

真空辅助硬模板法制备三维有序介孔氧化钕

肖振林 夏云生* 曲 蛟

(渤海大学化学化工学院, 锦州 121000)

摘要: 以介孔氧化硅 KIT-6 为硬模板, 硝酸钕为金属源, 分别在搅拌条件和真空条件下制备具有三维介孔结构的立方多晶氧化钕。采用 XRD、TEM 和氮气吸附-脱附技术对所得样品进行表征。结果表明, 在真空辅助条件下制备所得的氧化钕较在搅拌条件下制备得到的氧化钕具有更规则的三维有序介孔结构, 两者的比表面积分别为 117 和 84 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 真空辅助浸渍; 硬模板法; 有序介孔材料; 氧化钕

中图分类号: O616 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)01-0092-03

Vacuum-Assisted Impregnation Hard-Templating Fabrication of 3D Ordered Mesoporous Neodymium Oxide

XIAO Zhen-Lin XIA Yun-Sheng* QU Jiao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121000, China)

Abstract: Mesoporous neodymium oxides with ordered three-dimensional (3D) cubic polycrystalline structure were fabricated through vacuum-assisted impregnation and mill impregnation route using ordered mesoporous SiO_2 (KIT-6) as the hard template, nitrate neodymium as metal source. The as-prepared materials were characterized by XRD, TEM and N_2 adsorption-desorption. It was found that the mesoporous Nd_2O_3 sample obtained by vacuum-assisted method had a higher surface area ($117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) than that ($84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) of mill impregnation and had a better 3D mesoprosity.

Key words: vacuum-assisted impregnation method; hard-templating; ordered mesoporous material; neodymium oxide

0 引言

介孔材料以其比表面积大、孔道、孔径可调等特点引起研究者的广泛关注, 已由最初的硅基介孔材料发展到硅基和非硅基两大类。稀土氧化物由于具有独特的 f 电子构型, 使其在光、电、催化等方面显示出优越的应用价值^[1-3], 如能制备得到具有发达规则的孔道结构、稳定性高的介孔稀土氧化物, 将在材料领域表现更广泛的优势。稀土介孔氧化物的软模板法合成已有报道^[4-6], 其介孔结构在最后的热处理过程中出现部分塌陷。近年来, 介孔稀土氧化物的制

备新方法也在不断的探索中, 如: 用聚苯乙烯球作模板, 硝酸盐作金属源, 制备了三维有序大孔 CeO_2 和 La_2O_3 ^[7]; Wang 等^[8]则采用乙酸铈作金属源, 通过沉淀法制备了平均孔径 15 nm 的介孔 Eu_2O_3 , 并研究了其光学性质; 采用蒸发诱导自组装法, 用聚乙烯合丁烯-嵌-聚氧乙烯嵌段共聚物作模板, 制备了介孔 Y_2O_3 和 Nd_2O_3 薄膜, 其孔径为 11.5~12.5 nm^[9]。氧化钕(Nd_2O_3) 是一种有着广泛用途的稀土氧化物, 主要应用于发光材料、陶瓷、催化等领域^[10]。本工作在此基础上, 以三维有序介孔氧化硅(KIT-6)作模板, 采用真空辅助法, 制备了三维有序介孔 Nd_2O_3 , 并对其结构进行了表征。

收稿日期: 2010-06-21。收修改稿日期: 2010-10-22。

辽宁省教育厅科学研究基金(No.2006032)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiayunsheng@126.com, Tel: 13269386151

1 实验部分

1.1 样品制备

取氧化钕于烧杯中,滴加 1:1 的硝酸至氧化钕恰好完全溶解,将所得混合物保存在盛有硅胶和浓硫酸的干燥器中浓缩结晶,得到水合硝酸钕晶体。称取 1.1 g 水合硝酸钕溶解在 10 mL 去离子水中得到 A 溶液。取 0.5 g KIT-6 硅模板(其制备详见 Kleitz 等的报道^[10])置于干燥的支管试管中,50 kPa 下抽真空 60 min 后,将 A 溶液缓慢滴加到试管中,并继续保持在真空度下至干燥,得到前驱物 B,将 B 在马弗炉中以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 180 min,自然冷却后取出,用 10% 氢氟酸洗涤所得样品以去除硅模板,再用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h 后得到三维有序介孔 Nd_2O_3 ,命名为 *meso*-Nd-1。实验中的废液做妥善处理。为了比较,依上述配比在普通搅拌浸渍条件下制备得到介孔 Nd_2O_3 样品命名为 *meso*-Nd-2。

1.2 样品表征

采用 Rigaku D/MAX-PC2200 型 X 射线衍射仪分析样品的物相,工作条件为:电压 40 kV,电流 40 mA, Cu $K\alpha$ 辐射源,镍滤光片($\lambda=0.15406\text{ nm}$)。采用 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜观察样品的形貌和孔结构,工作电压 200 kV。样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布的测定使用 Micromeritics ASAP-2020 型比表面和孔径分析仪,比表面积由 BET 方法计算,孔径分布采用 BJH 模型对吸附支曲线计算得到。

2 结果与讨论

稀土硝酸盐分解得到相应的稀土氧化物所需要的温度较高,如硝酸镧分解得到 La_2O_3 的温度为 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$;硝酸钕分解得到 Nd_2O_3 的温度为 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[11]。采用硬模板法制备介孔稀土氧化物可以克服高温灼烧时导致的孔道塌陷,该方法的关键是将无机前驱物充分填充到硬模板的孔道中,再经过灼烧、洗涤、干燥过程得到目标样品,所以采用真空技术期望达到充分填充的目的,有利于制备高比表面积的三维有序介孔稀土氧化物。

图 1 列出的是 *meso*-Nd-1 和 *meso*-Nd-2 样品的低角和广角 XRD 衍射图。从广角 XRD(图 1A)图中可以看出,所制得的 *meso*-Nd-1 和 *meso*-Nd-2 样品的衍射峰与立方 Nd_2O_3 的 PDF 卡 83-1356 相匹配,

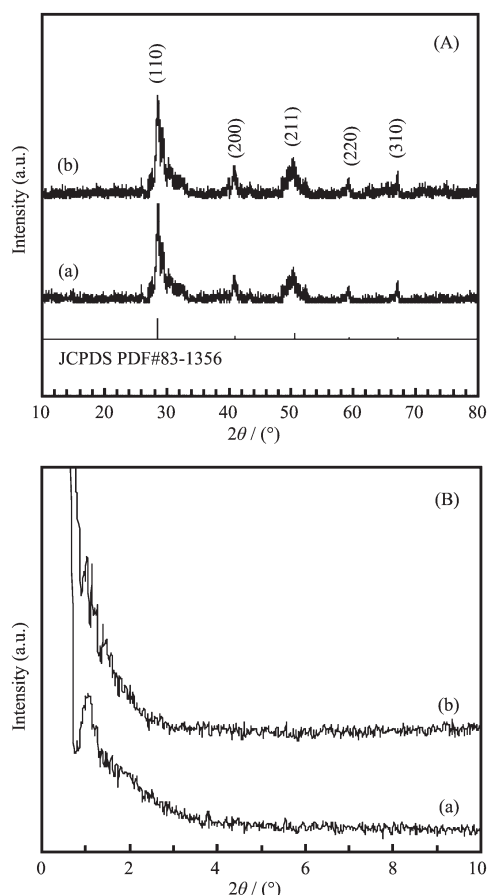


图 1 *meso*-Nd-1(a)和 *meso*-Nd-2(b)的广角(A)及低角(B) XRD 图

Fig.1 (A) Wide-angle and (B) low-angle XRD patterns of (a) *meso*-Nd-1 and (b) *meso*-Nd-2

各个衍射峰所对应的晶面标示于图 1A 的(b)上,其特征衍射峰($2\theta=28.6^{\circ}$ 和 50.6°)有一定的宽化,这与纳米材料的特征相符^[9]。其低角 XRD(图 1B)图中可以看出在 $2\theta=1.1^{\circ}$ 处都出现明显的衍射峰,说明 *meso*-Nd-1 和 *meso*-Nd-2 样品都有规则的介孔结构,(a)的衍射峰的相对强度大于(b),说明前者的介孔孔道的有序度优于后者。

图 2 是样品的透射电镜照片。从图中可以看出 *meso*-Nd-1 和 *meso*-Nd-2 样品都具有规则的孔道结构,这与低角 XRD 结果一致。从图中估算 *meso*-Nd-1 和 *meso*-Nd-2 样品的孔径约为 7 和 6 nm,图中还可以观察到,前者的孔道有序度要好于后者。

为了更好的揭示 *meso*-Nd-1 和 *meso*-Nd-2 样品的介孔结构,采用物理吸附法测定了其结构结果,图 3 是氮气吸-脱附等温线和孔径分布曲线。从图 3 中可以看出在相对压力为 0.45~1.0 之间出现滞后环,表面样品中有介孔存在,其 BET 比表面积分别为

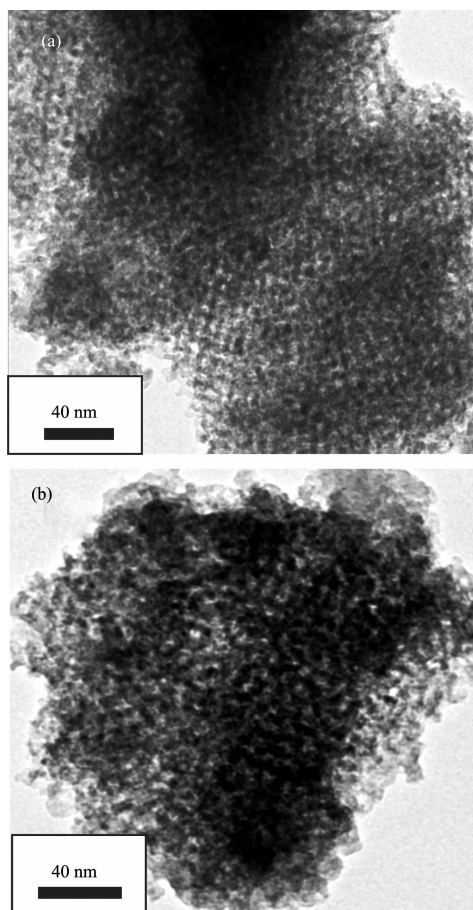


图 2 *meso*-Nd-1(a)和 *meso*-Nd-2(b)的透射电镜照片
Fig.2 TEM images of (a) *meso*-Nd-1 and (b) *meso*-Nd-2

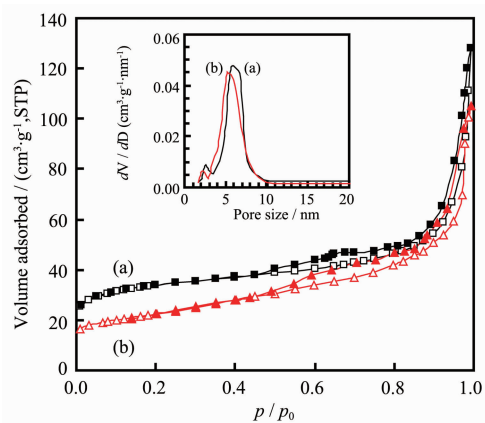


图 3 *meso*-Nd-1(a)和 *meso*-Nd-2(b)的 N_2 吸-脱附等温线和孔径分布(Insert)图
Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (Inset) of (a) *meso*-Nd-1 and (b) *meso*-Nd-2

117 和 $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从孔径分布曲线(图 3 插图)上可以看出二者的孔径都表现出双峰型分布, *meso*-Nd-1 样品的孔径分布双峰出现在 2.8 nm 和 5.7 nm 处,

而样品 *meso*-Nd-2 的孔径双峰则出现在 2.0 nm 和 5.1 nm 处。该结果与采用硬模板法制备的介孔氧化铬和介孔氧化钴的吸-脱附等温线和孔径分布曲线相似^[12-13]。

从表征结果可知, 采用真空辅助浸渍模板法(*meso*-Nd-1)和普通搅拌浸渍模板法(*meso*-Nd-2)制得的介孔 Nd_2O_3 都具有三维有序介孔, 而 *meso*-Nd-1 的比表面积($117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)远远大于 *meso*-Nd-2 的比表面积($84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 采用真空技术有利于将无机前驱物硝酸钕溶液充分填充到 KIT-6 模板的孔道中, 在去除模板后得到介孔氧化钕材料的孔道有序度高, 孔道规则性好, 比表面积大。

3 结 论

以硝酸钕为无机源, 以介孔二氧化硅 KIT-6 为模板, 经过真空辅助浸渍过程(*meso*-Nd-1)和普通搅拌浸渍过程(*meso*-Nd-2)分别制得立方相介孔 Nd_2O_3 , *meso*-Nd-1 样品的孔道的规则程度好于 *meso*-Nd-2, 其比表面积($117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)也高于后者($84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

参考文献:

- [1] Zawadzki M, Kepiński L. *J. Alloys Compd.*, **2004**, **380**:255-259
- [2] Adachi G Y, Imanaka N. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**:1479-1514
- [3] Guzman J, Corma A. *Chem. Commun.*, **2005**, 743-745
- [4] Yada M, Kitamura H, Machida M, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**:6470-6475
- [5] Lyons D M, Harman L P, Morris M A. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(13):1976-1981
- [6] WANG Tong-Wen(王彤文), LIU Ling(刘玲), LIU Wei-Ping(刘伟平), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(11):2026-2029
- [7] Wu Q Z, Shen Y, Liao J F, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:2688-2691
- [8] Wang S F, Gu F, Li C Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**(12):2670-2674
- [9] XU Hong(徐宏), CAI Hong-Hua(蔡弘华), LIU Jian-Hong(刘剑洪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(6):627-630
- [10] Kleitz F, Choi S H, Ryoo R. *Chem. Commun.*, **2003**:2136-2137
- [11] ZHANG Ruo-Hua(张若桦). *Rare Earth Element Chemistry (稀土元素化学)*. Tianjin: Scientific Technology Press, **1987**: 115-117
- [12] Dickinson C, Zhou W, Hodgkins R P, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:3088-3095
- [13] Jiao K, Zhang B, Yue B, et al. *Chem. Commun.*, **2005**, 5618-5620