

Progress in Preparation Methods of Nano-CeO₂*

Kunkun Wang¹, Jingjing Luo¹, Gensheng Zha¹, Leini Wang¹, Fanning 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: May 20th, 2013; revised: Sep. 10th, 2013; accepted: Sep. 20th, 2013

Copyright © 2013 Kunkun Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Several main preparation methods of nano-CeO₂ and their research progress are reviewed. The advantages and disadvantages of three major methods including gas phase, solid phase and liquid phase are analyzed and compared separately. Sample prepared by gas phase method has high purity and small reunion, but the expensive equipment makes it difficult to popularize. Liquid phase method is easy to popularize, but its sample has heavy reunion. The solid phase method has outstanding merits of simple production process and low pollution, while the uniformity of sample which prepared via this method is hard to control. The future directions of the preparation methods of nano-CeO₂ are analyzed and prospected too.

Keywords: Nano-CeO₂; Preparation Method; Directions

纳米 CeO₂ 制备方法研究进展*

王坤坤¹, 罗婧婧¹, 查根胜¹, 王雷妮¹, 孟凡明^{1,2#}

¹安徽大学物理与材料科学学院, 合肥

²安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥

Email: #mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 5 月 20 日; 修回日期: 2013 年 9 月 10 日; 录用日期: 2013 年 9 月 20 日

摘要: 综述了纳米 CeO₂ 的几种主要制备方法及其研究进展。对比分析了气相、固相、液相三种主要方法的优缺点, 气相法所制备的样品纯度高、团聚小, 但设备昂贵不易普及。液相法设别简单易普及但所制备的样品团聚严重, 固相法工艺简单污染少但所制样品均匀性可控性较差。并对未来纳米 CeO₂ 制备方法的发展方向进行分析与展望。

关键词: 纳米 CeO₂; 制备方法; 发展方向

1. 引言

纳米微粒是自然界物质结构的一个层次, 它的尺度大于原子簇, 一般在 1~100 nm 之间。纳米微粒属于原子簇与宏观物体交界的过渡区域。从宏观或微观

来看, 这种系统既非典型的微观系统, 又非典型的宏观系统。因此纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料具有普通材料所不具备的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面与界面效应和宏观量子隧道效应。这些效应使纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料呈现出许多奇异的物理、化学性质。稀土元素内层 4f 电子数从 0 到 14 逐渐填充所形成的特殊组态, 使稀土元素及其化合物在化学、声学、电学、磁学等性能上出现明显的差别

*基金项目: 安徽省自然科学基金项目(1208085ME81); 安徽省教育厅重点项目(KJ2011A010, KJ2012A029); 安徽大学 2012 年大学生创新训练计划项目。

#通讯作者。

[1]。纳米 CeO₂ 兼具纳米粒子与稀土化合物，它不仅有很强的紫外线吸收性能，而且对可见光穿透性较好，在磁性、导热以及化学活性等方面也拥有奇特的性质和功能^[2,3]。近年来，纳米广泛应用于催化剂、玻璃抛光剂、发光材料、陶瓷、电子装置等方面^[4]，纳米 CeO₂ 的制备与应用越来越受到重视，目前国内外对纳米的制备已开展了较多的研究工作，但纳米 CeO₂ 的制备仍处于实验室的研究阶段，而无法做到工业化生产与应用。我国稀土储量丰富，且铈的储量更为可观，因此，找到一种成本低、工艺简单、且适合工业化生产的纳米二氧化铈的制备方法，对于利用好我国稀土资源，以及未来科技发展有着重要的意义。

2. 气相法

气相法是指两种及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。一般而言，气相法所得粉体的纯度较高、团聚较少、抗烧结性能较好，其缺点是设备昂贵、产量较低、不易普及。Bai wei 等^[5]，用气相沉积法以 CeCl₃ 和 YCl₃ 为原料制备出了钇掺杂的 CeO₂ 和纯纳米颗粒，且得出在气相法下纳米 CeO₂ 的粒径、尺寸分布以及团聚程度和受热情况与收集方法有关。N. Guilou 等^[6]，将金属铈在 He 气压为 1000 Pa 的超真空室里进行蒸发，同时输入纯氧生成气态的纳米 CeO₂，然后利用液氮进行冷却，在超真空室的底部盘上沉积生成了 7~10 nm 的纳米 CeO₂ 颗粒。

3. 固相法

固相法是指固体化合物或通过固相反应形成的前驱体，经高温分解获得纳米粉体的方法。一般认为固相反应经历 4 个阶段：反应物扩散—化学反应—产物成核—晶体生长。它是通过固相到固相的变化来制造纳米颗粒，不像气相与液相法那样伴随着气、固、液相之间的转变。对于固相，分子、原子的扩散很迟缓，集体状态是多样的。所以固相法所得的产物粒子形态不规则，均匀性差，但固相法的工艺简单、粒度可控、污染少，同时又可以减少液相中容易出现的硬团聚现象。盖广清等^[7]，采用室温固相反应法制备了具有立方晶系结构的 CeO₂ 纳米晶。胡盛东等^[8]，以氯化铈为原料采用机械力固相化学反应首先制备出前驱体，然后将前驱体热分解获得了平均粒径小于 100

nm 分布均匀的纳米 CeO₂。

4. 液相法

液相法主要是在液相体系中，通过控制液相化学反应的各种条件，如反应物浓度、反应温度与时间、水解速度、共沉淀等来形成前驱体的方法。这类方法由于反应温度低、设备简单、能耗低、可实现微粒尺寸可控等优点，便于工业规模生产，也是目前制备纳米粒子的最常用方法之一。液相法主要包括沉淀法、溶胶—凝胶法、水热法、微乳液法等，其中沉淀法和溶胶—凝胶法是常用的方法。但液相沉淀法也存在产品颗粒团聚、粒度分布不均匀、单分散性差等缺点。

4.1. 沉淀法

沉淀法是将包含一种或多种金属离子的可溶性溶液中加入沉淀剂^[9]，或在一定的温度下使溶液发生水解，形成不溶性的氢氧化物、水合氧化物或盐类沉淀从溶液中析出，沉淀经过滤、洗涤、干燥、热分解，得到所需的氧化物纳米粉。这种方法优点是设备简单，工艺过程容易控制，并且原料的利用率高，对环境污染少，可实现工业化生产。缺点是团聚严重，沉淀的分离及洗涤难度大，生产过程中添加的沉淀剂对产品的纯度有影响。

粒子间的团聚是影响纳米 CeO₂ 性能的关键问题，沉淀反应、干燥、焙烧三个阶段都会导致不同程度的团聚。在沉淀反应过程中，由于颗粒间的直接接触或是受“接触再结晶”支配粒子会不可逆地粘在一起发生凝聚^[10]。董相廷等^[11]利用乙醇为分散剂和保护剂，以氨水为沉淀剂将 Ce³⁺ 沉淀，反应过程中还用为氧化剂 H₂O₂ 来促进 Ce(OH)₃ 向 Ce(OH)₄ 的转化，最后将得到的棕色沉淀离心分离，在不同的温度下进行焙烧，得到纳米 CeO₂。实验结果表明采用有机溶剂为溶剂，团聚问题有所改进。万静等^[12]，用均相沉淀法，通过正交分析实验初步确定了均相沉淀法制备超细氧化铈粉体过程中最佳反应条件如反应温度、焙烧温度反应物(硝酸铈)浓度及焙烧时间等条件，并通过着重研究分散剂 PEG(1000)在均相沉淀中的加入量及其加入方式对粉体粒度大小的影响，确定了分散剂的最佳加入量。对于优化均相沉淀法，解决团聚等存在的问题提出了进一步实验研究方向。

4.2. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[13]是指从金属的有机物或无机物溶液出发,在低温下通过溶液的水解、醇解、聚合等化学反应,生成均匀、稳定的溶胶体系,再经过长时间放置(陈化)或干燥处理,浓缩成具有一定空间结构的凝胶,然后经过热处理或减压干燥得到粉体材料。溶胶-凝胶法可在温和条件下进行,具有反应温度低,产物颗粒小且粒度分布窄、产物纯度高优点^[14],同一原料改变工艺过程即可得不同的产物,尤其对多组分材料的制备,有着其它方法无可比拟的优势。但该法过程控制困难,所使用的原料价格比较昂贵,通常溶胶、凝胶过程所需时间较长,在热处理过程中,由于其比表面大容易团聚板结。

刘志平等^[15],采用以柠檬酸为配体的溶胶-凝胶法制备了二氧化铈超细粉末,考察了制备条件:金属离子与配体的物质的量比、反应温度、凝胶烘干温度、焙烧温度及时间对成品粒子的影响。樊小伟等^[16],以六水硝酸铈和聚乙二醇为原料,采用溶胶法制备出了直径在 20~50 nm 趋于球形的纳米 CeO₂。张燕红等^[17]为了克服溶胶-凝胶法的缺点,发展了胶溶法和硬脂酸凝胶法。胶溶法和硬脂酸凝胶法不必使用醇盐,且成本、毒性比溶胶-凝胶法小,使用范围广。

4.3. 水热法

水热法是指在特制的密闭反应器中,采用水或溶剂作为分散介质,通过对反应体系加热、加压制造一个相对高温高压的反应环境,使难溶或不溶的物质溶解,然后重结晶来进行无机合成与材料处理^[18]。由于水热法制备纳米粉体过程中不需作高温焙烧处理,与其他制备方法相比,水热法为各种前驱物的反应和结晶提供了一个在常压条件下无法得到的物理和化学环境,粉体的形成经历了溶解和结晶过程,避免了在此过程中可能形成的粉体团聚,所制得的粉体纯度高,分散性好且制备过程中污染小,而且水热法的原料成本相对较低,是制备超细氧化物粉体较好的方法。但该方法对条件要求苛刻,设备昂贵,投资较大,操作不安全,限制了其在工业上的广泛应用。

董相廷等^[19]应用水热晶化法制备了 CeO₂ 纳米晶。配制一定浓度的 Ce(NO₃)₃ 溶液,加入少量 H₂O₂ 溶液,并滴加氨水调节 pH > 9,沉淀经过滤、水洗、

干燥,得非晶态前驱体沉淀。将此沉淀加入高压釜在不同温度条件下进行水热处理,然后过滤、醇洗、干燥;得到晶型完整、粒径不超过 100 nm 的球状 CeO₂ 颗粒。王成云等^[20]将 0.01 mol Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 溶解于适量的甲酸中,得到无色透明的澄清溶液。将溶液在 110℃ 水热处理 24 h 后冷却得到白色沉淀,洗涤,200℃ 干燥后得到平均尺寸为 10 nm 的 CeO₂ 颗粒。

4.4. 微乳液法

微乳液法是指由两种互不相溶的液体组成的宏观上均一而微观上不均匀的混合物,其中分散相以微液滴的形式存在。反应可以由分别包有两种反应物的微乳液混合,反应生成沉淀也可以是一种反应物微乳液与另一种反应物相互作用生成沉淀。微乳液极其微小,其中生成的沉淀颗粒也非常微小,而且均匀。

朱文庆等^[21],以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/正丁醇/正辛烷/硝酸铈(Ce(NO₃)₃)水溶液(氨水)所形成的反相微乳液体系合成 CeO₂ 前驱体,利用热重(TG)和 X 射线衍射(XRD)分析方法确定了得到纳米 CeO₂ 的适宜焙烧温度为 550, CeO₂ 前驱体经 550° 焙烧后得到纳米 CeO₂,并通过改变微乳液中正辛烷与正丁醇质量比和 Ce(NO₃)₃ 浓度,得出纳米 CeO₂ 的粒径均随着正辛烷与正丁醇质量比和 Ce(NO₃)₃ 浓度的增大而减小。

5. 其他方法

电化学法^[22]是近几年发展起来的合成纳米粒子的新方法,该方法是通过选择合适的电极材料,对电解液进行电解,调节电极电位来控制反应的方向和速度,在电极上产生所需要的物质。电化学法制备纳米 CeO₂ 方法工艺简单,在制备过程中不需要高温焙烧,避免了高温焙烧带来的颗粒团聚问题,这是其它方法不能相比的,但目前产率较低,反应机理尚待进一步探讨,是一种值得研究的新方法。

喷雾热分解法^[23]制备稀土氧化物超细粉末,兼具了液相法和气相法的诸多优点,因而成为近几年来一种新兴的氧化物超细粉末的制备方法^[24]。该法为一步连续过程,粒子形态均匀可控,无需各种液相法中后续过滤、洗涤、干燥、粉碎和煅烧过程,既简化了操作,又能够保证产物的高纯度和高活性,从而有利于

工业生产,但由于目前的喷雾热分解法制备的氧化物超细粉末中还存在空心粒子和破裂球壳,这大大阻碍了喷雾热分解法的工业化应用。

爆轰合成具有工序简单,爆轰时易于生成纳米球形颗粒的特点,杜云艳等^[25],选用较廉价的硝酸铈作为 CeO₂ 前驱体,采用爆轰合成的方法,对合成球形纳米 CeO₂ 进行了初步探索。

超声波化学法^[26]又称声化学法,是通过超声空化作用产生的微小气泡,在爆炸瞬间产生局部高温高压环境,加速界面间的传质和传热过程,实现反应体系在分子水平上的扩散,促进固体新相的生成,控制颗粒的尺寸和分布。超声波化学与传统的制备方法相比具有明显的优势,是目前功能材料与技术领域新的研究热点。

6. 结语

目前虽然有许多纳米 CeO₂ 的制备方法,但真正能进入产业化的却很少,因此必须从工业化的角度研究纳米 CeO₂ 的制备技术、制备工艺、设备的优化以及制备工艺的放大,同时加速研究成果的推广和应用,这对纳米 CeO₂ 的产业化和应用至关重要。

综合众多方法,其中液相法相较于固相法制备的产品纯净且团聚少,比之于气相法设备简单、条件温和适中、易放大。其中液相法中的沉淀法,工艺过程容易控制、原料的利用率高、对环境污染少,最有可能发展出适应工业化生产的方法。但其缺点团聚严重、沉淀的分离及洗涤难度大、粒径分布不均、生产过程中添加的沉淀剂对产品的纯度有影响等严重的影响了纳米 CeO₂ 的使用性能。所以要寻找出大规模生产纳米 CeO₂ 的方法,还需在以下几个方面作进一步的探索与研究:

- 1) 从团聚现象的机理出发,改善沉淀法制备样品的团聚,提高其分散性。
- 2) 寻找廉价且污染少的原料以降低其开发成本,为以后工业化生产打好基础。
- 3) 探究控制样品粒径、形貌、结构及密度等性质的方法及其机理。

不断探索适合工业化生产的方法。

参考文献 (References)

- [1] 谢丽英,柳召刚. 纳米氧化铈粉体的制备技术研究进展[J]. 稀土, 2007, 28(2): 70-76.
- [2] Y. Wang, J. Ma, M. Luo, et al. Preparation of high—Surface area nano-CeO₂ by template-assisted precipitation method. Journal of Rare Earths, 2007, 25(1): 58-62.
- [3] F. Chevre, F. B. Munoz, et al. UV absorption properties of oeria-modified compositions within the fluorite-type solid solution CeO₂-Y₆WO₁₂. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(10): 3184-3190.
- [4] 王瑞芬,张胤. 纳米 CeO₂ 粉体制备方法的研究进展[J]. 稀土, 2011, 32(2): 83.
- [5] B. Wei, K. L. Choy, N. H. J. Stelzer, et al. Thermophoresis assisted vapor phase synthesis of CeO₂ and CexY1. 102 nanoparticles. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 1(16): 225-228.
- [6] N. Guillou, L. C. Nistor, Fuess, H. et al. Microstructural studies of nanocrystalline CeO₂ produced by gas condensation. Nanostructured Materials, 1997, 8(5): 545-557.
- [7] 盖广清,董相廷,王进贤等. 室温固相反应法制备 CeO₂ 纳米晶[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z3): 433-437.
- [8] 胡盛东,朱达川,涂铭旌,庄稼,刘资甫. 机械力固相化学反应法制备纳米氧化铈粉末[J]. 稀土, 2004, 25(5): 20-23.
- [9] 郭锋,王晓东等. 草酸盐沉淀法制备纳米 CeO₂ 研究[J]. 内蒙古工业大学学报, 2008, 27(1): 25-29.
- [10] T. Sugimoto, G. Yamaguchi. Contact recrystallization of silver halide microcrystals in solution. Journal of Crystal Growth, 1976, 34(2): 253-262.
- [11] 董相廷,李铭,张伟等. 沉淀法制备 CeO₂ 纳米晶和表征[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 24-26.
- [12] 万静,张晓雪,马晨. PEG 在均相沉淀法制备超细氧化铈粉体中的应用研究[J]. 西南民族大学学报自然科学版, 2011, 36(6): 1002.
- [13] 侯文华,徐林,邱金恒等. 采用不同方法制备 CeO₂ 超细粒子—溶胶—凝胶法[J]. 南京大学学报(自然科学), 1997, 7: 487-490.
- [14] 宋晓岚,王海波,吴雪兰,邱冠周. 纳米 CeO₂ 的制备技术及应用[J]. 稀土, 2004, 25(3): 55-61.
- [15] 刘志平,胡社军,黄慧民,李昌明. 溶胶—凝胶法制备纳米二氧化铈的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 31-33.
- [16] 樊小伟,梁小平,王荣涛. 溶胶—凝胶法制备纳米 CeO₂ 晶体[J]. 2008, 36(9): 79-81.
- [17] 张燕红,邱向东,赵谢群等. 超细颗粒的制备(一)[J]. 稀有金属, 1997, 21(6): 451-457.
- [18] 陆晓旺,李霞章,陈丰,倪超英,陈志刚. 水热法合成可控形貌纳米 CeO₂ 研究进展[J]. 2008, 27(4): 766-771.
- [19] 董相廷,习景辉,于微. 水热晶化法制备 CeO₂ 纳米晶[J]. 稀有金属材料工程, 2002, 31(4): 312-314.
- [20] 王成云,苏庆德,钱逸泰. 非水溶剂水热法制备 CeO₂ 纳米粉[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(4): 402-405.
- [21] 朱文庆,许磊,马瑾,任建梅,陈亚芎. 粒径可控纳米 CeO₂ 的微乳液法合成[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1284-1290.
- [22] 陈爱莲,李霞章,陈杨. 纳米 CeO₂ 粉体的制备及应用[J]. 江苏工业学院学报, 2006, 18(2): 10-14.
- [23] 张鹿,郑峰. 喷雾热分解法制备纳米 CeO₂ 粉末的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 14(6): 365-372.
- [24] 王瑞芬,张胤. 纳米 CeO₂ 粉体制备方法的研究进展[J]. 稀土, 2011, 32(2): 82-86.
- [25] 杜云艳,李晓杰,王小红,闫鸿浩,孙磊磊,江德安. 硝酸铈爆轰制备球形纳米 CeO₂ 颗粒[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(1): 41-44.
- [26] 范方强,余林,孙明,刁贵强,缪飞,梁文均. 超声模板法制备纳米二氧化铈的研究[J]. 功能材料, 2010, 41(1): 135-138.