

纳米二氧化铈的制备与应用

张敬超¹ 张玉军¹ 谭砂砾² 郑华德¹ 王 磊¹

(1. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 山东大学工程陶瓷山东省重点实验室, 山东 济南 250062; 2. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250062)

摘要: 综述了国内外纳米二氧化铈的制备方法, 比较了各方法的优缺点, 并介绍了纳米二氧化铈的应用领域。

关键词: 纳米二氧化铈; 制备; 应用

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0233-03

Preparation and application of nanometer ceric oxide

ZHANG Jing-chao¹, ZHANG Yu-jun¹, TAN Sha-li², ZHENG Hua-de¹, WANG Lei¹

(1. Key Laboratory for Liquid Structure and Heredity of Materials of the Ministry of Education, Key Lab of Engineering Ceramics of Shan dong Province, Shandong Jinan, 250062, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Shandong Jinan, 250062, China)

Abstract: The preparation methods of nanometer ceric oxide at home and abroad were reviewed, their advantages and disadvantages were discussed, and its application fields were introduced too.

Key words: nanometer ceric oxide; preparation; application

稀土元素因其独特的电子构型被誉为新材料的宝库, 稀土纳米化后, 表现出许多特性, 如高比表面积、小尺寸效应、界面效应、透明效应、隧道效应、量子效应, 这些效应能大大提高材料的性能和功能。二氧化铈(CeO₂)是一种廉价而用途极广的稀土材料, 近年来, 纳米 CeO₂ 材料的制备、功能、特性及应用成为迫切需要研究的课题。

1 制备方法

1.1 室温固相反应法

室温固相反应法即用室温固相化学反应首先制得前驱物, 前驱物再经热分解得到所需的纳米氧化物。徐宏等人^[1]用室温湿固相反应法制备了粒径小于 100 nm 的 CeO₂; 将 NaOH 与 Ce(SO₄)₂ 分别用研钵研细, 按一定的比例称好, 将 Ce(SO₄)₂ 置于研钵中, NaOH 分少量多次加入, 充分研磨, 使湿固相反应充分进行; 然后将混合物用蒸馏水超声洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤 2 次, 经抽滤后在室温下晾干即得纳米 CeO₂ 粉体。

该法工艺简单, 操作方便, 产率高, 不需溶剂, 反应时间短, 纳米粒子稳定性好, 粒径均匀, 且粒度可

控, 污染少, 同时又可以避免或减少液相中易出现的硬团聚现象。

1.2 惰性气体冷凝法

惰性气体冷凝法是在超高真空(10⁻⁵ Pa)或低压(50~1 000 Pa)惰性气体氩或氦气氛中, 通过蒸发源的加热, 使待制备的化合物气化、升华, 然后冷凝形成纳米材料的方法。N. Guillou 等人^[2]用惰性气体冷凝法制备了平均粒径为 3.0~3.5 nm 的 CeO₂; 将 CeO₂ 从超高真空室中的 1 000 Pa 氦气氛下的钨坩埚中蒸发, 冷凝在液氮中的冷盘上, 然后通入纯氧将 CeO₂ 纳米粒子完全氧化。该法可通过调节惰性气体压力、蒸发物质的分压(即蒸发温度或速率)或惰性气体的温度来控制纳米微粒的大小, 制得的粒子表面清洁、粒度齐整、粒径分布窄, 但结晶形状难以控制, 生产效率低。

1.3 燃烧法

燃烧法采用硝酸盐水溶液-有机燃料混合物为原料, 在较低的点火温度和燃烧放热温度下, 简便、快捷地制备出组分氧化物粉体。R. D. Purohit 等人^[3]用燃烧法合成了平均粒径为 10 nm、烧结性能良好的超细 CeO₂; 将一定比例的硝酸铈与氨基乙酸

收稿日期: 2003-10-27

作者简介: 张敬超(1979-), 女, 硕士生; 张玉军(1956-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事发光材料、CO 氧化催化剂等方面的研究, 0531-8392439, 山东大学南校区材料学院工程陶瓷实验室, huchenghe2001@sohu.com。

溶解在去离子水中形成透明溶液,在 80℃ 下加热脱水后形成黏性液体,然后升温至 200℃,黏性液体膨胀并自动点火,气体产生的同时生成了大量的粉体,将该粉体在 550℃ 下焙烧 1 h 即得到纳米 CeO_2 。

火焰温度是影响粉末合成的重要因素之一,可通过控制原料种类、燃料加入量以及点火温度等来控制燃烧合成温度,进而控制粉体的粒度等特性。该法省时、节能,能够合成比表面积高的粉体,对于制备高烧结性能的超细 CeO_2 具有无限的潜力,但存在软团聚问题。

1.4 水热法

水热法是在特制的反应器(高压釜)中,以水溶液为反应介质,通过将反应体系加热至临界温度或接近临界温度,在其中产生高压环境而制备材料的方法。董相廷等人^[4]用 HNO_3 和 H_2O_2 溶解一定量的 CeO_2 , 蒸干后配成 0.25 mol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 然后加入少量 H_2O_2 , 以 4 mL/min 的速度滴加 2 mol/L 的氨水至溶液 pH 值 ≥ 9 , 沉淀过滤、水洗, 于 120℃ 下干燥 12 h, 得到前驱体沉淀物; 取一定量的沉淀物加入高压釜, 在不同温度下进行水热处理, 过滤, 用乙醇洗涤后于 120℃ 干燥 10 h, 得到平均粒径约为 8 nm 的 CeO_2 纳米晶。随着水热处理温度的升高, CeO_2 的粒度和密度均增大。

一些非水溶剂也可以代替水作为反应介质, 如乙醇、苯、乙二胺、四氯化碳、甲酸^[5-9]等非水溶剂就曾成功地用于非水溶剂水热法中制备纳米粉。该法制备的纳米粉物相均匀、纯度高、晶型好、单分散, 颗粒形状可以控制, 但要求高温高压设备, 投资较大, 且操作不安全。

1.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法利用无机盐或稀土金属醇盐的水解或聚合反应生成金属氧化物或金属非氧化物的均匀溶胶, 再浓缩成凝胶(各组分均匀分布可达到分子级水平), 经干燥、热处理即可得氧化物纳米粒子。张环华等人^[10]用溶胶-凝胶法制备了平均粒径为 7 nm 的 CeO_2 : 称取一定化学计量比的硝酸铈和柠檬酸, 用蒸馏水溶解柠檬酸得淡黄色溶液, 调节溶液的 pH 值, 然后把硝酸铈加入此溶液中, 待其完全溶解后, 置于一定温度的水浴槽中, 让其缓慢蒸发, 形成溶胶, 将溶胶恒温脱水生成半干燥凝胶, 置于一定温度下的烘箱中烘干, 研磨, 再在一定温度下的马弗炉中焙烧, 即得纳米 CeO_2 粉末。随着焙烧温度的升高, 粒径会增大, 比表面积逐渐减小。

该法能在低温下合成纳米材料, 从分子水平上

设计和控制材料的均匀性及粒度, 得到高纯、超细、均匀的粉体, 但反应时间长, 需要数日才能完成, 难以达到工业化的要求。文献^[10]利用微波加热对该法进行了初步改进, 缩短了反应时间, 节约了能源。

1.6 沉淀法

沉淀法是把沉淀剂加入到稀土元素的可溶性盐溶液中反应后, 将沉淀物热处理得到纳米材料的方法。肖楚民等人^[11]用碳酸氢铵沉淀法制备了平均粒径小于 20 nm 的 CeO_2 : 称取一定量的碳酸铈, 加入适量的浓硝酸并搅拌, 待大量气泡逸出后, 便得到硝酸铈溶液, 然后加入表面活性剂聚乙二醇或油酸钠, 在不断搅拌的情况下加入一定量的 0.5 mol/L 氨水调节 pH 值为 5~6, 将所得的溶液置于恒温水浴槽中; 配制一定浓度的碳酸氢铵溶液, 以 4~8 mL/min 的速度滴加到硝酸铈溶液中; 用电动搅拌器对沉淀体系不断搅拌, 沉淀完毕后静置, 用真空泵抽滤, 用湿热的蒸馏水洗涤, 再加入无水乙醇抽提, 得到乳白色雪糕状的黏稠固体, 于 120℃ 的鼓风电热箱中干燥 1~3 h, 再置于马弗炉中经 300℃ 以上的高温灼烧, 冷却后适当研磨即得到超细 CeO_2 。

该法工艺简单, 成本较低, 溶液成核快, 易控制, 可制得高纯度的产品, 但沉淀物水洗、过滤困难, 杂质易混入, 水洗时部分沉淀溶解, 溶液中的杂质离子影响粉末的烧结性能, 清除困难, 不能得到小粒径的纳米颗粒。

1.7 微乳液法

微乳液法是将 2 种互不相溶的溶剂在表面活性剂作用下形成乳液, 在微泡中经成核、聚结、团聚、热处理后得到纳米粒子的方法。石硕等人^[12]以水包油型微乳液体系为反应介质, 制备了 CeO_2 超细微粒: 将含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的微乳液磁力搅拌约 5 min, 反应过程通氮气, 边搅拌边滴加含有氨水的微乳液, 当体系的 pH 值等于 10 时滴加完毕, 继续搅拌 10 min, 沉淀离心, 分别用乙醇、水洗涤 2 次, 然后在 100℃ 真空干燥箱中烘干, 再在 500℃ 以上退火 2 h, 得到平均粒径为 30 nm 的 CeO_2 超细粒子。当退火温度为 700℃ 时有自聚现象发生, 但粒径不超过 40 nm。

该法具有反应条件容易实现, 所得粒子的单分散性和界面性好等优点, 但消耗的表面活性剂及溶剂的量很多, 成本较高。

2 纳米 CeO_2 的应用

2.1 催化剂材料

CeO_2 是一种优良的催化剂材料, 将 CeO_2 纳米

粉分散在独柱石等载体上可将汽车尾气中的 H_2S 氧化成 SO_2 ; 可吸附废气中的 NO_x 、 SO_x 和 CO 等成分, 并与之发生反应。含 CeO_2 纳米粉的催化剂可催化合成 $\text{C}_1\sim_6$ 的低级醇, 将丙烯醛催化氧化成丙烯酸。

唐定骧等^[13]用纳米 La_2O_3 和 CeO_2 作为汽车尾气净化剂涂层的添加剂, 通过比较表明: 用纳米粉末一次涂层量比非纳米一次涂层量高近 1 倍, 从而大大提高催化活性; CO 转化 50% 时温度降低近 40°C , 这意味着稀土纳米粒子催化剂或作为主催化剂的添加剂比普通稀土材料具有更奇特的催化性能。

2.2 紫外吸收材料

CeO_2 纳米粒子在 300 ~ 450 nm 范围内有宽的吸收带, 并随着粒径减小, 吸收带红移, 对紫外光有良好的吸收性能, 可用于制备紫外吸收材料, 如用于吸收荧光灯管中的 135 nm 短波紫外线, 以提高灯管寿命, 也已用于防晒油和化妆品中。塑料制品在紫外线作用下易老化变脆, 在其表面涂上含有 CeO_2 纳米微粒的涂层可防止塑料老化。坦克、汽车、舰船、储油罐等表面上都需涂上树脂和橡胶类油漆, 而这些油漆在阳光照射下也易老化变脆, 将纳米 CeO_2 加入其中制成防紫外线涂料已起到作用。在玻璃表面镀上一层纳米 CeO_2 也会收到同样的效果。

为提高聚氯乙烯 (PVC) 建材的耐候性, 在氯乙烯类树脂中添加苯酮、苯并一唑等紫外线吸收剂, 但由于其在光和热作用下易挥发而变质劣化, 难以使 PVC 建材长期保持高耐候性; 而且, 劣化的紫外线吸收剂会损害 PVC 建材的透明性。如果添加纳米 CeO_2 或用它取代紫外线吸收剂, 可大幅度提高 PVC 建材的耐候性, 使其长期保持良好的力学强度和透明性。

2.3 精密抛光材料

用纯度大于 99% 的 CeO_2 制成的高铈抛光粉, 与 Fe_2O_3 、 SiO_2 抛光粉相比, 具有抛光快、光洁度高、消耗低、产量高、污染小等优点, 主要用于精密光学镜头的高速抛光。

2.4 发光材料

稀土三基色荧光粉是生产节能灯的发光材料, 它由蓝色粉 (质量分数 10%), 绿色粉 (质量分数

30%) 和红色粉 (质量分数 60%) 组成, 其中红色粉是由 Y_2O_3 及 CeO_2 制成的, 纯度为 99.99% 的 CeO_2 是作为添加剂加入的。这种荧光粉具有光效高、显色好、寿命长等特点。飞点阴极射线管、指示管和放射线检测器等所用的荧光粉均添加 CeO_2 作为激活剂。纳米 CeO_2 可以提高发光效率, 减少稀土用量。

2.5 其他用途

除了上述用途之外, 纳米 CeO_2 还有一些其他用途。例如, 将纳米 CeO_2 加到颜料中, 可对塑料着色, 也可用于涂料、油墨和纸张等行业; 还可以用于储氢材料、热电材料、纳米氧化铈钨电极、陶瓷电容器、压电陶瓷、纳米氧化铈碳化硅磨料、燃料电池原料、某些永磁材料、各种合金钢及有色金属中, 还可用在对人体保健的服装材料上。由于皮革较硬、易老化, 在下雨天易起霉点, 用纳米 CeO_2 漂入, 可以使皮革变软, 也不易老化和发霉, 穿时也很舒服。

参考文献

- [1] 徐宏, 刘剑洪, 蔡弘华, 等. [J]. 深圳大学学报 (理工版), 2002, 19 (2): 13 - 16.
- [2] Guillou N, Nistor I C, Fuess H, et al. [J]. Nano Mater, 1997, 8 (5): 545 - 557.
- [3] Purohit R D, Sharma B P, Pillai K T, et al. [J]. Mater Res Bull, 2001, 36 (15): 2711 - 2721.
- [4] 董相廷, 闫景辉, 于薇. [J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31 (4): 312 - 314.
- [5] Wang Chengyun, Qian Yitai, Xie Yi, et al. [J]. Mater Sci Eng B, 1996, 39 (3): 160 - 162.
- [6] Xie Yi, Qian Yitai, Wang Wenzhong, et al. [J]. Science, 1996, 272: 1926 - 1927.
- [7] Qian Xuefeng, Li Yadong, Xie Yi, et al. [J]. Mater Chem Phys, 2000, 66 (1): 97 - 99.
- [8] Wang Chengyun, Zhang Weiya, Qian Yitai. [J]. Mater Sci Eng B, 2002, 94 (2 - 3): 170 - 175.
- [9] 王成云, 苏庆德, 钱逸泰, 等. [J]. 化学研究与应用, 2001, 13 (4): 402 - 405.
- [10] 张环华, 李秀珍, 潘淇昌, 等. [J]. 精细化工中间体, 2002, 32 (5): 30 - 31.
- [11] 肖楚民, 潘淇昌, 张环华, 等. [J]. 矿冶工程, 2003, 23 (1): 41 - 43.
- [12] 石硕, 鲁润华, 江汉卿. [J]. 化学通报, 1998, 61 (12): 51 - 53.
- [13] 唐定骧, 洪广言, 陈云贵, 等. [J]. 四川稀土, 2001, (3): 2 - 5. ■

欢迎订阅 2003 年《现代化工》合订本