

Synthesis and Characterization of Nano-CeO₂ under Different Reaction Time

Xiaowei Zhang¹, Gensheng Zha¹, Sijia Wang¹, Lingling Bao¹, Fanming Meng^{1,2*}

¹School of Physics & Material Science, Anhui University, Hefei

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

Email: *mrmeng@ahu.edu.cn

Received: Aug. 15th, 2014; revised: Sep. 11th, 2014; accepted: Sep. 20th, 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

With cerium nitrate as the source of cerium and nitric acid as the acidic control agent, under acid condition, the fluorite cubic phase prepared by hydrothermal method globular ceria, by changing the reaction time, without changing the other reaction conditions, we have made with spherical cerium dioxide products under different conditions. Through the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy (Raman), uv-vis spectrophotometer (UV-DRS) on product structure, morphology and properties were characterized and studied. The results showed that under acidic condition, changing reaction time can control the morphology and performance of the nano-CeO₂.

Keywords

Hydrothermal Synthesis, CeO₂, Reaction Time, Controllable Morphology

不同反应时间下纳米CeO₂的合成与表征

张小伟¹, 查根胜¹, 汪思佳¹, 包玲玲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8月15日; 修回日期: 2014年9月11日; 录用日期: 2014年9月20日

*通讯作者。

摘要

以硝酸铈为铈源，硝酸为酸性控制剂，在酸性条件下，利用水热法制备萤石型立方相球状二氧化铈。通过改变反应时间，制得了不同条件下的球形二氧化铈产品。通过X射线衍射仪(XRD)，扫描电子显微镜(SEM)，拉曼光谱仪(Raman)，紫外可见分光光度计(JV-DRS)对产物的结构，形貌和性质进行表征和研究。结果表明，在酸性条件下，通过改变反应时间能够控制二氧化铈样品的形貌及性能。

关键词

水热法，二氧化铈，反应时间，形貌可控

1. 引言

在稀土元素家族中铈是在自然界中丰度最高和最为廉价的元素，二氧化铈是一种用途极广的稀土氧化物，广泛应用于工业材料。纳米 CeO₂ 和铈基纳米材料因具有独特的晶体结构和特殊的 4f 电子结构，使其具有很好的储氧、释氧、光学、磁学等性能，可广泛用于燃料电池、催化剂、抛光材料、氧化物传感器、电子陶瓷、紫外吸收剂材料[1]-[6]等。不同形貌的纳米 CeO₂ 对其所具有的性能的发挥有着显著的影响，不同的制备方法及不同的制备条件对其制备样品的形貌也有着不同的影响，许多学者一直致力于通过研究不同的制备方法及制备条件制得形貌可控的 CeO₂ 纳米粉体。目前制备纳米 CeO₂ 的主要方法有固相法、液相法、气相法。液相法主要有化学沉淀法[7]、溶液-凝胶法[8]、水热法[9]、微乳液法[10]等。水热法作为液相法中的一种，是在密闭的压力容器中，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。由于水热反应是在密闭的高温高压溶液中进行，因此可得到其它方法难以获取的低温同质异构体，从而获得新的物相。

从已有的研究报道中我们知道，水热法可直接制备出纳米 CeO₂ 粉体，制得的产物具有纯度高、粉体细、分散性好、颗粒大小均匀、晶型好、形状可控等特点。由于水热法设备简单，条件温和，而且易于得到特殊形貌的纳米材料，近年来许多学者常用此法来制备形貌可控的纳米 CeO₂，如：CeO₂ 纳米棒[11]，CeO₂ 纳米管[12]，CeO₂ 纳米立方块[13]，CeO₂ 纳米中空球[14]，三叉枝状纳米 CeO₂[15]等。利用水热法制备形貌可控的 CeO₂ 纳米粉体已成为近年来研究的一大热点。

在利用水热法制备纳米 CeO₂ 过程中，控制不同的反应条件可制得不同形貌的纳米 CeO₂ 样品。不同形貌的纳米 CeO₂ 对其性能的发 挥有着重要的影响，比如相同尺寸的纳米颗粒，比表面积越大催化性能越强，其中管状、中空球状、三叉枝状等形貌的纳米颗粒的比表面积均比较大，具有很好的催化性能。由此可见，探索合成具有特殊形貌的 CeO₂ 有待进一步研究。

水热法在制备形貌可控的 CeO₂ 方面显示出较大的潜力，水热或溶剂热体系下合成形貌结构各异、性能优良的 CeO₂ 在理论和应用上都具有极为广阔的发展前景。研究各因素对 CeO₂ 形貌的影响机制，有助于工业化生产，合成高质量、高性能的 CeO₂ 产品，从而带来巨大的经济效益，基于理论和实验通过水热法制备出形貌可控的 CeO₂ 来提升其性能对未来的工业和科技的发展都有重要意义，是亟待解决的问题，也是 CeO₂ 未来重点研究的方向之一。

通过水热法合成的纳米 CeO₂ 粉体的形貌受溶剂、表面活性剂、铈源、反应时间、反应温度等因素的影响。赵晓兵等[16]以七水氯化铈为铈源，P123 为表面活性剂，利用水热法合成 CeO₂ 纳米管，研究反应时间、反应温度对 CeO₂ 纳米颗粒形貌的影响。研究发现，随着时间的延长，CeO₂ 形貌也在发生着演变，

通过控制反应时间能够合成不同形貌的纳米二氧化铈产品。在现代工业生产过程中，温度是最易控制的物理量之一，研究温度在利用水热法合成不同形貌纳米二氧化铈过程中的作用机理，有利于控制合成不同形貌的纳米二氧化铈产品，获得不同性能用途的高品质产品，而且采用控制温度法合成不同形貌的二氧化铈产品，简化生产工艺，有利于降低生产成本。已报道的文献中，鲜有研究在酸性条件下利用水热法通过控制反应时间来调控纳米二氧化铈形貌。本实验采用水热法在酸性条件下合成纳米 CeO₂，并研究不同反应时间下纳米 CeO₂ 的合成与表征。

2. 实验部分

2.1. 合成

实验所用试剂有六水合硝酸铈(分析纯)，氨水(分析纯)，硝酸(分析纯)，蒸馏水(自制)。实验步骤为：将 1.73688 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解于 60 ml 蒸馏水中，再加入 6 ml 氨水，并用磁力搅拌器搅拌 3 h 后缓慢滴加稀 H₂NO₃ 调节 PH 至酸性后置于高压反应釜中，放入烘箱内在 200℃ 条件下分别反应 8 小时、12 小时、16 小时，反应结束后自然冷却，取出，先水洗后醇洗各三遍，再用烘箱在 80℃ 条件下烘干备用。

2.2. 二氧化铈的表征

采用 X 射线衍射仪(Cu K α λ = 0.15408 nm，扫描范围 2θ = 10°~90°)分析 CeO₂ 产物的物相；在激光显微共聚焦拉曼光谱仪上测定 CeO₂ 产物的拉曼光谱；样品的形貌，粒度大小等微观结构在扫描电子显微分析仪(SEM)上观察；通过紫外可见分光光度计测定 Eg 值。

3. 结果与讨论

3.1. 纳米二氧化铈样品的 X 射线衍射

图 1 是利用水热法在不同的反应时间下制得产物的 XRD 图谱，A、B、C 分别代表反应时间为 8 小时、12 小时、16 小时。从图中可观察到，所制得产物的 XRD 图与标准粉末衍射卡(JCPDS NO.81-0792)相吻合，衍射指标化表明产物为萤石结构立方相的二氧化铈晶体，其晶格常数借助软件分析得 8 小时条件下制得的样品晶格常数为 5.4177 nm，12 小时条件下制得的样品晶格常数为 5.4224 nm，16 小时条件下制得的样品晶格常数为 5.4233 nm，在 XRD 衍射图中没有观察到其它杂质峰，说明产物的晶化程度较高。由图还可知，随着反应时间的增加，峰的强度越来越强，其衍射峰的半峰宽度也逐渐变窄，由 Scherrer 公式 $D = K\lambda/\beta \cos\theta$ ，且在不考虑由仪器等引起的宽化时，我们知道晶粒尺寸与半峰宽成反比关系，即说明产物的粒径大小随着反应时间的升高而略有增大。另一方面，衍射曲线的平滑程度也与晶格发育状况有关，其晶格发育较为完整的粉末，衍射曲线的特征峰均十分平整、光滑，当发育不完整时，衍射曲线就会出现许多毛刺，说明颗粒的晶型发育不够完好，结晶不够完全。由衍射图可见，随着反应时间的增加，衍射曲线略成平滑趋势，有利于晶型的发育，即说明，随着反应时间的增加，二氧化铈的结晶会更好。

3.2. 纳米二氧化铈样品的 SEM 表征

图 2 为不同的反应时间下纳米二氧化铈的 SEM 图。由于纳米粒子的粒径细小，表面活性能极高，且极为不稳定，很容易与其它粒子相结合，而导致团聚现象的发生，然而由于该实验中未添加任何表面活性剂，故不能很好的消除团聚现象，但我们还是能从图中观察到，不同反应时间条件下所制得的产物的分散性和产物形貌略有不同。由图观察可知，该反应条件下制得的纳米二氧化铈产物呈球形颗粒，且随着反应时间的增加，所制得的产物分散性逐步变好，但反应时间过长反而降低产物的分散性，增加团聚。

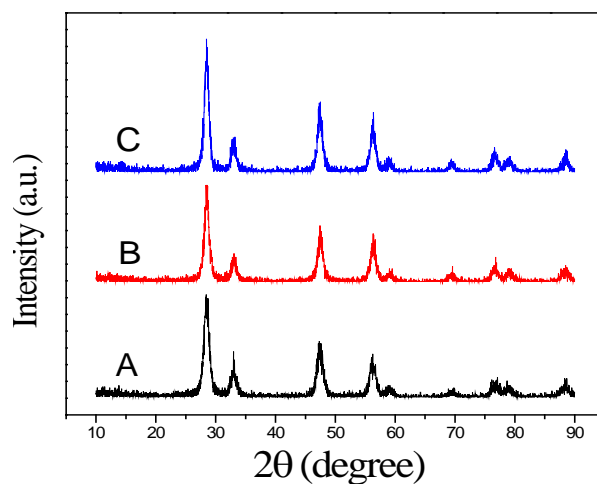


Figure 1. XRD patterns of the samples under the reaction time of (A) 8 h, (B) 12 h, and (C) 16 h

图 1. (A) 8 h, (B) 12 h 和 (C) 16 h 的反应时间下样品的 XRD 图谱

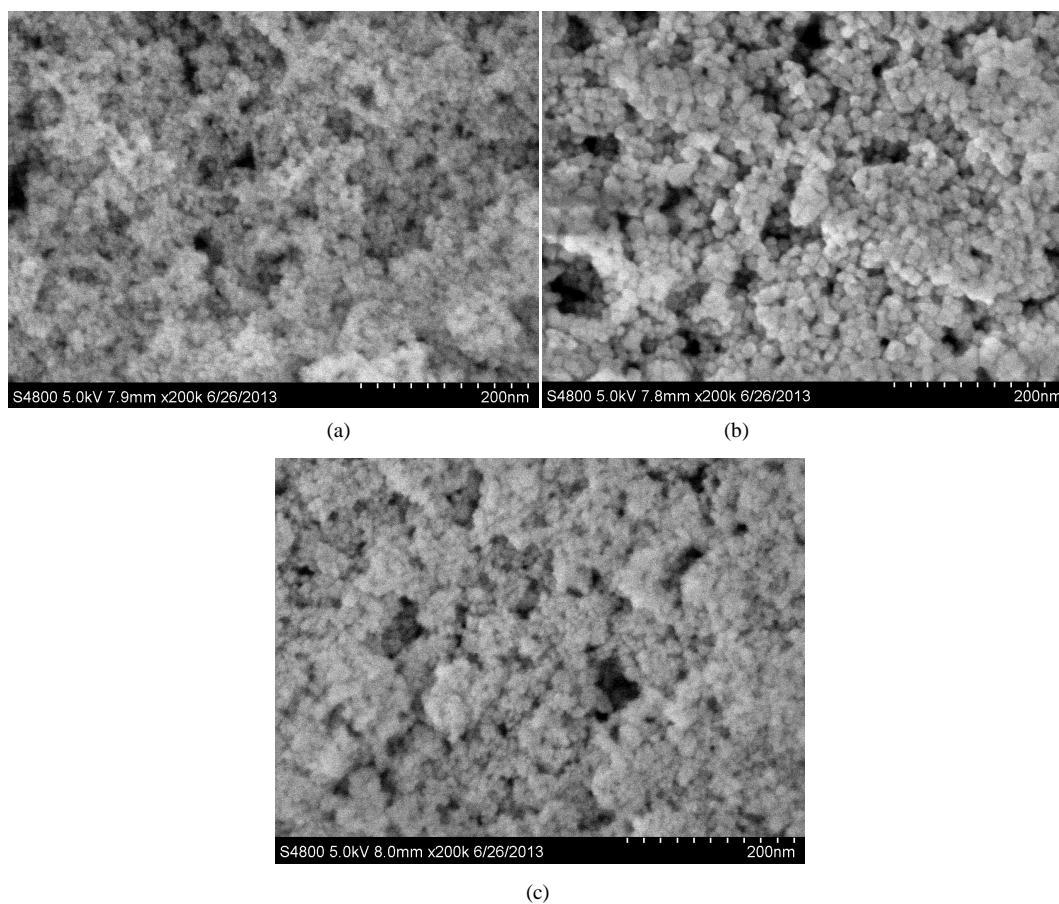


Figure 2. SEM images of the samples under the reaction time of (a) 8 h, (b) 12 h, and (c) 16 h

图 2. (a) 8 h, (b) 12 h 和 (c) 16 h 的反应时间下样品的 SEM 图

从实验结果我们分析可知，在适当延长反应时间的条件下，我们能够制得分散性较好，团聚现象较低的球形纳米二氧化铈晶体，但反应时间过长不利于获得分散性良好的纳米二氧化铈产品，实验表明，最佳的反应时间为 12 个小时且反应温度控制在 240℃。

在合适的反应温度条件下，利用其提供的激活能，小晶体或晶核通过表面成核相互垒叠或侧向连接组合成颗粒状，由此形成形状不规则的颗粒。在一定的反应时间内，随着反应时间的增加，反应进行的比较充分，产物在反应过程中吸收足够的激活能，用于升高其表面能，降低团聚，形成颗粒较为分散的 CeO₂ 纳米颗粒。但反应时间超过一定的限度，纳米 CeO₂ 颗粒将沿着某一方向继续生长，由于本实验中未添加分散剂的原因大量的小晶体或晶核继续通过表面成核相互垒叠或侧向连接组合成大颗粒，造成反应物的团聚现象，分散性变差，产物的颗粒尺寸变大。

3.3. 纳米二氧化铈样品的激光拉曼光谱图

图 3 中 A、B、C 分别为反应时间为 8 小时、12 小时、16 小时的条件下的拉曼谱，由文献资料知，对空间群为 Fm3m 的面心立方萤石结构型，唯一的拉曼活性模式是 F2g，萤石结构二氧化铈的该拉曼信号在 465 cm⁻¹。由拉曼谱图知，本文研究所制得的二氧化铈样品均在 462 cm⁻¹ 有很强的拉曼峰，应归属于 Ce-O-Ce 对称伸缩振动的 F2g 模式。但该峰在不同的反应时间下会因晶体结构的细微变化而偏移 465 cm⁻¹ 值较文献报道[17]的略向低波数移动，可能是由于粒径较小、晶格发育不完全的缘故产生此现象。

由图可知，随着反应时间的不同，拉曼谱的主峰强度略有不同。反应时间为 12 小时条件下拉曼峰最为强烈，且在 1080 cm⁻¹ 左右出现一个略微明显的次峰。随着反应时间的改变拉曼谱出现峰值的波数位置基本上不改变，只是峰值略有不同。

3.4. 纳米二氧化铈样品的紫外吸收谱分析

图 4 中 A、B、C 分别表示反应时间为 8 小时、12 小时、16 小时下的带隙图。纳米材料的光学吸收性能与其纳米结构的形貌、尺寸、材质本身等诸多因素有关。对于 CeO₂ 半导体的光吸收谱，其带边区域的光吸收值满足下列公式： $(\alpha hv)^n = A(hv - E_g)$ ，其中 α 为吸收系数； hv 为入射光子能量； E_g 为光学带隙；对于允许的直接带隙 $n = 1/2$ ，对于禁介的直接带隙跃迁 $n = 3/2$ ，对于间接带隙跃迁 $n = 2$ 。由图 4 可知：不同反应时间下的 E_g 值不同，反应时间为 8 小时、12 小时、16 小时所对应的 E_g 值分别为 2.75 eV、2.65 eV、3.01 eV，和文献报道[18]块状二氧化铈相比，8 小时条件下和 12 小时条件下制得的样品其光学带隙稍有蓝移，而 16 小时条件下制得的样品稍有红移，可能是晶体表面存在缺陷以及晶体的发育不够完好有

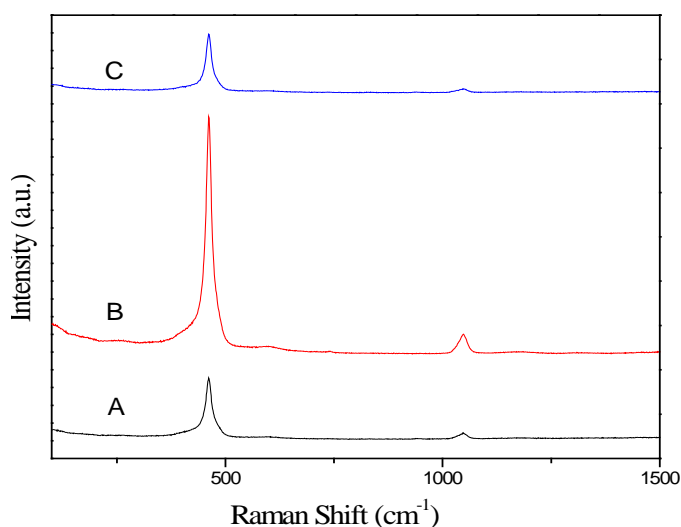


Figure 3. Raman spectra of the samples under the reaction time of (A) 8 h, (B) 12 h, and (C) 16 h

图 3. (A) 8 h, (B) 12 h 和 (C) 16 h 的反应时间下样品的拉曼谱

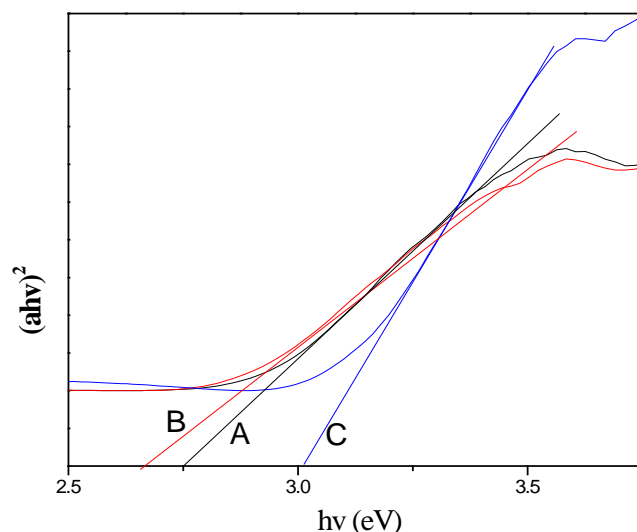


Figure 4. Plots of $(\alpha hv)^2$ as function of energy of the samples under the reaction time of (A) 8 h, (B) 12 h, and (C) 16 h

图 4. (A) 8 h, (B) 12 h 和 (C) 16 h 的反应时间下样品的带隙图

关。由分析可知，不同反应时间条件下制得的纳米二氧化铈样品的带隙值差别明显，通过控制反应时间条件就能够制备出所需大小的带隙纳米二氧化铈产品，实验操作简单，易于实验操作，也适合工业化生产。二氧化铈产物在紫外区有很强的吸收峰，该反应条件下所制得的产物也可作为紫外吸收材料使用。

4. 结论

本文采用生产成本低的水热合成法制备纳米二氧化铈粉体，以硝酸铈为铈源，硝酸为酸性控制剂，在酸性条件下进行反应，着重研究反应时间对产品形貌和性能的影响。初步得出制备形貌可控纳米二氧化铈的实验工艺条件，实验表明在反应时间为 12 小时的条件下产物的分散性、形貌最佳，为最佳的反应时间。在反应温度、PH、反应液浓度等最佳条件下，通过改变反应时间制备形貌可控的纳米二氧化铈粉体，研究发现在一定的反应时间范围内，随着反应时间的增加，样品的颗粒粒径随着反应时间的增加略有增大，超过一定的反应时间会增加产物的团聚现象，分散性变差。酸性条件有利于抑制铈离子的水解反应发生，降低氢氧化铈的产量，通过本研究能够初步探索出在酸性条件下的最佳的反应时间为 12 小时，该反应条件下产物的质量最好。综上所述，本实验所作出的结论为制备纳米二氧化铈的工业化生产提供了初步的理论基础。

基金项目

安徽大学 2014 年创新训练计划项目(201410357127)。

参考文献 (References)

- [1] 李霞章, 陈杨, 陈志刚等 (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.
- [2] Hasegawa, Y., Imanaka, N., Adachi, G., *et al.* (2003) Cerium ion conducting solid electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*, **171**, 387-390.
- [3] Izu, N., Shin, W., Murayama, N., *et al.* (2002) Resistive oxygen gas sensors based on CeO₂ fine powder prepared using mist pyrolysis. *Sensor and Actuators B*, **87**, 95-98.
- [4] 王敏炜, 魏文龙, 罗来涛 (2006) CeO₂ 的制备及其在催化剂载体中的应用研究进展. *化工进展*, **25**, 517-519.
- [5] Jasinski, P., Suzuki, T. and Anderson, H.U. (2003) Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor. *Sensors & Actuators*

B: Chemical, **95**, 73-77.

- [6] Zhang, Y., Si, R., Liao, C., *et al.* (2003) Facile alcoholthermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 10159-10167.
- [7] 邱冠周, 宋晓岚, 曲鹏等 (2005) 影响纳米 CeO₂ 沉淀法合成的工艺因素研究. *中国稀土学报*, **23**, 321-327.
- [8] Makishima, A., Sakamoto, H. and Qiu, J.B. (2004) The preparation and surface roughness of CeO₂-TiO₂ films by a sol-gel spin-coating process. *Journal of Non Crystalline Solids*, **349**, 355-359.
- [9] 陆晓旺, 李霞章, 陈丰等 (2008) 水热法合成可控形貌纳米 CeO₂ 研究进展. *硅酸盐通报*, **27**, 766-771.
- [10] 范方强, 余林, 孙明等 (2009) 反相单微乳液法制备纳米二氧化铈及其形貌和分散性研究. *无机盐工业*, **41**, 22-24.
- [11] Vantomme, A., Yuan, Z.Y., Du, G.H., *et al.* (2005) Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO₂ nanorods. *Langmuir*, **21**, 1132-1135.
- [12] Zhou, K.B., Yang, Z.Q. and Yang, S. (2007) Highly reducible CeO₂ nanotubes. *Chemistry of Materials*, **19**, 1215-1217.
- [13] Kaneko, K., Inoke, K., Freitag, B., *et al.* (2007) Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano Letters*, **7**, 421-425.
- [14] Zhang, Y.J., Cheng, T., Hu, Q.X., *et al.* (2007) Study of the preparation and properties of CeO₂ single/multiwall hollow microspheres. *Journal of Materials Research*, **22**, 1472-1478.
- [15] Zhang, D.E., Zhang, X.J., Ni, X.M., *et al.* (2006) Fabrication of novel threefold shape CeO₂ dendrites: Optical and electrochemical properties. *Chemical Physics Letters*, **430**, 326-329.
- [16] 赵晓兵, 游静, 陆晓旺, 陈志刚 (2011) CeO₂ 纳米管的水热合成, 表征及性能研究. *无极材料学报*, **2**, 159-164.
- [17] Kostic, R., Askrabic, S., Dohcevic-Mitrovic, Z., *et al.* (2008) Low-frequency Raman scattering from CeO₂ nanoparticles. *Applied Physics A—Materials Science & Processing*, **90**, 679-683.
- [18] Liao, X.H., Zhu, J.M., Zhu, J.J., *et al.* (2001) Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO₂ powders by microwave irradiation. *Chemical Communications*, **10**, 937-938.