

奈米級氧化鈰粉體的製備

The preparation of nano-grade cerium oxide powder

蕭旭助, 蔡明雄

南台科技大學化材系

計畫編號: NSC 92-2214-E-218-005

摘要

奈米級氧化鈰粉體的製備是由硫酸鈰溶液並添加尿素下熟成，在本研究中，硫酸鈰水解時會產生大量的沉澱物，由 XRD 圖譜判別此沉澱物為非結晶鈰的前驅物，如果以傳統製程此前驅物必須在 400°C 的煅燒下，才顯現出氧化鈰立方晶螢石結構的特性峰，而本研究發現在高溫下添加尿素溶液並進一步熟成，此高溫熟成製程有助於氧化鈰粉體的形成，由 TEM 的觀察得知經熟成 5 小時後，所得沉澱物為奈米級氧化鈰，本研究進一步發現在較高尿素濃度下，能產生結晶性較佳的氧化鈰粉體。

Abstract

Nano-grade cerium oxide powder can be produced by the method of adding urea and aging. The precipitate was formed by cerium sulfate hydrolysis, it can be identified to the amorphous precursor by XRD. Cerium oxide powder with fluorite structure can be formed by the traditional process of precipitation and calcinations at the temperature above 400°C. In this article, the nano grade cerium oxide is formed by the aging process of the precipitate of urea and cerium sulfate. According to the experimental results, the precipitate of urea and cerium sulfate is of amorphous. The precipitate is transferred to the nano grade cerium oxide with fluorite structure after aging at 100 °C for 5 hours.

一 前言

氧化鈰為地球上最多的稀土氧化物，由於稀土元素的原子半徑大，所以有多種價數的特性及化學活性，在所有稀土氧化物中，氧化鈰也是所有稀土氧化物中應用最廣，包括應用在氧氣感測器、固態燃料電池及化學機械研磨的研磨液，而在化學機械研磨的研磨液中，又以淺溝槽介電層研磨液，使用氧化鈰磨液，以得到介電層與氮化物層磨除選擇比不一樣的研磨液較受重視。

一般氧化鈰的製備方式為水熱法¹⁻³、溶膠凝膠法⁴⁻⁵及沉澱法⁶⁻⁹，Hirano¹⁻²等人利用水熱法，以不同價數的鈰鹽，添加氨水，在 180°C 下發生水熱反應，因為水熱法要在密閉空間，所以在產量上對於用量大的研磨液而言，水熱法並不適用大量生產；在溶膠凝膠法中，Kirk⁴等人利用溶膠凝膠法製備氧化鈰，但是由溶膠凝膠法必須經過乾燥及高溫煅燒，製程比較複雜而且溶膠凝膠法的反應物較昂貴；沉澱法⁶⁻⁹是一般製備氧化鈰粉體應用最廣的方法，由沉澱法能直接

且快速的合成，控制其反應溫度、時間、pH 值、攪拌速率等因素來製備氧化鈰粉體，此法最大的優點是大量生產且能在較低溫下製備。

本研究是利用沉澱法配合熟化來合成奈米級氧化鈰粉體，添加尿素在熟成中以控制 pH 值及熟成時間製備氧化鈰粉體，比較鈰前驅物的煅燒，由本研究能獲得較佳且為奈米級氧化鈰粉體。

二 實驗方法

圖一為本實驗合成氧化鈰的流程圖，0.12M 硫酸鈰溶液 200ml，加入 0.50M 尿素 200 ml 會水解產生沉澱，將此沉澱前驅物分為二種不同方式去合成氧化鈰，一是將此沉澱物與母液分離，之後經過水洗及乾燥，在不同溫度(300°C~700 °C)下煅燒 5 小時，另一是並無將母液分離，直接與母液在 100 °C 下以回流方式攪拌熟成 5 小時，之後將熟成後的粉體經水洗及乾燥，最後將所得到的粉體，以 XRD、TEM 及 pH 值變化來測定並討論其性質。

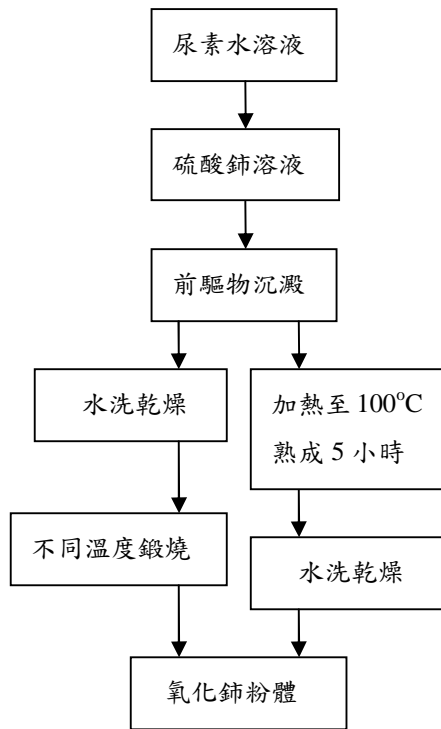


圖 1 為製備氧化鈰的實驗流程圖

三 結果與討論

1、沉澱前驅物的煅燒

圖 2 為氧化鈰前驅物以及在不同溫度下煅燒之 XRD 分析圖，由圖中可知尿素添加至硫酸鈰所沉澱的沉澱物並未是氧化鈰，此沉澱物在 300°C 高溫煅燒下亦未顯現出氧化鈰的特性峰，必須到 400°C 以上的煅燒，在 500°C 及 600°C 煅燒雖然有較佳的結晶性，但圖中也可看出非氧化鈰雜相。

圖 3 為氧化鈰前驅物以及在不同溫度下煅燒之 TEM 顯微圖，由圖中沉澱前驅物為橢圓至圓形的形態，大小約 100~200nm，在煅燒過程中，發現在 500°C 有些分解成小顆粒，600°C 產生崩解的現象，顯見隨著煅燒溫度的增加，顆粒會進一步崩解成奈米級的氧化鈰顆粒。

2、沉澱前趨物的熟成

圖 4 為添加 0.5M 尿素產生沉澱，並在 100°C 下熟成 5 小時之 XRD 分析圖，由圖中發現隨熟成過程中從非結晶形態相變化而產生氧化鈰，隨熟成時間至 5 小時，結晶性越佳。圖 5 為 TEM 顯微圖，圖中可看到在 2 小時的熟成分解產生小顆粒的現象，在 5 小時中還發現較大未完全分解，之後改變不同的尿素濃度

下的熟成，圖 6 為在不同尿素濃度下熟成 5 小時之 XRD 分析圖，圖中可說明在較高尿素濃度下能生成較佳的氧化鈰粉體，從圖 5(c)及(d)中，較高尿素濃度下熟成，能使大顆粒完全分解，得到單一分散的氧化鈰粉體，圖 7 為熟成時間與 pH 值變化關係圖，由圖中可知道尿素濃度影響熟成中 pH 值的變化，由文獻上⁹敘述 pH 值的變化與氧化鈰的生成有關，在較高尿素濃度下熟成，能使 pH 值迅速上升，且能使 pH 值在鹼性範圍，使得氧化鈰能快速生成結晶性較佳的粉體。

由 XRD 分析圖譜中，(111)與(200)兩個最明顯的繞射峰的比值及由 Scherrer 方程式： $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ 計算(220)繞射峰所得氧化鈰粒徑大小，結果如表一及表二，從表一得知，氧化鈰的平均粒徑隨煅燒溫度明顯增加。而在表二中可歸納出，以熟成方式製備，粒徑成長並不會隨尿素濃度有很大的變化，由(111)與(200)的比值，顯現出由熟成方式下(111)面較易來成長，從文獻上⁴提及，(111)與(200)兩個晶面成長速率不同，因為(111)晶面之自由能比(200)之自由能低，故(111)有較大的成長速率，由數據上的結果顯示與文獻上⁴晶粒的成長條件相符。

四 結論

氧化鈰粉體的製備利用添加尿素所沉澱的前驅物，經由煅燒及熟成下製備，實驗發現由煅燒下必須達到 400°C 的高溫才顯現出氧化鈰的特性峰，從 TEM 的結果，發現在 600°C 下由大顆粒崩解成小顆粒的現象。而由尿素存在下加熱至 100°C 並熟成，由實驗結果利用熟成方式能在較低溫下合成，並能由熟成時間及尿素濃度控制氧化鈰粒徑及形態，由(200)及(111)兩個顯著面比值的結果，以熟成方式下可得到奈米級氧化鈰粉體。

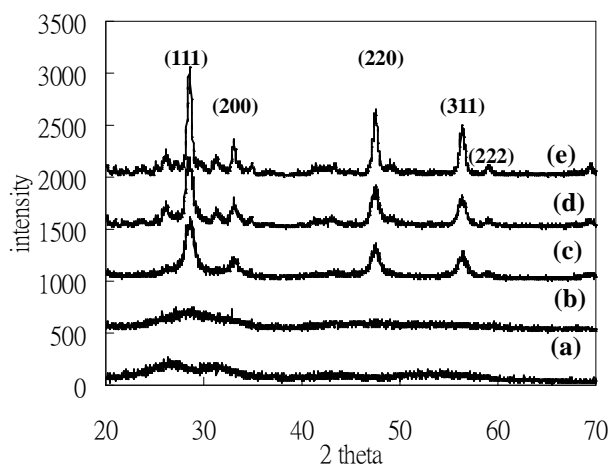


圖 2 添加 0.5M 尿素所產生沉澱的前驅物並在不同溫度煅燒下之 XRD 分析圖譜 (a) 沉澱前驅物 (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C

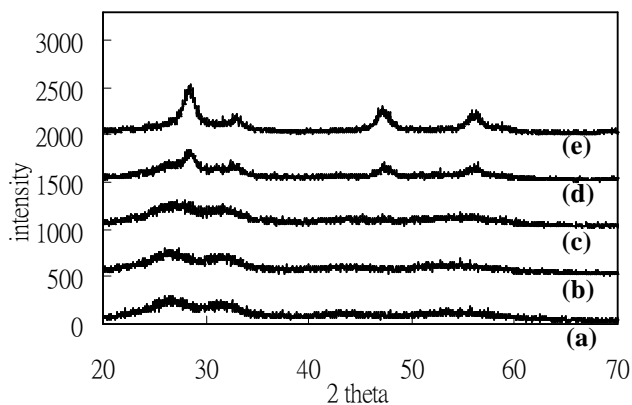


圖 4 添加 0.5M 尿素所產生沉澱的前驅物之後不同時間下 100°C 熟成之 XRD 分析圖譜 (a) 1 小時 (b) 2 小時 (c) 3 小時 (d) 4 小時 (e) 5 小時

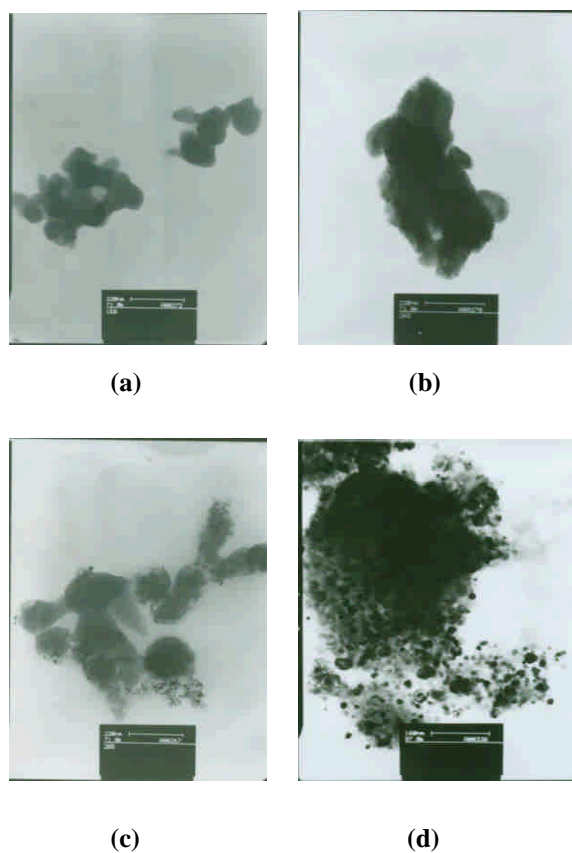


圖 3 沉澱前驅物再不同溫度煅燒下之 TEM 顯微像圖 (a) 沉澱前驅物 (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C

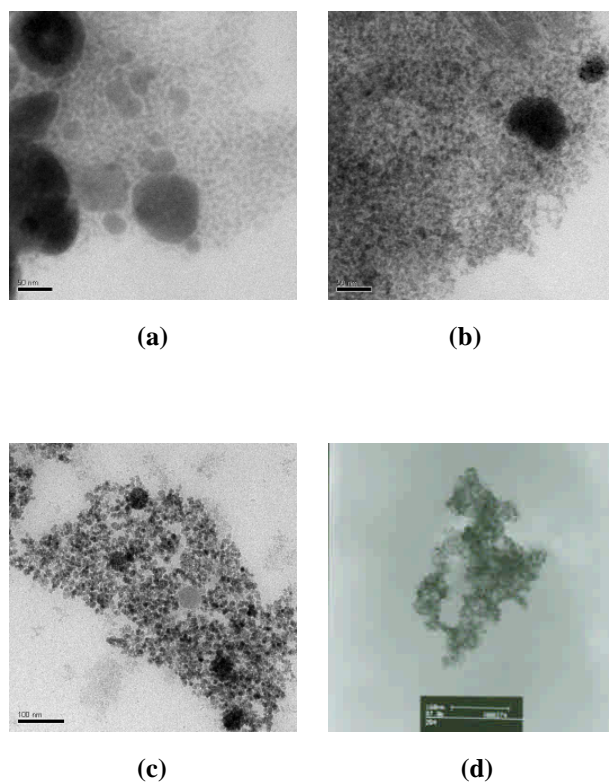


圖 5 添加尿素所產生沉澱的前驅物之後在 100°C 熟成之 TEM 顯微像圖 (a) 添加 0.5M 尿素在 2 小時熟成 (b) 添加 0.5M 尿素在 5 小時熟成 (c) 添加 1.0M 尿素在 5 小時熟成 (d) 添加 1.5M 尿素在 5 小時熟成

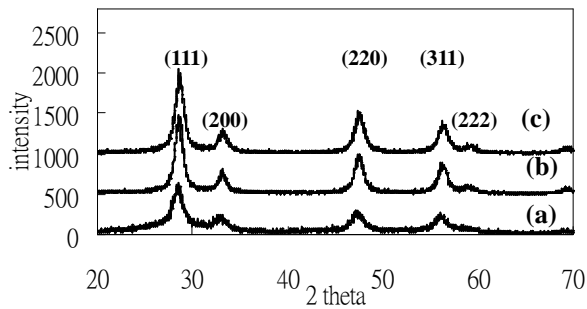


圖 6 添加不同尿素濃度在 100°C 下熟成之 XRD 分析圖譜(a) 0.5M(b) 1.0M(c) 1.5M

表 1 不同溫度煅燒下比較(200)及(111)兩個顯著面的比值及由(220)面所計算粒徑大小

煅燒溫度 (°C)	$I_{(200)}/I_{(111)}$ 強度比	粒徑大小 (nm)
400	0.395	6.0
500	0.430	7.8
600	0.338	13.8

表 2 不同濃度下熟成比較(200)及(111)兩個顯著面的比值及由(220)面所計算粒徑大小

尿素濃度 (M)	$I_{(200)}/I_{(111)}$ 強度比	粒徑大小 (nm)
0.5	0.400	4.3
1.0	0.319	7.1
1.5	0.289	6.4

參考資料

1. M. Hirano, E. Kato, Hydrothermal Synthesis of Cerium(IV) Oxide, J. Am. Ceram. Soc., 79[3], 777-780(1996)
2. M. Hirano, E. Kato, Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders, J. Am. Ceram. Soc., 82[3], 786-788(1999)
3. Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, Hydrothermal Synthesis and sintering of Ultrafine CeO₂ Powder, J.

Mater. Res., 8[7], 1680-1686(1993)

4. N. B. Kirk, J. V. Wood, The Effect of the Calcinations Process on the Crystallite Shape of Sol-Gel Cerium Oxide Used for Glass Polishing, J. Mater. Sci., 30, 2171-2175(1995)
5. X. Chu, Won-il Chung, and L. D. Schmidt, Sintering of Sol-Gel-Prepared Submicrometer Particles Studied by Transmission Electro microscopy, J. Am. Ceram. Soc., 80[12], 3221-3224(1997)
6. D. Boro, P. Stephen, Nanostructures Cerium Oxide: Preparation and Properties of weakly-agglomerated powder, J. Eur. Ceram. Soc., 19, 1925-1934(1999)
7. P. L. Chen, I. W. Chen, Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method, J. Am. Ceram. Soc. 76[6], 1577-1583(1993)
8. J. F. Wang, Oxide particles and method for producing them, U.S. patent 5398352(1995)
9. W. P. Hsu, L. Ronnquist and E. Matyjevic, Preparation and ProPERTies of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds. 2. Cerium(IV), Langmuir, 4, 31, (1998)