

Ce³⁺掺杂 La₂O₃ 的 ¹⁷O 固体核磁共振研究

赵 理 丁维平 彭路明*

(南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要: 本文用水热共沉淀法制备 Ce³⁺掺杂 La₂O₃ 的前驱体, 随后在 H₂/N₂ 气氛下用高温煅烧法合成了不同 Ce³⁺浓度的掺杂 La₂O₃。由于 Ce³⁺的掺杂, ¹⁷O 固体核磁共振谱图中在 698、650 和 558 处出现了新的共振峰; 随着 Ce³⁺掺杂浓度的增加, 这些峰的强度也随之增强。根据谱峰位置和强度, 对谱图进行了归属: 698、650 处的共振峰应源自与 Ce³⁺相连的四配位 O(OCeLa₃), 558 处的信号则来自于与 Ce³⁺相连的六配位 O (OCeLa₅)。通过 ¹⁷O 固体核磁共振能够直接观测与 Ce³⁺直接相连的 O 显示该方法将可能用于研究稀土掺杂氧化物功能材料。

关键词: 氧化镧; 核磁共振; 三价铈; 密度泛函; 氧 17

中图分类号: O614.33*2; O614.33*1; O613.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)12-2509-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.399

¹⁷O Solid-State NMR Studies of Ce³⁺ Doped La₂O₃

ZHAO Li DING Wei-Ping PENG Lu-Ming*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In this paper, La₂O₃ doped with varied Ce³⁺ concentrations were synthesized via hydrothermal co-precipitation followed by high temperature calcined process in H₂/N₂ atmosphere. Three new peaks show up at 698, 650 and 558 in ¹⁷O solid state NMR spectra due to Ce³⁺ doping. The intensities of these peaks increase with Ce³⁺ concentration. According to the resonant frequencies and the intensities, the peaks at around 698 and 650, and 558 are assigned to four-coordinated OCeLa₃ and six-coordinated OCeLa₅ species, respectively. The results show that ¹⁷O solid-state NMR spectroscopy can be used to study rare earth doped oxides for applicable functional materials.

Key words: lanthanum oxide; NMR; Ce³⁺; density functional theory; ¹⁷O

0 引 言

稀土元素掺杂的氧化物在光学、催化、氧离子导体等领域用途广泛^[1-4]。例如, 通过稀土元素掺杂制造的新材料在激光介质材料、滤光介质材料等领域有着重要的应用。与普通光学玻璃材料相比, 含有稀土金属的氧化物玻璃材料最重要的特点是具有高折射和低散色的光学特性, 这与稀土元素特殊

的 4f 电子层结构及其带来的丰富的光谱性质密切相关^[5-7]。又如, 稀土掺杂的氧化物燃料电池电极材料具有效率高、化学和机械稳定性好、生产工艺简单和易于加工等优点^[4,8-9]。因此, 稀土掺杂氧化物体系的结构研究具有非常重要的意义。

¹⁷O 是唯一具有核磁共振响应的氧同位素。它具有非常宽的化学位移范围(≥ 1 000 ppm), 因此可以作为一种能够区分细微结构变化的灵敏的探针。

收稿日期: 2013-05-04。收修改稿日期: 2013-07-04。

973 计划青年科学专题(No.2013CB934800)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: luming@nju.edu.cn

^{17}O 也是自旋量子数为 5/2 的四极核,利用四极相互作用 (Quadrupolar Interaction) 和电场梯度(Electric Field Gradient, EFG)同样可以考察核周围的局域结构^[10-11]。因此, ^{17}O 核磁共振理应为我们提供丰富的化学和结构信息^[12-13]。

La_2O_3 是常见且有重要应用的稀土氧化物。对其进行稀土金属离子的掺杂可有效调变其光学、铁电等性能^[3,14-15]。本文借助 ^{17}O 核磁共振研究不同含量 Ce^{3+} 掺杂的 La_2O_3 , 通过对核磁共振信号的定量分析, 考察 ^{17}O 核磁共振谱学用于稀土掺杂氧化物结构研究的可行性^[16-17]。

1 实验部分

1.1 样品制备

利用水热共沉淀法合成 $\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料前驱体 $\text{Ce}^{3+}\text{-LaCO}_3(\text{OH})$ 。盐溶液 A: 25 mL 由去离子水配置的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Aladdin}, \geq 99.99\%)$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{南京试剂有限公司}, \geq 98\%)$ 的混合溶液($c_{\text{La}^{3+}} + c_{\text{Ce}^{3+}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 碱溶液 B: 25 mL 去离子水配置的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液。室温下, 恒流泵以 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度将盐溶液 A 和碱溶液 B 滴加入事先盛有 10 mL 的去离子水的三颈烧瓶中, 不停搅拌, 待进样结束, 老化 2 h。老化后的溶液倒入 100 mL 的反应釜中, 水热 48 h, 冷却至室温。离心分离、去离子水洗涤 4 次, 将所得的淡黄色固体转移至表面皿并置于 353 K 烘箱中干燥 10 h, 得到干燥粉末。将装有上述干燥粉末的陶瓷舟放入高温管式炉, 以 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 加热速度程序升温至 1 473 K 保持 12 h, 与此同时通入流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2/H_2 混合气 (南京通广气体, H_2 体积分数为 3.2%)。自然冷却至室温。

样品 ^{17}O 同位素富集采用 $^{17}\text{O}_2$ (Cambridge Isotope Laboratory, 70%) 高温交换富集。富集装置如图 1 所示, 装置由氧气钢瓶、石英样品管、低真空压力计、真空计、冷阱、机械泵组成。富集过程具体操

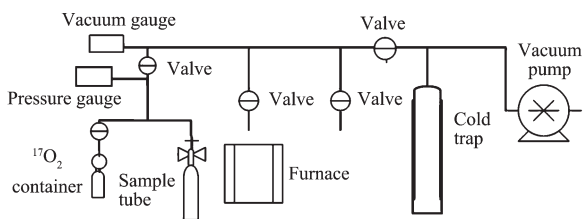


图 1 ^{17}O 富集装置示意图

Fig.1 Experimental setup for ^{17}O isotopic exchange

作如下: ① 富集前将整个体系抽真空至接近 0 Pa; ② 将样品置于石英管中加热至 523 K 保持 12 h; ③ 待石英管冷却至室温, 将 $^{17}\text{O}_2$ 钢瓶打开放出部分氧气, 此时氧气的压力可由压力计读出; 接着将液氮置于样品管外使样品管内温度迅速冷却至液氮温度, 再打开连接石英管的活塞使得 $^{17}\text{O}_2$ 气体在石英管中冷凝。压力计读数降至最小值时将关闭活塞, 移走液氮; ④ 待样品管温度升至室温, 以 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率将温度升至设定温度, 1 073 K 下进行同位素交换 12 h。

1.2 样品表征

$\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料中 $n_{\text{La}}/n_{\text{Ce}}$ 物质的量比使用南京大学现代分析中心 Jarrell-Ash 电感耦合等离子直读光谱仪(ICP-AES)测定。样品的物相和结晶状况使用 Philips X'pert Pro 固定靶 X 射线粉末衍射仪表征 ($\text{Cu K}\alpha, \lambda = 0.15418 \text{ nm}$, Ni 滤波片, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 2θ 范围在 $5^\circ \sim 90^\circ$ 之间, 扫描速率通常为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 或者 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)。产物的形貌和元素分布状态用扫描电镜 Hitachi S-4800 SEM 进行表征。

所有样品的 ^{17}O 核磁共振谱图在 Bruker Avance III 400 MHz 宽腔核磁共振谱仪上采集。使用 3.2 mm HXY 魔角旋转探头, 自旋频率为 20 kHz。实验使用激发脉冲长度为 $0.4 \mu\text{s}$, 对应为液体水的 1/2 射频脉冲。弛豫延迟 $d_1 = 10 \text{ s}$, 累加 4 000~8 000 次。

$\text{La}_{52}\text{Ce}_2\text{O}_{81}$ 体系的能量计算对比两个 Ce^{3+} 空间距离分别为 0.385 2 nm 和 0.952 nm 的模型。利用 Material Studio 5.5 软件中 CASTEP 模块^[18-19], 采用广义梯度近似(GGA)密度泛函下的 PBE 方法对模型结构进行几何全优化。其中, 原子电子采用超软赝势计算, 精度 fine(能量收敛到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 每个原子上的力低于 $0.03 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 公差偏移小于 0.000 1 nm。应力偏差小于 0.5 GPa), 截止能量为 550 eV, 自洽场计算的误差为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 能带结构在布里渊区 k 矢量的选取为 $1 \times 1 \times 1$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 2 显示了水热制备 $\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ 前驱体、高温煅烧后掺杂样品以及 La_2O_3 的 XRD 图。前驱体所有衍射峰均与 PDF 卡片 (No. 29-0744) 中 $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ 的衍射峰一一对应。在 3.2% 的 H_2/N_2 混合气氛中

1473 K 高温煅烧 12 h, 煅烧所得产物 Ce³⁺-La₂O₃ 和 La₂O₃ 的 XRD 衍射峰吻合, 且无其他杂质峰出现。由此可见, Ce³⁺ 的掺杂没有引起物相的改变。Ce³⁺-La₂O₃ 的衍射峰向高角度偏移, 这主要是由于 La³⁺、Ce³⁺ 的离子半径分别为 106.1 pm、103.4 pm, 离子半径较小的 Ce³⁺ 掺杂后使得晶格畸变, 晶格参数变小

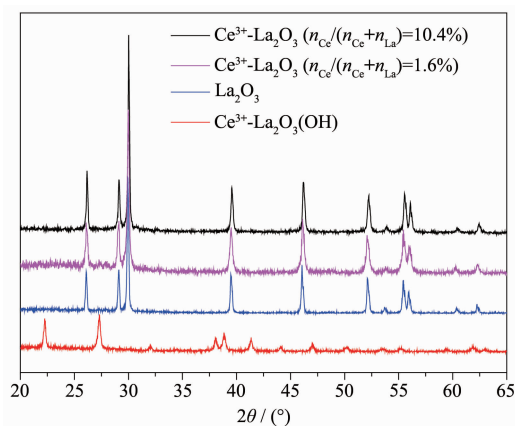


图 2 水热合成 Ce³⁺-La₂O₃ 的前驱体、高温煅烧后掺杂样品以及 La₂O₃ 的 XRD 比较图

Fig.2 XRD patterns of precursors to Ce³⁺-doped LaCO₃ (10.4%), Ce³⁺-doped La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=1.6\%$, 10.4%) and La₂O₃

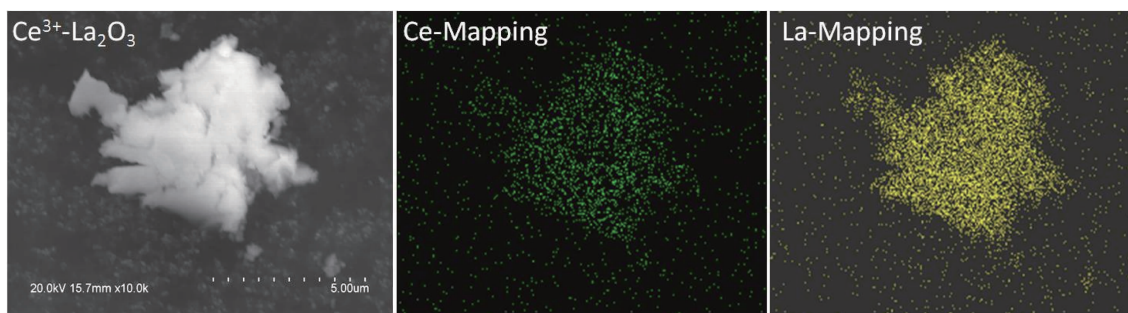


图 4 Ce³⁺-La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$) 扫描电镜照片及 Ce, La 元素分布图

Fig.4 SEM image of Ce³⁺-La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$) and Ce, La elemental mapping

2.2 ¹⁷O 固体核磁共振分析

图 5a 显示的是 La₂O₃ 的 ¹⁷O 固体核磁共振谱图。在 584 和 467 处的信号分别对应于 La₂O₃ 晶体结构中四配位 O(OLa₄)和六配位 O(OLa₆)^[13](图 6a), 峰强度比接近 2:1, 与理论含量一致。由 La₂O₃ 的晶体结构可知, 四配位 O 其中 3 个 O-La 键长为 0.237 nm, 1 个 O-La 键长为 0.246 nm; 六配位 O 的 6 个 O-La 键长均为 0.273 nm。当进行低含量掺杂, Ce³⁺ 取代少量 La³⁺, 会形成两种新的四配位 O (如图 6b 所示, OCeLa₃ 中 Ce 取代 O-La 键长为 0.237 nm 的 La (O_A)或取代 O-La 键长为 0.246 nm 的 La (O_B), 两种物

导致。

图 3 是 Ce³⁺-La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$) 在 ¹⁷O 富集前后 XRD 图。经对比可知, 样品经 ¹⁷O 富集处理后, 并未生成其他物相。因此利用高温煅烧交换法进行 ¹⁷O 富集并不会将 Ce³⁺ 氧化成为 Ce⁴⁺。

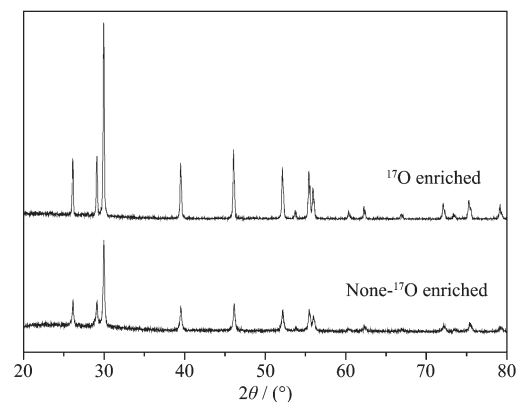


图 3 Ce³⁺-La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$) 在 ¹⁷O 富集前后 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of Ce³⁺-La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$) before and after ¹⁷O enrichment process

图 4 是 Ce³⁺-La₂O₃ ($n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$) 扫描电镜照片及 Ce、La 元素分布图。由电镜照片可知所得样品的粒径大于 5 μm。元素分布图中显示 Ce 在 La₂O₃ 体系中分布十分均匀, 没出现 Ce³⁺ 聚集现象。

种的理论含量比为 3:1) 和一种新的六配位 O(O_C, OCeLa₅)。随着 Ce³⁺ 掺杂浓度的增大, 如图 5b~e 所示, 698、650 和 558 处出现新的核磁共振峰的强度也随之增大。由于位于 698、650 和 558 的新信号分别出现在 La₂O₃ 四配位 O(OLa₄)和六配位 O(OLa₆)的相对高频位置, 它们很可能分别来源于受 Ce³⁺ 影响的四配位和六配位 O 物种。对 ¹⁷O 固体核磁共振谱图进行拟合, 结果如表 1 所示。位于高频位置的 698、650 和 584 的信号强度之和与位于低频位置的 558 和 467 的信号强度之和的比值也约为 2:1, 与二者分别对应于四配位 O(OM₄)和六配位 O(OM₆)的归

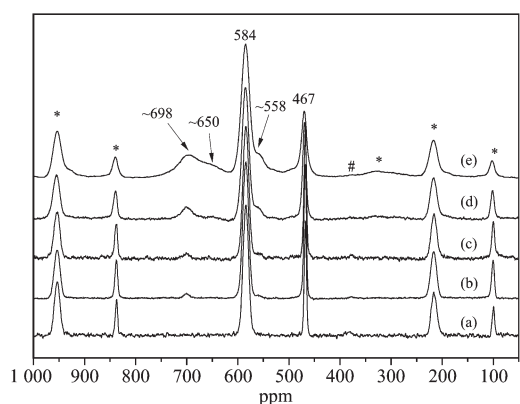


图 5 不同掺杂浓度的 $\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ 的 ^{17}O 固体核磁共振图谱, (a) La_2O_3 (b) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=1.4\%$ (c) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=1.6\%$ (d) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=4.5\%$ (e) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$ (* 表示自旋带, # 表示转子 ZrO_2 信号)

Fig.5 ^{17}O solid state NMR spectra of $\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ with different Ce^{3+} concentrations, (a) La_2O_3 (b) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=1.4\%$ (c) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=1.6\%$ (d) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=4.5\%$ (e) $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})=10.4\%$; asterisks denote spinning bands and the hash sign denotes the signal from ZrO_2 rotor

属一致。由于位于 698 的信号强度明显高于 650

处的信号,因此可以将 698 和 650 处的信号分别归属为 O_A 和 O_B (理论含量比, $n_{\text{O}_\text{A}}:n_{\text{O}_\text{B}}=3:1$)。

顺磁性离子周围的核的核磁共振信号往往受较强的顺磁效应影响,谱线展宽,很难观测。 Ce^{3+} 的 4f 轨道有未成对电子,其顺磁性也可能导致与之直接相连的 O 核磁共振信号无法观测。为了确证位于 698、650 的信号是来源于与 Ce^{3+} 直接相连的四配位 $\text{O}(*\text{OCeLa}_3)$,星号表示观测到的受 Ce^{3+} 影响化学位移向高频移动的 O),而非受间接影响的四配位 O 物种 (Ce-O-La-O^*),对 ^{17}O 核磁共振的结果进行了更细致的定量分析。若 Ce^{3+} 只影响与其直接键连的 O 离子的化学位移,1 个 Ce^{3+} 将影响 4 个四配位的 O;若 Ce^{3+} 能影响到更远距离的 O 离子 (Ce-O-La-O^* ,而直接相连的 $*\text{OCeLa}_3$ 观测不到),1 个 Ce^{3+} 将至少影响 16 个四配位的 O 离子。以上两种情况可以分别称为直接连接模型(1Ce:4O)和间接连接模型(1Ce:16O)。设 x 为 Ce^{3+} 掺杂的相对含量,在直接连接模型下,受 Ce^{3+} 影响化学位移变化的四配位 O 离子相对含量为 $4x$;在间接连接模型下,受 Ce^{3+} 影响的四配位 O 离子相对含量至少为 $16x$ 。在 ^{17}O 核磁共振谱图中,观测

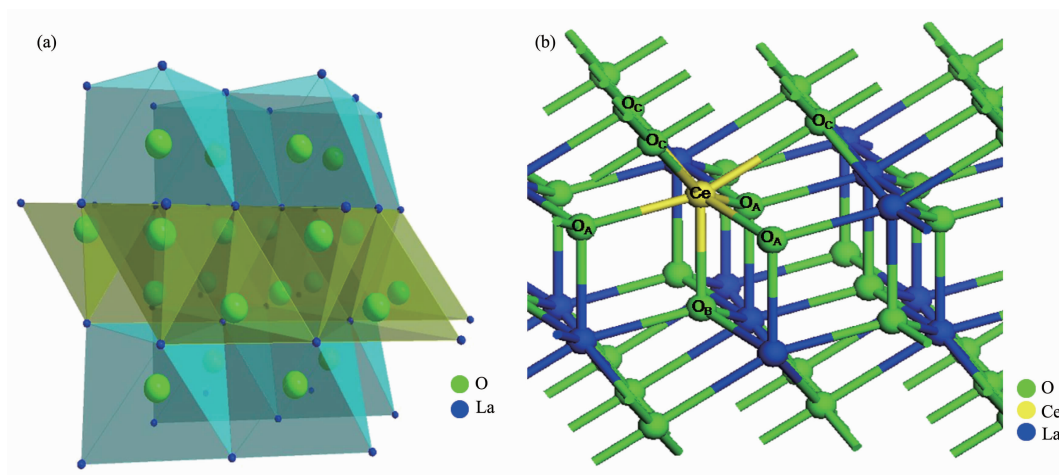


图 6 (a) La_2O_3 的晶体结构图;(b) $\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ 掺杂结构模型

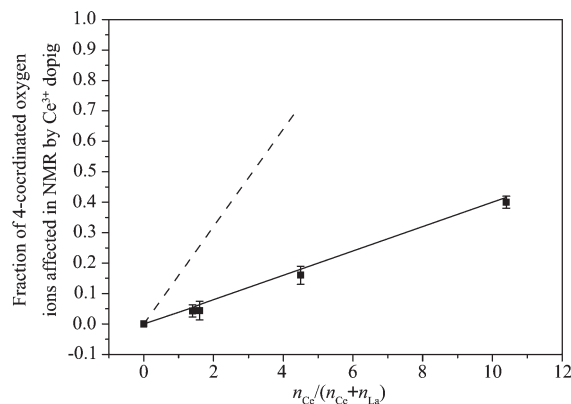
Fig.6 Crystal structure of (a) La_2O_3 and (b) the structure model of Ce^{3+} doped La_2O_3

表 1 $\text{Ce}^{3+}\text{-La}_2\text{O}_3$ 固体核磁共振结果拟合所得各氧物种含量

Table 1 Relative concentrations of different oxygen species obtained by fitting ^{17}O NMR data

Relative content of Ce^{3+} $n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}}+n_{\text{La}})$	Chemical shift / ppm				
	698±1	650±3	584±1	558±2	467±1
10.4% ($n_{\text{La}}:n_{\text{Ce}}=8.6$)	19	8	40	13	20
4.5% ($n_{\text{La}}:n_{\text{Ce}}=21$)	10	1	58	6	25
1.6% ($n_{\text{La}}:n_{\text{Ce}}=61$)	3	0	65	2	30
1.4% ($n_{\text{La}}:n_{\text{Ce}}=71$)	3	0	66	1	30
0% (La_2O_3)	0	0	66	0	34

到的受 Ce^{3+} 影响的四配位 O 离子相对含量为位于 698、650 的信号强度之和与 698、650 和 584 的信号强度之和的比值。如图 7 所示, ^{17}O 固体核磁共振实验观测结果非常接近于直接连接模型。以上 2 个理想化模型的前提是所有的掺杂的 Ce^{3+} 为均匀分布, 不聚集为富 Ce^{3+} 的团簇。DFT^[20-22]对 $\text{La}_{52}\text{Ce}_2\text{O}_{81}$ 团簇的能量计算表明, 当 2 个 Ce^{3+} 空间距离为 0.385 2 nm(Ce-O-Ce) 时体系能量为 -105 635.343 065 0 eV; 当两个 Ce^{3+} 空间距离为 0.95 20 nm(Ce-O-La-O-Ce) 时体系能量为 -105 635.382 433 9 eV。前一种模型的能量高于后一种模型 3.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故 Ce^{3+} 更倾向于均匀分布而非聚集。总而言之, ^{17}O 固体核磁共振谱图拟合结果与直接连接模型极为接近, 可以确定通过 ^{17}O 固体核磁共振观察到了与 Ce^{3+} 直接键连的四配位的 O 物种(OCeLa_3)。



■: results from ^{17}O solid-state NMR spectroscopy, straight line represents the results from the direct bonding model, dashed line represents the results from the indirect bonding model

图 7 Ce^{3+} 掺杂影响化学位移的四配位 O 相对量和 Ce^{3+} 掺杂量的关系

Fig.7 Fraction of 4-coordinated oxygen ions affected in NMR by Ce^{3+} doping

3 结 论

本文采用水热共沉淀结合高温煅烧法成功制备了不同浓度 Ce^{3+} 掺杂的 La_2O_3 材料。运用 ^{17}O 固体核磁共振结合 DFT 理论计算, 对 Ce^{3+} - La_2O_3 掺杂体系的 O 物种的化学位移进行了归属, 发现能定量观测到与 Ce^{3+} 直接相连接的 O 原子的核磁共振信号。因此固体核磁共振将可能作为一种新的研究稀土金属离子掺杂的方法。

致谢: 感谢南京大学化学化工学院黎书华教授、苗军舰博士在 CASTEP 理论计算过程中给予的帮助和指导。

参考文献:

- [1] Skinta J A, Kim M, Lemberger T R, et al. *J. Low Temp. Phys.*, **2003**, **131**:359-368
- [2] Han X M, Lin J, Xing R B, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, **15**:2115-2126
- [3] HU Long(胡龙), XU Xue-Wen(徐学文), LU Zun-Ming(卢遵铭), et al. *Chin. Phys. B(Zhongguo Wuli B)*, **2010**, **19**:127807-127811
- [4] Wang J, Liu M, Lin M C. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:939-947
- [5] Birowosuto M D, Dorenbos P, Van E C, et al. *Phys. Status. Solidi. A*, **2007**, **204**:850-860
- [6] YANG Qiu-Hong(杨秋红) ZHOU Hong-Xu(周洪旭), LU Shen-Zhou(陆神洲). *Chin. Phys. B(Zhongguo Wuli B)*, **2010**, **19**:186-189
- [7] Yang H, Lakshminarayana G, Teng Y, et al. *J. Mater. Res.*, **2009**, **24**:1730-1734
- [8] Chockalingam R, Basu S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, **36**:14977-14983
- [9] Costa-Nunes O, Gorte R J, Vohs J M. *J. Power Sources*, **2005**, **141**:241-249
- [10] REN Hai-Lan(任海兰), YUE Yong(岳勇), YE Chao-Hui(叶朝辉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1999**, **15**:151-156
- [11] Zeyer-Düsterer M, Montagne L, Palavit G, et al. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2005**, **27**:50-64
- [12] Kelsey K E, Stebbins J F, Singer D M, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, **73**:3914-3933
- [13] Bastow T J, Stuart S N. *Chem. Phys.*, **1990**, **143**:459-467
- [14] Martirosyan K S, Martirosyan N S, Chalykh A E. *Inorg. Mater.*, **2004**, **40**:527-532
- [15] Suehiro T, Hirosaki N, Xie R. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2011**, **3**:811-816
- [16] Ali F, Smith M E, Steuernagel S, et al. *J. Mater. Chem.*, **1996**, **6**(2):261-264
- [17] Reddy A A, Tulyaganov D U, Goel A, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:6471-6480
- [18] Hu C G, Liu H, Dong W T, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(3):470-474
- [19] Xie H, Zeng Y, Huang W, et al. *Int. J. Phys. Sci.*, **2010**, **5**(17):2672-2678
- [20] Meredig B, Thompson A, Hansen H A, et al. *Phys. Rev. B*, **2010**, **82**(19):195128-195132
- [21] Gupta A, Waghmare U V, Hegde M S. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(18):5184-5198
- [22] Li B, Metiu H. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(28):12234-12244