

目 录

1 概述	1
1.1 二氧化铈的基本结构.....	1
1.2 常见纳米二氧化铈的合成方法.....	2
1.3 纳米二氧化铈的应用.....	3
2 表征技术的应用	7
2.1 文献实例.....	7
2.2 个人数据.....	9
参考文献	12

1. 概述

1.1 二氧化铈的基本结构

稀土元素有着特殊的电子结构，正是由于这种特殊的结构，使得稀土元素及其氧化物具有优越的化学性能。其中二氧化铈作为铈元素常温中最为稳定的氧化物，是一种重要的稀土氧化物材料。一般市售纯度为 99.99% 的 CeO_2 为淡黄色粉末，不溶于水，无毒无臭，难溶于无机酸。因为铈的外层电子结构为 $4f^15d^16s^2$ ，通常铈离子的稳定价态为正三价和正四价。二氧化铈作为四价氧化物，其具有独特的立方晶系萤石结构，Ce 的配位数为 8，氧的配位数为 4，即 O 填充在八个小立方体中心，8 个四面体全被占据，八面体全空（如图 1(a) 示）使得 8 个 O 之间形成了一个“空洞”，结构较为开放，有利于其他阳离子的复合。如图 1(b-d) 所示，为二氧化铈结构的 (100) 或 (200)、(110)、(111) 晶面，这三种晶面具有不同的稳定性。根据密度泛函理论计算，三者的稳定性排序为 $(111) > (110) > (100)$ ，而其活性恰恰相反^[1]。由于各个表面形成氧空缺所需的能量不同，不同晶面上氧空缺数目也不同。通常，不同形貌的纳米二氧化铈可以暴露不同的晶面，具有不同的催化活性。

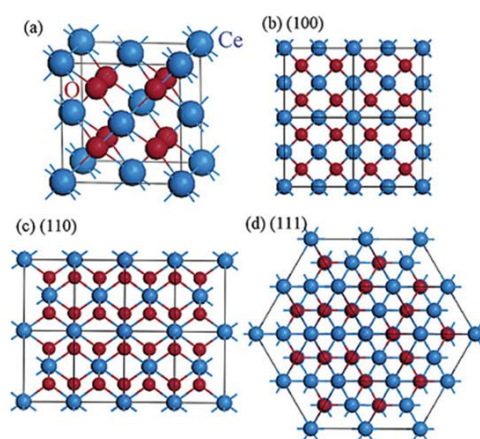
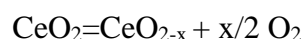


Fig. 1 (a) Face-centered crystal cell of the CeO_2 structure. (b-d) The (100) [or (200)], (110), and (111) planes of the CeO_2 structure. Reprinted with permission from ref. 15 © 2003 American Chemical Society.

一般情况下，萤石立方体结构的阴离子和阳离子的半径比为 0.732，而在 CeO_2 晶体中，由于阳离子的半径较小，使得其与阴离子的半径比小于 0.732，从而使得 CeO_2 的品格不稳定，容易释放出氧，使得 Ce^{4+} 转变为 Ce^{3+} ，同时产生氧空位，继而形成了一系列不确定的具有氧缺陷结构的化合物 CeO_{2-x} 。但即使是形成

了大量的氧空位的情况下， CeO_{2-x} 也很好的保持了萤石型晶体结构。这是由于 Ce^{3+} 半径比较大，所以可以保持较稳定的晶体结构。若使 CeO_{2-x} 重新暴露在氧化气氛下，又能重新转化为二氧化铈，因此二氧化铈有很好的储放氧能力和氧化还原能力。 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 之间的这种可逆转变的方程为：



同时， CeO_2 转化为具有氧空位、非化学计量比的 CeO_2 氧化物($0 < x < 0.5$)之后， CeO_2 仍然能保持萤石型晶体结构。这说明 CeO_2 有着良好的化学稳定性。而且它具有高温快速氧空位扩散能力，9700°C 时的氧空位扩散系数为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[2]。因而该材料以其储氧性能好、结构稳定、阳离子传导性质等多项优良特性而备受瞩目。也正是由于较为开放的结构，使得在二氧化铈的晶格中极易掺入其他的金属阳离子，造成二氧化铈晶格的缺陷，这也可以进一步提高二氧化铈释放氧和储存氧的能力。

1.2 常见纳米二氧化铈的合成方法

随着科学技术的进步和人们不断的研究，目前，合成纳米 CeO_2 的主要方法有：水热法、溶胶—凝胶(Sol-Gel)法、溶剂热法、化学沉淀法、柠檬酸络合法以及微乳液法等，这些合成方法大抵可分为两种：模板法和无模板法。

其中模板法或是构建孔材料和中空结构常用的方法，又称表面活性剂辅助法。由于大多数纳米材料的化学合成方法涉及到分子、原子或离子自液相或气相析出的凝聚反应，涉及到从分散的原子或分子逐渐聚集、长大的生长过程。以液相沉淀反应为例，颗粒的形成一般可以分为两个阶段。第一阶段是晶核的形成；第二阶段是晶核生长。但是，颗粒的尺寸、微结构及其分布是由反应体系的本质和反应的动力学过程所决定的。可想而知，要制备粒径均一、结构相同的纳米颗粒的难度有多大。而模板法即是创造一个纳米尺寸的笼子（即纳米尺寸的反应器），让原子的成核和生长在该“纳米反应器”中进行。在反应充分进行后，“纳米反应器”的大小和形状就决定了纳米产物的形状和尺寸。模板合成技术中的“模板”就是指无数多个“纳米反应器”的集合。模板法又分为硬模板法和软模板法，硬模板则是利用结构刚性的物质为模板剂，使得无机前躯体在硬模板剂中浸渍吸附后进而原位反应，除去模板后产生介孔，也称为纳米铸造法。一般来说，硬模板有多孔氧化铝、介孔沸石、蛋白、MCM-41、纳米管、多孔 Si 模板、金属模板

以及经过特殊处理的多孔高分子薄膜等。软模板则常常是由表面活性剂分子聚集而成的有序聚合物，如胶团、反胶团、囊泡、微乳液等，以及高分子的自组织结构 and 生物大分子为构型，无机物水解缩聚，脱除模板剂后即可得到相应的介孔结构。二者都能提供一个有限大小的反应空间，只是前者提供的是静态的孔道，物质只能从开口处进入孔道内部，而后者提供的则是处于动态平衡的空腔，物质可以透过腔壁扩散进出。使用模板法的优点是可以通过控制模板的大小来调整产物的粒径和粒径分布。然而软模板其实并不是总能严格的控制产物的尺寸和形状，硬模板法后期处理又很复杂，往往需要通过高温煅烧或者酸或碱刻蚀才能将模板移除，并且移除模板的过程中还容易造成结构的坍塌。因此，无模板法合成纳米二氧化铈的研究显得尤为重要。目前，已经有成熟的无模板合成方法来合成纳米粒子。

无模板法主要是利用纳米粒子的聚集作用，自组装成具有一定形貌的二氧化铈纳米结构。其主要是利用一些物理效应，如柯肯达尔效应(Kirkendall)、定向附着(Oriented attachment)和奥施特熟化(Ostwald ripening)等。柯肯达尔效应是指两种扩散速率不同的金属在扩散过程中会形成缺陷。正是利用物质间扩散速率的不同，可以有助于形成中空结构。定向附着则是指相邻粒子通过相同的晶格取向自发自组织，在一个平面内连接起来。Ostwald ripening 描述了一种非均匀结构随时间流逝所发生的变化：溶质中的较小型的结晶或溶胶颗粒溶解并再次沉积到较大型的结晶或溶胶颗粒上。即从分子阶段开始，首先形成一定尺寸的晶核，然后所有的分子都依附于晶核生长，这个阶段不会再形成新的晶核了，只是晶核生长的越来越大。由于热力学系统是会不断释放能量的过程，小粒子曲率大，能量高，在较小型结晶体表面的原子会根据开尔文方程趋向于脱离该结晶体，溶解于溶剂中，随后在大的晶体表面析出，大粒子依靠摄取小粒子的质量进行生长。

1.3 纳米二氧化铈的应用

由于其特殊的萤石结构，二氧化铈及其复合化合物在电子陶瓷、燃料电池^[3]、催化剂及催化载体^[4]、固体电解质、紫外吸收材料^[5]、抛光材料等领域均具有广泛的应用。

(1) 燃烧电池

燃料电池是将燃料的化学能直接转变为电能的能源，具有清洁、高效的特点。

在各种燃料电池中，固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)的燃料可选范围广、能量转换率高，并且不需用贵金属催化剂，被视为最具发展前途的燃料电池，并被认为是 21 世纪的绿色能源。燃料电池中电极材料十分重要，它不仅是燃料电池整体中的重要部分，同时也是电化学反应的催化剂。介孔 CeO₂ 粉体由于比表面大，反应活性高，易于储放氧、传输氧，进一步增加了氧离子传递能力。二氧化铈的氧离子电导性还能应用于离子导体，作为固体电极，在固体燃料电池中有广泛的应用。水热法制备的 Sm 掺杂的二氧化铈纳米结构，具有良好的离子导电性，可以用于固体燃料电池，由于其具有开放性的孔结构、较高的比表面积和纳米晶片结构，使其具有较高的氧还原能力。

(2) 催化剂及催化载体

随着纳米科技的发展，CeO₂ 作为一种重要的稀土金属氧化物，二氧化铈材料还可用作催化剂，在环境保护中也起着很重要的作用。目前，随着汽车用量的增加，环境污染越来越严重。汽车尾气的净化问题越来越成为热点，目前大量使用的方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、NO_x、碳氢化合物的浓度，使其转化为无害的 CO₂、N₂ 和 H₂O。目前国内已有贵金属 (Pt, Rh, Pd) 的三元净化催化剂，虽然催化效果不错，但其成本过高。因此，将介孔 CeO₂ 作为 Pt, Rh, Pd 的载体或制备成复合载体，利用介孔 CeO₂ 的高效的氧化还原性质、高比表面积以及良好的稳定性等性能，可以改良催化剂中活性组分在载体上的分散度，提高了储放氧的能力，极大程度地改善了催化性能。CeO₂ 材料也被广泛应用于消除单一的 CO 气体。因此，介孔 CeO₂ 在汽车尾气处理中具有重要的应用价值。

除此之外，工业产生的挥发性有机物(VOCs)也是空气中一种含量较多的环境污染物，他们对大气环境造成污染，并产生光化学烟雾、臭氧层破坏及动植物中毒等严重后果。常温下挥发性有机化合物以蒸发的形式存在于空气中，它的毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味性，会影响皮肤和黏膜，对人体产生急性损害，VOCs 中有些化合物具有基因毒性。在室内，VOCs 的挥发超过正常标准，人一旦吸入后会对身体造成很大的伤害，在短时间内会出现头痛、头晕、恶心、四肢乏力等轻微的症状。如未及时离开现场，将会加剧以上的病症，严重者会肌肉痉挛、昏迷，甚至危及生命。长期居住在充满 VOCs 的室内，会造成慢性中毒，损

害人体的肝脏、肾脏、神经系统等，还有可能导致血液中毒。儿童如果吸入这些气体，对身体所造成的伤害更是不可估量的，严重影响了儿童身体和智力的发育。催化燃烧法是 VOCs 治理行业中应用最广泛的方法之一。VOCs 催化氧化所用催化剂主要包括两大类：Rh、Ir、Pt、Pd、Ru、Au 等贵金属和 Cr、Co、Mn、V、Fe、Ni、Cu 等过渡金属氧化物或复合氧化物。CeO₂ 因其具有良好的储氧能力，使其成为燃烧催化剂体系中的重要组分。

此外，CeO₂ 也是一种优良的载体，负载的二氧化铈或者氧化铈基复合氧化物材料都可成为很有效的催化剂，除了用作三效催化剂之外，还广泛用于催化水汽转移反应，碳氢化物和烟灰的燃烧，不饱和化合物选择加氢，有毒重金属离子的移除和废水中有机污染物质等。除此之外，掺杂了其他过渡金属元素的二氧化铈热稳定性得到大大的提高，例如：Zr 掺杂的 CeO₂ 纳米管，800°C 煅烧处理仍能很好的保持管状结构。

(3) 紫外吸收材料

由于二氧化铈在紫外光区有较强的紫外吸收，因此可用作紫外屏蔽剂和防护材料。目前普遍使用的紫外线吸收剂大多为有机物，然而有机物稳定性差，容易分解，分解产物还会加速其它高分子材料老化，最终影响产品的长期使用效果。此外有机吸收剂本身或其分解产物具有一定的毒性，未达到绿色环保的要求。其实，普通氧化铈用于紫外线吸收早已应用在玻璃行业中。纳米 CeO₂ 的 4f 电子结构，4f 电子容易在不同能级之间发生跃迁运动（f-f 跃迁和 f-d 跃迁），导致它对光吸收非常敏感，而且吸收波段大多在紫外区。因此由纳米 CeO₂ 合成的纳米复合抗紫外线剂具有更强的抑制高分子材料老化的能力，并且吸收效率高，吸收段宽(200nm-400nm)，高效长久（比有机抗紫外线剂要长数倍），绿色环保等优点，特别是它的综合成本很低，对于工业化生产有巨大的潜能。Fanglin Du^[6]等还以二氧化硅微球为模板，水热分解合成二氧化铈中空微球，通过调节溶液中硝酸铈的浓度，得到了不同壳厚的微球结构，该中空微球结构在紫外光区有很强的吸收。Hua Gu^[7]等在烃类溶剂中以油酸作为表面活性剂，制备出粒径可调的稳定的单分散二氧化铈纳米粒子，能屏蔽掉紫外光区 250-400nm 范围内的大部分紫外光。并且，该材料在室温下能够光致发光，且荧光会影响纳米粒子的粒径。除此之外，于超临界溶剂热条件下，形貌可控合成的棒状粒子和球形粒子结构的二氧化铈，

与商用二氧化铈相比，纳米结构的二氧化铈在 400nm 以下表现为较强的 UV-vis 吸收光谱和较高的荧光光谱强度^[8]。

2.表征技术的应用

2.1 文献实例

Mai 等人^[9] 通过水热沉淀的方法制得三种不同形貌的纳米二氧化铈，并由一系列表征手段进行分析。实验采用 2mmol 六水合硝酸铈和不同浓度的氢氧化钠溶液经过不同温度的 24h 水热处理后，分别得到了多面体、棒状、以及立方体形的具有立方晶型的二氧化铈产品，结果如 Table 1 所示。在此过程中，首先三价

TABLE 1: Crystal Structures, Shapes, and Sizes of Several CeO₂ Samples^a

no.	C _{NaOH} (mol L ⁻¹)	T (°C)	t (h)	structure	shape	size (nm)
1	0.01	100	24	cubic	polyhedra	11.5 ± 1.8
2	0.01	180	24	cubic	polyhedra	9–25
3	1	100	24	cubic	polyhedra; rods	
4	3	100	24	cubic	polyhedra; rods	
5	6	100	24	cubic	rods	(9.6 ± 1.2) × (50–200)
6	6	140	24	cubic	rods; cubes	
7	6	180	24	cubic	cubes	36.1 ± 7.1
8	9	100	24	cubic	rods	(13.3 ± 2.8) × (100–400)

^a Synthesized under [Ce³⁺] = 0.05 mol L⁻¹.

铈离子与羟基形成 Ce(OH)₃ 晶核，在不同温度下，逐渐溶解和重结晶，形成了二氧化铈晶体。在低浓度的氢氧化钠溶液中，产生{100}、{111}晶面的多面体，加大[OH⁻]的浓度，可以产生{110}、{100}晶面暴露的棒状体，更高温度处理后，会产生暴露{100}晶面的立方体(Figure 6)。

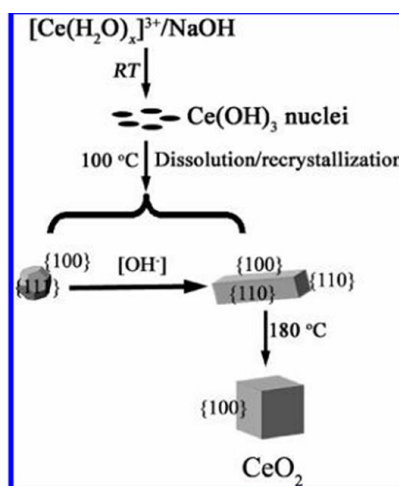


Figure 6. Schematic diagram for the shape-selective synthesis of CeO₂ nanopolyhedra, nanorods and nanocubes. RT stands for room temperature.

XRD 图谱(Figure 1)表明，三种形貌的纳米二氧化铈均复合 PDF 34-0394，属于萤石立方结构。并且观察到，棒状与多面体形二氧化铈的 XRD 衍射峰形较立方体而言更宽，这是由于棒状与多面体具有较小的尺寸。

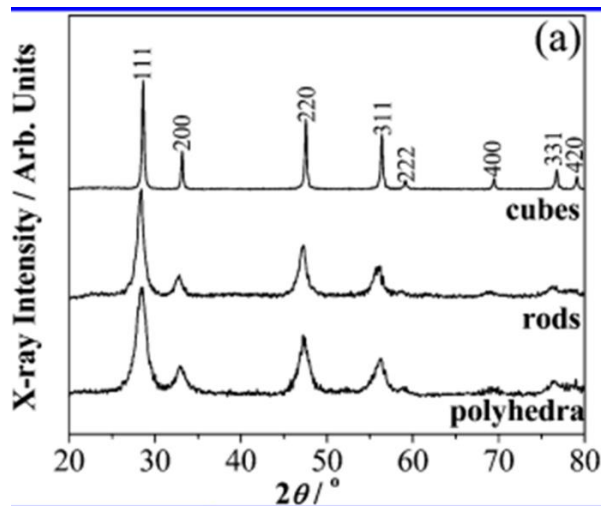


Figure 1. (a) PXRD patterns of CeO₂ nanopolyhedra, nanorods and nanocubes.

XPS 图谱 Figure 1 (b)中，可以观察到 Ce 3d、O 1s、C 1s 以及 Ce 4d 的衍射峰。由于并未存在 Na 2p 的衍射峰形，说明 Na 元素在体系中属于微量存在。小图为慢扫的 Ce 3d XPS 图，在六个键能处出现了峰形，可以判断出存在 Ce⁴⁺[10]。

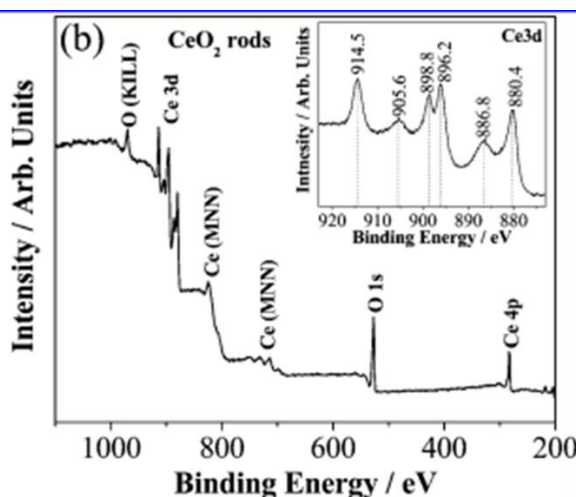


Figure 1. (b) XPS wide spectrum and Ce 3d spectrum (inset) of the CeO₂ nanorods.

TEM(Figure 2)中可以具体观察到三种形貌二氧化铈及其尺寸。通过晶格间距的判断可以得到多面体暴露了(220)、(200)、(111)晶面，以{111}、{100}晶面闭合，是横断截面的八面体形^[11]；棒状形貌的二氧化铈则暴露了(111)、(002)、(220)晶面，沿[110]方向生长，以(220)和(200)闭合^[12]；立方体则是仅暴露(200)和(220)晶面，以(200)闭合。

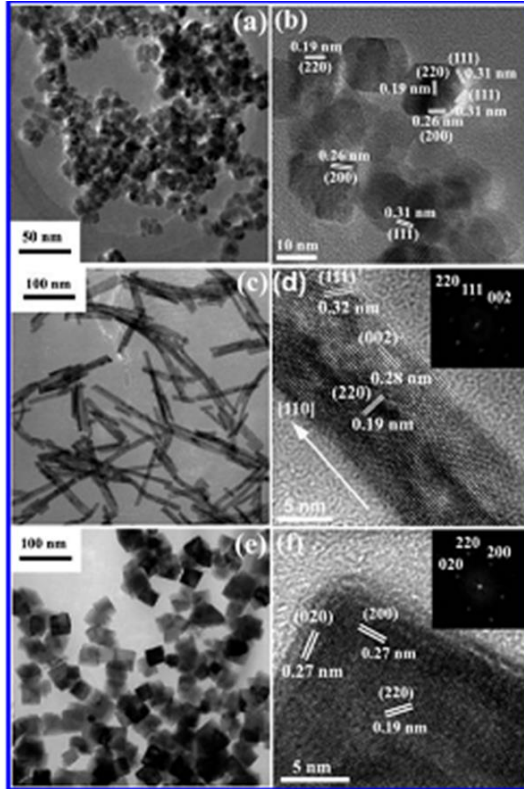


Figure 2. TEM (a) and HRTEM (b) images of CeO₂ nanopolyhedra. TEM (c) and HRTEM (d) images of CeO₂ nanorods, inset is a fast Fourier transform (FFT) analysis. TEM (e) and HRTEM (f) images of CeO₂ nanocubes, inset is a fast Fourier transform (FFT) analysis.

2.2 本人数据

本人采取非模板法，利用乙二醇的高粘度，以及和 Ce³⁺ 离子间较强的配位作用等优点，使得其在纳米晶表面的吸附作用可以有效地调控纳米晶的生长速率，并阻止纳米晶的团聚。具体反应路线如图 2.1，并且进一步进行了 Zr、Mn 元素的掺杂。

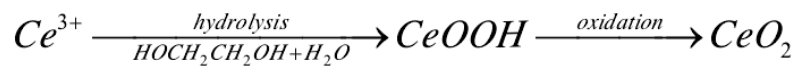


图 2.1 反应路线图

各个样品的 XRD 谱图在 $2\theta=28.5^\circ$ ， 33.1° ， 47.5° ， 56.3° 和 59.1° 处附近有强烈的衍射峰，所有的衍射峰都与标准卡片中二氧化铈的峰对应，（JCPDS 卡号：No. 34-0394），并没有发现有其他杂相生成，证明了合成出来的样品都是纯相的 CeO₂。图 3.5 为掺杂不同锆量的 XRD 测试结果。由图 3.5 可以看出，随着含锆量的增加，产物的晶相没有发生变化，依然是纯相的 CeO₂，而产物的结晶性有所增强。同时我们可以很清楚地看出产物的衍射峰的强度随着锰或锆的掺入而降低，同时峰发生了宽化现象，这可能由于是随着锰或锆的掺入，样品

的光学吸收增强。

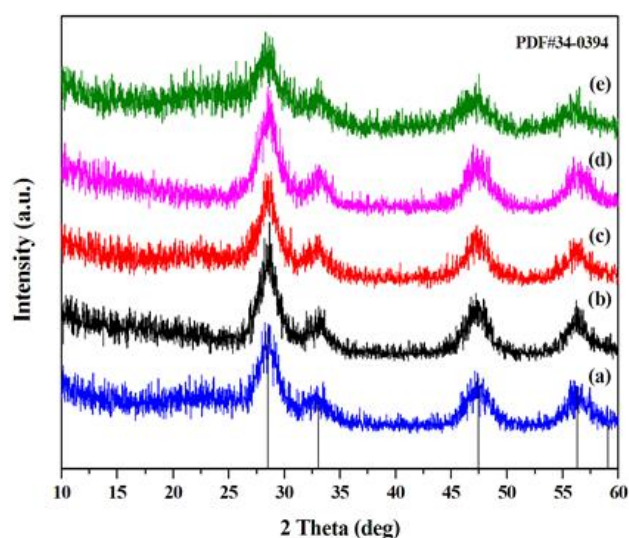


图 2.2 不同 Zr 掺杂量的 XRD 测试结果 (a) 未掺杂; (b) 0.02mmol; (c) 0.05mmol; (d) 0.08mmol; (e) 0.1mmol

由于 CeO_2 介孔球的尺寸较小, 因此在扫描电镜结果的基础上, 进一步使用高分辨电镜进行了纯二氧化铈介孔球的形貌表征, 结果如图 2.3 所示。其中, 从图 2.3(a)可以看出, 合成的二氧化铈介孔球不太均匀, 但可以确定其球形形状。在图 2.3(b)中, 可看出其为直径约 150nm 的纳米球。

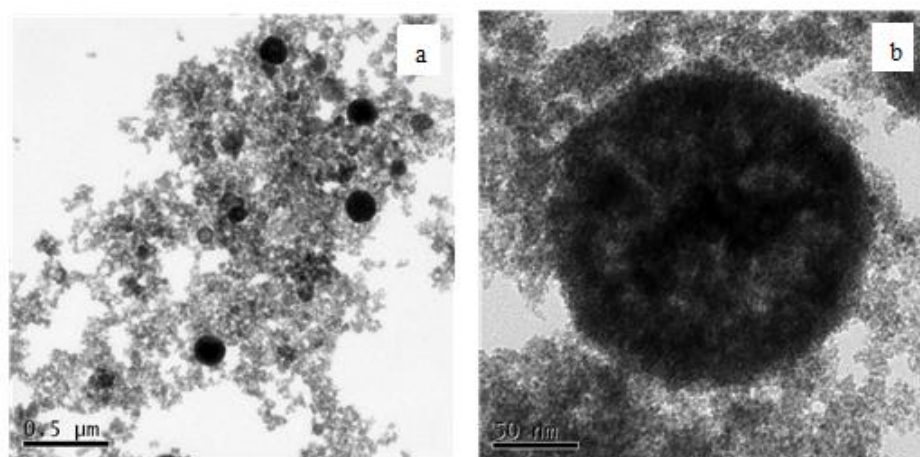


图 2.3 纯 CeO_2 的 TEM 测试图

对制备的纯 CeO_2 进行 BET 测试, 所得结果如图 2.4 所示。纯 CeO_2 具有较大的比表面积, 其氮气吸附 / 脱附等温线 (图 2.4) 具有 IV 型氮气吸附曲线和 H4 型滞后环, 是典型的介孔材料的吸附特征, 在相对压力 $P/P_0=0.7\sim 1.0$ 范围内, 其

吸附曲线具有由毛细凝聚现象引起的明显突跃,说明该材料具有较为均匀的孔径分布。

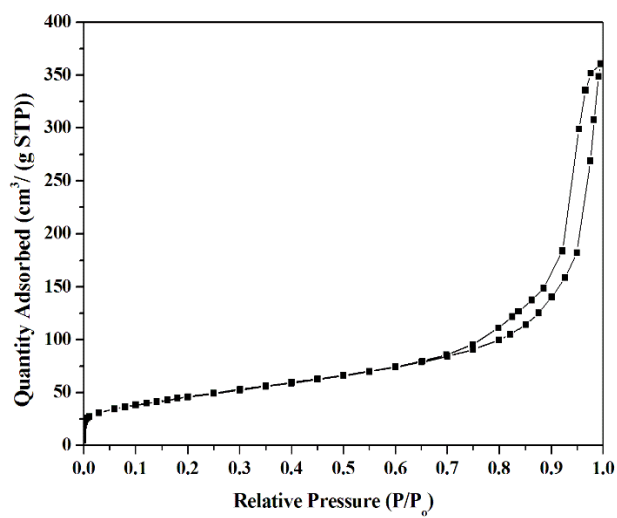


图 2.4 纯 CeO₂ 的 N₂ 吸附/脱附曲线图

参 考 文 献

- [1] Zhang, D.; Du, X.; Shi, L.; Gao, R., Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials. Dalton transactions 2012, 41 (48), 14455-14475.
- [2] 宋晓岚, 王海波, 吴雪兰, 等. 共沉淀法合成 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合纳米晶的研究 [J]. 稀土, 2004, 25 (6): 10-14.
- [3] Sahibzada M, Steele B C H, Zheng K. Development of solid oxide fuel cells based on a $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_{2-x}$ electrolyte film for intermediate temperature operation[J]. Catal. Today, 1997, 38: 459-466.
- [4] Pemba-Mabiala J M, Lenzi M, Lenzi J, et al. XPS study of mixed cerium-terbium orthophosphate catalysts [J]. Surf. Interface Anal, 1990, 15: 663-667.
- [5] Li R X, Yabe S, Yamashita M, et al. Preparation of ceria-zirconia and yttria-zirconia mixed oxides of unusual pore structures [J]. Solid State Ionics, 2002, 151: 235-241.
- [6] Guo Z Y, Jian F F, Du F L. A simple method to controlled synthesis of CeO_2 hollow-microspheres [J]. Scripta Materialia, 2009: 48-51.
- [7] Gu H, Soucek M D. Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents [J]. Chem. Mater, 2007, 19: 1103-1110.
- [8] Mai, H.-X.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H.-P.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H., Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. The Journal of Physical Chemistry B 2005, 109 (51), 24380-24385.
- [9] Devaraju M K, Yin S, Sato T. Morphology Control of Cerium Oxide Particles Synthesized via a Supercritical Solvent thermal Method [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009, 1(11): 2694-2698.
- [10] Paparazzo, E.; Ingo, G. M.; Zacchett, N. X-ray induced reduction effects at CeO_2 surfaces: An X-ray photoelectron spectroscopy study J. Vac. Sci. Technol. A 1991, 9, 1416.

- [11] Wang, Z. L.; Feng, X., Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107 (49), 13563-13566.
- [12] Zhou, K.; Wang, X.; Sun, X.; Peng, Q.; Li, Y., Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis* 2005, 229 (1), 206-212