

# 水热晶化法制备 CeO<sub>2</sub> 纳米晶

董相廷, 闫景辉, 于 薇

(长春光学精密机械学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 用水热晶化法制备了 CeO<sub>2</sub> 纳米晶。X 射线衍射(XRD)分析表明, 所合成的 CeO<sub>2</sub> 纳米晶属于立方晶系, 空间群为 O<sup>5</sup><sub>H</sub>-F<sub>M3M</sub>。透射电镜(TEM)分析表明, CeO<sub>2</sub> 纳米粒子呈球形, 平均粒径小于 100 nm。实验发现, 水热处理温度升高, CeO<sub>2</sub> 粒子中含水量减少。CeO<sub>2</sub> 纳米晶的相对密度随水热处理温度的升高而略有增大。

关键词: 铈; 二氧化铈; 纳米晶; 水热晶化法

中图分类号: TG146.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2002)04-312-03

纳米材料以其既不同于体相又不同于分子、原子的特殊性质, 引起了世界各国科学家的高度重视, 成为材料科学研究的热点之一<sup>[1-4]</sup>。由于稀土元素独特的电子构型, 使稀土化合物具有许多特殊的性质及应用。为进一步了解 4f 电子的运动规律和发展新材料, 稀土化合物纳米材料的合成、电子结构、功能特性及应用研究是一个迫切需要研究的课题。CeO<sub>2</sub> 具有广泛的应用, 如用于发光材料、催化剂、电子陶瓷、玻璃的抛光等, 其纳米化可望具有新的性质及应用。CeO<sub>2</sub> 纳米材料的制备已有一些报道<sup>[5-7]</sup>。为了进一步探索新的合成方法, 本实验采用水热晶化法成功地制备了 CeO<sub>2</sub> 纳米晶, 并对其性质进行了初步的研究。与其它方法相比较, 此方法可以在较低的温度下获得晶型完整的晶态 CeO<sub>2</sub> 纳米晶, 不足之处是需要使用高压反应釜设备。

## 1 实 验

### 1.1 CeO<sub>2</sub> 纳米晶的制备

称取一定量的原料 CeO<sub>2</sub>(纯度 99.9%) , 用 HNO<sub>3</sub>(A. R) 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(A. R) 溶解, 蒸干后配成 0.25 mol · L<sup>-1</sup> 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液。取一定量的此溶液, 加入少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 然后以 4 ml · min<sup>-1</sup> 的速度滴加 2 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 至溶液的 pH ≥ 9 为止, 将沉淀过滤、水洗, 于 120℃ 干燥 12 h, 得到非晶态的前驱体沉淀。取一定量的此沉淀加入高压釜在不同温度下进行水热处理, 然后过滤, 用乙醇洗涤后于 120℃ 干燥 10 h, 即可得到晶型完整

的 CeO<sub>2</sub> 纳米晶。

### 1.2 测试方法

用日本理学 D/MAX-IIIB 型 X 射线衍射仪进行结构分析, 采用 Cu K<sub>α</sub> 辐射, 管流 20 mA, 管压 40 kV。用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 观察粒子的形态和粒径, 用统计平均法计算粒径。热失重分析采用重量分析法, 按下式计算失重率: 失重率 = (烧失量 / 原始样品的质量) × 100%。粉末密度分析采用比重瓶法, 用甲苯作溶剂, 将样品和甲苯装入比重瓶后充分振荡 10 min, 以消除粒子之间的空隙。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

为了研究所合成的 CeO<sub>2</sub> 的相组成, 对不同水热处理温度处理 12 h 的 4 个样品进行 XRD 分析, 样品 a 为前驱物, 样品 b, c, d 的水热温度分别为 150℃, 200℃ 和 250℃, XRD 谱图如图 1 所示。

从图 1 可见, 前驱体为无定型(图 1a); 水热处理温度高于 150℃ 时, 得到单相的 CeO<sub>2</sub> 纳米晶, (如图 1b ~ 1d 所示), 属于立方晶系, 空间群为 O<sup>5</sup><sub>H</sub>-F<sub>M3M</sub>。从图 1 可以看出, 随水热处理温度的升高, 衍射峰的半高宽逐渐变窄。根据 Scherrer 公式  $D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta$  (其中  $k = 0.89$ ,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ,  $\beta$  为半高宽,  $\theta$  为半衍射角), 可以计算垂直于 (hkl) 晶面的平均晶粒大小, 可见随水热处理温度的升高, 平均晶粒度增大。

### 2.2 热失重分析

为了研究样品中含水量的变化, 进行了热失重分

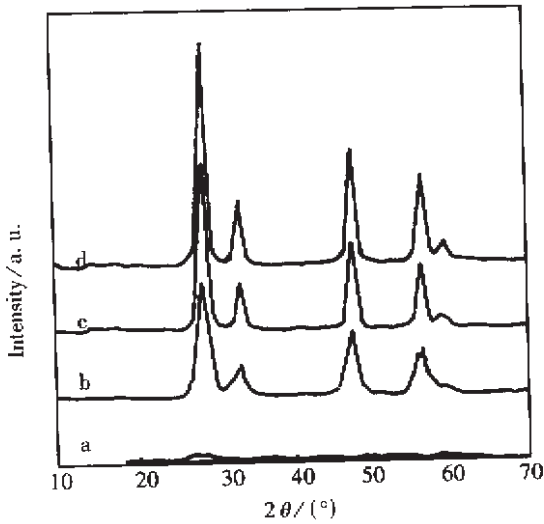


图1 不同水热温度处理的样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{CeO}_2$  treated at various hydrothermal temperatures for 12 h: (a) precursor, (b)  $150^\circ\text{C}$ , (c)  $200^\circ\text{C}$ , and (d)  $250^\circ\text{C}$

析。将样品 a, b, d 分别在不同温度和时间进行焙烧, 结果如图 2, 图 3。

从图 2 可见, 样品 d ( $250^\circ\text{C}$  水热处理) 的失重率随焙烧温度的变化甚微, 说明该样品中含水量很少; 样品 b ( $150^\circ\text{C}$  水热处理) 和样品 a (前驱体) 的失重率随焙烧温度的增加而明显地增大, 说明样品中含有一定量的水份。从图中也可以看出, 随水热处理温度的升高, 样品中的含水量减少。从图 3 可见, 样品的失重率随焙烧时间的延长而略有增大。

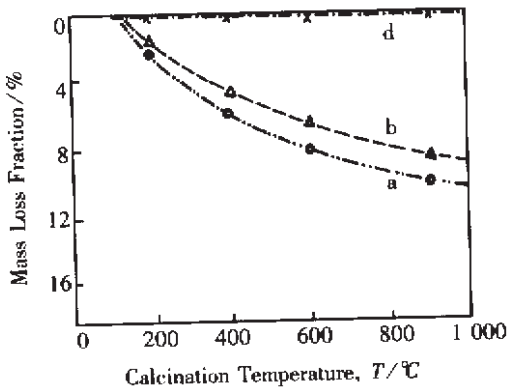


图 2 样品失重率与焙烧温度的关系

Fig. 2 Relationship between mass loss of samples and calcination temperatures

### 2.3 $\text{CeO}_2$ 粒子形貌与粒径

对所合成的  $\text{CeO}_2$  纳米晶进行了 TEM 分析, 典型的 TEM 照片如图 4 所示。

从图 4 中可见,  $\text{CeO}_2$  纳米粒子呈球形, 大小较均匀。  $\text{CeO}_2$  纳米粒子随水热处理温度的升高略有增大, 但粒径均小于  $100\text{nm}$ 。

万方数据

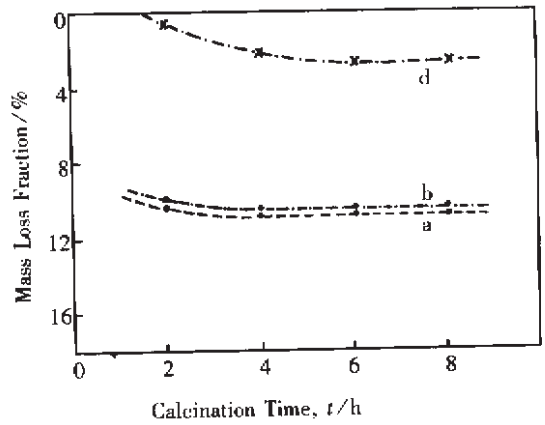


图 3 样品失重率随焙烧时间的变化

Fig. 3 The change of mass loss of samples with calcination time

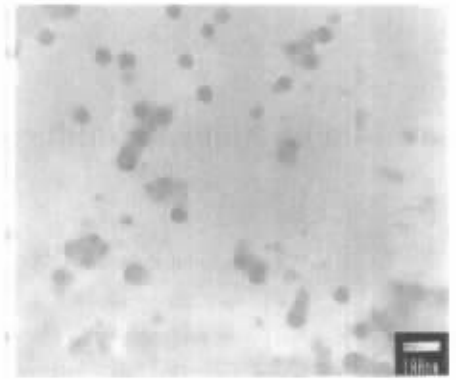


图 4  $\text{CeO}_2$  纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrograph of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles

### 2.4 $\text{CeO}_2$ 纳米晶的密度测试

样品水热处理温度对密度的影响如图 5 所示。从图 5 中可见, 随水热处理温度的升高, 样品粒度的增大, 样品的密度逐渐增大。这可能是因为当样品体积一定时, 粒子越大时粒子之间的空隙越小, 则其质量越大, 因此其密度越大。

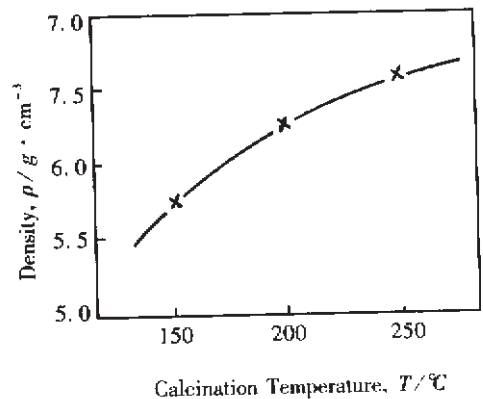


图 5  $\text{CeO}_2$  纳米晶的密度随水热温度的变化

Fig. 5 The change of density of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  with hydrothermal temperature

### 3 结 论

- 1) 用水热晶化法制备了 CeO<sub>2</sub> 纳米晶。
- 2) 所合成的 CeO<sub>2</sub> 纳米晶为立方晶系, 空间群为 O<sup>5</sup><sub>H</sub>-F<sub>M3M</sub>; CeO<sub>2</sub> 纳米晶为球形, 粒径小于 100 nm。
- 3) CeO<sub>3</sub> 纳米晶的含水量随水热处理温度的升高而减少。
- 4) CeO<sub>2</sub> 纳米晶的密度随水热处理温度的升高而略有增加。

#### 参考文献 References

[1] Alexandrov A, Capellmann H. *Phys Rev B* [J], 1991, 43:

2 042

[2] Wang Y, Herron N. *J Phys Chem*[J], 1991, 95: 525

[3] 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

[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] Maestro P. *J Less Common Met* [J], 1985, 111: 43

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

[7] Dong Xiangting(董相廷), Liu Guixia(刘桂霞), Sun Jing(孙晶). *J of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics* (长春光学精密机械学院学报)[J], 1999, 22(4): 1

## Preparation of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> by Hydrothermal Crystallization

Dong Xiangting, Yan Jinghui, Yu Wei

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

**Abstract:** Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> was prepared by hydrothermal crystallization method. XRD analysis indicates that the structure of the synthesized CeO<sub>2</sub> is cubic with space group O<sup>5</sup><sub>H</sub>-F<sub>M3M</sub>. TEM photos reveals that nanocrystalline CeO<sub>2</sub> is spherical in shape with a mean particle size of less than 100 nm. It was found that with increase of hydrothermal treatment temperatures the relative density of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline increased.

**Key words:** cerium; ceria; nanocrystal; hydrothermal crystallization method

Biography: Dong Xiangting, Professor, Ph. D., Faculty of Materials and Chemical Engineering, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022, P. R. China, Tel: 0086-431-5372573

# 水热晶化法制备CeO<sub>2</sub>纳米晶

作者: [董相廷](#), [闫景辉](#), [于薇](#)  
 作者单位: [长春光学精密机械学院, 吉林长春, 130022](#)  
 刊名: [稀有金属材料与工程](#) ISTIC EI SCI PKU  
 英文刊名: [RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING](#)  
 年, 卷(期): 2002, 31 (4)  
 被引用次数: 53次

## 参考文献(7条)

1. [Alexandrov A;Capellmann H](#) [查看详情](#)[外文期刊] 1991
2. [Wang Y;Herron N](#) [查看详情](#)[外文期刊] 1991
3. [董相廷;张伟](#) [水热沉淀法合成SnO<sub>2</sub>纳米晶](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#) 2000(03)
4. [董相廷;于德才](#) [查看详情](#) 1994(02)
5. [Maestro P](#) [查看详情](#) 1985
6. [Dong X T;Hong G Y;Yu D C](#) [查看详情](#) 1997
7. [董相廷;孙晶](#) [查看详情](#) 1999(04)

## 本文读者也读过(6条)

1. [韩巧凤. 陈亮. 强飞. 朱文超. 徐冰. 汪信](#) [CeO<sub>2</sub>纳米晶的制备及其谱学性能研究](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#)2009, 29(11)
2. [董相廷. 李铭. 张伟. 刘桂霞. 洪广言. DONG Xiang-ting. LI Ming. ZHANG Wei. LIU Gui-xia. HONG Guang-yan](#) [沉淀法制备CeO<sub>2</sub>纳米晶与表征](#)[期刊论文]-[中国稀土学报](#)2001, 19(1)
3. [盖广清. 董相廷. 王进贤. 李天乐. 徐淑芝. Gai Guangqing. Dong Xiangting. Wang Jinxian. Li Tianle. Xu Shuzhi](#) [室温固相反应法制备CeO<sub>2</sub>纳米晶](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#)2007, 36(z3)
4. [李霞章. NI Chao-Ying. 陈志刚. LI Xia-Zhang. NI Chao-Ying. CHEN Zhi-Gang](#) [晶态骨架介孔CeO<sub>2</sub>和CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>的合成与结构表征](#)[期刊论文]-[无机材料学报](#)2008, 23(5)
5. [韦薇. 杨冬霞. 杨申明. 李路. 袁葵](#) [化学共沉淀法制备纳米二氧化铈的研究](#)[期刊论文]-[稀土](#)2009, 30(5)
6. [董相廷. 刘桂霞. 孙晶. 闫景辉. 洪广言](#) [CeO<sub>2</sub>纳米水溶胶的制备](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#)2002, 31(3)

## 引证文献(53条)

1. [白昱. 毛健. 尹海顺. 文贵华. 陈国需. 涂铭旌](#) [沉淀剂对纳米CeO<sub>2</sub>粒径及Zeta电位的影响研究](#)[期刊论文]-[化工新型材料](#) 2009(4)
2. [袁春华](#) [二氧化铈纳米粒子的制备方法评述](#)[期刊论文]-[无机盐工业](#) 2007(5)
3. [宋晓岚. 邱冠周. 曲鹏. 杨振华. 王海波. 吴雪兰](#) [纳米CeO<sub>2</sub>在热处理过程中的结构和性能变化](#)[期刊论文]-[中国有色金属学报](#) 2004(11)
4. [胡盛东](#) [机械力室温固相化学反应法制备纳米稀土氧化物的研究](#)[学位论文]硕士 2005
5. [赖欣. 高道江. 毕剑](#) [改进水热法制备Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>薄膜及其表征](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#) 2005(10)
6. [郑兴芳](#) [水热法制备纳米氧化物的研究进展](#)[期刊论文]-[无机盐工业](#) 2009(8)
7. [杜云艳. 李晓杰. 王小红. 闫鸿浩. 孙贵磊. 江德安](#) [硝酸铈爆炸制备球形纳米CeO<sub>2</sub>颗粒](#)[期刊论文]-[爆炸与冲击](#) 2009(1)
8. [张敬超. 张玉军. 谭砂砾. 郑华德. 王磊](#) [纳米二氧化铈的制备与应用](#)[期刊论文]-[现代化工](#) 2004(z1)
9. [周雪珍. 程昌明. 胡建东. 辜子英. 胡平贵. 李永绣](#) [以碳酸铈为前驱体制备超细氧化铈及其抛光性能](#)[期刊论文]-[稀土](#) 2006(1)
10. [王进贤. 董相廷. 闫景辉. 冯秀丽. 刘钟馨. 洪广言](#) [掺杂纳米CeO<sub>2</sub>的纳米玻璃的微观结构研究](#)[期刊论文]-[中国稀土学报](#) 2004(3)
11. [陆晓旺. 李霞章. 陈丰. 倪超英. 陈志刚](#) [水热法合成可控形貌纳米CeO<sub>2</sub>研究进展](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2008(4)

12. [田中青, 梁依经, 黄伟九, 余洪滔](#) [用微乳液法制备CeO<sub>2</sub>纳米粒子](#) [期刊论文] - [重庆工学院学报 \(自然科学版\)](#) 2007 (8)
13. [董相廷, 冯秀丽, 王进贤, 闫景辉, 刘钟馨, 洪广言](#) [纳米AgCl水溶胶的制备与表征](#) [期刊论文] - [材料科学与工艺](#) 2005 (1)
14. [徐志高, 李中军, 黄凌云, 徐源来, 任娟, 池汝安](#) [撞击流反应制备CeO<sub>2</sub>超细粉体](#) [期刊论文] - [稀土](#) 2006 (5)
15. [张腾, 唐电, 张琼, 邵艳群, Y. LEE](#) [Pechini法制备的CeO<sub>2</sub>纳米晶的晶化动力学](#) [期刊论文] - [中国有色金属学报](#) 2004 (6)
16. [冯秀丽, 董相廷, 王进贤, 祖艳华, 刘钟馨, 董晓东, 洪广言](#) [液氮冷却条件下纳米AgCl/PMMA杂化材料的断面研究](#) [期刊论文] - [长春理工大学学报](#) 2003 (4)
17. [刘荣梅, 马桂林, 丁玉洁, 卢小军](#) [纳米\(CeO<sub>2</sub>\)<sub>0.86</sub>\(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\)<sub>0.14</sub>的形貌控制与表征](#) [期刊论文] - [安徽工程科技学院学报 \(自然科学版\)](#) 2009 (1)
18. [李中军, 彭翠, 徐志高, 徐源来, 黄凌云, 池汝安](#) [碳酸氢铵沉淀法制备CeO<sub>2</sub>抛光粉](#) [期刊论文] - [稀土](#) 2006 (1)
19. [董晓东, 董相廷, 刘俊华, 闫景辉, 洪广言](#) [MoO<sub>3</sub>纳米有机溶胶的制备与光致变色性质研究](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2005 (5)
20. [高勇, 王玲玲, 刘晃清](#) [低温燃烧合成Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>固溶体纳米粉末](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2005 (9)
21. [王进贤, 董相廷, 闫景辉, 樊秀珍, 冯秀丽, 洪广言](#) [Preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Organosol by Microemulsion Method](#) [期刊论文] - [稀土学报 \(英文版\)](#) 2004 (1)
22. [宋吉巍, 黄志良, 闫闯凯, 池汝安, 李伟, 胡威峰](#) [均相沉淀法制备AACHH阻燃晶须](#) [期刊论文] - [武汉工程大学学报](#) 2011 (1)
23. [代丽丽, 乐治平, 张铭霞, 王重海](#) [稀土氧化物纳米粉体的制备方法](#) [期刊论文] - [现代技术陶瓷](#) 2008 (1)
24. [周涛, 贺贝贝, 江涵, 王宁](#) [化学沉淀法制备纳米CeO<sub>2</sub>的工艺研究](#) [期刊论文] - [武汉理工大学学报](#) 2007 (10)
25. [梁慧锋](#) [单一超微稀土氧化物制备方法的研究进展](#) [期刊论文] - [邢台学院学报](#) 2007 (2)
26. [董相廷, 冯秀丽, 王进贤, 闫景辉, 王英, 刘钟馨, 洪广言](#) [AgI纳米粒子水溶胶的制备与表征](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2005 (5)
27. [董晓东, 董相廷, 刘俊华, 闫景辉, 王进贤, 洪广言](#) [MoO<sub>3</sub>纳米粒子水溶胶的制备与光致变色性质研究](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2005 (3)
28. [刘钟馨, 董相廷, 王进贤, 贾鑫海, 冯秀丽, 洪广言](#) [反向共沉淀法制备Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>纳米晶](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2005 (10)
29. [王进贤, 董相廷, 闫景辉, 冯秀丽, 刘钟馨, 洪广言](#) [掺杂纳米CeO<sub>2</sub>的纳米玻璃的制备](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2004 (12)
30. [冯秀丽, 董相廷, 李秀芹, 闫景辉, 王进贤, 刘钟馨, 洪广言](#) [AgCl与Cu<sup>2+</sup>共存纳米溶胶的制备与表征](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2004 (9)
31. [张鹿, 郑峰](#) [喷雾热分解法制备纳米CeO<sub>2</sub>粉末的研究进展](#) [期刊论文] - [粉末冶金材料科学与工程](#) 2009 (6)
32. [徐招弟, 周新木, 李永绣, 谭宏宇](#) [水热法制备超细粉体及在抛光粉上应用前景](#) [期刊论文] - [吉首大学学报 \(自然科学版\)](#) 2004 (2)
33. [宋晓岚, 邱冠周, 曲鹏, 杨振华, 吴雪兰, 王海波](#) [沉淀法合成纳米CeO<sub>2</sub>及其性能](#) [期刊论文] - [湖南大学学报 \(自然科学版\)](#) 2004 (6)
34. [盖广清, 董相廷, 王进贤, 李天乐, 徐淑芝](#) [室温固相反应法制备CeO<sub>2</sub>纳米晶](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2007 (z3)
35. [邱冠周, 宋晓岚, 曲鹏, 杨振华, 吴雪兰, 王海波](#) [影响纳米CeO<sub>2</sub>沉淀法合成的工艺因素研究](#) [期刊论文] - [中国稀土学报](#) 2005 (3)
36. [高勇, 王玲玲, 刘晃清](#) [纳米CeO<sub>2</sub>粉末的制备及应用研究](#) [期刊论文] - [材料导报](#) 2004 (z1)
37. [贾丽萍, 张大凤, 蒲锡鹏](#) [稀土氧化物纳米材料的制备方法综述](#) [期刊论文] - [稀土](#) 2008 (1)
38. [周艳慧, 杨晓峰, 董相廷, 王进贤, 刘桂霞](#) [不同形貌纳米CeO<sub>2</sub>的制备最新研究进展](#) [期刊论文] - [中国稀土学报](#) 2008 (3)
39. [李军奇, 朱振峰, 蒲永平, 马建中](#) [Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>红色稀土陶瓷颜料的研究](#) [期刊论文] - [材料导报](#) 2008 (9)

40. [王瑞芬, 张胤](#) 纳米CeO<sub>2</sub>粉体制备方法的研究进展[期刊论文]-[稀土](#) 2011(2)
41. [高勇](#) Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>, x>0, 2-x/2>固溶体纳米粉体的低温燃烧合成研究[学位论文]硕士 2005
42. [李梅, 柳召刚, 胡艳宏, 刘铃声, 熊晓柏](#) 铈基稀土氧化物粉体的制备及应用[期刊论文]-[中国稀土学报](#) 2003(z2)
43. [宋晓岚, 王海波, 吴雪兰, 邱冠周](#) 纳米CeO<sub>2</sub>的制备技术及应用[期刊论文]-[稀土](#) 2004(3)
44. [CUI Qizheng, DONG Xiangting, WANG Jinxian, LI Mei](#) Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning[期刊论文]-[稀土学报\(英文版\)](#) 2008(5)
45. [柳召刚, 李梅, 胡艳宏, 刘铃声, 熊晓柏](#) 铈基氧化物粉体的湿化学法制备及用途[期刊论文]-[湿法冶金](#) 2004(4)
46. [谢丽英, 柳召刚](#) 纳米氧化铈粉体的制备技术研究进展[期刊论文]-[稀土](#) 2007(2)
47. [韩业斌](#) 形貌粒径可控纳米CeO<sub>2</sub>的制备及其形成机理研究[学位论文]硕士 2006
48. [左晓菲](#) CeO<sub>2</sub>基纳米晶的合成及其电性能研究[学位论文]硕士 2006
49. [程昌明](#) 氧化铈基抛光粉的制备及性能表征[学位论文]硕士 2005
50. [于吉义](#) 纳米稀土氧化物的盐助溶液燃烧法制备及催化性能研究[学位论文]硕士 2006
51. [张敬超](#) 低温一氧化碳催化氧化纳米稀土负载型钨催化剂的研究[学位论文]硕士 2004
52. [王舒峰, 邹图德](#) 稀土纳米材料制备研究现状[期刊论文]-[江西化工](#) 2009(4)
53. [白静怡](#) 稀土化合物纳米材料的制备及表征[学位论文]博士 2006

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_xyjsclycg200204017.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_xyjsclycg200204017.aspx)