

• 研究简报 •

## SBA-15 负载 CeO<sub>2</sub> 纳米晶的溶胶-凝胶一步合成

李健生 顾娟 夏敏亚 袁金芳 孙秀云 王连军\*

(南京理工大学环境科学与工程系 南京 210094)

**摘要** 以 P123 为模板剂, 正硅酸乙酯和硝酸铈为前驱体, 通过溶胶-凝胶路线在酸性条件下合成了 SBA-15 负载氧化铈 (CeO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 质量比为 28.7%) 有序介孔材料. 采用热重/差热分析 (TGA/DTA)、X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和氮气吸附等手段对所合成材料进行了表征. 结果表明, 合成的材料具有类似于 SBA-15 的结构, 孔径、孔容和比表面积分别为 38.7 Å, 0.46 cm<sup>3</sup>/g 和 570 m<sup>2</sup>/g. X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、X 射线能谱 (EDS) 和选区电子衍射花样联合表征证实了铈物种以高分散的 CeO<sub>2</sub> 纳米晶的形式分布在介孔基体中.

**关键词** 合成; 介孔; SBA-15; 二氧化铈; 溶胶-凝胶

## Synthesis of SBA-15 Loaded CeO<sub>2</sub> Nanocrystals via Sol-gel One-step Process

LI, Jian-Sheng GU, Juan XIA, Min-Ya YUAN, Jin-Fang  
SUN, Xiu-Yun WANG, Lian-Jun\*

(Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** Ordered mesoporous SBA-15 silica loaded with ceria at a mass ratio of CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>=28.7% was synthesized by a sol-gel route using Pluronic P123 as a template, tetraethyl orthosilicate as a silica source and hydrated cerium nitrite as a precursor under an acidic condition. The as-synthesized materials were characterized by thermogravimetric analysis/differential thermal analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and N<sub>2</sub> adsorption. Characterization revealed that the as-synthesized materials possessed an ordered hexagonal mesoporous structure similar to SBA-15. The average pore size, pore volume and specific surface area of the materials is 38.7 Å, 0.46 cm<sup>3</sup>/g and 570 m<sup>2</sup>/g, respectively. The fact that cerium species are present as highly dispersed CeO<sub>2</sub> nanocrystals in a hexagonal matrix was confirmed by combined characterization of XRD with high-resolution TEM, selected area electron diffraction analysis and EDS.

**Keywords** synthesis; mesoporous; SBA-15; ceria; sol-gel

二氧化铈 (CeO<sub>2</sub>) 材料由于具有独特的氧离子传导能力, 在催化<sup>[1]</sup>、紫外辐射吸收<sup>[2]</sup>、燃料电池<sup>[3]</sup>、气体传感器<sup>[4]</sup>和固态电极材料<sup>[5]</sup>等方面有着重要的应用前景. 有序介孔 CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 材料不仅可以将介孔材料的高比表面积、均一的孔道、窄的孔径分布等显著优点和氧化铈

材料的催化活性和储氧性能相结合, 而且均匀分散于氧化硅基体中的氧化铈在高温下长大和团聚也会受到明显抑制, 因此, 有序介孔 CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 材料的研究已引起人们的广泛兴趣.

采用水热合成法虽然可以得到铈物种均匀分布的

\* E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

Received April 16, 2008; revised May 19, 2008; accepted June 22, 2008.

高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20060288008)、江苏省自然科学基金 (No. BK2006205) 和南京理工大学青年学者基金 (No. NJUST200502) 资助项目.

含铈介孔氧化硅材料<sup>[6,7]</sup>, 但难以精确控制最终产物的硅铈组成. 最近 Yang<sup>[8]</sup>和 Fan 等<sup>[9]</sup>先后报道了采用溶胶-凝胶路线直接合成 SBA-15 介孔材料负载氧化物纳米晶的方法, 将不同氧化物纳米晶直接负载到介孔氧化硅的孔壁中, 但在关于 SBA-15 负载 CeO<sub>2</sub> 纳米晶的研究还未见报道.

本文报道以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为铈源, P123 为模板剂, 采用溶胶-凝胶路线一步合成了 SBA-15 负载 CeO<sub>2</sub> 纳米晶材料, 对铈物种在有序氧化硅基体中的存在状态及分布进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 CeO<sub>2</sub>/SBA-15 的合成

将一定量的 Pluronic P123 (P123, EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>,  $M_w = 5800$ , BASF) 加入正硅酸乙酯 (TEOS, Aldrich) 中, 在 60 °C 下搅拌使 P123 完全溶解. 将一定量水合硝酸铈 [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar] 溶解在定量的乙醇中后, 将硝酸铈的乙醇溶液和定量的盐酸溶液加入到 P123 和 TEOS 的混合液并继续搅拌 2 h 后, 在室温下静止老化 24 h. 最终各反应物的物质的量之比为  $n(\text{TEOS}) : n[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n(\text{P123}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{EtOH}) = 1 : 0.1 : 0.018 : 0.004 : 4.137 : 29.115$ . 将老化后的溶胶浇铸到表面皿中, 迅速转移到相对湿度为 70%~80% 温度为 25 °C 的环境中. 经 48 h 溶剂挥发后转变为湿凝胶, 所得湿凝胶在 105 °C 下干燥 12 h 碾碎, 在 400 °C 空气气氛下焙烧 4 h 除去模板剂, 升温速率控制在 1 °C·min<sup>-1</sup>, 得到样品的 CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 质量比为 28.7%.

### 1.2 样品表征

热重/差热分析 (TGA/DTA) 采用 Q600 热分析仪测定, 升温速率 1 °C·min<sup>-1</sup>, 空气气氛; 低角 X 射线谱和广角射线谱 (XRD) 采用 Bruker D8 粉末衍射仪 (Cu K $\alpha$ ) 测定, 采用 Ni 滤光片, 在管压 40 kV, 管流 40 mA 的情况下扫描; N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线用 Micromeritics ASAP 2000 装置在液氮 77 K 测定, 比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller (BET) 方法计算, 孔容以及孔径分布按 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算; 透射电镜照片在装配有 EDAX 能谱的 JEOL JEM-2010 透射电镜上完成, 工作电压为 200 kV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DTA

图 1 为含铈物种和相同条件下合成的纯硅湿凝胶样

品的 TGA/DTA 实验结果. 对于纯硅样品, 在 TGA 线上, 148~215 °C 范围内有高达 56.3% 的失重, 与此相对应, 在 DTA 曲线上 189 °C 处有一显著的放热峰, 这是由于模板剂 P123 的分解所致, 如此大的失重率与所合成的材料具有相当大的孔容相对应<sup>[10]</sup>. 在含铈物种的样品中, DTA 曲线上的放热峰位于 227 °C 处, 说明铈物种的引入导致模板剂 P123 的分解温度有所提高. 值得注意的是在 264 °C 处有一小的放热峰, 这可能是由于氧化铈前驱体在热处理过程中, 由无定形向结晶态转变所引起.

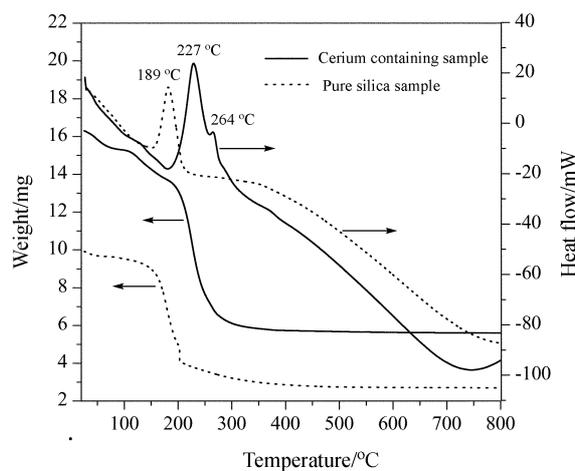


图 1 样品的 TGA/DTA

Figure 1 TGA/DTA curves of samples

### 2.2 XRD 和 TEM

图 2a 和 2b 分别为合成样品经 105 °C 干燥和 400 °C 热处理 4 h 后样品的低角 XRD 衍射和广角 XRD 谱图. 由图 2a 可见, 脱除模板前的样品在  $2\theta = 0.97^\circ, 1.49^\circ, 1.82^\circ$  附近有 3 个衍射峰, 这是六方相介孔结构的典型特征<sup>[11]</sup>. 与衍射峰相应  $d$  值的相对比例约为  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$ , 说明合成的材料具有与 SBA-15 类似的二维六方介观结构 (空间群为  $P6mm$ ) 的特征, 相应的衍射峰分别对应于 (100), (110) 和 (200) 晶面. 经 400 °C 热处理 4 h 后的样品依然保持有序的结构, 但 (100) 面衍射峰的峰位提高到  $1.08^\circ$ , 相应的晶胞参数  $a = (2/\sqrt{3})d_{100}$  由热处理前的 10.52 nm 减小到 9.45 nm, 这是由于模板剂的脱除和相应的硅羟基缩合引起的骨架收缩所致. 由广角 X 射线衍射谱图 (图 2b) 可以看出, 经 105 °C 干燥后样品的 X 射线衍射谱呈弥散状, 说明在此温度下样品中的铈物种以非晶态的形式存在. 在 400 °C 脱除模板剂后的样品中, 在  $2\theta = 28.6^\circ, 33.1^\circ, 47.5^\circ$  和  $56.3^\circ$  处有 4 个宽化的衍射峰, 相应的  $d$  值分别为 3.12, 2.71, 1.91 和 1.63 Å, 这 4 个衍射峰分别对应于立方相氧化铈的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面 (PDF 卡 No. 43-1002). 宽化的衍射峰预示着纳

米级的  $\text{CeO}_2$  均匀分散于介孔氧化硅中<sup>[12]</sup>, 经谢乐公式计算, 氧化铈的粒径尺寸为 4.0 nm, 如此小的粒径是由于周围介孔氧化硅基体抑制了纳米  $\text{CeO}_2$  晶体的长大所致.

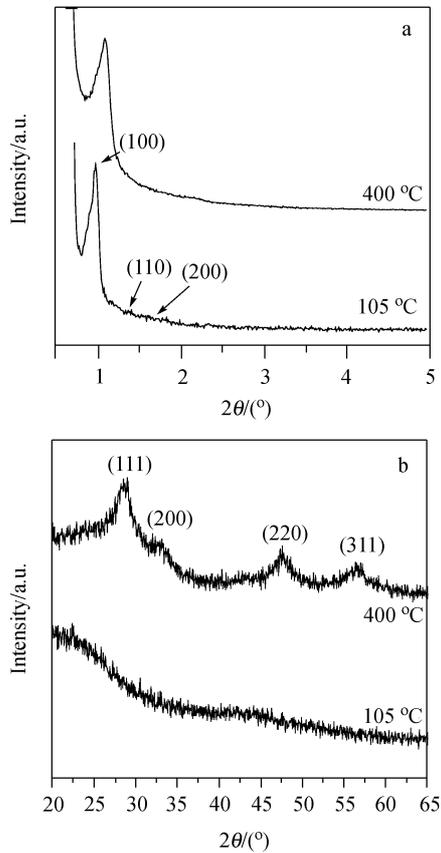


图 2 样品经不同温度焙烧后的(a)低角 X 射线衍射和(b)广角 X 射线衍射谱图

**Figure 2** Low-angle XRD patterns (a) and wide-angle XRD patterns (b) of resultant samples calcinated at different temperature

为了考察铈物种在介孔氧化硅基体中的存在状态和分布情况, 采用 TEM 手段对 400 °C 焙烧后的样品进行了微区分析. 明场 TEM 照片(图 3a)显示出均匀有序的六方排列条纹, 相邻条纹间距约为 9 nm, 与低角 XRD 的结果相符(图 2a). 与明场像相应的选区衍射花样表现为纳米多晶的特征, 由内向外的四个多晶衍射环依次对应于立方相氧化铈的(111), (200), (220)和(311)晶面, 这和广角 XRD 的结果相一致(图 2b), 选区电子衍射花样结果(图 3b)进一步证实了铈物种以立方相纳米氧化铈的形态分布在介孔氧化硅孔壁基体中. 从相应的暗场 TEM 照片(图 3c)可以看到, 在较深的氧化硅孔壁基体中有很多分散状态良好氧化铈纳米晶亮点, 氧化铈粒子的粒径均在 5.0 nm 以下, 没有发现大颗粒的氧化铈形成, 结合广角 XRD 的实验结果, 可以推断  $\text{CeO}_2$  的粒径

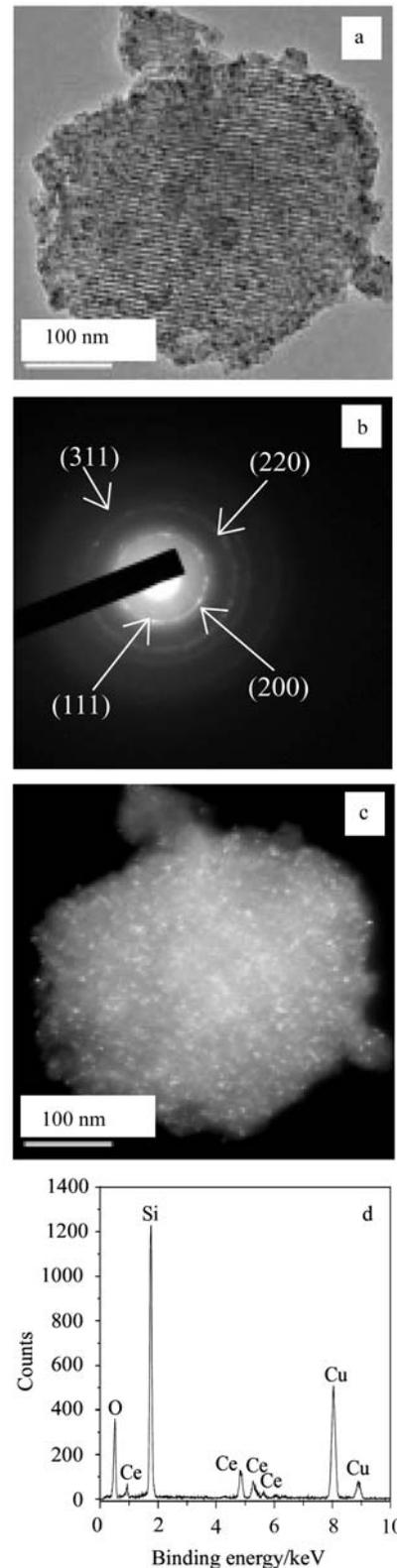


图 3 样品经 400 °C 焙烧 4 h 后的明场 TEM (a), 选区电子衍射(b), 暗场 TEM (c)和(d) EDS 谱图

**Figure 3** TEM bright field image (a), the corresponding SAED pattern (b), the corresponding TEM dark field image (c) and the corresponding EDS spectrum (d) of resultant samples after calcination at 400 °C for 4 h

分布在 4.0~5.0 nm 之间. 相应的 EDS 谱图(图 3d)进一步说明了所得样品是氧化硅和氧化铈的混合物. 可见, 采用直接溶胶-凝胶法可以得到分散状态良好的 SBA-15 负载 CeO<sub>2</sub> 纳米晶材料.

### 2.3 N<sub>2</sub> 吸附-脱附

图 4a 为脱除模板剂后样品的 N<sub>2</sub>-吸附/脱附等温线, 吸附曲线具有典型的 IUPAC 分类中 IV 型特征, 说明材料具有介孔结构<sup>[13]</sup>. 在相对压力为 0.4 <math>p\_s/p\_0</math> <math>< 0.7</math> 之间等温线有明显突变, 这是 N<sub>2</sub> 分子在介孔中发生毛细凝聚产生的, 说明材料的孔径分布窄, 孔道尺寸规整, 这一点可以从孔径分布图(图 4b)得到验证, 样品的孔径呈单峰分布. 采用 BJH 计算得到材料的比表面积为 570

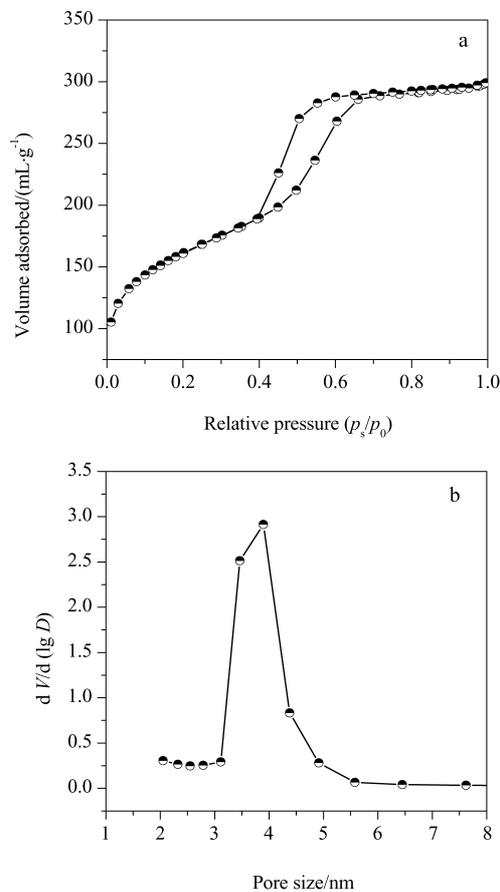


图 4 样品经 400 °C 焙烧 4 h 后的 N<sub>2</sub>-吸附/脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Figure 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution of resultant samples (b) after calcination at 400 °C for 4 h

m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径为 3.87 nm, 孔容为 0.46 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. 合成材料的孔径与一般的 SBA-15 相差较大, 可能是由于湿凝胶在 105 °C 下干燥时, 硅物种缩聚导致介孔骨架有较大的收缩所致.

### 3 结论

采用溶胶-凝胶路线一步合成了 SBA-15 负载 CeO<sub>2</sub> 纳米晶材料, CeO<sub>2</sub> 纳米晶在介孔氧化硅基体中分布状态良好, 晶粒粒径分布在 4.0~5.0 nm 之间. 采用溶胶-凝胶路线可以直接合成有序度好、结晶度高、形貌规整的样品, 且具有较高的比表面积和较窄的孔径分布.

### References

- 1 Trovarelli, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996**, *38*, 439.
- 2 Coema, A.; Atienzar P.; García, H.; Chane, J. Y. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 393.
- 3 Murray, E. P.; Tsai, T.; Barnett, S. A. *Nature* **1999**, *400*, 649.
- 4 Maskell, W. C. *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 43.
- 5 Jurado, J. R. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1133.
- 6 Laha, S. C.; Mukherjee, P.; Sainkar, S. R.; Kumar, R. *J. Catal.* **2002**, *207*, 213.
- 7 Kadgaonkara, M. D.; Lahaa, S. C.; Pandeyb, R. K.; Kumarb, P.; Mirajkara, S. P.; Kumara, R. *Catal. Today* **2004**, *97*, 225.
- 8 Yang, H.; Lu Q.; Gao, F.; Shi, Q.; Yan, Y.; Zhang, F.; Xie, S.; Tu, B.; Zhao, D. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1377.
- 9 Fan, J.; Boettcher, S. W.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6391.
- 10 Kim, Y. S.; Yang, S. M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1078.
- 11 Yan, J. N.; Shi, J. L.; Hua, Z. L.; Chen, H. R.; Ruan, M. L.; Li, L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1841 (in Chinese). (闫继娜, 施剑林, 华子乐, 陈航榕, 阮美玲, 李蕾, 化学学报, **2004**, *62*, 1841.)
- 12 Su, Z. H.; Chen, Q. Y.; Li, J.; Liu, S. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1760 (in Chinese). (苏赵辉, 陈启元, 李洁, 刘士军, 物理化学学报, **2007**, *23*, 1760.)
- 13 Luo, Y. M.; Hou, S. Y.; Zheng, X. M. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1481 (in Chinese). (罗永明, 侯昭胤, 郑小明, 化学学报, **2007**, *65*, 1481.)