

纳米 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的水热合成及表征

张国芳^{1,3}, 薛燕峰², 许交兴¹, 邱晓清¹, 李广社¹, 李莉萍¹

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福建 350002;

2. 吉林大学物理学院, 长春 130023; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 采用水热方法, 在络合剂及氧化剂的辅助下合成出传统方法难以合成的 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体. XRD 结果表明, $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体具有立方萤石结构; 产物的平均粒度约为 4 nm. 小半径、低价态 Co 离子的掺杂导致晶格收缩. 结合 XRD 和 Raman 表征结果确定固溶体的固溶限约为 $x=0.06$. 紫外光谱分析结果表明, Co 离子以混合价态(+2, +3)存在于 CeO_2 晶格中, 随着钴掺杂量的增大, 带隙逐渐蓝移. 低于固溶限样品的室温体相电导率随着钴含量增大而提高.

关键词 水热合成; 钴掺杂; 氧空位; 固溶限

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)04-0603-05

二氧化铈中 Ce^{4+}/Ce^{3+} 具有较小的氧化还原电势(1.3 ~ 1.8 V), 在不同氧化还原气氛下可相互转换. 由于 Ce 离子在变价过程中可形成不稳定的氧空位, 因此在催化剂、助催化剂和固态氧化物燃料电池^[1~3] 等方面都具有非常独特的应用. 然而, 由于自身的化学属性及结构特点等原因, CeO_2 在实际应用中存在局限性^[3,4]. 研究表明, 将 CeO_2 与其它金属氧化物相结合形成的 CeO_2 基化合物(如 CeO_2/Nd_2O_3 ^[2], CeO_2/ZrO_2 ^[5], $CeO_2/BiO_{1.5}$ ^[6] 等), 与纯 CeO_2 相比, 离子传导能力和氧存储能力更强, 反应活性和稳定性更好. 与 Ce^{4+} 离子相比, 第一过渡金属离子具有小半径、低价态的特点. 将其掺杂到 CeO_2 晶格中, 必然导致晶格尺寸和氧空位浓度的变化^[3,7], 从而引起一系列性能的改变. 钴氧化物与 CeO_2 相结合所制备的材料催化性能很好^[8], 具有潜在的应用前景. 对于钴的氧化物, 如尖晶石结构的 Co_3O_4 、面心立方结构的 CoO , 其结构与 CeO_2 有很大差别. 因此钴离子在 CeO_2 中的固溶限受到限制, 如温度高于 1500 °C 时, 固溶限只有 3%^[9]. 目前通常采用共沉淀法^[10] 和浸渍法制备 CoO_x/CeO_2 纳米复合材料^[11]. 由于这些材料不是单相物质, 严重制约了结构与性质关系的研究, 也无法对钴掺杂 CeO_2 中所形成的固溶体的固溶限、结构及光谱特性等基础问题进行研究. 解决上述问题的关键在于合成出单相 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体. 因此, 本文采用水热法, 通过改变合成路径合成了一系列不同比例的 CeO_2 掺杂钴纳米固溶体材料, 研究了固溶体的形成机制、结构性质和电导率, 并利用光谱技术判断固溶限.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 络合剂 NH_4OH (质量分数 25%), 氧化剂 $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 (体积分数 30%) 和 $NaOH$ 均为上海国药集团化学试剂有限公司的分析纯试剂.

XRD 表征在日本 Rigaku 公司 DAMX2500 X 射线粉末衍射仪上完成, $Cu K\alpha$ 辐射. 以 Ni (纯度 99.9%) 为内标, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$. 样品的比表面积采用美国 Micromeritics ASAP2020 C + M 全自动比表面积和孔隙度分析仪测定. 固体样品紫外光谱采用美国 Perkin Elmer 公司 Lambda-900 紫外-可见-近红外分光光度计测试. Raman 光谱采用含 He-Ne 激光器的 JY-HR 800 光谱仪测试, 激发波长为

收稿日期: 2006-09-04.

基金项目: 福建省自然科学基金(批准号: Z0513021)和中国科学院“百人计划”项目资助.

联系人简介: 李莉萍(1963 年出生), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事凝聚态物理及固体无机化学研究.

E-mail: lipingli@fjirsm.ac.cn

632.8 nm, 输出功率为 20 mW. 室温交流阻抗测试所用仪器为美国 Agilent 公司的 Agilent 4284A LCR 分析仪.

1.2 实验过程

采用两种路径制备样品. (1) 首先向 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中滴加 NaOH 溶液得到悬浮液, 搅拌 4 h 后将悬浮液移入聚四氟乙烯反应釜中, 在 200 °C 反应 48 h 后自然冷却至室温. 所得产物用蒸馏水抽滤洗涤, 于 80 °C 干燥 12 h. (2) 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液按一定摩尔比均匀混合得到溶液, 在机械搅拌下滴加过量的氨水 (20 mL) 得到悬浮液, 加入氧化剂 H_2O_2 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 搅拌 10 min 后, 再逐滴滴加 6 mol/L 的 NaOH 溶液, 调节体系的 pH 值到预定值. 继续搅拌 4 h 后将悬浮液移入反应釜中, 按照路径(1)的条件进行水热反应.

2 结果与讨论

2.1 合成条件的影响

图 1(A) 为通过不同合成路径所制得产物的 XRD 谱图. 在路径(1)中, 仅加入 NaOH 并调节 pH 至 13.0 后进行水热反应, 即使 Co 掺杂量 $x = 0.05$, 在 $2\theta = 20.2^\circ$ 和 38.9° 附近仍可观察到弱的衍射峰 (如谱线 *a* 中的放大部分). 分析结果表明, 这些衍射峰来自于 CoOOH . 在合成路径(2)中, 以 NH_4OH 为络合剂, 选择 H_2O_2 为氧化剂, 用 NaOH 调节 pH 至 13.0, 当钴含量 $x = 0.08$ 时, 同样观察到 CoOOH 的衍射峰 (见谱线 *b*). 然而以 NH_4OH 为络合剂, 选用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂, 调节 $\text{pH} = 10.0$, 当钴含量为 $x = 0.08$ 时, 尽管 XRD 图中未观察到 CoOOH 等杂相的衍射峰 [图 1(A) 谱线 *c*], 但实验发现水热反应后的滤液呈粉红色, 滤液的 $\text{pH} = 7.0$. 对滤液进行化学分析, 发现粉色滤液里含有钴离子. 进一步用 NaOH 提高反应体系的 pH 值至 13.0, 水热反应后的滤液呈无色透明, 其 $\text{pH} = 11.5$. 滤液经过化学检验未发现钴离子, 当钴含量低于 $x = 0.10$ 时, XRD 谱图显示为单相结构 [见图 1(B)].

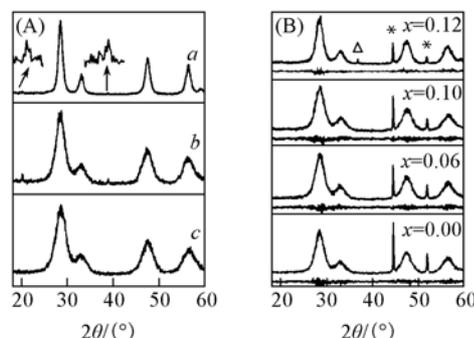


Fig. 1 XRD patterns of the products synthesized under different conditions

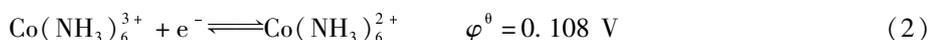
(A) *a*. NaOH , $\text{pH} = 13$, $x = 0.05$; *b*. H_2O_2 , NH_4OH , $\text{pH} = 13$, $x = 0.08$; *c*. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4OH , $\text{pH} = 10$, $x = 0.06$. (B) NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{pH} = 13$. The down curves are the differential results. Symbols * and Δ denote the internal standard of Ni and impurity Co_3O_4 .

2.2 合成机理推测

$\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的形成与钴离子的状态密切相关. 若钴的价态为 +2 价, 与 CeO_2 中的 Ce^{4+} 价态相差较大, 根据电荷平衡原则, 掺杂一个 Co^{2+} 离子即导致一个氧缺位的产生, 氧空位浓度迅速增加会引起体系能量的变化, 使体系稳定性降低. 同时, 通过考察钴的氧化物 (如 Co_3O_4) 发现, Co^{2+} 为四面体配位, Co^{3+} 为八面体配位^[11], 即 Co^{3+} 倾向于高配位. 根据相似相溶原则, 提高钴的价态可能会使其在二氧化铈中的固溶限增大. 在路径(1)中, 向反应体系中仅加入 NaOH 溶液, 所生成的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在碱性条件下转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 的电极电势较高:



尽管 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在空气中可以进行缓慢氧化, 但反应速度以及氧化效率较低, 导致产物出现杂相. 因此需要降低其反应电极电势, 加快反应速率, 提高氧化效率. 钴氨络合物氧化的电极电势相对 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 要低:



在路径(2)中加入过量的 NH_4OH , 使 Co^{2+} 离子先与氨络合, 形成钴氨配合物, 再加入氧化剂以促进反应向生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的方向进行. 另一方面, 通过形成配合物使钴在水热合成过程中缓慢释放沉

淀, 可以使产物掺杂得更加均匀^[12]. 然而当选择 H_2O_2 为氧化剂时, 水热反应后所得到的产物仍然有 $CoOOH$ 杂相. 这可能是在碱性条件下 H_2O_2 不稳定以及氧化性较低 ($\Phi^\theta = -0.076$ V), 无法促进反应. 当氧化剂为 $(NH_4)_2S_2O_8$ 时, 由于 $S_2O_8^{2-}$ 具有较强的氧化性及稳定性, 可以在碱性环境下促进反应进行. 同时, 加入强氧化剂还可促进 CeO_2 的生成^[13], $S_2O_8^{2-}$ 反应后形成的 SO_4^{2-} 可以进一步阻止纳米粒子的长大, 控制产物的粒度^[14].

掺杂效果还受到反应体系 pH 值的影响. 反应体系中添加络合剂 NH_4OH 以及氧化剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 后, 当调节反应体系的 $pH = 10.0$ 时, 水热反应后的滤液中有钴离子残留, 这是由于水热反应过程中消耗 OH^- , 而引起反应体系的 pH 值降低, 使反应液呈现出弱酸性, 导致部分呈两性的 Co 离子溶解到溶液中. 可以推测, 当 $pH = 10.0$ 时, Co 离子没有完全参加反应. 调节 $pH = 13.0$ 后, 整个水热合成过程都是在碱性条件下进行的, 抑制了钴离子的溶解, 水热后的反应液呈无色透明, 几乎不含钴离子.

2.3 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的结构特征和固溶限

采用路径(2)合成系列 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.00 \sim 0.12$) 样品的 XRD 谱图及其 Retica 拟合结果在图 1(B) 中给出. 结果表明, 当 $x < 0.1$ 时, 样品为单相萤石结构; 当钴含量 $x > 0.1$ 后, XRD 谱图中出现 Co_3O_4 杂相. 因此可以初步判断, 钴在 CeO_2 中的固溶限在 10% 以下. 由 (111) 衍射峰计算得到样品的平均粒径为 4 nm, 并且不同掺杂比例样品的粒径基本一致, 说明掺杂浓度对粒度的影响很小. 通过 BET 技术表征, 发现 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 样品比其它方法所得产品具有更高的比表面积^[1,8] [177.2 m^2/g ($x = 0.00$), 183.6 m^2/g ($x = 0.02$), 186.9 m^2/g ($x = 0.04$), 206.5 m^2/g ($x = 0.06$), 196.2 m^2/g ($x = 0.08$), 185.2 m^2/g ($x = 0.1$)].

图 2 为拟合得到 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的晶胞参数 a 与 Co 含量的关系. 随着掺杂浓度的增大, 晶胞参数逐渐减小, 由 0.5422 nm (CeO_2) 变化至 0.5406 nm ($Ce_{0.9}Co_{0.1}O_{2-\delta}$). 这主要是由于二价、三价钴离子半径 [$r(Co^{2+}) = 0.090$ nm, $r(Co^{3+}) = 0.061$ nm] 小于 $r(Ce^{4+})$ (0.097 nm) 所致. 另外根据价态平衡效应, Co 的掺入引入氧缺位, 也会使晶胞参数减小 [$r(V_o) = 0.1164$ nm, $r(O) = 0.138$ nm].

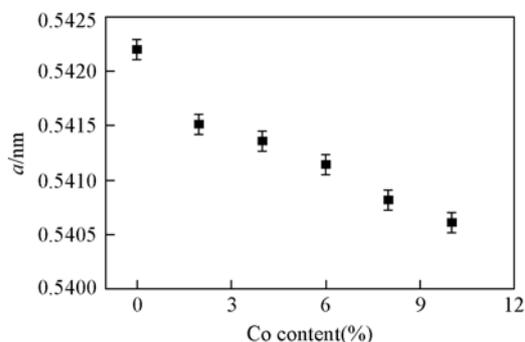


Fig. 2 Co dopant dependence of lattice parameter

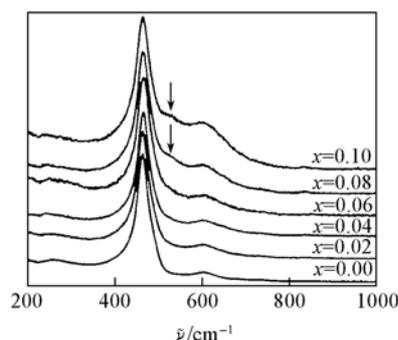


Fig. 3 Raman spectra of solid solutions at dopant contents

图 3 为样品微区 Raman 光谱, 用以更精确地确定 Co 在 CeO_2 中的固溶量. 纯的 CeO_2 谱图中观察到 462 和 602 cm^{-1} 两个峰, 分别对应于 F_{2g} 振动模式和氧缺位的振动^[15]. 对于 $x \leq 0.06$ 的 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体, 其 Raman 光谱与纯的 CeO_2 相同, 表明 Co 离子的掺杂并未改变 CeO_2 的立方萤石结构. 当 Co 含量 $x > 0.06$ 时, 在 520 cm^{-1} 处出现了新的振动峰 (如图 3 中箭头所指), 且此振动峰的强度随着 Co 含量的增大而增强, 分析表明, 它为 Co_3O_4 的特征 Raman 振动峰^[16]. 由此可见, Co 在 CeO_2 中的固溶限约为 $x = 0.06$.

2.4 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的电子结构和物理化学性质

紫外-可见漫反射光谱可被用来研究金属离子的 $d-d$ 和 $d-f$ 跃迁, 确定化合物中的离子价态^[3]. Co^{2+} 与 Co^{3+} 离子分别具有 $3d^7$ 和 $3d^6$ 电子组态, 表现出不同的晶体场劈裂. 通过研究 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的紫外-可见漫反射光谱中 Co 离子的特征电子跃迁, 可以确定 Co 离子在化合物中的价态. 图 4 为典型样品 $Ce_{0.94}Co_{0.06}O_{2-\delta}$ 的紫外-可见漫反射光谱. 与纯 CeO_2 不同, 样品在可见区另有两个漫反射峰. 通

过高斯拟合, 得到两个漫反射峰的峰位分别位于 460 和 515 nm, 对应于 $p(O^{2-}) \rightarrow e_g(Co^{3+})$ 和 $p(O^{2-}) \rightarrow t_2(Co^{2+})$ 的跃迁^[17]. 因此钴离子在 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 中的价态以 +2 价及 +3 混合价存在.

图 4 插图中为按照直接跃迁模式得到的 $(\alpha h\nu)^2$ 与能量 $h\nu$ 的关系. 未掺杂 CeO_2 纳米颗粒的能隙为 3.04 eV. 随着掺杂量的增大, 能隙逐渐蓝移, $Ce_{0.94}Co_{0.06}O_{2-\delta}$ 固溶体的能隙达到 3.35 eV. 许多因素对能隙变化有影响. 对于纳米粒子, 随着粒度的减小, 量子尺寸效应可引起能隙蓝移^[18]. 而本实验中样品粒度基本相同, 因此尺寸效应的影响可以忽略不计. 能隙的变化主要是由钴离子的掺杂效应引起的. 文献^[19]报道了在高压下, TiO_2 的晶格收缩导致能隙蓝移. 对于 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体, 晶胞参数随着掺杂浓度的增大而逐渐减小[图 2], 因此掺杂引起晶胞体积的减小可能对能隙的蓝移具有一定的贡献; 其次钴离子掺杂形成固溶体导致晶格缺陷浓度增大, 可能导致价带与导带之间能量差增大^[7]; 另一方面, 对于磁性离子掺杂的半导体化合物, 能隙的变化可能与磁性离子之间的磁相互作用^[20]、载流子浓度和有效质量的变化等因素有关^[21], 详细原因有待进一步深入研究.

$Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的电导率通过交流阻抗测量得到. 图 5(A) 和 (B) 分别给出 $Ce_{0.94}Co_{0.06}O_{2-\delta}$ 样品的室温和 340 °C 时的阻抗谱, 其它样品的阻抗谱与之类似. 在频率为 20 Hz ~ 1 MHz 的范围内, 室温阻抗谱由一个压扁的圆弧和一近似直线部分组成. 当温度为 340 °C 时, 低频端出现另一圆弧. 对于纳米晶, 表面成分占多数, 使得晶界电阻增大. 因此高频端的圆弧部分来自纳米晶的体相贡献, 低频的端的圆弧部分为晶界的贡献. 考虑到所测样品的厚度和面积, 得到 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的室温体电导率分别为 1.03×10^{-6} S/cm ($x=0.00$), 2.47×10^{-6} S/cm ($x=0.02$), 2.77×10^{-6} S/cm ($x=0.04$) 和 1.49×10^{-6} S/cm ($x=0.06$).

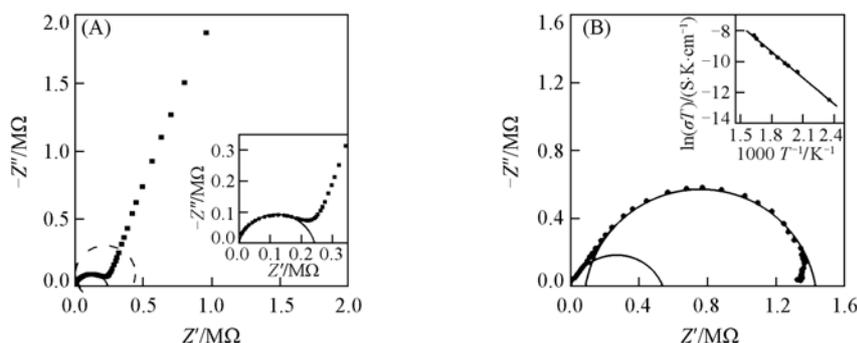


Fig. 5 Typical AC impedance plots for $Ce_{0.96}Co_{0.04}O_{2-\delta}$ measured at room temperature (A) and 340 °C (B)

Insets in (A) and (B) show the enlarged impedance spectra and Arrhenius relationship, respectively.

随着掺杂量的增大, 体相电导率逐渐增大. 但当接近固溶限时电导率又呈下降的趋势. 由电导率与温度的关系[见图 5(B) 中的插图] 计算得到样品 $Ce_{0.94}Co_{0.06}O_{2-\delta}$ 的活化能为 0.48 eV. 该活化能明显低于其它离子掺杂的 CeO_2 体系, 如 Bi 掺杂 CeO_2 的活化能为 0.86 eV^[6]. 室温电导率的变化以及较低的活化能与多种因素有关. 纳米晶 $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 固溶体的电导率主要取决于电子/空穴传导、氧离子传导和表面水传导三个方面. 首先 Co 离子掺杂在样品中引入了 Co^{2+}/Co^{3+} 混合价, 可能增加体系的电子传导; 同时纳米晶氧化物表面水的存在也可以使电导率增加和活化能降低^[22]. 另外, CeO_2 晶格中掺入钴离子后, 在晶格中要引入氧缺位. 初始时氧缺位浓度会随着 Co 含量增加而增大, 所以电导率增加. 当 Co 浓度达到一定时, 部分 Co 离子可能占据间隙位置, 从而使氧缺位量减小, 电导率下降. 同时

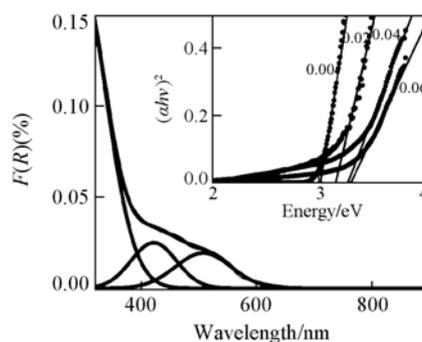


Fig. 4 UV-Vis diffusion spectrum for sample $Ce_{0.94}Co_{0.06}O_{2-\delta}$

The solid lines represent the Gauss fitting results. Inset shows the dependence of band energy $E = (\alpha h\nu)^2$ with cobalt content $x = 0.00; 0.02; 0.04; 0.06$.

在 Co 含量较高时, 氧空位和掺杂离子可能结合形成 $(Co_{Ce}^{\bullet}: V_{O\cdot\cdot})^{\times}$, 这同样可使电导率下降。

参 考 文 献

- [1] Natile M. M. , Glisenti A. . Chem. Mater. [J], 2005, **17**(13): 3403—3414
- [2] LIN Xiao-Min(林晓敏), LI Li-Ping(李莉萍), LUO Wei(罗微), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(4): 531—534
- [3] Murugan B. , Ramaswamy A. V. . Chem. Mater. [J], 2005, **17**(15): 3983—3993
- [4] Trovarelli A. . Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 1996, **38**(4): 439—520
- [5] XU Da-Peng(许大鹏), WANG Quan-Yong(王权泳), ZHANG Gong-Mu(张弓木), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(4): 524—530
- [6] LI Guang-She(李广社), MAO Ya-Chun(毛雅春), LI Li-Ping(李莉萍), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(5): 684—689
- [7] Shan W. J. , Shen W. J. , Li C. . Chem. Mater. [J], 2003, **15**(25): 4761—4767
- [8] Bruce L. A. , Hoang M. , Turney T. W. , *et al.*. Appl. Catal. A[J], 1993, **100**(1): 51—67
- [9] Chen M. , Hallstedt B. , Gauckler L. J. . J. Am. Ceram. Soc. [J], 2003, **86**(9): 1567—1570
- [10] Kang M. , Song M. W. , Lee C. H. . Appl. Catal. A[J], 2003, **251**(1): 143—156
- [11] Cook J. G. , Koffyberg F. P. . Solar Energy Mater. [J], 1984, **10**(1): 55—67
- [12] WU Rong(吴荣), ZHENG Yu-Feng(郑毓峰), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), *et al.*. Acta Phys. Sin. (物理学报)[J], 2004, **53**(10): 3093—3297
- [13] Lee J. S. , Choi S. C. . Mater. Lett. [J], 2004, **58**(3/4): 390—393
- [14] Magnacca G. , Cerrato G. , Morterra C. , *et al.*. Chem. Mater. [J], 2003, **15**(3): 675—687
- [15] Spanier J. E. , Robinson R. D. , Zhang F. , *et al.*. Phys. Rev. B[J], 2001, **64**(24): 245407-1 — 245407-8
- [16] Ohtsuka H. , Tabata T. , Okada O. , *et al.*. Catal. Lett. [J], 1997, **44**(3/4): 265—270
- [17] Kwang J. K. , Young R. P. . Solid State Commun. [J], 2003, **127**(1): 25—28
- [18] Shin T. , Wang J. T. , Yoshiyuki K. , *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 2003, **94**(5): 3654—3656
- [19] Ohta S. , Sekiya T. , Kurita S. . Phys. Stat. Sol. [J], 2001, **223**(1): 265—269
- [20] Rdovanovic P. V. , Ganelin D. R. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**(49): 12207—12214
- [21] Hamberg I. , Granqvist C. G. . Phys. Rev. B[J], 1984, **30**(6): 3240—3249
- [22] Kilic C. , Zunger A. . Phys. Rev. Lett. [J], 2002, **88**(9): 095501-1—095501-4

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanometer $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ Solid Solutions

ZHANG Guo-Fang^{1,3}, XUE Yan-Feng², XU Jiao-Xing¹, QIU Xiao-Qing¹,
LI Guang-She¹, LI Li-Ping^{1*}

(1. State Key Structural Chemistry Laboratory, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China;

3. Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract Using $(NH_4)_2S_2O_8$ and NH_4OH as the oxidizer and chelating agent, respectively, $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ solid solutions were synthesized under hydrothermal conditions and the optimum preparation parameters were explored. The obtained solid solutions had a cubic fluorite structure, and the average particle size was about 4 nm. The lattice parameter monotonously decreased with increasing the cobalt content. The solubility of $x=0.06$ was determined by combining XRD and Raman techniques. Cobalt ions are found to be in a mixed valence state of Co^{2+}/Co^{3+} in CeO_2 lattice. Increasing the cobalt content resulted in a clear blue shift of the absorption threshold edge and an increase of bulk conductivity.

Keywords Hydrothermal synthesis; Cobalt doping; Oxygen vacancy; Solubility (Ed.: M, G)