

CeO₂/CNTs 纳米复合粒子的制备及其催化性能

侯珂珂¹, 崔平²

1. 许昌学院化学化工学院, 河南许昌 461000
2. 安徽工业大学化学化工学院, 安徽马鞍山 243002

摘要 采用液相化学沉积法制备 CeO₂/CNTs 纳米复合粒子, 考查了表面活性剂对产物形貌的影响, 采用 TEM、XRD、FT-IR 等手段对产物的形貌和晶相结构进行表征。结果表明, 在一定条件下, 表面活性剂的“桥接”作用有效地改善了活性组分的负载, 以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂, 以自制碳纳米管(CNTs)为载体, 可以制备出负载均匀的 CeO₂/CNTs 纳米复合粒子。探讨了活性组分 CeO₂ 在 CNTs 表面的负载机制, 并在此基础上研究了所得样品在风化煤硝酸氧解制备腐植酸中的催化性能。催化结果表明, CeO₂/CNTs 纳米复合粒子的催化性能明显优于单纯的 CeO₂ 和 CNTs 的催化性能, 能显著提高腐植酸的产率。

关键词 液相化学沉积法; CeO₂; “桥接”作用; 催化性能

中图分类号 TB33

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)15-0071-04

Preparation and Catalytic Activity of CeO₂/CNTs

HOU Keke¹, CUI Ping²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan Province, China
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui Province, China

Abstract CeO₂/CNTs composite nanoparticles supported by self-made carbon nanotubes (CNTs) were prepared by the liquid-phase chemical deposition and the influences of surfactant on the preparation of composite nanoparticles were studied. The shape, the particle size and the crystal structure of the prepared nanoparticles were investigated by using TEM, XRD and FT-IR techniques. The results indicate that in certain conditions, the surfactant's bridging function improves the loading of the active components effectively, and evenly loaded CeO₂/CNTs composite nanoparticles can be prepared based on Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate. The supporting CeO₂ nanoparticles were face-centered cubic crystals, with particle size of about 6.4nm. The mechanism of loading metal oxides on the surface of CNTs is discussed. On this basis, CNTs, CeO₂ and CeO₂/CNTs were used as the catalyst, respectively, in the nitric acid oxidation-degradation of Dongdu weathered coal. The results show that CeO₂/CNTs enjoy the best catalytic properties and could enhance the yield of the humic acid significantly as compared with other catalysts. Also, the prepared humic acid had the largest E₄/E₆ ratio, and the molecular weight of humic acid is smaller.

Keywords liquid-phase chemical deposition; CeO₂; bridges function; catalytic activity

0 引言

中国稀土元素的储量居世界首位, 其中以铈(Ce)的含量最高, 因其独特的 4f 电子构型所具有的化学和电学性质, 现已在许多催化反应中应用^[1], 其氧化物(CeO₂)具有晶格氧的稳定性, 可使催化剂储备氧的活动能力提高, 在催化湿式氧化和汽车尾气三效催化中表现出较好的催化活性^[2-4]。

近年来已有利用大比表面积且多孔的惰性吸附剂(活性炭、沸石等)作为载体来提高催化剂活性的报道^[5], 但上述常

规催化剂载体普遍存在热稳定性差, 电学性质不好, 不利于催化反应中的电子传递等缺点, 而碳纳米管(CNTs), 特别是以离散状态存在的 CNTs, 具有较大的表面积、良好的热稳定性、对反应物种和产物特异的吸附和脱附性、特殊的孔隙空间立体选择性、碳与金属催化剂之间的相互作用等一系列特性, 可以增大催化剂的比表面积, 使反应物充分接触, 从而提高反应的产率。此外, CNTs 优异的导电性能有利于 CeO₂ 中电子与空穴的分离, 从而提高其光催化活性。因此, 对 CeO₂/

收稿日期: 2010-01-12; 修回日期: 2010-06-26

作者简介: 侯珂珂, 助教, 研究方向为碳纳米管及纳米复合材料, 电子信箱: houkeke0370@163.com

CNTs 纳米复合材料的制备及其催化性能的研究对于制备高效催化剂具有重要的意义。

本研究采用液相沉积法制备 CeO_2/CNTs 纳米复合粒子,探讨了 CeO_2 在 CNTs 表面的负载机制,并以所得样品为催化剂,考查了其在风化煤硝酸氧解制备腐植酸中的催化性能。

1 实验部分

1.1 CeO_2/CNTs 样品的制备

以自制多壁碳纳米管为载体(化学气相沉积法制备),采用液相沉积法制备 CeO_2/CNTs 纳米复合粒子。由于液相沉积法是在多相体系中进行的,为实现有效负载,碳纳米管必须在液相中得到良好的分散,包括在液相中浸润、团聚体的破碎及防止其重新团聚,为此,添加了不同的表面活性剂,制备了不同条件下的样品。其操作如下。

1) 不添加表面活性剂的样品 A 的制备

将 0.5g 纯化后的 CNTs 加入到 20mL 的 0.2mol/L 硝酸铈水溶液中,超声分散 30min,然后缓慢滴加浓氨水调节 pH 值达到 8.0 左右,磁力搅拌 30min,离心分离,蒸馏水洗涤至中性,100℃下干燥 12h,最后放入电阻炉中于 450℃煅烧 15min,即得 CeO_2/CNTs 样品 A。

2) 添加表面活性剂的样品 B 和 C 的制备

将 0.5g 纯化后的 CNTs 加入 20mL 的 0.1mol/L 聚乙烯醇水溶液中,超声分散 30min,加入 20mL 的 0.4mol/L 硝酸铈水溶液,后续操作同上,即得 CeO_2/CNTs 样品 B。添加表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的样品 C 的制备过程同样品 B。

1.2 CeO_2/CNTs 样品的催化实验

进行以下对比实验:在不改变其他工艺条件的情况下,分别采用 CeO_2 (分析纯)、CNTs(已纯化)和 CeO_2/CNTs 为催化剂进行风化煤硝酸氧解实验。

其操作工艺如下。① 硝酸氧解:取 1.5g 80 目东都风化煤样和一定量催化剂混合均匀后置入三口烧瓶中,加入 30% 的硝酸(酸煤比为 2mL/g),使煤样充分润湿,于 100℃ 的恒温水浴中加热 1h;冷却至室温后减压抽滤,洗涤至中性,将滤饼真空干燥(80℃,0.08~0.1MPa)12h,称重,即得硝化煤样。② 碱溶:将等比例混合的 0.1mol/L NaOH 和 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液按固液比 1g:75mL 与硝化煤样混合于锥形瓶中,然后置于 80℃ 的恒温水浴中加热 1h,并每隔约 15min 搅拌一次;冷却至室温,离心,并用蒸馏水多次洗涤滤渣,滤液全部转移至烧杯中备用,滤渣于 110℃ 下干燥至恒重,称其质量。③ 酸析:将 10% 硫酸溶液缓慢滴入上述滤液中,调至 pH 值 1.5 左右;静置 24h,待沉淀完全析出,过滤,滤饼于 65℃ 下干燥至恒重,即得腐植酸,并置于干燥器内备用。

计算腐植酸的产率并对所制备的腐植酸进行吸光度比值 E_d/E_6 的测定^[6]。

1.3 CeO_2/CNTs 样品的表征

用 Nicolet740 型红外光谱仪对样品的分子结构和化学键进行表征,采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)对所得

样品进行形貌表征,用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对样品中 CeO_2 的晶体结构进行分析,工作条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,管电流为 70mA,管电压为 40kV。

2 结果与讨论

2.1 CeO_2/CNTs 样品的 TEM 分析

图 1 和图 2 分别是纯化改性后的 CNTs 和不同负载条件下所得 CeO_2/CNTs 样品的 TEM 图。可以看出,制备过程中不添加表面活性剂时,附着不好, CeO_2 呈现较大颗粒状,且分布不均匀,出现堆积现象。推测其原因可能是 CNTs 为微观非极性结构,很难在水溶液中浸润, $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与 CNTs 为两种不同的固相,制备过程中生成的 $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 难以沉积在 CNTs 表面,在表面张力的作用下发生团聚,在分离、煅烧的过程中进一步发生硬团聚,与 CNTs 发生分离。

图 2(b)和图 2(c)是添加表面活性剂后所得样品的 TEM 图,与图 2(a)相比,添加表面活性剂有效改善了 CeO_2 在 CNTs 表面的负载,而且在添加十二烷基苯磺酸钠情况下负载形貌更完善,CNTs 表面均匀地包覆了一层 CeO_2 纳米小颗粒,包覆率很高,几乎没有看到未被包覆的 CNTs,但制备过程中添加聚乙烯醇的样品 B 出现了 CNTs 表面包覆层断裂的现象。

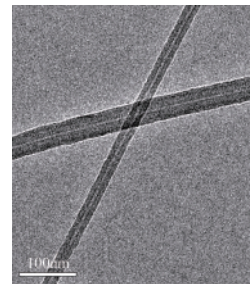
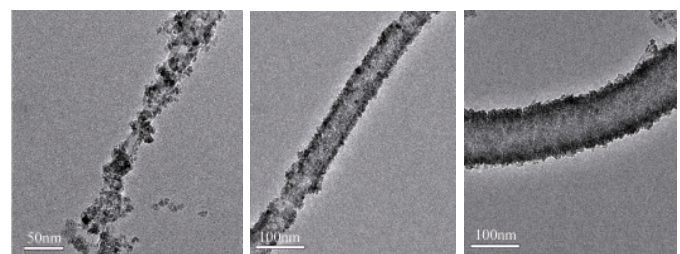


图 1 纯化后的 CNTs 形貌图

Fig. 1 TEM images of CNTs after purification



(a) 不添加表面活性剂 (b) 添加聚乙烯醇 (c) 添加十二烷基苯磺酸钠
(a) No surfactant (b) Polyvinyl alcohol is added (c) Sodium dodecyl benzene sulfonate is added

图 2 不同表面活性剂条件下 CeO_2/CNTs 复合粒子的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of CeO_2/CNTs composite particles with different surfactants

造成上述负载差异的原因是 CNTs 在不同表面活性剂水溶液中的分散性不同。Islam 等^[7]研究了 CNTs 在不同表面活性剂中的分散性, 结果发现, 相对于十二烷基硫酸钠和聚乙二醇辛基苯基醚, 由十二烷基苯磺酸钠处理得到的 CNTs 在水溶液中具有更好的悬浮性能, 并进行了多方面的解释。基团上所带的苯环能够明显地提高表面活性剂对碳纳米管的表面结合力及覆盖性能^[8], 而聚乙烯醇不含苯环, 与 CNTs 表面作用力相对较弱, 以致造成 CNTs 的分散性不同。

2.2 CeO₂/CNTs 样品的 XRD 分析

采用 X 射线粉末衍射仪对最佳制备条件下 CeO₂/CNTs 样品进行物相结构表征, 结果如图 3 所示。

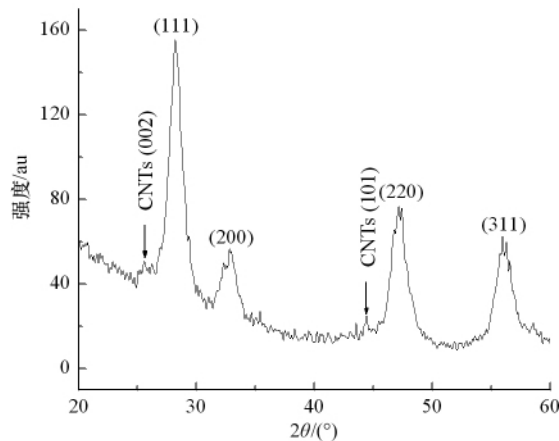


图 3 CeO₂/CNTs 的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of CeO₂/CNTs

由图 3 可以看出, 由于纳米效应呈现宽化的特征衍射峰, 衍射峰分析表明, CNTs 负载的 CeO₂ 为面心立方结构的纳米粒子。在 2θ 为 25.64° 和 44.40° 的位置为 CNTs 的特征衍射峰, 表明 CNTs 以石墨碳的结构存在, 分别对应其 (002) 和 (101) 晶面 (JCPD75-1621); CeO₂ 的最强衍射峰位于 28.25° 处, 其对应晶面为 (111), 其他各次峰分别位于 32.95°, 47.40°, 55.94°, 对应于立方 CeO₂ (200), (220), (311) 晶面的衍射 (JCPDS34-00394)。

选择衍射强度最高的 (111) 晶面进行晶粒大小计算。由 Scherrer 公式: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, 其中 D 为晶粒大小, 常数 $K = 0.89$, 波长 $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, β 为半峰宽 (弧度), θ 为衍射角, 计算得到被负载的 CeO₂ 平均直径约为 6.4 nm, 这与 TEM 形貌图得到的纳米颗粒大小很相近。

2.3 CeO₂/CNTs 样品的红外光谱分析

对负载 CeO₂ 前后的 CNTs 进行红外光谱分析, 见图 4。

对比谱线 a 和 b 可知, 3440 cm⁻¹ 左右处的振动峰面积增大, 说明负载后羟基含量增多, 即被负载的 CeO₂ 表面存在较多的晶格缺陷, 从而使催化剂有较高的催化活性。在 1158 cm⁻¹ 和 1124 cm⁻¹ 左右处新的响应峰是样品中 Ce—O—C 键的特征峰, 由于在负载过程中, CeO₂ 与 CNTs 发生化学键合, 产生

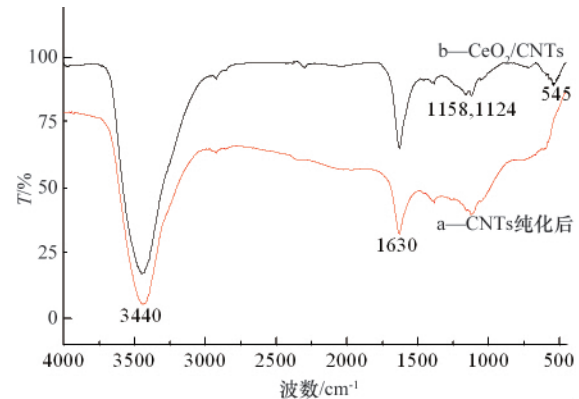


图 4 CNTs 和 CeO₂/CNTs 的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of CNTs and CeO₂/CNTs

Ce—O—C 键, 所以推测这两个峰分别归属于 Ce—O—C 键的对称和不对称伸缩振动; 在 545 cm⁻¹ 处的谱峰归属为 Ce—O—C 键的伸缩振动。

2.4 CeO₂/CNTs 样品负载机制探讨

表面活性剂具有疏水基和亲水基两性基团, 在制备试验中, 其疏水基与 CNTs 以范德华力结合, 亲水基 (—OH) 伸向溶液内部, 使 CNTs 表面具有电负性, 利用静电排斥作用防止 CNTs 重新团聚, 从而改善了 CNTs 对水的浸润效果, 使其在水溶液中得到良好的分散。

此外, 表面活性剂也起到了“桥梁”作用。当硝酸铈水溶液中滴入氨水后, Ce₂O₃·nH₂O 容易结合在表面活性剂电负性的亲水基上, 疏水基则吸附在 CNTs 的表面, 这样 Ce₂O₃·nH₂O 通过表面活性剂为桥梁而吸附在 CNTs 表面, 经干燥、煅烧处理后, Ce₂O₃ 被氧化成 CeO₂ 包覆在 CNTs 表面, 形成 CeO₂/CNTs 复合粒子, 而表面活性剂则在加热煅烧过程中很快分解, 生成小分子有机物和水。

2.5 CeO₂/CNTs 的催化作用对腐植酸产率的影响

煤样中加入不同催化剂进行硝酸催化氧解, 所得腐植酸的产率见表 1。

表 1 不同催化剂下腐植酸的产率
Table 1 Yields of nitrochumic acid from coal

催化剂	腐植酸产率 (质量百分含量) / %
无催化剂	37.50
CNTs	40.11
CeO ₂	48.74
CeO ₂ /CNTs	57.94

从表 1 可以看出, 无催化剂和分别采用 CNTs、CeO₂、CeO₂/CNTs 为催化剂情况下的腐植酸产率不断增加。不添加任何催化剂时, 腐植酸的产率为 37.50%。以 CNTs 为催化剂时, 由于 CNTs 特有的孔结构、表面化学性质及较高的热稳定性, 不仅起到选择催化、降低氧解活化能的作用, 而且还充分分散了煤样, 使煤样与硝酸充分接触, 从而使得腐植酸的产

率提高到 40.11%。以 CeO_2 为催化剂时,降低了煤样硝酸氧解的活化能,使煤样更容易被硝酸氧化、反应更彻底,腐植酸产率提高。而 CeO_2/CNTs 的催化活性明显高于单纯的 CeO_2 ,腐植酸的产率提高了 9.2%,原因在于负载后催化剂粒径小,比表面积大,增大了催化反应过程中的接触面积,且粒径小的催化剂氧空位的数量更多,储氧能力增强,有利于加速反应,从而大大提高催化活性和催化效率^[9]。

2.6 CeO_2/CNTs 负载型催化剂对腐植酸吸光度比值 E_4/E_6 的影响

E_4/E_6 是衡量芳环缩合度的一个尺度,与分子量呈负相关,比值大反映分子量相对小,缩合度低。对不同催化剂作用下所得腐植酸进行吸光度 E_4/E_6 分析,结果列于表 2。

表 2 腐植酸的 E_4/E_6
Table 2 The E_4/E_6 of nitrochumic acid

催化剂	腐植酸的吸光度比值 E_4/E_6
无催化剂	6.35
CNTs	8.63
CeO_2	15.86
CeO_2/CNTs	17.47

由表 2 可以看出,催化剂对腐植酸的吸光度比值有很大的影响。在 CeO_2/CNTs 的催化作用下所得腐植酸的 E_4/E_6 比值最大为 17.47,表明以 CeO_2/CNTs 为催化剂时,煤样氧解所得腐植酸分子结构的芳构化程度最弱,分子量相对最小,总酸基含量最多,煤的降解程度最深。

由上述分析可知,选用具有高比表面积和强吸附性能的 CNTs 为载体制备的负载型催化剂 CeO_2/CNTs ,不但促进风化煤深度氧解,使腐植酸的产率显著提高,而且得到的腐植酸吸光度比值较大,分子量较小,芳构化程度较小,有利于腐植酸在高分子材料方面的加工应用^[10]。

3 结论

1) 采用液相沉积法制备了 CeO_2/CNTs 纳米复合粒子,在制备过程中,表面活性剂的“桥接”作用有效地改善了活性组分的负载。不同的表面活性剂对负载形貌有较大的影响,添加十二烷基苯磺酸钠时,被负载的 CeO_2 粒子分散均匀,效果最好,为面心立方晶型,粒径约为 6.4nm。

2) 催化结果表明,负载型 CeO_2/CNTs 纳米复合粒子对东都风化煤催化氧解制备腐植酸的催化性能明显优于单纯的 CeO_2 和 CNTs,使腐植酸的产率显著提高,同时也使腐植酸的芳构化程度降低最为明显,使腐植酸的分子量变得更小。

参考文献 (References)

[1] Yue Baohua, Zhou Renxian, Wang Yuejuan, *et al.* Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295: 31–39.

- [2] Chen Pin, Lin Shishung, Wang Chihui, *et al.* Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50(1): 49–58.
- [3] Liu Yan, Sun Dezhi. Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(3): 205–211.
- [4] Krishna K, Bueno-Lopez A, Makkee M, *et al.* Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation I: Characterisation and catalytic activity with O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3): 189–200.
- [5] 耿晓云,任宝山,杨桂荣,等.载体对二氧化钛光催化降解苯的影响[J].钛工业进展,2006,23(4):35–37.
Geng Xiaoyun, Ren Baoshan, Yang Guirong, *et al.* Titanium Industry Progress, 2006, 23(4): 35–37.
- [6] 郑平.煤炭腐植酸的生产与应用[M].北京:化学工业出版社,1991.
Zheng Ping. Production and application of coal humic acid [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.
- [7] Islam M F, Rojas E, Bergery D M, *et al.* High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(2): 269–273.
- [8] Liu J F, Ducker W A. Self-assembled supramolecular structures of charged polymers at the graphite/liquid interface[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 3467–3473.
- [9] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(1/2): 29–39.
- [10] 赵正保,李安民,谢克昌.煤基高分子工程材料的研究进展 [J]. 新型炭材料,1997,12(4):18–20.
Zhao Zhengbao, Li Anmin, Xiekechang. *New Carbon Materials*, 1997, 12(4): 18–20.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“第十五届中国国际非开挖技术研讨会暨展览会”征文

中国地质学会将于 2011 年 4 月 16—17 日在武汉市召开“第十五届中国国际非开挖技术研讨会暨展览会”。

征文内容:定(导)向钻进、微型盾构(顶管)、夯管及气动矛、管道修复与更换技术、相关设备仪器以及管线检测技术等。

征文截止时间:2011 年 3 月 10 日。

联系方式:北京市百万庄大街 26 号中国地质科学院 中国地质学会非开挖专业委员会秘书处(100037),朱文鉴;电话:010-68992605;传真:010-68992605;电子信箱:zhwji@cstt.org。

会议网址:http://www.cstt.org。