

超细二氧化铈粉体的制备工艺优化研究

宋焕权¹ 袁德林¹ 李广² 陈方园¹

1 江西应用技术职业学院 材料工程学院 2 汕头市检验检测中心

DOI:10.12238/pe.v3i4.15112

[摘要] 二氧化铈(CeO_2)纳米颗粒和含二氧化铈纳米颗粒的材料在催化、燃料电池、生物和抛光材料等领域广泛应用^[1-4]。针对纳米二氧化铈制备成本高、工艺复杂及易团聚等问题,本研究以低成本三氯化铈($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为铈源,创新性引入炭黑作为吸附剂,通过化学沉淀法结合煅烧工艺制备超细二氧化铈粉体。系统探究了吸附剂添加量(0.2–1.0g)、煅烧温度(600–900℃)和煅烧时间(1–4h)对产物粒径、分散性及结晶度的影响。结果表明:炭黑可有效吸附前驱体 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,抑制颗粒团聚;当炭黑添加量为0.4g、煅烧温度700℃、煅烧时间2h时,所得 CeO_2 粉体粒径分布均匀,分散性优异。该工艺成本相对更低,工艺过程易于控制,制备方法简单,能够获得粒径可控、分散性能良好、结晶完整的微纳米二氧化铈粉体材料,为工业化生产高纯度、高分散性纳米 CeO_2 提供了可靠路径。

[关键词] 二氧化铈; 沉淀法; 三氯化铈; 炭黑吸附剂

中图分类号: TQ116.3 **文献标识码:** A

Research on Process Optimization for Preparation of Ultrafine Cerium Dioxide Powder

Huanquan Song¹ Delin Yuan¹ Guang Li² Fangyuan Chen¹

1 School of Materials Engineering, Jiangxi College of Applied Technology

2 Shantou Inspection and Testing Center

[Abstract] Cerium dioxide (CeO_2) nanoparticles and related composite materials are widely applied in catalysis, fuel cells, biomedical fields, and polishing materials^[1-4]. To address the issues of high preparation costs, complex processes, and particle agglomeration in nanoscale CeO_2 production, this study employed low-cost cerium chloride ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) as the cerium source and innovatively introduced carbon black as an adsorbent. Ultrafine CeO_2 powder was prepared via chemical precipitation combined with calcination. The effects of adsorbent dosage (0.2–1.0 g), calcination temperature (600–900°C), and calcination time (1–4 h) on particle size, dispersibility, and crystallinity were systematically investigated. Results demonstrated that carbon black effectively adsorbed $\text{Ce}(\text{OH})_3$ precursors, inhibiting particle agglomeration. Under optimal conditions (0.4 g carbon black, 700°C calcination temperature, 2 h calcination time), the obtained CeO_2 powder exhibited uniform particle size distribution and excellent dispersibility. This process features relatively lower costs, easy controllability, and simple operation, enabling the production of micron/nano CeO_2 powders with controllable particle size, superior dispersion, and complete crystallinity. It provides a reliable pathway for industrial-scale production of high-purity, highly dispersible nano- CeO_2 .

[Key words] cerium dioxide; precipitation method; cerium chloride; carbon black adsorbent

引言

二氧化铈纳米颗粒因独特的储氧能力及氧化还原特性,在催化、燃料电池、生物和抛光材料等领域^[1-4]应用广泛。然而,传统制备方法(如溶胶-凝胶法、水热法)存在成本高、工艺复杂或粒径不可控等问题。化学沉淀法虽设备简单,但干燥与煅烧过程中易引发颗粒团聚,影响产品性能。本研究提出一种改进工艺:以廉价氯化铈替代硝酸铈,引入炭黑作为吸附隔离剂,通过

优化关键参数,实现超细 CeO_2 粉体的低成本、高分散制备。

1 实验方法

1.1 材料与仪器

试剂: $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、氨水(25%)、炭黑(工业级)、 H_2O_2 (30%)。

仪器: 集热式恒温搅拌器、箱式电炉(1000℃)、扫描电镜(MIRA 3 LMH/9806A-1UPS-SN)、X射线衍射仪(XRD, Xpert Powder)。

1.2 制备工艺

8% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配置: 量筒量取20mL25%浓氨水置于100 mL烧杯中, 加入40mL去离子水, 玻璃棒搅拌均匀, 现用现配。

称量15g的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 放置于200mL的烧杯中, 加入100mL去离子水, 使用玻璃棒缓慢搅拌, 使其完全溶解。转移至四颈烧瓶后置于80℃水浴锅中, 并连接冷凝管进行冷凝, 至溶液温度达到80℃后, 向四颈烧瓶中加入适量碳黑(0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g), 使用电动搅拌器中速搅拌使碳黑均匀分布于氯化铈溶液中。

在水浴80℃条件下, 以 $2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速向氧化铈溶液中滴入60mL8% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并利用电动搅拌器使其快速混合均匀, 用pH试纸频繁监测溶液酸碱性, 至pH值为9~10时停止加入氨水。该过程 CeCl_3 与 OH^- 结合生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 前驱体粒子, 被事先加入的吸附能力强的碳黑被吸附在表面上。

保持80℃水浴温度, 加入 $1\text{mLH}_2\text{O}_2$, 使吸附在碳黑表面的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 氧化成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 。搅拌10min后停止搅拌, 使用漏斗过滤出滤渣并用去离子水将其洗至中性($\text{pH} \approx 7$), 将滤渣置于恒温干燥箱中75℃干燥24小时, 得到超细 CeO_2 前驱体, 最后在不同的温度(600℃、700℃、800℃、900℃)下煅烧不同时间(1.0h、2.0h、3.0h、4.0h), 得到不同粒径的 CeO_2 粉体。

2 结果与讨论

2.1 炭黑添加量的影响

由于炭黑的添加量会明显影响二氧化铈的分布情况, 当炭黑添加量过多时炭黑本身的分布是一个很大的问题, 单纯使用电动搅拌器并不能使炭黑在溶液中均匀分布, 使氢氧化铈生成时颗粒间距小, 粒径分布差异较大; 当炭黑添加量过小时导致生成的氢氧化铈并不能全部吸附在炭黑表面, 一些氢氧化铈颗粒悬浮在溶液中在范德华力的作用下互相吸引, 导致颗粒粒径偏大。因此控制吸附剂添加量对制备二氧化铈的粒径大小、粒径均匀性有重要作用, 图1是不同吸附剂添加量的情况下, 二氧化铈的SEM表征结果。从图中可以看出在添加0.4g炭黑时, 二氧化铈粒径分布更加均匀, 颗粒边界更加明显, 而在使用0.2g、0.6g、0.8g、1.0g炭黑时, 颗粒之间边界不明显, 均有明显大颗粒团聚存在, 且粒径分布范围更宽, 因此针对当前量级的二氧化铈生产采用0.4g炭黑能够保证颗粒的粒径尺寸和均匀性, 后续实验采用0.4g炭黑进一步进行优化。

2.2 煅烧温度的优化

煅烧温度是影响二氧化铈颗粒的另一个重要因素, 在煅烧过程初级粒子的表面活性将进一步增强, 导致粒子之间发生硬团聚, 造成粒径的增大, 因此在保证氢氧化铈能完全分解的基础上应尽量降低煅烧温度。氢氧化铈的分解温度为500℃, 在煅烧过程中炭黑首先被氧化燃烧生成 CO_2 , 然后氢氧化铈分解产生 H_2O 。因此设置不同煅烧温度分别为600℃、700℃、800℃、900℃, 进行煅烧温度的考察。图2是不同煅烧温度下二氧化铈SEM表征结果。从图中可以看出, 煅烧600℃时, 存在明显白色尖锐部分, 在煅烧800℃、900℃时颗粒之间存在明显互溶, 因此确定最佳的

煅烧温度是700℃。

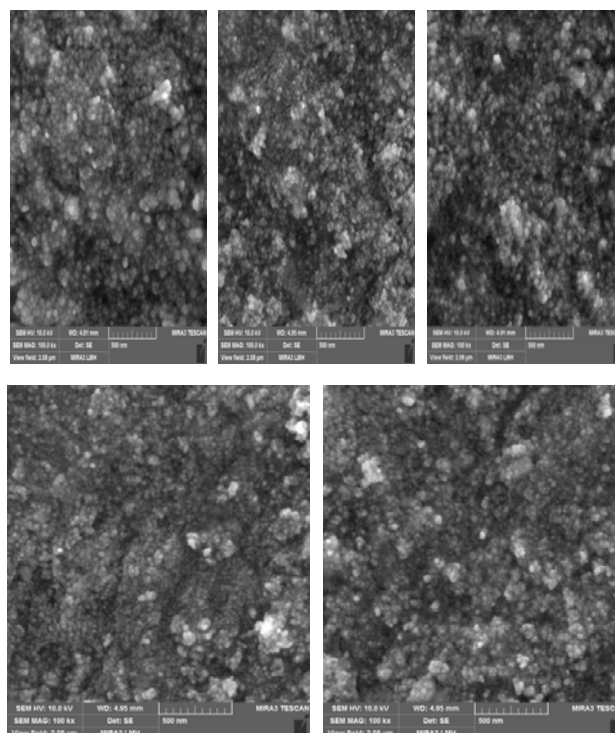


图1 不同吸附剂添加量的二氧化铈SEM表征结果
(左上: 0.2g炭黑; 中上: 0.4g炭黑; 右上: 0.6g炭黑;
左下: 0.8g; 右下: 1.0g, 全部700℃煅烧2h)

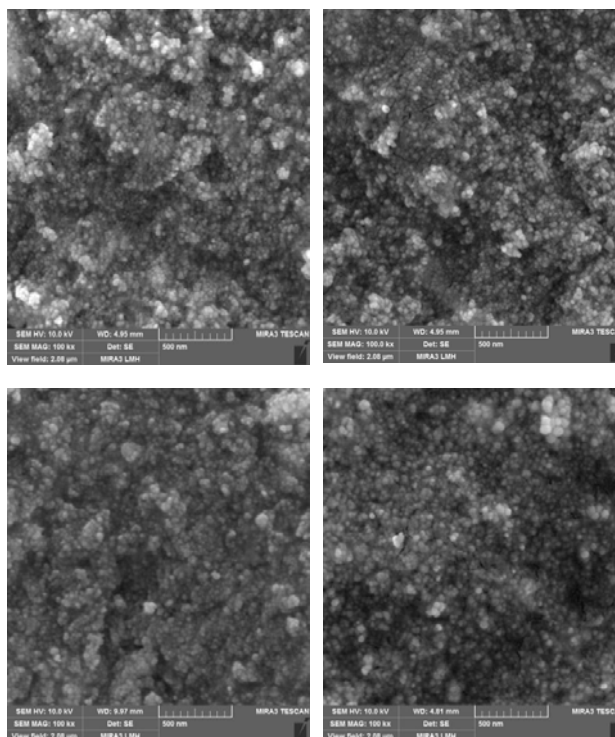


图2 不同煅烧温度下二氧化铈SEM表征结果
(左上: 600℃; 右上: 700℃; 左下: 800℃; 右下: 900℃, 全部添加0.4g炭黑反应后煅烧2h)

2. 3煅烧时间的确定

煅烧时间的不足会导致氢氧化铈分解的不完全, 氧化铈颗粒样品纯度不足, 煅烧时间的延长不仅会导致时间的浪费、能量的浪费, 还会由于样品表面活性的增强导致颗粒粒径的变化, 因此对不同煅烧时间进行考察, 包括: 1. 0h、2. 0h、3. 0h、4. 0h。图3是不同煅烧时间下二氧化铈SEM表征结果。从图中可以看出, 在煅烧1h时, 存在明显白色尖锐部分, 煅烧3h、4h时存在界面不清晰的现象, 煅烧2h时颗粒分布更加均匀。

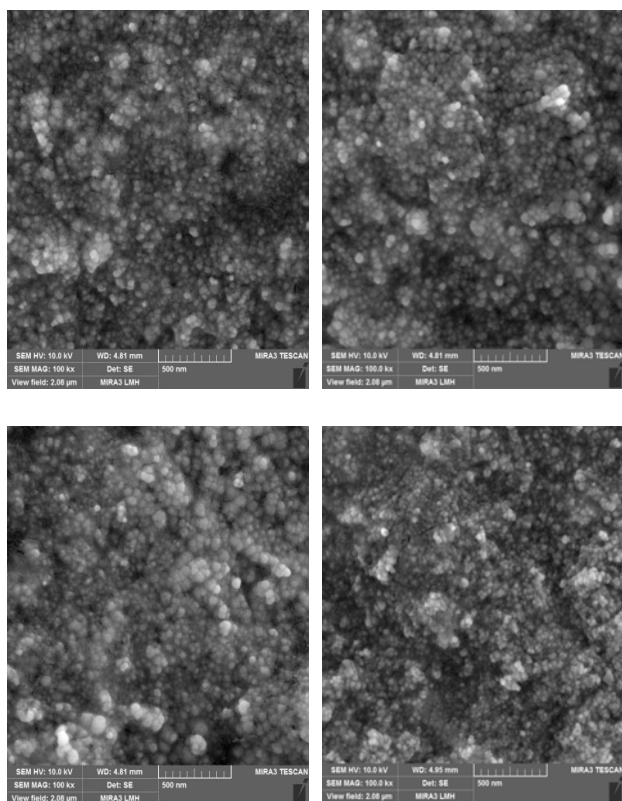


图3 不同煅烧时间下二氧化铈SEM表征结果

(左上: 1h; 右上: 2h; 左下: 3h; 右下: 4h, 全部添加0.4 g 炭黑反应后700℃煅烧)

2. 4综合优化结果

在0.4g炭黑、700℃煅烧2h条件下: XRD显示纯立方萤石结构(图4), 无杂峰; SEM显示粒径50nm左右, 单分散性优良; 工艺成本降低。

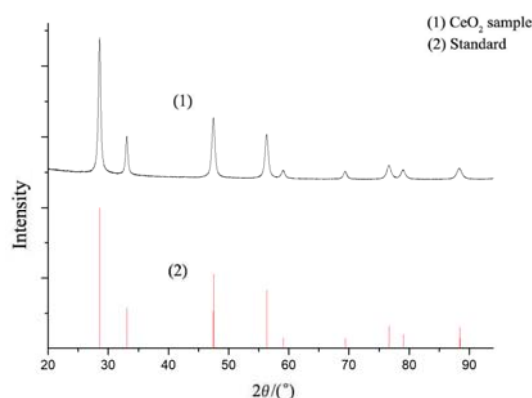


图4 CeO₂产品XRD结果

3 结论

通过对纳米二氧化铈制备工艺过程中纳米粒子热力学与动力学过程分析, 对吸附剂添加量、煅烧温度和煅烧时间进行优化, 通过XRD确认氯化铈完全转化为氧化铈, 通过TEM确定在当前纳米二氧化铈制备当量下, 添加0.4g炭黑作为吸附剂, 能够保证氢氧化铈生成过程均匀吸附在炭黑表面, 保证颗粒均匀性, 在700℃高温下煅烧2h, 保证氢氧化铈的完全分解且无明显颗粒团聚情况的发生。该方法使用三氯化铈作为铈源, 成本相对更低, 工艺过程易于控制, 制备方法简单, 能够获得粒径可控、分散性良好、结晶完整的微纳米二氧化铈粉体材料。

本文内容为江西省教育厅科学技术研究项目纳米二氧化铈粉体的制备工艺优化研究课题(GJJ2205011)的研究成果。

[参考文献]

- [1]李红梅,张云峰,梅英,等.介孔二氧化铈纳米材料的制备与性能[J].稀有金属材料与工程,2015(5):1269-1272.
- [2]高天佐,于晓丽,张玉玺,等.不同形貌二氧化铈的制备及其紫外屏蔽性能研究[J].湿法冶金,2018,37(6):497-500.
- [3]黄新玉,李丽华,张金生,等.纳米二氧化铈的制备及应用研究进展[J].应用化工,2014(9):1701-1704.
- [4]遇世友,薛清卓,张澜,等.纳米二氧化铈的制备及其过氧化物酶活性的分析[J].食品工业科技,2022,43(22):76-82.

作者简介:

宋焕权(1992--),男,汉族,江西赣州人,硕士研究生,助教,无机化学。