



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114940509 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(21) 申请号 202210788735.X

(22) 申请日 2022.07.06

(71) 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路
南一段24号

(72) 发明人 唐文翔 曹艺嘉 张驰 唐盛伟

(51) Int. Cl.

C01F 17/235 (2020.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

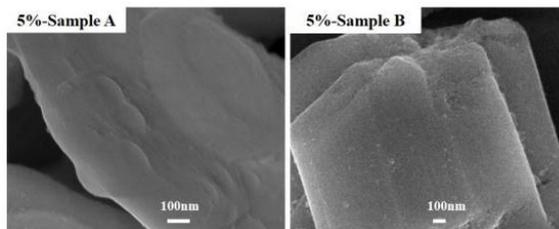
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈材料的方法

(57) 摘要

本发明具体涉及一种制备多孔氧化铈材料的制备方法,属于无机纳米材料制备相关技术领域。本发明分两步进行,第一步将一定量的六水硝酸铈、草酸、乙酸锌在室温下溶于去离子水中,将溶液混合搅拌进行共沉淀反应,之后置于烘箱中陈化得到复合草酸盐。陈化完后过滤、洗涤、干燥,煅烧去除草酸根,得到第一步的产品Zn-CeO₂掺杂多孔材料。第二步利用碱液或酸液将第一步的掺杂产品中锌组分去除,过滤、洗涤、干燥、煅烧,得到含有多级孔结构的氧化铈材料。本发明在较简单的条件下制备了无序多级孔结构氧化铈材料,比表面较高,其性能较好,可应用于VOCs催化降解、汽车尾气催化、紫外光屏蔽等多方面。



1. 一种掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈的方法,其特征在于包括以下制备步骤:

(1) 准确称取一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、草酸、乙酸锌在室温下溶于去离子水中,得到混合液并在室温下搅拌均匀,在 80°C 下陈化后得到白色沉淀;

(2) 过滤、洗涤、干燥,在 500°C 下煅烧,得到第一步的产品 Zn/CeO_2 孔状材料;

(3) 将第一步产品溶于去离子水中超声分散,加入溶剂在一定温度下搅拌反应,去除锌组分;

(4) 将反应后浊液过滤、洗涤、干燥,将干燥后固体样品放置于马弗炉中 350°C 煅烧2h,得到无序多孔氧化铈材料;

其中,步骤(1)所述的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.05\text{-}0.20\text{ mol/L}$ 、锌离子与铈离子的摩尔比范围在 $0.02\text{-}0.60$ 之间。

2. 根据权利要求1所述的掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈的方法,其特征在于所述步骤(3)中溶剂为尿素、氨水、氢氧化钠、稀盐酸中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈的方法,其特征在于所述步骤(3)中反应时间为 $4\text{-}12\text{h}$ 。

一种掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈材料的方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈的方法,无机纳米材料制备相关技术领域。

背景技术

[0002] 二氧化铈作为一种功能性稀土材料,由于其独特的性质,在催化、电化学和光学等领域有着广泛的应用。近年来,已经通过不同的方法合成出了氧化铈的纳微米结构,如暴露特定晶面的纳米棒/线、纳米立方、纳米八面体,具有二维有序、三维有序、随机排列多孔结构,掺杂结构等。其中多孔材料在催化领域具有重要应用,具有独特的优势,表现在有利于活性位点的充分利用,能增加比表面积和提高气体的流动与疏散。目前多孔氧化铈以及铈基复合氧化物主要还是借助模板,Zhang等人采用PS胶体模板方法成功制备了孔径可控的三维有序大孔Au/CeO₂催化剂,表现出对甲醛较好的催化氧化能力。但该方法步骤较为繁琐,需先利用单分散聚苯乙烯胶体球组装成三维有序聚苯乙烯胶体晶体模板(J.Zhang, et al., Appl. Catal. B, 2009. 91(1-2): p.11-20.)。中国专利CN201710107622.8以表面活性剂为模板,经溶胶-凝胶-发泡法制备多孔铈基复合氧化物。中国专利CN201410374724.2使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为高分子模板剂,采用电喷离子化技术制备产物为了二氧化铈多孔微球。中国专利CN201310228257.8主要是以表面活性剂或嵌段共聚物为软模板,卤虫卵壳为硬模板,加入金属盐和柠檬酸,制备多级孔道的物二氧化铈材料,但该方法得到的是0.4-1.5 μ m的大孔结构。此外,借助利用SBA-15和KIT-6介孔分子筛等硬模板在高温煅烧条件下也可制得多孔氧化铈(H.F. Gong, et al., New J. Chem., 2015, 39(12).9380-9388)。但是,无论是软模板法还是硬模板法都需要先引入模板再去模板这两步骤,使制备流程变得繁琐且在去除过程中容易造成孔道坍塌,且使用模板剂成本较高。综上可知,现目前的多孔氧化铈制备方法制备繁琐或者难以调控,且难以制成多级孔结构尤其是原子级别的孔结构,所以采用较简单的步骤及温和的条件有效合成多孔氧化铈材料的制备方法仍需探索。

发明内容

[0003] 本发明克服现有技术的缺点,提供了一种掺杂锌后再溶解制备多级孔结构二氧化铈材料的方法。

[0004] 本发明的多孔氧化铈制备方法包括以下步骤:

(1) 准确称取一定量的Ce(NO₃)₃·6H₂O、草酸、乙酸锌在室温下溶于去离子水中,得到混合液并在室温下搅拌均匀,在80℃下陈化后得到白色沉淀;

(2) 过滤、洗涤、干燥,在500℃下煅烧,得到第一步的产品Zn/CeO₂孔状材料,记为样品 A;

(3) 将第一步产品溶于去离子水中超声分散,加入溶剂并在一定温度下搅拌反应,去除锌组分;

(4) 将反应后浊液过滤、洗涤、干燥,将干燥后固体样品放置于马弗炉中350℃煅烧2h,得到多孔氧化铈材料;

其中,步骤(1)所述的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为0.05-0.20 mol/L、锌离子与铈离子的摩尔比范围在0.02-0.60之间。

[0005] 优选地,步骤(1)中 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ce}}=X$ ($X=0.02-0.20$)。

[0006] 优选地,步骤(1)所述的溶液加料顺序为先将乙酸锌固体加入到硝酸铈溶液中溶解后再加入草酸溶液。

[0007] 优选地,步骤(1)所述陈化时间为8-16h。

[0008] 优选地,步骤(3)中溶剂为尿素溶液、浓氨水。

[0009] 优选地,步骤(4)中反应时间为5-8h。

[0010] 本发明以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、草酸、乙酸锌、尿素为原料,制得了具有多级孔结构的氧化铈材料,该方法的优点有:

(1) 制备方法简单:未使用模板剂,先采用共沉淀法制备孔状复合氧化物,再采用溶剂刻蚀进行原位造孔,得到了多级孔状氧化铈材料。(2) 所制得的多孔氧化铈对甲苯催化性能较好。

附图说明

[0011] 图1为本发明实例1 的扫描电镜图。

[0012] 图2为本发明实例1的甲苯催化氧化性能图。

[0013] 图3为本发明实例2的 N_2 吸脱附等温曲线。

[0014] 图4为本发明实例3的XRD图。

具体实施方式

[0015] 现将本发明的具体实施例叙述于后:

实施例1

(1) 准确称取8.682g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4.538g草酸、0.220g乙酸锌($X=5\%$) 在室温下溶于200ml去离子水中,得到混合溶液并搅拌均匀,在80℃下陈化后得到白色沉淀;

(2) 过滤分离出白色沉淀,洗涤、干燥,在500℃下煅烧,得到第一步的产品5%-Zn/ CeO_2 孔状材料(Sample A);

(3) 将第一步产品溶于去离子水中超声分散,加入0.15mol/l尿素溶液并将其置于80℃水浴锅中水浴搅拌反应4h,去除锌组分;

(4) 将反应后浊液过滤,洗涤,干燥,将干燥后固体样品放置于马弗炉中350℃煅烧2h,得到无序多孔氧化铈材料(Sample B)。

[0016] 实施例2

(1) 准确称取8.682g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4.538g草酸、0.220g乙酸锌($X=5\%$) 在室温下溶于200ml去离子水中,得到混合溶液并搅拌均匀,在80℃下陈化后得到白色沉淀;

(2) 过滤分离出白色沉淀,洗涤、干燥,在500℃下煅烧,得到第一步的产品5%-Zn/ CeO_2 孔状材料(Sample A);

(3) 将第一步产品溶于去离子水中超声分散,加入氨水在室温下搅拌反应10h,去

除锌组分；

(4) 将反应后浊液过滤，洗涤，干燥，将干燥后固体样品放置于马弗炉中350℃煅烧2h，得到无序多孔氧化铈材料 (Sample B)。

[0017] 实施例3

(1) 准确称取8.682g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4.538g草酸、0.439g乙酸锌 (X=10%) 在室温下溶于200ml去离子水中，得到混合溶液并搅拌均匀，在80℃下陈化后得到白色沉淀；

(2) 过滤分离出白色沉淀，洗涤、干燥，在500℃下煅烧，得到第一步的产品10%-Zn/ CeO_2 孔状材料 (Sample A)；

(3) 将第一步产品溶于去离子水中超声分散，加入0.15mol/l尿素溶液并将其置于80℃水浴锅中水浴搅拌反应4h，去除锌组分；

(4) 将反应后浊液过滤，洗涤，干燥，将干燥后固体样品放置于马弗炉中350℃煅烧2h，得到无序多孔氧化铈材料 (Sample B)。

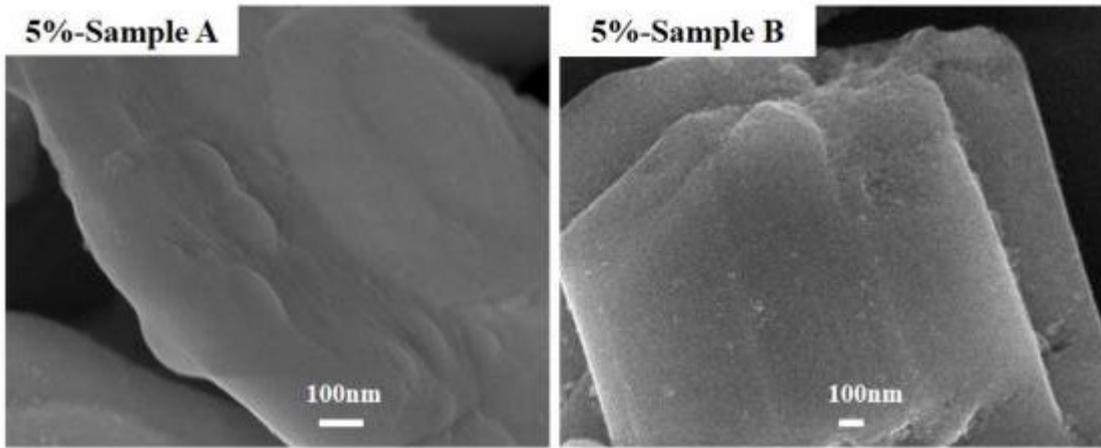


图1

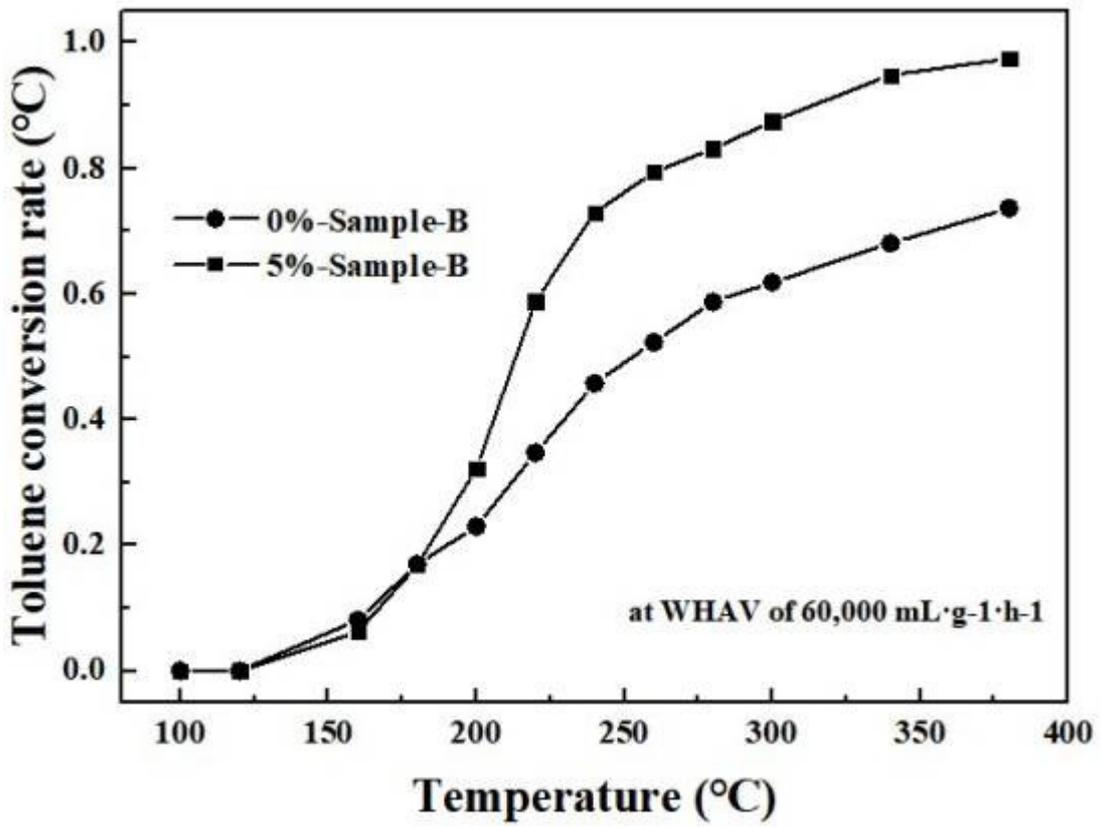


图2

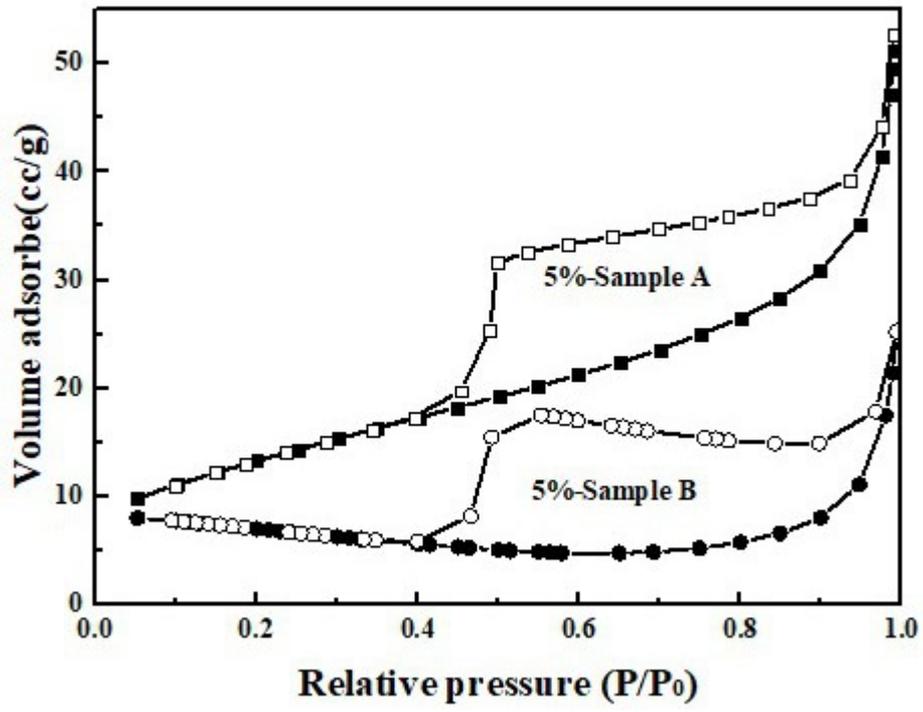


图3

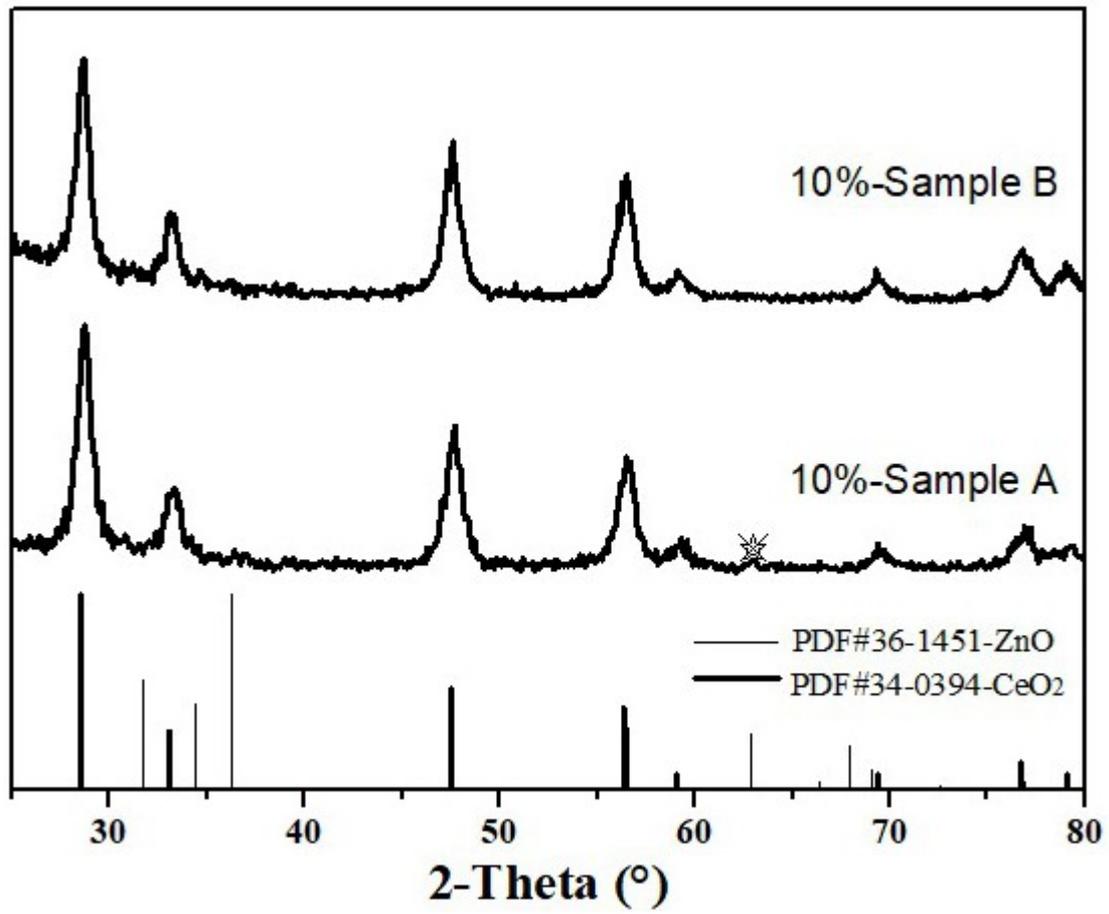


图4