

Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanoparticles and Their Optical Properties

Bo Yu, Chengping He, Yujun Wang, Ting Zhou, Fanming Meng*

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

Received: Aug. 1st, 2019; accepted: Aug. 16th, 2019; published: Aug. 23rd, 2019

Abstract

CeO₂ nanoparticles have been successfully synthesized by hydrothermal method at 140°C for 5 h, 9 h, 11 h and at 160°C for 11 h, respectively, using Ce(NO₃)₃·6H₂O as the cerium source, CO(NH₂)₂ as precipitants. The structure, morphology, defects and optical properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), photoluminescence (PL) spectra and Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The results show that the agglomeration of the particles increases with the reaction time and temperature. The defects of the samples first decrease and then increase with the increase of time and increase with the increase of temperature. The optical properties of the samples are investigated. The four samples all show excellent ultraviolet absorption ability and good transmittance to visible light.

Keywords

Nano-CeO₂, Hydrothermal Method, Defects, Ultraviolet Absorption, Energy Gap

纳米CeO₂的水热法制备及其光学性能研究

余波, 何成平, 王宇君, 周婷, 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: 2019年8月1日; 录用日期: 2019年8月16日; 发布日期: 2019年8月23日

摘要

运用水热法, 以Ce(NO₃)₃·6H₂O为铈源、CO(NH₂)₂为沉淀剂, 在140°C下分别水热反应5 h、9 h、11 h

*通讯作者。

和在160℃下反应11 h, 成功制备了CeO₂纳米颗粒。通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光光度计(PL)和紫外可见分光光度计(UV-Vis), 分别对合成样品的结构、形貌、缺陷和光学性能进行了表征。结果表明: 随着反应时间的延长和温度的升高, 颗粒的团聚现象加重。样品缺陷随时间的延长先减小后增多, 随温度的升高而增多。对样品的光学性能进行了研究, 四个样品都显现出了很好的紫外线吸收能力, 对可见光透射性良好。

关键词

纳米CeO₂, 水热法, 缺陷, 紫外吸收, 能隙

Copyright © 2019 by author(s) 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

1. 引言

我国稀土储量居世界之首, 具有分布广、品种多、质量好等特点, 其中铈约占稀土总量的 50% [1], 因此对铈基功能材料的开发和利用具有重要意义。CeO₂ 是一种典型的稀土氧化物, 因其低廉的价格、独特的晶体结构以及 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 的可逆转换[2], 被广泛应用于固体氧化物燃料电池(SOFC)、工业催化剂、气敏传感器、紫外吸收剂和抛光磨料等领域[3]。CeO₂ 对紫外线表现出较强的吸收性能, 可用作防紫外线材料[4]。同时也具有良好的荧光发光性质, 对可见光穿透性良好。这些性质使得 CeO₂ 在相关领域具有重要应用。近些年来, 许多技术被用于合成不同形貌和特性的纳米 CeO₂, 比如: 水热合成法、微波法、微乳液法、反相胶束法以及均匀沉淀法[5]。与其他方法相比, 水热合成法制得的粉体纯度高, 且晶粒发育完整、分散性好、粒径小、分布范围窄、比表面积大、活性中心多[6]。本文采用水热法合成 CeO₂ 纳米颗粒, 并对其进行 XRD、SEM、PL、UV-Vis 测试与分析, 研究水热反应时间和温度对其光学性能的影响。

2. 实验材料与方法

称取 2.5 g Ce(NO₃)₃·6H₂O, 加入到 20 mL 蒸馏水中, 磁力搅拌 0.5 h; 称取 1.0373 g CO(NH₂)₂, 加入到 20 mL 蒸馏水中, 磁力搅拌 0.5 h 之后, 将两者混合, 再称取 0.25 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入其中, 磁力搅拌 1 h。待溶液搅拌均匀后, 将其加入到 50 mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜中, 在 140℃ 下分别反应 5 h、9 h、11 h 以及 160℃ 下反应 11 h 并依次标记为样品 A、B、C、D。待样品自然冷却至室温, 取出混合液体, 除去上清液, 得到白色沉淀, 用蒸馏水和乙醇各洗涤三次, 置于烘箱中 70℃ 烘干。最后在 500℃ 下煅烧 5 h, 得到淡黄色粉末。

采用 XD-3 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相鉴定与分析, 辐射源为 Co 靶, 入射 X 射线波长 $\lambda = 0.15405$ nm。采用日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜观测分析样品的形貌。采用日本日立公司生产的 U-4100 型紫外可见近红外分光光度计和 F-4500 型荧光分光光度计进行吸收光谱和荧光光谱的测量。

3. 结果与分析

3.1. XRD 分析

图 1 为所得 4 个样品的 XRD 图谱。其中, A、B、C、D 分别是在 140℃ 下反应 5 h、9 h、11 h 以及 160℃ 下反应 11 h 制备的样品。将其与 CeO₂ 的标准谱(JCPDS 81-0792)对照, 完全吻合, 没有杂质峰出现, 表明四个样品都属于 CeO₂ 的立方萤石型结构。在 2θ 为 28.54°、33.09°、47.5°、56.28°、59.08°、69.41°、

76.71°、79.08°和 88.41°处的峰, 分别对应 CeO_2 密勒指数为(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)和(422)晶面。在 XRD 图谱中, 没有发现 Ce_2O_3 结晶体的衍射峰。

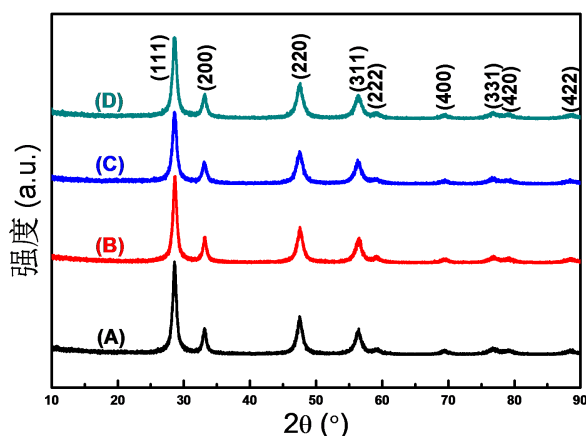


Figure 1. XRD patterns of samples prepared by hydrothermal reaction at 140°C for 5 h (A), 9 h (B), 11 h (C) and at 160°C for 11 h (D)

图 1. 在 140°C 下分别水热反应 5 h (A)、9 h (B)、11 h (C) 和在 160°C 下反应 11 h (D) 所制备样品的 XRD 图

3.2. 形貌分析

图 2 是四个样品的 SEM 图。可见所合成的 CeO_2 纳米颗粒粒度小, 粒径分布均匀, 有较好的分散性。随着水热反应时间的延长和温度的升高, 晶粒长大, 颗粒之间的团聚现象有所加剧。

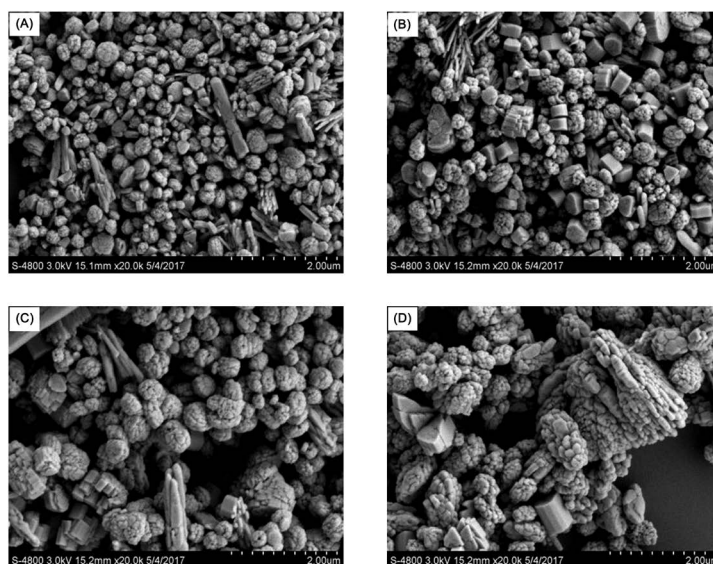


Figure 2. SEM image of a sample prepared by hydrothermal reaction at 140°C for 5 h (A), 9 h (B), 11 h (C) and at 160°C for 11 h (D)

图 2. 在 140°C 下分别水热反应 5 h (A)、9 h (B)、11 h (C) 和在 160°C 下反应 11 h (D) 所制备样品的 SEM 图

3.3. PL 分析

图 3 是四个样品的 PL 谱。可以看出, 四个样品具有相似的荧光光谱, 在波长为 473 nm 处出现了最强的激发峰, 在波长为 429 nm 和 534 nm 处也出现了一定强度的激发峰。众所周知, CeO_2 是一种宽禁带

半导体，禁带宽度约为 5.5 eV。Ce 4f 能级局域在禁带中，位于价带(O 2p)以上 3 eV 左右，宽度约为 1 eV [7]，所以电子容易由价带跃迁到 Ce 4f 能带。研究发现，处于 400 nm 和 500 nm 范围内的激发峰是电子由位于价带和 Ce 4f 能带之间不同的缺陷能级向价带跃迁的结果[8]。处于 534 nm 的激发峰可能是由位于 Ce 4f 以下的氧空位能级造成的[9]。样品的荧光辐射强度越大，表明样品缺陷越多。从图 3 可以发现随着水热反应时间的延长，样品缺陷先减少后增多。升高反应温度，样品缺陷增多。

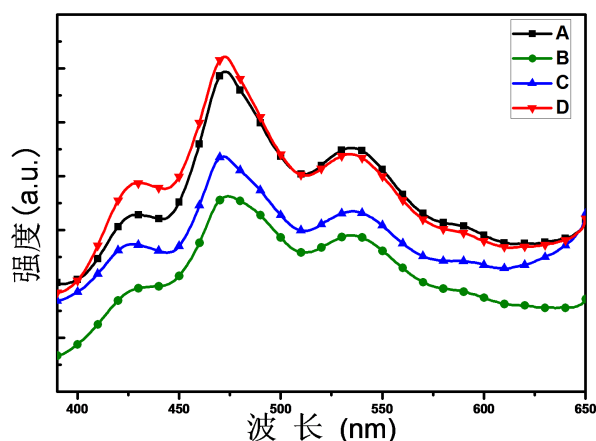


Figure 3. PL spectra of samples prepared by hydrothermal reaction at 140°C for 5 h (A), 9 h (B), 11 h (C) and at 160°C for 11 h (D)

图 3. 在 140°C 下分别水热反应 5 h (A)、9 h (B)、11 h (C) 和在 160°C 下反应 11 h (D) 所制备样品的 PL 图谱

3.4. UV-Vis 分析

图 4 是四个样品的 UV-Vis 吸收谱。由于 $O^{2-}(2p)$ 和 $Ce^{4+}(4f)$ 之间的电子跃迁， CeO_2 表现出很强的紫外吸收性能[10]。从图 4 可以看出，四个样品对 200 nm~400 nm 的紫外光都表现出很强的吸收能力，对可见光的透过性能非常好，有望用作防紫外线材料。

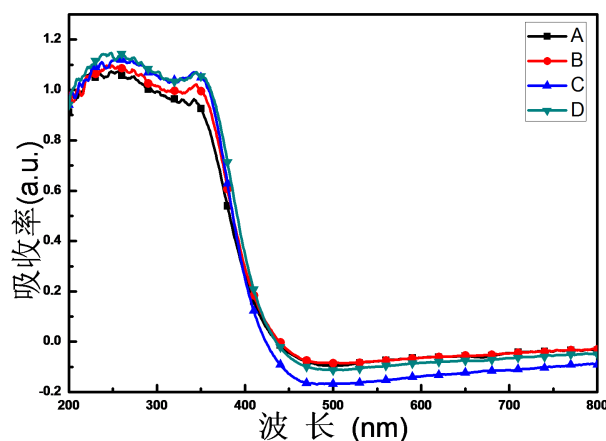


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of samples prepared by hydrothermal reaction at 140°C for 5 h (A), 9 h (B), 11 h (C) and at 160°C for 11 h (D)

图 4. 在 140°C 下分别水热反应 5 h (A)、9 h (B)、11 h (C) 和在 160°C 下反应 11 h (D) 所制备样品的 UV-Vis 吸收谱

图 5 是四个样品能隙的图解。光吸收系数 α 与带隙宽度 E_g 的关系可以表示为 $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ 。式中 ν 为光的频率， A 是与材料有关的常数， h 为普朗克常数，当带隙是为直接带隙时 n 取 2，当带隙是间

接带隙时 n 为 $1/2$ [11]。由于 CeO_2 是直接带隙，所以这里 n 取为 2。由此，从图 5 的图谱中，可以得到 A、B、C、D 四个样品的带隙宽度分别为 3.22 eV、3.19 eV、3.21 eV 和 3.17 eV。相较于块状 CeO_2 的带隙 3.19 eV [12]，在 140°C 下反应 5 h 和 11 h 样品的禁带宽度增大，发生了蓝移现象；在 160°C 下反应 11 h 样品的禁带宽度减小，发生了红移现象。带隙宽度的改变可能与材料的形状[13]、纳米材料的小尺寸效应[14]以及 CeO_2 颗粒中 Ce^{3+} 离子和氧空位的含量[15]有关。

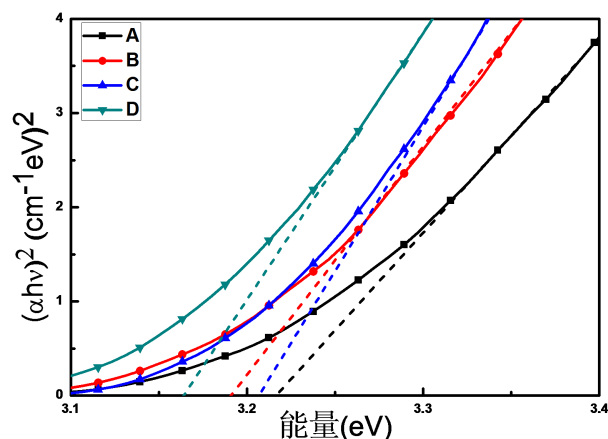


Figure 5. Energy gap diagram for samples prepared by hydrothermal reaction at 140°C for 5 h (A), 9 h (B), 11 h (C) and at 160°C for 11 h (D)

图 5. 在 140°C 下分别水热反应 5 h (A)、9 h (B)、11 h (C) 和在 160°C 下反应 11 h (D) 所制备样品的能隙图解

4. 结论

采用水热法，在 140°C 下分别反应 5 h、9 h、11 h 和 160°C 下反应 11 h，成功制备了 CeO_2 纳米颗粒。XRD 结果表明制备的 CeO_2 为立方萤石型结构，并且随着水热时间的延长和温度的升高，颗粒之间的团聚现象有所加剧。从 PL 谱中可以看出，随着时间的延长，样品缺陷先减小后增多；随着温度的升高，样品缺陷增多。四个样品都表现出很好的紫外吸收效果，并对可见光透射性良好，有望用作防紫外线材料。

基金项目

安徽大学(国家级)2019 年大学生创新训练计划项目(201910357026)。

参考文献

- [1] 朱兆武, 龙志奇, 崔大立, 等. 超细 CeO_2 粉体的制备及其紫外线吸收性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 435-440.
- [2] Meng, F.M., Wang, L.N. and Cui, J.B. (2013) Controllable Synthesis and Optical Properties of Nano- CeO_2 via a Facile Hydrothermal Route. *Journal of Alloys and Compounds*, **556**, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.096>
- [3] He, H.W., Wu X.Q., Ren, W., et al. (2013) The Preparation of Ceria Colloids Dispersed by Polyvinyl Alcohol. *Ceramics International*, **39**, 615-618. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.147>
- [4] Chen, Y., Liu, T.M., Chen, C.L., et al. (2013) Synthesis and Characterization of CeO_2 Nano-Rods. *Ceramics International*, **39**, 6607-6610. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.096>
- [5] Ko, H.H., Yang, G.L., Wang, M.C., et al. (2014) Isothermal Crystallization Kinetics and Effect of Crystallinity on the Optical Properties of Nanosized CeO_2 Powder. *Ceramics International*, **40**, 6663-6671. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.126>
- [6] 李占双, 闫慧君, 尤佳, 等. 水热法合成纳米 CeO_2 及其光催化性质研究[J]. 化学试剂, 2008, 30(4): 262-264, 268.
- [7] Koelling, D.D., Boring, A.M. and Wood, J.H. (1983) The Electronic Structure of CeO_2 and PrO_2 . *Solid State Communications*, **47**, 227-232. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90550-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90550-1)

- [8] Gong, J.F., Meng, F.M., Yang, X., *et al.* (2016) Controlled Hydrothermal Synthesis of Triangular CeO₂ Nanosheets and Their Formation Mechanism AND Optical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **689**, 606-616. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.030>
- [9] Wang, G.F., Mu, Q.Y., Chen, T., *et al.* (2010) Synthesis, Characterization and Photoluminescence of CeO₂ Nanoparticles by a Facile Method at Room Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **493**, 202-207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.053>
- [10] Xu, B., Zhang, Q.T., Yuan, S.S., *et al.* (2015) Morphology Control and Characterization of Broom-Like Porous CeO₂. *Chemical Engineering Journal*, **260**, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.001>
- [11] Li, X.D., Li, J.G., Huo, D., *et al.* (2009) Facile Synthesis under Near-Atmospheric Conditions and Physicochemical Properties of Hairy CeO₂ Nanocrystallines. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 1806-1811. <https://doi.org/10.1021/jp809703h>
- [12] Barreca, D., Gasparotto, A., Tondello, E., *et al.* (2003) Nucleation and Growth of Nanophasic CeO₂ Thin Films by Plasma-Enhanced CVD. *Chemical Vapor Deposition*, **9**, 199-206. <https://doi.org/10.1002/cvde.200306247>
- [13] Chen, H.I. and Chang, H.Y. (2005) Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cerium Oxide Powders by Two-Stage Non-Isothermal Precipitation. *Solid State Communications*, **133**, 593-598. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.020>
- [14] Wang, L.N. and Meng, F.M. (2013) Oxygen Vacancy and Ce³⁺ Ion Dependent Magnetism of Monocrystal CeO₂ Nanopoles Synthesized by a Facile Hydrothermal Method. *Materials Research Bulletin*, **48**, 3492-3498. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.036>
- [15] Patsalas, P., Losgothetidis, S., Sygellou, L., *et al.* (2003) Structure-Dependent Electronic Properties of Nanocrystalline Cerium Oxide Films. *Physical Review B*, **68**, Article ID: 035104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035104>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org