

利用沉淀法制备 CeO₂ 纳米粉体

杨振华¹, 宋晓岚²

(1. 湘潭大学材料与光电物理学院 湖南 湘潭 411105 2. 中南大学资源生物学院 湖南 长沙 410083)

摘 要 : 以 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 与 (NH₄)₂ CO₃ · H₂O 为原料 , 并加入少量的 PEG600 作为分散剂 , 应用快速化学沉淀法合成 Ce₂(CO₃)₃ · 8H₂O 前驱体 , 前驱体经过热处理以后 , 获得了纳米 CeO₂ , 对样品进行 XRD、DTA、TEM、BET 和光谱分析与表征 , 根据慢扫描 , 通过高斯算法计算 CeO₂ 晶粒大小 . 结果表明 : 前驱体经过 300℃ 焙烧后完全变成了 CeO₂ , 颗粒粒径为 10 ~ 20 nm 左右 , 晶粒尺寸为 5.7 nm , 比表面积为 111.68 m²/g , 纯度 > 99.97 % .

关键词 : 纳米 ; CeO₂ ; 热处理

中图分类号 : O 614.33 ; TB 34 文献标识码 : A

0 引言

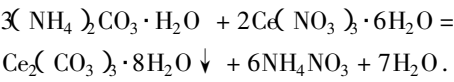
CeO₂ 属于萤石型氧化物 , CeO₂ 晶胞中的 Ce⁴⁺ 按面心立方点阵排列 , O²⁻ 占据所有的四面体位置 , 每个 Ce⁴⁺ 被 8 个 O²⁻ 包围 , 而每个 O²⁻ 则与 4 个 Ce⁴⁺ 配位 . CeO₂ 的结构中有 1/2 立方体空隙 , 可称之为敞型结构 . 敞型结构是公认的快离子导体 , 允许离子快速扩散 . 经高温 (T > 950 ℃) 还原后 , CeO₂ 转化为具有氧空位、非化学计量比的 CeO_{2-x} 氧化物 (0 < x < 0.5)^[1] , 而在低温下 (T < 450 ℃) CeO₂ 可形成一系列组成各异的化合物 . 值得注意的是 , 即使从晶格上失去相当数量的氧 , 形成大量氧空位之后 , CeO_{2-x} 仍然能保持萤石型晶体结构 , 这种亚稳氧化物暴露于氧化环境时又易被氧化为 CeO₂^[2] , 纳米 CeO₂ 因具有多方面功能特性而在氧敏材料、固体氧化物燃料电池、耐辐射玻璃、发光材料和汽车尾气净化等高科技领域得到广泛应用 . 最新研究表明 , 纳米 CeO₂ 可用于集成电路芯片加工的化学机械抛光 (CMP) 浆料 , 以纳米 CeO₂ 代替 SiO₂ 作为硅片和 SiO₂ 介质层 CMP 过程的研磨粒子 , 具有平整质量更高、抛光速率更快、选择性更好的优点 . 因此纳米 CeO₂ 的制备成为了材料科学中的研究热点之一 .

目前国内外对纳米 CeO₂ 的制备已开展了较多的研究工作 . 纳米 CeO₂ 制备方法归纳起来 , 有

固相法^[3]、液相法 (包括化学沉淀法^[4]、溶胶 凝胶法^[5]和超声波化学法^[6]等) 以及气相法^[7]等 . 由于化学沉淀法具有工艺简单、原料混合均匀和易于工业化生产的优点 , 目前研究应用较多^[8] . 化学沉淀法主要有两种 : ①直接沉淀法 . 该法免去了焙烧工艺 , 但由于成本高 , 产量低 , 难以实现工业化生产 . ②先沉淀出 CeO₂ 的前驱体 , 然后燃烧制备纳米 CeO₂ . 笔者研究后一种方法 , 以 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 和 (NH₄)₂ CO₃ · H₂O 为原料 , 用沉淀法制备纳米 CeO₂ .

1 实验部分

以分析纯 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 为铈源 , 以 (NH₄)₂ CO₃ · H₂O 为沉淀剂 , 配制 0.1 mol/L 的 (NH₄)₂ CO₃ · H₂O 溶液快速加入到 0.1 mol/L 的 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 溶液中 , 同时加入 0.2 wt % (以溶液体系总质量为基准) 的 PEG600 作为表面活性剂 , 按 2 : 3 (摩尔比) 进行化学反应生成前驱体 ; 搅拌速率为 800 r/min , 反应时间为 15 min , 反应温度为 25 ℃ . 反应完后得到前驱体溶胶 , 前驱体溶胶过滤后用蒸馏水洗涤两次以除杂 , 为了防止前驱体在干燥和高温热处理过程中的团聚 , 将已经滤干的前驱体放入装有无水酒精的烧杯中 , 用超声波分散 10 min 以减少前驱体颗粒间“水桥” ; 再进行过滤、干燥、焙烧得到 CeO₂ 粉末 . 化学方程式为



采用 BOIF 型差热分析仪(北京光学仪器厂)对前驱体进行热分析;采用日本理学 D/max-rA 型转靶全自动 X 射线衍射仪对前驱体及其产物进行晶体结构分析;采用日立 H-300 型透射电镜(上海精密科学仪器有限公司)对产物进行粒径与形貌分析;采用直读式表面积分析仪(美国 Quantachrome)测量产物的比表面积;采用 WSP-1 型紫外发射光谱仪(北京分析仪器厂)对产物进行纯度分析.

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热分析及其 XRD 分析

2.1.1 前驱体的热分析

前驱体的 DTA 分析结果如图 1 所示.

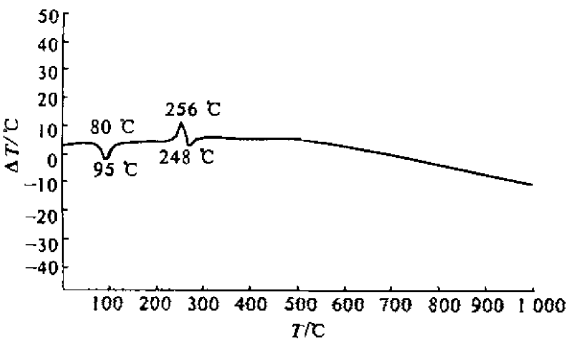


图 1 前驱体的 DTA 曲线
Fig.1 DTA curves of precursor

根据 DTA 结果分析,在 95 °C 左右出现的吸热谷,主要是由于脱去吸附水造成;随着温度升高,Ce₂(CO₃)₃·8H₂O 将氧化并开始逐渐分解,从而在 256.0 °C 左右产生一个放热峰,其反应方程式为 2Ce₂(CO₃)₃·8H₂O + O₂ = 4CeO₂ + 6CO₂ ↑ + 8H₂O ↑.

2.1.2 前驱体的 XRD 分析

前驱体的 XRD 分析结果如图 2 所示.从图 2 中可以看出,前驱体为 Ce₂(CO₃)₃·8H₂O,其 d 值(晶面间距)与 JCPDS38-377 所列 d 值完全一致.

2.2 产物的 XRD 分析

将前驱体在 300 °C、550 °C 和 800 °C 下分别焙烧 1 h,其 XRD 图谱如图 3 所示.从图 3 可以看出,前驱体在 300 °C 焙烧 1 h 已完全形成 CeO₂,其 d 值(晶面间距)与 JCPDS34-394 所列 d 值完全一致,属于立方晶系,空间群为 Fm $\bar{3}$ m.此时的衍射峰较宽;当焙烧温度为 550 °C 时,衍射峰增高变窄;当焙烧温度为 800 °C,衍射峰变得非常狭窄尖

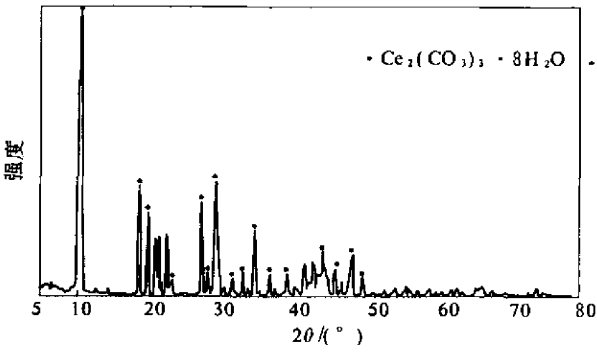


图 2 前驱体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD Patterns of precursor

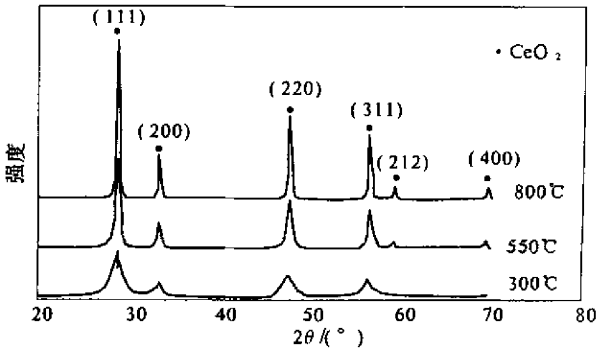


图 3 不同焙烧温度下焙烧 1 h CeO₂ 的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of CeO₂ obtained at different calcination temperature for 1 h

锐,衍射强度大大增强.根据 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / B\cos\theta$ (其中 B 为 X 射线特征衍射峰半高宽; λ 为入射光波长; θ 为衍射角)可知粒子直径与半峰宽度有密切的关系,粒子直径变小,导致衍射峰变宽.因此可以通过图 3 可以看出:粒子的直径随着焙烧温度的增加而增大,在 300 °C 下,灼烧的粉末粒度最小.

分别对在 300 °C 和 800 °C 两个不同焙烧温度下所得 CeO₂(220)面衍射线进行慢扫描,经计算机拟合得慢扫描曲线,如图 4(a)(b)所示,并通过高斯算法,由程序计算 CeO₂ 原生晶粒的大小.结果表明:在 300 °C 焙烧 1 h,其原生晶粒粒径 D 为 5.7 nm;800 °C 焙烧 1 h,其原生晶粒粒径 D 为 29.8 nm.

前驱体在 300 °C 焙烧 1 h 后所获得的 CeO₂ TEM 照片如图 5 所示.从产物的 TEM 照片可以看出 CeO₂ 粒子呈球形或类球形,其颗粒大小约为 10~20 nm 左右.测定 300 °C 焙烧 1 h 所得 CeO₂ 的 BET 比表面积为 111.68 m²/g,其纯度 > 99.97%.

纳米 CeO₂ 是由其前驱 Ce₂(CO₃)₃·8H₂O 经焙烧发生热分解反应形成,属固相反应中的一类.与

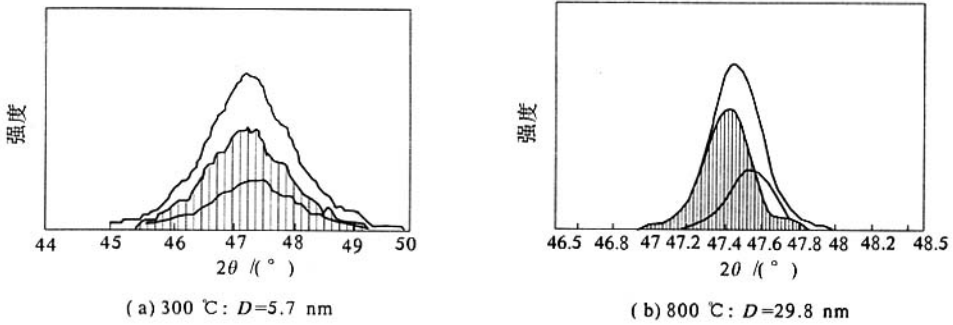


图 4 CeO₂ 的 XRD(220)衍射线慢扫描图谱

Fig.4 XRD patterns of CeO₂(220) based on slow scanning

液相反应一样,固相反应通常可以看着是扩散-反应-成核-生长的过程.但热分解反应有其特点,即在一个固相内由表面向内部进行,一般于较狭窄的温度范围内并需要一定时间完成,同时还伴随有分解产物的扩散^[9].因此,纳米 CeO₂ 晶粒形成过程也应经历四个阶段:分解的反应物质点的扩散-产物晶核的生成-分解的反应物质点及产物质点的扩散-产物晶粒的长大,即质点的扩散迁移能力将对晶粒尺寸产生重要影响.根据质点扩散系数(C)与温度(T)关系:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

式中: Q 为扩散活化能, J/mol; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; C_0 为频率因子.

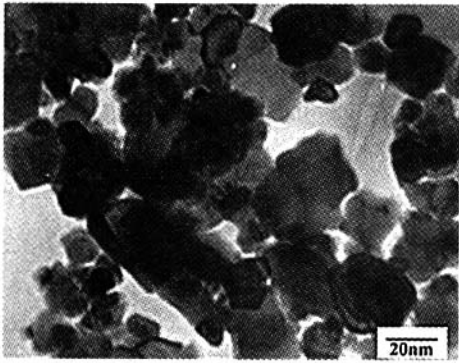


图 5 在 300 °C 下焙烧 1 h 所形成的 CeO₂ TEM 照片

Fig 5 TEM photograph of CeO₂ calcined at 300 °C for 1 h

低温焙烧时, CeO₂ 粒子处于结构形成初期,此时由于质点扩散能力小,形成的晶核难以长大,则 CeO₂ 晶粒细小;随焙烧温度升高,质点扩散能力呈指数增加,已分解的 Ce⁴⁺ 和 O²⁻ 通过扩散迁移至 CeO₂ 晶核表面,晶粒逐渐成长;并且由于其中相对较小晶粒具有较高的表面能,而较大晶粒的表面能较低,则小晶粒与大晶粒界面间存在过剩表面能,该过剩表面能成为推动力使得小晶粒

内部质点能跃过晶界向大晶粒内部扩散,引起晶界移动,使大晶粒进一步长大,并伴随着一些较小晶粒被兼并和消失.因此随焙烧温度的提高, CeO₂ 晶粒尺寸增大.

3 结论

(1) 采用化学沉淀法,通过加入少量的表面活性剂作为分散剂获得了前驱体,前驱体经过焙烧后成功地获得了纳米 CeO₂,结果表明热处理温度对纳米 CeO₂ 的晶粒尺寸和结晶状况都有很大的影响.

(2) 采用化学沉淀法通过控制合适的合成工艺条件可获得纳米 CeO₂,并且使用多种测试手段对纳米 CeO₂ 进行了表征.结果表明:以 (NH₄)₂CO₃·H₂O 为沉淀剂,配制 0.1 mol/L 的 (NH₄)₂CO₃·H₂O 溶液快速加入到 0.1 mol/L 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶液中,同时加入 0.2 wt%(以溶液体系总质量为基准)的 PEG600 作为表面活性剂,在温度为 25 °C,转速为 800 r/min 的搅拌条件下按 2:3(摩尔比)进行反应 15 min 生成前驱体 Ce(NO₃)₃·8H₂O,经过过滤、洗涤和干燥后,在空气中 300 °C 下焙烧 1 h,可得到原生晶粒尺寸为 5.7 nm 左右,颗粒尺寸为 10~20 nm 左右、粒子大小分布比较均匀,比表面积为 111.68 m²/g,纯度 > 99.97% 的纳米 CeO₂.

(3) 用该方法具有原料便宜,设备操作条件简单,颗粒单分散好,能有效除去杂质,是一样较为理想的制备纳米 CeO₂ 粉体的方法,具有良好的工业化前景.

参考文献:

[1] RICKEN M, NOELTING J, RIESS I, et al. Specific heat and phase diagram of nonstoichioceria (CeO₂ - x) [J].

J.Solid State Chem ,1984 ,54 :89 ~ 99.

[2] LAACHIR A ,PERRICHON V ,BADRI A ,et al.Reduction of CeO₂ by hydrogen[J]. J.Chem. Soc. Faraday Trans , 1991 ,87 :1601 ~ 1605.

[3] BONDIOLI F , BONAMARTINI A C , LEONELLI C , et al.Nanosized CeO₂ powders obtained by flux method[J]. Materials Research Bulletin , 1999 ,34(14/15) :2159 ~ 2166.

[4] DJURICLIC B ,PICKERING S.Nanostructured cerium oxide :preparation and properties of weakly - agglomerated powders[J].Journal of the European Ceramic Society , 1999 ,19 :1925 ~ 1934.

[5] 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 (自然科学版) ,1999 ,35(4) :78 ~ 84.

[6] YIN L X ,WANG Y Q ,PANG G H ,et al. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles - effect of additives and quantum size effect[J]. Journal of Colloid and Interface Science ,2002 ,246 :78 ~ 84.

[7] GUILLOU N ,NISTOR L C ,FUESS H ,et al.Microstructural studies of nanocrystalline CeO₂ produced by gas condensation[J].Nanostructured Materials ,1997 ,8(5) :545 ~ 557.

[8] 卢红霞 ,毛爱霞 ,郝好山 ,等 . 利用纳米铝和沉淀法制备纳米 α - Al₂O₃ 粉体[J]. 郑州大学学报(工学版).2005 ,26(1) :83 ~ 85.

[9] SHEN L ,GUO L BAO N. Salt - assisted solid - state chemical reaction synthesis of ZnO nanocrystals[J]. Chemistry Letters , 2003 ,32(9) :826 ~ 827.

Preparation of Nanometer CeO₂ Powders by Precipitation Method

YANG Zhen - hua¹ , SONG Xiao - lan²

(1.School of Material and Photoelectric Physics ,Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China 2.School of resources processing and Bioengineering ,Central South University ,Changsha 410083 , China)

Abstract : Precursor Ce₂(CO₃)₃ · 8H₂O is synthesized from Ce(NO₃)₃ · 6H₂O and (NH₄)₂ CO₃ · H₂O with a little amount of PEG600 as the surfactant applying chemical precipitation method. Nanometer CeO₂ Powders are obtained when precursor Ce₂(CO₃)₃ · 8H₂O is calcined for 1h at 300 ℃ , Nanometer CeO₂ Powders are investigated by XRD、DTA、TEM、BET and spectrum analysis. The crystal grain size is confirmed through calculation by gauss method from XRD patterns based on slow scanning .The result shows that CeO₂ is formed entirely by heating precursor for 1 h at 300 ℃ .The particle size is about 10 ~ 20 nm , the grain size is 5.7 nm ,BET surface area is 111.68 m²/g and the purity is higher than 99.97% .

Key words : nanometer ; CeO₂ ; calcination