

文章编号: 1004 - 0609(2004) 11 - 1934 - 06

纳米 CeO_2 在热处理过程中的结构和性能变化^①

宋晓岚, 邱冠周, 曲 鹏, 杨振华, 王海波, 吴雪兰

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 XRD 方法结合粉体相对密度测定研究了热处理条件对沉淀法合成纳米 CeO_2 的结构和性能的影响。结果表明: 随焙烧温度升高, CeO_2 晶粒尺寸显著增大, 晶粒发育趋于完整导致晶格畸变度明显降低, 结构致密程度增加使得晶格常数减小, 粉体烧结程度增大, 相应粉体相对密度随之增加; 较低温度(如 300 °C)下, 焙烧时间对 CeO_2 晶粒尺寸无明显影响, 相应晶格畸变度、晶格常数和粉体相对密度变化不大; 较高温度(如 700 °C)下, CeO_2 晶粒尺寸随焙烧时间延长而增大, 且焙烧初期粒子增长较快, 此过程伴随着 CeO_2 晶格畸变度进一步下降, 晶格常数却有所增加, 粉体相对密度略有下降; 认为热处理过程 CeO_2 晶粒生长为扩散生长机制是造成不同焙烧温度下焙烧时间对纳米 CeO_2 结构和性能的影响行为不同的主要原因。

关键词: 纳米 CeO_2 ; 沉淀法; 焙烧; 结构; 性能

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

Structure and property changes of CeO_2 nanocrystalline in thermal treatment process

SONG Xiao-lan, QIU Guan-zhou, QU Peng,

YANG Zheng-hua, WANG Hai-bo, WU Xue-lan

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Effects of different heat treatment conditions on the structure and property of CeO_2 nanocrystalline synthesized by precipitation method were studied with XRD method combining with measurement of relative density of CeO_2 nanocrystalline powders. The results indicate that the grain size of CeO_2 nanocrystallites increases sharply with the increase of calcination temperature; the crystal lattice distortion degree reduces obviously because of the crystalline grain growing up to integrity; the increase of compact degree of the structure makes the crystal lattice constant decrease, and the relative density increases remarkably with the rise of calcinations degree of the responding powders. At lower temperature (e. g. 300 °C), calcination time makes no obvious influence on the grain size of CeO_2 nanocrystalline, and, the responding crystal lattice distortion degree, crystal lattice constant and relative density changes little. However, at higher temperature (e. g. 700 °C), the grain of CeO_2 nanocrystalline grows up with the prolonging calcination time, especially at initial stages of calcinations, then tends slower, while this makes the crystal lattice distortion degree reduce more and more, but crystal lattice constant has some increase and relative density decreases a little. It is thought that diffusion growth mechanic plays the main role in the different influence actions on the structure and property by calcination time at different calcination temperatures for CeO_2 nanocrystalline grain growing up in the process of heating treatment.

Key words: CeO_2 nanocrystallite; precipitation method; calcination; structure; property

基金项目: 湖南省自然科学基金项目资助(03JJY 3015); 国家自然科学基金项目资助(59925412)

收稿日期: 2004 - 06 - 07; 修订日期: 2004 - 09 - 06

作者简介: 宋晓岚(1964-), 女, 副教授.

通讯作者: 宋晓岚, 副教授; 电话: 0731- 8877203; E-mail: xlsong@hnu.net.cn

稀土元素由于本身特有的 f 电子构型而具有独特的电、光、磁性质。稀土纳米化后, 将会产生许多新的特性, 如极强的电、光、磁性, 高化学活性和超导性能等, 能大大提高稀土材料的性质和功能。我国拥有丰富的稀土资源, 合理利用我国稀土资源和研究开发具有高附加值的纳米稀土功能材料, 对于我国国民经济的发展有着重要的作用。纳米稀土氧化物 CeO₂ 因有着多方面功能特性而被广泛应用于电子陶瓷、耐辐射玻璃、紫外吸收材料^[1], 汽车尾气净化催化^[2-5], 高温氧敏半导体^[6], pH 传感器^[7], 固体氧化物燃料电池(SOFC)^[8-12], 电化学反应促进剂^[13], 大规模集成电路加工的化学机械抛光(CMP)研磨剂^[14, 15]以及金属抗氧化、腐蚀涂层和添加剂^[16]等高科技领域。纳米 CeO₂ 的结构直接影响其性能和应用, 而在沉淀法合成纳米 CeO₂ 过程中, 前驱体的热处理制度与 CeO₂ 晶粒生长、结晶状况、晶格紧密程度和烧结团聚程度密切相关。研究不同热处理条件对纳米 CeO₂ 结构的影响, 探讨纳米尺寸效应对晶粒生长规律的作用, 对于揭示纳米 CeO₂ 形成的内在机理具有非常重要的意义, 但目前关于这方面的研究很少。本文作者利用液相沉淀法合成了纳米 CeO₂, 并对前驱体进行不同热处理制度实验, 采用 XRD 方法结合相对密度测定研究了热处理过程中纳米 CeO₂ 晶粒结构和性能的变化, 分析了热处理温度和时间对纳米 CeO₂ 晶粒生长、晶格畸变、晶格常数和粉末相对密度等的影响, 并将这些指标看做是纳米 CeO₂ 合成中热处理过程工业化放大和产品性能指标控制的重要物理化学依据。

1 实验

以分析纯 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和(NH₄)₂CO₃·H₂O 为原料, 配制成浓度为 0.1 mol/L 的(NH₄)₂CO₃·H₂O 溶液, 将其作为沉淀剂按 2:3 比例快速倒入浓度为 0.1 mol/L 并加有一定量表面活性剂 PEG4000 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 混合溶液中, 在 40 °C、800 r/min 搅拌速率下化学反应 10 min, 形成前驱体 Ce₂(CO₃)₃·H₂O 溶胶。经真空抽滤, 滤饼先后用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 同时加超声波分散, 再经过滤及 70 °C 真空干燥, 得前驱体 Ce₂(CO₃)₃·H₂O 粉末。取前驱体样品置于马弗炉中分别于空气中不同温度下焙烧一定时间后自然冷却, 制得纳米 CeO₂ 颗粒。XRD、DTA/TG、BET 及纯度测试结果表明: 前驱体经 300 °C 焙烧 1h 已完全形成 CeO₂,

属于立方晶系, 空间群为 Fm3m, 晶粒尺寸约 5 nm, 颗粒粒径为 30 nm 左右, 粒径分布较均匀, 颗粒形状呈球形或类球形, 比表面积达 140 m²/g, 纯度不低于 99.97%。

采用日本理学 D/max-rA 型转靶全自动 X 射线衍射仪(Cu 靶, 入射波长 0.154 1 nm)对产物样品作 XRD 晶相结构分析; 粉末相对密度由比重瓶法测定, 用蒸馏水作为介质, 将试样和蒸馏水装入比重瓶内充分振荡并加热 10 min 以赶走瓶内空气和消除粒子之间空隙。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对纳米 CeO₂ 结构的影响

实验研究了不同焙烧温度对纳米 CeO₂ 的晶粒度、晶格畸变度、晶格常数和粉末相对密度的影响。分别将经 300~1000 °C 范围不同温度下焙烧 1 h 的样品进行 XRD 分析和相对密度测定。图 1 所示为 XRD 测试结果。由图可见, 当焙烧温度较低时, 由于形成的 CeO₂ 结晶不完全, 晶粒细小, 造成 X 射线衍射峰强度较弱, 宽度增宽; 随焙烧温度升高, 衍射峰逐渐尖锐加强, 半高宽明显变窄, 说明晶化特征逐渐明显, 结晶趋于完整, 同时伴随 CeO₂ 晶粒平均尺寸的增大。

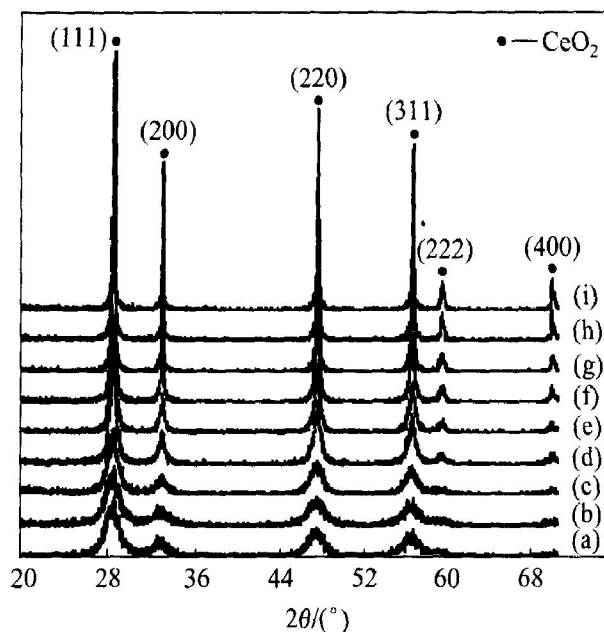


图 1 不同焙烧温度下纳米 CeO₂ 的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of CeO₂ nanocrystallites obtained at different calcination temperatures
 (a) —300 °C; (b) —350 °C; (c) —400 °C; (d) —500 °C;
 (e) —600 °C; (f) —700 °C; (g) —800 °C;
 (h) —900 °C; (i) —1 000 °C

晶粒细化和晶格畸变都将引起 X 射线衍射峰谱线增宽, 其中平均晶粒尺寸(D)与特征衍射峰半高宽(B)的关系可用 Scherrer 公式表示^[17]:

$$B = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad (1)$$

而平均晶格畸变度(ϵ)与衍射峰半高宽(B)的关系则可用 Bragg 公式表示^[18]:

$$B = \epsilon g \theta \quad (2)$$

由衍射的柯西分布原理, 将式(1)和(2)相加, 可得:

$$B \cos\theta = \epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (3)$$

以上各式中, K 为形状因子, 取 0.89; λ 为入射 X 射线波长, 为 0.154 1 nm; θ 为 X 射线衍射角(度)。对于 CeO_2 , B 取(111)晶面最强衍射峰半高宽(弧度)。

由式(3)可知, $B \cos\theta - \sin\theta$ 呈线性关系, 其直线斜率为 ϵ 。根据图 1 中不同温度下焙烧 1 h 样品的 X 射线衍射结果, 将 $B \cos\theta$ 对 $\sin\theta$ 作图可分别拟合得直线并求得斜率 ϵ , 即平均晶格畸变度, 如图 2 所示。

CeO_2 属于立方晶系。对于立方晶系晶体晶格常数(a)可按下式计算^[19]:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

式中 h 、 k 、 l 为晶体的晶面指数。对于 CeO_2 , 取(111)晶面。

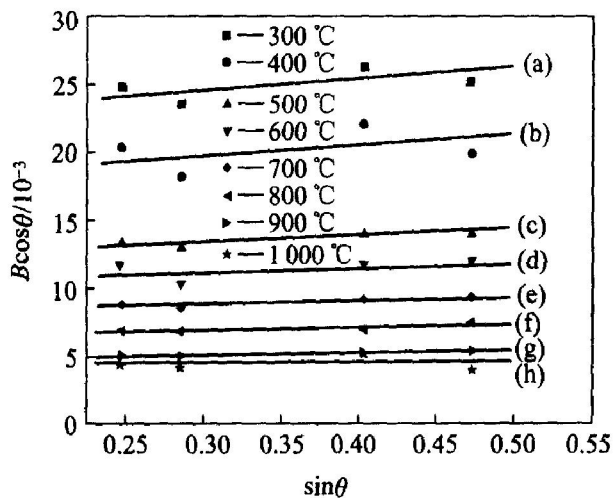


图 2 $B \cos\theta$ 与 $\sin\theta$ 的关系

Fig. 2 Relationship between $B \cos\theta$ and $\sin\theta$

由式(1)和图 1、图 2 可得 CeO_2 的平均晶粒尺寸及平均晶格畸变度随焙烧温度的变化关系, 结果如图 3 所示。由图可见, 随焙烧温度由 300 °C 提高至 1 000 °C, CeO_2 晶粒尺寸明显增大, 晶粒尺寸由

5 nm 增至 30 nm 左右, 而晶格畸变度则逐渐减小。图 4 所示为 CeO_2 晶格常数和粉体相对密度随焙烧温度的变化关系, 即 CeO_2 晶格常数随焙烧温度升高而减小, 而相对密度则急剧增加, 由 300 °C 焙烧时的 2.206 增大到 1 000 °C 焙烧时的 11.033 8。

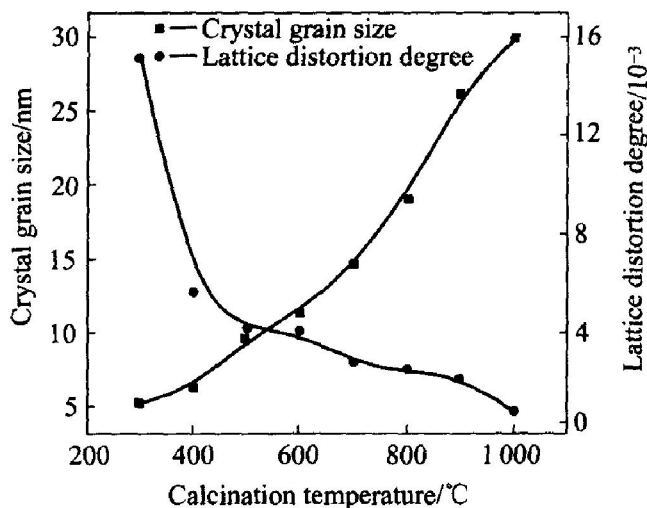


图 3 纳米 CeO_2 晶粒尺寸和晶格畸变度与焙烧温度之间的关系

Fig. 3 Relation of grain size and lattice distortion degree of CeO_2 nanocrystallites with different calcination temperatures

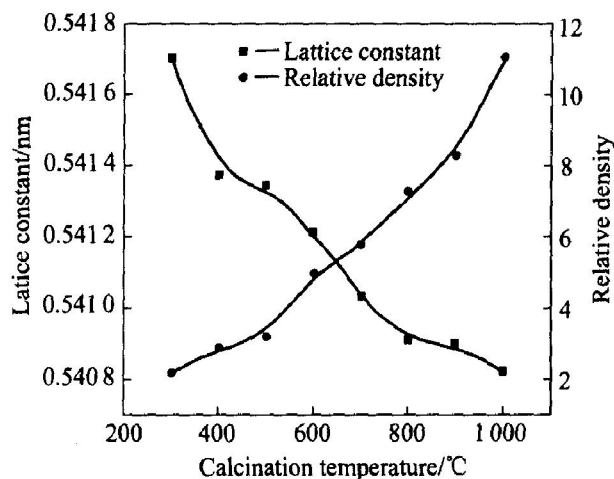


图 4 纳米 CeO_2 的晶格常数和相对密度与焙烧温度的关系

Fig. 4 Relation of lattice constant and relative density of CeO_2 nanocrystallites with calcination temperature

纳米 CeO_2 是由其前驱体 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经焙烧发生热分解反应形成, 属固相反应中的一类。与液相反应一样, 固相反应通常可以看作是扩散-反应-成核-生长的过程。但热分解反应有其特点, 即在一个固相内由表面向内部进行, 一般于较狭窄的温度范围内并需要一定时间完成, 同时还伴随有

分解产物的扩散^[20]。因此, 纳米 CeO₂ 形成过程所经历的 4 个阶段应该为: 分解的反应物质点扩散-产物晶核生成-分解的反应物及产物质点扩散-产物晶粒长大, 即质点的扩散迁移将对晶粒尺寸产生重要影响。根据质点扩散系数与温度关系: $A = A_0 \exp(-Q/RT)$, 低温焙烧时, CeO₂ 粒子处于结构形成初期, 此时由于质点扩散能力小, 形成的晶核难以长大, 则 CeO₂ 晶粒细小; 晶格发育不完全, 缺陷较多, 则晶格畸变严重; 且结构疏松, 导致晶格常数较大; 颗粒之间团聚小, 存在较多空隙, 则表现出粉体密度较小, 此时颗粒有较大比表面积和表面能, 粉体表面活性很高。随焙烧温度升高, 质点扩散能力呈指数增加, 已分解的 Ce⁴⁺ 和 O²⁻ 通过扩散迁移至 CeO₂ 晶核表面, 晶粒逐渐成长, 同时伴随着晶格结构的调整; 并且由于其中小晶粒具有高的表面能, 而大晶粒的表面能较低, 则较小晶粒与较大晶粒界面间存在过剩表面能, 该过剩表面能成为推动力使得较小晶粒内部质点能跃过晶界向较大晶粒内部扩散, 引起晶界移动, 使较大晶粒进一步长大, 并伴随着一些较小晶粒被兼并和消失。因此提高焙烧温度, CeO₂ 晶粒尺寸显著增大; 晶体结构趋于完整, 晶格畸变随之下降; 同时晶体结构致密程度增大, 造成晶格常数值减小; 并且粉体烧结程度随焙烧温度急剧增加, 呈现严重的团聚现象, 颗粒间空隙明显减少, 从而表现出 CeO₂ 粉体相对密度很大程度增加。

以上结果表明, 前驱体热处理过程中不同焙烧温度下得到的纳米 CeO₂, 其晶粒晶径、结晶程度、结构致密程度以及粒子团聚程度均不同, 则可以通过控制焙烧温度来控制这些指标。

2.2 焙烧时间对纳米 CeO₂ 结构的影响

实验研究了不同焙烧温度下的焙烧时间对纳米 CeO₂ 的晶粒度、晶格畸变度、晶格常数和粉末相对密度的影响。

2.2.1 300 °C 等温焙烧

分别将前驱体于 300 °C 等温焙烧 1~5 h 后所得样品进行 XRD 分析和相对密度测定, 由此所得纳米 CeO₂ 晶粒尺寸和相对密度随焙烧时间的变化如图 5 所示。由图可以看出, 当焙烧温度为 300 °C 时, 随着焙烧时间的延长, CeO₂ 晶粒尺寸和密度均基本保持不变, 且对晶格畸变度和晶格常数的分析结果与之相一致。这主要是因为, 低温下, 虽然晶粒尺寸很小, 粒子处于高能状态, 但由于质点扩散能力很小, 可移动性很低, 使得晶粒尺寸最终增长

困难。同时, 结构调整与结构致密化过程同样依赖于质点的迁移扩散。因而在较低温度下热处理时, CeO₂ 晶粒生长速率很小, 粒径增长缓慢, 且难于进行结构调整与结构致密化, 则焙烧时间对晶粒尺寸、结晶程度和结构致密程度等的影响不明显。

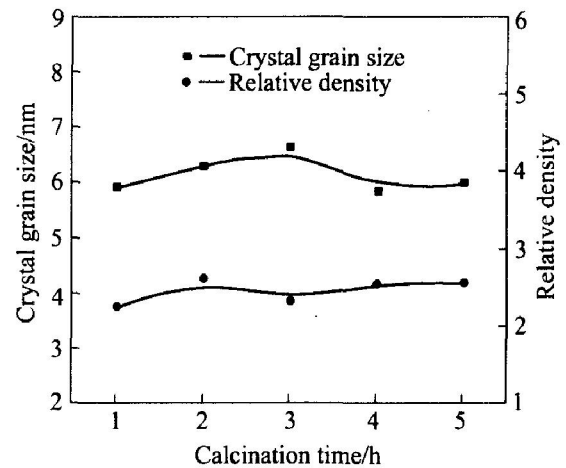


图 5 300 °C 下纳米 CeO₂ 晶粒尺寸和相对密度与焙烧时间的关系

Fig. 5 Relation of grain size and relative density of CeO₂ nanocrystallites with calcination time at 300 °C

2.2.2 700 °C 等温焙烧

分别将前驱体于 700 °C 等温焙烧 1~5 h 后所得样品进行 XRD 分析和相对密度测定, 由此所得纳米 CeO₂ 晶粒尺寸、晶格畸变度、晶格常数和相对密度随焙烧时间的变化分别示于图 6 和图 7。从图 6 可见, 当焙烧温度为 700 °C 时, 纳米 CeO₂ 晶粒尺寸随焙烧时间延长而增大, 且等温焙烧初期, 粒径增长较快; 焙烧时间超过 3 h 后粒径增长速率逐渐下降, 晶粒长大趋于平缓; 700 °C 下, 相应晶格畸变度已很小, 并随焙烧时间延长有进一步下降趋势。这是由于质点扩散系数随温度呈指数增加, 因而高温下随等温热处理过程的进行, 粒子不断增大同时进行晶格结构调整, 结晶程度随之增加; 粒子增大同时由于相应比表面积减小, 表面能降低, 且结构缺陷减少, 晶格稳定性增加, 则质点扩散和晶粒生长推动力均减小, 使得等温焙烧后期晶粒尺寸增长变慢。

由图 7 可知, 在 700 °C 下等温焙烧使得 CeO₂ 粒子尺寸增大, 结晶趋于完整, 但同时却会起晶格膨胀, 造成晶格常数增大, 而相对密度随焙烧时间的延长则略有降低, 这其中的原因还需作进一步的研究和分析。

以上结果表明, 不同焙烧温度下, 焙烧时间对

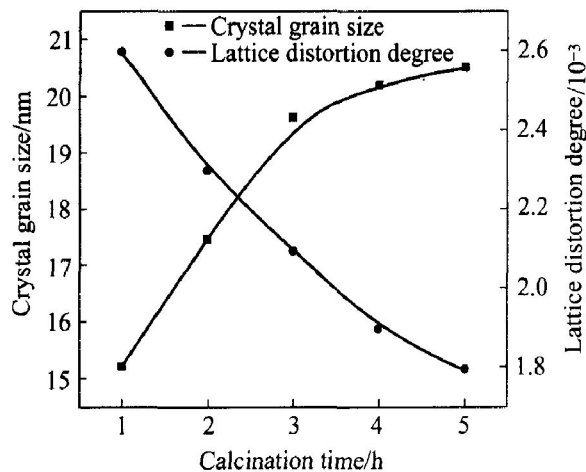


图 6 700 °C 下纳米 CeO₂ 晶粒尺寸和晶格畸变度与焙烧时间的关系

Fig. 6 Relation of grain size and lattice distortion degree of CeO₂ nanocrystallites with calcination time at 700 °C

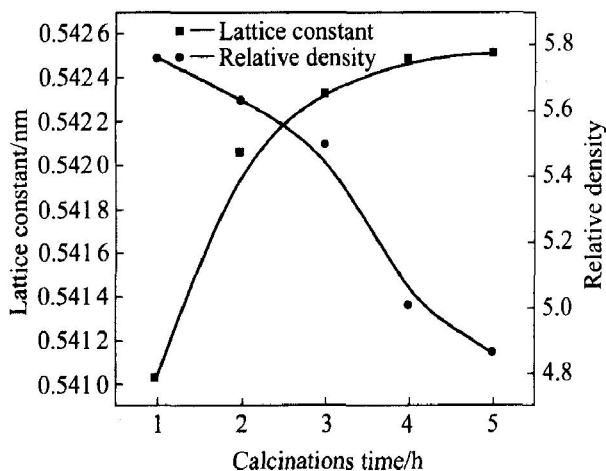


图 7 700 °C 下纳米 CeO₂ 晶格常数和相对密度与焙烧时间的变化

Fig. 7 Relation of lattice constant and relative density of CeO₂ nanocrystallites with calcinations time at 700 °C

纳米 CeO₂ 的形成和结构的影响行为有所不同，这主要缘于 CeO₂ 的晶粒生长行为是以扩散为主要机制，而在不同焙烧温度下，质点的扩散能力不同，从而表现出不同的结晶行为，相应对纳米 CeO₂ 粒子结构的影响也不同。

3 结论

1) 随焙烧温度升高，CeO₂ 晶粒平均粒径显著增大；晶粒发育趋于完整，晶格畸变度明显降低；结构致密程度增加，晶格常数减小；粉体烧结程度

增大，相应粉体的相对密度随之急剧增加。

2) 在较低温度(如 300 °C)下，焙烧时间对 CeO₂ 晶粒尺寸无明显影响，相应晶格畸变度、晶格常数和粉体相对密度变化不大；在较高温度(如 700 °C)下，CeO₂ 晶粒尺寸随焙烧时间延长而增大，且焙烧初期粒子增长较快，之后晶粒生长趋于缓慢，此过程伴随着 CeO₂ 的晶格畸变度进一步下降，晶格常数却有所增加，粉体相对密度略有下降。

3) 在热处理过程中 CeO₂ 晶粒生长机制为扩散生长，这种生长是造成不同焙烧温度下焙烧时间对纳米 CeO₂ 的形成和结构影响不同的主要原因。

REFERENCES

[1] 董相廷, 刘桂霞, 孙 晶, 等. 水热晶化法制备 CeO₂ 纳米晶[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 229 - 231.
DONG Xiang-ting, LIU Gu-xia, SUN Jing, et al. Preparation of CeO₂ nanoparticles hydrosol[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(3): 229 - 231.

[2] Barbier J, Oliviero L, Renard B, et al. Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO₂ catalysts in the treatment of nitrogen containing pollutants[J]. Catalysis Today, 2002, 75: 29 - 34.

[3] Palmqvist A E C, Johansson E M, Jaras S G. Total oxidation of methane over doped nanophase cerium oxides[J]. Catalysis Letters, 1998, 56: 69 - 75.

[4] Kaspar J, Fornasiero M, Graziani M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis[J]. Catal Today, 2000, 50: 285 - 298.

[5] Imamura S, Yamada H, Utani K. Combustion activity of Ag/CeO₂ composite catalyst[J]. Applied Catalysis A, 2000, 68: 188 - 192.

[6] Izu N, Shin W, Murayama N. Resistive oxygen gas sensors based on CeO₂ fine powder prepared using mist pyrolysis[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 87: 95 - 98.

[7] Shuk P, Ramanujachary K V, Greenblatt M. New metal-oxide-type pH sensors[J]. Solid State Ionics, 1996, 86 - 88: 1115 - 1120.

[8] Mori T, Drennan J, WANG Ya-rong. Influence of nanostructure on electrolytic properties in CeO₂ based system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, 70: 309 - 319.

[9] Steele B C H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C[J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 95 - 110.

[10] Katsuki M, WANG Sha-rong, Yasumoto K J. The oxygen transport in Gd-doped ceria[J]. Solid State Ion-

- ics, 2002, 154 - 155: 589 - 595.
- [11] Murray E P, Tsai T, Barnett S A. A direct methane fuel cell with a ceria based anode [J]. Nature, 1999, 400: 649 - 651.
- [12] Craciun R, Park S, Gorte R J, et al. A novel method for preparing a nanocermet for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemistry Society, 1999, 146(11): 4019 - 4022.
- [13] 董相廷, CeO₂ 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.
DONG Xiang-ting. Preparation and application in electrochemistry of CeO₂ nanocrystalline [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(9): 847 - 850.
- [14] Steigerwald J M, Murarka S P, Gutmann R J. Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials [M]. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 4.
- [15] Hoshino T, Kurata Y, Terasaki Y. Mechanism of polishing of SiO₂ films by CeO₂ particles [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 283: 129 - 136.
- [16] 马燕合. 我国稀土应用开发现状及其展望 [J]. 材料导报, 2000, 14(1): 3 - 5.
MA Yan-he. Current status and prospects of rare earth applications in China [J]. Chinese Materials Review, 2000, 14(1): 3 - 5.
- [17] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 147 - 148.
ZHANG Li-de, MU Ji-mei. Nanomaterials and Nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001. 147 - 148.
- [18] 李树堂. 晶体 X 射线衍射学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 55 - 56.
LI Shu-tang. Foundation in Crystal X-ray Diffraction [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 55 - 56.
- [19] 南京化工学院. 陶瓷材料研究方法 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 200.
Nanjing Institute of Chemical Engineering. Ceramic Material Research Approach [M]. Beijing: Chinese Construction Industry Press, 1980. 200.
- [20] 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 300.
YE Rui-lun, FANG Yong-han, LU Pei-wen. Physical Chemistry of Inorganic Materials [M]. Beijing: Chinese Construction Industry Press, 1986. 300.

(编辑 何学锋)