

碳化铈水解氧化法制备 CeO_2 纳米粉

吴移清¹, 倪建森¹, 杜亚男¹, 胡鹏飞¹, 丁伟中², 耿淑华²

(上海大学 1. 微结构重点实验室; 2. 材料工程系, 上海 200072)

摘 要: 提出了一种可大规模制备 CeO_2 纳米粉的有效方法. 用碳化铈水解氧化制得颗粒大小为 3~5 nm 的 CeO_2 纳米粉. 研究了各种实验参数包括水解温度、反应时间和投料比对 CeO_2 纳米粉比表面积的影响. 结果表明: 较低的水解温度(室温附近), 较高的投料比(1:20(g/mL))和适当的反应时间(18 h)可得到比表面积为 $149 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 CeO_2 纳米粉. 优化实验参数(水解温度为 30°C , 水解时间为 18 h, 投料比为 1:20(g/mL), 滤饼在空气中 80°C 烘干 4 h)得到中间产物 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和目标产物 CeO_2 , 并用 XRD、TEM、SAED 及紫外-可见分光光度计进行测试表征. 发现 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 是由大量长为 50~100 nm, 直径为 5~20 nm 的纳米棒组成. CeO_2 纳米粉具有较高的紫外吸收性能和较好的催化 CO 性能.

关 键 词: 碳化铈; CeO_2 纳米粉; CO 催化; 水解氧化

中图分类号: O611

文献标识码: A

Preparation of CeO_2 Nanopowders by Hydrolysis and Oxidation of Cerium Carbide

WU Yi-Qing¹, NI Jian-Sen¹, DU Ya-Nan¹, HU Peng-Fei¹, DING Wei-Zhong², GENG Shu-Hua²

(1. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Department of Materials Engineering of Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: An effective route for the synthesis of CeO_2 nanopowders on a large scale was presented. High-quality CeO_2 nanopowders composed of nanoparticles with size of 3–5 nm were prepared by hydrolysis and oxidation of cerium carbide. The experimental variables which can tune the BET surface area of CeO_2 nanopowders, including hydrolysis reaction temperature, reaction time, as well as feed ratio of cerium carbide, were systematically. Experimental results indicate that the lower hydrolysis temperature (around room temperature), higher feed ratio (1:20 (g/mL)), and proper reaction time (18 h) can product CeO_2 nanopowders with higher surface area. The intermediate outcome $\text{Ce}(\text{OH})_3$ and aimed product CeO_2 obtained with the optimized experimental variables (hydrolysis of cerium carbide powder at constant temperature (30°C) for 18 h in the suspension with feed ratio of 1:20 (g/mL) and dried at 80°C for 4 h in the air) were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), selected area electron diffraction (SAED), and UV-visible absorption spectrometer. It is found that the $\text{Ce}(\text{OH})_3$ is composed of a large quantity of rodlike nanostructures with length of 50–100 nm and diameter of 5–20 nm and the CeO_2 nanopowders have higher UV-Vis absorbance property. Furthermore, the CeO_2 nanopowders possess fine CO catalytic performance.

Key words: cerium carbide alloy; CeO_2 nanopowders; CO catalytic performance; hydrolysis and oxidation

收稿日期: 2011-07-08; 收到修改稿日期: 2011-09-14

基金项目: 上海市重点学科建设项目(S30107) Shanghai Leading Academic Discipline Project (S30107)

作者简介: 吴移清(1986–), 女, 硕士研究生. E-mail: woshiwuyiqing@126.com

通讯作者: 倪建森, 副研究员. E-mail: nijiansen@163.com

纳米 CeO_2 由于 $5s^25p^6$ 电子屏蔽作用, 造成 4f 电子独特的运动方式, 在陶瓷发光材料、特种玻璃及紫外线吸收剂等领域有良好的应用前景^[1]. 另外, CeO_2 独特的立方萤石结构, 1/2 的立方体空隙可作为间隙位置, 有快速扩散的通道, 是一种优良的快离子导体, 而且铈的氧化还原电位为 +1.74 eV, 易在 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 之间变化, 这些特性使得 CeO_2 有着独特的储氧功能和高温快速氧空位扩散能力^[2], 广泛用于汽车尾气净化催化材料^[3]、高温氧敏材料^[4]、化学机械抛光材料^[5]和固体燃料电池材料^[6]等.

目前国内外制备纳米 CeO_2 方法有溶胶-凝胶法^[7]、水热法^[8]、微乳液^[9]、超声雾化反应法^[10]、气相法^[11]及固相法^[12]等. 许多学者对此做了相关的研究, 但是无论哪种方法都存在一定的缺点, 如实验条件苛刻、安全性差、性价比低和环境污染严重, 从而制约了工业化推广.

本工作提出一种制备 CeO_2 纳米粉的新方法, 该工艺操作简单, 反应温度低, 机械搅拌在敞开式容器中进行, 不用催化剂、酸和碱等化学试剂, 是国内外倡导的绿色工艺^[13-14], 适合工业化生产.

1 实验

1.1 样品制备

用 25 kg 真空感应炉熔炼金属铈和石墨得到脆性碳化铈合金, 将粒径小于 0.3 mm 合金细粉加入盛有去离子水的烧杯中, 在 HJ-3 型恒温磁力搅拌器上持续搅拌, 水解反应温度为 20~60℃, 反应时间为 6~30 h, 投料比为 1:20~1:60(g/mL). 碳化铈细粉一倒入去离子水中, 就和水发生水解反应, 水面上冒出许多小气泡, 逸出类似乙炔气味的气体, 并产生反应热. 随着反应的进行, 悬浮液由中性逐渐变为碱性, pH 值最后稳定在 9 左右. 随着反应时间的延长, 悬浮液的颜色由紫色→黄绿色→淡黄色逐渐变化. 水解反应结束后, 悬浮液被抽滤成饼状, 将滤饼分散在酒精中超声 10 min, 再抽滤, 最后经 80℃/4 h 烘箱烘干, 得到淡黄色粉末.

1.2 测试分析

用 D/max-220X 射线衍射仪对滤饼和淡黄色粉末作物相分析. 用 JEM-2010F 场发射透射电镜对滤饼和淡黄色粉末的微观形貌和结构进行分析. 用 ASAP-2020M+C 全自动化比表面积、微孔吸附和化学吸附分析仪测定 CeO_2 纳米粉的 N_2 等温吸附-脱附曲线及 BJH 脱附孔径分布曲线. 用紫外-可见分光光度计(Aglient8453)对淡黄色粉末和厂售 CeO_2 进行紫外

吸收测试. 用气相色谱仪对淡黄色粉末的 CO 催化性能进行测试.

2 结果与讨论

2.1 产物表征

2.1.1 XRD 物相分析

将反应温度 20℃, 反应时间 24 h, 投料比 1:30 (g/mL) 的反应条件得到的滤饼及 80℃/4 h 烘干的淡黄色粉末进行 XRD 测试. 为了避免滤饼在空气中发生相变, 取出滤饼后立刻测试, XRD 测试结果见图 1(a), 为 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 相. 淡黄色粉末的 XRD 测试结果见图 1(b), 表明滤饼 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 经 80℃/4 h 烘箱烘干已氧化成 CeO_2 纳米粉. CeO_2 纳米粉衍射峰半高宽较宽, 根据 Scherrer 公式估算纳米粉晶粒尺寸为 7.2 nm. 作为对比, 厂售 CeO_2 的 XRD 测试结果见图 1(c), 衍射峰非常尖锐, 表明该 CeO_2 晶粒较大.

2.1.2 微观形貌及结构分析

分别对反应得到的滤饼和淡黄色粉末进行微观形貌及结构分析. 图 2(a)是该滤饼的透射电镜形貌, 为短棒状, 棒长为 50~100 nm, 直径为 5~20 nm. 图 2(b)

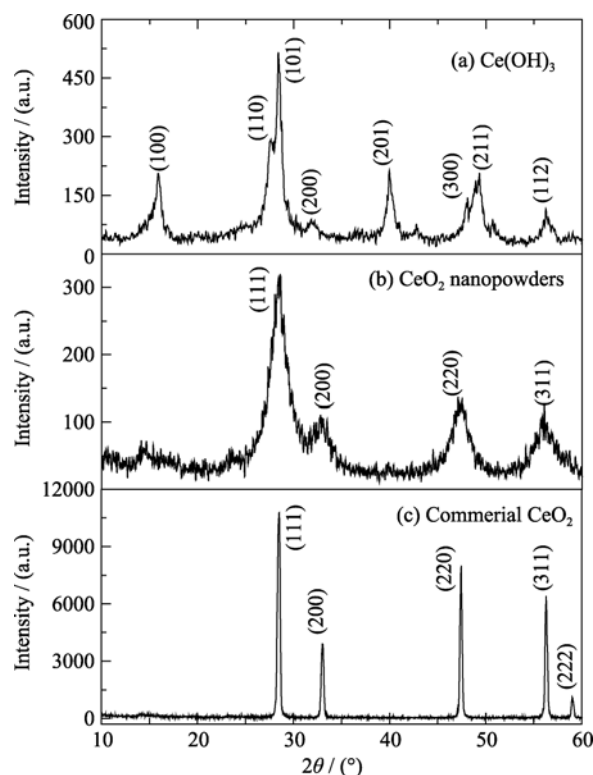


图 1 滤饼(a)、 CeO_2 纳米粉(b)和厂售 CeO_2 (c)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of filter (a), CeO_2 nanopowders (b) and commercial CeO_2 (c)

Condition: filter (a) 20℃, 24 h, 1:30 (g/mL); CeO_2 nanopowders (b) 80℃, 4 h

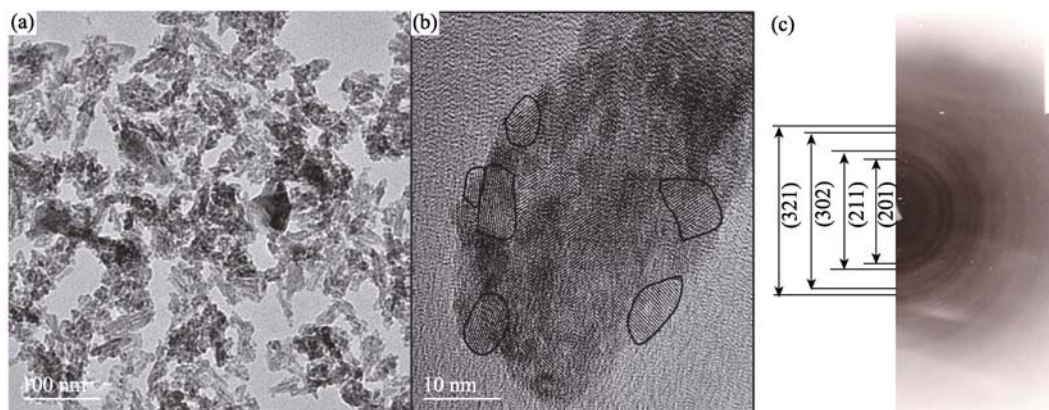


图 2 滤饼的 TEM 照片(a)、HRTEM 晶格像(b)和 SAED(c)
Fig. 2 TEM (a) and HRTEM (b) images of $\text{Ce}(\text{OH})_3$ filters and the corresponding SAED(c)

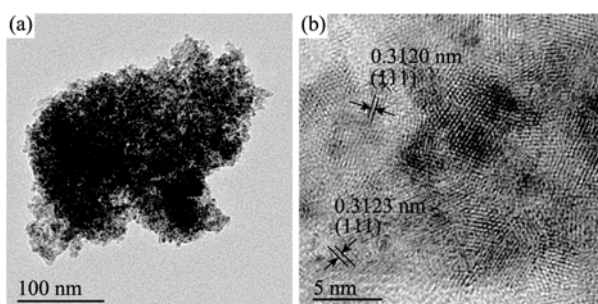
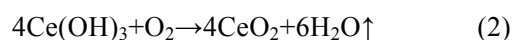
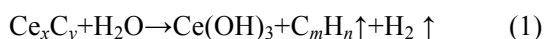


图 3 CeO_2 纳米粉的 TEM 照片(a) 和 HRTEM 晶格像(b)
Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of CeO_2 nanopowders

是较长纳米棒的高分辨透射电镜形貌, 由图可知, 纳米棒由许多结晶良好的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 小晶粒组成. 从 SAED 图谱 2(c)上可以看到 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的 4 个衍射环, 分别对应于(201)、(211)、(302)和(321)晶面. 图 3(a)是几百纳米 CeO_2 团聚体的形貌, 这是由于 CeO_2 的晶粒细小, 表面自由能较大, 容易产生一定程度的团聚. 图 3(b)是小晶粒 CeO_2 纳米粉的 HRTEM 晶格像, 表明大部分晶粒粒径为几纳米, 有些晶粒展示出 0.312 nm 的晶格条纹间距, 很好地对应了 CeO_2 纳米粉(111)晶面.

2.2 工艺条件对 CeO_2 纳米粉比表面积的影响

碳化铈水解氧化法制备纳米 CeO_2 的过程包括碳化铈与水发生水解反应, 形成大量的 Ce^{3+} 和 OH^- . $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 在水中的溶解度极小, 易过饱和, 形成大量的晶核. 随着反应进行, 晶核逐步长大, 形成大量的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 纳米晶粒, 这些晶粒沿一维方向聚集生长成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 纳米棒. 在随后的干燥过程中 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 分解和氧化, 组成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 纳米棒的每个 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 纳米晶粒分别形成 CeO_2 纳米晶粒, 最终形成纳米粉体. 制备过程可表示为:



粉末样品的比表面积大小可以间接反映颗粒的团聚程度及颗粒大小, 从而影响粉末的催化活性和紫外吸收特性. 一般来说, 催化剂的比表面积越大, 其催化活性也越大. 由于滤饼 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 极其不稳定, 稍微改变工艺条件, 就发生相变, 例如 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 在 50~80℃(空气)烘干已氧化为 CeO_2 , 所以很难用 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 特性表征碳化铈水解反应状况, 而 CeO_2 纳米粉性能较 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 稳定, 即使 600~800℃/1 h 处理也不会发生相变. 保持后阶段 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 分解氧化工艺条件不变, 就可近似用 CeO_2 纳米粉特性来表征碳化铈水解反应. 分别研究反应温度 T 、反应时间 t 及投料比 γ 对 CeO_2 纳米粉比表面积(BET)的影响.

2.2.1 反应温度的影响

图 4 是反应时间 24 h(固定), 投料比 1:30 (g/mL)(固定), 改变反应温度得到的 CeO_2 纳米粉比表面积变化曲线. 从图 4 中可以看出, 反应温度为 20℃ 和 30℃

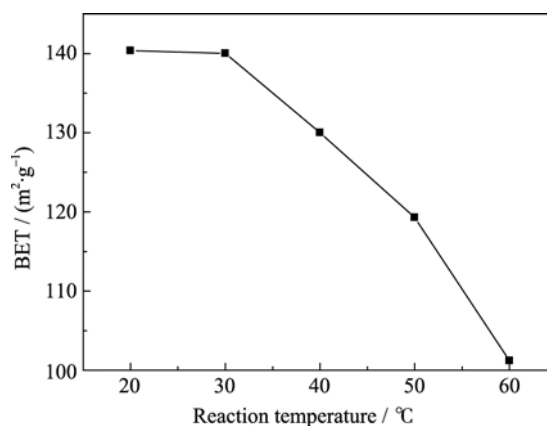


图 4 CeO_2 纳米粉比表面积与反应温度的关系
Fig. 4 Effect of reaction temperature on surface area of CeO_2 nanopowders
Condition: 24 h, 1:30 (g/mL)

时样品的 BET 值变化不大, 当温度进一步升高, 样品的 BET 值逐渐变小. 反应温度高有利于分子或粒子的扩散运动, 增加粒子间的碰撞机会, 粒子的扩散速率和粒子之间碰撞的几率增大. 提高温度, 降低了悬浮液的粘度, 增大了传质系数, 悬浮液中粒子的布朗运动加速^[15]. 总之, 温度升高, 有利于奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化过程的进行, 即晶体成长和沉淀物颗粒长大, 而过小的沉淀颗粒溶解消失, 所以悬浮液中得到的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 粒径较大, 最终得到的 CeO_2 纳米粉粒径也较大, BET 值下降.

2.2.2 反应时间的影响

图 5 是反应温度 30°C (固定), 投料比 1:30 (g/mL)(固定), 改变反应时间得到的 CeO_2 纳米粉比表面积的变化曲线. 从图 5 可以看出, 随着反应时间的延长, CeO_2 纳米粉的 BET 值是先增大后减小. 反应时间小于 18 h 时, CeO_2 的 BET 值上升, 可能是碳化铈与水反应非常剧烈, 晶核在碳化铈颗粒内部“爆破式”生成, 由于反应时间比较短, 晶核聚集在一起长大, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 粒径较大, 形成非定型的沉淀, 烘干后得到的粉末样品团聚严重. 反应时间 $t=18$ h, 样品的 BET 值最大, 原因可能是在搅拌所提供的高速搅拌和剪切作用下, 聚集在一起的颗粒分散-解团^[16], $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 二次粒径随之降低, 最终形成高比表面积的 CeO_2 纳米粉. 反应时间继续延长, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 颗粒长大, 最终导致 CeO_2 的 BET 值下降.

2.2.3 投料比的影响

图 6 是反应温度 30°C (固定), 反应时间 18 h(固定), 改变投料比得到的 CeO_2 纳米粉比表面积变化曲线. 由图 6 可知, 随着投料比的减小, BET 值也降低. 投料比较小时, 溶质的扩散传质速率加快, 聚集作用显著, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 粒径增大, 最终所制备 CeO_2

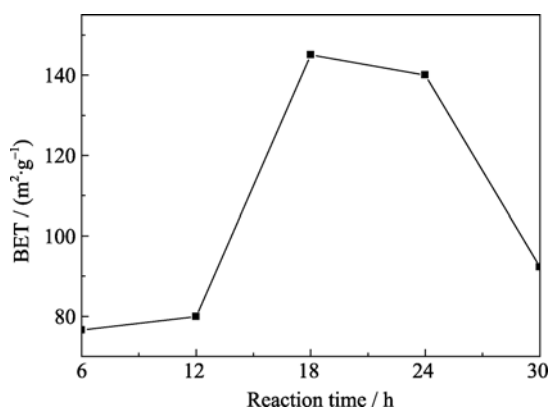


图 5 CeO_2 纳米粉比表面积与反应时间的关系
Fig. 5 Effect of reaction time on surface area of CeO_2 nanopowders
Condition: 30°C , 1:30 (g/mL)

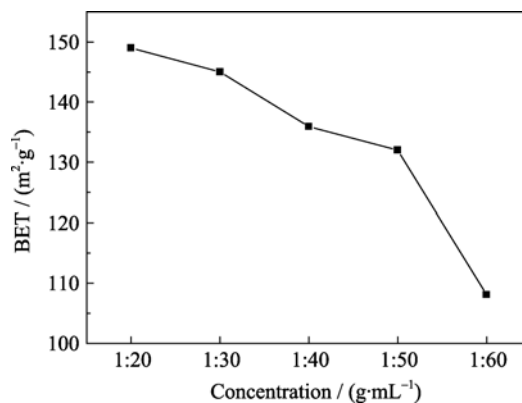


图 6 CeO_2 纳米粉比表面积与投料比的关系
Fig. 6 Effect of feed ratio on surface area of CeO_2 nanopowders
Condition: 30°C , 18 h

纳米粉的粒径变大, CeO_2 纳米粉的比表面积减少.

2.3 粉体 N_2 等温吸附-脱附特性分析

优化工艺条件即反应温度为 30°C 、反应时间为 18 h 和投料比为 1:20(g/mL)下获得的 CeO_2 纳米粉的 N_2 等温吸附-脱附曲线及 BJH 脱附孔径分布曲线见图 7, 测得 CeO_2 纳米粉的比表面积为 $149 \text{ m}^2/\text{g}$. 假设所制得的 CeO_2 为球形颗粒, 则根据公式 $d=6000/(\rho \cdot S)$, 其中 d 为样品的颗粒尺寸(nm); ρ 为样品的密度(g/cm^3); S 为样品的比表面积(m^2/g). 取样品密度 $\rho=5.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ^[17], 估算得到 CeO_2 的颗粒尺寸 d 为 8 nm, 和 XRD 估算的尺寸相近, 说明粒子的团聚为软团聚状态.

从图 7(a)可以看出, CeO_2 的脱附-吸附曲线为 IV 型氮气脱附-吸附曲线, 吸附先是在 CeO_2 表面孔壁上形成单分子层-多分子层吸附, 而后进行中孔毛细管凝缩形成滞后环. 图 7(b)为 BJH 脱附孔径分布曲线, 在 3.9 nm 处存在最大值, 孔径大多数位于 3~7 nm 之间.

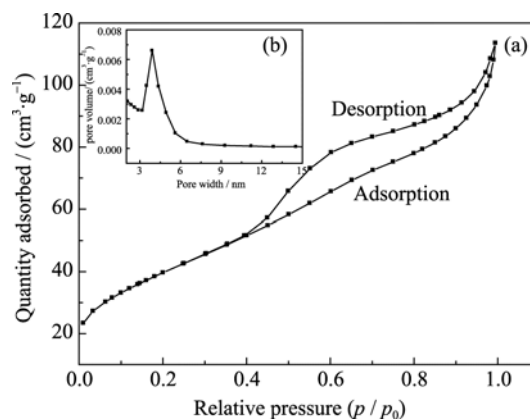


图 7 CeO_2 纳米粉的等温吸附-脱附曲线(a)和 BJH 孔分布曲线(b)
Fig. 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore distribution (b) of CeO_2 nanopowders

2.4 CeO₂ 纳米粉性能表征

2.4.1 CeO₂ 纳米粉紫外线性性能表征

CeO₂ 的禁带宽度为 3.1 eV, 在此能带区电荷转移在紫外区有很强吸收, 吸收边 $\lambda = hc/E_g = 399$ nm, 而且 CeO₂ 具有较小的折射率($n=2.05$), 是一种潜在的优良紫外吸收剂^[18-19]. 将淡黄色 CeO₂ 纳米粉和厂售 CeO₂ 粉分散在一定体积的乙醇溶剂中, 超声几分钟后, 取少量悬浮液置于样品池中, 用紫外-可见分光光度计对悬浮液在 200~1000 nm 波段的吸收性能进行测试. 测试结果如图 8 所示. CeO₂ 纳米粉在紫外光区(320~400 nm)区出现一宽的吸收峰, 吸收率较强, 说明样品有良好的紫外吸收性能, 最大吸收峰对应的波长 λ_{\max} 约为 360 nm. 厂售 CeO₂ 粉对紫外线的吸收能力较 CeO₂ 纳米粉差较多. 这是因为 CeO₂ 的紫外吸收与表面电荷迁移相关, 受粒径影响很大, 粒径越小, 比表面积越大, 电荷迁移数越多, 紫外吸收越强^[20].

2.4.2 CeO₂ 纳米粉 CO 催化性能表征

CO 是一种有毒气体, 大部分由化石燃料不完全燃烧产生. 将 CO 催化转化为相对无害的 CO₂, 是降低 CO 对环境危害的有效方法之一. CeO₂ 具有立方萤石结构, 随着氧化还原气氛的不同, 铈可以在 Ce⁴⁺和 Ce³⁺之间转变, 在结构中易于形成流动性的氧空位, 并且其萤石结构不发生变化, 这些性质使得它成为 CO 氧化催化剂的重要组分^[21]. 用 CO 转化率分别为 50%和 90%时的反应温度 T_{50} 和 T_{90} 来表征 CeO₂ 对 CO 的催化活性. 结果如图 9 所示, T_{50} 和 T_{90} 分别为 215℃和 250℃. 较文献[21]中得到的粉体的 T_{50} 和 T_{90} 低. 这可能是因为大的表面积产生了更多的表面氧空位, 在催化 CO 氧化时有较快的晶格氧迁移速率和晶格氧量而显示较好的 CO 氧化性能^[22].

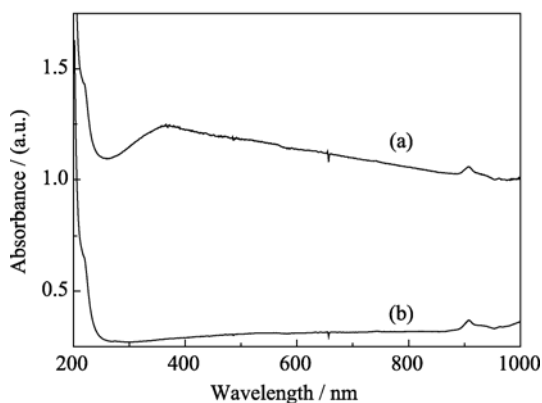


图 8 CeO₂ 纳米粉(a)与厂售 CeO₂(b)UV 吸收性能
Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of CeO₂ nanopowders (a) and commercial CeO₂ (b)

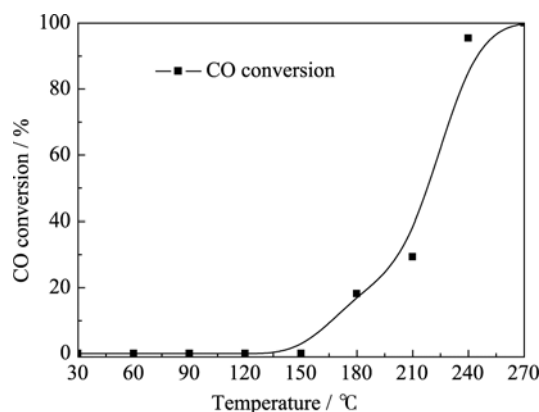


图 9 CeO₂ 纳米粉的 CO 催化性能
Fig. 9 CO catalytic performance of CeO₂ nanopowders

3 结论

1)粒径小于 0.3 μm 的碳化铈粉末在投料比为 1:20(g/mL)的悬浮液中, 经 18 h(30℃恒温)水解反应后得到短棒状 Ce(OH)₃ 滤饼, 滤饼在空气中经 80℃/4 h 烘干得到比表面积 149 m²/g 的淡黄色 CeO₂ 纳米粉.

2)碳化铈水解氧化法制备的纳米 CeO₂ 有良好的紫外吸收性能和较强的催化氧化 CO 性能.

3)本工艺操作简单, 可以工业化生产, 由于不涉及酸、碱和催化剂是国内外提倡的绿色工艺.

致谢: 实验过程中得到上海大学微结构重点实验室李强、彭剑超、虞伟钧、褚于良、楼燕燕、鲁波、白琴等同志的帮助, 在此一并致谢.

参考文献:

- [1] Williams D K, Bihari B, Tissue B M, *et al.* Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic Eu³⁺: Y₂O₃ and comparison to Eu³⁺: Y₂O₃ nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(6): 916-920.
- [2] 邱冠周, 宋晓岚, 曲 鹏. 影响纳米 CeO₂ 沉淀法合成的工艺因素研究. *稀土学报*, 2005, **23**(3): 321-327.
- [3] Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalysts. *Catalysis Today*, 2004, **90**(3/4): 183-190.
- [4] Izu N, Oh-Hori N, Itou M, *et al.* Resistive oxygen gas sensors based on Ce_{1-x}Zr_xO₂ nanopowder prepared using new precipitation method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **108**(1/2): 238-243.
- [5] 陈 杨, 陆景霞, 陈志刚(CHEN Yang, *et al.*). 核结构 PS/CeO₂ 复合微球的制备及其在化学机械抛光中的应用. *无机化学学报*

- (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2011, **27(1)**: 66–72.
- [6] DI Jing, WANG Cheng-Yang, CHEN Ming-Ming, *et al.* A novel composite electrolyte based on CeO_2 for low temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(3)**: 573–577.
- [7] Ksapabutr B, Gulari E, Wongkasemjit S. Sol-Gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **99(2/3)**: 318–324.
- [8] ZHAO Xiao-Bing, YOU Jing, LU Xiao-Wang, *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization and property of CeO_2 nanotube. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(2)**: 159–164.
- [9] Bai J Y, Xu Z D, Zheng Y F, *et al.* Shape control of CeO_2 nanostructure materials in microemulsion systems. *Materials Letters*, 2006, **60(9/10)**: 1287–1290.
- [10] 刘 强, 陈志刚, 赵晓兵, 等(LIU Qiang, *et al.*). 超声雾化反应法制备 CeO_2 纳米粉体. 中国稀土学报(J. Rare Earth), 2008, **26(4)**: 516–520.
- [11] 郭广生, 李 铎, 王志华, 等(GUO Guang-Sheng, *et al.*). 激光蒸凝法制备氧化铈纳米粒子. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2005, **34(6)**: 928–931.
- [12] 盖广清, 董相廷, 王进贤, 等(GAI Guang-Qing, *et al.*). 室温固相反应法制备 CeO_2 纳米晶. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36(S3)**: 437–439.
- [13] 倪建森, 丁伟中. 一种用碳锰合金生产四氧化三锰的方法. 中国, CN, 2008 10203968.9, 2011.01.19.
- [14] Li Q T, Ni J S, Wu Y Q, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{La}(\text{OH})_3$ nanopowders from hydrolysis of lanthanum carbide. *Journal of Rare Earths*, 2011, **29(5)**: 416–419.
- [15] 徐华蕊, 李凤生, 陈舒林, 等. 沉淀法制备纳米级粒子的研究—化学原理及影响因素. 化工进展, 1996(5): 29–31.
- [16] 黄 凯, 郭学益, 张多默. 超细粉末湿法制备过程中粒子粒度和形貌控制的基础理论. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, **10(6)**: 319–324.
- [17] 韩业斌, 梅 燕, 聂祚仁, 等(HAN Ye-Bin, *et al.*). 纳米 CeO_2 单晶的制备与热处理对粒径的影响. 中国有色金属学报(T. Non-ferr Metal Soc.), 2006, **16(4)**: 722–727.
- [18] Goharshadi E K, Samiee S, Nancarrow P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: characterization and optical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **356(2)**: 473–480.
- [19] Liu B, Liu B B, Li Q J. Solvothermal synthesis of monodisperse self-assembly CeO_2 nanospheres and their enhanced blue-shifting in ultraviolet absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **503(2)**: 519–524.
- [20] 朱兆武, 龙志奇, 崔大立, 等(ZHU Zhao-Wu, *et al.*). 超细 CeO_2 粉体的制备及其紫外线吸收性能. 中国有色金属学报(T. Non-ferr Metal Soc.), 2005, **15(3)**: 435–440.
- [21] 刘 懿. 铈基催化剂上一氧化碳氧化反应机理的研究. 上海: 华东理工大学硕士论文, 2010.
- [22] Aneggi E, Llorca J, Boaro M, *et al.* Surface-structure sensitivity of CO oxidation over polycrystalline ceria powders. *Journal of Catalysis*, 2005, **234(1)**: 88–95.