

不同形貌 CeO₂ 的制备及光催化性能研究

赵丹, 梁飞雪, 封瑞江*, 鞠佳

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要:以硝酸铈为铈源,通过水热法合成球形颗粒状、柱形、菜花形和梭形4种不同形貌的 CeO₂,对催化剂形貌、晶形、光催化性能等方面进行研究。结果显示,4种 CeO₂ 形貌规整,均为立方萤石结构,以尿素为沉淀剂制备的 CeO₂ 的结晶度要强于以氢氧化钠为沉淀剂制备的 CeO₂。光催化结果显示,4种不同形貌的 CeO₂ 对盐基品红降解率的大小顺序为菜花形(92.4%)>柱形(71%)>球形颗粒(64%)>梭形(56%),不同形貌 CeO₂ 的比表面积是影响光催化活性的主要因素。

关键词:水热法;二氧化铈;形貌;光催化

中图分类号: O614.33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0203-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.044

Preparation and photocatalytic properties of CeO₂ with different morphologies

ZHAO Dan, LIANG Fei-xue, FENG Rui-jiang*, JU Jia

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Cerium nitrate is used as the source of cerium, CeO₂ respectively with spherical, columnar, cauliflower and fusiform shapes are synthesized by hydrothermal method. Morphology, crystal form and photocatalytic performance of the synthesized catalysts are studied. It is indicated that all four kinds of CeO₂ show regular morphologies and exhibit cubic fluorite structure. The crystallinity of CeO₂ prepared with urea as precipitant is stronger than that prepared with sodium hydroxide as precipitant. Photocatalysis results show that the degradation rates of salt-based magenta by cauliflower CeO₂ is the highest, 92.4%, followed by cylindrical CeO₂ (71%), spherical particles CeO₂ (64%) and fusiform CeO₂ (56%). Different specific surface areas of CeO₂ with different morphologies is the main factor deciding their photocatalytic activity.

Key words: hydrothermal method; cerium oxide; morphologies; photocatalysis

稀土元素 Ce 因自身具有独特的内层 4f 轨道电子结构而能够产生多种形式的电子云,使其具有独特的物理、化学性能^[1-2],可作为发光材料、催化剂、抛光剂、紫外吸收剂等应用在各行各业^[3-6]。近年来,CeO₂ 在光催化治理环境污染方面效果卓著,CeO₂ 可将环境中难以分解的有机物分解为 CO₂ 和 H₂O 等无机物,且不产生二次污染^[7-9]。不同形貌的 CeO₂ 纳米材料具有不同的性质,制备方法也不尽相同,对有机污染物的降解效果也不同。在制备过程中,催化剂的形貌效应、各活性组分含量及其与载体表面性质的相应变化关系都具有重要的研究意义^[10-14]。所以在光催化过程中,催化剂形貌的可合成引起越来越多的关注,为特殊结构和形貌的纳米 CeO₂ 材料提供了快捷有效的生产途径^[15-17]。有研究表明,CeO₂ 的光催化效果受粒径、比表面积和晶体表面活性影响,同种形貌的 CeO₂ 粒径越小、比

表面积越大、晶体表面氧空位越多,催化活性越好^[18-20]。本实验以 Ce(NO₃)₃ 为 Ce 源,通过水热法制备球形颗粒、柱形、菜花形和梭形4种不同形貌的 CeO₂。探讨 CeO₂ 形貌的影响因素及形貌对光催化降解盐基品红性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ce(NO₃)₃·6H₂O、二水合柠檬酸三钠、氢氧化钠、尿素、无水乙醇,均为 AR。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪;SU8010 型扫描电子显微镜;YFX7/12Q-GC 型程序恒温马弗炉;UV-1800PC 型双光束紫外/可见分光光度计。

1.2 纳米 CeO₂ 球形颗粒的合成

在 10 mL 去离子水中加入 0.815 g Ce(NO₃)₃·6H₂O,磁力搅拌 10 min 使其溶解,逐滴加入装有

收稿日期:2020-04-24;修回日期:2020-06-30

作者简介:赵丹(1993-),女,硕士生,研究方向为铈基纳米材料的制备与应用;封瑞江(1961-),男,硕士,教授,研究方向为石油化工新材料研发,通讯联系人,frj610620@163.com。

2. 94 g 二水合柠檬酸三钠和 0.96 g 氢氧化钠的 40 mL 混合溶液中,磁力搅拌 30 min,然后将溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压水热釜中,在 120℃ 下水热反应 24 h,冷却至室温,无水乙醇和蒸馏水交替洗涤、干燥、焙烧。样品命名为 S1。

1.3 柱形纳米 CeO₂ 的合成

在无形貌控制剂二水合柠檬酸三钠的条件下,氢氧化钠添加量为 16 g,其余步骤同 1.2,此时制得柱形 CeO₂。样品命名为 S2。

1.4 菜花形纳米 CeO₂ 的合成

用 1.2 g 尿素代替氢氧化钠,其余步骤同 1.2,此时制得菜花形 CeO₂。样品命名为 S3。

1.5 梭形纳米 CeO₂ 的合成

用 5 mL 去离子水溶解 Ce(NO₃)₃·6H₂O,0.6 g 尿素代替氢氧化钠,其余步骤同 1.2,此时制得梭形 CeO₂。样品命名为 S4。

1.6 光催化降解

准确称取 0.02 g 的 CeO₂ 催化剂置于 50 mL 的圆底试管中,加入 25 mL 提前配置好的 10 mg/L 的盐基品红溶液,在恒温避光条件下磁力搅拌 30 min,使催化剂对盐基品红溶液达到吸附平衡。打开 500 W 氙灯进行光降解实验 120 min,每 30 min 取样一次。对悬浮液进行 3 000 r/min 的避光离心 20 min,分离取出上层清液,用紫外可见分光光度计在 546 nm 波长下测定吸光度(A),根据式(1)计算盐基品红的降解率。

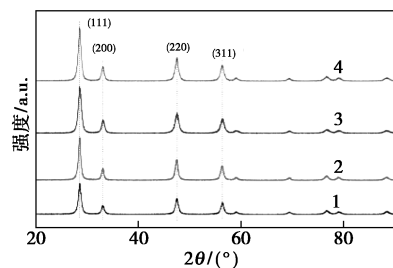
$$\eta = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为溶液的降解率,%; A_0 为盐基品红初始吸光度; A_t 为 t 时刻盐基品红吸光度。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CeO₂ 的 XRD 表征

利用 X 射线衍射仪对 CeO₂ 纳米颗粒的粒度和结晶度进行测定,结果见图 1。



1—S1;2—S2;3—S3;4—S4

图 1 不同形貌 CeO₂ 的 XRD 图

由图 1 可见,不同形貌的 CeO₂ 样品的衍射峰与标准卡 JCPDSN. 34.0394 一致,在 $2\theta = 28.5^\circ$ 、 33.1° 、 48.1° 、 56.8° 处的峰分别对应于 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311) 等晶面,为立方萤石结构,且衍射峰比较尖锐,有较高的强度,没有出现杂峰,说明合成的 CeO₂ 纯度高,具有良好的结晶度。其中,S4 的衍射峰最强,S1 的衍射峰最弱,S1、S2 以氢氧化钠为沉淀剂,S3、S4 以尿素为沉淀剂,说明在相同反应条件下,以尿素为沉淀剂制备的 CeO₂ 结晶度更高。

2.2 纳米 CeO₂ 的 SEM 表征

采用扫描电子显微镜观察纳米 CeO₂ 的形貌,结果见图 2。

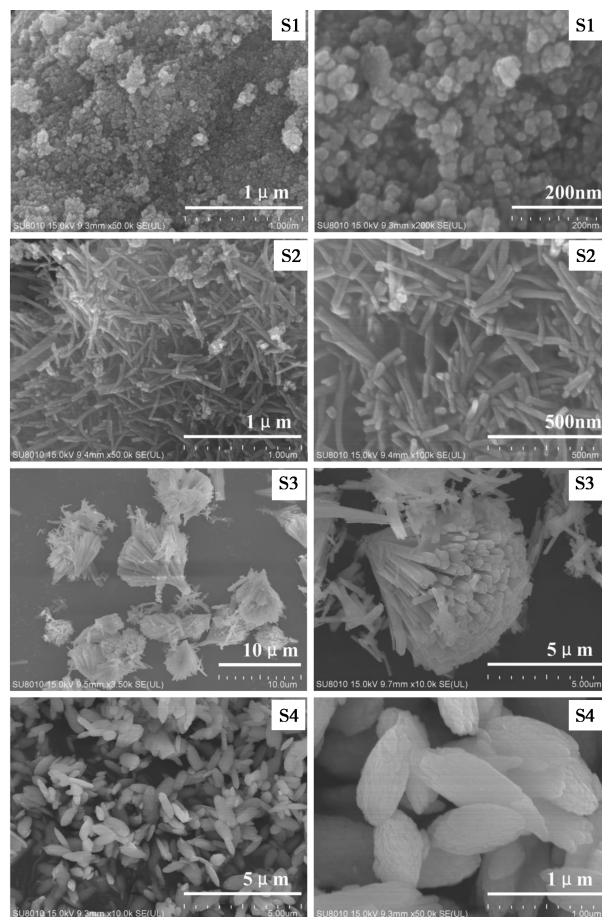


图 2 不同形貌 CeO₂ 的 SEM 图

由图 2 可知,S1 为球形颗粒状 CeO₂,分散性较差,粒径较均一,有团聚现象出现,根据谢乐公式估算粒径尺寸约为 13.9 nm;S2 为柱状 CeO₂,分散性良好,其中有少量纳米 CeO₂ 颗粒出现,根据谢乐公式估算粒径尺寸约为 15.5 nm。相同反应条件下,S1 有形貌控制剂,而 S2 没有,因此形貌变化主要是形貌控制剂的影响。S3 为菜花形 CeO₂,可以看出

其形貌由大量的纳米棒在一端聚集,另一端向外发散,其棒状结构直径约为 400 nm,长度在 5 μm 左右。S3 和 S1 相比,其形貌和粒度差异主要是因为用尿素代替了氢氧化钠,证明沉淀剂对形貌变化有影响。S4 为梭形 CeO₂,晶粒长度约为 1.1 μm,中间最粗处直径约 400 nm。S4 和 S3 相比,Ce 源浓度和尿素浓度是影响形貌变化的因素。S1、S2 以氢氧化钠为沉淀剂,S3、S4 以尿素为沉淀剂,在相同反应条件下,以氢氧化钠为沉淀剂更容易制备出小尺寸 CeO₂。

2.3 纳米 CeO₂ 的 BET 表征

图 3 为不同形貌 CeO₂ 的氮气吸附-脱附等温线。

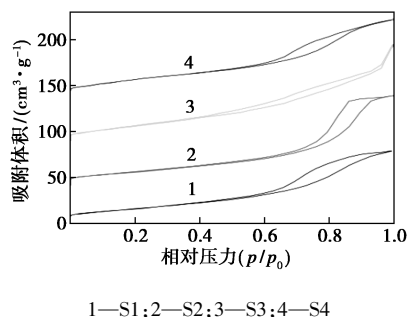


图 3 不同形貌 CeO₂ 的 BET 图

由图 3 可知,吸脱附等温曲线均为 IV 型等温线,在高相对压力处均出现明显相对滞后的环形,滞留的回滞环属于 H₃ 型,表明催化剂均为显著介孔结构。4 个样品的比表面积分别为 S1 53.601 m²/g、S2 56.414 m²/g、S3 58.553 m²/g、S4 48.541 m²/g。相较于 S1,沉淀剂的变化改变了 S3 的结晶度,也提高了催化剂的比表面积,但并没有改变催化剂的介孔结构。

2.4 不同形貌 CeO₂ 的光催化降解率

在 500 W 氙灯照射下通过降解盐基品红溶液对不同形貌 CeO₂ 催化剂性能进行评价,结果如图 4 所示。

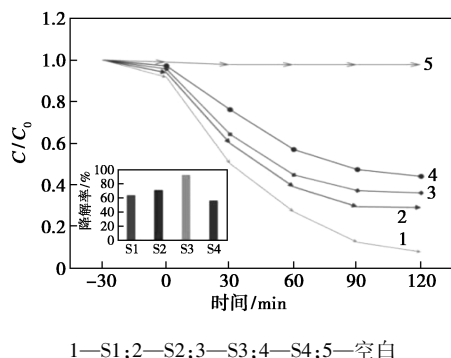


图 4 不同形貌 CeO₂ 的光催化降解率

空白实验中,在黑暗条件和紫外线辐照下未加催化剂(自降解)的盐基品红溶液没有表现出明显的降解,说明盐基品红是一种结构稳定的分子,盐基品红溶液的感光自分解可以忽略,也说明催化剂在盐基品红降解过程中的重要性。添加催化剂后在黑暗条件下催化降解,盐基品红浓度有所降低,主要是因为催化剂的吸附作用。在光照 120 min 后,4 个样品的降解率分别为 S1 64%、S2 71%、S3 92.4%、S4 56%左右。

不同形貌的 CeO₂ 对盐基品红溶液具有不同的降解率。粒径相似的情况下,比表面积和形貌是导致光催化活性差异的主要原因。S2 较 S1 比表面积大,其吸附活化的量增大,催化效果好。S3 比 S4 的降解性能好,可能是因为菜花形 CeO₂ 的比表面积较大,使催化剂表面的羟基增加,高的比表面积和介孔结构可以加快 CeO₂ 羟基自由基的有效扩散和增加运输机会,也提高了 CeO₂ 的光催化活性。因此,在不同形貌 CeO₂ 中,比表面积越大催化活性越好。

3 结论

以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为 Ce 源,水热法制备了球形颗粒、柱形、菜花形和梭形 4 种不同形貌的 CeO₂,4 种样品形貌规整、分散性好,均为立方萤石结构;相同反应条件下,以尿素为沉淀剂制备的 CeO₂ 结晶度比以氢氧化钠为沉淀剂制备的 CeO₂ 结晶度高,但以氢氧化钠为沉淀剂更容易制备出小尺寸 CeO₂。沉淀剂、形貌控制剂、Ce 源浓度和尿素浓度均是影响形貌变化的因素。

不同形貌的 CeO₂ 对盐基品红溶液具有不同的降解率,4 种样品的降解率大小顺序为菜花形>柱形>球形颗粒>梭形。证实了形貌和粒度效应对催化性能有重要影响,不同形貌 CeO₂ 的比表面积是导致光催化活性增强的主要原因之一。

参考文献

- [1] Xu A W, Fang Y P, You L P, *et al.* A simple method to synthesize Dy(OH)₃ and Dy₂O₃ nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(6): 1494-1495.
- [2] Moraes T S, Neto R C R, Ribeiro M C, *et al.* The study of the performance of PtNi/CeO₂ nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol[J]. *Catalysis Today*, 2015, 242: 35-49.
- [3] Zhang Y W, Si R, Liao C S, *et al.* Facile alcoholothermal synthesis, size dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(37):

- 10159–1016.
- [4] Nair J P, Wachtel E, Lubomirsky I, *et al.* Anomalous expansion of CeO₂ nanocrystalline membranes [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(24): 2077–2080.
- [5] Yang S, Gao L. Controlled synthesis and self-assembly of CeO₂ nanocubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(29): 9330–9331.
- [6] Zhang J, Ju X, Wu Z Y, *et al.* Structural characteristics of cerium oxide nanocrystals prepared by the microemulsion method [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 13(11): 73–78.
- [7] Gu S, Li W, Wang F, *et al.* Synthesis of buckhorn-like BiVO₄, with a shell of CeO_x, nanodots; Effect of hetero-junction structure on the enhancement of photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 170(171): 186–194.
- [8] 余家国, 许第发. 银系半导体光催化材料研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1240–1255.
- [9] Prier C K, Rankic D A, Macmillan D W C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis [J]. *Cheminform*, 2013, 44(37): 5322–5363.
- [10] Wang L, Liu F, Yang W, *et al.* Synthesis of multiple-shell porous CeO₂ hollow spheres by a hydrogel template method [J]. *Materials Letters*, 2013, 107: 42–45.
- [11] Rao R. A facile synthesis for hierarchical porous CeO₂ nanobundles and their superior catalytic performance for cooxidation [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(2): 782–788.
- [12] Li Y, He X, Yin J J, *et al.* Acquired superoxide-scavenging ability of ceria nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(6): 1832–1835.
- [13] Aneggi E, Wiater D, De Leitenburg C, *et al.* Shape-dependent activity of ceria in soot combustion [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(1): 172–181.
- [14] Chen Y, Lv S, Chen C, *et al.* Controllable synthesis of ceria nanoparticles with uniform reactive (100) exposure planes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(8): 4437–4443.
- [15] 高天佐, 于晓丽, 张玉玺, 等. 不同形貌二氧化铈的制备及其紫外屏蔽性能研究 [J]. *湿法冶金*, 2018, 37(6): 497–500.
- [16] Sun X X, Liu X L, Xiong Y. Study on preparation and properties of cubic CeO₂ catalyst prepared by hydrothermal method [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2017, 43(4): 146, 168.
- [17] Feng J, Chen H L, Zhang X M. Morphology-controlled synthesis of nanoceria and its catalytic activity [J]. *Environmental protection of chemical industry*, 2018, 38(5): 559–564.
- [18] 王竹梅, 朱晓玲, 李月明, 等. 片状和球状纳米 CeO₂ 的可控制备及其光催化性能 [J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(8): 1559–1563.
- [19] Feng Y N, Gan J Z, Chen X H, *et al.* Study of morphology and particle size of nano-CeO₂ on basic fuchsin photocatalytic degradation [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(1): 14–17.
- [20] Ji P F, Zhang J L, Chen F. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B*, 2009, 85(3–4): 148–154. ■

(上接第 202 页)

值达到 185.8 mg(KOH)/g, 纯酸值达到 193.3 mg(KOH)/g, 满足一级品 65 号酸的质量标准要求 (SH/T 0530—1992)。

3 结论

(1) 本研究使用绿色脱酸方法对混合馏分油进行脱酸, 具有脱酸效果好、脱酸剂可再生循环使用、可回收环烷酸副产品和零排放等优点。

(2) 在碱酸摩尔比为 6、剂油体积比 15%、反应温度(相分离温度)40℃、反应时间 4 min、相分离时间 50 min 的操作条件下, 馏分油酸度可从 85.91 mg(KOH)/(100 mL) 降至 3.69 mg(KOH)/(100 mL)。

(3) 在溶剂油用量为 3 mL/g、再生温度为 85℃、再生时间为 8 h 的条件下, 高温水解再生脱酸剂, 再生率高达 92.08%, 脱酸剂可再生循环使用。得到的环烷酸副产物满足一级品 65 号酸的质量标准要求 (SH/T 0530—1992)。

参考文献

- [1] 李春树. 加工高酸值原油装置设备腐蚀与防护 [J]. *全面腐蚀控制*, 2004, 18(1): 6–10.
- [2] 娄世松, 左禹, 楚喜丽, 等. 高酸值原油脱酸工艺的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2004, 35(7): 36–40.
- [3] Wang Y Z, Zhong D L, Duan H L, *et al.* Removal of naphthenic acids from crude oils by catalytic decomposition using Mg-Al hydrotalcite/ γ -Al₂O₃ as a catalyst [J]. *Fuel*, 2014, 134: 499–504.
- [4] 唐晓东, 王萍萍, 曹约良, 等. 聚乙烯胺用于直馏柴油脱酸的实验研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(10): 39–42.
- [5] 唐晓东, 严燕, 李红菊, 等. 直馏柴油纤维膜接触器绿色脱酸技术的实验研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2012, 43(3): 47–51.
- [6] 黄伟莉, 张帮亮, 丁金成, 等. 超重力技术在高酸原油醇氨法脱酸中的应用研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(1): 108–110.
- [7] 栾雨骅, 杨敬一, 徐心茹. 十二烷基二甲基苄基氯化铵对原油碱洗脱酸反应的影响 [J]. *现代化工*, 2017, 37(3): 151–155.
- [8] 史艳华, 叶青松, 梁平, 等. 石油化工过程装备的环烷酸腐蚀与防护 [J]. *材料保护*, 2017, 50(3): 68–73.
- [9] 熊卫国, 谢晓东. 加工高含硫原油常减压蒸馏装置的腐蚀监控 [J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2017, 34(1): 50–53. ■