

文章编号: 1005- 8893 (2006) 02- 0010- 05

纳米 CeO_2 粉体的制备及应用^①

陈爱莲¹, 李霞章², 陈 杨¹

(1. 江苏工业学院 机械工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏大学 材料学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 对近年来国内外涌现的各种制备纳米 CeO_2 的方法进行了较为详细的评述。重点介绍了纳米 CeO_2 在超精密抛光、汽车尾气净化催化、固体氧化物燃料电池等高科技领域中的应用状况, 指出今后研究的方向是纳米 CeO_2 粉体制备过程中的颗粒大小与形貌的控制及其分散性的改善, 粉体形核与生长过程中的动态观测与机理研究, 以及研究成果的工业化规模生产与应用。

关键词: 纳米 CeO_2 ; 制备; 应用

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Preparation and Application of Nanometer CeO_2 Powder

CHEN Ai- lian¹, LI Xia- zhang², CHEN Yang¹

(1. Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Various preparation methods of nano- sized CeO_2 developed in recent years were summarized; the advantages and drawbacks of each method were discussed. The applications of CeO_2 nanoparticles in the high- tech domains such as abrasive for ultra- precision polishing, catalytic supports for automobile and electrode materials for solid oxide fuel cells were reviewed. Future research direction of CeO_2 , should be particularly in improving powder characteristic, studying the mechanism of nucleation and growth by dynamic observation, and accelerating the application of nano- size CeO_2 products to industry.

Key words: nano- size CeO_2 ; preparation method; application

纳米粉体是指组成粒子粒径介于 1~ 100 nm 的粉体, 由于颗粒小、比表面大, 具有许多与相同组成的常规材料不同的性质, 在力学、电学、磁学、光学、热学及化学等方面有许多特性能^[1], 在冶金、电子、化工、国防等领域显示出了广阔的应用前景, 因而纳米粉体的制备成为当前科技领域中的热门课题。

稀土氧化物 CeO_2 是一种廉价而用途极广的材料, 广泛应用于发光材料、电子陶瓷、耐辐射玻

璃、抛光粉、紫外吸收材料、燃料电池、汽车尾气净化催化材料^[2~ 4]等, 在现代高科技领域有着巨大的发展潜力。这些应用很多都是基于粉体的, 而高新技术的发展对 CeO_2 的要求越来越高, 因此纳米 CeO_2 粉体的制备已成为世界各国研究的热点之一。本文比较全面地介绍了当前国内外有关纳米 CeO_2 合成方法研究的新进展, 及纳米 CeO_2 在各个领域的应用情况。

① 收稿日期: 2005- 09- 15

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2002010); 江苏省高技术项目 (BG2004022)

作者简介: 陈爱莲 (1975-), 女, 安徽舒城人, 讲师。

1 纳米 CeO_2 粉体的制备方法

目前国内外关于纳米 CeO_2 粉体制备方法的报道有很多, 归纳起来主要有固相法、液相法以及气相法等。

1.1 固相法

固相法一般是把金属氧化物或其盐按照配方充分混合, 研磨后进行煅烧, 最终得到金属及金属氧化物的超细粒子。F. Bondioli 等人^[5] 利用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 为原料, 分别加入 KOH/NaOH , $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, LiCl/KCl 作为熔剂, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下反应, 形成前驱体熔盐并分解, 产物经洗涤除去杂质离子, 并在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行干燥, 得到 3 种粒径分布很窄 ($10\sim 20\text{ nm}$) 的纳米 CeO_2 。Takuya Tsuzuki^[6] 用 CeCl_3 和 NaOH 在密封罐氩气氛下球磨 40 s, 所得产物在氧化铝坩埚中煅烧半小时, 然后用蒸馏水洗涤除去其中的可溶副产物, 即可得到粒径在 10 nm 左右的 CeO_2 , 改变煅烧温度可将氧化铈粒径控制在 $10\sim 500\text{ nm}$ 范围内。

固相反应法的特点在于工艺比较简单, 且粒度可控, 污染少。但由于在固相条件下必须经常依赖机械粉碎, 且配料不易很准确, 难免会出现粉碎后组成不均的现象。

1.2 液相法

液相法主要是在液相体系中通过控制液相化学反应的各种条件, 如反应物浓度、反应温度与时间、水解速度等来形成前驱体的方法。液相法由于反应条件温和, 易于控制, 便于规模化生产, 也是目前制备纳米粒子的最常用方法之一。液相法主要包括沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法等。

1.2.1 沉淀法

沉淀法是液相化学制备高纯度纳米粒子的最广泛的方法: 它是把沉淀剂 (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等) 加入金属盐溶液中进行沉淀处理, 再将沉淀物过滤、干燥、焙烧从而制得纳米级氧化物粉末。目前大多数沉淀法都是基于单一的水溶液作为反应介质的, 其粒径较大且分散性不是太好。陈建清等^[7] 首次采用改进的醇水混合溶液替代水溶液, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与六次甲基胺 (HMT) 为原

料, 经 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热制得了 CeO_2 沉淀前驱体, 产物经离心分离、烘干、煅烧后得到了纳米级 CeO_2 粉体, 利用乙醇的空间位阻效应比较好地解决了颗粒间的团聚问题。Huey-Ing Chen 等人^[8] 更加深入地研究了几种不同的有机醇对纳米 CeO_2 粉体性能的影响, 实验发现, 醇的加入不仅提高了粉体分散性而且有效降低了颗粒粒径, 且醇的类型不同其颗粒度各异, 有机醇介电常数越小, 则颗粒粒径越小。

沉淀法的最大优点在于成核快、易控制、设备工艺简单, 易于工业化生产, 具有工业推广价值。其不足之处在于在沉淀反应、干燥和焙烧 3 个阶段容易出现不同程度的团聚。

1.2.2 水热法

水热法是在特制的密闭反应容器里采用水溶液作为反应介质, 通过对反应器加热, 创造一个高温、高压反应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶以形成分散的纳米晶核的方法。

与沉淀法相似, 传统的水热法大多以水做反应介质。近年来也有不少研究者发现除了水之外, 其它一些非水溶液也具有相同功能, 而且制备出的粉体性能更加优异。Wang Chengyun^[9] 等以 CCl_4 作为反应介质制备了纳米 CeO_2 颗粒, 他们将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 超声分散于 CCl_4 中得到透明澄清溶液, 将此溶液封闭于不锈钢反应釜中在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应完全后冷却至室温, 得到的沉淀用 CCl_4 洗涤, 干燥后即可得到纳米 CeO_2 粉体。他们用同样的方法以乙醇作溶剂制备了粒径为 7 nm 的纳米 CeO_2 粒子, 此外 T. Masui 等也尝试以柠檬酸作为保护剂制备了分散性很好的超细纳米粒子。

水热法由于制备过程不需作高温灼烧处理, 避免了在此过程中可能形成的粉体硬团聚, 制得的粉体纯度高, 分散性好, 结晶完整。但是水热法设备要求苛刻, 设备昂贵, 投资大, 限制了其在工业上的广泛应用。

1.2.3 溶胶-凝胶 (sol-gel) 法

溶胶-凝胶法是制备超细粉体的常用方法, 它是在较温和条件下, 通过金属有机物或无机物的水解、缩聚等反应, 由溶胶转变为凝胶, 然后经过热处理在较低的温度下制备出种种无机材料的方法。

董相廷等^[10, 11] 分别用聚乙二醇凝胶法、硬脂酸凝胶法制备了 CeO_2 纳米晶。其方法是将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 晶体加入熔融的硬脂酸或聚乙二醇中, 加热熔解, 得到半透明溶胶, 停止加热得到浅黄色凝

胶。将凝胶加热碳化得到前驱体粉末,粉末在不同温度下热处理,即得到不同粒径的 CeO_2 纳米粉体。G. B. Jung^[12] 等用改进的溶胶-凝胶法制备了钇掺杂的 CeO_2 粉体,他们用长链的醇(辛醇 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$)代替水和乙醇来取代凝胶中的水,有效减少了团聚。Wenxing Kuang^[13] 等利用柠檬酸与 Ce^{3+} 形成络合物而不立即形成沉淀的性质提高 Ce 、 Mo 混合溶液的均匀性,制备了超细 $\text{Mo}-\text{Ce}$ 复合氧化物。

溶胶-凝胶法具有反应温度低、产物颗粒小、纯度高等优点,但也存在一些问题,如工艺时间长、控制困难,使用金属醇盐为原料导致成本较高,且有一定污染。

1.2.4 微乳液法

微乳液法又称反向胶束法,所谓微乳液是指两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。反应可以由分别包有两种反应物的微乳液混合使微液滴发生碰撞,反应生成沉淀,也可以是一种反应物乳液与另一种反应物相互作用生成沉淀。由于微乳液极其微小,其中生的沉淀颗粒也非常微小,而且均匀,近年来利用微乳液作为反应介质制备超细粒子越来越引起人们极大的研究兴趣。

石硕等人^[14]成功利用 W/O 微乳液法制备了粒径小于 40 nm 的超细 CeO_2 粒子,采用的方法是:将含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的微乳液在磁力搅拌器上搅拌,反应过程通入 N_2 气,然后边搅拌边滴加含氨水微乳液,可观察到有淡黄色沉淀生成,反应完成后进行离心、洗涤、干燥、煅烧即得到纳米 CeO_2 颗粒。Yongjun He 等人^[15]在此基础上发展了均相沉淀与微乳液相结合的方法,制备了分散性良好的纳米 CeO_2 粒子。

微乳液法的特点在于制备过程中粒子间不易聚结,粒子的大小可通过不同的表面活性剂分子进行控制。但该方法要消耗大量的表面活性剂及溶剂,成本较高,而且这些有机物附着在颗粒表面上很难去除,会对粉体之后的应用造成一定的影响。

1.2.5 电化学法

电化学法是近年来发展起来的合成纳米粒子的新方法。该方法是通过选用合适的电极材料,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。Yanchun Zhou^[16]等用电化学法制备了纳米 CeO_2 。他们以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 为原料,在两极分开的

电解槽中以铂丝作阴极,以铂网作阳极,在阴极电解池中加入硝酸铈和硝酸铵混合溶液,阳极池中加入硝酸铵溶液,中间用多孔玻璃隔开,得到的沉淀物在室温下干燥后研磨即可得到纳米 CeO_2 粒子,同时改变反应温度可控制生成的粉体的粒径大小。

电化学法制备纳米粉体具有方法简单、快速、无污染等优点,但该方法规模小,产量低,目前仍只停留在实验室研究阶段,要实现工业化还需做大量的工作。

1.3 气相法

气相法是指两种或两种以上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。N. Guillou 等^[17]让金属 Ce 在 He 气压为 1 000 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_2 ,然后用液氮进行冷却,在超真空室的底盘上边沉积了纳米 CeO_2 粒子。Wei Bai 等^[18]以 CeCl_3 和 YCl_3 为原料用化学气相沉积法制备了钇掺杂和纯 CeO_2 纳米颗粒,纳米粉体的粒径、尺寸分布以及团聚程度与热辅助粉体收集方法有关。

气相法具有产物浓度高、粒度可控等优点,但其技术设备要求较高,因而其成本也较高,实际应用不是太多。

2 纳米 CeO_2 粉体的应用

纳米 CeO_2 作为一种性能优异的新型功能材料,其应用前景十分广阔,随着 CeO_2 纳米粉体制备研究的不断深入,其更加优异的性能与新的应用领域也将不断被开发出来。现将纳米 CeO_2 的主要用途概述如下。

2.1 在超精密抛光中的应用

CeO_2 是一种重要的抛光介质^[19],它具有抛光快、光洁度高、消耗低等特点,因此其用途与用量与日俱增,目前生产的优质抛光粉中含有 70%~80% 的 CeO_2 。影响 CeO_2 抛光效果的主要因素有其纯度、硬度、粒度等,粒度大的适合高速抛光(通常的光学元件、眼镜片等抛光),粒度小的适用于低速抛光(复数镜片组成的组合镜头、大尺寸镜片及特殊品的抛光)。纳米 CeO_2 则有较高的抛光精度,已用于液晶显示、硅单晶片、玻璃存储等高科技产品的抛光^[20]。近年来随着光电子技术的发展,新型高性能、高精度、高集成的光电子系统不断涌现,对光学抛光技术提出了更高的要求,因此对高

纯超细的 CeO_2 抛光粉的需求也在逐渐增大。

2.2 在汽车尾气净化催化上的应用

随着汽车产量的猛增, 汽车尾气严重污染了大气环境, 治理和控制汽车尾气排放成为全球环境保护急待解决的重大课题。对汽车尾气的净化, 目前最好的办法是在废气排放系统中装入一个催化反应器, 可降低有害物 CO 、 HC 、 NO_x 的浓度, 使其变成无害的水、 N_2 和 CO_2 。在这种催化器中使用铈、铂作催化剂, 虽然净化效果好, 但其价格昂贵, 很难广泛推广。稀土汽车尾气净化催化剂使用的稀土氧化物是以 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 La_2O_3 的混合物为主, 其中 CeO_2 是关键成分, 其主要是利用了 CeO_2 的氧化还原性质, 在还原气氛中供氧, 或在氧化气氛中耗氧, 这一性质使 CeO_2 已成为目前三效汽车尾气净化催化剂中最重要的助剂^[21]。

2.3 在固体氧化物燃料电池中的应用

燃料电池可以把燃料的化学能直接转变为电能, 是一种高效、清洁的能源。在各种燃料电池中, 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cells, 简称 SOFC) 由于具有能量转换率高、燃料可选范围广、不需贵金属催化剂等优点而被认为是最具发展前途的燃料电池, 并被认为是 21 世纪的绿色能源。燃料电池中电极占有非常重要的作用, 它不仅是燃料电池中不可缺少的组成部分, 同时也兼作电化学反应的催化剂。纳米 CeO_2 粉体由于比表面大, 反应活性高, 具有易于储氧、传输氧功能, 进一步增加了氧离子传递能力^[22], 因而可望成为一种新型的燃料电池阳极材料应用于 SOFC 中。

2.4 在其它方面的应用

纳米 CeO_2 粉体除了上述用途之外, 还有一些其它方面的应用。如纳米 CeO_2 对紫外线的吸收很强, 可作为紫外线吸收剂用于防晒化妆品和汽车玻璃等产品上; CeO_2 纳米晶是细胞色素 c 电化学反应的良好促进剂, 且促进作用稳定^[23]; CeO_2 纳米微粒可作为抗钕钝化剂, 减少对催化剂的污染^[24]; 利用 CeO_2 对氟离子的亲合作用, 可用于饮用水中的除氟^[25]; CeO_2 还可作为高温快速氧敏材料用于探测汽车尾气中氧浓度及探测低压下微量氧的氧敏探头等^[26]。

3 问题与展望

纳米 CeO_2 作为纳米粒子的一种, 在制备过程

中不可避免地要遇到颗粒团聚严重、粒径分布不均、单分散性差等普遍性问题。因此如何使得颗粒尺寸和形貌可控、粒度分布均匀、分散性好, 仍将是当前及今后需重点研究的方向。此外综合目前国内外的报道来看, 大多数基础研究仍只停留在改进合成工艺的层面上, 且表征往往局限于最终的粉体, 对纳米 CeO_2 的成核与生长这一中间过程还缺少动态、系统的观测与分析。今后的理论研究应在这一领域有所侧重, 若能取得突破, 将对纳米 CeO_2 的制备起到极大的理论指导与推动作用。

另一方面, 虽然目前制备纳米 CeO_2 的方法有很多, 但是能真正进行工业化生产的却很少, 尤其是在某些具有高附加值的应用领域还有赖于国外进口。我国稀土资源丰富, 因此从产业化的角度出发, 加速研究成果在工业上的推广与应用, 对于促进我国经济与科技的发展都具有重大的意义。

参考文献:

- [1] Shimizu Yasuhiro, Jono Ayami, Hyodo Takeo, et al. Preparation of Large Mesoporous SnO_2 Powder for Gas Sensor Application [J]. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2005, 18 (1-2): 56-61.
- [2] Tsai Ming-Shyong. Formation of Nanocrystalline Cerium Oxide and Crystal Growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 274 (3-4): 632-637.
- [3] Yu Shu-Hong, Colfen Helmut, Armin Fischer. High Quality CeO_2 Nanocrystals Stabilized by a Double Hydrophilic Block Copolymer [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 243 (1-3): 49-52.
- [4] Li Yong Xiu, Zhou Xue Zhen, Wang Yong. Preparation of Nano-Sized CeO_2 by Mechanochemical Reaction of Cerium Carbonate with Sodium Hydroxide [J]. *Materials Letters*, 2004, 58 (1-3): 245-249.
- [5] Bondioli F, Bonamartini Corradi A, Leonelli C. Nano-Sized CeO_2 Powders Obtained by Flux Method [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34 (14-15): 2159-2166.
- [6] Purohit R D, Sharma B P, Pillai K T. Synthesis of Ultrafine Ceria Powders by Mechanochemical Processing [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36 (15): 2711-2721.
- [7] 陈建清. 超细二氧化铈制备及其化学机械抛光机理研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2004.
- [8] Chen Huey-Ing, Chang Hung-Yi. Homogeneous Precipitation of Cerium Dioxide Nanoparticles in Alcohol/Water Mixed Solvents [J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2004, 242 (1-3): 61-69.
- [9] Wang Cheng-yun, Zhang Wei-ya, Qian Yi-tai. Preparation of Nanocrystalline Ceria in CCl_4 [J]. *Materials Science and Engi-*

- neering: B, 2002, 94 (2-3): 170-175.
- [10] 董相廷, 胡耀, 张伟, 等. 聚乙二醇凝胶法制备 CeO_2 纳米晶 [J]. 长春光学精密机械学院学报, 1999, 22 (4): 1-4.
- [11] 董相廷, 麦世坚, 张伟, 等. 硬脂酸凝胶法制备 CeO_2 纳米粉体 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19 (1): 99-101.
- [12] Ji Yuan, Liu Jiang, He, Tian-min, et al. The Effect of Pr Co-Dopant on the Performance of Solid Oxide Fuel Cells with Sm-Doped Ceria Electrolyte [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389 (1-2): 317-322.
- [13] Goncalves Fernanda M, Medeiros Paulo R S, Appel Lucia G. The Role of Cerium in the Oxidation of Ethanol over SnO_2 -Supported Molybdenum Oxides [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208 (1-2): 265-270.
- [14] 石硕, 鲁润华, 汪汉卿. W/O 微乳液中 CeO_2 超细粒子的制备 [J]. 化学通报, 1998, (12): 51-53.
- [15] He Yong-jun, Yang Bo-lun, Cheng Guang-xu. Controlled Synthesis of CeO_2 Nanoparticles from the Coupling Route of Homogeneous Precipitation with Microemulsion [J]. Materials Letters, 2003, 57 (13-14): 1880-1884.
- [16] Zhou Yanchun, Phiplis Richard J. Electrochemical Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Cerium (IV) Oxide Powders [J]. Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 81-85.
- [17] Guillou N, Nistor L C, Fuess H, et al. Microstructural Studies of Nanocrystalline CeO_2 Produced by Gas Condensation [J]. Nanostructured Materials, 1997, 18 (5): 545-557.
- [18] Wei Bai, Choy K L, Stelzer N H J, et al. Thermophoresis-Assisted Vapor Phase Synthesis of CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_2$ -Nanoparticles [J]. Solid State Ionics, 1999, 116: 225-228.
- [19] Tsai Ming-Shyong. Powder Synthesis of Nano Grade Cerium Oxide Via Homogenous Precipitation and its Polishing Performance [J]. Materials Science and Engineering: B, 2004, 110 (2): 132-134.
- [20] 陈杨, 陈建清, 陈志刚, 等. 纳米磨料对硅晶片的超精密抛光研究 [J]. 摩擦学报, 2004, 24 (4): 332-335.
- [21] Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO_2 Based Oxides in the Three-Way Catalysis [J]. Catalysis Today, 1999, 50 (2): 285-298.
- [22] Hasegawa Yasunori, Imanaka Nobuhito, Adachi Gin-ya. Cerium Ion Conducting Solid Electrolyte [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 171 (1-2): 387-390.
- [23] 董相廷, 曲晓刚, 洪广言, 等. CeO_2 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.
- [24] Vohs J M, Feng T, Wong G S. Comparison of the Reactivity of High-Surface Area, Monolayer Vanadia/Ceria Catalysts with Vanadia/ CeO_2 (111) Model Systems [J]. Catalysis Today, 2003, 85 (2-4): 303-309.
- [25] Chen Huey-Ing, Chang Hung-Yi. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cerium Oxide Powders by Two-Stage Non-Isothermal Precipitation [J]. Solid State Communications, 2005, 133 (9): 593-598.
- [26] Chen Huey-Ing, Chang Hung-Yi. Synthesis of Nanocrystalline Cerium Oxide Particles by the Precipitation Method [J]. Ceramics International, 2005, 31 (6): 795-802.