

# 二氧化铈纳米材料的制备方法及其形貌影响因素

葛培轩

内蒙古科技大学材料与冶金学院 内蒙古包头 014010

**摘要:** 综述了  $\text{CeO}_2$  常用的制备方法, 如沉淀法、溶胶凝胶法、水热合成法等。二氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ ) 纳米颗粒的形貌会影响其表面氧空位浓度和化学吸附氧的能力, 本文概述了影响制备  $\text{CeO}_2$  纳米材料不同形貌时的影响因素, 包括溶液组成、酸碱度和水热温度、结构导向剂。纳米二氧化铈的制备及应用成为了国内外研究者研究的热点, 非常具有研究价值, 并对其进行了展望。

**关键词:** 二氧化铈; 制备; 形貌;

## Preparation method of cerium dioxide nanomaterials and its morphology influencing factors

Peixuan Ge

School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010

**Abstract:** This paper reviews the commonly used preparation methods for  $\text{CeO}_2$ , such as precipitation, sol-gel, and hydrothermal synthesis. The morphology of  $\text{CeO}_2$  nanopapers can affect their surface oxygen vacancy concentration and chemical adsorption ability. This paper summarizes the factors that influence the preparation of  $\text{CeO}_2$  nanopapers with different morphologies, including solution composition, acidity and alkalinity, hydrothermal temperature, and structure-directing agents. The preparation and application of  $\text{CeO}_2$  nanopapers have become a hot research topic for domestic and foreign researchers, which is of great research value and is also discussed in this paper.

**Keywords:**  $\text{CeO}_2$ ; preparation; Morphology

在所有稀土元素中, 铈元素在自然界中是最廉价且含量也是居首的, 占了稀土总含量的 30% 左右, 储量也是高居第一位。由于铈的外层电子填充方式为  $4f^5d^16s^2$ , 所以铈可以以 +4 价稳定存在, 这使得二氧化铈具有特殊的物理和化学性质, 比如大量的氧空位缺陷、高储氧能力、高氧离子传导性、以及  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  氧化还原循环, 这些都是与光催化特性息息相关的性质<sup>[1]</sup>。二氧化铈是应用最广泛的功能材料之一, 广泛用作催化剂消除有毒汽车尾气、低温水煤气的转移反应、氧传感器和氧气渗透膜系统、太阳能电池领域。本文主要综述二氧化铈纳米材料的一些制备方法以及形貌选择的影响因素。

### 一、二氧化铈纳米材料的制备

其制备方法主要是化学方法, 包括固相法气相法和液相法, 最常用的方法是沉淀法、溶胶凝胶法、水热合成法。

#### 1.1 沉淀法

常用的沉淀法有直接沉淀法、共沉淀法、均匀沉淀法等, 本质上是根据某一化学反应, 使溶液中形成产物

的阴阳离子在溶液中形成沉淀的方法。此方法有非常多的优点, 操作简便且成本低, 而且转化效率也高。

董相廷等<sup>[2]</sup>将氨水作为沉淀剂将  $\text{Ce}^{3+}$  沉淀, 乙醇作为保护剂和分散剂, 氧化剂则用  $\text{H}_2\text{O}_2$  来促进  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  向  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  的转化, 最终得到的棕色沉淀, 之后再离心分离, 焙烧, 得到纳米二氧化铈

侯文华等<sup>[3]</sup>将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  用氨水沉淀后, 用液氮使凝胶快速冻结, 在室温下慢慢融化, 之后进行 2 次脱水, 最终得到平均粒径为 7nm、比表面积为  $89 \text{ m}^2/\text{g}$  的二氧化铈纳米粒子。

#### 1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法作为最常用的材料制备的方法之一, 该方法制备过程不需要高温且容易控制, 制备的材料均匀的组分, 产物的纯度很高。

刘志平等<sup>[4]</sup>用硝酸铈和柠檬酸溶解充分后, 放到恒温水浴槽中, 形成溶胶, 最终成为半干凝胶。将凝胶放入鼓风干燥箱干燥, 得到体积非常膨胀的干凝胶, 再经研磨, 焙烧, 得到二氧化铈的纳米粉末。

张伟等<sup>[5]</sup>用柠檬酸 (A.R) 水溶液, 调节溶液的 pH 值,

加入硝酸亚铈 (A.R) 和偏钒酸铵 (A.R), 搅拌一段时间, 放到一定浓度的水浴温度下反应, 恒温脱水后得到半干凝胶, 随后在烘箱中烘干, 研磨后再进行焙烧, 即得黄色  $\text{CeO}_2$  粉末。

### 1.3 水热合成法

水热合成法又称高压溶液法, 是利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶于水的物质通过溶解或反应生成该物质的溶解产物, 并达到一定的过饱和度和而进行结晶和生长的办法。该方法反应速度快, 安全性好<sup>[6]</sup>。晶体热应力小, 宏观缺陷少。并且该方法制得的纳米粒子具有纯度高、粒径小、粒度分布窄、团聚程度轻、晶粒发育良好、杂质少的优点。

邹菁等<sup>[7]</sup>将硝酸铈  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在不断超声搅拌的条件下将其与到一定浓度的沉淀剂溶液混合, 持续超声几分钟后, 再用适量  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 将其与溶液混合后将混合液移至反应釜中  $200^\circ\text{C}$  加热 6h, 然后冷却至室温, 洗涤, 高温煅烧, 得到纳米二氧化铈粒子。

以  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COOH})_4$  为前驱体的合成途径, 配制  $\text{Ce}^{4+}$  浓度为  $0.5\text{mol/L}$  的  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COOH})_4$  溶液, 将此作为水热反应的前驱体从而合成二氧化铈, 得到产物后进行离心、干燥, 就得到了最终产物<sup>[8]</sup>。

### 1.4 其他制备方法

微乳液法: 范方强等<sup>[9]</sup>将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与氨水反应, 在一种由正丁醇和烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 和环己烷与水溶液混合组成的 W/O 型微乳液体系中, 制备了  $\text{CeO}_2$  微粒。

燃烧法: 张辉等<sup>[10]</sup>报道了利用燃烧剂甘氨酸,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为铈源, 聚乙二醇为分散剂, 以甘氨酸和硝酸根以 1.6:1 摩尔比混合研磨, 得到白色糊状混合物, 加水稀释, 把溶液 pH 值调为 5, 然后蒸发溶剂, 即将溶液加热至  $350^\circ\text{C}$ , 体系引发了自蔓延燃烧反应, 待反应充分后得到平均粒径为  $6.5\text{nm}$  球状纳米结构黄色絮状产物  $\text{CeO}_2$ 。

## 二、二氧化铈的形貌控制及其影响因素

因为  $\text{CeO}_2$  的带隙比较宽, 不能利用占大多数太阳光谱的可见光, 并且因为光诱导而产生的光生电子空穴对非常容易重组, 这就容易导致  $\text{CeO}_2$  的光催化性能下降, 限制了在实际生产中的应用, 对  $\text{CeO}_2$  结构改性, 从而可以提高其光催化性能<sup>[11]</sup>。

一般情况下, 制备形貌规整的催化剂都采用水热法。不同形貌的  $\text{CeO}_2$  暴露出来的活性晶面不同, 而且材料的比表面积也会有很大的差异, 晶面的差异会影响到催化剂表面的活性位点, 如晶体储氧量, 表面氧空位和晶体稳定性等<sup>[12]</sup>。暴露出高晶能面的二氧化铈, 其催化剂性能会得到很大的提升。

通过形貌调控, 可以得到二氧化铈纳米线、纳米棒、纳米片、纳米立方体、空心纳米球和花状二氧化铈纳米材料。

### 2.1 溶剂组成对形貌的影响

Jiang 等<sup>[13]</sup>用简单的水热法, 以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和不同的封端剂反应, 制备出立方体状的  $\text{CeO}_2$ , 与传统纳米颗粒状的二氧化铈相比, 立方体状的二氧化铈主要暴露 {100} 活性晶面, 所以立方体状二氧化铈催化剂性能更加优异。

朱园等<sup>[14]</sup>将  $0.868\text{g}$  的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $0.178\text{g}$  聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 与  $40\text{mL}$  离子水混合, 磁力搅拌一段时间后, 得到无色清澈溶液, 然后将其转移到以聚四氟乙烯为内衬的高压釜中,  $200^\circ\text{C}$  下保温, 随后冷却至室温, 将产物经离心、洗涤、干燥后得到淡黄色粉末状且为八面体形貌的二氧化铈。通过控制溶剂配比, 总量  $40\text{mL}$  不变, 反应时间为 24 小时, 当把乙醇与去离子水控制在 1:3 的体积比时, 二氧化铈的样貌由八面体形向有孔且不规则形转变; 当控制乙醇与去离子水体积相同时, 得到了边缘圆化且为不规则的二氧化铈, 已经没有了明显的八面体形貌; 当把乙醇与去离子水控制在 3:1 的体积比时, 八面体形貌的二氧化铈已经所剩无几, 只剩下中间有孔的不规则粒子。这是因为, 水的沸点比乙醇的沸点高, 当温度相同时, 由于饱和蒸汽压增大, 使得反应速率加快, 以致于在混合溶剂中成核速率也加快。水的极性也比乙醇大, 二氧化铈在其中的成核率会变大, 产物的溶解性和溶液的过饱和度也会降低。

### 2.2 碱浓度和水热温度对形貌的影响

$\text{CeO}_2$  纳米颗粒可在相对低的碱浓度 ( $\text{NaOH}=0.04\text{mol/L}$ ) 和  $100^\circ\text{C}$  下水热合成; 而同样在  $100^\circ\text{C}$  进行水热处理时,  $\text{CeO}_2$  纳米棒的碱浓度高得多 ( $\text{NaOH}=9\text{mol/L}$ ); 当水热温度升至  $160^\circ\text{C}$ , 在相同基础条件下得到的是  $\text{CeO}_2$  纳米立方体; 把碱源换成氨水 ( $1.5\text{mol/L}$ ), 并同时引入表面活性剂 PVP 时, 在相同水热温度下, 得到六边形  $\text{CeO}_2$ 。可以看出碱浓度和水热温度等条件是选择性形成  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒, 纳米棒, 纳米立方体和纳米六边形的关键因素<sup>[15]</sup>。

### 2.3 结构导向剂的影响

$\text{CeO}_2$  纳米材料中, 球状和立方状的一般是在不加入结构导向剂的情况下制得的<sup>[16-17]</sup>。棒状和球状在尿素浓度相对较低的环境中制得。实验当中发现, 当添加活性炭时会得到  $\text{CeO}_2$  纳米棒, 没有添加活性炭时得到  $\text{CeO}_2$  纳米球。随着尿素添加量不断增加, 棒状结构就变成了花状结构, 球形变为立方体<sup>[18]</sup>。试验结果表明, 尿素和活性炭的加入量作为两个关键因素深刻影响选择性制备二氧化铈棒状、花状、立方体状和球状。

## 三、展望

目前用上述方法已经成功制备了纳米  $\text{CeO}_2$ , 各个国家的学者也越来越重视各种形态的  $\text{CeO}_2$  所展现出来的性能, 并取得了较为不错的成果。但目前  $\text{CeO}_2$  的制备方法很难应用于工业化中, 同时  $\text{CeO}_2$  可以作为其他稀土元素的前车之鉴, 研究其他稀土氧化物的形貌, 这有

利于加快行业的研究进度,对经济和科技的发展起着重要的作用。

铈元素作为稀土大家族中丰度最大的元素,随着科研的不断进行,让其不断走进我们的生活中,要将其的价值发挥到最大,我国稀土行业的发展任重而道远。

#### 参考文献:

[1]Cano-Franco J C, Alvarez-Laninez M.Effect of CeO<sub>2</sub> content in morphology and optoelectronic properties of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanopapers in visible light organic degradation [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 90: 190-197.

[2]董相廷,李铭,张伟等.沉淀法制备CeO<sub>2</sub>纳米晶和表征.中国稀土学报,2001,19(1):24~26.

[3]侯文华,徐林,陈立刚等.采用不同的方法制备CeO<sub>2</sub>超细粒子(II):冷冻脱水法和尿素水解法.南京大学学报(自然科学),2000,36(1):100~103.

[4]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(11):31-33.

[5]张伟,邱克辉,陈俊才,柳戌昊.溶胶-凝胶法制备纳米二氧化铈[J].技术与市场,2008(04):60-61.

[6]张鹏,刘斌,杜燕萍,陈宁,常薇.纳米二氧化铈的制备及其光催化性能研究进展[J].现代化工,2020,40(10):26-29. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2020.10.006.

[7]邹菁,张远孝,马锦爱,江吉周,李露,舒好.米粒和微球状二氧化铈的水热法合成及表征[J].武汉工程大学学报,2012,34(09):1-4.

[8]付佳.水热法合成纳米二氧化铈[J].稀有金属快报,2007(06):44.

[9]范方强,余林,孙明等.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[J].无机盐工业,

2009(3):22-24.

[10]张辉,王亚娇,郭琴,等.燃烧法制备纳米氧化铈[J].稀土,2012(5):43-46.

[11]张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展[D].环境科学进展1997,5(3):2-11.

[12]Lee Hyunjoo, Habas Susan E., Kwekin Sasha, et al. Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals[J].Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(46): 7824-7828.

[13]Jiang Dong, Wang Wenzhong, Zhang Ling, et al. Insights into the Surface-Defect Dependence of Photoreactivity over CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Well-Defined Crystal Facets[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(8): 4851-4858.

[14]朱园.二氧化铈的可控合成及其电化学性质研究[D].青岛科技大学,2014.

[15]刘文琦.不同形貌二氧化铈的合成及其复合光催化剂的性能研究[D].北京化工大学,2021.DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2021.000563.

[16]PENG C, WANG Y, JIANG K, et al. Study on the structure change and oxygen vacation shift for Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> solid solution[J]. J Alloys Compd, 2003, 349 (1/2): 273 — 278.

[17]HIRANO M, KATO E. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders [J]. Jam Ceram Soc, 1999, 82(3): 786 — 788.

[18]冯静,陈洪林,张小明.纳米二氧化铈的可控形貌合成及其催化性能[J].化工环保,2018,38(05):559-564.

作者简介:葛培轩,2002-3,男,满族,河北省承德市,本科在读,研究方向:稀土功能材料。

中图分类号:TQ×× 文献标识码:A 文章编号:1004-0935(2020)0×-0000-0×