

文章编号: 1000-5277(2012)04-0060-04

纳米氧化镧的制备及性能研究

王丽华¹, 伊晓东²

(1. 福建师范大学化学与化工学院, 福建 福州 350007;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用热分解法、溶胶-凝胶法和沉淀法制备了纳米氧化镧, 并对其进行 XRD、BET、TEM、CO₂-TPD 和 O₂-TPD 表征. 结果表明, 由不同制备方法获得的纳米氧化镧都为六方晶相结构, 但由沉淀法制得的纳米氧化镧的颗粒最小 (30~50 nm), 由溶胶-凝胶法制得的纳米氧化镧的比表面积最大 (20.8 m²·g⁻¹), 因而这两种方法获得的纳米氧化镧具有较好的吸附氧能力.

关键词: 纳米氧化镧; 制备; 吸附氧能力

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Performance of Nanosized La₂O₃

WANG Li-hua¹, YI Xiao-dong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: La₂O₃ were prepared by decomposition, sol-gel and precipitation methods, respectively, and the properties of the La₂O₃ were determined by XRD, BET, TEM, CO₂-TPD and O₂-TPD. The results showed that all of the samples were hexagonal La₂O₃, smaller size (30~50 nm) and larger specific surface area (20.8 m²·g⁻¹) were obtained by precipitation and sol-gel methods, respectively, which would be favorable to absorb O₂.

Key words: nanosized La₂O₃; preparation; activity of adsorbed oxygen

纳米材料由于其特殊的结构具有表面效应、量子尺寸效应等, 拥有一系列新颖的物理和化学特性. 稀土元素由于本身具有丰富的电子结构, 表现出许多特性, 广泛用于石油化工及汽车尾气净化等领域^[1]. 将稀土氧化物纳米化后, 将使该材料集稀土特性和纳米特性于一体, 具有非稀土纳米材料和稀土非纳米材料所不具有的综合优良特性, 可望大大提高材料的性能.

目前, 纳米稀土氧化物的制备方法有沉淀法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、微乳法^[4]等^[5]. 本文采用相对简单的热分解法、沉淀法和溶胶-凝胶法制备纳米氧化镧, 考察不同的制备方法对纳米氧化镧的颗粒尺寸和比表面积的影响, 并在此基础上研究其吸附氧能力和酸碱性.

1 实验

1.1 氧化镧的制备

La₂O₃ (S) 为商品化的 La₂O₃ (中国医药 (集团) 上海化学试剂公司生产, 99.99%) 直接在 800 焙烧 6 h; La₂O₃ (D) 为硝酸镧 (中国医药 (集团) 上海化学试剂公司生产, AR) 在 800 焙烧 6 h;

收稿日期: 2011-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20433030; 20423002); 福建省教育厅资助项目 (JA09050)

通讯作者: 王丽华 (1973-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 催化化学. E-mail: liwang@fjnu.edu.cn

http://www.cnki.net

La_2O_3 (P) 的制备采用沉淀法, 即称取一定量的硝酸镧(中国医药(集团)上海化学试剂公司生产, AR)和碳酸氢铵(中国医药(集团)上海化学试剂公司生产, AR), $n(\text{硝酸镧})/n(\text{碳酸氢铵}) = 1/3.3$, 分别溶于一定量的蒸馏水中, 然后把这两种溶液混合并在室温下搅拌6 h, 离心分离, 所得沉淀物在110 ℃烘干后于800 ℃焙烧6 h; La_2O_3 (C) 的制备采用溶胶-凝胶法, 即称取一定量的硝酸镧和柠檬酸, $n(\text{硝酸镧})/n(\text{柠檬酸}) = 1/3.3$, 分别溶于一定量的蒸馏水中, 然后将柠檬酸溶液缓慢滴加到硝酸镧溶液中, 并在70 ℃水浴中搅拌, 直至溶液呈粘稠状胶体, 放入烘箱中于110 ℃干燥24 h, 得氧化镧的前驱体, 将此前驱体研磨, 然后在800 ℃焙烧6 h.

1.2 氧化镧的表征

氧化镧的体相组成和结构用X-射线粉末衍射(XRD)方法测定. 以 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 作辐射源, 管电压为40 kV, 管电流为30 mA, 采用石墨单色器滤光, 扫描区间为 $20^\circ \sim 70^\circ$. 氧化镧的比表面积采用BET方法在比表面上测定. 将制得的样品在300 ℃抽真空处理3 h, 以氮气为吸附质, 液氮温度下进行吸附, 用BET方法处理. 氧化镧的TEM测试在JEM-100CX型透射电镜上进行, 放大倍数为10万倍. 氧化镧的 CO_2 -TPD实验在自建的MS-TPD装置上进行, 尾气用四极质谱仪在线检测. 样品(100 mg)先在800 ℃下用氩气(99.999%, $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Linde)处理30 min并在氩气中降至700 ℃, 切入 CO_2 吸附30 min并在 CO_2 气氛下降至室温, 再用氩气(99.999%, $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Linde)吹扫至基线平稳后以 $15^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温脱附. 升温过程中用质谱仪连续跟踪 CO_2 脱附峰. 氧化镧的 O_2 -TPD实验也是在自建的MS-TPD装置上进行, 催化剂(400 mg)先在800 ℃下用空气处理30 min并在空气中降至室温, 用氩气(99.999%, $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)吹扫至基线平稳后以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至800 ℃, 升温过程中用质谱仪连续跟踪 O_2 脱附峰.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

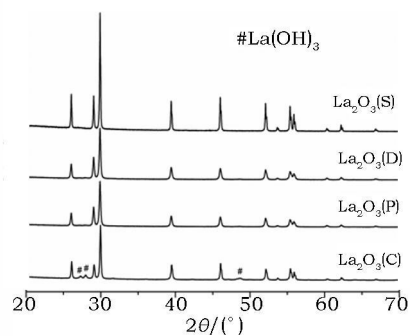
不同制备方法获得的纳米氧化镧的XRD测试结果如图1所示. 由图1可知, 各种方法制得的纳米氧化镧都检测到六方相的 La_2O_3 ($2\theta = 26.09^\circ; 29.11^\circ; 29.95^\circ; 39.49^\circ; 46.04^\circ; 52.13^\circ; 53.89^\circ; 55.39^\circ; 55.89^\circ; 60.45^\circ; 62.26^\circ; 67.30^\circ$), 只是由溶胶凝胶法(La_2O_3 (C))制得的 La_2O_3 除了检测到六方相的 La_2O_3 外, 还检测到少量六方相的 $\text{La}(\text{OH})_3$ ($2\theta = 27.34^\circ; 27.95^\circ; 48.63^\circ$), 这可能是 La_2O_3 吸收了少量的水形成 $\text{La}(\text{OH})_3$; 同时可观察到由硝酸盐分解法(La_2O_3 (D))和沉淀法(La_2O_3 (P))制得的 La_2O_3 的衍射峰略微宽化, 这可能与其颗粒具有较小的尺寸有关.

2.2 TEM 表征

从图2可以看出, 商品化的氧化镧颗粒最大, 大都在100 nm以上, 且粒径分布不均匀; 而由硝酸盐热分解法、沉淀法和溶胶-凝胶法制得的氧化镧颗粒较小, 都在100 nm以内, 且粒径分布也较均匀. 其中, 沉淀法制得的氧化镧颗粒最细, 粒径约在30~50 nm; 而由溶胶-凝胶法制得的氧化镧颗粒较沉淀法的大, 但其呈絮状, 较蓬松.

2.3 CO_2 -TPD 表征

不同制备方法获得的氧化镧 CO_2 -TPD表征结果如图3所示. 由图3可知, 所有的氧化镧都有3~4个 CO_2 脱附峰, 这些脱附峰与不同强度的碱中心相对应. 商品化的氧化镧在260, 493, 741和870出现了4个 CO_2 脱附峰, 其中前两个峰较弱, 后两个峰较强, 分别对应于弱(260 ℃), 中等(493 ℃)和强(741和870 ℃)的碱中心^[6]. 所有氧化镧的脱附峰最高温度都在800 ℃以上, 表明氧化镧具有较强的碱性, 其中商品化氧化镧的碱性是最强的(脱附峰最高温度为870 ℃), 其余3种制备方法获得的



La_2O_3 (S): 商品化的氧化镧; La_2O_3 (D): 硝酸盐分解法; La_2O_3 (P): 沉淀法; La_2O_3 (C): 溶胶-凝胶法

图1 氧化镧的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of La_2O_3

氧化镧的碱性相近。

氧化镧在 25 的干燥 CO_2 气氛中或空气中, 将分别生成单齿配位的碳酸盐物种和碱式碳酸盐^[7]; 在温度高于 450 时将氧化镧暴露于 CO_2 气氛中将生成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 物种^[8]. Van-nice^[9] 等认为碳酸盐和碱式碳酸盐都在 500 ~ 700 分解为 La_2O_3 , 当温度升到 800 以上才分解成 La_2O_3 ; 但氧化镧的制备方法和实验条件都会对碳酸盐分解温度产生影响. 因此, 商品化氧化镧的碳酸盐分解温度较其它制备方法获得的氧化镧碳酸盐的分解温度高, 可能与它们的制备方法有关.

2.4 O_2 -TPD 表征

不同制备方法的氧化镧 O_2 -TPD 表征见图 4. 从图 4 可知, 由溶胶-凝胶法、沉淀法和硝酸盐分解法制得的氧化镧都出现了 O_2 的脱附峰. 由溶胶-凝胶法制得的氧化镧在 321 左右有 O_2 的脱附峰, 峰面积最大; 由沉淀法制得的氧化镧在 325 左右有 O_2 的脱附峰, 峰面积次之; 由硝酸盐分解法制得的氧化镧在 390 左右有 O_2 的脱附峰, 峰面积再次之; 商品化的氧化镧未出现 O_2 的脱附峰, 这可能与不同制备方法获得的氧化镧的比表面积有关(不同制备方法获得的氧化镧的比表面积如表 1 所示). 由于氧化镧晶体中存在着不同类型的缺陷, 如点、线、台阶、角缺陷等^[10]. 在这些缺陷处, 离子的配位数和有效电荷都不同于体相, 比表面积较大的氧化镧, 其晶体表面可能存在较多的缺陷位, 易吸附 O_2 .

表 1 氧化镧的比表面积

Tab.1 BET surface area of La_2O_3

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	O_2 脱附峰/
La_2O_3 (S)	0.9	—
La_2O_3 (D)	5.6	390
La_2O_3 (P)	12.0	325
La_2O_3 (C)	20.8	321

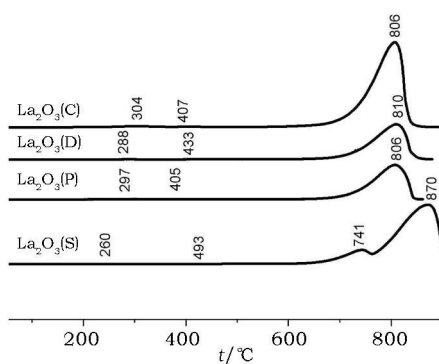
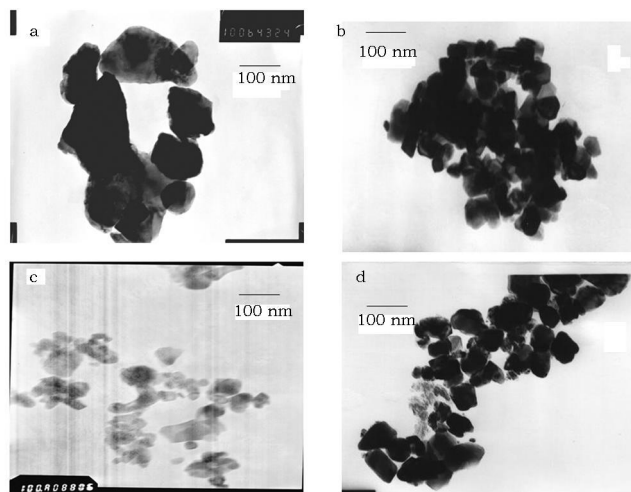


图 3 氧化镧的 CO_2 -TPD

Fig.3 CO_2 -TPD profiles of La_2O_3



a: La_2O_3 (S); b: La_2O_3 (D); c: La_2O_3 (P); d: La_2O_3 (C)

图 2 氧化镧的 TEM 图

Fig.2 TEM micrographs of La_2O_3

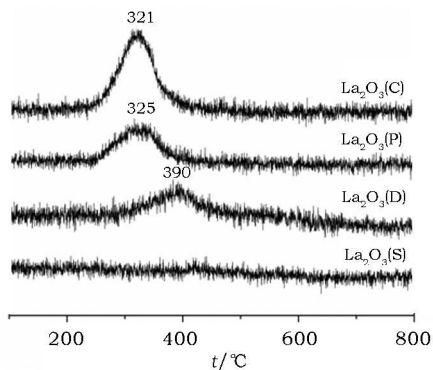


图 4 氧化镧的 O_2 -TPD 表征

Fig.4 O_2 -TPD profiles of La_2O_3

3 结论

制备方法对氧化镧的颗粒尺寸、比表面积、吸附氧能力和碱性有较大的影响. 文中 3 种不同方法制得的氧化镧都较商品化氧化镧具有较小的粒径、较大的比表面积、较强的吸附氧能力和较弱的碱性,

且比表面积与吸附氧能力之间具有相关性.

参考文献:

- [1] 刘治平, 王晓铁. 稀土化合物微粉制备方法的研究进展 [J]. 稀土, 2003, 24 (6): 69– 73.
- [2] Vadivel M A, Navale S C, Ravi V. Synthesis of nanocrystalline La_2O_3 powder at 100 [J]. Mater Lett, 2006, 60 (6): 848– 849.
- [3] 张纪光, 马林, 徐燕. 溶胶-凝胶法制备超细氧化镧粉体及其表征 [J]. 复旦学报: 自然科学版, 1999, 38 (1): 24– 28.
- [4] 冯发美, 何锡阳, 王莹, 等. 纳米 La_2O_3 的反相微乳法制备和表征 [J]. 功能材料, 2011, 42 (1): 37– 39.
- [5] Zhong S L, Deng B, Xu A W, et al. Preparation and characterization of 3D flower-like La_2O_3 nanostructures [J]. Current Nanoscience, 2011, 7 (3): 407– 414.
- [6] Choudhary V R, Uphade B S, Mulla S A R. Oxidative coupling of methane over a Sr-promoted La_2O_3 catalyst supported on a low surface area porous catalyst carrier [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36 (9): 3594– 3601.
- [7] Rosynek M P, Magnuson D T. Infrared study of carbon dioxide adsorption on lanthanum sesquioxide and trihydroxide [J]. J Catal, 1977, 48 (2): 417– 421.
- [8] Turcotte R P, Sawyer J O, Eyring L. On the rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition [J]. Inorg Chem, 1969, 8 (2): 238– 246.
- [9] Klingenberg B, Vannice M A. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate and oxide powders [J]. Chem Mater, 1996, 8 (12): 2755– 2768.
- [10] Long R Q, Wan H L. Promotion of strontium fluoride of neodymium oxide catalysis of the oxidative coupling of methane [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94 (8): 1129– 1135.

(责任编辑: 陈力勤)