文章编号:1004-0609(2011)04-0810-05

多孔氧化铈空心微球的合成、表征及其脱色性能

陈爱莲¹,隆仁伟²,陆锦霞²

(1. 常州大学 机械与能源学院,常州 2130162. 常州大学 材料科学与工程学院,常州 213164)

摘 要:以聚苯乙烯微球为模板、六水硝酸亚铈为铈源、六亚甲基四胺为沉淀剂,制备不同壳厚的氧化铈空心微 球;利用 XRD、TEM、FESEM、XPS 和氮气吸附--脱附等手段,对所制备样品的微观结构进行表征。将所制备的 CeO₂ 空心微球用于甲基橙模拟染料废水的脱色处理。结果表明:CeO₂ 空心微球具有多孔结构,表面平均孔径约 为 10 nm,球径约为 200~250 nm,壳厚约为 10~30 nm,壳层是由粒径为 5~10 nm 的 CeO₂ 颗粒所组成;甲基橙溶 液经 CeO₂ 空心微球处理 60 min 后,其脱色率可达 95%以上,表现出良好的脱色性能。 关键词:氧化铈;空心微球;合成;脱色性能 中图分类号:O611.4 文献标志码:A

Synthesis, characterization and decolorizing performance of porous ceria hollow microspheres

CHEN Ai-lian¹, LONG Ren-wei¹, LU Jin-xia²

(1. School of Mechanical and Energy Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The porous ceria hollow microspheres with controlled shell thickness were synthesized by a simple polystyrene sphere template method using cerium nitrate as cerium resource, hexamethylenetetramine as precipitating agent. The microstructure and properties of the as-synthesized samples were characterized by XRD, TEM, FESEM, XPS and N₂ adsorption-desorption. The decolorizing performance of the ceria hollow microspheres on methyl orange dye waster water was also investigated. The results indicate that the ceria hollow microspheres have porous structure with average pore diameter of 10 nm, sphere diameter of 200–250 nm and shell thickness of 10–30 nm, and the cell composes of CeO₂ sphere with diameter of 5–10 nm. The decolorizing rate of methyl orange dye waster water treated by ceria hollow microspheres for 60 min can reach above 95%. This indicates that these porous ceria hollow materials have good decolorizing performance.

Key words: ceria; hollow microspheres; synthesis; decolorizing performance

无机氧化物空心微球^[1-6]由于具有低密度、高渗透 性、高热和力学稳定性等特点,近年来在轻质填料、 人造细胞、高选择性催化剂或催化剂载体、以及在用 于药物释放体系的微胶囊材料等方面具有极为广阔的 应用前景。空心材料的制备方法主要包括模板法、界 面自组装反应法、水热-溶剂热反应法和超声化学法 的固相法等^[7],其中模板法由于具有灵活性高和适应 性强等特点而成为空心材料最为常用的制备手段。常 用的模板包括利用表面活性剂形成的液晶、胶束、气 泡等"软模板",以及纳米微球如聚合物微球、二氧 化硅微球、碳球等"硬模板"。

氧化铈是一种重要的稀土氧化物 , 广泛应用于催

基金项目:江苏省工业支撑计划资助项目(BE2008037);常州市工业科技攻关项目(CE2007068,CE2008083)

收稿日期:2010-03-24;修订日期:2010-07-23

通信作者:陈爱莲,讲师;电话:0519-86330066;E-mail:auts_ujs@126.com

化材料、高温氧敏材料、燃料电池材料、发光材料和 紫外吸收材料等领域^[8],而目前关于氧化铈空心微球 的报道尚不多见。WANG等^[9]以碳球为模板,制备了 粒径在150 nm 左右的多孔空心氧化铈微球,其壳厚约 为16 nm,表面孔径约为6.5 nm。GUO等^[10]以SiO₂ 微球为硬模板,制备了粒径在300 nm 左右的氧化铈空 心球(壳厚为20~50 nm),并考察了不同壳厚氧化铈空 心球的紫外吸收性能。陈扬等^[11]以聚苯乙烯 (Polystyrene, PS)微球为模板制备了氧化铈空心微球, 但所使用的 PS 微球模板的球形度不好,从而导致所 得到的空心球样品形状不够规则。

为此,本文作者以聚苯乙烯微球为模板制备了不 同壳层厚度的氧化铈空心微球,对样品的物相、形貌 和结构进行了表征,并将所制备的氧化铈空心微球用 于甲基橙模拟染料废水的脱色处理,考察其脱色性能。

1 实验

1.1 样品的制备

量取按照沸腾无皂乳液聚合方法制备的 PS 微球 (呈单分散球形,粒径约 200 nm,其 FESEM 照片如图 1 所示)乳胶液 4 mL 加入到 200 mL 蒸馏水中,超声分 散后加入不同量的六水硝酸亚铈和六亚甲基四胺,控 制整个反应溶液中六水硝酸亚铈和六亚甲基四胺的摩 尔浓度比为 1:5。将反应液在电磁搅拌的条件下于 75 反应 2 h,并用草酸检测铈离子已消耗完毕,将 沉淀物离心分离、洗涤,再经烘干、研磨后即可得到 具有核壳包覆结构的 PS/CeO₂ 复合微球。将复合微球 置于 500 下煅烧 2 h 以去除 PS 模板,即可得到 CeO₂ 空心微球,所制备的样品依次标记为 S1~S3。



图 1 PS 微球样品的 FESEM 照片

Fig.1 FESEM image of PS microsphere samples

1.2 样品的性能表征 用日本理学 D/max 2500 PC 射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)分析样品的物相结构,扫描角度范 围为 20°~80°;用荷兰 Philips 公司产 Tecnai-12 型透射 电镜(Transmission electron microscope,TEM)观察样品 的微观形貌和壳层的厚度;用日本 Hitachi 公司产 S-4800 型场发射扫描电镜(Field emission scanning electron microscope,FESEM)观察样品的粒径大小、 表面形貌和团聚情况;用美国 Thermo 公司产 ESCALAB 250 型光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer,XPS)分析样品表面的化学组成及结合 能;用 Micromeritics ASAP2010C 型比表面测试仪测 定样品的 N₂吸附脱附性能。

1.3 甲基橙染料废水的脱色处理

取浓度为 100 mg/L 的甲基橙溶液 100 mL 置于锥 形瓶中,加入 0.2 g 的 CeO₂ 空心微球样品做为催化剂, 超声分散后再加入 6 mL 的 H₂O₂ 作为氧化剂,将锥形 瓶置于 75 恒温水浴磁力搅拌器中以保持温度恒定。 每隔一定时间取样,经高速离心后取上层清液用 Spectrumlab 22PC 型分光光度计在其最大吸收波长 (468 nm)处测量其吸光度,并根据下式计算脱色率,即

$$D = (1 - \frac{A}{A_0}) \times 100\%$$
 (1)

式中:*D*为脱色率,%;A₀和A分别为处理前后甲基 橙溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

所制备 CeO₂空心微球样品 S1~S3 的 XRD 谱如图 2 所示。对照氧化铈的标准卡(No 34—0394)可以看出, 样品的衍射特征峰的位置和相对强度均与标准卡相一 致,分别对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面,此 外,(400)、(331)和(420)等晶面峰也很明显,由此可说 明样品中存在立方萤石结构的 CeO₂,图中各衍射峰尖 锐,说明样品的结晶性良好,而且无其他杂质相衍射 峰存在,表明样品纯度高。

2.2 样品的 XPS 分析

图 3 所示为 CeO₂ 空心微球样品 S1 及相对应煅烧 前 PS/CeO₂ 复合微球的 XPS 全扫描谱和 Ce3d 能谱。 从图 3(a)可以看出,图中明显存在 Ce3d、O1s、C1s 和 Ce4d 峰,其中 C1s 来自于样品内核聚苯乙烯中的 碳和样品表面吸附的 CO₂ 及污染碳,而煅烧后样品 S1 中 C1s 峰强明显减弱,这可能是由于 PS 微球模板的



图 2 样品的 XRD 谱







Fig.3 XPS wide spectrum (a) and Ce3d spectrum (b) of obtained samples

去除所造成的。从图 3(b)中对应的 Ce3d 能谱可以看 出,煅烧后样品在 883.5、889.7 和 899.4 eV 处的峰对 应于 Ce⁴⁺(Ce3d5/2)的峰位置,902、908.5 和 917.6 eV 处的峰对应于 Ce⁴⁺(Ce3d3/2)的峰位置,这与文献 [12-14]中报道的 Ce⁴⁺峰的位置基本一致,进一步证实 所制备的样品即为 CeO₂,这与 XRD 分析结果相一致。

2.3 样品的 FESEM 分析

图 4 所示为所制备样品 S1 的 FESEM 照片、N₂ 吸附脱附等温线及孔径分布曲线。从图 4(a)中可以看 出,样品 S1 呈规则球形,表面比较粗糙,球径在 200~ 250 nm,并且可以直接观察到样品表面存在的孔洞(如 图中箭头所示),这直观地证明所制备的样品具有空心 结构。CeO₂ 空心微球壳壁上的孔洞可能是由于 PS/CeO₂复合微球在煅烧过程中,PS 内核高温分解所 产生的二氧化碳和水蒸气对样品壳壁的冲击所造成



图 4 样品 S1 的 FESEM 照片、 N_2 吸附脱附等温线及孔径 分布曲线

Fig.4 FESEM image(a), N₂ adsorption-desorption isotherm curves(b) and BJH pore-size distribution plot(c) of obtained hollow ceria microspheres samples S1

第21卷第4期

813

的。从图 4(b)中可以看出,所制备的 CeO₂ 空心微球样 品具有 型吸附平衡等温线,并出现了由毛细管凝聚 现象所产生的迟滞环,这说明所制备的 CeO₂ 空心微 球具有一定的多孔结构^[15]。此外从图 4(b)中插入的孔 径分布曲线可以看出,由等温线脱附分支计算得到的 孔径分布较宽,但主要集中于 10 nm 左右。

2.4 样品的 TEM 分析

图 5 所示为 CeO₂ 空心微球样品 S1~S3 的 TEM 像。由图 5 可以看出,所制备的样品均呈规则球形,



图 5 样品的 TEM 像

Fig.5 TEM images of obtained CeO₂ hollow microspheres samples: (a) Sample S1; (b) Sample S2; (c) Sample S3

球径大小约在 200~250 nm,同样也可以观察到个别破碎的空心球(如图中箭头所示),这也表明了样品具有空心结构,而且样品的边缘和中部存在明显的衬度差, 由此可以看出,样品 S1、S2 和 S3 的壳层厚度依次约为 10、20 和 30 nm。从 TEM 照片中还可以看出,CeO2 空心微球的壳层是由大量粒径约在 10 nm 的 CeO2颗粒所组成,纳米颗粒堆积而成的空穴使得所制备的 CeO2空心微球壳层具有一定的多孔结构。

CeO₂空心球的形成过程可做如下解释。由于本实 验所使用的 PS 微球表面带有负电荷,反应液中的 Ce³⁺ 会通过静电作用被吸附到 PS 微球表面,同时 HMT 在 受热的条件下能缓慢水解生成氨和甲醛,氨水解后释 放出 OH⁻,进而在 PS 内核表面形成 Ce(OH)₃:xH₂O 包 覆层,从而形成核壳结构。再经过干燥及高温煅烧可 将 Ce³⁺氧化成 Ce^{4+[9-10]},同时可以将复合颗粒中的 PS 微球模板去除,从而得到 CeO₂ 空心球。同时,由于 聚苯乙烯在分解过程中会释放出大量的二氧化碳和水 蒸气,因而使得空心球壳壁上产生一些孔洞。

2.5 CeO2空心微球的脱色性能

在相同的实验条件下,分别考察了所制备不同壳 厚的 CeO₂空心微球样品、以及平均粒径为 10 nm 的 CeO₂颗粒标样对甲基橙模拟废水的脱色处理性能,图 6 所示为其脱色率与处理时间关系曲线。由图 6 可以 看出,使用 CeO₂标样处理 15 min 后,甲基橙模拟废 水的脱色率为 11%;处理 180 min 后,其脱色率也仅 为 72%。而不同壳厚的 CeO₂空心微球样品对甲基橙 溶液的脱色率明显提高,处理 15 min 后,脱色率均可 达到 80%以上;处理 45 min 后,均达到 90 %以上;处 理 60 min 后,脱色率均达到 95 %以上,这表明所制备 的 CeO₂空心微球对甲基橙溶液具有良好的脱色能力。



图 6 甲基橙溶液的脱色率与时间关系曲线

Fig.6 Decolorizing rate of methyl orange dye waster water as function of treatment time

3 结论

 以PS微球为模板制备了不同壳层厚度的CeO₂ 空心微球,样品的球径约为200~250 nm,壳层由粒径 为10 nm 左右的CeO₂颗粒所组成,壳厚分别约为10、
 和 30 nm,且具有多孔结构,表面平均孔径约为10 nm。

2) CeO₂ 空心微球对甲基橙溶液具有良好的脱色
 能力,处理 60 min 后对甲基橙溶液的脱色率均可达
 95%以上。

REFERENCES

- ZHANG Shi-gang, XU Lei, LIU Hong-chao, ZHAO Ying-feng, ZHANG Ying, WANG Quan-yi, YU Zheng-xi, LIU Zhong-min. A dual template method for synthesizing hollow silica spheres with mesoporous shells[J]. Materials Letters, 2009, 63(2): 258–259.
- [2] AO Yan-hui, XU Jing-jing, FU De-gang, YUAN Chun-wei. A simple method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/3): 413–417.
- [3] LI Xiao-fang, LÜ Kang-le, DENG Ke-jian, TANG Jun-feng, SU Rong, SUN Jie, CHEN Lian-qing. Synthesis and characterization of ZnO and TiO₂ hollow spheres with enhanced photoreactivity[J]. Materials Science and Engineering B, 2009, 158(1/3): 40–47.
- [4] CHENG Xin, LIU Shi-quan, LU Ling-chao, SUI Xue-ye, MEYNEN V, COOL P, VANSANT E F, JIANG Jian-zhuang. Fast fabrication of hollow silica spheres with thermally stable nanoporous shells[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 98(1/3): 41–46.
- HU Zheng-shui, LI Lan-ying, ZHOU Xiao-dong, FU Xun, GU Guo-hua. Solvothermal synthesis of hollow ZnS spheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 294(2): 328–333.
- [6] 贾进义,刘晶冰,张文熊,常 琳,井 琪. 掺钒二氧化钛中 空微球的制备和光催化性能研究[J]. 无机材料学报,2009, 24(4):671-674.

JIA Jin-yi, LIU Jing-bing, ZHANG Wen-xiong, CHANG Lin, JING Qi. Synthesis and photocatalytic activity of vanadium doped titania hollow microspheres[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(4): 671-674.

- [7] 刘桂霞, 洪广言, 王进贤, 董相廷. 无机中空球壳材料的制备 方法[J]. 化学通报, 2006, 10: 749-754.
 LIU Gui-xia, HONG Guang-yan, WANG Jin-xian, DONG Xiang-ting. Preparation methods of inorganic hollow spheres[J].
 Chemistry Online, 2006, 10: 749-754.
- [8] FENG Xiang-dong, SAYLE D C, WANG Zhong-lin, PARAS M S, SANTORA B, SUTORIK A C, SAYLE T X T, YANG Yi, DING Yong, WANG Xu-dong, HER Y S. Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres[J]. Science, 2006, 312: 1504–1508.
- [9] WANG Shu-rong, ZHANG Jun, JIANG Jun-qing, LIU Rui, ZHU Bao-lin, XU Mi-juan, WANG Yan, CAO Jian-liang, LI Min-yan, YUAN Zhong-yong, ZHANG Shou-min, HUANG Wei-ping, WU Shi-hua. Porous ceria hollow microspheres: Synthesis and characterization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 123(1/3): 349–353.
- [10] GUO Zhi-yan, JIAN Fang-fang, DU Fang-lin. A simple method to controlled synthesis of CeO₂ hollow microspheres[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(1): 48–51.
- [11] 陈 杨,隆仁伟,陈志刚.氧化铈纳米中空球的制备及表征
 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 265-270.
 CHEN Yang, LONG Ren-wei, CHEN Zhi-gang. Synthesis and characterization of CeO₂ hollow nanospheres[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(2): 265-270.
- [12] WANG Sheng-yue, QIAO Zheng-ping, WANG Wei, QIAN Yi-tai. XPS studies of nanometer CeO₂ thin films deposited by pulse ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 305(1/2): 121–124.
- [13] YU Kai-lu, RUAN Guo-ling, BEN Yu-heng, ZOU Ji-jun. Convenient synthesis of CeO₂ nanotubes[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 139(2/3): 197–200.
- [14] 付红霞,张登松,施利毅,方建慧.基于碳纳米管的氧化铈纳
 米管的合成及表征[J].高等学校化学学报,2007,28(4):
 617-620.

FU Hong-xia, ZHANG Deng-song, SHI Li-yi, FANG Jian-hui. Synthesis and characterization of cerium oxide nanotubes based on carbon nanotubes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(4): 617–220.

 [15] 李霞章.氧化铈基纳米材料的介孔结构合成,形貌控制及其 性质研究[D]. 镇江: 江苏大学,2009.
 LI Xia-zhang. Studies on the synthesis and properties of mesostructured. morphology controllable ceria-based

mesostructured, morphology controllable ceria-based nanomaterials[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2009.

(编辑 龙怀中)