

焙烧条件对 Ce 离子价态影响的 XPS 研究

梅 燕, 闫建平, 聂祚仁

北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124

摘 要 在均相沉淀法制备含铈化合物的过程中, 利用 XRD 和 IR 尤其是 XPS 研究了含 Ce 化合物在不同焙烧温度条件下产物的结构、铈离子的价态变化、化合物表面性质及其内核电子构型。XRD 结果表明, 焙烧温度的不同可产生不同的铈基化合物, 导致产物中 Ce 离子价态的变化, IR 结果也证实了这一点。单纯均相沉淀法得到的产物为三价的斜方晶系的单晶 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (III) 微粒; 将三价的 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 加热到 200 °C, 产物转化成高价态六价化合物 $CeO(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (VI); 加热温度再升高到 250 °C, 产物转化为稳定的四价化合物 CeO_2 (IV)。XPS 通过对 3 种不同价态化合物的 O(1s), Ce(3d), Ce(4d) 峰进行精细扫描, 研究了产物的表面性质及其内部电子构型, 比较结果证实了不同价态铈化合物的形成是由于内核价电子构型的差异引起的。

关键词 焙烧; 铈离子价态; X 射线光电子能谱(XPS)

中图分类号: O614.3; O643.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0270-04

引 言

CeO_2 是一种廉价而用途极广的材料, 如用于汽车尾气净化催化材料^[1-3]、高温氧敏材料、pH 传感材料、燃料电池尤其是固体氧化物燃料电池(SOFC)电极材料^[4]、化学机械抛光(CMP)研磨材料^[5]等, 其超微化预期可以发现新的性质及应用。铈是一种变价稀土元素, 价态通常呈现正三价和正四价两种, 但一定条件下, 其表现出异常价态正六价^[6]。稀土价态及其变化, 是稀土化学与物理的重要研究内容。固体中稀土离子价态改变, 可使材料物理性质和化学性质产生相当显著的变化, 甚至可以利用不等价取代或电荷补偿, 合成出一些异常价态化合物, 有可能导致一些新的功能材料或结构材料出现。因此, 开展价态及其相关研究对材料的预测、设计、合成具有指导意义。

目前, 用均相沉淀法制备稀土含铈化合物并研究其价态变化较为鲜见^[7], 对六价含铈化合物的研究在国内外尚未见报道。本文报道了制备含 Ce 化合物的形成过程中, 焙烧条件对铈离子价态变化的影响规律, 得到一些有意义的结果。

1 实 验

将 Ce^{3+} : 尿素=1:40(摩尔比)的比例配成混合液, 放

入 85 °C 的恒温水浴中强磁力搅拌 4 h, 得到白色沉淀产物, 将所得产物离心、分离、洗涤、干燥得到 1 号粉体, 再将干燥后的粉体分别在 200 及 250 °C 的温度下焙烧 2 h, 制得 2 和 3 号粉体。德国 BRUKER 公司的 D8 advance-XRD 仪用于对所得粉体进行结构分析, 角度范围取值 $10 \sim 80^\circ$; FTIR 光谱采用 KBr 压片法, 仪器为德国 BRUKER 公司 VERTEX70 型红外光谱分析仪, 波数范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; XPS 分析在美国 Thermo 公司的 ESCALAB250 型仪器上进行; 以 $AlK\alpha$ ($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$) 为激发源, 功率为 200 W, 系统真空度优于 $1.0 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ 。能量分析器采用固定透过能方式, 1 500 eV 宽扫描时, 透过能为 100 eV, 步长为 1 eV; 精细扫描时, 透过能为 30 eV, 步长为 0.1 eV, 样品结合能荷电校正采用污染碳 C(1s)(285.0 eV) 定标。

2 结果与讨论

2.1 产物晶型(XRD)和红外分析(FTIR)

将 1~3 号粉体进行 X 射线衍射分析和红外光谱分析, 以验证所合成产物的结构和相组成。

图 1 的 XRD 图谱可看出, 1 号白色产物为斜方晶系结构的三价 $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 粉体(III); 200 °C 焙烧得到的产物转化为晶型相同的六价 $CeO(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 产物, 其晶胞参数 $a \neq b \neq c$, 其中 $a=0.501\,92\text{ nm}$, $b=0.856\,75\text{ nm}$, $c=$

收稿日期: 2008-11-28, 修订日期: 2009-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50525413)和北京工业大学博士科研启动基金项目(X0009311200802)资助

作者简介: 梅 燕, 1967 年生, 北京工业大学材料与工程学院副教授 e-mail: meiyanyan@bjut.edu.cn

0.733 23 nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; 当焙烧到 250 $^\circ\text{C}$ 时, 得到黄色粉体, XRD 证实产物为萤石结构的 CeO_2 晶体且具有面心立方结构, 其中 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。经 XRD 可测出 CeO_2 晶体粉体的晶面间距 $d=3.125$ nm。根据立方晶系的平面间距(1)式可算出实际的晶胞参数 a 值^[8]。

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (1)$$

CeO_2 的理论晶胞参数 $a_0=0.541 1$ nm, 算出的实际晶胞参数 $a=0.541 3$ nm, 与 CeO_2 的晶胞参数 a_0 吻合, 说明先驱物在 250 $^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 已经完全转化为 CeO_2 。

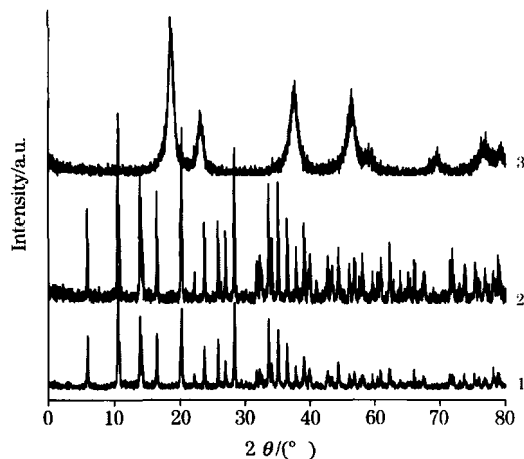


Fig. 1 XRD patterns of the product powders for No. 1~3

从图 2 的 FTIR 分析谱图得知, 1 和 2 谱线在 3 384.3~3 061.08 cm^{-1} 处出现了宽大的伸缩振动峰, 表明化合物中有结晶水存在; 呈现在 1 491.6~1 419.3 cm^{-1} 和 800~880 cm^{-1} 处的 2 个新吸收带是产物中所生成的 CO_3^{2-} 离子所致^[9]。曲线 3 的产物与 1 和 2 产物的红外光谱图明显不同, 其中波数 3 436 和 1 636 cm^{-1} 分别为样品表面吸附水中 OH 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 说明 CeO_2 表面吸附了大量的水分子; 680 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 CeO_2 的特征吸收峰; 1 075 和 825 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动峰; 557 cm^{-1} 为 C—O—Ce 键的伸缩振动, 且产物 CeO_2 的红外光谱图与标样 CeO_2 图谱基本吻合, 再次证明了 250 $^\circ\text{C}$ 焙烧后先驱物可以完全转化为 CeO_2 , 与 XRD 结果吻合。

2.2 XPS 分析

XPS 是电子的能量及其强度的表面分析方法。图 3 为 1

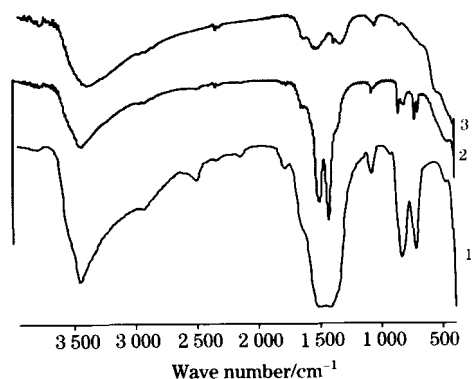


Fig. 2 FTIR spectra of the product powders for No. 1~3

~3 号样品的全扫描 XPS 测量谱。

为更详细地分析各产物表面成分的变化, 对图 3 中的 O(1s), Ce(3d), Ce(4d) 峰进行了精细扫描, 以得到各种状态的变化情况。

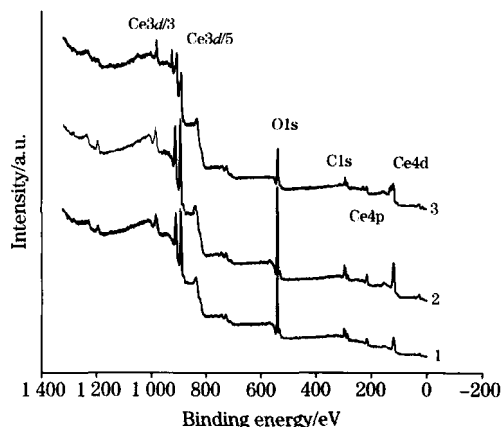


Fig. 3 XPS survey spectra of the products powders for No. 1~3

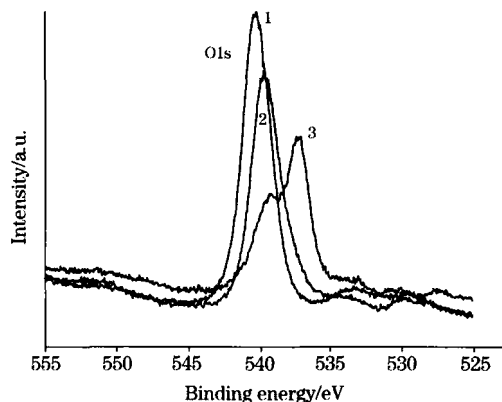


Fig. 4 XPS fine spectra of CeO(1s) in the products powders for No. 1~3

2.2.1 O(1s)

根据文献报道^[10, 11], 在含氧化物的变化过程中, 存在吸附氧(a)和晶格氧(l)2 种氧种的形成变化过程, 这主要是由于两类氧种的本质造成的。一般认为, 中间态氧化物种 O_2^- , O_2^{2-} , O^- 等是表面吸附反应的作用氧种, 为物理吸附过程; 而 O^{2-} 则已形成表面氧化物的晶格氧, 为化学吸附过程。其结合能的大小顺序为

$$E_1[\text{O}_2^-(a)] > E_2[\text{O}_2^{2-}(a), \text{O}^-(a), \text{O}^-(l)] > E_3[\text{O}^{2-}(a), \text{O}^{2-}(l)]$$

1~3 号产物相应的 O(1s) 的变化是:

1 号 $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉体的 O(1s) 位于高结合能的 533.6 eV 处, 高于一般含铈氧化物, 这是由于样品中所含的 CO_3^{2-} 造成的, 为表面吸附氧。其半峰宽为 2.2, 且为光电子峰峰形对称的单一氧峰, 表明样品中只含有单一价态的离子。

2 号产物的 O(1s) 移至 532.8 eV, 氧峰向低结合能位置

明显偏移,半峰宽仍为 2.2,且氧峰强度明显降低,说明产物与氧的结合能力减弱。

3号产物的 O(1s)出现 2个谱峰,与 1和 2号有很大的不同,说明化合物中电子构型发生了很大的变化(图 4)。根据文献报道^[10],这一变化过程存在着分属两类不同种类的氧,低结合能 536.7 eV 处的峰对应于晶格氧,表明化合物内部形成了完整的 CeO₂ 晶格结构,属于 O²⁻物种,晶格氧的出现表明表面吸附氧已完全脱附而离开表面,而高结合能 538.9 eV 处仍对应于表面吸附氧,说明再升高温度,晶格氧发生了变化,有一部分晶格氧从 CeO₂ 的晶格中分离出来,在阴极表面形成吸附氧(化学吸附),形成一种高温吸附氧种。

2.2.2 Ce(3d)

在(3d)发射中,考虑自旋-轨道劈裂的影响,(3d)中共有 10个峰值出现,5个 ν 系列的峰和 5个 u 系列的峰。如图 5所示,反映 1号产物 Ce₂O(CO₃)₂·H₂O 中三价 Ce(III)发射的 ν_0 和 ν_1 的峰位分别在 880.1 和 885.2 eV 出现,对应于 3d⁹4f¹, 3d⁹4f² 的终态。其中 885.2 eV 是 Ce(III)化合物的主线,是 Ce(III)存在的标记,其相应的自旋-轨道劈裂 u_0 和 u_1 出现在 901.2 和 904.8 eV,对应于 Ce(3d)_{5/2} 的 2个 u 峰^[12]。Ce(3d)_{5/2} 主峰与 Ce(3d)_{3/2} 主峰的峰能量间隔为 900.4-882.1=18.3 eV; 2号化合物 CeO(CO₃)₂·H₂O 的标准图谱至今未见报道,从谱图来看,2号化合物表现出与 1号产物相似的四峰结构,但其峰位较之更低,分别出现在 882.5, 885.2, 900.7, 904.2 eV 处,说明 Ce(VI)中的(3d)成分减少。还有可以观察到的一点是,在 2号产物中,可认为高能段 916 eV 附近的小激发峰接近稳定电子态 3d⁹4f⁰ 的最终构型,明显高于 Ce(III)。它的出现似乎与铈离子的价态很敏感并明显地和中间态的衰落有关^[13],因而可认为六价铈化合物是 1种中间的过渡态。在 3号产物 CeO₂ 中,5个 ν 系列的峰包括 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_0, \nu_1$, 属于 Ce(3d)_{5/2}。其中 ν_1, ν_2, ν_3 的峰位分别在 882.1, 888.3, 898.2 eV 出现,对应于 3d⁹4f¹, 3d⁹4f², 3d⁹4f⁰ 的终态,属于 CeO₂ 中四价 Ce(IV)的贡献;其相应的自旋-轨道劈裂 $u_1, u_2,$

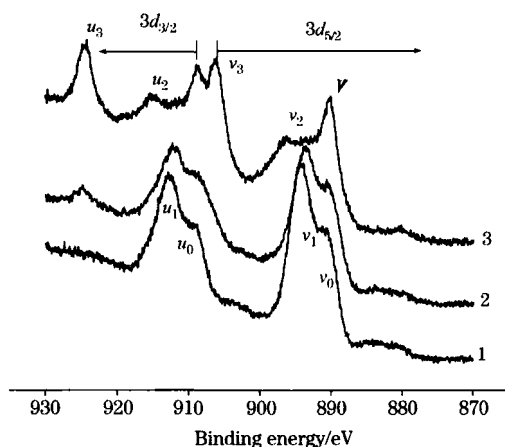


Fig. 5 XPS spectra of Ce(3d)-electrons in the products powders for No. 1~3

u_3 出现在 900.4, 907.3, 916.3 eV, 对应于 Ce(3d)_{3/2} 的 3个 u 峰,其中 916.3 eV 被认为是 Ce(IV)存在的标记。另外有研究报道,变价 Ce 离子的相互作用是通过小激化子机制交换电荷的^[14]。

在 Ce(III)化合物中未出现 3d⁹4f⁰ 电子自旋的稳定终态,说明 Ce(III)化合物的稳定性不及 Ce(IV)化合物。所以, CeO₂ 中四价 Ce(IV)表现为 6峰结构,而 Ce₂O(CO₃)₂·H₂O 中三价 Ce(III)为 4峰结构。

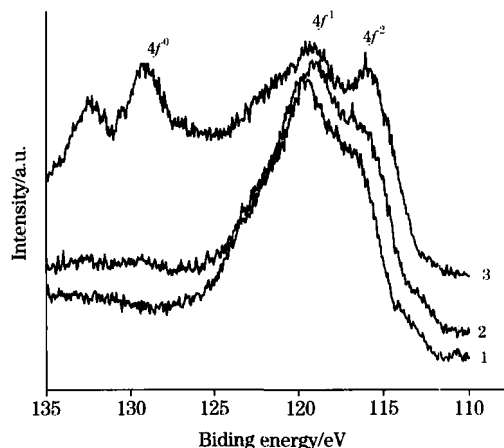


Fig. 6 XPS spectra of Ce(4d) in the products powders for No. 1~3

2.2.3 Ce(4d)

图 6是以上 3种产物的(4d)光发射谱。对于 1号 Ce(III)化合物,4d 光发射主要由一个半峰宽为 7 eV 左右的大肩峰组成,这是由于价态变化的铈化合物的中 4f 电子杂交的结果。2号产物的 4d 光发射主要由一个半峰宽更大的为 8 eV 左右的大肩峰组成,且在 116.4 出现 1个锐峰,说明 4f 电子的状态处于混合效果,4d 电子的多电子劈裂改变了 Ce(VI)的结构,4d 电子成分升高。另外,当金属离子的氧化程度不同时,不同水平的化学位移是不同的^[15]。3号产物由于 Ce(IV)终态的 4f¹ 和 4f² 的特性,其组成展现在 120 eV 附近的一个大的结构,并且在 130 eV 结合能附近的 2个较小的结构,与前人的报道一致^[16]。另外,四价 Ce(IV)中的 4d 电子光谱,是由于旋转轨道的内部作用引起成对电子的自旋产生的,并且其多电子劈裂与光谱的 4d⁹4f¹ 的电子构型相关^[15]。所测得 1, 2, 3号产物 Ce(4d)的结合能由 112.0 变化到 111.5 再到 109.3 eV,说明随着烧结温度升高,铈离子的 4f 能级上的电子数相对减少^[17]。

3 结论

本文首次报道了六价 Ce 化合物的获得,并用 XPS 研究了均相沉淀法和焙烧不同温度得到的产物的表面性质及其内部电子构型,研究了 3种化合物的 O(1s), Ce(3d), Ce(4d) 的精细扫描,发现不同价态化合物的形成主要由不同价态电子的构型差异而产生的。

参 考 文 献

- [1] Jacques B, Oliveiro L, Renard B, et al. *Catalysis Today*, 2002, 75: 29.
- [2] Kaspar J, Fornasiero M, Graziani M. *Catalysis Today*, 1999, 50: 285.
- [3] Cambelli P, Gorbo P, Migliardin F. *Catalysis Today*, 2000, 59: 279.
- [4] Mori T, Drennan J, Wang Y R, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, 70: 309.
- [5] Hoshino T, Kurata Y, Terasaki Y, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 283: 129.
- [6] CHEN Shou-chun(陈寿椿). *Important Inorganic Chemistry Reaction(重要无机化学反应)*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海: 上海科技出版公司), 1963.
- [7] DONG Xiang-ting, HONG Guang-yan, YU De-cai C(董相廷, 洪广言, 于得财). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 1997, 25(3): 323.
- [8] YANG Nan-ru(杨南如). *Testing Technique of Inorganic Nonmetal Materials(无机非金属材料测试方法)*. Wuhan: Wuhan University Press(武汉: 武汉工业大学出版社), 2000.
- [9] MEI Yan, NIE Zuo-ren, WANG Wei(梅 燕, 聂祚仁, 王 为). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(2): 254.
- [10] Francois L N, Lionel H, Koffi K, et al. *J. Phys. Chem.*, 1998, 92: 2561.
- [11] Bielanski A, Haber J J. *Oxygen in Catalysis*. New York: Mareel Dekker, Inc., 1991.
- [12] Li L, Wei Q, Liu H, et al. *Z. Phys. B.*, 1995, 96: 451.
- [13] Maiste A, Kikas A, Ruus R, et al. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, 76: 583.
- [14] Naik I K, Tien T Y. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, 38: 311.
- [15] Teterin Y A, Teterin A Y, Lebedev A M, et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, 88: 275.
- [16] Fever P L, Magnan H, Vogel J, et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, 101: 103, 787.
- [17] Praline G, Koel B E, Hance R L, et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1980, 21: 17

XPS Study on the Influence of Calcination Conditions to Cerium Ion Valence

MEI Yan, YAN Jian-ping, NIE Zuo-ren

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract For the system of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea solution during homogeneous precipitation method, X-ray diffraction (XRD), infrared spectrum (IR) and especially X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to study and characterize the product structure, variety of cerium ion valence, compound surface character and kernel electronic configurations. The results of XRD and IR showed that calcination temperature had a great effect on the cerium ion valence. The products are orthorhombic $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with valence III by using homogeneous precipitation method directly. When heated from the temperature 200 °C to 250 °C, the product of $\text{CeO}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with valence VI was finally changed into stable CeO_2 with valence IV. XPS was used to study the surface character and kernel electronic configurations of the three different compounds through fine scanning of $\text{O}(1s)$, $\text{Ce}(3d)$ and $\text{Ce}(4d)$ apices, and the results approved that the compounds with different valences are caused by the different valence electronic configurations of the products.

Keywords Calcination; Cerium ion valence; X-ray photoelectron spectroscopy

(Received Nov. 28, 2008; accepted Mar. 2, 2009)