

文章编号: 1000-5862(2016)03-0235-04

有机胺辅助纳米二氧化铈的微波合成

廖媛媛 李苑 邹红红 钟声亮*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以水为溶剂, 以有机胺(三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙醇胺和乙醇胺)为碱源, 无需添加表面活性剂, 以经改装的家用微波炉(功率连续可调)为热源快速制备了纳米二氧化铈。结果显示: 合成的二氧化铈的颗粒分布很均匀, 且具有较好的分散性, 粒径在 3~5 nm 之间, 比表面积为 $189.00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。有机胺为碱源既可起到碱的作用, 又可起到表面活性剂的作用, 降低了 CeO_2 的粒径, 还使合成的产物不易团聚, 分散性好。

关键词: 纳米材料; CeO_2 ; 有机胺; 微波

中图分类号: O 611.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.03.04

0 引言

纳米稀土材料由于具有许多独特的化学性质和物理性质, 在诸多领域得到广泛应用, 是未来稀土产品研究的一个重要方向, 引起很多研究者的关注。世界许多国家都大力开展了这方面的研究, 以抢占该研发的制高点^[1-8]。 CeO_2 是很重要的多功能稀土金属氧化物^[9-10], 不同形貌、尺寸、形状、表面积等的 CeO_2 在性能上有较大差异, 其应用包括发光材料、玻璃脱色澄清剂、玻璃的抛光剂、电子陶瓷^[11-14]; 同时也可以用作超导体^[15]、加入陶瓷提高陶瓷致密度和光洁度^[16]、气体传感器^[17]、催化石油裂解^[18] 以及作为均相催化剂^[19-21]。

纳米二氧化铈表现出许多体状二氧化铈不具有的优异特性而成为当前二氧化铈未来研发的一个主要方向, 也是当前研究的热点。由于纳米 CeO_2 颗粒尺寸的大小在很大程度上决定其优异性能的发挥, 因此制备粒径小并且分布均匀的纳米 CeO_2 是一个非常重要和迫切需要得到解决的课题。迄今为止, 人们已经通过不同的方法成功地制备出了超细纳米 CeO_2 。董相延等^[22] 用沉淀法成功合成了粒度小、分散性好的不同粒径的 CeO_2 纳米粒子, 他们合成的 CeO_2 纳米晶呈球形, 反应中加入了 H_2O_2 作为氧化剂来加速 Ce^{3+} 向 Ce^{4+} 的转化, 最后将制得的棕色沉淀离心分离并烘干, 在不断升高的温度下进行焙烧, 得到粒径增大的纳米 CeO_2 。实验结果说明了有机溶

剂能解决团聚问题, 同时乙醇的包覆作用也抑制了粒子的生长, 获得的纳米 CeO_2 粒子小。李艳华等^[23] 利用 H_2O_2 为氧化剂, 氨水为沉淀剂, 通过直接沉淀法粒度分布均匀、平均粒径为 25 nm 左右的纳米二氧化铈。石硕等^[24] 用 W/O 微乳液法合成了粒径小于 40 nm 的 CeO_2 超细粒子。在该实验过程中, CeO_2 粒子的大小可通过采用不同的表面活性剂分子进行调控, 且粒子间不易聚结。但在制备过程中存在表面活性剂及溶剂用量需要较多, 最后获得的粒子表面很难除去这些有机物, 成本也较高等问题。目前, 这种方法正引起很多研究者的关注, 需要进一步研究微乳液性质, 寻求成本低且易回收的表面活性剂, 并建立适合工业化的生产体系。

微波加热法的优点有反应温度低、快速高效、节能、产物纯度高、环保和易操作等。已有不少关于微波合成纳米二氧化铈的报道, 如胡震等^[25] 以四水硫酸高铈和氢氧化钠为反应物, 聚乙二醇为表面活性剂, 在最优工艺条件下制备的产物颗粒粒径为 24.9 nm。但上述反应均在密闭容器中进行, 安全性不好, 仪器设备要求较高, 不易进行工业大量合成。

过去, 二氧化铈合成过程中常用无机碱来调节溶液的 pH 值, 常用的碱源有氨水、尿素、氢氧化物、碳酸盐等, 根据合成条件及碱性强弱而选择不同的碱, 鲜有用有机碱作为碱源的报道。本文在无表面活性剂、无需高压密闭的情况下, 以水为溶剂, 以有机胺如三乙烯四胺等为碱源, 以硝酸亚铈为原料, 通过微波加热合成出粒径为 2~5 nm 的超细纳米 CeO_2 。

收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(21201089, 21261010, 61201104), 江西省教育厅科技落地计划(GJJ11382) 和江西省科技厅青年科学家培养对象(20144BCB23039) 资助项目。

通信作者: 钟声亮(1977-), 男, 江西赣州人, 教授, 博士, 主要从事稀土功能材料的研究。

粒子,并对合成产物进行了表征.

1 实验

1.1 纳米二氧化铈的微波快速合成

本实验所采用的六水合硝酸铈、有机胺(三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙醇胺和乙醇胺)和无水乙醇均为分析纯.在一个典型的试验中,将铈源 0.4 mmol 和 30 mL 水加到 100 mL 的圆底烧瓶中,电磁搅拌 15 min,然后滴加 150 μ L 碱源(以三乙烯四胺为例,分 3 次滴加)至上述溶液,继续搅拌 30 min.然后将反应物置于微波炉中,将微波炉功率调到 90 W,电流 40 mA,反应时间设置为 15 min.待反应完成后取出,离心分离沉淀物,用乙醇和水分别洗涤 3 次,洗去表面碱液和杂质,烘干.

1.2 表征

样品的粉末 X-射线衍射图由 Philips X'Pert Pro Super X-ray 衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$),扫描角度范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$.透射电子显微镜(TEM)图用 Hitachi H-800 透射电镜拍摄,加速电压为 200 kV.由 BELSORP-mini II 比表面积和孔径测定仪对样品的比表面进行分析.紫外-可见光吸收图谱是由 SOLID3700 UV/VIS/NIR 紫外可见近红外分光光度计获得.

2 结果与讨论

图 1 是以三乙烯四胺为碱源所得产物的 XRD 图,从图 1 可知,样品的峰完全和 CeO_2 的标准谱图吻合(JCPDS No. 81-0792),并且没有杂峰,说明可用微波快速合成纯度较高的二氧化铈.此外,样品的 XRD 衍射峰较宽,表明合成产物的粒度较小.

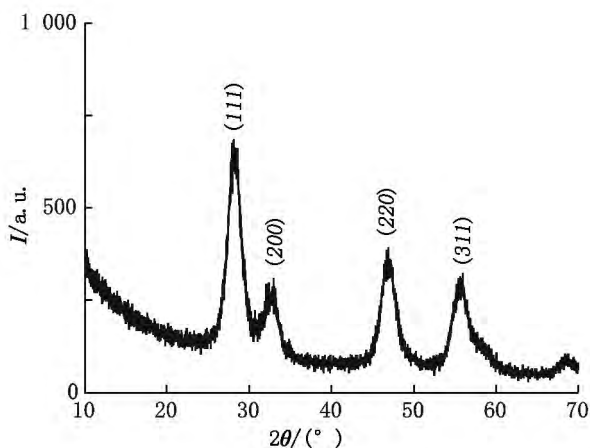


图 1 以三乙烯四胺为碱源所得产物的 XRD 图

图 2 是以三乙烯四胺为碱源所得产物的 TEM

图.从图 2 可以看出合成的二氧化铈的颗粒分布很均匀,且具有较好的分散性,粒径在 3 ~ 5 nm 之间.由于加热速度快,可在较短的时间内形成大量的 CeO_2 晶核,所得 CeO_2 晶核小且均匀,且不易团聚.有机胺既可起到碱的作用,又可起到表面活性剂的作用,降低了 CeO_2 的粒径,还使合成的产物不易团聚,分散性好.

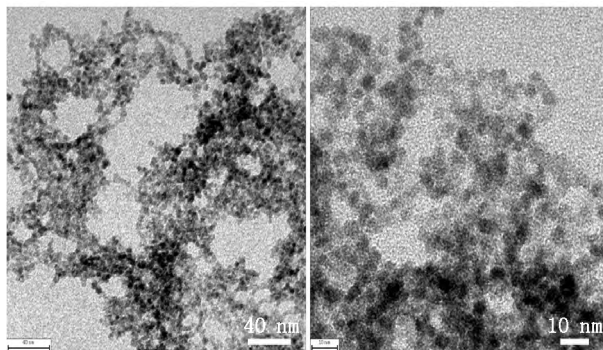
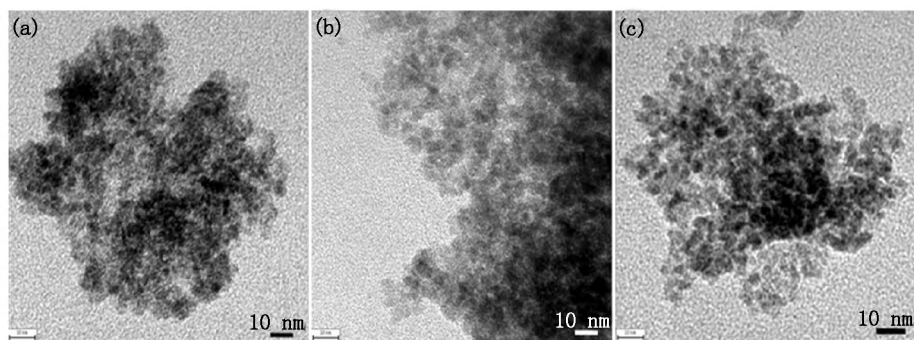


图 2 以三乙烯四胺为碱源所得产物的 TEM 图

为了考察其它有机碱对合成的影响,在其它条件相同的情况,选择四乙烯五胺、乙醇胺和二乙醇胺为碱源.图 3 是所得产物的 TEM 图,从图 3 可知,所合成的二氧化铈的颗粒分布都很均匀,粒径在 3 ~ 5 nm 之间.结果表明,用有机碱作为碱源所得二氧化铈纳米粒子的粒度均较小且分布均匀,有望在纳米二氧化铈的制备中得到应用.

图 4 为通过使用 BJH 法测定的 N_2 吸附-脱附等温线和相对应的孔径尺寸分布曲线图.依据 IUPAC 的分类,所得到的 CeO_2 为 IV 型等温线,比表面积为 $189.00\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,较商业的 CeO_2 的粉末($8.50\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)要高得多^[26].紫外线可以用来灭菌,但是过多的紫外线进入人体会造成皮肤癌.其危害已经引起很多研究者的兴趣,如何制备各种紫外屏蔽材料也成为了重要课题^[27].相对其他无机紫外屏蔽材料如纳米 TiO_2 、纳米 ZnO 存在光催化性能强、折射率高、对可见光的透过性差等缺点, CeO_2 由于具有对紫外光有较好的吸收性能而对于可见光却是透明的非常独特的吸光特性,是理想的紫外屏蔽材料^[28].图 5 为该二氧化铈的紫外-可见光的吸收图谱,由图可知产物二氧化铈在 220 ~ 380 nm 的紫外光区有很强的吸收,这可归属为 $\text{O}2\text{p}$ 到 $\text{Ce}4\text{f}$ 电荷转移^[29].可以通过 $E_g = 1\ 240/\lambda_{\text{AE}}$ (λ_{AE} 为吸收波长阈值)计算出禁带宽度值.通过截线法得到该产物的 CeO_2 吸收波长阈值为 482 nm,由上述公式计算出的 E_g 值为 2.57 eV,该值比商用的二氧化铈值 2.82 eV 小,其紫外吸收边发生红移,这是由于二氧化铈萤石结构本身具有的 Ce^{3+} 以及氧缺陷会导致了禁带宽度的减小,由此推测可能是由于 Ce^{3+} 和 O 空位浓度的增加导致了禁带宽度的减小,紫外屏蔽性能增强^[30].



(a) 四乙烯五胺 (b) 乙醇胺 (c) 二乙醇胺.

图3 不同碱源合成产物的TEM图

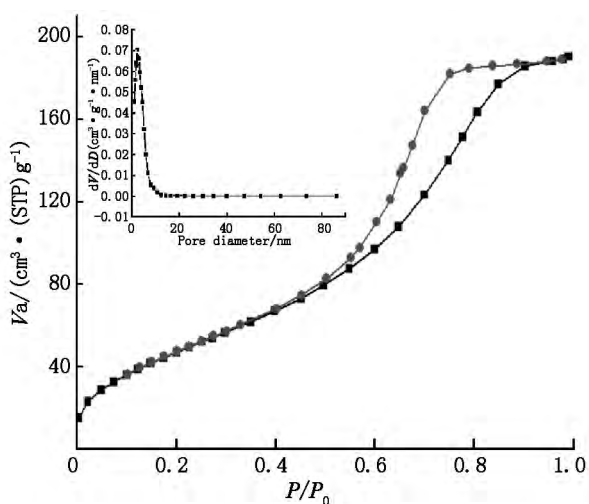
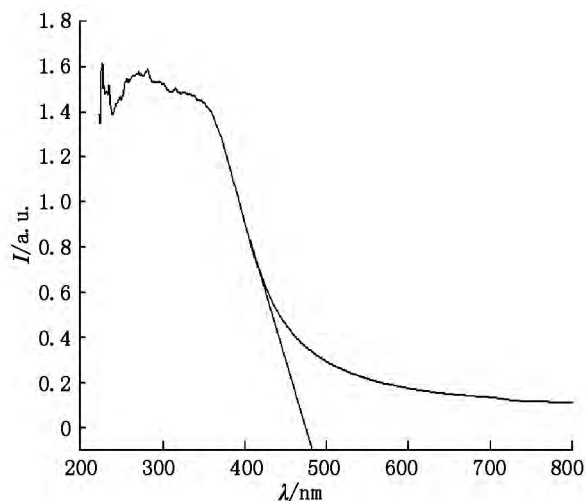
图4 BJH法测定的 N_2 吸附-脱附等温线和
相对应的孔径尺寸分布曲线图

图5 紫外-可见光的吸收图谱

3 结论

本文采用简单的微波辅助的方法合成出了粒径在3~5 nm的纳米 CeO_2 粒子. 结果表明, 所得产物分布均匀、分散性好. 以有机胺为碱源, 有机胺既可

起到碱的作用, 又可起到表面活性剂的作用, 降低了 CeO_2 的粒径, 还使合成的产物不易团聚, 分散性好, 为纳米二氧化铈的合成提供了一条新途径. 合成的产物的比表面积为 $189.00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 有望在诸多领域得到应用.

4 参考文献

- [1] Kim J H, Jung Y K, Lee J K. Synthesis and characterization of hollow nanoparticles of crystalline Gd_2O_3 [J]. J Nanopart Res 2011, 13(6): 2311-2318.
- [2] Méndez-Ramos J, Yanes A C, Santana-Alonso A, et al. Highly efficient up-conversion and bright white light in RE co-doped KYF_4 nanocrystals in sol-gel silica matrix [J]. Chemical Physics Letters 2013, 555: 196-201.
- [3] Wang Feng, Liu Xiaogang. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. Chem Soc Rev 2009, 38(4): 976-989.
- [4] 李跃军, 曹铁平, 刘术侠. 稀土九钨钨杂多酸盐的电化学及电催化性质研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2007, 31(4): 344-346.
- [5] Méndez-Ramos J, Acosta-Mora P, Ruiz-Morales J C, et al. Heavy rare-earth-doped ZBLAN glasses for UV-blue up-conversion and white light generation [J]. Journal of Luminescence 2013, 143: 479-483.
- [6] Liu Wei, Feng Lijun, Zhang Cong, et al. A facile hydrothermal synthesis of 3D flowerlike CeO_2 via a cerium oxalate precursor [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(23): 6942-6948.
- [7] Pomelova T A, Bakovets V V, Korol'kov I V, et al. On the abnormal efficiency of the luminescence of submicron-sized phosphor $Y_2O_3: Eu^{3+}$ [J]. Physics of the Solid State 2014, 56(12): 2496-2506.
- [8] 赵永霞, 聂志文, 石孟孟, 等. Y_2O_3/Eu 空心球的合成及其发光性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2015, 39(4): 415-419.
- [9] Xu Pengfei, Yu Ranbo, Ren Hao, et al. Hierarchical nanoscale multi-shell Au/CeO_2 hollow spheres [J]. Chemical Science 2014, 5(11): 4221-4226.
- [10] Bumajdad A, Mohamed I. Microemulsion-based synthesis

- of CeO₂ powders with high surface area and high temperature stabilities [J]. *Langmuir* 2004 20: 11223-11233.
- [11] Masalov A ,Viagin O ,Maksimchuk P ,et al. Formation of luminescent centers in CeO₂ nanocrystals [J]. *Journal of Luminescence* 2014 ,145: 61-64.
- [12] Almar L ,Tarancón A ,Andreu T ,et al. Mesoporous ceramic oxides as humidity sensors: A case study for gadolinium-doped ceria [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* , 2015 216: 41-48.
- [13] Liu Hongji ,Feng Zongyu ,Huang Xiaowei ,et al. Study on purification and application of novel precipitant for ceria-based polishing powder [J]. *Journal of Rare Earths* , 2013 31(2) : 174-179.
- [14] 邱关明 ,黄良钊 ,张希艳. 稀土光学玻璃 [M]. 北京: 兵器工业出版社 ,1989: 310-311.
- [15] Swarup Raju P M ,Kumar N D ,Kumar Naik S P ,et al. Introduction of nano ceria into infiltration growth processed YBCO superconducting composites [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2014 ,27(10) : 2277-2282.
- [16] 耿谦 ,张育兵. 稀土元素在玻璃陶瓷中的应用 [J]. *陶瓷* 2004(1) : 40-43.
- [17] Gupta S ,Kuchibhatla S V N T ,Engelhard M H ,et al. Influence of samaria doping on the resistance of ceria thin films and its implications to the planar oxygen sensing devices [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2009 ,139(2) : 380-386.
- [18] Li Lin ,Wang Xueguang ,Shen Kui ,et al. Highly efficient Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for pre-reforming of liquefied petroleum gas under a low molar ratio of steam to carbon [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2010 31(5) : 525-527.
- [19] Carrettin S ,Concepcion P ,Corma A ,et al. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of an for CO oxidation by two orders of magnitude [J]. *Angewandte Chemie-International Edition* 2004 43(19) : 2538-2540.
- [20] Fan Congmin ,Zhang Linfei ,Wang Shasha ,et al. Novel CeO₂ yolk-shell structures loaded with tiny Au nanoparticles for superior catalytic reduction of *p*-nitrophenol [J]. *Nanoscale* 2012 4(21) : 6835-6840.
- [21] Zhang Dengsong ,Niu Fuhuan ,Li Hongrui. Uniform ceria nanospheres: Solvothermal synthesis ,formanism ,size-control and catalytic activity [J]. *Powder Technology* 2011 , 207: 35-41.
- [22] 董相延 ,李铭 ,张伟 ,等. 沉淀法制备 CeO₂ 纳米晶和表征 [J]. *中国稀土学报* 2001 ,19(1) : 24-26.
- [23] 李艳花 ,傅毛生 ,危亮华 ,等. 直接沉淀法制备纳米氧化铈及其抛光硅晶片的性能与影响因素 [J]. *中国稀土学报* 2010 28(3) : 316-321.
- [24] 石硕 ,鲁润华 ,汪汉卿 ,等. W/O 微乳液中 CeO₂ 超细粒子的制备 [J]. *化学通报* 1998(12) : 51-53.
- [25] 胡震. 微波制备纳米二氧化铈及其工艺因素的考察 [J]. *无机盐工业* 2007 39(6) : 21-24.
- [26] Kim J W ,Utada A S ,Fernandez-Nieves A ,et al. Fabrication of monodisperse gel shells and functional microgels in microfluidic devices [J]. *Cryst Growth Des* 2010 ,10(1) : 291-295.
- [27] 刘勇 ,马威 ,唐炳涛 ,等. 棉织物抗紫外线整理研究进展 [J]. *化工进展* 2010 31(3) : 235-239.
- [28] Sato T ,Katakura T ,Yin S ,et al. Synthesis and UV-shielding properties of ceria-doped ceria nanoparticles coated with amorphous silica [J]. *Solid State Ionics* 2004 ,172: 377-382.
- [29] Truffault L ,Ta M ,Devers T ,et al. Application of nano-structured Ca doped CeO₂ for ultraviolet filtration [J]. *Materials Research Bulletin* 2010 45: 527-532.
- [30] Ahmed M E ,Shu Y ,Tsugio S. Synthesis and silica coating of ceria-doped ceria/mica nanocomposite by seeded polymerization technique [J]. *Applied Surface Science* 2006 , 252: 5063-5070.

The Microwave Synthesis of Ceria Nanoparticles with the Assistance of Organic Amine

LIAO Yuanyuan ,LI Yuan ,ZOU Honghong ,ZHONG Shengliang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: Ceria nanoparticles were successfully prepared employing an modified home microwave oven (power continuously adjustable) with water as solvent and organic amine as the base source (triethylenetetramine ,tetraethylenepentamine ,diethanolamine and triethanolamine) ,without the using of any surfactant. The ceria nanoparticles are with diameters of 3-5 nm and BET surface of 189.00 m² · g⁻¹. Furthermore ,it is homogenous and well dispersed. Organic amine acts as base source and surfactant during the preparation process. It not only can low the size of the particles ,but also can hinder the particles from aggregating.

Key words: nanomaterials; CeO₂; organic amine; microwave

(责任编辑: 刘显亮)