

文章编号:1673-0062(2015)02-0063-04

CeO₂ 纳米杆的制备与表征

陈 勇,陈 月,邱长军,樊湘芳

(南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:在低温水热条件下,通过一步法合成二氧化铈纳米杆.采用 XRD、SEM 和 TEM 对合成的样品进行表征,并利用紫外线可见光谱仪对氧化铈纳米杆的抗紫外线能力进行检测.实验结果表明:用醋酸铈和磷酸氢钠制备的氧化铈纳米杆形貌比较细长,平均直径~10 nm,平均长度~400 nm,且生长方向沿着<112>方向生长;另外,氧化铈纳米杆有很宽的吸收波段和很强的吸收能力,可作为理想的紫外线屏蔽材料.

关键词:低温水热法;氧化铈;纳米杆;抗紫外线

中图分类号:O 614.33⁺2 **文献标识码:**B

Synthesis and Characterization of CeO₂ Nano-rods

CHEN Yong, CHEN Yue, QIU Chang-jun, FAN Xiang-fang

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: CeO₂ nano-rods are synthesized by the facile and efficient hydrothermal process in this experiment. The synthesized samples are characterized by using XRD, SEM and TEM, and the UV-shielding properties of CeO₂ nano-rods are examined with an UV-vis spectrophotometer. The results show that morphology of the nano-rods synthesized by cerium acetate and sodium hydrogen phosphate is relatively slender, with an average diameter of ~ 10 nm, the average length of ~ 400 nm, and the growth direction is along the <112> direction. In addition, CeO₂ nano-rods have a very broad absorption band and strong absorption capacity, so it can act as an efficient UV-shielding candidate.

key words: low-temperature hydrothermal process; CeO₂; nano-rods; UV-shielding

收稿日期:2014-10-16

基金项目:南华大学博士启动基金资助项目(2013XQD01);湖南省教育厅优秀青年项目(14B152);湖南省重点学科建设基金资助项目(湘教发[2011]76号);湖南省高校科技创新团队支持计划基金资助项目(湘教通[2012]318号);湖南省高校重点实验室基金资助项目(湘财教指[2014]85号)

作者简介:陈 勇(1981-),男,江苏南通人,南华大学机械工程学院讲师,博士.主要研究方向:纳米功能材料制备与表征、材料表面改性.

0 引言

近年来二氧化铈独特的物理化学性质激起了科学家们浓厚的研究兴趣. 作为最具活性的金属氧化物之一, 纳米氧化铈在许多领域都有着非常重要的应用, 如生物领域、抛光材料、三效催化剂、氧传感器、固体燃料电池和紫外线屏蔽剂等领域^[1-3]. 目前, 合成纳米氧化铈的方法有许多种, 例如水热法、沉淀法、溶胶-凝胶法等等^[4]. 其中水热法因具有一步合成、温度低、操作简单、能量消耗低且有可能大规模工业化生产等优点而越来越受人们青睐^[5].

对于纳米结构的氧化铈材料来讲, 除了纳米尺寸效应导致的一些显著的性质变化之外, 二氧化铈的性质随着形貌、形状及暴露的晶面的不同也会产生很大的差异^[6]. 因此, 在过去十年研究者们投入了大量的努力去探讨纳米氧化铈形貌可控合成. 到目前为止, 人们已经成功地可控合成具有特殊形貌的纳米二氧化铈或者氧化铈基材料, 如纳米颗粒、纳米线、中空球形、纳米立方块、花束形和其他混合结构^[7-11]. 在所有的氧化铈形貌中, 1D 纳米氧化铈因具有优异的性能而备受人们关注. 本文利用水热法制备了氧化铈纳米杆, 利用透射电子显微镜和扫描电镜等对其微观结构进行表征. 另外, 检测了所制备的氧化铈纳米杆的紫外线吸收性能, 为功能纳米材料的实用化提供一定的理论基础.

1 实验

1.1 合成

取 1 mol 的 $\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01 mol 的 Na_2HPO_4 溶于 40 mL 的去离子水中, 在磁力搅拌下反应 15 min. 然后将混合溶液转移至 50 mL 高压反应釜中, 在 230 °C 条件下反应 24 h, 待反应釜冷却至室温后, 分别用蒸馏水和无水乙醇将制备的白色沉淀离心过滤, 去除多余的离子, 最后在 60 °C 的温度下烘干得到氧化铈纳米杆.

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) (Rigaku D/Max-1200X 型) 分析样品的物相, 实验条件: Cu K α 射线, 电压 30 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 2θ 为 25-80°; 采用扫描电子显微镜 (SEM) (Hitachi SU 8000) 观察样品的形貌; 采用 200 kV 场发射透射电子显微镜 (TEM) (日立 JEM-2010F) 分析样品的晶体结构; 采用 UV-vis 分光光度计测试纳米氧化铈的紫外线屏蔽性能.

2 结果与分析

为了确定样品的物相组成, 对水热法制备的样品进行了 XRD 表征, 图 1 为所制备样品的 X 射线衍射图. 与氧化铈的特征谱进行比较, 其特征峰分别从左到右对应氧化铈的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 晶面, 没有其他杂峰. 这说明产物具有较高的纯度, 样品只能为含有萤石结构的 CeO_2 晶体.

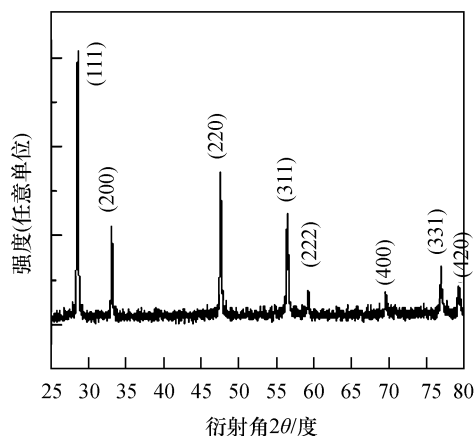
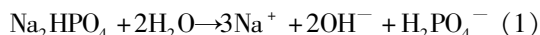


图 1 样品的 XRD

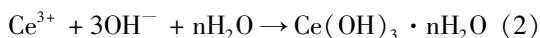
Fig. 1 XRD pattern of the as-prepared sample

图 2 中 a、b 是氧化铈纳米杆两种不同放大倍数的 SEM 图, 从图可以看出样品的纳米结构呈杆状, 杆的形貌较细长, 经测得杆的平均直径 ~10 nm, 平均长度 ~400 nm. 图 2c 是样品的 TEM 图, 纳米杆比较均匀, 直径 ~10 nm, 长度为几百纳米. 图 2d 是 TEM 图中某一单根氧化铈纳米杆的放大图, 图中氧化铈纳米杆的结晶度良好, 无明显缺陷. 采用 HR-TEM 进一步观察试样的微观结构, 图 2e 中电子是沿着 $[110]$ 方向入射, 纳米氧化铈杆的垂直于表面方向为 (224) , 是沿着 $\langle 112 \rangle$ 方向生长.

利用 $\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2HPO_4 作为反应试剂制备氧化铈时, Na_2HPO_4 的水解较弱, OH^- 离子的释放非常缓慢, 水解方程式如下:

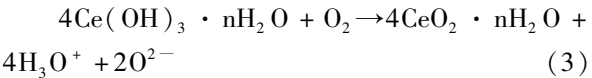


$\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中提供的 Ce^{3+} 阳离子只有少量的与 Na_2HPO_4 水解的 OH^- 发生化学反应, 产生白色 $\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 悬浊液, 而大量的 Ce^{3+} 依然游离在水溶液中, 其反应如下式:



在高温高压环境下, 由于没有外来的氧气进

入,只能依靠水溶液中溶解的氧气氧化,反应相对缓和,其反应方程式如下:



生成的 CeO₂ · nH₂O 经过凝聚、形核和较慢的自组装过程,组装的纳米杆在平衡状态下生长,从而形成细而长的杆状纳米氧化铈。

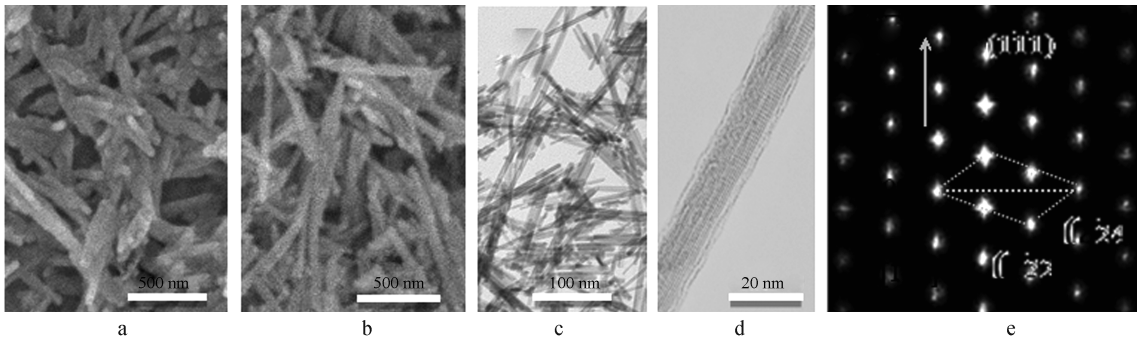


图 2 样品的 SEM、TEM 和 HRTEM 图
Fig.2 SEM,TEM and HRTEM images of the sample

为了研究纳米氧化铈的抗紫外线能力,采用 UV-vis 分光光度计对其紫外线屏蔽性能进行测试,得出其紫外线吸收光谱图(如图 3).从图可以看出,样品在波长小于 400 nm 的位置显示出很强的吸收能力,在波长大约大于 400 nm 的波段保持在一个较低的水平,在波长为 310 nm 处氧化铈纳米杆对紫外线的吸收出现峰值.另外,CeO₂ 在 270 ~ 340 nm 的波段之间有强烈的紫外线吸收能力是因为 O²⁻(2p)轨道和 Ce⁴⁺(4f)轨道上的电子转移引起的.据文献[12]所知,一个良好的紫外线屏蔽材料对波长少于 400 nm 的紫外线有很好的吸收能力,而氧化铈纳米杆正正满足这个要求,因此可作为理想的紫外线屏蔽材料。

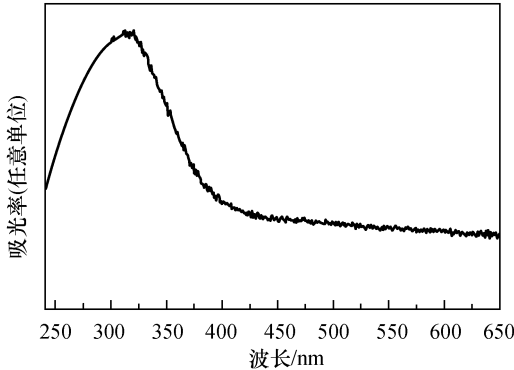


图 3 氧化铈纳米杆的紫外线吸收光谱
Fig.3 UV-vis absorption spectra
of the CeO₂ nano-rods

3 结 论

- 1)本实验通过低温水热一步法合成了氧化铈纳米杆.纳米杆形貌比较细长,平均直径 ~ 10 nm,平均长度 ~ 40 nm,并且生长方向沿着 <112> 晶向族方向生长.
- 2)制备的氧化铈纳米杆能强烈吸收紫外线,且有很宽的吸收波段,在波长为 310 nm 处对紫外线的吸收出现峰值,是理想的紫外线屏蔽材料.

参考文献:

[1] 徐灿,曲晓刚. 稀土二氧化铈在生物领域的最新研究进展[J]. 中国科学:化学,2014,44(4):506-520.

[2] 吕逢娇. 二氧化铈抛光材料应用的研究进展[J]. 新材料产业,2014(2):56-59.

[3] Chen Y,Liu T M,Chen C L,et al. Synthesis and characterization of CeO₂ nano-rods[J]. Ceramics International, 2013,39(6):6607-6610.

[4] 薛守庆. 纳米二氧化铈的化学制备方法及应用研究[J]. 化工技术与开发,2014,43(8):38-40.

[5] 陈建君,邓慧芳,王尚平,等. 纳米二氧化铈的低温水热一步法合成[J]. 材料导报,2009,23(14):145-150.

[6] 邓红梅. 氧化铈基材料的制备和表征及其性能研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学,2011.

[7] Xia B,Lenggoro I W,Okuyama K. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by salt-assisted ultrasonic aerosol decomposition[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(12): 2925-2927.

(下转第 83 页)

$$Ke^{-rT}F(X_{1T} \leqslant -c_1, X_{2T} \leqslant -c_2)$$

其中 $c_1 > 0, c_2 > 0$.

3 结 论

在 Heston 模型假设,标的资产的波动率满足 CIR 模型,利用 Fourier 逆转公式,推广得出一篮子看张期权定价公式.

参考文献:

[1] Hull J C. 期权,期货和其他衍生产品[M]. 北京:华夏出版社,2003.

[2] 姜礼尚. 期权定价的数学模型和方法[M]. 北京:高等教育出版社,2003.

[3] 雍炯敏,刘道百. 数学金融学[M]. 上海:上海人民出版社,2003.

[4] Bladt M, Rydberg T H. An actuarial approach to option pricing under the physical measure and without market assumption[J]. Insurance: Mathematics and Economics, 1998, 22(1): 65-73.

[5] Black F, Scholes M. The pricing of options and corporate liabilities[J]. Journal of political Economy, 1973 (81): 637-659.

[6] Deelstra G, Grasselli M, Koehl P F. Optimal investment strategies in the presence of a minimum guarantee[J]. Insurance: Mathematics and Economics, 2003, 33 (1): 189-207.

[7] Battocchio P, Menoncin F. Optimal pension management in a stochastic framework [J]. Insurance: Mathematics and Economics, 2004, 34(1): 79-95.

[8] Cox J C, Ingersoll J E, Ross S A. An intertemporal general equilibrium model of asset prices[J]. Econometrica, 1985, 53(2): 363-384.

[9] Cox J C, Ingersoll J E, Ross S A. A theory of the term structure of interest rates [J]. Econometrica, 1985, 53 (2): 385-407.

[10] 邓国和. 市场结构风险下双指数跳扩散模型期权定价与最优投资消费[D]. 长沙:湖南师范大学,2006.

(上接第 65 页)

[8] Zhang M, Li J, Li H, et al. Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles [J]. Catalysis Today, 2009, 148 (1): 179-183.

[9] Shen G, Liu H, Wang Q, et al. Self-template hydrothermal synthesis of CeO₂ hollow nanospheres [J]. Journal of Nanoparticle Research. 2012, 14(6): 1-8.

[10] Chen Y, Lv S H, Chen C L, et al. Controllable Synthesis of Ceria Nanoparticles with Uniform Reactive {100}

Exposure Planes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(8): 4437-4443.

[11] 栾宝平. 不同形貌微/纳米氧化铈的制备及光催化性能的研究[D]. 上海:上海师范大学,2011.

[12] Li L, Chen Y S. Preparation of nanometer-scale CeO₂ particles via a complex thermo-decomposition method [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 406 (1/2): 180-185.