

Research Progress of Preparation of Nano CeO₂

Li Cui¹, Yaqin Hu¹, Fanming Meng^{1,2*}

¹School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei

²Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Anhui University, Hefei

Email: *mrmeng@ahu.edu.cn

Received: Jul. 2nd, 2014; revised: Aug. 3rd, 2014; accepted: Aug. 12th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

CeO₂ is a kind of cheap industrial materials widely used; it has a broad market prospect. CeO₂ has been widely used in catalysis, solid oxide fuel cell, functional ceramics, and UV absorption materials. In this paper, by analyzing the structure characteristics, the electron energy and the characteristics of cerium oxide, four kinds of preparation of cerium oxide are introduced which are solid phase method, liquid phase method, gas phase method, and hydrothermal method.

Keywords

CeO₂, Solid Phase Method, Liquid Phase Method, Gas Phase Method, Hydrothermal Method

纳米CeO₂的制备研究进展

崔丽¹, 胡雅琴¹, 孟凡明^{1,2*}

¹安徽大学物理与材料科学学院, 合肥

²安徽大学安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥

Email: *mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2014年7月2日; 修回日期: 2014年8月3日; 录用日期: 2014年8月12日

*通讯作者。

摘要

二氧化铈是一种廉价且用途极广的工业材料，具有广阔的市场应用前景。二氧化铈在催化、固体氧化物燃料电池、功能陶瓷、紫外吸收材料中具有广泛的应用。本文通过对氧化铈的结构特点及其电子及能带特点的分析，介绍了四种制备氧化铈的方法分别是固相法，液相法，气相法和水热法。

关键词

二氧化铈，固相法，液相法，气相法，水热法

1. 引言

铈是一种镧系元素，具有很强的氧化 - 还原性能。氧化铈是稀土氧化物系列中活性较高的氧化物催化剂，具有较为独特的晶体结构、较高的储氧 - 释氧能力(OSC)、较强的氧化 - 还原性能($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)，因此受到人们的极大关注。氧化铈作为一种廉价且用途广泛的重要工业原料，已广泛的应用于发光材料、电子材料、化学机械抛光、紫外线吸收材料、固体氧化物燃料电池、汽车尾气净化催化材料等[1]-[5]。近年来，特殊形貌和结构的纳米氧化铈，诸如：氧化铈纳米线[6]、纳米纤维[7]、纳米管[8]、纳米棒[9]、纳米立方体[10]和纳米中空材料[11]-[13]等，越来越引起人们对其研究的极大兴趣。

2. 氧化铈的结构特点

CeO₂ 晶体是典型的萤石立方结构，这种结构的特点是立方四面体配位，空间群为 Fm3m。单位晶胞的分子数 $z = 4$ ，阳离子组成亚晶格呈面心立方结构，阴离子组成亚晶格呈简单立方结构。Ce⁴⁺为立方配位，被 8 个 O²⁻离子所包围，而 O²⁻为四面体配位，被四个 Ce⁴⁺所包围。CeO₂ 晶体结构如图 1 所示。

这种结构的一个重要的特征是 O²⁻离子构成的立方亚晶格的体心格位，每隔一个被一个 Ce⁴⁺离子占据，而另一个空着。这样的晶格中含有丰富的间隙位置，因而形成间隙阴离子的激活能非常的低。CeO₂ 晶体一般只形成阴离子 Frenkel 缺陷，而不产生阳离子空位。这是因为当晶格中存在 Ce⁴⁺离子空位(V_{Ce}^{4+})时，最邻近的八个 O²⁻离子将分别带有 2/4 个负电荷，它们之间直接接触产生强烈的排斥作用，而不能稳定存在，从而导致结构的坍塌。因此 CeO₂ 晶体是阳离子亚晶格非常稳定，即使掺杂离子的浓度很高是仍然保持本身的晶体结构。这样结构的多的八面体空位允许离子快速扩散。经高温还原 CeO₂ 具有氧缺位，

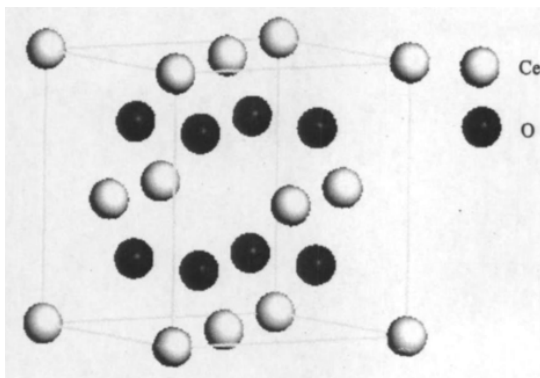


Figure 1. Schematic diagram of crystal structure of CeO₂
图 1. CeO₂ 晶体结构示意图

非化学计量比的 CeO_{2-x} 氧化物, 在低温下($T < 450^{\circ}\text{C}$), CeO₂ 可以形成一系列组成各异的氧化物($0 < x < 0.5$) [14] [15]。值得注意的是即使从晶格中失去相当数量的氧, 形成大量的氧空位之后 CeO_{2-x} 仍然能保持萤石型晶体结构, 这种亚稳定氧化物暴露于氧化环境时又易被氧化为 CeO₂, 具有优越的储存和释放氧功能及氧化还原反应的能力。

3. 氧化铈的电子及能带特点

在理想的 CeO₂ 晶体中, Ce 原子优化前的电子数为 12 e, 优化后定域在 Ce 原子周围的电子数 10.70 e, 失去了 1.30 e, 成为电子的给予体。O 原子优化前的价电子的构型为 $\text{S}: 2s^2 2p^4$, 优化后的构型为 $\text{O}: 2s^{1.872} p^{4.79}$, 定域在 O 原子周围的电子数 6.65 e, 每个 O 原子得到 0.65 e, O 原子得到电子成为受主。Ce 原子和 O 原子距离很近, Ce 的 4f 轨道电子几乎全部给出, 4f 轨道电子虽然定域性很强, 但是仍然有部分与 O 原子的 2p 轨道成键, 而 Ce 的 5p 和 5d 轨道与 O 原子的 2p 轨道也有相互作用, 从而导致 Ce 原子的 5p 和 5d 轨道由多余的部分电子占据。Ce 原子失去部分电子而带有 1.30 e 的正电荷, 每个 O 原子的有效电荷为 -0.65 e, 得到的电荷与 Ce 原子失去的电荷相等。Ce 原子和 O 原子形成共价键, 键的极性很强, 即形成的化学键强度很大, 离子性很弱。

在 CeO₂ 的能带图中, 价带可以分成三个区域; 导带可以分成两个区域。根据固体能带理论, 要成为优良的导体的先决条件是费米能级与一个或者更多的能带相交且与费米能级相交的能带较宽, 而立方萤石结构的 CeO₂ 均不满足上述条件, 这说明 CeO₂ 是一种导电性很弱的材料。而在价带底的 -30 eV 以下的区域, 主要是由 s 轨道电子起作用; 在 -20~-10 eV 的区域内, 主要是由 s 轨道和 p 轨道电子起作用; 在价带顶部 -5 eV 以上区域, 有很多 O 的 2p 轨道特征和较少的 d 轨道特征。然而 Fermi 能级之上的窄能带主要是 Ce 的 4f 态提供, 其导带顶部有 d 轨道特征。CeO₂ 中 O2p 和 Ce4f 之间的能带宽度约为 2.2 eV。因此, CeO₂ 导电性较弱, 是一种典型的绝缘体。

4. 氧化铈的制备方法

4.1. 固相法

固相法是指通过固体化合物或通过固相反应形成前驱体, 经过高温分解从而获得纳米粉体的方法。一般认为固相反应经历四个阶段: 反应物的扩散、化学反应、晶体形核和晶体生长。固相法所用的设备简单、操作方便, 但是所得的粉体往往纯度不够, 粒度的分布不均匀, 适用于对产物粒度要求比较低的场合。李永绣 [16] 等人以水合碳酸铈为原料, 采用机械球磨法合成纳米 CeO₂, 并在制备过程中引入惰性盐氯化钠来提高球磨效果, 而得到球形纳米 CeO₂。王彬 [17] 等人通过将碳酸铈和甲酸混合, 用研钵磨匀, 80°C~120°C 下烘干 2 h, 得粉体前驱体, 再在马弗炉中焙烧, 得到粒径为 15~30 nm 的纳米粉体。

4.2. 气相法

气相法是指两种或两种以上的单质或化合物在气相中发生化学反应生成纳米级新化合物的方法。气相法所得到的粉体纯度较高、团聚较少、烧结性能也较好, 其缺点是设备昂贵、产量较低、不易大规模工业化生产。Jackie YY [18] 等人介绍了用气相法制备纳米氧化铈晶体的过程。在超高真空容器中, 放入 CeO₂ 前驱体, 抽真空达到 10^{-6} Pa 以下, 再充入惰性气体, 这是前驱体以气体形式挥发出来, 与惰性气体分子碰撞并被冷去而产生 CeO₂ 粒子并结晶, 从而制得粒径为 5~15 nm 的 CeO₂ 纳米颗粒。

4.3. 液相法

液相法主要是在液相中通过控制液相化学反应的条件, 诸如反应物浓度、反应温度、反应时间、水

解速度、PH 值等形成前驱体的方法。液相法介于固相和气相法之间，与气相相比设备简单、无需高真空等物理条件等优点，同时又比固体法制备的粉体纯度高、团聚少，容易实现工业化生产，是目前制备纳米粒子的最常用的方法。液相法主要有沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、电化学法、水热法等。肖楚民,潘占昌等[19]采用碳酸氢铵作为沉淀剂制备氧化铈超细粉末,同时发现,反应物浓度为 0.25~0.3 mol/L、沉淀剂浓度为 0.2~0.4 mol/L、PH 值为 7~8、沉淀温度 60℃~80℃、焙烧温度为 600℃时,可制的平均粒度小于 20 nm,分散性好的氧化铈超细粉体。S. Gnanam 等[20]用溶胶-凝胶法合成氧化铈纳米颗粒,所合成的二氧化铈纳米晶均属于立方晶系,二氧化铈纳米颗粒呈球形或椭球形,粒径大小在 8~30 nm,粒度分布集中,颗粒之间团聚现象很弱。贺拥军等[21]用 W/O 微乳液和草酸二甲酯均匀沉淀耦合法制备出单分散性好并具有较窄的粒度分布的 CeO₂ 纳米粒子,并且表面活性剂的种类和反应物的相对初始浓度对产物的平均粒径具有规律性的影响;随着焙烧温度的提高产物的平均粒径明显增大。Lu 等[22]采用三个电极,即 F 掺杂的 SnO₂ 涂层玻璃、石墨电极、Ag/AgCl 电极,电解 Ce(NO₃)₃ 和二甲化砷混合溶液,从而得到氧化铈八面体和纳米球,制得的氧化铈八面体的颗粒大小为 200~300 nm。

4.4. 水热法

水热法是在密封的压力容器中,以水或其他液体作为介质,在高温高压等条件下制备优质氧化物或化合物粉体的一种湿化学合成方法。在水热条件下,水既是溶剂又是矿化剂,可以作为一种化学组分起作用并参加反应,同时还可作为压力传递介质;通过参加渗析反应和控制物理化学因素等,实现无机化合物的形成和改性。

由于水热反应是在密闭的高温高压溶液中进行的,因此,可得到其它方法难以获取的低温同质异构体,实现其它方法难以获得的物质的某些物相。和其他的合成方法相比,水热法合成的晶体具有纯度高、缺陷少、质量好的特点。目前,利用水热法能够很好的控制性的合成氧化铈纳米棒、纳米管、纳米立方块、纳米中空颗粒等纳米材料。Yu 等[23]采用模板辅助水热法控制性的合成了 CeO₂ 花样均衡排列纳米棒多层结构。这些纳米棒组成花一样的结构,结构上都具有单晶的萤石结构,直径 20~40 nm,长度大约带几个微米范围。Zhou 等[24]以 Ce₂(SO₄)₃·9H₂O 为铈源,NaOH 为矿化剂,在 130℃水热条件下反应制得直径 15~25 nm,长几百纳米的棒状 Ce(OH)₃,前驱体,再对其进行超声处理,然后加入氧化剂 H₂O₂ 得到了 CeO₂ 纳米管,程序升温还原(TPR)测试表明 CeO₂ 纳米管比普通 CeO₂ 有更好的催化活性。Kaneko 等[25]以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为铈源,NaOH 为沉淀剂制作前驱体,通过滴加一定量的癸酸来改性前驱体表面从而引导晶体各向异性生长,把配好的溶液在反应釜中 400℃反应 10 min,得到的产物用 TEM 和 HRTEM 进行表征,发现纳米 CeO₂ 呈立方块状,平均边缘长度是 6.7 nm。Chen 等[11]以 CeCl₃ 为铈源,以 PVP 为辅助剂在水和酒精的混合溶液中,使用温和和无模板的方法合成了氧化铈纳米中空晶体,实验发现这种结构对 CO 有更高的催化氧化性能。

5. 结论

纳米氧化铈是一种性能优异的功能材料,有着广阔的应用前景。目前对纳米氧化铈的制取研究还处于探索阶段,至于相关的理论还不成熟,需要各位学者们进一步的探索研究。特别是在能否找到一种成本低、工艺简单且能够获得性能优异纳米氧化铈的制备方法,是制约氧化铈能否工业化生产的关键,另外对在纳米氧化铈制备过程中一些添加剂的研究还应该有更系统化的探索。总之,氧化铈的应用在稀土的应用中占有重要的地位,其新的制备方法和应用还正处在不断的探索之中。

基金项目

安徽大学 2013 年大学生创新训练计划项目(201310357131)。

参考文献 (References)

- [1] Tsai, M.S. (2005) Formation of nanocrystalline cerium oxide and crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, **274**, 632-637.
- [2] Yu, S.H., Coflen, H. and Armin, F. (2004) High quality CeO₂ nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer. *Colloids and Surfaces A*, **243**, 49-52.
- [3] 李霞章, 陈杨, 陈志刚 (2007) 纳米 CeO₂ 颗粒的制备及其化学机械抛光性能研究. *摩擦学学报*, **27**, 1-5.
- [4] Hasegawa, Y., Imanaka, N. and Adachi, G. (2003) Gerium ion conducting solid electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*, **171**, 387-390.
- [5] Kasper, J., Fornisiero, P. and Graziani, M. (1999) Use of CeO₂ based oxides in the three-way catalysis. *Catal Today*, **50**, 285-298.
- [6] La, R.J., Hu, Z.A., Li, H.L., et al. (2004) Template synthesis of CeO₂ ordered nanowire arrays. *Materials Science and Engineering: A*, **368**, 145-148.
- [7] Yang, X.H., Shao, C.L., Liu, Y.C., et al. (2005) Nanofibers of CeO₂ via an electrospinning technique. *Thin Solid Films*, **478**, 228-231.
- [8] Pan, C.S., Zhang, D.S. and Shi, L.Y. (2008) CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of nanoplates, nanotubes, and nanorods. *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 1298-1306.
- [9] Zhou, K.B., Wang, X., Sun, X.M., et al. (2005) Enhance catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, **229**, 206-212.
- [10] Yang, Z.J., Yang, Y.Z., Liang, H., et al. (2009) Hydrothermal synthesis of monodisperse CeO₂ nanocubes. *Materials Letters*, **63**, 1774-1777.
- [11] Chen, G.Z., Zhu, F.F., Sun, X., Sun, S.S. and Chen, R.P. (2011) Benign synthesis of ceria hollow nanocrystals by a template-free method. *CrystEngComm*, **13**, 2904-2908.
- [12] Guo, Z.Y., Jian, F.F. and Du, F.L. (2009) A simple method to controlled synthesis of CeO₂ hollow microspheres. *Scripta Materialia*, **61**, 48-51.
- [13] Cui, Q.Z., Dong, X.T., Wang, J.X. and Li, M. (2008) Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. *Journal of Rare Earths*, **26**, 664-669.
- [14] 孔祥晋, 潘湛昌, 肖楚民 (2005) 纳米氧化铈催化作用研究探讨. *化学与生物工程*, **2**, 1-3.
- [15] 李泽彬, 姚有峰, 李富强, 殷春浩 (2010) 二氧化铈的电子结构与导电性研究. *徐州工程学院学报*, **1**, 12-15.
- [16] 李永绣, 陈伟凡, 周雪珍, 程昌明, 辜子英, 胡建东 (2004) 氯化钠在球形纳米氧化铈形成过程中的作用. *中国稀土学报*, **5**, 636-640.
- [17] 王彬, 吴介达, 李雄平, 牛明勤 (2002) 纳米氧化铈粉体的制备与表征. *精细化工*, **12**, 881-883.
- [18] Ying, J.Y., Liu, W., Flytzanistephanopoulos, M. and Tschöpe, A. (1995) Redox activity of nonstoichiometric cerium oxide-based nanocrystalline catalysts. *Journal of Catalysis*, **157**, 42-50.
- [19] 肖楚民, 潘占昌, 张环华, 李秀珍, 黄慧民 (2003) 碳酸氢铵沉淀法制备二氧化铈超细粉体. *冶金工程*, **1**, 41-43.
- [20] Gnanam, S. and Rajendran, V. (2011) Synthesis of CeO₂ or α -Mn₂O₃ nanoparticles sol-gel process and their optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **58**, 62-69.
- [21] 贺拥军, 杨伯伦 (2003) 微乳液和沉淀剂耦合法制备 CeO₂ 纳米粒子. *化学通报*, **2**, 120-124.
- [22] Lu, X.H., Huang, X., Xie, S.L., Zheng, D.Z., Liu, Z.Q., Liang, C.L. and Tong, Y.X. (2010) Facile electrochemical synthesis of single crystalline CeO₂ octahedrons and their optical properties. *Langmuir*, **26**, 7569-7573.
- [23] Yu, R.B., Yan, L., Zheng, P., Chen, J. and Xing, X.R. (2008) Controlled synthesis of CeO₂ flower-like and well-aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal route. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19896-19900.
- [24] Zhou, K.B., Yang, Z.Q. and Yang, S. (2007) Highly reducible CeO₂ nanotubes. *Chemistry of Materials*, **19**, 1215-1217.
- [25] Kaneko, K., Inoke, K., Freitag, B., Hungria, A.B., Midgley, P.A., Hansen, T.W., et al. (2007) Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano Letters*, **7**, 421-425.