

CeO₂ 纳米水溶胶的制备

董相廷¹, 刘桂霞¹, 孙 晶¹, 闫景辉¹, 洪广言²

(1 长春光学精密机械学院, 吉林 长春 130022)

(2 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘 要: 采用胶溶法合成了纳米 CeO₂ 水溶胶, 探讨了合成 CeO₂ 水溶胶的最佳实验条件, 研究了 pH 值、反应物浓度、水浴温度对胶溶过程的影响。TEM 分析表明: 所制备的水溶胶中的 CeO₂ 纳米粒子呈球形, 约 3 nm, 粒径分布均匀, 无明显团聚现象; ED 分析表明, CeO₂ 纳米粒子为多晶结构, 并有少量单晶结构。

关键词: Ce; CeO₂; 水溶胶; 胶溶法

中图法分类号: TG139

文献标识码: A

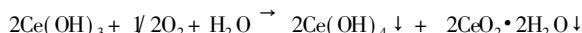
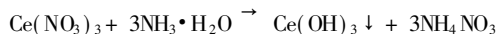
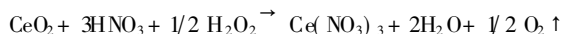
文章编号: 1002- 185X(2002) 03- 0229- 03

纳米粒子由于具有独特的光、声、电、磁、热等特性, 引起了人们的极大关注^[1~6]。CeO₂ 是一种廉价而用途极广的材料, 如用于汽车尾气净化催化剂、电子陶瓷、玻璃抛光剂及紫外吸收材料等^[7,8]。将其纳米化后会出现一些新的性质及应用^[9~12]。CeO₂ 纳米水溶胶有重要应用, 但目前报道较少。本实验根据胶体化学原理, 用胶溶法制备了 CeO₂ 纳米水溶胶, 得出了制备水溶胶的最佳条件, 并对其进行了表征。

1 实 验

1.1 CeO₂ 纳米水溶胶的制备

实验所用试剂均为分析纯。称取一定量的 CeO₂, 加浓 HNO₃ 和 H₂O₂ 使之溶解, 配成 0.5 mol·L⁻¹ Ce(NO₃)₃ 溶液。取一定量的该溶液, 加入 2 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O 生成沉淀至完全, 离心水洗后, 向沉淀中加入适量的稀硝酸调节适当 pH 值, 在一定水浴温度下胶溶, 形成淡黄色的透明的 CeO₂ 纳米水溶胶。所发生的化学反应为:



1.2 测试方法

采用 721 型分光光度计测定水溶胶的透过率, 监测波长 $\lambda = 580 \text{ nm}$, 用 1cm 的比色皿盛放待测水溶胶; 用日本 JEOL 公司生产的 JEM- 2010 型透射电镜进行

电子衍射分析及粒子的形态和粒径大小的观察, 用统计平均的方法计算粒径。

2 结果与讨论

2.1 制备 CeO₂ 纳米水溶胶最佳条件的选择

2.1.1 溶液 pH 值对胶溶效果的影响

取 Ce(NO₃)₃ 溶液浓度为 0.15 mol·L⁻¹, 在沉淀量相同的条件下, 调节不同的 pH 值, 在 60℃ 水浴温度下胶溶, 结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 随着溶液 pH 值的增大, 即随着胶溶剂的减少, 胶溶时间变长, 透过率减小。这是因为, pH 值低时, 胶溶剂的量多, 加之沉淀中的少量的 H₂O₂, 在酸性条件下, Ce⁴⁺ 被还原成 Ce³⁺, 重新生成无色透明的 Ce(NO₃)₃ 溶液, 使透过率达 100%, 从而不能生成 CeO₂ 纳米水溶胶; 而当 pH 值太高, 胶溶剂量少, 使沉淀分散速度慢, 也不利于形成 CeO₂ 纳米水溶胶。只有在适宜 pH 值范围内, 能形成透明的水溶胶, 且丁达尔现象明显。由表 1 可见, 当 Ce(NO₃)₃ 溶液浓度为 0.15 mol·L⁻¹ 时, 适宜 pH 值范围应在 1.30~ 1.60 之间。

表 1 pH 值对胶溶效果的影响

Table 1 Effect of pH value on peptization process

pH value	1.14	1.24	1.33	1.41	1.54	1.71
Peptization time/min	3	5	5	6	8	90
Transmissivity/%	100	96.0	92.8	92.5	80.9	46.0
Tyndall effect	N	LO	O	O	O	O

Note: N: None, LO: Less obvious, O: Obvious

收到初稿日期: 2001- 03- 15; 收到修改稿日期: 2001- 04- 28

基金项目: 吉林省科技发展计划资助项目(20000128)

作者简介: 董相廷, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 长春光学精密机械学院材料化工系, 吉林 长春 130022, 电话: 0431- 5303563

2.1.2 反应物起始浓度对胶溶效果的影响

取不同浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 调节 pH 值为 1.55, 在 60°C 下进行胶溶, 结果如表 2 所示。

表 2 反应物浓度对胶溶效果的影响

Table 2 Effect of reactant concentration on peptization process					
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.05	0.1	0.15	0.3	0.5
Peptization time/min	2	3	5	30	60
Transmissivity/%	74.5	63.0	45.1	35.0	32.0

由表 2 可见, 随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度的升高, 胶溶时间变长, 透过率下降。这是因为, 随着浓度的增大, 生成的沉淀量增多, 在相同胶溶剂的条件下, 沉淀被分散成胶粒的时间延长, 所以胶溶时间变长。若浓度太大, 胶溶时间太长, 胶溶效果则不好, 透过率低。但浓度太小, 生成的胶粒并不能稳定存在。所以, 在一定的 pH 值下, 浓度也应有一个范围。即浓度与溶液的 pH 值是密切相关的。浓度大的溶液, 要求在较小的 pH 值范围内胶溶; 浓度小的溶液, 要求在较大的 pH 值范围内胶溶, 才能得到稳定性好的水溶胶。所以, 当 pH 值为 1.55 时, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度的最佳范围为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

2.1.3 水浴温度对胶溶效果的影响

取 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 调节 pH 值为 1.45, 在不同温度下进行胶溶, 观察温度对胶溶效果的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 温度对胶溶效果的影响

Table 3 Effect of temperature on peptization process						
Temperature/ $^\circ\text{C}$	20	40	60	70	80	90
Peptization time/min	180	40	15	10	8	5
Transmissivity/%	47.0	50.0	51.9	62.8	65.9	32.0

由表 3 可见, 随着水浴温度的升高, 胶溶时间变短, 在 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 之间, 透过率随温度的升高而增大, 因为温度升高, 被分散的粒子热运动加快。温度低于 40°C 时, 沉淀被分散成胶体粒子的速度慢, 胶溶时间长; 温度高于 80°C 时, 分散的粒子热运动速度快, 使粒子易于凝聚形成大颗粒沉淀。所以, 最佳温度范围应为 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 之间。本实验选择 60°C 作为胶溶温度。

2.1.4 水溶胶稳定性测试

选择一个最佳条件, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 值为 1.45, 水浴温度为 60°C , 此条件

下制备的水溶胶进行透过率测试, 结果如表 4 所示。

表 4 水溶胶稳定性测试

Table 4 The measurement of hydrosol stability									
Time/h	0.5	1	3	5	7	12	24	36	48
Transmissivity/%	88.3	86.0	82.0	81.9	80.0	78.5	75.4	72.0	65.0

由表 4 可见, 水溶胶的透过率随着时间的延长而减小, 实验中观察到放置数天后, 容器的器壁和底部有少量浅黄色小粒子沉淀出现, 透过率明显减小。但在 48h 内, 浅黄色透明的水溶胶是可以较稳定地存在的。

2.2 CeO_2 纳米水溶胶粒子的形貌及大小

为了研究水溶胶中的 CeO_2 纳米粒子的大小和形貌, 对在最佳条件下制备的水溶胶进行了电镜分析, 典型的电镜照片如图 1 所示。

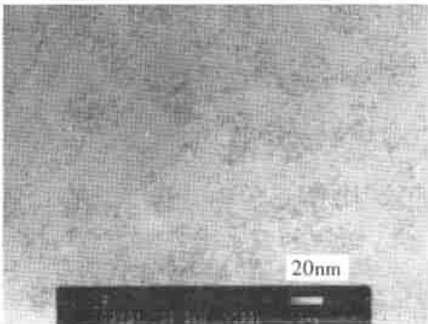


图 1 CeO_2 纳米粒子水溶胶的电镜照片
Fig. 1 TEM photo of CeO_2 nanoparticle hydrosol

由图 1 可见, 水溶胶中的 CeO_2 纳米粒子呈球形, 粒度小, 粒径分布均匀, 无团聚现象, 平均粒径大约为 3nm。图 2 是水溶胶的电子衍射图, 由衍射花样可见,

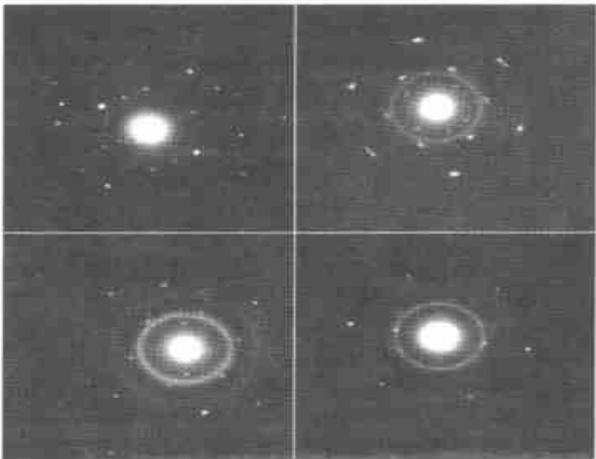


图 2 CeO_2 纳米粒子水溶胶的电子衍射图
Fig. 2 ED images of CeO_2 nanoparticle hydrosol

水溶胶中的 CeO₂ 纳米粒子为多晶结构, 从图 2 中也可见有排列整齐的单晶衍射花样, 说明 CeO₂ 纳米水溶胶中有少量的单晶结构。

3 结 论

1) 采用胶溶法制备了 CeO₂ 纳米粒子水溶胶, 通过实验得出了制备水溶胶的最佳条件: (1) 当 Ce(NO₃)₃ 溶液浓度为 0.15 mol·L⁻¹ 时, 最佳 pH 值范围应在 1.30~1.60 之间。(2) 当 pH 值为 1.55 时, Ce(NO₃)₃ 溶液浓度的最佳范围为 0.1 mol·L⁻¹~0.3 mol·L⁻¹ 之间。浓度的选取与 pH 值的大小密切相关, pH 值大时, 要求 Ce(NO₃)₃ 溶液浓度要小些, 而 pH 值小时, 要求浓度大才能得到稳定的水溶胶。(3) 最佳胶溶温度范围为 40℃~80℃; (4) 水溶胶在 48h 内稳定存在。

2) 电镜分析表明, CeO₂ 纳米水溶胶粒子呈球形, 粒度小, 粒径分布均匀, 无团聚现象, 平均粒径约为 3 nm。

3) 电子衍射花样表明, 水溶胶中的 CeO₂ 纳米粒子为多晶结构, 其中有少量的单晶颗粒。

参考文献 References

[1] Brus L E. *J Chem Phys* [J], 1986, 90: 2 555

[2] Dong Xiangting(董相廷), Liu Guixia(刘桂霞), Zhang Wei(张伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2000, 29(3): 197

[3] Dong Xiangting(董相廷), Liu Guixia(刘桂霞), Sun Jing(孙晶) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2001, 30(1): 73

[4] Dong Xiangting(董相廷), Guo Yizhu(郭奕柱), Yu Decai(于德才) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 1994, 23(2): 60

[5] Torigoe K, Nakajima Y, Esumi K. *J Phys Chem* [J], 1993, 97(31): 8 304

[6] Corrias A, Ennas G, Musinu A *et al.* *Chem Mater* [J], 1993, 5(12): 1 722

[7] Hsu W P, Ronnquist L, Matijevic E. *Langmuir* [J], 1988, 4(1): 31

[8] Dong Xiangting(董相廷), Li Ming(李 铭), Zhang Wei(张伟) *et al.* *J of Rare Earths Society* (中国稀土学报) [J], 2001, 19(1): 24

[9] Dong X T, Qu X G, Hong G Y *et al.* *Chinese Science Bulletin* [J], 1996, 41(16): 1 396

[10] Dong Xiangting(董相廷), Mai Shijian(麦世坚), Zhang Wei(张伟) *et al.* *Materials Science and Engineering* (材料科学与工程) [J], 2001, 19(1): 99

[11] Dong X T, Hong G Y, Yu D C *et al.* *J Mater Sci Technol* [J], 1997, 13(2): 113

[12] Hirano M, Kato E. *J Am Ceramic Soc* [J], 1999, 82(3): 786

Preparation of CeO₂ Nanoparticles Hydrosol

Dong Xiangting¹, Liu Guixia¹, Sun Jing¹, Yan Jinghui¹, Hong Guangyan²

(1 Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022, China)

(2 Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: CeO₂ nanoparticles hydrosol was synthesized by colloidal chemical method. The optimum experiment conditions for the preparation of CeO₂ nanoparticles hydrosol were discussed. The effects of pH values, the reactant concentration and temperature on peptization process were studied. TEM photos showed that the CeO₂ nanoparticles were spherical in shape and the size was about 3nm. Particle size distribution was in narrow range, and no agglomerates were observed. ED images indicated that the CeO₂ nanoparticles were polycrystalline structure, and some of CeO₂ were monocrystal particles.

Key words: Ce; CeO₂; hydrosol; colloidal chemical method

Biography: Dong Xiangting, Ph.D., Professor, Department of Materials and Chemical Engineering, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022, P. R. China, Tel: 0086-431-5303563