

基于 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 的 CeN 纳米多晶 干法合成工艺的研究

孙永菊^{1,2}, 梅华平^{1*}, 李桃生¹

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230027)

摘要:以二氧化铈、氟化氢铵为原料,在 $n(\text{二氧化铈}):n(\text{氟化氢铵})=1:6$ 、反应温度为 120°C 、反应时间为 4 h 的条件下,获得铈的氟氨化合物 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$;以高纯氨气为氮源,分别对铈的氟氨化合物 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 及其分解产物氟化铈进行氮化,获得了氮化铈纳米多晶粉末产品;考察了氮化反应过程中反应温度、反应时间等工艺条件对氮化产物形貌及颗粒大小的影响。结果表明,铈的氟氨化合物 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 在高纯氨气中氮化的最佳实验条件为:反应温度为 $1\ 000^\circ\text{C}$ 、反应时间为 70 h,此时产物氮化铈为 (100 ± 10) nm 的多层纳米网络结构;而氟化铈在高纯氨气中氮化的最佳实验条件为:反应温度为 $1\ 000^\circ\text{C}$ 、反应时间为 60 h,此时产物氮化铈为 (50 ± 5) nm 的纳米片状结构。

关键词:氮化铈; $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$; 合成工艺; 氮化铈

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0159-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.031

Study on dry synthesis of CeN nanocrystals based on $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$

SUN Yong-ju^{1,2}, MEI Hua-ping^{1*}, LI Tao-sheng¹

(1. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ is obtained through using cerium dioxide and ammonium hydrogen fluoride as raw materials with a molar ratio of 1:6 to react at 120°C for 4 hours. High purity ammonia gas is used as nitrogen source to nitrogenize $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ and cerium fluoride, which is the decomposition product of $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$, and cerium nitride nanopolycrystalline powder is therefore obtained. The effects of the temperature and time of nitrogenization process on the morphology and particle sizes of nitrogenized products are investigated. The best experimental conditions for the nitrogenization of $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ in high purity ammonia gas are obtained as follows: reaction temperature is $1\ 000^\circ\text{C}$ and reaction time is 70 h. Cerium nitride product prepared under the best conditions shows (100 ± 10) nm multilayer nanonetwork structure. The optimum experimental conditions for the nitrogenization of cerium fluoride in high purity ammonia are determined as follows: reaction temperature is $1\ 000^\circ\text{C}$ and reaction time is 60 h, under which the prepared cerium nitride product exhibits (50 ± 5) nm nanosheet structure.

Key words: cerium nitride; $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$; dry synthesis; uranium nitride

氮化铈 (CeN) 作为稀土单氮化物,是稀土家族唯一的半金属导体,具有价态波动等性质^[1-4]。CeN 是一种半导体材料^[5]、光电材料^[6]、催化材料^[7]、耐火材料和陶瓷材料,广泛应用于石油、化工、冶金、纺织、陶瓷、玻璃、永磁材料等领域。由于铈与核材料铀、钚具有相似的价电子结构及物理化学性质,常被用作核材料的模拟材料,为核材料的相关研究提供有益参考^[8]。

目前 CeN 合成的主要方法为以金属 Ce 为原料、 N_2/NH_3 为氮化剂的金属直接氮化法,一般通过程序升温气固相反应法制备,反应温度过高,不易制备出颗粒尺寸小、均匀性好的纳米材料^[9]。Xiao

等^[4]利用超高真空设备并通过钨丝灯热分解 NH_3 制备高活性的 N 原子,从而制备出 CeN 薄膜;Xiao 等^[10]利用射频离子镀制备了 CeN 薄膜, $V(\text{Ar}):V(\text{N}_2)$ 比为 1:3 时得到化学计量比的 CeN 薄膜。这些路线对设备要求较高,难以工业化生产。在以氧化铈为原料的碳热还原法研究中,以 N_2 为氮源制备稀土氮化物,但产物中也存在大量的碳氧杂质难以去除。关于氮化铈及纳米氮化铈制备的报导很少,在碱土金属及稀土金属氟化物的研究中,氟氨化合物法应用广泛^[11],该方法以金属氧化物及氟化氢铵 (NH_4HF_2) 为原料合成活泼的氟氨化合物中间体,然后再进行分解。Yeaman^[12]研究了 UO_2 与

收稿日期:2021-11-24;修回日期:2022-08-01

基金项目:中国科学院重点部署项目(ZDRW-KT-2019-1-0202);中国科学院合肥物质科学研究院“十三五”规划重点支持项目(KP-2019-11)

作者简介:孙永菊(1985-),女,博士研究生,研究方向为先进核燃料,sunyj@inest.cas.cn;梅华平(1983-),男,本科,高级工程师,研究方向为核燃料与放射化学方向铀、钚、钍材料,通讯联系人,huaping.mei@inest.cas.cn。

NH_4HF_2 常温下球磨合成铈氟胺化合物后进行氮化合成 UN 的过程,利用 NH_4HF_2 的氟化性能,避免了高温反应,而且设备简单,得到的产物质量好、活性高,适合于工业化生产的推广。

笔者以 CeO_2 和 NH_4HF_2 为原料合成氟氮化合物,并考察氮化反应过程中的影响因素,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)等对产物进行定性研究。

1 材料与仪器

1.1 材料

二氧化铈(CeO_2)、氟化氢铵(NH_4HF_2),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;氩气(Ar),纯度 99.99%,合肥中兴气体有限公司生产;氨气(NH_3),纯度 99.6%,合肥众益化工产品有限责任公司生产,使用前利用自制的气体干燥装置除水。

1.2 仪器及表征

GSL-1500X 高温管式炉,合肥科晶材料技术有限公司生产;X'Pert Pro X 射线衍射仪,荷兰 PANalytical 公司生产; Σ IGMA 场发射扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司生产;FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 场发射透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司生产;气体干燥装置为自制的装满碱石灰体积为 1 L 的干燥塔;尾气处置装置为自制的串联防倒吸瓶、HF 吸收瓶(HCl 溶液)、 NH_3 吸收瓶(20%稀盐酸)。

2 实验方法

2.1 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 合成

将 CeO_2 在真空烘箱中 100°C 烘干 1 h 后冷却至室温。准确称取干燥后的 CeO_2 5.0 g、 NH_4HF_2 9.9 g 转移至聚四氟乙烯瓶中,搅拌混匀后,置于真空干燥箱中,抽真空后将烘箱升温至 120°C ,保温反应 4 h,冷却至室温后取出,在 N_2 气氛的手套箱中用玛瑙研钵研磨 30 min 后,保存备用。

$(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 合成工艺参数和产品表征结果见文献[13]。

2.2 NH_4CeF_6 直接氮化反应

准确称取 5.0 g $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$,转移至铂铑坩埚中,置于高温管式炉中,将炉管出口与尾气处置装置相连接,用 15 mL/min Ar 冲洗炉膛 30 min,然后将气体干燥装置除水后的 NH_3 以 15 mL/min 通入高温管式炉 30 min,随后设定炉温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $800\sim 1\,000^\circ\text{C}$,保温反应 10~70 h,反应结束后将通入的 NH_3 改换成 Ar,待炉温冷却至室温后,

停止通入 Ar,取出样品,保存于 N_2 气氛的手套箱中,进行 XRD、SEM、TEM 分析。XRD 分析中采用 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 靶($\lambda = 1.540\,5\ \text{\AA}$),工作电压和电流分别为 40 kV、40 mA;SEM 分析中加速电压为 15~20 kV;TEM 分析中的场发射电压为 200 kV。

2.3 CeF_3 氮化反应

将 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 在 $1\,070\ \text{K}$ 下的惰性环境中分解反应 10 h,制备 CeF_3 粉末^[11]。准确称取 CeF_3 5.0 g 于铂铑坩埚中,除保温反应时间调整为 30~70 h 外, CeF_3 氮化反应其余实验步骤及产物表征方法同 2.2 节。

3 结果与讨论

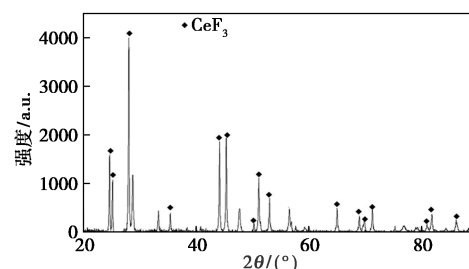
3.1 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 直接氮化反应

根据 Ullmann F^[14] 报导, $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 与高温 NH_3 的反应方程式为:

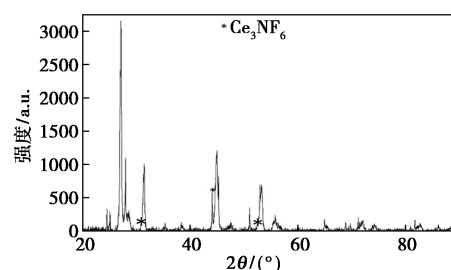


3.1.1 反应温度的影响

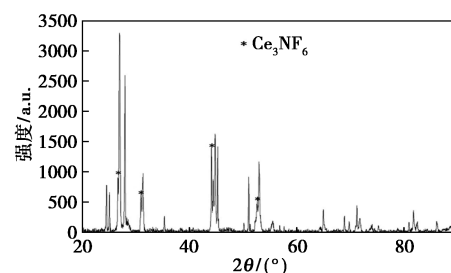
$(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 与 NH_3 在 800 、 900 、 $1\,000$ 、 $1\,100^\circ\text{C}$ 反应 10 h 的产物的 XRD 表征结果如图 1 所示。



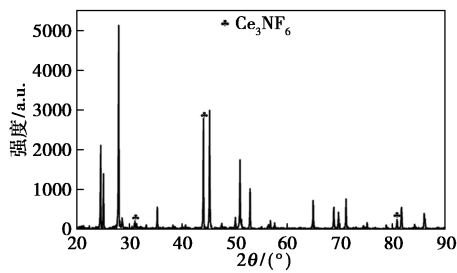
(a) 800°C 下的反应



(b) 900°C 下的反应



(c) $1\,000^\circ\text{C}$ 下的反应



(d) 1 000°C下的反应

图1 不同温度下产物的XRD表征结果

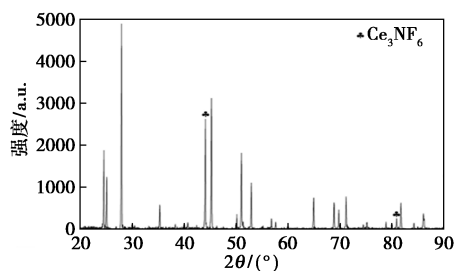
从图1中可以看出,在800°C反应中的主要产物为 CeF_3 。在800°C的反应条件下, $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 分解为 CeF_3 ,且没有达到 NH_3 渗氮反应的条件,故主要产物为 CeF_3 ;在900°C反应时,产物中出现了 Ce_3NF_6 的衍射峰,一部分N与Ce形成化学键,取代了部分Ce—F键;随着反应温度升高至1 000°C,产物中 Ce_3NF_6 衍射峰变强,氮化反应程度进一步加深;温度进一步升高到1 100°C后,产物与1 000°C相比无明显变化。在800~1 000°C的反应中,800°C时没有发生渗氮反应,900~1 000°C时4 h的反应时间内,渗氮反应增强,而到1 100°C氮化反应又有所降低,所以,1 000°C左右是渗氮反应最活跃的温度,以下的研究均以1 000°C为反应温度进行。

3.1.2 反应时间的影响

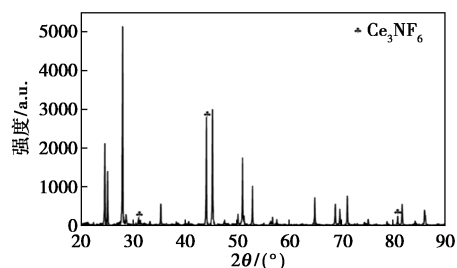
(1) XRD 表征

不同反应时间所得样品的XRD图谱如图2所示。

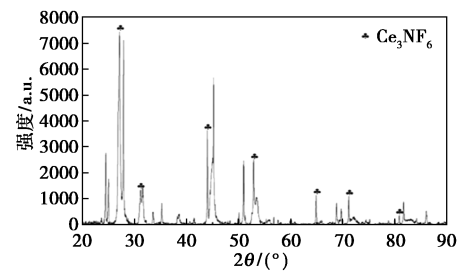
由图2可知,在反应10~40 h内,产物中 Ce_3NF_6 峰逐渐增强;反应50 h时, Ce_3NF_6 成为主要产物,随后CeN衍射峰出现并逐渐增强;反应到



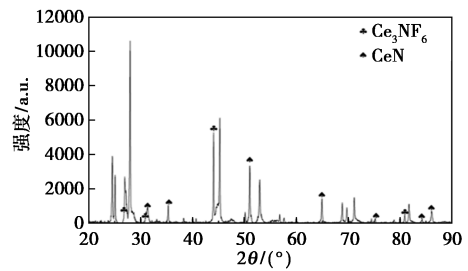
(a) 反应 10 h



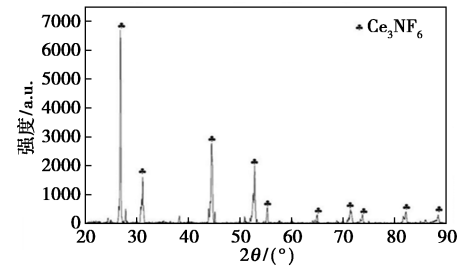
(b) 反应 20 h



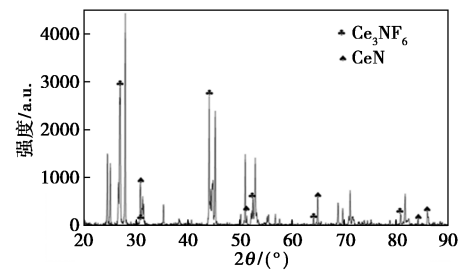
(c) 反应 30 h



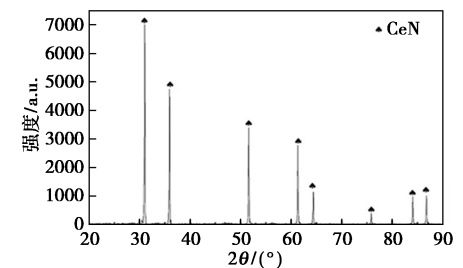
(d) 反应 40 h



(e) 反应 50 h



(f) 反应 60 h



(g) 反应 70 h

图2 不同反应时间产物的XRD表征图

70 h时,CeN成为主要产物。

反应过程中,在 NH_3 存在条件下,氟氮化合物逐渐分解, NH_3 与分解产物进行氮化反应形成中间

产物 Ce_3NF_6 。随着反应时间的延长,渗氮反应进行的程度越来越深,氮化反应逐步明显, CeN 峰逐渐加强,而中间产物 Ce_3NF_6 的峰则逐渐减弱,直至消失,最后形成以 CeN 为主的氮化产物。

(2) SEM 表征

1 000℃ 下不同反应时间的产物的 SEM 图如图 3 所示。

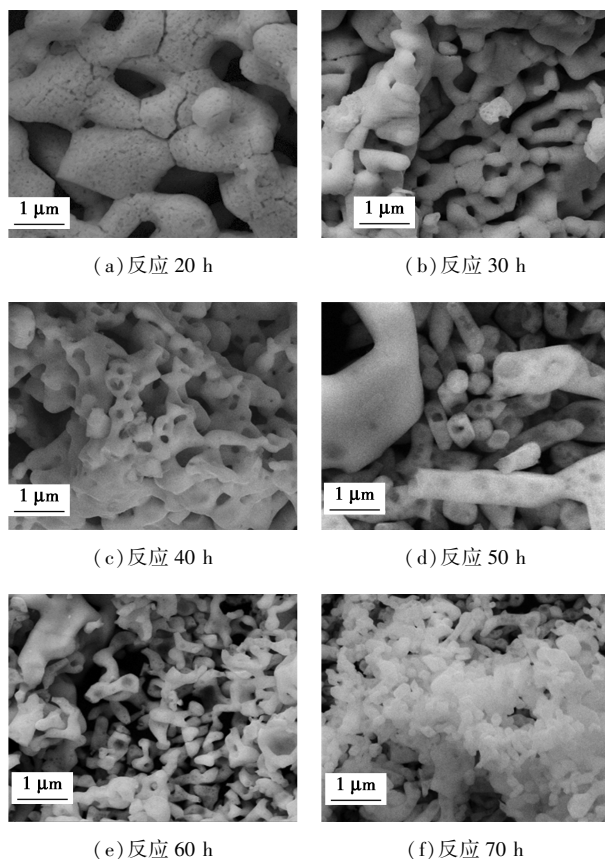


图 3 1 000℃ 反应不同时间的 SEM 表征图

从图 3 中可以看出,随着反应时间的延长,产物的形貌由网格状逐渐变成多层叠加的网格状蓬松结构,颗粒尺寸逐渐减小。由于在反应过程中, NH_3 作为气体不同程度地参与了反应,且根据反应式(1)在反应过程中也产生了气体,故在渗氮及反应气体的释放过程中,均会形成具有孔状结构的产物。在 1 000℃ 的温度下反应 20 h 后,烧结现象严重,呈现出多孔的网状形貌,为微米级产物;反应 30 h 后,网状结构的单元体积变小,但是还存在明显的烧结现象;反应 40 h 的产物呈现出蜂窝状多孔形貌,单位粒径进一步减小;反应 50 h 的产物变成棒状,烧结现象减轻;反应 60 h 后,产物为长 1 μm 左右、直径 0.1 μm 左右的棒状形貌;随着反应时间进一步的延长,网状结构出现了明显的分层,到 70 h 时,产物变成明显的多层网状的蜂窝状结构,且聚集的颗

粒粒径达到纳米级,最终颗粒尺寸达到了 (100 ± 10) nm。

产物随时间不同而形貌差异较大,不同形貌意味着是不同的物相,通过 XRD 及 SEM 表征可知,在不同的反应时间,产物的成分不同,延长反应时间,可有效地进行渗氮反应,从而得到氮化产物。在进行 SEM 表征时发现,产物导电性较差,每次扫描需对样品进行喷金处理。由于在 $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 直接氮化反应过程中生成了 N_2 和 H_2 ,因此在 N_2 和 H_2 的释放过程中,易形成具有网格状的产物。反应 20 h 后,亚微米级的产物颗粒近似棒状,高温烧结现象严重,呈现出多孔的网状形貌;30 h 后,网状结构的粒径变小;随着反应时间的延长,网状结构出现明显的分层,到 70 h 后,形成了纳米多层网状的蓬松结构。

(3) TEM 表征

1 000℃ 下反应 70 h 后产物的透射电镜表征结果如图 4 所示。

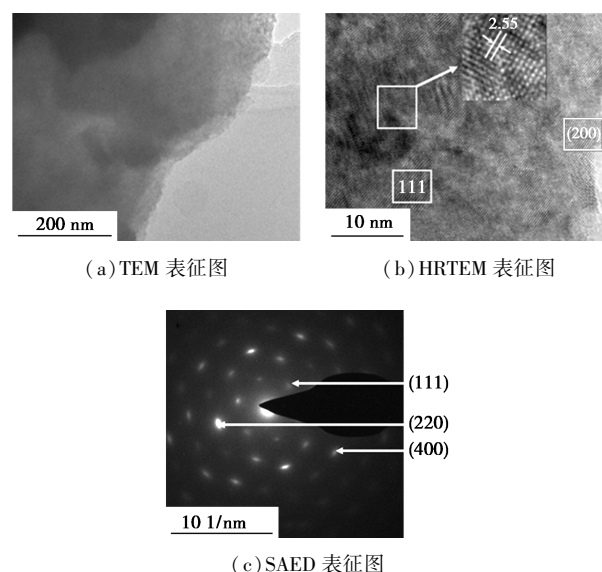


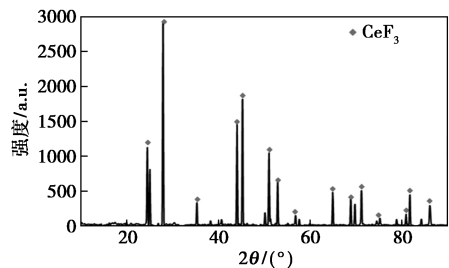
图 4 1 000℃ 反应 70 h 产物的透射电镜图

从图 4(a)中可以看出,产物为多层纳米网络结构。从图 4(b)中可以看出,高分辨率透射电镜图可以观察到明显的晶格条纹及晶格像,结合 CeN (pdf #15-0882) 可知,存在清晰的 CeN 晶体(111)面及(200)面,同时存在明显的晶格像,晶面距离为 2.55 Å ,与 CeN 的晶面间距 $\{2.51 \text{ Å}\}$ 接近,因此可认为是 CeN 的(200)面。从图 4(c)中可以看出,选区呈现明显的衍射环,表明产物结晶性良好,选取不同半径衍射环上的斑点,与 CeN 的(111)、(220)、(400)晶面符合。分析结果进一步证实了产物为结晶性良好的 CeN 纳米晶。

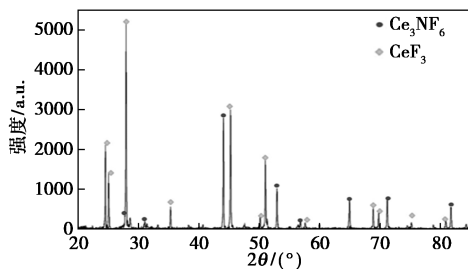
3.2 CeF_3 氮化反应

3.2.1 反应温度的影响

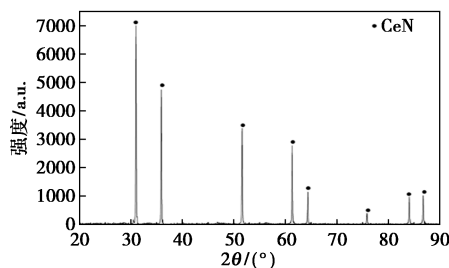
不同反应温度下的产物 XRD 表征结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,800℃反应 70 h 未见氮化反应痕迹,原料 CeF_3 未发生渗氮反应,表明未达到 CeF_3 与 NH_3 反应条件;从图 6(b)中可以看出,900℃反应 50 h,发生一定的渗氮反应,但延长反应时间至 70 h,所得产物与 50 h 产物无明显区别,表明在 900℃时,70 h 内反应进行程度有限;从图 6(c)中可以看出,当反应温度升高至 1 000℃时,渗氮反应明显,反应 60 h 时产物主要为 CeN 纳米粉末,表明 1 000℃达到了 CeF_3 与 NH_3 的反应活化温度,且 60 h 原料基本完全反应;延长反应时间至 70 h,产物成分未发生明显改变,XRD 显示主要衍射峰仍然是 CeN。



(a) 800℃反应 70 h



(b) 900℃反应 50 h



(c) 1 000℃反应 60 h

图 5 不同反应温度产物的 XRD 表征图

结果表明,温度升高有利于氮化反应的进行,1 000℃可以达到反应的活化能,而反应完全进行需要约 60 h。

3.2.2 反应时间的影响

(1) SEM 表征

1 000℃、不同反应时间下产物的 SEM 图如图 6 所示。

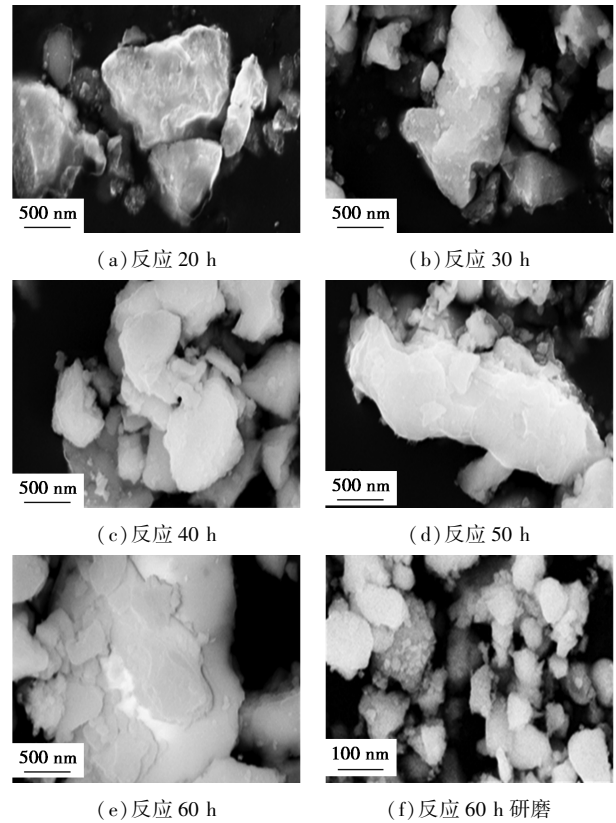
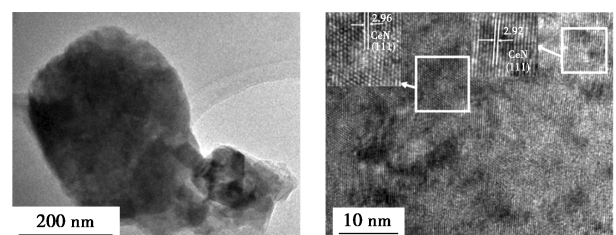


图 6 1 000℃、不同反应时间下产物的 SEM 表征图

由图 6 中可以看出,在 1 000℃反应 30~50 h,产物为形状不规则的纳米片,稍有烧结黏连;反应到 50 h,纳米片粒径减小;当反应到 60 h,纳米片烧结成块状、整体不规则,但仍为纳米颗粒;反应到 70 h,产物结块严重,颗粒尺寸已接近微米;将反应 60 h 后的产物用玛瑙研钵研磨 30 min 可以得到颗粒尺寸(50±5) nm 片状纳米颗粒。结果表明,随着反应时间的延长,烧结现象越来越严重,到 70 h 时已经烧结成微米块,但在外力的作用下,微米块可分散成纳米片。

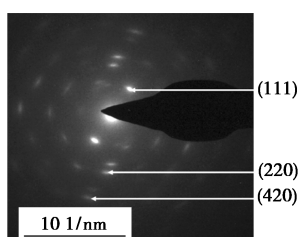
(2) TEM 表征

1 000℃、反应 60 h 的产物 TEM 图如图 7 所示。



(a) TEM 表征图

(b) HRTEM 表征图



(c) SAED 表征图

图 7 1 000℃、反应 60 h 的产物透射电镜图

从图 7(a)中可以看出,在 1 000℃下反应 60 h 产物为纳米片且有烧结现象。从图 7(b)中可以看出,产物的衍射条纹明显,结合 CeN (pdf #15-0882) 晶面间距可以标示出表征图中 CeN 的 {111} 晶面。从图 7(c)中可以看出,选区衍射花样是规则的衍射环,表明产物结晶性良好。选取衍射环中的衍射斑点,可与 CeN 的 {111}、{220}、{420} 晶面对应,证实产物为 CeN 纳米晶。

通过对比产物形貌发现,在氮化反应过程中,反应时间不仅影响反应进行的程度,也影响着产物形貌。随着反应时间的延长,产物颗粒会因烧结而逐渐增大,但是在一定外力作用下,聚集的颗粒可分散。

4 结论

针对氮化铈干法合成工艺,以二氧化铈为原材料,研究了氟氮化合物及氟化铈为中间产物的氮化铈纳米晶合成工艺,分别考察了反应温度及反应时间对反应的影响。结果表明:

(1) $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 直接氮化反应过程中,反应温度及反应时间对产物成分、形貌及颗粒尺寸有关键影响。反应温度升高、时间延长,有利于渗氮反应进行。

(2) CeF_3 可与 NH_3 反应产生 CeN,反应温度与氟氮化铈氮化温度相同,但是反应时间稍有缩短。

2 条路线整体反应时间相差无几,反应温度相

同,但是产物 CeN 的形貌相差较大, $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ 直接氮化得到 CeN 粉末是 (100 ± 10) nm 多孔网络结构, CeF_3 氮化得到 CeN 粉末为 (50 ± 5) nm 纳米片。

参考文献

- [1] Patthey F, Cattarinussi S, Schneider W D, *et al.* High-resolution photoemission study of CeN: A narrow-band material [J]. *Europhysics Letters*, 1986, 2(11): 883.
- [2] Norman M R, Wimmer E, Freeman A J. Surface electronic structure of CeN [J]. *Physical Review B*, 1985, 32(12): 7830-7834.
- [3] Norman M R, Koelling D D, Freeman A J, *et al.* Origin of the two-peak photoemission and inverse-photoemission spectra in Ce and Ce compounds [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(17): 1673.
- [4] Xiao W D, Guo Q L, Wang E G. Synthesis and oxidation of CeN film: An in situ investigation by electron spectroscopies [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(11): 4953-4958.
- [5] 丛日东, 崔航, 张健, 等. 稀土氮化物 ScN、YN 微晶的制备与表征 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(11): 1171-1176.
- [6] 解荣军. 稀土氮化物发光材料的发射光谱调控与应用 [C]. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第八分会: 稀土材料化学及应用中国化学会会议论文集, 2016.
- [7] Gschneidner K A, Eyring L, Bernal Maquez S. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* [M]. Amsterdam: North-Holland, 2000: 269-313.
- [8] 王长水, 张凯, 宋鹏, 等. 金属 Ce 氢化-氮化反应动力学 [J]. *核化学与放射化学*, 2020, 42(5): 355-361.
- [9] 褚芳芳. 纳米铝粉末、氢化铝、稀土氮化物的制备及表征 [D]. 大连, 辽宁师范大学, 2006.
- [10] Xiao S Q, Tsuzuki K, Lungu C P, *et al.* Structure and properties of CeN thin films deposited in arc discharge [J]. *Vacuum*, 1998, 51(4): 691-694.
- [11] 孙永菊, 陈建伟, 梅华平, 等. 氮化铈 (UN) 粉末合成工艺分析 [J]. *材料导报*, 2021, 35(19): 19036-19040.
- [12] Yeaman C B, Chinthaka Silva G W, Cerefice G S, *et al.* Oxidative ammonolysis of uranium (IV) fluorides to uranium (VI) nitride [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 374(1-2): 75-78.
- [13] Sun Y J, Yang X Y, Mei H P, *et al.* Synthesis of cerium tetrafluoride and cerium trifluoride nanoscale polycrystals from ammonium hydrogen difluoride [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(17): 11348-11354.
- [14] Ullmann F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* [M]. Germany: Wiley VCH Weinheim, 2009. ■
- [12] Carruthers W. *Some modern methods of organic synthesis* [M]. England: Cambridge University Press, 1986, 330(1): 160.
- [13] Noyori R, Aoki M, Sato K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide [J]. *Chem Commun*, 2003(16): 1977-1986.
- [14] De Vos D, Sels B, Jacobs P. Practical heterogeneous catalysts for epoxide production [J]. *Adv Synth Catal*, 2003, 345(4): 457-473.
- [15] Bregeault J. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: Some aspects of industrial reactions and of emerging technologies [J]. *Dalton Trans*, 2003, (17): 3289-3302.
- [16] 陆雨, 严生虎, 张跃等. 过氧化氢氧化 β -巯基乙醇合成羟乙基磺酸的连续流工艺 [J]. *现代化工*, 2020, 40(7): 217-220. ■

(上接第 158 页)

- [9] 村井浩也, 大沼吉信. 脂环式环氧树脂、其制造方法、其组合物、环氧树脂固化物以及脂环式环氧树脂组合物用途: CN 1852932A [P]. 2006-10-25.
- [10] Lane B, Burgess K. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide [J]. *Chem Rev*, 2003, 103(7): 2457-2474.
- [11] Ding Y, Gao Q, Li G X, *et al.* Selective epoxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide catalyzed keggin-type heteropoly compounds using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing reagent and acetonitrile as the solvent [J]. *Journal of Molecular Catalysis Chemical*, 2004, 218(2): 161-170.