

纳米 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的水热合成及光谱分析

张国芳^{1,2}, 张羊换¹, 葛启录¹, 张胤², 刘铃声³, 张练练²

1. 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081
2. 内蒙古科技大学稀土学院, 内蒙古 包头 014010
3. 内蒙古包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030

摘要 采用水热方法合成 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体。利用 X 射线衍射技术(X-ray diffraction technique, XRD)表征样品的相结构, 并对固溶体的晶胞参数进行拟合, 通过紫外可见漫反射光谱(UV-Vis diffraction spectrum)及拉曼光谱(Raman spectrum)表征其电子跃迁性能及由于双离子掺杂所引起的一系列掺杂效应。XRD 结果表明, $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体为 CeO_2 立方萤石结构, 当掺杂量增加到 $x=0.30$ 时出现了微弱的 Fe_2O_3 杂相衍射峰; 讨论了两种离子在晶格中不同的取代位置。晶胞参数随着掺杂量的增大而逐渐增大, 当掺杂量达到 $x=0.18$ 后保持基本不变。紫外漫反射光谱表明, 随着掺杂量的增大, 固溶体的带隙吸收边红移, 即能隙逐渐减小, Fe 离子在 CeO_2 晶格中表现为 +3 价。Raman 光谱 F_{2g} 振动峰位逐渐向低波数方向移动, 同时振动峰逐渐宽化, 进一步证明了掺杂离子的影响效应。

关键词 水热; 双离子掺杂; 固溶限; 氧空位

中图分类号: O614.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3315-04

引言

CeO_2 中的 Ce 离子具有易变价行为, 在不同氧化还原气氛下可分别形成 Ce^{4+} 或 Ce^{3+} , 相互转换过程中, 晶格内形成不稳定的氧空位。这种特性使其在催化剂, 助催化剂, 固态氧化物燃料电池等方面都显示出特有的优势。 CeO_2 的一个重要结构特征是可以掺入许多金属离子而保持其萤石立方结构不变。目前关于掺杂 CeO_2 固溶体的研究较多集中于单离子掺杂, 而以两种或多种不同的离子进行多离子掺杂时, 通常可以使材料得到更好的性能。例如, Sm, Y 或 Gd 等单离子掺杂所得到的 CeO_2 基固溶体在固体氧化物燃料电池(SOFC)的电极材料, 汽车尾气催化剂等方面都具有较好的潜在应用, 但因其性能仍有一定的缺点, 导致尚未开始商业化应用^[1, 2]。而在上述单掺杂固溶体中进一步掺入 Ca 离子以调整其结构, 则可以有效改善其性能方面的缺点^[3]。相关的报道还有 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固溶体, 与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体相比, 双掺杂固溶体的催化性能有了很大的提高^[4]。已有的研究表明, Fe 掺杂 CeO_2 导致晶格变化和氧空位浓度的明显提高^[5], La^{3+} 的掺杂同样会改善 CeO_2 物理和化学等多方面的性能^[6]。根据以上研究结论, 我们认为, 如果将这两种

离子同时掺杂于 CeO_2 晶格中, 那么掺杂固溶体的结构等方面会发生较大的改变, 从而可以更加有效的提高 CeO_2 的性能。

合成纳米 CeO_2 固溶体的方法很多, 如水热法, 溶胶凝胶法等。其中, 水热法在制备纳米粒子方面具有较大的优势。如采用水热法通常可直接制备得到所需粉体, 反应环境处于均匀状态, 避免高温烧结等处理步骤, 制得的粉体粒度均匀, 分散性较好, 纯度高。我们已通过水热法成功合成了 $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ^[7], $\text{Ce}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{2-\delta}$ ^[8], $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ^[9] 等固溶体。本文采用水热合成法制备不同掺杂比例的 Fe-La 双离子共掺杂纳米 CeO_2 固溶体, 研究双离子共掺杂在 CeO_2 中的固溶限, 探索掺杂离子对 CeO_2 结构的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂

样品制备原料采用包头稀土研究院提供 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)及高纯 La_2O_3 , 天津市第三化工厂生产 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), 硝酸(65%), NaOH (分析纯)。

1.2 样品制备

配制 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

收稿日期: 2010-12-06, 修订日期: 2011-03-25

基金项目: 内蒙古科技大学创新基金项目(2009NC073)资助

作者简介: 张国芳, 女, 1981 年生, 钢铁研究总院博士研究生, 内蒙古科技大学讲师 e-mail: afang1001@126.com

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液通过 $14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶解 La_2O_3 固体制备。溶液按照一定的比例混合 ($x=0 \sim 0.30$), 在磁力搅拌过程中向混合液中逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 混合溶液逐渐转为浑浊液, 继续滴加 NaOH 溶液至 pH 13。将悬浊液转入反应釜中, 以不锈钢外衬密封后放入电热鼓风干燥箱, 200°C 下恒温水热反应 24 h。自然冷却后的反应产物用蒸馏水充分洗涤, 80°C 下烘干 3~4 h, 用玛瑙研钵将样品研磨成粉末。

1.3 仪器

XRD 采用 D8 ADVANCE(德国, Bruker)X 射线粉末衍射仪进行测试, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过 Reti-ca Rievelde 程序进行拟合, 计算样品的晶格参数, 样品的平均粒度利用 Scherrer 公式 $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ 进行计算。固体样品的室温紫外光谱测试采用美国 PerkinElmer 公司 SPECORD50 紫外/可见/近红外分光光度计测试。波长范围 $190 \sim 1\,000 \text{ nm}$ 。采用法国 JOBIN YVON 公司的 U1000 Raman 光谱仪进行 Raman 测试, 激发波长: 514 nm , 功率 0.1 W , 扫描范围 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

样品的结构通过 XRD 进行表征。图 1 为样品 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.04, 0.10, 0.12, 0.16, 0.18, 0.24, 0.30$) XRD 图谱。结果表明, 不同掺杂浓度的样品均呈现 CeO_2 萤石立方结构(PDF # 43-1002)。当掺杂量达到 $x=0.30$ 时出现了微弱 Fe_2O_3 相衍射峰。该结果说明合成的掺杂样品形成了固溶体, 固溶限低于 $x=0.30$ 。与纯 CeO_2 相比, 掺杂固溶体的 XRD 衍射峰发生宽化, 峰强度有所降低。说明随着掺杂元素含量的增加, 粒子的晶化程度有所降低。样品的粒径通过 Scherrer 公式计算, 除未掺杂 CeO_2 及掺杂 $x=4\%$ 样品粒度超过 10 nm 外, 掺杂量在 $x=0.10$ 至 0.30 之间粒度较为一致, 均在 9 nm 左右。

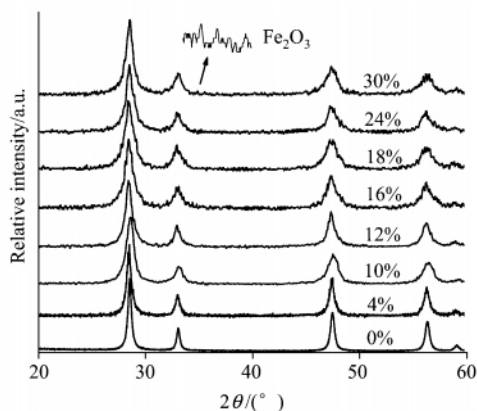


Fig 1 XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.04, 0.12, 0.16, 0.18, 0.24, 0.30$) samples

化学组成上的改变将导致晶胞参数产生相应的变化, 这种变化能准确地反映出掺杂离子对产物微结构的影响。因此

Fe 和 La 在 CeO_2 中的固溶限及掺杂效应将通过考查晶胞参数的变化趋势来进行判断。图 2 为拟合得到的 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体晶胞参数与掺杂元素浓度关系。掺杂量 $x \leq 18\%$ 时, 晶胞参数 a 随着掺杂量的增大而增大, 由 $x=0.00$ 时的 $5.41 \text{ \AA}$ 变化至 $x=0.18$ 时的 $5.44 \text{ \AA}$, 当掺杂量继续增大时, 晶胞参数不再明显变化。通过比较掺杂元素的有效半径可知 ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.16 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.78 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.97 \text{ \AA}$), La^{3+} 的离子性质与 Ce^{4+} 相似, 根据相似相溶的原则, La^{3+} 更加倾向于取代 Ce^{4+} 而占据 CeO_2 的格点位置, 其替代的结果将会引起晶格膨胀。根据 Grime^[10] 的研究, 小尺寸离子更倾向于处在 CeO_2 晶格的间隙位置。结合 Fe 离子单掺杂 CeO_2 的研究发现^[11], 有部分 Fe 离子处于间隙位置, 本实验中 Fe 离子同样主要处于晶格间隙位置。掺杂于间隙位置可以改变体系的氧缺位置, 同时静电排斥作用也会使晶格膨胀。当掺杂量超过 18% 时晶胞参数基本保持不变, 说明掺杂离子在晶格内部的替代效应已经达到饱和, 超出固溶限的掺杂离子主要吸附在样品表面。但由于杂相的高度分散而低于 XRD 的检测限度, 直到掺杂量达到 $x=30\%$ 时, 才观察到微弱氧化铁杂相。

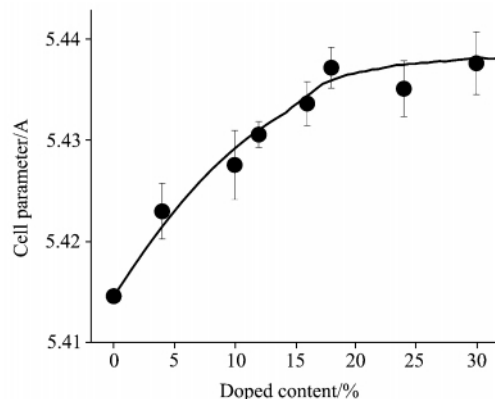


Fig 2 Doped content x dependence of cell parameter a for $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions

2.2 紫外-可见漫反射(UV-Vis)光谱分析

利用紫外可见光谱可以对物质的组成含量和结构进行分析测定, 这种方法具有灵敏度高、准确度高, 选择性优的特点。本论文通过测试固溶体的漫反射光谱来进一步考察掺杂离子对结构的影响及能隙的变化。

图 3 为样品 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.04, 0.10, 0.12, 0.24, 0.30$) 固溶体的紫外漫反射光谱。与纯 CeO_2 相比, 掺杂固溶体在 $740 \sim 960 \text{ nm}$ 处出现了宽峰, 且随着掺杂量的增大其强度逐渐增大, 经拟合确定该宽峰为 Fe^{3+} 离子的吸收峰^[12]。结合 XRD 的结果, 掺杂离子超过固溶限后产生的杂相为 Fe_2O_3 , 可以判断在本实验条件下, 进入 CeO_2 晶格的 Fe 离子同样呈现 +3 价。 Fe 离子通常呈现 +2 和 +3 价态, 根据相似相溶原理, 掺杂离子的半径及价态与主体离子相接近时, 由于掺杂而产生的晶格畸变能较小, 将更容易掺入晶格之中。本实验中与 Ce^{4+} 半径及性质相似的 La^{3+} 将首先倾向于取代 Ce^{4+} 而占据格点位置。当 La^{3+} 占据

格点位置后,其较大的半径将使晶格发生膨胀,对晶格间隙产生挤压,从而减小了间隙半径,Fe 离子只有以相对较小的半径填充入间隙才会引起小的畸变。同时,由于 Fe^{3+} 的价态与 Ce^{4+} 价态接近,当 Fe 以 +3 价掺入 CeO_2 晶格后,所引起的氧空位浓度变化会低于 +2 价掺杂所引起的影响,晶格畸变度低,固溶体更加稳定,固溶限会相应提高。

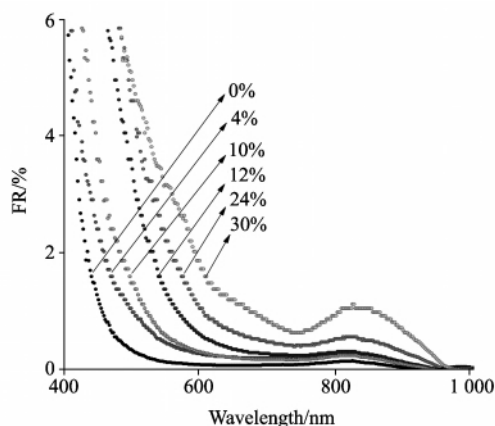


Fig 3 UV-Vis diffraction spectra of $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.00, 0.04, 0.10, 0.12, 0.24, 0.30$) solid solutions

氧化物的能隙可以通过紫外吸收边进行确定。光谱研究表明, CeO_2 属于宽带半导体^[13], 其带间跃迁模式为直接跃迁, 能隙 E_g 可通过计算得到: $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ 。其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量。图 4 给出了固溶体能隙随掺杂浓度的变化关系。由图可见, 随着掺杂量的增大, 能隙逐渐减小, 由纯 CeO_2 时的 2.70 eV 逐渐减小为掺杂浓度 $x = 0.30$ 时的 2.01 eV。固溶体的红移现象主要来自 Fe, La 离子的掺杂效应, 由于 Fe^{3+} 和 La^{3+} 在导带与价带之间形成了新的杂质能级, 从而降低了电子跃迁能隙。

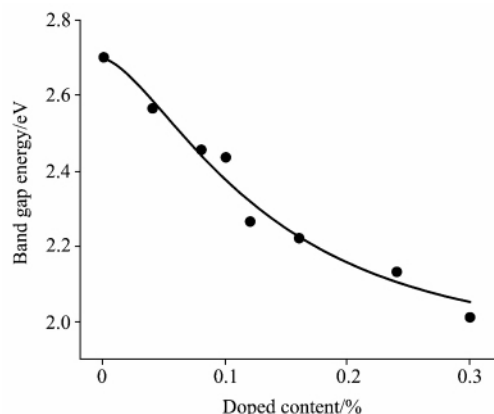


Fig 4 Band gap energy of $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.10, 0.12, 0.16, 0.24, 0.30$) solid solutions

2.3 Raman 光谱表征结果

Raman 光谱是一种灵敏的, 对样品无破坏性的探测物质声子光谱的技术, 材料在晶胞参数以及化学环境上的微小变

化都将会引起 Raman 峰位的移动^[14]。这里我们用 Raman 光谱来研究 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的微结构变化。

图 5 为不同掺杂浓度固溶体的 Raman 光谱图, 未掺杂 CeO_2 的 Raman 谱图中在 463.4 cm^{-1} 处存在一个 F_{2g} 模式振动强峰, 对应着晶格中阳离子周围的氧离子对称振动^[15]。随着掺杂含量的增大, 该振动峰位逐渐向低波数移动, 当 Fe 和 La 含量达到 $x = 0.24$ 时, 该峰移动至 437.1 cm^{-1} 处, 变化趋势如图 6 所示。此外, 掺杂样品还在 $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内观察到一个宽峰。随着掺杂量的增大, 该峰强度逐渐增强。研究表明^[15]: 导致 F_{2g} 振动峰红移的因素主要有两个, 即晶格膨胀和晶粒变小。结合 XRD 的拟合结果可知, 固溶体由于掺杂而导致了晶格的膨胀, 同时固溶体的粒径较小, 与 Raman 结果相吻合。Mcbride 等^[16]的研究表明: 570 cm^{-1} 处宽峰与晶格中的氧缺位有关, 所以此处 $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 处宽峰是由于在 CeO_2 中掺杂低价 La^{3+} 和 Fe^{3+} 产生氧缺位, 且随掺杂含量的增加, 氧缺位浓度增大; 另一方面, 固溶体晶粒很小, 即存在较多的晶界, 在晶界处原子排列往往偏离平衡位置, 并有较多的缺陷、空位, 因此随掺杂含量的增加, 宽峰强度增大。

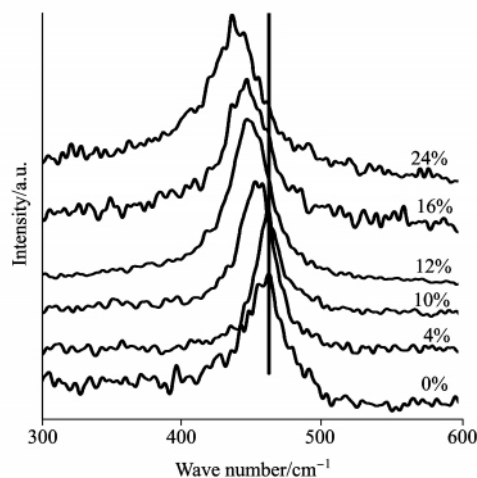


Fig 5 Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.00, 0.04, 0.10, 0.12, 0.16, 0.24$) solid solutions

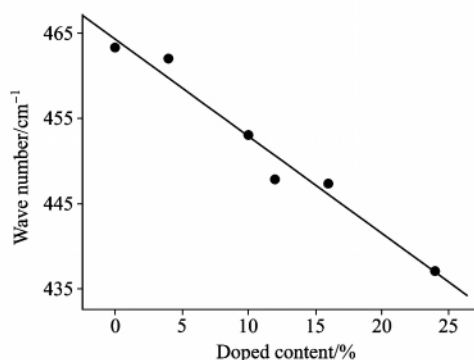


Fig 6 Raman peak position of F_{2g} depending on doping content for $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.00, 0.04, 0.10, 0.12, 0.16, 0.24$) solid solutions

3 结 论

本文利用水热方法成功合成出 $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体。对掺杂固溶体的结构、电子跃迁性能及光谱特征进行了表征及分析。结论如下:

(1) 在 CeO_2 中 Fe^{3+} 及 La^{3+} 双离子掺杂的固溶限为 $x=0.18$ 。样品均为纳米尺度, 掺杂固溶体的粒度小于纯 CeO_2 。晶胞参数随掺杂量的增大而逐渐升高, 其原因主要包括两个方面: 一为大半径的 La^{3+} 取代了晶格中的 Ce^{4+} , 另一方面

为 Fe^{3+} 掺入间隙的静电排斥作用所引起的膨胀。

(2) 掺杂离子引入的杂质能级使能隙随掺杂量的增大逐渐红移, 具有变价行为的 Fe 离子在该固溶体中表现为 Fe^{3+} 。

(3) 掺杂导致氧空位浓度增大, 峰位向低波数方向明显移动。峰位移动程度与掺杂浓度呈现较好的线性关系。变化因素有: 一是掺杂离子半径与 Ce^{4+} 不同, 掺杂导致晶格发生畸变; 其二为掺杂离子的价态与 Ce^{4+} 的不同, 导致晶格内部氧空位的浓度增大, 第三是由于纳米粒子的尺寸效应引起的变化。

References

- [1] Xiong Y, Yamaji K, Horita T, et al. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(11): 450.
- [2] Sameshima S, Hirata Y, Ehira Y. J. Alloys Compd., 2006, 408: 628.
- [3] Magdalena D, Alicja R, Maja M. Electrochimica Acta, 2010, 55(14): 4387.
- [4] Guo J, Wu D, Zhang L, et al. J. Alloys and Compd., 2008, 460(1-2): 485.
- [5] Preetam Singh, Hegde M S. J. Solid State Chem., 2008, 181(12): 3248.
- [6] Dikmen S, Shuk P, Greenblatt M. Solid State Ionics, 1999, 126(1): 89.
- [7] Zhang G, Xue Y, Xu J. Chem. J. Chinese Universities, 2007, 28(2): 603.
- [8] Zhang G, Li L, Li G, et al. Solid State Sci., 2009, 11(3): 671.
- [9] Zhang G, LI L, LI G, et al. Chinese J. Struct. Chem., 2010, 29(2): 307.
- [10] Licia M, Matthew O Z, Robin W. Solid State Ionics, 1999, 116(3-4): 339.
- [11] Li G, Smith R L. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 11091.
- [12] Čapek L, Kreibich V, Dědeček J. Micropor Mesopor Mat., 2005, 80(1-3): 279.
- [13] Patsalas P, Logothetidis S, Sygellou L. Phys. Rev. B, 2003, 68(3): 035104.
- [14] Patil S, Seal S, Norwood J. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(24): 243110.
- [15] Weber W H, Hass K C, McBride J R. Phys. Rev. B, 1993, 48: 178.
- [16] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D, et al. J. Appl. Phys., 1994, 76: 2435.

Synthesis and Spectra Characterization of Nano-Sized $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solutions

ZHANG Guo-fang^{1,2}, ZHANG Yang-huan¹, GE Qi-lu¹, ZHANG Yin², LIU Ling-sheng³, ZHANG Lian-lian²

1. Department of Functional Material Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. Rare Earth School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

3. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China

Abstract $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions were obtained *via* hydrothermal method. The structure of the solid solutions and the cell parameters were characterized by XRD analysis technique, the electron transition properties and doping effects were measured by UV-Vis diffraction spectrum and Raman spectrum technique. XRD results showed that $\text{Ce}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions exhibited cubic fluorite structure till the doping content increased to 0.30. Tiny Fe_2O_3 phase was observed when $x=0.30$. The particle size was kept nanoscaled, and location of different kind of doping ions in CeO_2 lattice was discussed. By increasing the doping content, the cell parameter was kept increasing gradually till $x=0.18$, then it remained almost constant. The UV-Vis diffraction spectrum analysis showed that the absorption threshold edge redshifted, the band gap energy decreased with increasing the doping content. The valence of Fe ions in the lattice of CeO_2 was +3. The F_{2g} Raman mode also showed a downshift, and the peak gradually became broader, which further proved the influence of the dopant.

Keywords Hydrothermal; Two ions doping; Solid solution; Oxygen vacancy

(Received Dec. 6, 2010; accepted Mar. 25, 2011)