文章编号:1000-5773(2006)02-0211-06

$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系纳米粉体的制备及其结构表征*

李 健[1],宋功保[1,2],王美丽[1],张宝述[1]

(1. 西南科技大学先进建筑材料四川省重点实验室,四川绵阳 621010;
2. Department of Ceramics and Glass Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal)

摘要:采用溶胶凝胶法制备了纳米 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 系列样品。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨电子显微镜(HRTEM)对纳米 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 系列样品颗粒尺寸、形貌以及固溶区范围和物相组成进行了研究;同时,采用 Rietveld 结构精修的方法研究了 Ce 的不同掺杂量对 TiO_2 晶体结构的影响。实验结果表明,Ce 掺杂 TiO_2 能够形成 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 固溶体,$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 的固溶区范围在 $x=0\sim0.06$ 之间,$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 的晶粒度为 5～10 nm,平均颗粒粒度约 35 nm,且粒度均匀。

关键词:$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 固溶区;X 射线衍射;Rietveld 结构精修;Ce 掺杂
中图分类号:O612.4 **文献标识码**:A

1 引 言

1974 年,Esaki[1] 和 Chang[2] 报道了利用分子束外延技术生长的、具有共振隧穿势垒现象的纳米结构;Dingle 利用光学方法证实了在半导体量子阱中存在量子限制(或限域)效应,从而将纳米材料作为一个研究领域。当粒子的尺寸处在纳米尺度范围(1～100 nm)时,其性质将发生变化,尤其是在力学、光学、电学、光电子学、磁学以及磁-光性质方面的变化行为[3-5],更加激发了人们对它的研究兴趣,时至今日,纳米材料仍是人们关注和研究的热点。

TiO_2 纳米颗粒不仅具有较高的光催化活性、化学稳定性、无毒、成本低等优异的特性,而且是许多光敏金属氧化物中氧化速率最高的[6-10]。由于 TiO_2 具有很多优异的特性,所以对 TiO_2 各领域的研究一直是研究的重点。通过对 TiO_2 进行掺杂能够改变相转变的温度范围,可以显著改善其光吸收及光催化活性及抗菌性能[11-14]。将稀土元素 Ce 掺杂到 TiO_2 晶格中制备纳米材料的研究尚未见报道。

为了证明 Ce^{4+} 能否取代 Ti^{4+},我们对 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系进行了研究。采用溶胶凝胶法成功制备出了纳米 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 系列样品,并对 Ce 的不同掺杂量对 TiO_2 晶体结构的影响进行了较为详尽的研究,这对开发 TiO_2 纳米粉体新的应用领域具有理论和实际指导意义。

2 实 验

2.1 原料

实验原料为 $TiCl_4$、NH_4OH、HCl、无水乙醇、$CeCl_3\cdot7H_2O$,药品均为分析纯。

* **收稿日期**:2005-06-07;**修回日期**:2005-10-09
基金项目:四川省教育厅重点项目;四川省教育厅重点专项项目(2005D006)
作者简介:李 健(1980—),男,硕士研究生. E-mail:qianglijian@yahoo.com.cn
通讯作者:宋功保(1966—),男,研究员,主要研究方向为功能材料的制备、晶体学表征及其物化性能. E-mail:gbsong931@yahoo.com.cn

2.2 样品制备

采用溶胶凝胶法制备 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系系列样品。按照 Ce：Ti(摩尔比)分别为 0%、1%、2%、4%、6%和 9%的比例，将一定量的 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 溶液与 $TiCl_4$ 溶液同时、分别滴入蒸馏水中，反应过程中保持搅拌，同时按比例滴加 NH_4OH 溶液，以调节 pH 值到中性附近；反应 4～5 h 后，得到淡黄色溶胶，然后过滤，得到膏状虑饼。虑饼先用蒸馏水洗涤，然后用无水乙醇洗涤数次，于 60 ℃下干燥 24 h，所得粉末在 SRJT-6-13 型箱式电阻炉中 773 K 下焙烧 24 h，最后用玛瑙研钵研细，得 Ce 掺杂量分别为 0%、1%、2%、4%、6%和 9%的系列样品 Ce0、Ce1、Ce2、Ce4、Ce6 和 Ce9。

2.3 表 征

2.3.1 粉末 X 射线衍射(XRD)分析

采用粉末 X 射线衍射仪法进行物相鉴定、点阵常数及晶体结构的测定。粉末 X 射线衍射仪为日本理学 D/MAX-RPC 型 X 射线衍射仪，工作条件为 CuK_α 线，管流 120 mA，管压 45 kV，石墨单色器。用于物相鉴定的数据采用连续扫描方式，扫描速度为 4°/min。用于结构精修和晶胞参数测定的数据采用步进扫描的方式，步宽 $2\theta=0.02°$，时间参数为 1 秒/步。

2.3.2 透射电子显微镜(TEM)分析

样品的颗粒大小及其形貌特征利用日本电子的 JEOL-JEM 100 SX 型透射电子显微镜进行分析，工作电压为 100 kV。样品的高分辨电子显微像(HRTEM)利用日本电子的 JEOL-2010 型透射电子显微镜进行分析，工作电压为 200 kV。

用于透射电子显微镜分析的样品制备方法是：首先，把 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 样品与无水乙醇制成悬浮液，并用超声波分散 60 min；然后，把分散后的悬浮液滴在铜网上即得待测样品。

3 实验结果及讨论

3.1 颗粒大小及其形貌特征

利用日本电子的 JEOL-JEM 100 SX 型透射电子显微镜对 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 系列样品进行了颗粒大小和形貌特征的分析，结果显示：无论是未掺杂样品或者掺杂样品颗粒均成近似球形，图 1 掺杂量为 $x=0.02$的 $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ 样品的透射电子显微镜颗粒形貌照片，从图 1 可以看到，样品的粒度分布窄，颗粒间有一定程度的团聚，颗粒大小在 30～50 nm，平均粒径为 35 nm。

3.2 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系的固溶区范围

利用日本理学 D/MAX-RPC 型 X 射线衍射仪对 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 系列样品进行了 X 射线衍射分析，结果列于图 2。图 2 表明，当掺杂量在 $0 \leqslant x \leqslant 0.06$ 时，只有锐钛矿单相，但当 $x \geqslant 0.07$ 时，出现了方铈矿相(CeO_2)的特征衍射峰($d=0.3124, 0.1913, 0.1632$nm)，并与标准ICDD卡片(No. 81-0792，空间群

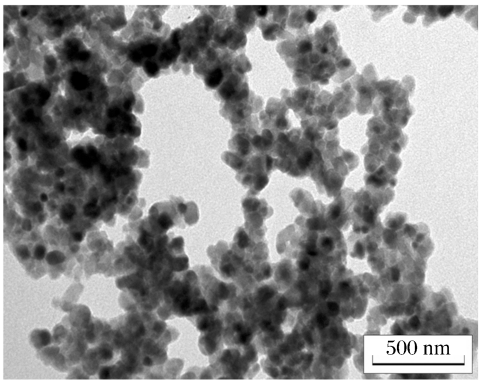


图 1 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$($x=0.02$)的 TEM 图像

Fig. 1 TEM image of nanosize grains $Ti_{1-x}Ce_xO_2$($x=0.02$)

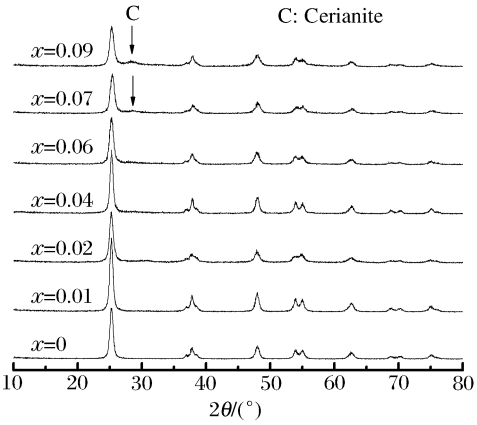


图 2 不同掺杂量 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系的 XRD 图($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.09$)

Fig. 2 The XRD patterns of the $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ system

$Fm\bar{3}m$，$a=0.5412$ nm）一致；而且，随掺杂量的增加（$x=0.09$）其衍射峰强度逐渐增强，而 TiO_2 锐钛矿相的衍射峰强度则逐渐下降。这种变化过程说明，在低于掺杂量的临界值（至少 $x=0.06$）时，Ce^{4+} 以代替 Ti^{4+} 的方式进入了 TiO_2 的晶格中，当掺杂量超过临界值（$x\geqslant0.07$）时，有 CeO_2 方铈矿相出现，说明掺杂量已超出了其在锐钛矿相 TiO_2 中的固溶区范围，导致了第二相方铈矿相（CeO_2）的产生，也就是说，$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系固溶区的范围是 $x=0\sim0.06$。

3.3　$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系晶体结构特征

R. A. Young 利用 DBWS-9411 程序对 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 系列样品（$x=0,0.01,0.02,0.04,0.06,0.07,0.09$）的晶体结构进行了结构精修[19]，结构精修初始模型参考文献[20]。结构精修获得的晶胞参数结果列于表 1 和图 3。

表 1 和图 3 的结果显示：晶胞参数 a、c 和 V 与掺杂量呈现出规律性的变化，即当 Ce 的掺杂量为 $0\leqslant x\leqslant0.06$ 时，晶胞参数 a、c 和 V 随 Ce 掺杂量的增加而规律性地增大；而当 Ce 的掺杂量 $x>0.06$ 时，a、c 和 V 保持恒定不变，这个结果一方面证实了在 3.2 节中有关 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系固溶区的范围的分析结果，另一方面也是较大半径的 Ce^{4+}（0.092 nm）在锐钛矿相结构中代替较小半径的 Ti^{4+}（0.068 nm）、有效掺杂的必然结果。

表 1　$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系的相组成与晶胞参数

Table 1　Phase composition and lattice parameters of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ system samples

x	Phase	a/(nm)	c/(nm)	V/(nm^3)
0	Anatase	0.379 27(0)	0.950 91(3)	0.136 78(7)
0.01	Anatase	0.379 44(1)	0.951 34(2)	0.136 97(5)
0.02	Anatase	0.379 56(1)	0.951 43(3)	0.137 07(7)
0.04	Anatase	0.379 66(0)	0.951 55(3)	0.137 16(6)
0.06	Anatase	0.379 77(1)	0.951 68(2)	0.137 26(8)
0.07	Anatase	0.379 77(0)	0.951 68(2)	0.137 26(7)
0.07	Cerianite	0.541 22(1)		0.158 533 7(10)
0.09	Anatase	0.379 77(2)	0.951 68(3)	0.137 26(8)
0.09	Cerianite	0.541 23(2)		0.158 542 5(11)

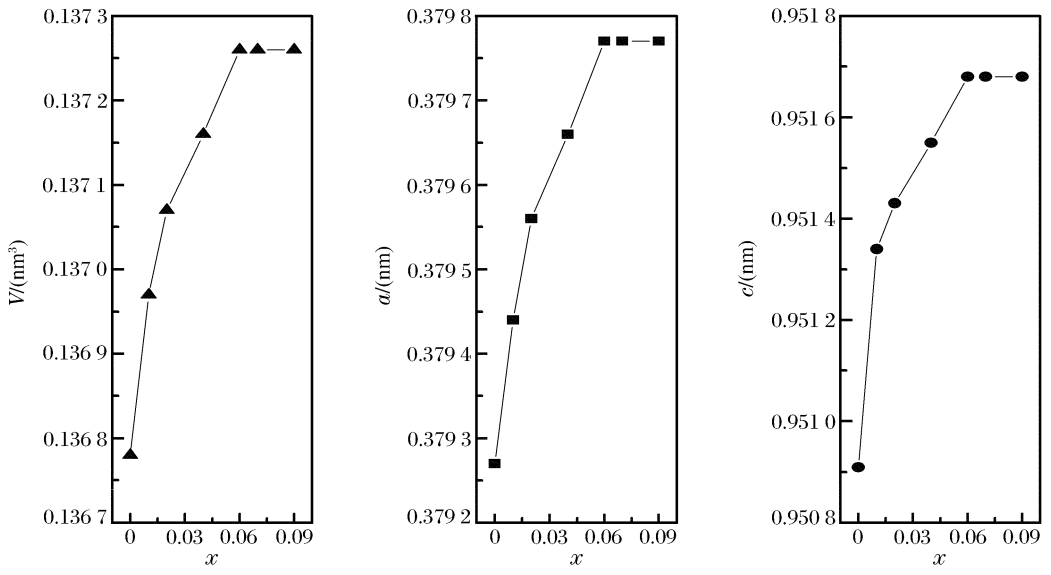


图 3　$Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系的晶胞参数 a，c 和 v 与 Ce 掺杂量 x 关系图

Fig. 3　The relation between lattice parameter a, c and V and Ce contents (x) of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ system

结构精修获得的原子参数、温度因子 B 列于表 2。图 4 为 $x=0.02$ 时样品的结构精修 X 射线衍射分析的观察值、理论值及其差异图。如图 3 所示，实验所得的衍射线与理论计算所得的衍射线符合得非常好，判断精修结果可信度的因子 R-wp 与文献报道的结果[18]相比也是高度可信的。

根据表 2 的 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系的 Rietveld 结构精修结果，计算了阳离子 Ti^{4+} 与氧离子之间的键长，并列于表 3；利用 Brown 价键理论计算了 Ti 的化合价为 4.152～4.172[21]，其值接近于正常值，表明 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系结构精修结果是可信的。

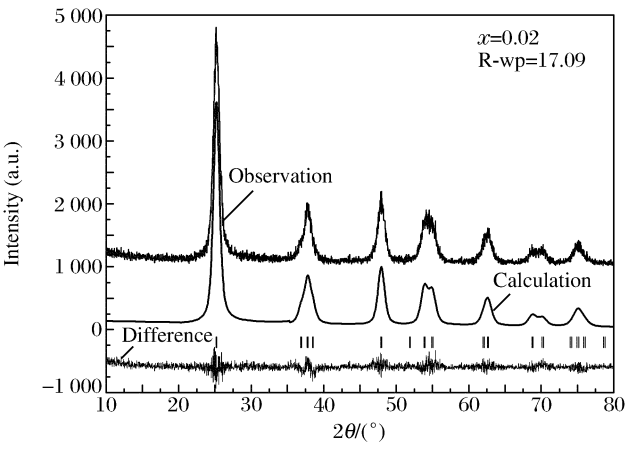


图 4 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系 Rietveld 精修图（“|”为 Bragg 衍射位置）

Fig. 4 Rietveld refined XRD pattern of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ system (“|”: Bragg reflections position)

表 2 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系的 Rietveld 结构精修结果

Table 2 The Rietveld refinement results of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ system

Atom	$I4_1$/amdz	x				
		0	0.01	0.02	0.04	0.06
Ti/Ce	4a 0,3/4,1/8	B=0.003 9	B=0.003 9	B=0.003 9	B=0.003 9	B=0.003 9
O	8e 0,1/4,z	B=0.006 2 Z=0.082 1(1)	B=0.006 2 Z=0.0820(1)	B=0.006 2 Z=0.081 9(2)	B=0.006 2 Z=0.081 8(2)	B=0.006 2 Z=0.081 8(3)
R-wp		18.36	19.77	17.09	19.99	19.11

Note: The isotropic temperature parameters B(nm^2) of Ti/Ce, O are fixed at 0.003 9、0.006 2 nm^2, respectively.

表 3 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 体系样品键长和化合价

Table 3 Selected ionic distance and valence of the $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ system

Atom	$I4_1$/amdz	x									
		0		0.01		0.02		0.04		0.06	
		d	v	d	v	d	v	d	v	d	v
Ti_{1-x}/Ce_x	−O(8e)×4	1.940	4.172	1.941	4.164	1.942	4.156	1.942	4.158	1.943	4.154
	−O(8e)×2	1.969		1.969		1.969		1.968		1.968	

Note: d—Aatomic distance; v—Bond valence.

图 5 是 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 样品（$x=0.02$）高分辨透射电子显微镜照片。从图 5 可以看到，样品的晶粒度分布窄，5～10 nm。同时，晶格条纹清晰，但一些区域晶格条纹不连续，反应了纳米 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 样品的结晶程度较低，这与 XRD 得到衍射线强度较低是一致的。经对图中晶格条纹的指标化，高分辨透射电子显微镜分析和 XRD 分析达到了非常好的吻合，如(110)的面网间距均为 $d=0.351\,4$ nm。

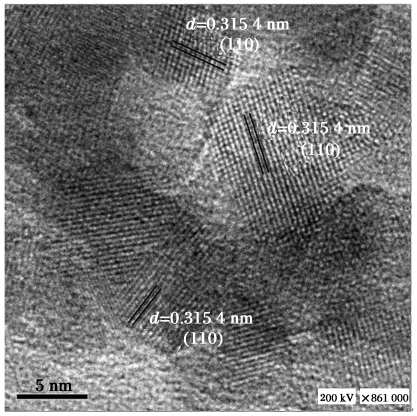


图 5 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 样品（$x=0.02$）高分辨透射电子显微镜照片

Fig. 5 HR-TEM image of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ sample ($x=0.02$)

4 结　论

利用溶胶凝胶法成功合成了纳米(Ce，Ti)O_2 固溶体，其平均颗粒粒度约 35 nm，晶粒度为 5～10 nm，且粒度均匀，分散性好。利用粉晶 X 射线衍射分析和 Rietveld 结构精修方法论证了 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 的固溶区范围是 $x=0\sim0.06$；并综合利用 XRD、HRTEM 以及 Rietveld 结果精修法证明了 Ce^{4+} 取代了 TiO_2 中 Ti^{4+} 的位置形成 $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ 固溶区，及其 Ce 的掺杂量对晶体结构的影响。结果证明：当 Ce 的掺杂量为 $0\leqslant x\leqslant0.06$ 时，晶胞参数 a、c 和 V 随 Ce 掺杂量的增加而规律性地增大；而当 Ce 的掺杂量 $x>0.06$ 时，a、c 和 V 保持恒定不变，这是较大半径的 Ce^{4+}(0.092 nm)在锐钛矿相结构中代替较小半径的 Ti^{4+}(0.068 nm)、有效掺杂的必然结果。

感谢西南科技大学材料学院 X 光室刘敏老师在 X 射线衍射工作方面的支持；感谢以色列 Bar-ILan 大学化学系的 Dr. Judith Grinblat 在 TEM 和 HR-TEM 方面的帮助；感谢中国科学院物理研究所的刘泉林博士在 Rietveld 结构精修方面给予的很好的建议。

References：

[1] Esaki L，Chang L L. New Transport Phenomenon in a Semiconductor Superlattice [J]. Phys Rev Lett，1974，33：495.

[2] Dingle R，Wiegmann W，Henry C H. Quantum States of Confined Carriers in Very Thin Aluminum Gallium Arsenide ($Al_xGa_{1-x}As$)-Gallium Arsenide-Aluminum Gallium Arsenide ($Al_xGa_{1-x}As$) Heterostructures [J]. Phys Rev Lett，1974，33(14)：827-830.

[3] Alivisatos A P. Semiconductor Clusters，Nanocrystals，and Quantum Dots [J]. Science，1996，271：933-937.

[4] Smestad G，Bignozzi C，Argazzi R. Testing of Dye Sensitized TiO_2 Solar Cells Ⅰ：Experimental Photocurrent Output and Conversion Efficiencies [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells，1994，33：253.

[5] Weller H. Colloidal Semiconductor Q-Particles：Chemistry in the Transition Region between Solid State and Molecules [J]. Angw Chem Int Ed Eng，1993，32：41-53.

[6] Hoffmann M R，Martin S T，Choi W，et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem Rev，1995，95：69-96.

[7] Xu A W，Liu H Q，Li Y G. The Photocatalytic Oxidation Degradation of NO_x in the Air with TiO_2 Thin Films [J]. Chem J Chin Uni，2000，21(8)：1252-1256.

[8] Zorn M E，Tompkins D T，Zeltner W A，et al. Photocatalytic Oxidation of Acetone Vapor on TiO_2/ZrO_2 Thin Films [J] . Applied Catalysis B：Environmental，1999，23：1-8.

[9] Ollis D F，Al-Ekabli H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air [M]. Amsterdam：Elsevier，1993.

[10] Rekoske J E，Barteau M. Kinetics and Selectivity of 2-Propanol Conversion on Oxidized Anatase TiO_2 [J]. J Catal，1997，165：57.

[11] Song G B，Liu F S，Peng T J，et al. Influence of Metal Ions on the Morphology and Phase Composition of Titanium Dioxide in TiO_2 Muscovite Nanocomposites [J]. Acta Physica Sinica，2002，51(12)：2795-2796. (in Chinese)
宋功保，刘福生，彭同江，等. 金属离子掺杂对 TiO_2/白云母纳米复合材料中 TiO_2 的颗粒形态及相组成的影响 [J]. 物理学报，2002，51(12)：2795-2796.

[12] Gennari C F，Pasquevich D M. Enhancing Effect of Iron Chlorides on the Anatase-Rutile Transition in Titanium Dioxide [J]. J Am Ceram Soc，1999，82(7)：1915.

[13] Yuan Z H，Zhang L D. Structural Phase Transformation and Photoluminescence of Zn-Doped TiO_2 Nanopowders [J]. Chemical Journal of Chinese Universities，1999，20：1007-1010. (in Chinese)
袁志好，张立德. 掺锌的 TiO_2 纳米粉的结构相变及发光性质 [J]. 高等学校化学学报，1999，20：1007-1010.

[14] Liu X F, Zhang L, Tu M J. Preparation of Nano-Ce/TiO_2 Inorganic Antibacterial Agent and Evaluation of Its Antibacterial Activities [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(3): 256-260. (in Chinese)
刘雪峰, 张 利, 涂铭旌. 纳米 Ce/TiO_2 无机抗菌剂的制备及其性能评价 [J]. 过程工程学报, 2004, 4(3): 256-260.

[15] Jian L. Preparation of Nanometer Ce/TiO_2 Samples and Their Photocatalytic Property [J]. Chinese Rare Earths, 2004, 25(2): 29. (in Chinese)
简 丽. 纳米 Ce/TiO_2 光催化剂的制备及光催化性能 [J]. 稀土, 2004, 25(2): 29.

[16] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, et al. Structural Phase Transformation of La-Doped and Ce-Doped TiO_2 Nanoparticles [J]. Materials Science & Technology, 2004, 12(2): 148. (in Chinese)
井立强, 孙晓君, 辛柏福, 等. 掺杂镧和铈的 TiO_2 纳米粒子的结构相变 [J]材料科学与工艺, 2004, 12(2): 148.

[17] Song G B, Liang J K, Yang L T, et al. Subsolidus Phase Relation and Crystal Structure in the $Pr_{1+x-y}Ba_{2-x-z}Ca_{y+z}Cu_3O_{7\pm\delta}$ System [J]. Appl Phys A: Materials Science and Processing, 2003, 77: 915-921

[18] Lopez T, Rojas F, Alexander-Katz R, et al. Porosity, Structural and Fractal Study of Sol-Gel TiO_2-CeO_2 Mixed Oxides [J]. J Solid State Chem, 2004, 177: 1873-1885.

[19] Young R A, Sakthivel A, Moss T S, et al. DBWS-9411—An Upgrade of the DBWS*.* Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers [J]. J Appl Cryst, 1995, 28: 366-367.

[20] Sanchez E, Lopezy T, Gomezy R et al. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/(TiO_2) Catalyst [J]. J Solid State Chem, 1996, 122: 309-314.

[21] Brown I D, Altermatt D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal-Structure Database [J]. Acta Crystallogr, 1985, B41: 244-247.

Preparation and Structure Characters of Nano-Powder of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ System

LI Jian[1], SONG Gong-Bao[1,2], WANG Mei-Li[1], ZHANG Bao-Shu[1]

(1. *Key Laboratory of Advanced Building Materials of Sichuan Province, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*;
2. *Department of Ceramics and Glass Engineering, University of Aveiro*, 3810-193 *Aveiro, Portugal*)

Abstract: The series samples of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ ($x=0$, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07 and 0.09) were prepared by Sol-Gel process. The particle sizes, morphologies, solid solution range and phase relations of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ samples were studied by XRD, TEM and HR-TEM. Meanwhile, the Rietveld refinement method was employed to study the effect of Ce doped to crystal structure of TiO_2. The results show that the solid solution of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ can be formed by doping of Ce to TiO_2, and $x=0\sim0.06$. The crystallization size of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ is about 5～10 nm, its average particle size is about 35 nm, and they are uniform.

Key words: $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ solid solution; XRD; Rietveld structure refinement; Ce doped