

文章编号: 1000-5862(2017)06-0557-05

花状 Fe/CeO_2 固溶体多级结构的合成与 电化学性能研究

夏丽娟 温 慧 张 航 王 雷* 钟声亮

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和无水 FeCl_3 为原料、乙二醇为溶剂,通过溶剂热法成功地制备了花状 Fe/CeO_2 固溶体多级纳米结构. 考察了温度和时间对产物形貌的影响. 用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、能谱分析仪(EDX)和热分析(TG)对产物进行了表征. 当硝酸铈和氯化铁的物质的量的比为 1:1,反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 12 h 时,产物尺寸分布均匀,为花状结构,直径约为 5 μm . 用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗电化学方法研究了其电化学性能. 结果表明: Fe/CeO_2 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中发生了相互协同的氧化-还原和嵌入/脱嵌反应,有望用作超级电容器的电极材料.

关键词: 溶剂热法; 二氧化铈; 稀土; 超级电容器

中图分类号: O 611.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.06.02

0 引言

CeO_2 是最重要的稀土氧化物之一^[1]. 由于其独特的性能,包括储氧能力、氧离子导电性和高机械强度,近年来引起了人们的高度关注,在固态电化学器件、催化剂、生物医药、环境化学等领域具有广泛的应用^[2-5].

CeO_2 具有萤石结构,每个 Ce^{4+} 被 8 个近似的 O^{2-} 包围,形成 1 个立方体的角并与 4 个 Ce^{4+} 配位, CeO_2 的主要优点是由于其能够在 $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 之间可逆变价的能力以及存在氧空位,这对于催化活性非常重要^[5]. 杂原子的引入可以通过替代 CeO_2 晶格中的 Ce^{4+} 而引起更多的氧空位,这导致更高的氧迁移率以及从晶格到杂原子氧化物和二氧化铈的表面扩散. 近年来,一系列基于 CeO_2 的混合双金属氧化物已被广泛研究,结果显示优于纯 CeO_2 的催化性能. 到目前为止,通常通过增加这些催化剂中的氧空位缺陷的密度,将 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等低价过渡金属离子引入到 CeO_2 晶格中,增加这些催化剂中的氧空位缺陷的密度,以提高二氧化铈纳米结构的催化活性^[6-11]. 其中 Fe^{3+} 被认为是最理想的候选物之一,因为它易替代 Ce^{4+} 或者

进入 CeO_2 的晶格间隙形成供体或接受体,从而减少二氧化铈的带隙. 此外,由于氧化还原行为($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)的协同作用, $\text{Ce}-\text{Fe}-\text{O}$ 固溶体对催化活性具有明显的积极作用^[12].

D. Jampaiah 等^[12]通过水热合成制备了几种不同 Fe^{3+} 掺杂浓度的 CeO_2 纳米棒,并测试过氧化物酶活性和葡萄糖检测. 在近弱酸性(pH 值为 4)和宽温度范围(4 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$)下, $\delta\text{Fe}/\text{CeO}_2$ NRs 催化剂表现出优异的过氧化物酶活性. Hao Shiyong 等^[13]利用三嵌段共聚物 P123 作为模板合成了掺杂 Fe^{3+} 的介孔二氧化铈,通过在弱自然光照射下对罗丹明 B (RhB) 染料的分解进行光催化活性评价,结果表明 15% 的 $\text{Ce}-\text{Fe}-\text{O}$ 样品在所有 Fe^{3+} 掺杂的 CeO_2 样品中显示出最高的光催化活性,并且在日光照射 12 h 后溶液中的残余 RhB 水平几乎可以忽略不计. Wang Yangang 等^[14]通过使用硅质 SBA-15 作为模板,制备了一系列具有有序 2 维六方孔结构和不同 Fe 掺杂浓度的新型 Fe/CeO_2 催化剂,在模拟的太阳辐射下测试 CO_2 的还原,发现 Fe/CeO_2 催化剂的光催化活性随 Fe 掺杂浓度的增加而增加. D. Channe-iaet 等^[15]通过使用火焰喷涂热解获得具有不同 Fe

收稿日期: 2017-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(21641008, 91622105, 21301078), 江西省对外科技合作计划(20151BDH80049), 江西省教育厅科学技术研究(GJJ13215), 江西师范大学第三批青年英才培育资助计划, 江西省博士后科研, 江西师范大学博士后研究人员科研, 江西师范大学博士启动基金和江西师范大学校青年成长基金资助项目.

通信作者: 王 雷 (1984-) 男, 安徽淮北人, 副教授, 博士后, 主要从事稀土功能材料的研究. E-mail: leiwang@jxnu.edu.cn

掺杂剂浓度的 CeO_2 纳米颗粒(未掺杂 Fe 和掺杂 Fe) 结果表明颗粒在可见光照射下, Fe/CeO_2 对甲酸和草酸降解效率优于未掺杂的纳米颗粒.

合成 Fe 掺杂的 CeO_2 的方法有水热法、模板法、火焰喷雾热解法、溶胶-凝胶法等. 然而, 制备均匀固溶体所需的温度和时间是有一定程度的限制的, 寻找一种简单而低成本的方法仍然是一个挑战. 此外, 鲜有关于 Fe 掺杂 CeO_2 的电化学性能的研究报道. 因此, 研究 Fe 掺杂 CeO_2 催化剂的合成方法是非常重要的和有意义的. 本文通过温和的溶剂热法快速制备了 $\text{Fe}-\text{Ce}-\text{O}$ 固溶体, 不用任何表面活性剂或模板, 并研究了其电化学性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有使用的化学药品均未经任何进一步纯化. $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和无水 FeCl_3 均为分析纯的市售试剂.

使用具有 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$) 的 Rigaku X-射线衍射仪进行 X-射线粉末衍射(XRD). 扫描电子显微镜与能量色散 X-射线光谱(SEM-EDX, 日立 S-3400) 相结合. 用 Diamond TG/DTA 热分析仪, 在室温至 $800\ ^\circ\text{C}$ 的空气中以 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒定加热速率进行热重分析(TGA). 在电化学工作站(CHI760E, 上海辰华仪器公司) 测试材料的电化学性能.

1.2 实验方法

以 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和无水 FeCl_3 为原料, 具体步骤如下: 将 $0.1\ \text{mmol}$ $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在 $25\ \text{mL}$ 乙二醇中, 然后将 $0.1\ \text{mmol}$ FeCl_3 加入到上述溶液中, 在室温下剧烈磁力搅拌形成混合溶液. 搅拌 $10\ \text{min}$ 后, 将所得溶液转移到 $40\ \text{mL}$ 的聚四氟乙烯反应釜中, 然后在 $180\ ^\circ\text{C}$ 下保持 $12\ \text{h}$. 反应结束后, 通过离心收集沉淀物, 用乙醇洗涤 3 次. 然后将所得产物在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥炉中干燥, 最后将样品在 $400\ ^\circ\text{C}$ 空气氛围中煅烧 $3\ \text{h}$, 得到最终产物.

1.3 电极制备与电化学性能测试

将制备好的 Fe/CeO_2 、乙炔黑和 PTFE 乳液(Polytetrafluoroethylene, PTFE, $w = 60\%$) 按质量比为 $8:1:1$ 混合后, 加入适量无水乙醇超声 $10\ \text{min}$, $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干后, 做成片状烘干后截取 $1.4\ \text{mg}$ 的电极片, 然后在 $10\ \text{MPa}$ 的压力下压制在镍网集流体上, 再把制好的电极片在电解液($2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH) 中进行活化. 采用三电极系统, 以制备的电极片为

工作电极、镍网为对电极、 Ag/AgCl 电极为参比电极, 窗口电压 $0.15 \sim 0.37\ \text{V}$, 在电化学工作站上测试材料的电化学性能.

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜(SEM) 分析

图 1 是前驱体的形态 SEM 图, 前驱体的形态是由直径约 $2.0\ \mu\text{m}$ 的薄片组成的花状结构. 为了研究反应参数对反应产物形态的影响, 进行了一系列对照实验, 对其形貌演化进行了系统研究. 首先, 通过固定其他反应条件, 研究反应时间对产物形貌的影响. 图 2 是不同反应时间所得产物的 SEM 图. 当反应时间为 $8\ \text{h}$ 时(图 2(a)), 所得样品是由大量的花状结构组成, 相比较典型样品(图 1), 形貌基本相似, 但是样品中有杂质, 可能是因为没有反应完全. 当反应时间为 $16\ \text{h}$ 时(图 2(b)), 虽然有花状结构生成, 但是明显看到花状结构并不均一, 而且组成花状结构的片状变厚, 可能因为反应时间长了. 当增加反应时间至 $20\ \text{h}$ 时(图 2(c)), 可以看到产物形貌变化很大, 跟之前的产物相比, 组成花状结构的片状变得很厚. 继续延长反应时间至 $24\ \text{h}$ (图 2(d)), 产物由大量黏连的片状组成, 几乎没有什么形貌.

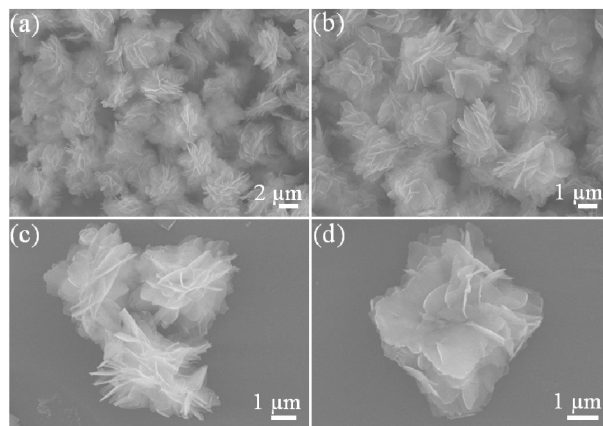
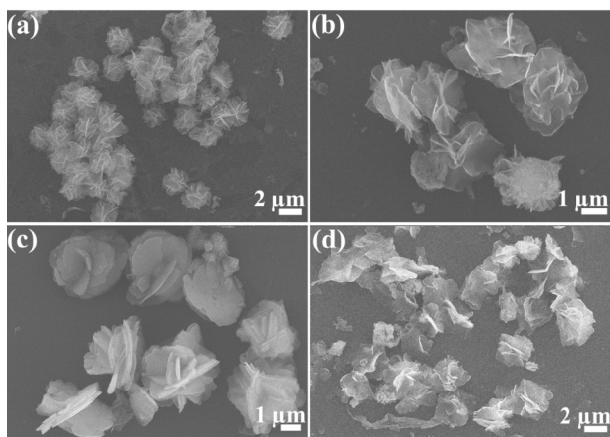


图 1 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]: \text{FeCl}_3$ 的摩尔比为 $1:1$, 在 $180\ ^\circ\text{C}$ 反应 $12\ \text{h}$ 所得前驱体的 SEM 图

研究了反应物摩尔比对产物形貌的影响, 如图 3 所示. 当 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{FeCl}_3)$ 为 $1:1$ 时, 产物由大量的核桃状组成, 有少量的片状出现; 当 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{FeCl}_3)$ 为 $1:3$ 、 $1:4$ 及 $1:5$ 时, 出现多种不规则的形貌, 这说明反应物比例对产物形貌的影响特别大.

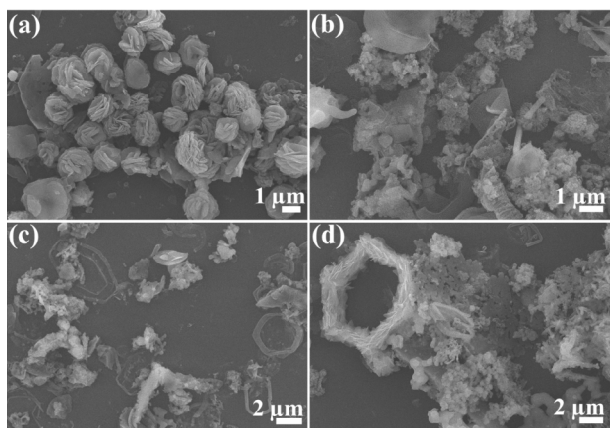
通过对比反应时间、反应物比例对产物形貌的影响, 最终确定反应物摩尔比为 $1:1$, 在 $180\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $12\ \text{h}$ 得到的产物为典型样品的前驱体, 图 4 是典型样品在空气氛围中煅烧后的 SEM 图, 可能由于高温煅烧, 产物的形貌发生了一些变化, 但是还是可以

看出产物基本上是花状结构。



(a) 8 h; (b) 16 h; (c) 20 h; (d) 24 h.

图2 [Ce(NO₃)₃·6H₂O]:FeCl₃ 的摩尔比为 1:1, 反应温度为 180 ℃, 不同反应时间下所得前驱体的 SEM 图



(a) 1:1; (b) 1:3; (c) 1:4; (d) 1:5.

图3 反应温度为 180 ℃, 反应时间为 12 h 不同原料比 ([Ce(NO₃)₃·6H₂O]:FeCl₃) 条件下所得前驱体的 SEM 图

2.2 热重(TG) 分析

在空气中测量的 TG 曲线(见图 5) 显示出一个主要的质量损失, 低于 280 ℃ 的时候总质量损失约为 43%, 主要消除了物理吸收的水分和 EG 分子^[16]。

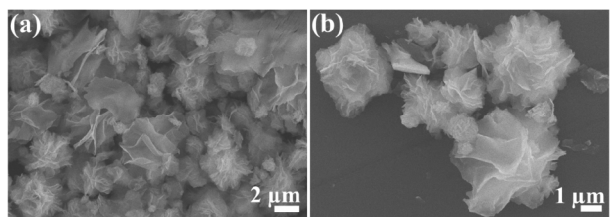


图4 [Ce(NO₃)₃·6H₂O]:FeCl₃ 的摩尔比为 1:1, 在 180 ℃ 反应 12 h 下所得的前驱体煅烧之后的产物 SEM 图

2.3 X-射线衍射(XRD) 分析

图 6 为典型样品前驱体的 XRD 图谱, 图中有衍射峰, 是由于形成了铈的乙醇盐^[17]。图 7 为煅烧产物的 XRD 图谱, 所有的峰都很明显, 与立方相的 CeO₂ 的标准卡片(JCPDS card No. 34-0394) 完全吻合^[13]。

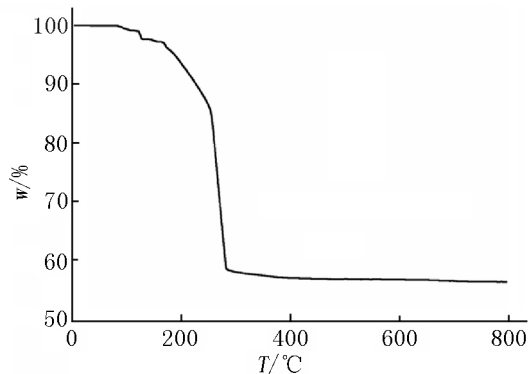


图5 典型样品前驱体的 TG 曲线

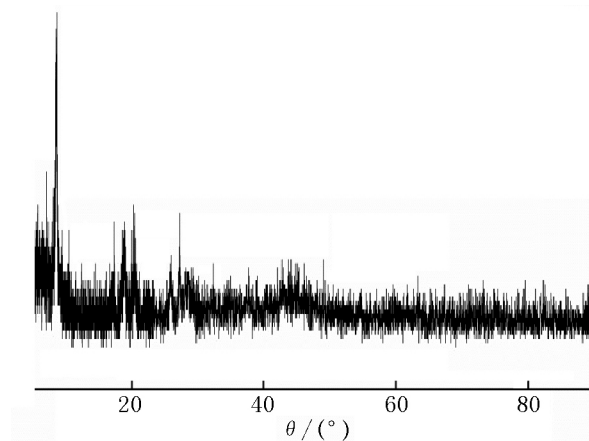


图6 典型样品前驱体的 XRD 图

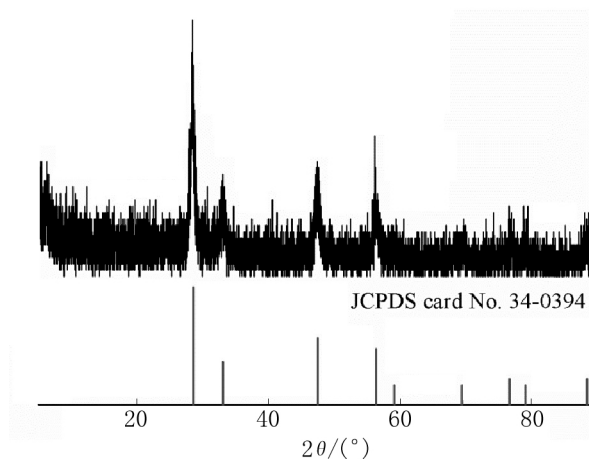


图7 在空气氛围 400 ℃ 下煅烧 3 h 得到的产物的 XRD 图

2.4 能谱(EDX) 分析

图 8 为能谱图(EDX), 能谱图表明产物中含有

Fe、Ce、O、C,但是 XRD 图中并没有明显的 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 的衍射峰出现,说明 Fe 掺杂进了 CeO_2 的晶格中,成功地制备出了 Fe/CeO₂ 固溶体^[13].

2.5 电化学性能测试

图 9 为 Fe/CeO₂ 材料在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中不同扫描速率下的循环伏安曲线、不同电流密度下的恒流充放电曲线以及阻抗(Nyquist)曲线. 由图 9(a) 可见, CV 曲线的形状表示电容性能. 图中出现了一对氧化/还原峰,这表明 Fe/CeO₂ 电极发生了氧化/还原反应. 众所周知,伏安电流始终与扫描速率成正比,在较低的扫描速率下,电解质 K^+ 离子完全扩散到材料中,在电极内部发生嵌入/脱嵌运动,因此,它们有足够的时间使用电极材料的所有活性部位进行电荷储存. 在更高的扫描速率下,电解质离子的运动受时间的限制,仅外部活性表面用于电荷存储,电极反应受到了一定程度的限制^[18-19]. 图 9(b) 是 Fe/CeO₂ 材料不同电流密度下的恒流充放电曲线(GCs),图中出现了明显的充放电平台,曲线的结构表明 Fe/CeO₂ 电极具有优异的

下,电极具有较高数量的活性位点和较高的比电容,由于大量可用于扩散的时间,离子所接触的活性位点的数量相当高. 在较高电流密度下,进入电极内部活性位点的离子数量的减少导致电容降低^[18]. 在大电流下充放电时,由于扩散时间少,电解质离子来不及发生氧化/还原反应和嵌入/脱嵌反应,导致电化学性能下降^[19]. 从图 9(c) 可以看出,溶液的电阻($R_s = 3.3 \Omega$)是高频区与横轴相交得到的;低频区倾斜直线的斜率大于 1,既显示了电极的理想电容行为,又表现出由扩散控制的 Warburg 阻抗特性(K^+ 进入电极引起的扩散电阻)^[18-19].

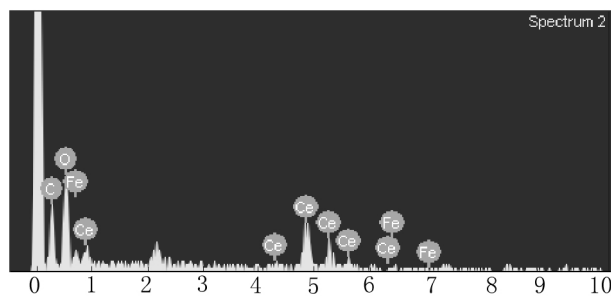


图 8 产物的 EDX 图

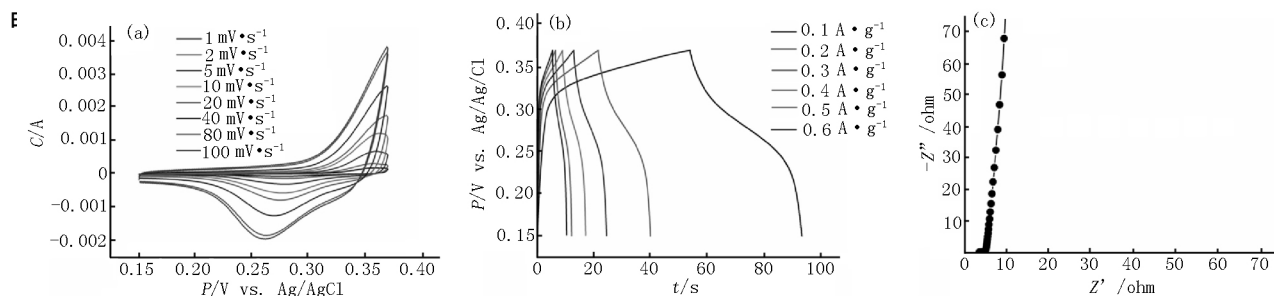


图 9 Fe/CeO₂ 材料在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中的 (a) 不同扫描速率下的循环伏安曲线(CVs); (b) 不同电流密度下的恒流充放电曲线(GCs); (c) 交流阻抗(Nyquist plot) 曲线

3 结论

通过溶剂热法成功地合成了花状 Fe/CeO₂ 固溶体,不用任何表面活性剂或模板,这为掺杂 Fe 的 CeO₂ 的合成提供了一种新的途径. 研究了反应时间、反应物比例对反应产物的影响,通过 SEM、TG、EDX、XRD 图谱对产物进行了表征. 此外,测试了其电化学性能,结果表明: Fe/CeO₂ 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中发生了相互协同的氧化-还原和嵌入/脱嵌反应,可用作超级电容器的电极材料.

4 参考文献

[1] 廖媛媛,李苑,邹红红,等. 有机胺辅助纳米二氧化铈的微波合成[J]. 江西师范大学学报:自然科学版,

2016,40(3):235-238.

- [2] Mogensen M, Sammes N M, Toppett G A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria [J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 63-94.
- [3] Liu Xiangwen, Zhou Kebin, Wang Lei, et al. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(9): 3140-3141.
- [4] Tarnuzzer R W, Colon J, Patil S, et al. Vacancy engineered ceria nanostructures for protection from radiation-induced cellular damage [J]. Nano Lett, 2005, 5(12): 2573-2577.
- [5] Tang Wenxiang, Gao Puxian. Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization and application in energy and environmental catalysis [J]. MRS Commun, 2016, 6(4): 311-329.
- [6] Yang Ke, Li Dongfeng, Huang Weiqing, et al. Origin of en-

- hanced visible-light photocatalytic activity of transition-metal (Fe, Cr and Co)-doped CeO₂: effect of 3d orbital splitting [J]. Applied Physics A, 2016, 123(1): 96.
- [7] Zhong Shengliang, Zhang Linfei, Wang Lei, et al. Uniform and porous Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} solid solution nanodisks: preparation and their CO oxidation activity [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(24): 13127-13132.
- [8] Zhang Xueying, Wei Jingjing, Yang Hongxiao, et al. One-pot synthesis of Mn-doped CeO₂ nanospheres for CO oxidation [J]. Eur J Inorg Chem, 2013, 2013(25): 4443-4449.
- [9] Bao Huizhi, Qian Kun, Fang Jun, et al. Fe-doped CeO₂ solid solutions: substituting-site doping versus interstitial-site doping, bulk doping versus surface doping [J]. Applied Surface Science, 2017, 414: 131-139.
- [10] 李树娜, 石奇, 李小军, 等. 金属掺杂 Ce-M (M = Fe, Ni 和 Cu) 催化剂的 CO 低温氧化性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(6): 707-713.
- [11] 晏冬霞, 王华, 李孔斋, 等. Ce_{1-x}Fe_xO₂ 复合氧化物的结构及其催化碳烟低温燃烧性能 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(2): 331-337.
- [12] Jampaiah D, Reddy T S, Kandjani A E, et al. Fe doped CeO₂ nanorods for enhanced peroxidase-like activity and their application towards glucose detection [J]. J Mater Chem B, 2016, 4(22): 3874-3885.
- [13] Hao Shiyong, Hou Jie, Aprea P, et al. Photocatalytic activity under weak visible light of Fe³⁺ doped mesoporous CeO₂ [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(38): 14617-14622.
- [14] Wang Yangang, Wang Fei, Chen Yuting, et al. Enhanced photocatalytic performance of ordered mesoporous Fe-doped CeO₂ catalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation [J]. Appl Catal: B, 2014, 147: 602-609.
- [15] Channei D, Inceesungvorn B, Wetchakun N, et al. Photocatalytic activity under visible light of Fe-doped CeO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis [J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 3129-3134.
- [16] Zhong Shengliang, Deng Bin, Xu Anwu, et al. Preparation and Characterization of 3D Flower-like La₂O₃ Nanostructures [J]. Current Nanoscience, 2011, 7(3): 407-414.
- [17] Zhang Jingcai, Guo Jinxin, Liu Wei, et al. Morphology control, growth mechanism and enhanced catalytic activity of mesoporous CeO₂ microparticles [J]. Eur J Inorg Chem, 2015, 2015(31): 5209-5217.
- [18] Maheswari N, Muralidharan G. Supercapacitor behavior of cerium oxide nanoparticles in neutral aqueous electrolytes [J]. Energy Fuels, 2015, 29(12): 8246-8253.
- [19] 代芳, 朱杨军, 李平, 等. 纳米 K-MnO₂ 嵌入化合物的制备与电化学性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2016, 40(6): 551-555.

The Synthesis and Electrochemical Performance of Flower-Like Hierarchical Fe/CeO₂ Solid Solution

XIA Lijuan, WEN Hui, ZHANG Hang, WANG Lei*, ZHONG Shengliang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: In this paper, flower-like Fe/CeO₂ Hierarchical nanostructures are successfully prepared through a hydrothermal method using Ce(NO₃)₃ · 6H₂O and anhydrous FeCl₃ as raw materials and ethylene glycol as solvent. The effects of reaction temperature and reaction time on the morphology of the product are investigated. The products are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDX) and thermal analysis (TG). The uniform product with a diameter of about 5 μm is obtained when the ratio of cerium nitrate (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) and ferric chloride (FeCl₃) is 1:1 after the reaction mixture is heated at 180 °C for 12 h. Electrochemical performance of Fe/CeO₂ in 2 mol · L⁻¹ KOH electrolyte is studied by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that Fe/CeO₂ presents the synergistic oxidation-reduction and insertion-deinsertion reaction in 2 mol · L⁻¹ KOH electrolyte and can be used as electrode material for supercapacitor.

Key words: solvothermal method; cerium oxide; rare earth; supercapacitor

(责任编辑: 刘显亮)