

超细氧化铈制备工艺研究

吴文远, 薛首峰, 边雪, 王振峰
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 针对传统的沉淀法制备氧化铈工艺, 研究了以 CeCl_3 溶液为原料的超声喷雾热解法制备超细 CeO_2 短流程工艺路线. 通过 TG-DTA 实验研究 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程, 利用 XRD, SEM 和 TEM 表征了沉淀法和喷雾热解法制得的样品, 最后从产品、流程及资源综合利用等方面对两种工艺进行对比分析. 结果表明: $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 25 ~ 233 $^{\circ}\text{C}$ 为脱水反应, 热分解温度为 500 $^{\circ}\text{C}$, 高于 583 $^{\circ}\text{C}$ 热分解完全; 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时超声喷雾热解法制备的 CeO_2 分散性好、形貌规则, 粒度主要分布在 0.11 ~ 0.80 μm , 沉淀法制备的 CeO_2 有团聚现象且形貌不规则. 超声喷雾热解法是一种流程短、资源综合利用高且产品形貌规则的清洁工艺技术.

关 键 词: 氧化铈; 喷雾热解; 沉淀; XRD; 热力学

中图分类号: TF 803.24

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)06-0800-05

Study on the Preparation Process for CeO_2 Superfine Powder

WU Wen-yuan, XUE Shou-feng, BIAN Xue, WANG Zhen-feng

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: wuwy@mm.neu.edu.cn)

Abstract: Compared with traditional precipitation process, a short process for preparation of CeO_2 superfine powder was investigated by ultrasonic spray pyrolysis using CeCl_3 solution as raw materials. The thermal decomposition process of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was examined by TG-DTA experiments. CeO_2 was prepared by the precipitation and spray pyrolysis method respectively at 600 $^{\circ}\text{C}$, which was characterized by XRD, SEM and TEM. The two methods were compared in terms of products, processes and the resource comprehensive utilization. The results showed that the reaction of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 25 ~ 233 $^{\circ}\text{C}$ was a dehydration reaction, the thermal decomposition start temperature was 500 $^{\circ}\text{C}$ and end temperature was 583 $^{\circ}\text{C}$. The product synthesized via ultrasonic spray pyrolysis has good dispersion, regular morphology and the particle size distribution between 0.11 ~ 0.80 μm , while the morphologies of the products obtained by precipitation process was not regular and agglomerate was also observed. Obviously, ultrasonic spray pyrolysis method is a clean technology with short process, high level resource comprehensive utilization and controllable product morphologies.

Key words: ceria; spray pyrolysis; precipitation; XRD; thermodynamic

二氧化铈(CeO_2)是一种重要的稀土氧化物,其特殊的物理化学性质引起了广泛的关注.近年来,人们对于不同形貌 CeO_2 的制备、表征、物理化学性质及应用等方面开展了大量的研究工作^[1-3],特别地, CeO_2 作为无机陶瓷材料或功能材料基体应用于光学抛光^[4]、催化^[5-6]、太阳能电池^[7]、固体燃料电池^[8]和气敏传感器^[9]等领域.

据文献报道,超细 CeO_2 的制备方法有:水热

法、机械化学法、燃剂燃烧法、微波辅助多元醇法和喷雾热解法等.通过选择不同的方法,可以制备出具有不同形貌特点的 CeO_2 微纳米粉体. Chen 等^[10]采用水热法,以 $\text{CeNO}_3/\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 为原料时,得到直径约 30 nm,长约 100 nm 的棒状 CeO_2 . Li 等^[11]采用机械化学法,以 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备了纳米 CeO_2 颗粒. 吴苗红等^[12]使用甘油和甘露醇为燃剂,采用燃剂

燃烧法制备了片状疏松结构的纳米颗粒. Mercadelli 等^[13]采用微波辅助多元醇法,改变不同的温度时分别得到形貌为方形、花状和针状的 CeO_2 颗粒. Chen 等^[14]采用超声喷雾热解法,以 $\text{Ce}(\text{Ac})_3$ 为原料在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 制备了表面不平的碗状 CeO_2 粉体. Kang 等^[15]报道了溶液中加入柠檬酸和乙二醇,喷雾热解得到的 CeO_2 是壳层较薄、破碎的非球形结构. Shih 等^[16]分别用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 三种不同的铈盐,通过超声喷雾热解法制备了球形 CeO_2 ,由于不同的铈盐溶解度不相同,在热解过程中发生体相沉淀,局部体相沉淀和表层沉淀导致形成多孔结构、空心结构及实心结构等不同形貌的颗粒. Xu 等^[17]报道了超声喷雾水解法以 CeNO_3 为原料、在溶液中加入草酸二甲酯,载气中引入水蒸气,延缓了液滴中溶液的蒸发速度,促使液滴中铈离子发生体相沉淀形成实心结构. 利用超声喷雾热解法制备 CeO_2 不仅可以得到分散性较好的球形颗粒,而且对于提高改进 CeO_2 的生产方法具有重要的工业意义. 稀土铈的冶金提取流程主要有浸出、萃取和电解等工序. CeO_2 的生产一般以萃取后的 CeCl_3 溶液为原料,加入过量的沉淀剂,再对沉淀产物焙烧得到 CeO_2 . 将喷雾热解法应用于工业氧化铈的生产是对传统工艺革新的一个重要途径.

然而,将喷雾热解法应用于工业制备 CeO_2 基于这些研究还不充分,仍有大量工作需进一步展开. 以 CeCl_3 溶液为原料的喷雾热解制备氧化铈尚未见报道,本文研究了 CeCl_3 的热分解过程,在此基础上利用 CeCl_3 溶液作为原料通过超声喷雾热解法制备了超细 CeO_2 ,并对喷雾热解法与液相沉淀法两种工艺路线从理论和技术应用等不同方面进行了对比分析研究.

1 实验材料和实验方法

实验原料:工业级 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,蒸馏水.

热重实验:称取 55.9 mg 的固体 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 $25 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时进行 TG-DTA 实验,研究其热分解过程.

沉淀法制备氧化铈:将 53 g 工业级纯度的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水中配制成 Ce^{3+} 离子浓度为 100 g/L 的 CeCl_3 溶液,加入摩尔数过量 10% 的 NaOH (或 Na_2CO_3),将生成的沉淀过滤分离,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干,在管式炉中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热分解焙烧后可得到 CeO_2 样品,该样品记

作 $\text{CeO}_2 - \text{OH}$ (或 $\text{CeO}_2 - \text{CO}_3$).

超声喷雾热解法制备氧化铈:将 53 g 工业级 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水中配制成 Ce^{3+} 离子浓度为 100 g/L 的 CeCl_3 溶液,将配制好的溶液转入超声雾化器,由雾化器雾化为均匀微细液滴随载气进入焙烧炉中进行连续雾化焙烧,生成的 CeO_2 粉末沉积在炉管的出口,该样品记作 $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$,焙烧炉的温度由程序控制升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温,采用水吸收装置回收炉气中的 HCl 和 Cl_2 .

样品的表征与分析:通过 XRD 对得到的产品进行了物相分析,通过 SEM 进行了形貌表征和粒度统计分析,通过 TEM 和 SEAD 对喷雾热解法制备得到的样品微观结构进行了表征与分析.

2 结果与讨论

2.1 七水合氯化铈的热分解过程研究

热重法是一种能够自动、连续地对试样进行动态称量与记录,并在称量过程中按程序控制改变试样温度的方法. 在这个过程中,借助热天平获得样品质量随温度变化的曲线,即热重曲线 (TG). 差热曲线 (DTA) 记录了样品在热分析过程发生的热效应,即吸热与放热现象. TG-DTA 联用可实现实时在线记录热分解过程的质量变化与热效应.

图1所示为 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线. 测试条件为:氧气吹扫氛围,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温区间 $25 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$. 根据图中 TG 曲线计算分析得到 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程划分为4个阶段:1) $25 \sim 233\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,对应于图中 OA 之间的曲线,该阶段的质量失重百分比实验值为 32.3% ,这与脱水反应的理论计算值 33.9% 相符合(见表1),说明脱水反应是该阶段质量变化的主要原

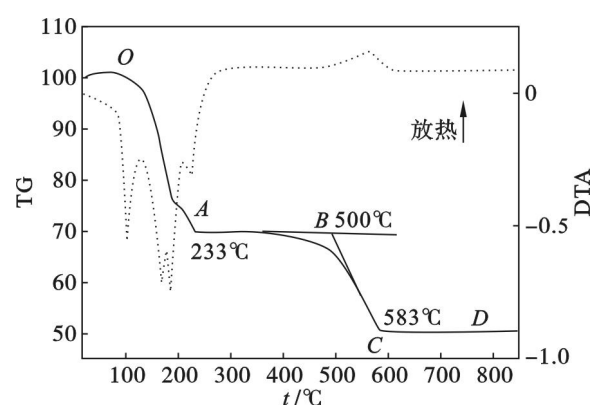


图1 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线
Fig. 1 The TG-DTA curves of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

因.2) 233 ~ 500 °C 区间,对应于图中的 AB 之间的曲线(B 点是由双切线确定的动力学起始温度),样品的质量变化较小,随着温度的升高 CeCl_3 缓慢氧化. 3) 500 ~ 583 °C 区间,对应于图中 BC 之间的曲线,样品质量随温度的升高而迅速减小,同时 DTA 曲上有明显的放热峰, TG 曲线上 AC 之间的质量变化 19.1%,与 CeCl_3 氧化为 CeO_2 的质量变化理论值 19.8% 一致,说明在 AC 曲线对应的温度区间发生热分解氧化反应. 4) 583 ~ 800 °C 区间时,样品质量不随温度的升高而改变,说明生成的 CeO_2 热稳定性好. 在 500 ~ 583 °C, CeCl_3 发生了式(1)所示的热分解反应.

表 1 热分解过程的失重计算

Table 1 Mass loss value in thermal decomposition

区间	质量变化/%		热分解反应
	实验值	理论值	
OA	32.3	33.9	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$
AC	19.1	19.8	$\text{CeCl}_3 \rightarrow \text{CeO}_2$



$$C_{p,i} = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2. \quad (2)$$

$$H_{i,T}^\ominus = H_{i,298}^\ominus + \int_{298}^T C_{p,i} dT. \quad (3)$$

$$S_{i,T}^\ominus = S_{i,298}^\ominus + \int_{298}^T C_{p,i} d \ln T. \quad (4)$$

$$G_{i,T}^\ominus = H_{i,T}^\ominus - TS_{i,T}^\ominus. \quad (5)$$

$$\Delta G_{i,T}^\ominus = \sum \nu_i G_{i,T}^\ominus. \quad (6)$$

$$\Delta H_{i,T}^\ominus = \sum \nu_i H_{i,T}^\ominus. \quad (7)$$

查热力学手册,根据式(2) ~ (7) 分别计算化学反应(1)在 500, 583 和 600 °C 时热分解反应的自由能变值及焓变值(见表 2).

表 2 不同温度时的自由能变及焓变值

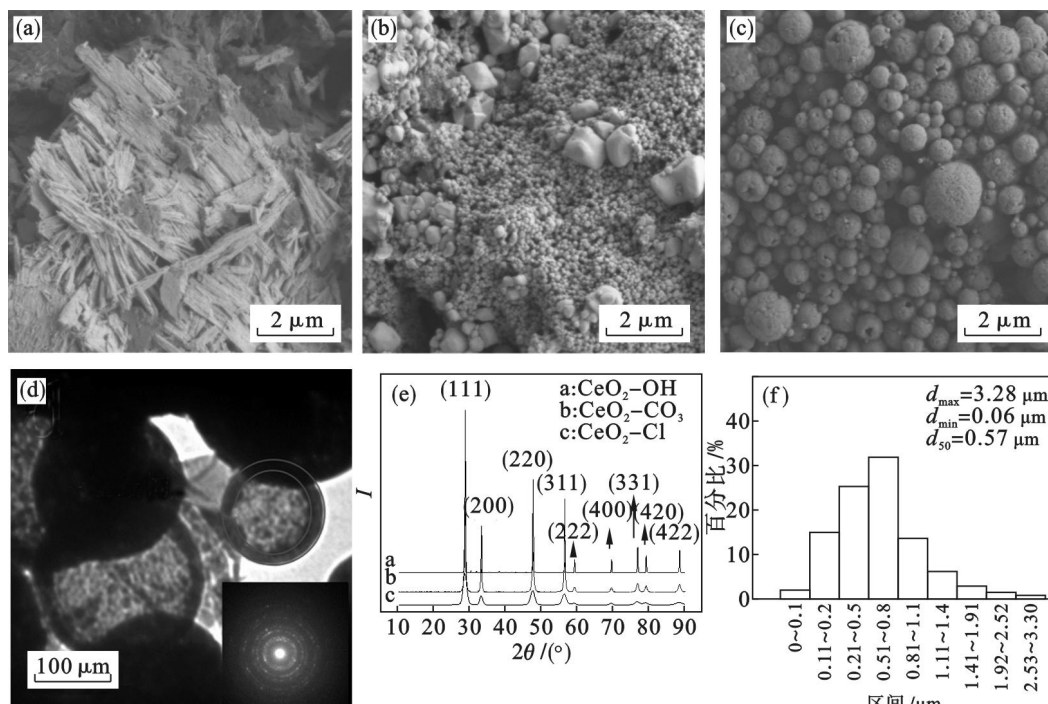
Table 2 The value of Gibbs free energy and Enthalpy at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	$\Delta H_T/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_T/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
500	-73.33	-123.95
583	-74.60	-129.31
600	-198.96	-130.38

热力学计算得到在 500, 583 和 600 °C 时的 $\Delta G_T < 0$, $\Delta H_T < 0$, 说明在相应的温度下,发生自发的放热氧化反应.

2.2 氧化铈的表征与分析

图 2a 所示为以 Na_2CO_3 为沉淀剂制备的 CeO_2 , 多为聚集的棒状颗粒, 团聚严重, 颗粒的尺寸大. 图 2b 所示为以 NaOH 为沉淀剂, 通过沉淀法制备的纳米 CeO_2 颗粒, 由近圆形颗粒和不规则的多面体形状颗粒组成, 其中近圆形颗粒大小约为 0.06 ~ 0.32 μm , 多面体颗粒大小约为

图 2 不同方法制备 CeO_2 的微观结构表征与分析Fig. 2 Microstructure characterization of CeO_2 prepared by different methods

(a)— $\text{CeO}_2 - \text{CO}_3$ 的 SEM 图; (b)— $\text{CeO}_2 - \text{OH}$ 的 SEM 图; (c)— $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的 SEM 图;

(d)— $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的 TEM 图; (e)—XRD 图; (f)— $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的粒度统计直方图.

0.26 ~ 2.69 μm , 近圆形颗粒之间有轻微的团聚现象。

图2c所示以 CeCl_3 溶液为原料通过一步超声喷雾热解法制备的 CeO_2 , 其由形貌规则的球形颗粒组成, 颗粒之间的轮廓边界清晰, 说明所制备的 CeO_2 颗粒有较好的分散性, 图2f为通过对样品 $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的 SEM 图中超过600个颗粒粒径进行统计分析得到的粒度分布图, 所制备的 CeO_2 颗粒粒径分布在 0.06 ~ 3.28 μm , 70% 以上的颗粒分布在 0.11 ~ 0.8 μm , 最大颗粒粒径为 3.28 μm , 最小颗粒粒径为 0.06 μm , D_{50} 为 0.57 μm 。为了进一步研究微观结构, 图2d所示为样品 $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的 TEM 图, 由图中可以看出制备的样品为具有中空结构的球形颗粒, 由图中内嵌的 SEAD 衍射环可以看出样品由多晶纳米晶组成。图2e中的 a, b 和 c 分别为样品 $\text{CeO}_2 - \text{OH}$, $\text{CeO}_2 - \text{CO}_3$ 和 $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的 XRD 图谱, 三种样品的所有衍射峰与 PDF 卡片 (no34-0394) 中衍射峰的 2θ 角度数据一致, 说明样品是由单一的 CeO_2 组成, 没有其他物相成分。样品 $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 的 XRD 图谱中衍射峰出现了宽化, 说明样品是由纳米晶组成, 这与 SEAD 得到的结果一致, 根据谢乐公式(8)计算样品 $\text{CeO}_2 - \text{OH}$, $\text{CeO}_2 - \text{CO}_3$ 和 $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ 在 (111) 晶面方向的尺寸为 59.17, 15.74 和 7.82 nm, 即相应样品的晶粒尺寸依次减小, 喷雾热解法制备的 CeO_2 具有较小的晶粒尺寸。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (8)$$

式中: B 为半高峰宽 (rad); K 为 Scherrer 常数, 0.89; λ 为 X 射线波长, 0.154 nm; θ 为衍射角 (rad)。

这是由于: 1) 相对于 CeCl_3 的热分解过程, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的热分解温度较低; 2) 在喷雾焙烧过程中样品在高温区停留的时间短,

而 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的静态焙烧热分解时, 在高温区的反应时间长; 3) 喷雾热解过程经历了液相蒸发、溶质析出及溶质氧化等复杂的物理化学过程, 需要吸收大量的热量, 因此晶粒长大时系统提供的能量减少; 与此不同的是静态焙烧过程是由固相到固相的转变, 系统中能量使前驱体热分解形成 CeO_2 晶粒, 同时有充分的时间与热量促使晶粒进一步长大。

2.3 氧化铈不同制备工艺的对比

沉淀法是稀土工业生产氧化铈的传统工艺方法, 也是氧化铈形貌可控制备的研究过程中, 采用的基本技术路线。然而, 喷雾热解法由于其可实现多组分元素均匀分布陶瓷材料的制备、短工艺流程及连续化生产等特点, 而具有显著的工艺优势, 这两种不同工艺技术的特点见表3。

图3中工艺流程 I 是以碳酸钠为沉淀剂, 采用沉淀法生产氧化铈的工艺流程示意图。沉淀法技术路线包含沉淀、过滤、焙烧三个工段, 沉淀剂的加入会引入系统外的杂质, 过量的沉淀剂在过滤时随滤液外排造成含钠碱性废水的排放及微量金属元素的流失, 焙烧阶段排出热分解产生的二氧化碳。沉淀法的优点是原理简单、容易操作、对设备的要求不高等; 缺点是流程长、间歇性生产过程、设备占用空间大、自动化程度低、劳动强度大和资源综合利用水平较低等。工艺流程 II 是以氯化铈溶液为原料通过喷雾热解法制备氧化铈的工艺流程。其特点是短工艺流程, 即一步热分解反应完成由氯化铈溶液到氧化铈固体的转变, 热分解产生的尾气成分主要是 HCl , Cl_2 和 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, 通过水吸收装置生成盐酸回收尾气中的 Cl , 实现资源的综合利用。喷雾热解法的关键技术在于高效的气固分离设备及高效的水吸收装置。喷雾热解法的优点是短流程、连续化生产过程、自动化程度高、劳动小和资源综合利用水平较高等。

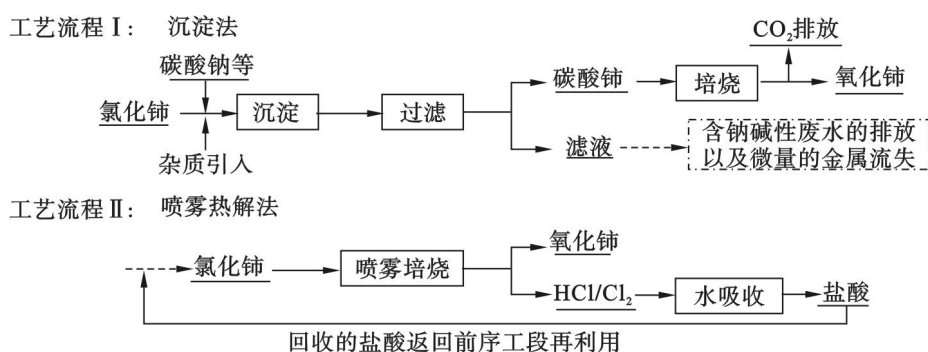


图3 沉淀法与喷雾热解法的工艺流程图

Fig. 3 The process flow diagram of the precipitation and spray pyrolysis

表 3 两种工艺的对比分析
Table 3 The comparison of two different processes

沉淀法	超声喷雾热解法
$2\text{CeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{NaCl}$ $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 3\text{CO}_2$ 产物形貌不规则,易团聚 流程长,间歇生产过程 设备占用空间大 自动化程度低,劳动强度大 资源综合利水平相对低	$2\text{CeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 4\text{HCl} + \text{Cl}_2$ 产物形貌规则,单分散性好 短流程,连续化生产过程 设备集成度高,占用空间小 自动化程度高,劳动强度小 资源综合利水平相对较高

3 结 论

1) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 TG - DTA 分析得到: 25 ~ 233 °C 时发生脱水反应, CeCl_3 的热分解氧化反应的动力学起始温度为 500 °C, 583 °C 反应完全. 热力学计算得到在 500, 583 和 600 °C 时的 $\Delta G_T < 0$, $\Delta H_T < 0$, 说明在相应的温度下发生了自发的放热氧化反应.

2) 沉淀法制备的 CeO_2 分散性差, 形貌不规则, 超声雾化法制备出了单分散且形貌规则具有中空结构球形 CeO_2 , 粒度分布在 0.06 ~ 3.28 μm , 70% 以上的颗粒分布在 0.11 ~ 0.8 μm , 最大颗粒直径 3.28 μm , 最小颗粒粒径 0.06 μm , D_{50} 为 0.57 μm .

3) 通过超声雾化法与沉淀法工艺的对比分析可知, 超声雾化法是一种短流程、资源综合利用水平高且有着美好应用前景的清洁生产工艺技术.

参考文献:

- [1] Zhang D, Xie Q, Wang M, et al. O/W/O double emulsion-assisted synthesis and catalytic properties of CeO_2 hollow microspheres[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12: 1529 - 33.
- [2] Tan J, Tan H, Lin M, et al. Three dimensional structure of CeO_2 nanocrystals[J]. *The Journal of Chemical Physics C*, 2011, 115: 3544 - 3551.
- [3] 董相廷, 刘桂霞, 孙晶, 等. CeO_2 纳米水溶胶的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 229 - 231.
(Dong Xiang-ting, Liu Gui-xia, Sun Jing, et al. Preparation of CeO_2 nanoparticles hydrosol[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, 31(3): 229 - 231.)
- [4] Kosynkin V, Arzgatkin A, Chtouts M, et al. The study of process production of polishing powder based on cerium dioxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303/304: 421 - 425.
- [5] Zhang D, Qian Y, Shi L, et al. Cu-doped CeO_2 spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 26: 164 - 168.
- [6] Jacques B, Laetitia O, Benoist R, et al. Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/ CeO_2 catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75(1): 29 - 34.
- [7] Avelino C, Pedro A, Hermenegildo G, et al. Hierarchically mesostructured doped CeO_2 with potential for solar-cell use [J]. *Nature Materials*, 2004, 6(3): 394 - 397.
- [8] William C, Yong H, Woonchul J, et al. High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria - Pt and ceria - Ni composite anodes[J]. *Nature Materials*, 2012, (2) 11: 155 - 161.
- [9] Chen C, Liu C. Doped ceria powders prepared by spray pyrolysis for gas sensing applications [J]. *Ceramics International*, 2011, 37: 2353 - 2358.
- [10] Chen Y, Liu T, Wang Z, et al. Synthesis and characterization of CeO_2 nanorods [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 6607 - 6610.
- [11] Li Y, Chen W, Chen C, et al. Synthesis of CeO_2 nanoparticles by mechanochemical processing and the inhibiting action of NaCl on particle agglomeration [J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 48 - 52.
- [12] 吴红苗, 刘静, 杨学敏, 等. 燃烧剂对燃烧法合成 CeO_2 纳米粉体的影响 [J]. 浙江大学学报: 理学版, 2009, 36(3): 309 - 317.
(Wu Hong-miao, Liu Jing, Yang Xue-min, et al. Effect of fuels on the nanosized ceria powder by combustion method [J]. *Journal of Zhejiang University: Science Edition*, 2009, 36(3): 309 - 317.)
- [13] Mercadellia E, Ghetti G, Sanson A, et al. Synthesis of CeO_2 nanoaggregates of complex morphology [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 629 - 634.
- [14] Chen C, Tseng T, Tsai S, et al. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis [J]. *Ceramics International*, 2008, 34: 409 - 416.
- [15] Kang H, Kang Y, Koo H, et al. Nanosized ceria particles prepared by spray pyrolysis using polymeric precursor solution [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 127: 99 - 104.
- [16] Shih S, Wu Y, Chen C, et al. Controlled morphological structure of ceria nanoparticles prepared by spray pyrolysis [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 36: 186 - 194.
- [17] Xu H, Gao L, Gu H, et al. Synthesis of solid spherical CeO_2 particles prepared by the spray hydrolysis reaction method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(1): 139 - 144.