

# Preparation Technology and Research Progress of Nano-CeO<sub>2</sub>

Youdi Hu, Tao Guan, Xuedong Wu, Guangyuan He, Xin Gao, Fanming Meng\*

School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei Anhui  
Email: \*mrmeng@ahu.edu.cn

Received: Oct. 25<sup>th</sup>, 2015; accepted: Nov. 10<sup>th</sup>, 2015; published: Nov. 13<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 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

It is well known that rare-earth oxides have been applied widely in many fields. CeO<sub>2</sub> which can be considered as the most important rare-earth oxide, has been used in many industrial fields such as catalysts fuel cells, polishing materials, oxygen gas sensors, magnetic materials, cosmetics materials and ceramic materials optical devices. In this paper, it introduces and compares three kinds of preparation of cerium oxide: gas phase method, liquid phase method and solid phase method, and puts forward the development direction of nano-CeO<sub>2</sub> research.

## Keywords

CeO<sub>2</sub>, Solid Phase Method, Gas Phase Method, Liquid Phase Method

# 纳米CeO<sub>2</sub>的制备技术和研究进展

胡有地, 管涛, 武学东, 何广远, 高鑫, 孟凡明\*

安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥  
Email: \*mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2015年10月25日; 录用日期: 2015年11月10日; 发布日期: 2015年11月13日

## 摘要

众所周知稀土氧化物已经被广泛应用于许多领域, 而CeO<sub>2</sub>可能被认为是最重要的稀土氧化物, 已经被应  
\*通讯作者。

文章引用: 胡有地, 管涛, 武学东, 何广远, 高鑫, 孟凡明. 纳米 CeO<sub>2</sub> 的制备技术和研究进展[J]. 凝聚态物理学进展, 2015, 4(4): 113-118. <http://dx.doi.org/10.12677/cmp.2015.44013>

用于许多工业领域，比如催化剂、燃料电池、抛光材料、氧气传感器、磁性材料、化妆品原料、陶瓷材料、光学器件等。本文介绍并比较了制备二氧化铈的三种方法：气相法、液相法、固相法，并提出了研究发展的方向。

## 关键词

二氧化铈，固相法，气相法，液相法

## 1. 引言

纳米粉体是指粒度在 100 nm 以下的粉末或颗粒，纳米尺度是介于微观与宏观之间的介观领域。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。纳米氧化铈是一种廉价且用途广泛的材料，如用于电子陶瓷、耐辐射玻璃、玻璃抛光剂、发光材料、紫外吸收材料等[1]。由于纳米  $\text{CeO}_2$  有着优越的储放氧功能及高温快速氧空位扩散能力，因此被广泛应用于氧化还原反应中，成为极具应用前景的汽车尾气净化催化材料[2] [3]、高温氧敏材料[4] [5]、PH 传感材料[6]、燃料电池尤其是固体氧化物燃料电池(SOFC)电极材料[7] [8]、电化学反应促进材料[9]、化学机械抛光(CMP)研磨材料[10]以及金属抗氧化及腐蚀的涂层材料和添加剂[11]等，在现代高科技领域有着巨大的发展潜力，因此  $\text{CeO}_2$  的制备及扩大生产成为急需解决的问题。 $\text{CeO}_2$  新的优异的性质和用途不仅与其化学组成、纯度有关，而且与纳米  $\text{CeO}_2$  的粒度大小、粒度分布、微观结构、分散性、密度等有关，且它们都严格受到制备过程和工艺参数的控制，这便对纳米  $\text{CeO}_2$  制备过程的控制提出了更高的要求。目前已有许多国内外学者对  $\text{CeO}_2$  的制备合成开展了大量的研究工作，纳米  $\text{CeO}_2$  制备合成方法归纳起来，有固相法[12]、液相法(包括沉淀法[13]、超声波化学沉淀法[14]、溶胶 - 凝胶法[15]、水热晶化法[16]、等)以及气相法[17]等。

## 2. 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。当成核速度大于生长速度时，有利于生成小颗粒；当生长速度大于成核速度时，有利于生成大颗粒。固相法所用的设备简单、操作方便，污染少，同时又可以减少液相中容易出现的硬团聚现象，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。

Bondioli F 等人[18]利用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 为原料，按 1:1 比例，分别加入 KOH/NaOH,  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ , LiCl/KCl(其低共熔温度分别为 170℃, 225℃, 335℃)作为溶剂，在 600℃温度下反应 120 min，形成前驱体熔盐并发生热分解。产物经蒸馏水洗涤以除去杂质离子，于 100℃左右进行干燥，得到三种粒径分布很窄(10 nm~20 nm)的纳米  $\text{CeO}_2$ ，其中采用 LiCl/KCl 为溶剂获得的纳米  $\text{CeO}_2$  有着更好的粒度分布。这一方法工艺简单，所得粒子粒径均匀，且粒度可控，污染少，能避免或减少液相中容易出现的硬团聚现象。

## 3. 液相法

液相法是在液相体系中通过控制液相化学反应的条件形成前驱体的方法。与气相法相比，液相法具有设备简单、无需高真空等苛刻物理条件、易放大等优点，同时又比固相法制备的粉体纯净、团聚少，

很容易实现工业化生产，是目前制备纳米粒子最常用的方法。液相法主要有沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、电化学法等。

### 3.1. 沉淀法

沉淀法是液相化学合成高纯度纳米粒子采用的最广泛的方法。它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，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。沉淀法包括草酸沉淀、碳酸沉淀、氢氧化物沉淀、均相沉淀、共析沉淀、络合沉淀等。

高岚等[19]用碳酸氢氨作沉淀剂，采用沉淀法制备了纳米  $\text{CeO}_2$  的前驱体，并以正丁醇为共沸剂经过共沸精馏除去前驱体中的水分，然后再烘干、焙烧制备了纳米  $\text{CeO}_2$  晶体。结果表明，采用该方法能够很好地抑制粉体的团聚，获得分散均匀的立方晶系结构纳米晶体，粉体的平均粒径为 20~30 nm。

S.A. Hassanzadeh-Tabrizi 等[20]采用反向沉淀法合成了平均尺寸为 45 nm 的颗粒，实验以  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、十二烷基硫酸钠(SDS)作为原料，过程如下：SDS 和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中，使  $\text{Ce}^{4+}$  和 SDS 的摩尔比为 2，向溶液中加入  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，用氨水调节溶液的 PH 值保持在 8.5，合成的沉淀物用去离子水冲洗，然后在 80℃ 下干燥 24 h，干燥后的沉淀放入管式炉中以不同的温度煅烧 2 h。结果显示：当煅烧温度达到 300 度时，颗粒的比表面积为 41  $\text{m}^2/\text{g}$ ，当温度进一步升高，比表面积减小，当煅烧温度达到 500 度以后颗粒比表面积进一步减小。

沉淀法的最大特点是：成核快，易控制，工艺及设备简单，产品综合成本低，可制得高纯度的产品，易实现工业化生产。但难于过滤和洗涤，形成的粒子易团聚。

### 3.2. 微乳液法

微乳液是指 2 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。微乳液法反应过程为包含反应物的微乳液混合物发生碰撞，反应生成沉淀物。由于微乳液中的微液滴极其微小，其中生成的沉淀颗粒也非常微小，而且相对均匀。

Jingyi Bai 等[21]采用微乳液法分别以乙氧基壬基酚和正丁醇为表面活性剂和助表面活性剂，通过热分解前驱物  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  分别得到彗星和棱柱状的  $\text{CeO}_2$ ，还研究了合成前驱体的水浴温度对  $\text{CeO}_2$  的形貌的影响。Reza Pournajaf 等[22]用反向微乳液法以聚氧乙烯十二烷基醚为表面活性剂合成  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒，结果显示：合成的  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒为原子面心立方结构，当粉末在 400℃ 煅烧时，得到颗粒的平均尺寸和贝特比表面积分别为 15 nm 和 65  $\text{m}^2/\text{g}$ ，采用反向微乳液法制备  $\text{CeO}_2$  颗粒比直接沉淀法合成的粒径要小，且团聚也要小。

该法的特点在于粒子表面包裹一层表面活性剂分子，使粒子间不聚结，通过选择不同的表面活性剂分子可对粒子表面进行修饰，并控制粒子的大小。但该方法所消耗的表面活性剂及溶剂量很多，导致成本较高，而且很难从最后得到的粒子表面除去这些有机物。

### 3.3. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法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。因其操作温度较低，产物具有高纯、均匀的优点而备受青睐。

G.S. Wu 等[23]用多孔阳极氧化铝膜模板作为提高溶胶 - 凝胶过程的纳米渠道，合成大规模的  $\text{CeO}_2$

纳米线，合成的纳米线为萤石型结构且尺寸较均匀，直径大约 70 nm。

该方法所得粉体的粒径小、纯度高、粒子分布均匀、烧结温度低，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。但该方法也存在某些不足：所使用的原料价格比较昂贵，整个溶胶、凝胶过程所需时间较长，常需几天或几周，凝胶中存在大量微孔，在干燥过程中会溢出许多气体及有机物，并发生收缩。

### 3.4. 电化学法

电化学法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。张凤林等[24]用电化学法制备  $\text{CeO}_2$  是采用  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和硝酸氨组成的电解液，经电解反应得到  $\text{CeO}_2$  产物。沉淀法制备是采用  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的水溶液加入表面活性剂和氨水后与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  发生反应的沉淀物，经焙烧后得  $\text{CeO}_2$ ，大部分颗粒尺寸在 5~10 nm 左右。

电化学法制备纳米  $\text{CeO}_2$  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。

### 3.5. 水热法

水热法作为液相法中的一种，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，可以实现其它方法难以获得的物质的某些物相。

Aurélien Vantomme 等[25]用水热法以 CTMABr 为表面活性剂， $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  为原料，用 25 wt% 的氨水调节 PH 值经，过离心、干燥、焙烧得到大量均匀的  $\text{CeO}_2$  纳米棒。Yong Chen 等[26]用简单有效的水热法合成了球状的  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  前驱物，然后对其进行煅烧得到直径约 500 nm 的表面褶皱的  $\text{CeO}_2$  纳米球。Zhou 等[27]先用水热法合成直径为 15~25 nm，长几百纳米的类似纳米棒的  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  前驱物，对前驱物处理后得到一端开口外径约 15~25 nm，内径约 10~15 nm，长 100 约 nm 的纳米管。试验方法如下：以  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为铈源、NaOH 为矿化剂，在 130℃ 下水热法合成一维类似纳米管形态的  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  前驱物，新准备的  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  室温暴露在空气中 24 h 使其部分氧化，然后部分氧化的  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  纳米管分散到蒸馏水中，超声波下处理 2 h，再加入适量的 15% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化剂进行性反应，然后离心、干燥既得  $\text{CeO}_2$  纳米管。

与其它制备方法相比，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。纳米粉体的形成经历了溶解、结晶过程。制备过程中还可以不采取高温灼烧处理，避免粉体可能出现的硬团聚，制得的粉体纯度高、分散性好并且均匀性高、晶型好、形状可控并且污染小、能耗少。该方法的缺点是对设备要高。近年来国内外学者对水热法合形成貌可控的  $\text{CeO}_2$  进行了一定的尝试性研究，但总体而言还处于实验室摸索和理论探究阶段。对于其可控合成机制，特别是有机溶剂、pH 值、盐类组分等反应体系因素对纳米晶生长方式的影响尚有待进一步深入研究。

## 4. 气相法

气相法是指 2 种及 2 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

**Table 1.** Advantages and disadvantages of three methods  
**表 1.** 三种方法的优缺点

	优点	缺点
固相反应	操作简单、方便	反应物分散不均匀、制备的粒子大
溶胶凝胶法	化学均匀性好、高纯度	干燥时收缩大、材料烧结性不好
液相反应	水热法	粉末细、分散性好、无团聚
	微乳法	粒径分布窄、可控、稳定性好
	沉淀法	简单易行
气相反应	纯度较高、团聚较少、抗烧结性能较好	设备昂贵、产量较低、不易普及

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。N. Guilou 等[28]利用气相法合成了 7 nm~10 nm 的氧化铈纳米颗粒。其方法是：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 CeO<sub>2</sub>，然后利用液氮进行冷却，纳米 CeO<sub>2</sub> 便在超真空室的底部盘上沉积。表 1 给出了三种方法的优缺点。

## 5. 结论

纳米氧化铈是一种功能优异的材料，有着广阔的应用前景，以上所述这些制备超细及纳米 CeO<sub>2</sub> 的方法，目前均处于试验研究阶段，各有优缺点。为了扩大规模稳定地制备出性能优异的纳米 CeO<sub>2</sub>，必须进行有关制备方法的技术和控制工艺条件研究，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，所以我们要从理论上分析影响颗粒大小、形状、粒度分布、粒子团聚与分散的因素和作用机理，通过对反应温度、沉淀剂、分散剂、pH 值等因素进行试验研究，多学科知识交叉运用，提出并设计新的制备 CeO<sub>2</sub> 的方法，找到一种成本低、工艺简单且能够获得性能优异的纳米氧化铈的制备方法。总之，氧化铈是一种重要的功能材料，它的制备方法和应用还在不断的探索中。

## 基金项目

安徽大学 2015 年大学生创新训练计划项目(201510357125)。

## 参考文献 (References)

- [1] 董相廷, 刘桂霞, 孙晶, 等. CeO<sub>2</sub> 纳米水溶胶的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 229-231.
- [2] Jacques, B., Laetitia, O., Benoist, R., *et al.* (2002) Catalytic Wet Air Oxidation of Ammonia over M/CeO<sub>2</sub> Catalysts in the Treatment of Nitrogen-Containing Pollutants. *Catalysis Today*, **75**, 29-34.
- [3] Tschiipe, A. and Birringer, R. (1997) Oxyreduction Studies on Nanostructured Cerium Oxide. *Nanostructured Materials*, **9**, 591-594.
- [4] Palmqvist, A.E.C., Johansson, E.M., Jaras, S.G., *et al.* (1998) Total Oxidation of Methane over Doped Nanophase Cerium Oxides. *Catalysis Letters*, **56**, 69-75.
- [5] Noriya, I., Woosuck, S., Norimitsu, M., *et al.* (2002) Resistive Oxygen Gas Sensors Based on CeO<sub>2</sub> Fine Powder Prepared Using Mist Pyrolysis. *Sensors and Actuators B*, **87**, 95-98.
- [6] Shuk, P., Ramanujachary, K.V. and Greenblatt, M. (1996) Newmetal-Oxide-Type pH Sensors. *Solid State Ionics*, **86-88**, 1115-1120.
- [7] Katsuki, M., Wang, S., Yasumoto, K., *et al.* (2002) The Oxygen Transport in Gd-Doped Ceria. *Solid State Ionics*, **154-155**, 589- 595.
- [8] Murray, E.P., Tsai, T. and Barnett, S.A. (1999) A Direct Methane Fuel Cell with a Ceria Based a Node. *Nature*, **400**,

649-651.

- [9] 董相廷. CeO<sub>2</sub> 纳米晶的制备及其在电化学上的应用[J]. 科学通报, 1996, 41(9): 847-850.
- [10] Tetsuya, H., Yasushi, K., Yuuki, T., *et al.* (2001) Mechanism of Polishing of SiO<sub>2</sub> Films by CeO<sub>2</sub> Particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **283**, 129-136.
- [11] 马燕合. 我国稀土应用开发现状及其展望[J]. 材料导报, 2000, 14(1): 3-5.
- [12] 李永绣, 陈伟凡, 周雪珍. 氯化钠在球形纳米氧化铈形成过程中的作用[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 636-639.
- [13] Boro, D. and Stephen, P. (1999) Nanostructure Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-Agglomerated Powders. *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 1925-1934. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00006-0)
- [14] Yin, L.X., Wang, Y.Q., Pang, G.S., Kolytyn, Y. and Gedanken, A. (2002) Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles-Effect of Additives and Quantum Size Effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, **246**, 78-84. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.8047>
- [15] 侯文华, 徐林, 邱金恒, 郭灿雄, 陈立刚, 颜其洁. 采用不同方法制备 CeO<sub>2</sub> 超细粒子——溶胶-凝胶法[J]. 南京大学学报(自然科学), 1999, 35(4): 486-490.
- [16] Masui, T., Hirai, H., Imanaka, N., Adachi, G., Sakata, T. and Mori, H. (2002) Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydrothermal Crystallization with Citric Acid. *Journal of Materials Science Letters*, **21**, 489-491. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1015342925372>
- [17] Wei, B., Choy, K.L., Stelzer, N.H.J., *et al.* (1999) Thermophoresis Assisted Vapor Phase Synthesis of CeO<sub>2</sub> and CexY<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, **1**, 225-228.
- [18] Bondioli, F., Bonamartini, A.C., Leonelli, C. and Manfredini, T. (1999) Nanosized CeO<sub>2</sub> Powders Obtained by Flux Method. *Materials Research Bulletin*, **34**, 2159-2166. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00154-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00154-9)
- [19] 高岚, 屈一新, 宋晓岚, 满艳茹. 共沸精馏法制备氧化铈纳米粉体及其煅烧动力学[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1157-1162.
- [20] Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Mazaheri, M., Aminzare, M. and Sadrnezhad, S.K. (2010) Reverse Precipitation Synthesis and Characterization of CeO<sub>2</sub> Nanopowder. *Journal of Alloys and Compounds*, **491**, 499-502. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.243>
- [21] Bai, J.Y., Xu, Z.D., Zheng, Y.F. and Yin, H.Y. (2006) Shape Control of CeO<sub>2</sub> Nanostructure Materials in Microemulsion Systems. *Materials Letters*, **60**, 1287-1290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.016>
- [22] Pournajaf, R., Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. and Jafari, M. (2014) Reverse Microemulsion Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanopowder Using Polyoxyethylene(23)lauryl Ether as a Surfactant. *Ceramics International*, **40**, 8687-8692. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.086>
- [23] Wu, G.S., Xie, T., Yuan, X.Y., Cheng, B.C. and Zhang, L.D. (2004) An Improved Sol-Gel Template Synthetic Route to Large-Scale CeO<sub>2</sub> Nanowires. *Materials Research Bulletin*, **39**, 1023-1028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.03.006>
- [24] 张凤林, 潘湛昌, 张环华, 肖楚民, 王成勇. 电化学法和沉淀法制备的纳米结构 CeO<sub>2</sub> 的微观结构比较[J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 332-334.
- [25] Vantomme, A., Yuan, Z.Y., Du, G.H. and Su, B.L. (2005) Surfactant-Assisted Large-Scale Preparation of Crystalline CeO<sub>2</sub> Nanorods. *Langmuir*, **21**, 1132-1135. <http://dx.doi.org/10.1021/la047751p>
- [26] Chen, Y., Qiu, C.J., Chen, C.L., Fan, X.F., Xu, S.B., Guo, W.W. and Wang, Z.C. (2014) Facile Synthesis of Ceria Nanospheres by Ce(OH)CO<sub>3</sub> Precursors. *Materials Letters*, **122**, 90-93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.178>
- [27] Zhou, K.B., Yang, Z.Q. and Yang, S. (2007) Highly Reducible CeO<sub>2</sub> Nanotubes. *Chemistry Materials*, **19**, 1215-1217. <http://dx.doi.org/10.1021/cm062886x>
- [28] Guillou, N., Nistor, L.C., Fuess, H. and Hahn, H. (1997) Microstructural Studies of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> Produced by Gas Condensation. *Nanostructured Materials*, **8**, 545-557. [http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00192-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00192-X)