ 溶胶进行洗涤即可去除 NO₃⁻、CO₃²⁻ 等阴离子杂质, 并用 H₂O₂ 将该溶胶氧化, 经真空干燥可制得粒径分布均匀, 平均晶粒尺寸约 3 nm, 高纯度的 CeO₂ 粉体。

关键词: 离子交换法; 纳米二氧化铈晶体; 氢氧化铈溶胶; 强碱性阴离子交换树脂

中图分类号: O611.4; O614.33*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)01-0079-04

Preparation of Nanometer CeO₂ Crystal by Ion Exchange-H₂O₂ Oxidation Method

LI Xiao-Zhong WANG Lian-Jun* ZHAO Ming LI Jian-Sheng SUN Xiu-Yun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: Using 99.995% Ce (NO₃)₃ and strong basic anion-exchange resins as raw materials, nanometer CeO₂ crystal was prepared by ion exchange-H₂O₂ oxidation method. The effects of concentration of Ce³⁺, ion exchange temperature, speed of resin and H₂O₂ addition on particle diameter of CeO₂ were also discussed, and the optimum conditions for the process were obtained. The FTIR and TEM results show that Ce(OH)₃-sol free from NO₃⁻, CO₃²⁻ was prepared by ion exchange method without washing, then the CeO₂ crystal of high purity was synthesized by oxidation with H₂O₂ and vacuum drying. The sample obtained had an average diameter of 3 nm and good dispersity.

Key words: ion exchange method; nanometer CeO₂ crystal; Ce(OH)₃-sol; strongly basic anion-exchange resins

纳米稀土材料的量子尺寸效应、小尺寸效应、界面效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 使其在光、磁、热、催化及化学活性等方面具有优异的物理化学性能, 因而成为特殊功能材料发展的基础。

二氧化铈是一种廉价而用途极广的材料, 其超细粉末在汽车尾气净化催化剂、电子陶瓷、抛光粉、发光材料、紫外吸收材料等方面已获得应用并取得明显的效果^[1-3]。其合成方法主要有: 醇盐法、溶胶-凝胶法、均相沉淀法、热分解法及高温水热法等^[4-9]。

本研究以 Ce(NO₃)₃ (99.995%) 溶液中的 NO₃⁻ 交换

强碱性阴离子交换树脂中的 OH⁻, Ce³⁺ 与被交换下来的 OH⁻ 发生反应生成 Ce(OH)₃ 溶胶, 将树脂分离出去, 然后向溶胶中加入双氧水使其氧化, 经真空干燥后制得高纯度的纳米 CeO₂ 晶体。

1 实验部分

1.1 纳米 CeO₂ 的制备

在烧杯中加入适量的 Ce(NO₃)₃ (99.995%) 溶液, 恒温水浴, 在特定时间内均匀地加入一定量的强碱性阴离子交换树脂 (树脂用量: $V=1.2 \times$ 所需 OH⁻ 的

收稿日期: 2005-06-27。收修改稿日期: 2005-08-29。

教育部博士基金资助项目 (No.B20020288015)。

*通讯联系人。E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

第一作者: 李小忠, 男, 30 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 分子纳米材料。

量/树脂交换容量),随着树脂中的 OH^- 逐渐被 NO_3^- 交换而进入溶液, Ce^{3+} 与被交换下来的 OH^- 发生反应生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶,然后快速分离树脂和溶胶,以一定速度向 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶中滴入 H_2O_2 , $100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴,待溶液颜色由棕褐色变为黄色时停止反应。将反应产物迅速过滤,并经真空干燥可制得高纯度的纳米 CeO_2 晶体。

1.2 纳米 CeO_2 的表征

用加拿大 BOMEM 公司生产的 MB154S-FTIR 仪器对 CeO_2 样品进行红外分析;用透射电镜(JEM-2010 型,日本 JEOL 公司)分析 CeO_2 的物相、形态和晶体粒径;同时用准弹性激光散射装置(BI200SM-Goniometer, BI9000 Autocorrelator) 对 CeO_2 颗粒的平均粒径进行表征;样品的 BET 比表面积在美国产 Micromeritics ASAP2000 型比表面及孔径分布测定仪上测试。

2 结果与讨论

2.1 合成过程的影响因素

离子交换-双氧水氧化法制备纳米 CeO_2 分为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与强碱性阴离子交换树脂发生离子交换合成纳米 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶和双氧水氧化 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 制备纳米 CeO_2 两步。其中合成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶过程中的

影响因素和 H_2O_2 的加入速度是制备纳米 CeO_2 的关键。

在合成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶过程中成核和生长是制备过程中的两个关键步骤,产物粒子的大小取决于成核速度与晶核生长速度的相对大小。反应过程中的 Ce^{3+} 浓度、树脂加入速度和离子交换的温度等条件对晶核生成及晶核生长速度都有影响。因为随着树脂逐渐加入,溶液中的 Ce^{3+} 不断和从树脂上被 NO_3^- 交换下来的 OH^- 反应生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,而 OH^- 的给出速度是由树脂加入速度和离子交换的温度来控制。因而 Ce^{3+} 浓度、树脂加入速度和离子交换的温度是影响 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 粒径大小的关键因素。其中树脂加入速度可以在确定树脂加入量以后通过调整所需树脂的加入时间来控制。因此选择合适的 Ce^{3+} 浓度、树脂加入时间和离子交换温度可以合成稳定的纳米 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶。

另外用双氧水氧化 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶过程中 H_2O_2 加入速度也对 CeO_2 的粒径有较大影响。因此我们以 Ce^{3+} 浓度、树脂加入时间、离子交换温度和双氧水加入速度为因素,设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验方案,并将合成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得晶体 CeO_2 ,以其粒径作为评价指标,实验结果如表 1 所示。

表 1 Ce^{3+} 浓度、树脂加入时间、离子交换温度和 H_2O_2 加入速度对 CeO_2 粒径的影响

Table 1 Diameter of CeO_2 affected by concentration of Ce^{3+} , time of resin putted in, temperature of ion exchange and velocity of H_2O_2 putted in

Item	Concentration of Ce^{3+} / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Time of resin addition / min	Temperature of ion exchange / $^\circ\text{C}$	Velocity of H_2O_2 addition / ($\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Diameter of CeO_2 / nm
1	0.05	8	20	0.28	16
2	0.05	16	30	0.83	4
3	0.05	32	40	1.66	12
4	0.1	8	30	1.66	7
5	0.1	16	40	0.28	5
6	0.1	32	20	0.83	9
7	0.2	8	40	0.83	12
8	0.2	16	20	1.66	10
9	0.2	32	30	0.28	15
ΣX_{1j}	32	35	35	36	
ΣX_{2j}	21	19	26	25	
ΣX_{3j}	37	36	29	29	
X_{1j}	10.7	11.7	11.7	12	
X_{2j}	7	6.3	8.7	8.3	
X_{3j}	12.3	12	9.7	9.7	
R_j	5.3	5.7	3	3.7	

结果表明,离子交换法制备的晶体 CeO_2 的粒径较小。其中影响晶体 CeO_2 粒径的主次关系依次是树脂加入时间、 Ce^{3+} 浓度、 H_2O_2 加入速度和离子交换温度。最佳组合为树脂加入时间为 16 min、 Ce^{3+} 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 加入速度为 $0.83 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ 和离子交换温度为 30°C 。

这是因为在合成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶过程中,当树脂加入速度较慢和离子交换温度较低时 OH^- 的给出速度较慢,反之则 OH^- 的给出速度较快。而较慢的 OH^- 给出速度和较低的 Ce^{3+} 浓度使得 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶的晶核生长速度高于成核速度,粒子尺寸较大;而当 OH^- 的给出速度较快和 Ce^{3+} 浓度较高时,虽然晶核形成速度较快,成核速度明显高于晶核生长速度,使得粒子尺寸较小,但由于粒子密度高,布朗运动使得粒子由于 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 胶体粒子的相互碰撞而长大,同时团聚现象加重。

另外在用双氧水氧化 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶过程中, H_2O_2 加入速度过慢,则 CeO_2 的晶核不断长大; H_2O_2 加入速度过快,则 CeO_2 粒子发生团聚。

2.2 CeO_2 的电镜分析

取适量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 30°C 恒温水浴,于不断搅拌下在 16 min 内将所需树脂均匀地加入,待反应完成后快速分离树脂和溶胶,以 $0.83 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度向 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶中滴入 H_2O_2 , 100°C 恒温水浴,待溶液颜色由棕褐色变为黄色时停止反应。将反应产物迅速过滤,并经真空干燥得 CeO_2 粉体。

比表面积及孔径分布测定结果表明 CeO_2 粉体的比表面积为 $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对其进行电镜分析,得透射电镜(图 1)和(111)晶面的电子衍射图(图 2)。结果表明,合成的 CeO_2 粉体为多晶结构,且平均粒径较小,约为 3 nm,粒径分布均匀,无团聚现象。

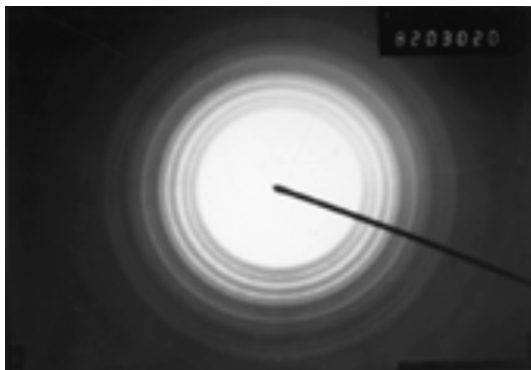


图 1 CeO_2 的电子衍射图

Fig.1 Electron diffraction pattern of CeO_2

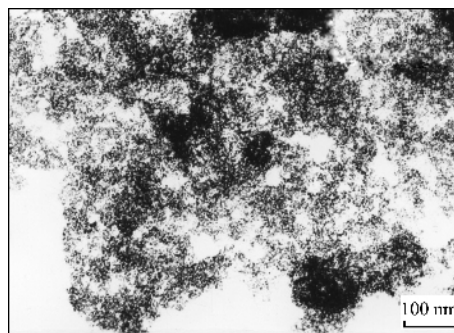
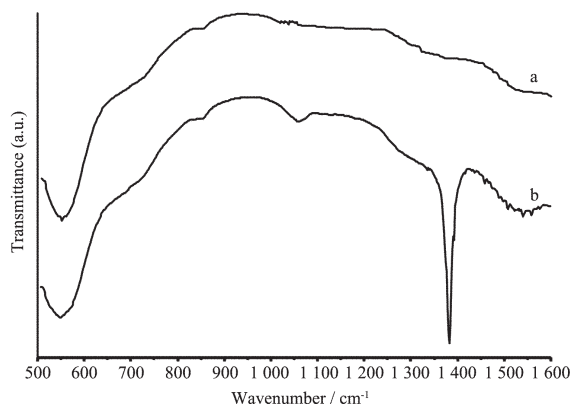


图 2 CeO_2 的透射电镜照片

Fig.2 TEM image of CeO_2

2.3 纳米 CeO_2 的红外光谱分析

图 3 为离子交换法合成的 CeO_2 样品和用 NaOH 代替离子交换树脂做沉淀剂合成的 CeO_2 样品的红外光谱图。



a: CeO_2 synthesized by ion exchange method

b: CeO_2 synthesized by NaOH method

图 3 不同 CeO_2 样品的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of different CeO_2 samples

结果显示,两种方法合成的 CeO_2 样品在 550 cm^{-1} 均出现吸收峰,它们属于 Ce-O 的振动峰^[10,11]。NaOH 法合成的 CeO_2 在 1385 cm^{-1} 出现强烈的吸收峰,为 NO_3^- 的特征吸收峰,而离子交换法合成的 CeO_2 样品的红外光谱中未见 NO_3^- 的特征吸收谱带,并且 NaOH 法合成的 CeO_2 在 1550 cm^{-1} 和 1056 cm^{-1} 附近有 CO_3^{2-} 振动峰,而离子交换法合成的 CeO_2 样品基本无 CO_3^{2-} 吸收峰。这是因为虽然 NaOH 法合成的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶已被去离子水洗涤过 3 次,但其中的 NO_3^- 和因 NaOH 吸收空气中 CO_2 而带入的 CO_3^{2-} 被溶胶包裹难以完全去除;而离子交换法合成 CeO_2 时,由于溶液中的 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 等阴离子杂质已被强碱性阴离子交换树脂中的 OH^- 交换完全。因此无需对离子交换法合成的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶进行洗涤

即可去除 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子杂质,将该溶胶于 100 °C 下焙烧可制得高纯度的纳米 CeO_2 晶体。

3 结 论

以 99.995% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,以离子交换法合成了前驱体 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶,由于溶液中的 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子杂质在离子交换过程中已被完全去除,所以无需对 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 溶胶进行洗涤,可直接用双氧水将其氧化为 CeO_2 ,再经真空干燥即可制得高纯度的 CeO_2 晶体,其平均粒径约为 3 nm,比表面积为 $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] SONG Xiao-Lan(宋晓岚), WANG Hai-Bo(王海波), WU Xue-Lan(吴雪兰), et al. *Xitu(Chinese Rare Earth)*, **2004**,**25**(3):55~60
- [2] Thammachart M, Meeyoo V, Risksomboon T, et al. *Catal. Today*, **2001**,**68**:53~61
- [3] Ozawa M, Suzuki S, Matuda K. *J. Alloys Comp.*, **2000**,**303**: 56~59
- [4] DONG Xiang-Ting(董相廷), LI Ming(李 铭), ZHANG Wei(张 伟), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chin. Rare Earth)*, **2001**,**19**(1):24~26
- [5] LI Mei(李 梅), LIU Zhao-Gang(柳召刚), LIU Ling-Sheng(刘铃声), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chin. Rare Earth)*, **2003**,**21**(4): 465~467
- [6] Wang C H, Lin S S. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**,**268**:227~233
- [7] Lee J S, Lee J S, Choi S C. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:395~398
- [8] Zhang F, Yang S P, Wang W M, Chen H M, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**:3285~3289
- [9] Yen P F, Cheng H L, Chin S H, et al. *J. Alloys Comp.*, **2005**, **391**:110~114
- [10] LI Guang-She(李广社), XU Xiu-Ting(徐秀廷), FENG She-Hua(冯守华). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**,**18**:1737~1741
- [11] Terribile D, Trovarellia A, Llorca J, et al. *Catal. Today*, **1998**,**43**:79~88