

文章编号: 2095—0411 (2011) 02—0074—05

有序介孔 CeO_2 材料的制备与应用研究进展^{*}

李霞章^{1,2}, 倪超英³, 陈志刚⁴

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省太阳能电池材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 3. 特拉华大学 材料学院, 特拉华州 纽瓦克 19716; 4. 苏州科技学院 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏 苏州 215011)

摘要: 有序介孔 CeO_2 材料以其在汽车尾气净化、有机废水处理、固体氧化物燃料电池、光学器件等领域的巨大应用前景成为近几年的研究热点。本文基于软模板与硬模板法两大分类, 综述了有序介孔 CeO_2 材料的制备方法, 对其合成机理进行了阐述, 重点概括了该材料在催化领域的应用, 并对其今后的研究趋势进行了展望, 提出孔道结构的稳定性还有待改进, 掺杂离子对其介孔结构影响值得进一步研究, 走向器件化亟需深入探索。

关键词: CeO_2 ; 有序介孔; 软模板; 硬模板

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

Progress in the Preparation and Applications of Ordered Mesoporous CeO_2 Materials

LI Xia-zhang^{1,2}, NI Chao-ying³, CHEN Zhi-gang⁴

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory for Solar Cell Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA; 4. Jiangsu Key Laboratory for Environmental and Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: Ordered mesoporous CeO_2 has attracted considerable attention due to its tremendous applications in the areas such as purification of automotive exhaust, organic waste water treatment, solid oxide fuel cells and optics devices. The development of ordered mesoporous CeO_2 was reviewed. The preparation methods were introduced from the point of view of soft-templated and hard-templated approaches, and the synthetic mechanism was elaborated in detail. Potential applications of ordered mesoporous CeO_2 particularly in catalysis area were summarized. The future research perspectives, including the stability of meso-structure, the effect of doped ions, and the fabrication of thin film device, still need further investigation.

Key words: CeO_2 ; ordered mesoporous; soft-templated; hard-templated

^{*} 收稿日期: 2011—05—06

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (20771047, 51002016)

作者简介: 李霞章 (1980—), 男, 湖北荆州人, 博士, 助理研究员, 主要从事纳米材料的基础与应用研究。

有序介孔材料（孔径在 2—50nm）是上世纪 90 年代迅速兴起的新型纳米结构材料，它一诞生就得到国际物理学、化学与材料学界的高度重视，并迅速发展成为跨学科的研究热点之一。自 1992 年美国 Mobil 公司的科学家们首次合成出了介孔分子筛（M41S 系列）以来^[1]，介孔材料以其高的表面积、易于调变的规整纳米孔道结构、丰富而易于设计的表面基团等奇特性能，在大分子分离、药物靶向释放、催化、吸附、光学以及制备新型纳米材料等领域显示出了诱人的应用前景，成为近年来多学科交叉研究的一大热点^[2-5]。

CeO_2 作为稀土族的一种重要化合物，在催化、燃料电池、紫外吸收等方面具有很多应用，尤其它本身具备特有的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原性能，使其成为三效催化剂中不可或缺的一种促进剂，在汽车尾气处理领域有着广泛的应用前景。为使其具备更加优异的催化活性，追求合成出具有大比表面、多孔结构尤其具备规则介孔结构的 CeO_2 和其复合材料正成为近年来一个研究焦点^[6]。

与大多数有序介孔金属氧化物的合成方法一

样，有序介孔 CeO_2 的合成手段也可大致归分为软模板法与硬模板法两大类。本文以此分类为基础对有序介孔 CeO_2 材料的制备与应用的研究进展进行综述。

1 软模板法

软模板法起源于最早的介孔 SiO_2 （即 M41S 系列），软模板法主要是利用各种表面活性剂（阳离子型，阴离子型，非离子型）在溶液中自发聚集形成的超分子结构为构型，无机物种水解并在其表面缩聚反应后脱除模版剂后得到对应的介孔结构，合成流程如图 1 所示^[2]。具有亲水和疏水基团的表面活性剂在水的体系中先形成球形胶束，再形成棒状胶束：胶束的外表面由表面活性剂的亲水端构成，当表面活性剂浓度较大时，生成六方有序排列的液晶结构，溶解在溶剂中的无机单体分子因与亲水端存在作用力，沉淀在胶束棒之间的孔隙间聚合固化构成孔壁，煅烧或溶剂萃取除掉复合产物中的表面活性剂后得到类似液晶结构的无机介孔骨架，即有序介孔材料。

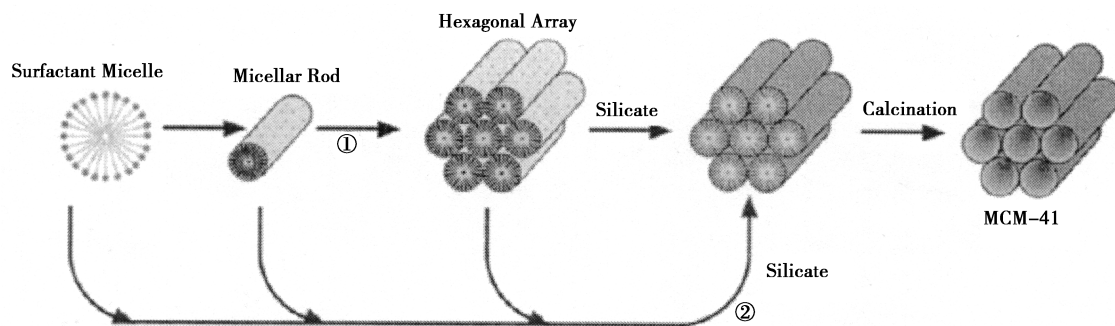


图 1 有序介孔材料的软模板法合成

Fig. 1 Schematic of soft-templated synthesis of ordered mesoporous materials

关于介孔 CeO_2 合成的最早报道追溯为意大利 Terribile^[7]等人于 1997 年发表的论文，在他们的研究工作中，尝试了以 CeCl_3 为铈源，阳离子表面活性剂 CTAB 为模版剂合成介孔态氧化铈，尽管 BET 比表面积结果超过了 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，但 TEM 图上更似为小颗粒自发堆积形成的孔隙。随后 2002 年 Morris 等^[8]报道了以乙酸铈为铈源，中性离子表面活性剂十六胺为模版剂，在溶液中通过 sol-gel 的方法合成出晶态的介孔 CeO_2 ，但其孔径非常小（约 2nm）而孔壁晶粒又非常粗大，导致了孔道的极易塌陷从而形成晶粒间的间隙孔。同年瑞典的 Lundberg 等^[9]报道了一种简单的方法——他们称之为直接煅烧法，在 CeCl_3 的乙醇溶液

中加入少量的嵌段共聚物 P123，转移至玻璃皿上直接煅烧从而形成薄膜状的介孔 CeO_2 ，尽管其实实验结果表明为孔道结构的 CeO_2 ，但孔道分布的规则性仍然是无序的。

为解决孔道有序性的问题，西班牙 Corma 等^[10]以自制的 5nm 规则球形小 CeO_2 颗粒为组装单元，通过嵌段共聚物 P123 的结构导向作用，合成了近六方结构的介孔 CeO_2 ，同时为增强其热稳定性，在溶液中巧妙引入硅源充当胶水一样的无定形粘结剂，从而形成 CeO_2 小球嵌入无定形 SiO_2 层的复合结构，但 CeO_2 的摩尔含量偏低且不能高于 0.5。Brezesinski^[11]等采用了溶剂挥发诱导自组装（EISA），以自制的嵌段共聚物 KLE 为模版剂，

CeCl_3 为铈源, 通过 dip-coating 并高温蒸发的形式获得了较为有序的晶态介孔结构薄膜, 但从其 HRTEM 的孔道端面来看, 应为随机取向的小晶粒围成的孔结构而非真正意义上的有序介孔结构。Pavasupree^[12] 等用一种改进的溶胶凝胶法合成了介孔 CeO_2 纳米粉体, 利用十二烷基氯化胺为模版剂, 乙酰丙酮为络合剂, 得到的粉体孔径分布窄, 而且反应条件温和。

在追求孔道有序化与稳定性的同时, 介孔 CeO_2 本身的过渡族金属离子的掺杂也逐渐引起了研究者的兴趣。Xiao^[13] 等在水热条件下合成了一系列花状介孔 $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, 并研究了一些掺杂物 $\text{M}=\text{Y}, \text{La}, \text{Zr}, \text{Pr}, \text{Sn}$ 对材料物理性质的影响, 发现由于宏观花状的形貌使得该材料具有较大的比表面积, 从而体现出对 CO 优异的催化氧化性能。Teng^[14] 等用多元醇法合成了介孔 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2-0.5$), 并以其为载体担载 CuO 在富氢气氛下对 CO 进行了选择性氧化测试, 发现当掺杂量 x 达到 0.5 时 CO 达到了最高的转化率。Sinha 等^[15] 利用中性离子表面活性剂十六胺合成了热稳定性较好的介孔 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 材料, 而且没有 TiO_2 晶相的析出, 发现其对可挥发性有机化合物甲苯具有良好的去除性能, 而且以其为载体负载贵金属 Pt 后表现的催化效果更加优异。

Yan^[16] 等利用廉价的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 与 ZrOCl_2 为原料, P123 为模版剂, 合成了一系列高度有序固

溶单相态的 $\text{Ce}_{1-x}\text{ZrO}_2$ 介孔材料, 推测 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 与 ZrOCl_2 可能在其中起到无机盐酸碱对 (acid-base pair) (赵东元首先提出) 的作用^[17]。并以有序介孔 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 为载体负载了少量纳米 Pt 粒子, 体现出了对 CO 氧化和环己烯良好的加氢性能, 如图 2 所示。

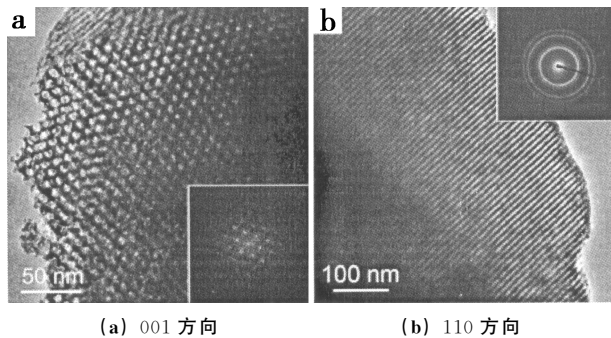
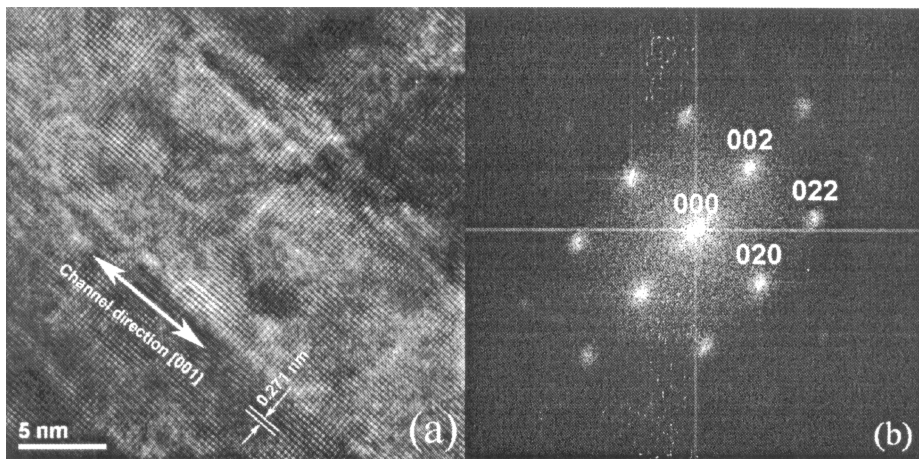


图 2 六方有序介孔 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x=0.5$) TEM 形貌

Fig. 2 TEM images of the mesoporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x=0.5$)

笔者以乙酸铈为无机源, P123 (或 F127) 嵌段共聚物为模版剂, 利用溶剂挥发诱导自组装的方法首次合成得到了孔壁晶粒高度定向排列的类单晶 (谓之“介孔介晶”) CeO_2 ^[18,19]。In-situ TEM 原位观测表明, 在 600°C 至 800°C 高温加热状态下, 孔壁完整性仍然得到了很好的维持, 原因在于晶粒取向高度一致的条件下晶粒的无序长大受到了很好的抑制, 从而避免了孔道的塌陷。由于高活性面 $\{200\}$ 的暴露, 介孔介晶 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 对 CO 氧化显示了最低的 T_{50} 值, 如图 3 所示。



(a) HRTEM 形貌 (b) 对应 FFT 图样

图 3 有序介孔介晶 CeO_2 单孔道 HRTEM 及其对应的 FFT 图样

Fig. 3 HRTEM image of a pore channel of mesoporous mesocrystal CeO_2 and its FFT pattern

2 硬模板法

硬模版法又被形象地称之为“纳米铸造”

(nano casting) 法, 相比于软模板法而言, 硬模版法工艺相对比较直接和简单。其主要利用无机前驱物在硬模版中浸渍吸附, 进而原位反应, 进一步脱

除硬模板得到有序介孔材料，如图 4 所示^[20]，主要采用两种模版：①有序介孔 SiO₂（如 MCM-48, SBA-15, KIT-6 等）；②介孔碳材料（CMK-3 等），但需要预先用介孔 SiO₂ 反相复制获得。均被称之为“重复复制”（repeated templating）工艺，前者是“软/硬”模版法，而后者为“软/硬/硬”模版法。由于硬模版法能有效避免软模版工艺中由于高温煅烧相转变时引起的结构塌陷，从而被广泛的应用于合成周期性有序介孔碳、贵金属、金属氧化物、碳化硅等材料。

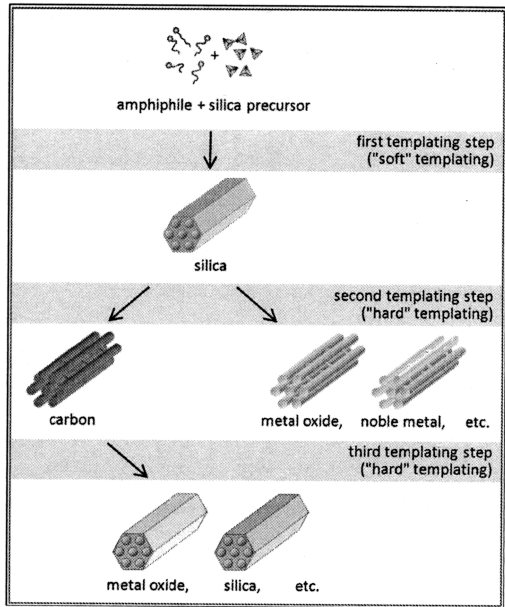


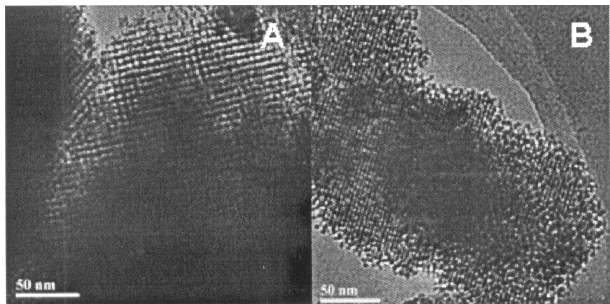
图 4 有序介孔材料的硬模版法合成

Fig. 4 Schematic of hard-templated synthesis of ordered mesoporous materials

Laha^[21]等最早利用 SBA-15 为硬模版反相复制合成了六方结构的有序介孔 CeO₂，并发现在 973 K 仍具有较好的热稳定性能。Jan^[22]等在酸性条件下先合成六方结构 SBA-15，再以其为模板合成得到介孔碳 CMK-3，焙烧去除碳后得到介孔 CeO₂，结果表明其很好地复制了 CMK-3 的六方有序介孔结构，与非孔的 CeO₂ 相比较，展示了对甲醇热分解良好的催化性能。Shen^[23]等以立方相介孔 SiO₂（KIT-6）为硬模版合成了有序介孔 CeO₂，并以其为载体采用液相浸渍的方法负载了不同量的 CuO，催化测试结果表明负载量在 20% 处对 CO 转化具有最低的 T₅₀ 值。

Ji^[24]等利用立方相 MCM-48 介孔分子筛为硬模板成功合成了具有长程有序 Ia3d 结构的介孔 CeO₂，结果表明产物很好的复制了原始模板的空间群结构，如图 5 所示，与商品化 TiO₂（P25）相

比，表现出对酸性橙 7 更优异的可见光催化降解效果。



(a) 110 方向 (b) 100 方向

图 5 立方有序介孔 CeO₂ TEM 形貌

Fig. 5 TEM morphology of cubic Ia3d mesoporous CeO₂

3 总结与展望

综上所述，经过十多年的发展，尽管有序介孔 CeO₂ 的合成手段得到了很大丰富，相应的各种类型的孔道也得到了很大拓展，但与其它有序介孔金属氧化物相比，在孔道结构稳定性方面仍然存在不足，而且目前大多以粉末形态为主，走向薄膜器件化还有许多困难需要克服。此外掺杂离子对其介孔结构影响的研究还欠深入，在以有序介孔 CeO₂ 为基负载贵金属形成主客体材料的相关研究尚有很大的探索空间。可以预见，鉴于有序介孔 CeO₂ 在催化应用方面的独特优势，该材料在汽车尾气净化、有机污染物降解、燃料电池等领域将发挥越来越重要的作用。

参考文献：

[1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710-713.

[2] 赵丽，余家国，赵修建，等. 介孔纳米结构材料的研究与发展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 5-10.

[3] Schüth F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3 184-3 195.

[4] Wu Z X, Hao N, Xiao G K, et al. One-pot generation of mesoporous carbon supported nanocrystalline calcium oxides capable of efficient CO₂ capture over a wide range of temperatures [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 2 495-2 503.

[5] Wan Y, Zhao D Y. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates [J]. Chem Review, 2007, 107: 2 821-2 860.

[6] 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.

[7] Terrible D, Trovarelli A, Leitenburg C, et al. Unusual oxygen storage/redox behavior of high-surface-area ceria prepared

- by a surfactant—assisted route [J]. *Chem Mater*, 1997, 9: 2 676—2 678.
- [8] Lyons D M, Ryan K M, Morris M A. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1 207—1 212.
- [9] Lundberg M, Skarman B, Cesar F, et al. Mesoporous thin films of high—surface—area crystalline cerium dioxide [J]. *Micro Mesop Mater*, 2002, 54: 97—103.
- [10] Corma A, Atinzar P, Garcia H, et al. Hierarchically meso-structured doped CeO_2 with potential for solar—cell use [J]. *Nature Mater*, 2004, 3: 394—397.
- [11] Brezesinski T, Antonietti M, Groenewolt M, et al. The generation of mesostructured crystalline CeO_2 , ZrO_2 and CeO_2 — ZrO_2 films using evaporation—induced self—assembly [J]. *New J Chem*, 2005, 29: 237—242.
- [12] Pavasupree S, Suzuki Y, Pivsa—Art S, et al. Preparation and characterization of mesoporous MO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{and Hf}$) nanopowders by a modified sol—gel method [J]. *Ceramic international*, 2005, 31: 959—963.
- [13] Xiao G, Li S, Li H, et al. Synthesis of doped ceria with mesoporous flowerlike morphology and its catalytic performance for CO oxidation [J]. *Micro Mesop Mater*, 2009, 120: 426—431.
- [14] Teng M, Luo L T, Yang X M. Synthesis of mesoporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.2-0.5$) and catalytic properties of CuO based catalysts [J]. *Micro Mesop Mater*, 2009, 119: 158—164.
- [15] Sinha A K, SuZuki K. Preparation and characterization of novel mesoporous ceria—titania [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1 708—1 714.
- [16] Yuan Q, Liu Q, Song W G, et al. Ordered mesoporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions with crystalline walls [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6 698—6 699.
- [17] Wan Y, Yang H, Zhao D Y. Host—guest chemistry in the synthesis of ordered non—siliceous mesoporous materials [J]. *Acc Chem Research*, 2006, 39: 423—435.
- [18] Ni C Y, Li X Z, Chen Z G. Oriented polycrystalline mesoporous CeO_2 with enhanced pore integrity [J]. *Micro Mesop Mater*, 2008, 115: 247—249.
- [19] Li X Z, Ni C Y, Chen F. Mesoporous mesocrystal $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ with enhanced catalytic property for CO conversion [J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 2 185—2 190.
- [20] Tiemann M. Repeated Templating [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 961—971.
- [21] Laha S C, Ryoo R. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates [J]. *Chem Comm*, 2003, 17: 2 138—2 139.
- [22] Jan R, Hanno S, Tanya T, et al. Mesoporous CeO_2 : Synthesis by nanocasting, characterisation and catalytic properties [J]. *Micro Mesop Mater*, 2007, 101: 335—339.
- [23] Shen W H, Dong X P, Zhu Y F. Mesoporous CeO_2 and CuO—loaded mesoporous CeO_2 : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property [J]. *Micro Mesop Mater*, 2005, 85: 157—162.
- [24] Ji P F, Zhang J L, Chen F, et al. Ordered mesoporous CeO_2 synthesized by nanocasting from cubic Ia3d mesoporous MCM—48 silica: formation, characterization and photocatalytic activity [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17 809—17 813.