

水热法制备氧化钇空心纳米花及其吸附性能

江学良^{*,1,2} 张 姣² 余 露² 游 峰²

(¹湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

(²武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073)

摘要: 采用水热法制备单分散、粒径均一的碱式碳酸钇($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$)前驱体, 经过高温煅烧处理得到氧化钇(Y_2O_3)空心纳米花。通过傅里叶变换红外分析(FT-IR), 场发射扫描电子显微镜(FESEM), 透射电子显微镜(TEM), X 射线衍射(XRD), X 射线能谱(XPS)以及 N_2 吸-脱附等来表征样品, 并研究了 Y_2O_3 空心纳米花吸附重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)的能力。实验结果表明: 水热法制备的前驱体为 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$, 经高温煅烧处理得到立方相 Y_2O_3 空心纳米花, 尺寸约 140 nm, 比表面积为 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 讨论了 Y_2O_3 空心纳米花的形成机理。水热法制备的 Y_2O_3 空心纳米花对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率可高达 88.5%, 吸附量为 $11.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为 Y_2O_3 粉末的 6 倍。

关键词: 氧化钇; 空心纳米花; 水热法; 吸附

中图分类号: O614.32+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)08-1337-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.160

Yttria Hollow Nano-Flowers Synthesized by Hydrothermal Method and Their Adsorption Capacity

JIANG Xue-Liang^{*,1,2} ZHANG Jiao² YU Lu² YONG Feng²

(¹Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430073, China)

(²School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Uniform-sized and monodisperse carbonate hydroxide yttrium ($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$) precursor were synthesized by hydrothermal method, and then Yttria (Y_2O_3) hollow nano-flower were obtained through high temperature calcination. The obtained products were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrum (XPS), specific surface area and pore size distribution, the adsorption capacity of Y_2O_3 hollow nano-flowers for potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) was investigated. Results indicate that the precursors are $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$, the Y_2O_3 hollow nano-flowers with cubic fluorite structure were obtained through high-temperature calcination, the size of Y_2O_3 is about 140 nm and their specific surface area is $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The formation mechanism of Y_2O_3 hollow nano-flowers was proposed. The Y_2O_3 hollow nano-flowers show an excellent adsorption of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutions at room temperature and their removal rate is about 88.5%, the maximum adsorption capacity is $11.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which is 6 times of Y_2O_3 powders.

Keywords: yttria; hollow nano-flowers; hydrothermal method; adsorption

收稿日期: 2015-11-30。收修改稿日期: 2016-03-17。

国家自然科学基金(No.51273154)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sjtjxl@163.com

稀土氧化物由于具有独特的光谱性质及物理化学性质,被广泛应用于传统工业和高科技领域中,如荧光与激光材料、超导体、功能陶瓷制备中的掺杂剂、石油裂化催化、汽车尾气净化催化以及永磁材料等^[1-2]。稀土氧化物纳米化后集稀土特性和纳米特性于一体,将呈现出非常优异的的光、电、磁、力学、化学特性。

氧化钇(Y_2O_3)作为一种重要的稀土氧化物,具有耐热耐腐、高温稳定性、介电常数为 12~20,广泛应用于红色荧光粉、催化剂、场发射显示器、等离子显示板、陶瓷材料、高温超导材料等领域^[3-5]。近年来,国内外对 Y_2O_3 的制备展开了广泛研究,其主要制备方法有溶胶-凝胶法^[6]、模板法^[7-10]、沉淀法^[11]、水热法^[12-13]等。Chen^[6]等采用溶胶-凝胶法制备了尺寸为 200 nm 的立方相 Y_2O_3 纳米粒子, Y_2O_3 纳米粒子加入到高氯酸铵(AP)中,大大降低了 AP 的热分解温度,提高了 AP 的表观分解热。Guang^[9]等用三聚氰胺-甲醛(MF)微球作为模板制备单分散、粒径均一的 Y_2O_3 空心球。将 Ln^{3+} 掺杂到 Y_2O_3 空心球中,在紫外激发状态下表现出很强的上下转换发光性能。Qin^[12]等用水热法制备了粒径为 500~600 nm 的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 空心球,反应体系中温度和 pH 值是形态进化和发光性质变化的重要因素,该制备方法可以适用于制备其他的空心球材料。

重金属由于其强稳定性,难以经水体自净从环境中去除,对水体的污染较重,因而特别受到人们的关注。吸附法是目前采用的最为常见,效率较高且操作最为简单的去除重金属的方法^[14]。常用的吸附剂有活性炭、黏土和活性氧化铝等^[15-16],与这些传统的吸附剂材料相比,空心纳米 Y_2O_3 具有独特的空心结构,集纳米材料与稀土材料的优良性能于一身,结构稳定可循环使用,然而将纳米稀土空心材料用于重金属吸附的研究报道却很少。Cao^[17]等报道采用水热法制备的氧化铈空心球由于具有比较大的比表面积,对重金属 As(V)和 Cr(VI)都具有非常好的吸附效果,吸附量分别可达到 22.4 和 15.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

本文用尿素作为沉淀剂,采用水热法制备单分散、粒径均一的碱式碳酸钇($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$)前驱体,并经过高温煅烧处理得到 Y_2O_3 空心纳米花。此方法原料简单易得,操作工艺简单,产物纯净、结构规整、尺寸均匀。自制一定浓度的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶液模拟废水,研究水热法制备的 Y_2O_3 空心纳米花吸附 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的能力。对其吸附机理进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 实验原料

六水硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),AR,阿拉丁化学有限公司;尿素,AR,西陇化工股份有限公司;乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),AR,天津博迪化工股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K-30),GR,国药集团化学试剂有限公司;甲醇(CH_3OH),AR,上海振兴化工一厂;氧化钇粉体(Y_2O_3),AR,国药集团化学试剂有限公司;重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),AR,南京化学试剂有限公司;甲酸(HCOOH),AR,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(H_2O),实验室自制。

1.2 样品制备

取 0.1 g 六水硝酸钇,0.36 g 尿素,20 mL 乙醇与 15 mL 去离子水倒入烧杯中,磁搅拌 10 min,使其完全混合均匀。边搅拌边缓慢加入 0.2 g 表面活性剂 PVP,将混合均匀的溶液倒入容积为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,放入烘箱 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 12 h。室温冷却后将产物离心分离,并用甲醇、乙醇和水分别洗涤两次,收集样品,60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h 得到前驱体样品。前驱体样品于马弗炉中 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h,得到白色 Y_2O_3 。

1.3 样品表征

利用傅立叶红外分析测试仪(FT-IR, Nicolet 6700;美国 Thermo Electron 公司)表征样品的红外吸收光谱。用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova Nano SEM 450;荷兰 FEI 公司)表征样品的形貌和尺寸。用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100;日本 JEOL 公司)表征样品的形貌及结构。用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-Advance;德国 Bruker 公司)对样品的相组成进行测试。在管电压 40 kV,管电流 40 mA 的 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\ 18\ \text{nm})$ 的条件下,以 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 的扫描速度对 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 的范围进行扫描。用 SAM-800 型光电子能谱仪(XPS, SAM-800;日本岛津 KRATOS)对样品进行表面分析,电子结合能用污染碳的 $\text{C}1\text{s}$ 峰(284.6 eV)校正。用比表面积及孔径分析仪(TriStar 3000;美国 Micromeritics 公司)得到液氮温度下样品的吸附-解吸等温曲线和相对应的孔径分布图,用 Baxrett-Emmett-Teller(BET)方法计算比表面积,同时根据 Berret-Joyner-Halenda(BJH)模型计算孔径分布。

1.4 吸附实验

(1) 绘制标准曲线:配制浓度为 1、2、5、10、20、

30 和 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,测试各浓度溶液的吸光度,绘制标准曲线。本文中标准曲线如图 1 所示,从图 1 可知,吸光度与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度在所测范围是线性相关的。

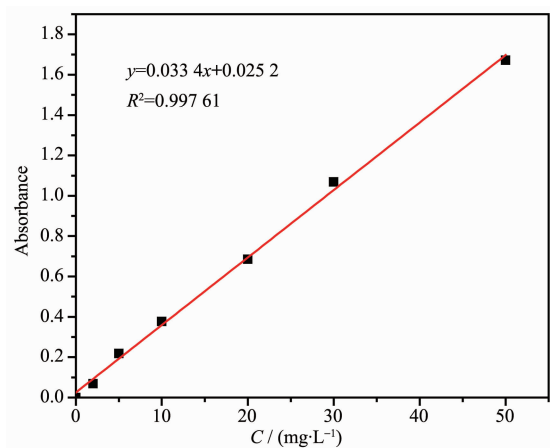


图 1 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液标准曲线图

Fig.1 Plot of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution standard curve

(2) 取 10 mL 浓度为 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液模拟废水,用甲酸调节 pH 至合适值。分别称取一定量的 Y_2O_3 粉末、前驱体以及不同温度煅烧后的空心 Y_2O_3 加入溶液中进行吸附实验。实验过程中要保持不断的磁搅拌。定时将溶液取出,经离心机离心后取上层清液进行吸光度检测。样品的吸光度利用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, Agilent 8453; 美国 Agilent 公司) 获得。检测初始溶液的吸光度 A_0 以及吸附后上层清液的吸光度 A_t 。通过公式(1)计算去除率(R)来表征样品对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的吸附效果。

$$R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

公式(1)中: A_0 : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 初始溶液的吸光度; A_t : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在 t 时的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 2a、b 分别为前驱体和同一样品经过 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的红外谱图。图 2a 中位于 3 497 cm^{-1} 处的吸收峰是 -OH 键的伸缩振动产生的吸收峰,1 524 和 850 cm^{-1} 处对应的是 CO 的不对称拉伸和弯曲吸收峰,位于 1 085 cm^{-1} 处的峰是 Y-OH 键的变形振动峰,故水热反应后生成的前驱体产物可能是碱式碳酸钇($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$),与 Yan^[18]等报道相一致。图 2b 中位于 3 442 cm^{-1} 处的峰为水分子中 -OH 伸缩振动产生

的吸收峰,出现的位于 566 和 470 cm^{-1} 处的新的吸收峰为 Y-O 键的伸缩振动峰^[19]。说明水热法制备的前驱体样品经过 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧处理后变成 Y_2O_3 。

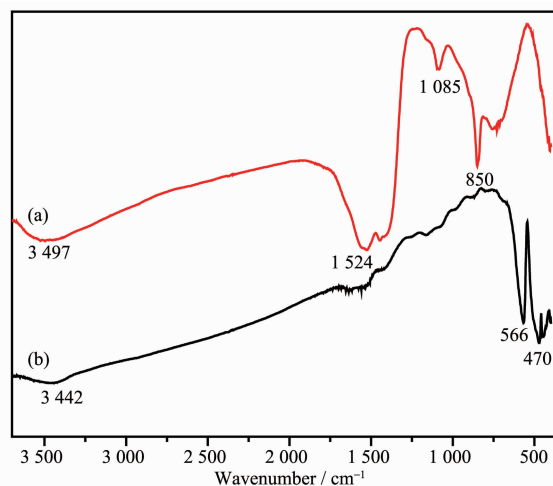


图 2 前驱体 (a) 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后样品 (b) 的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the precursors (a) and the samples calcined at 900 $^{\circ}\text{C}$ (b)

2.2 XRD 分析

图 3a、b 分别为前驱体和 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后样品的 XRD 图。从图 3a 可以看到,水热法制备的前驱体不是 Y_2O_3 ,通过 Jade 软件进行匹配,其衍射峰的位置与 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ (JCPDS No.30-1444) 相一致,所以推断前驱体为 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$,与红外的表征结果相一致,Jiu^[7]等也有相关报道。从图 3b 可知,样品在 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温下煅烧后出现了非常明显的特征衍射峰, $2\theta = 20.5^{\circ}$ 、 29.1° 、 33.7° 、 48.6° 、 57.6° 处有强烈的衍射峰,分别对应(211)、(222)、(400)、(440)、(622)晶面,与 Y_2O_3 的标准衍射卡(JCPDS No.41-1105)一致,由此可以推

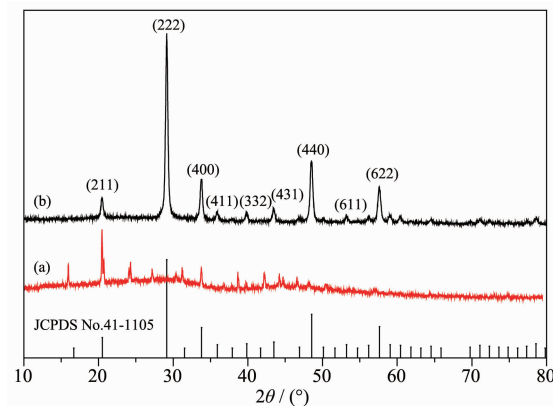


图 3 前驱体 (a) 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后样品 (b) 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the precursors (a) and the samples calcined at 900 $^{\circ}\text{C}$ (b)

断样品是结晶完善的立方相 Y_2O_3 ^[5,20-21]。而且衍射峰尖锐,无杂峰存在,所以制得的 Y_2O_3 结晶度高。

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 4a、b、c 和 4d、e、f 分别为前驱体和 900 °C 煅烧后样品的 SEM 图和 TEM 图。从图 4a、b、c 可以看

到,前驱体球形规整,单分散,球的直径约 200 nm,球的内部粒子排列疏松,外部排列紧密。从图 4d、e、f 可以看到,经过煅烧处理的样品尺寸明显变小,约 140 nm,内部颜色浅,外部颜色深,推断其出现了空心结构,整体形状由球形变成了空心花瓣^[13]。

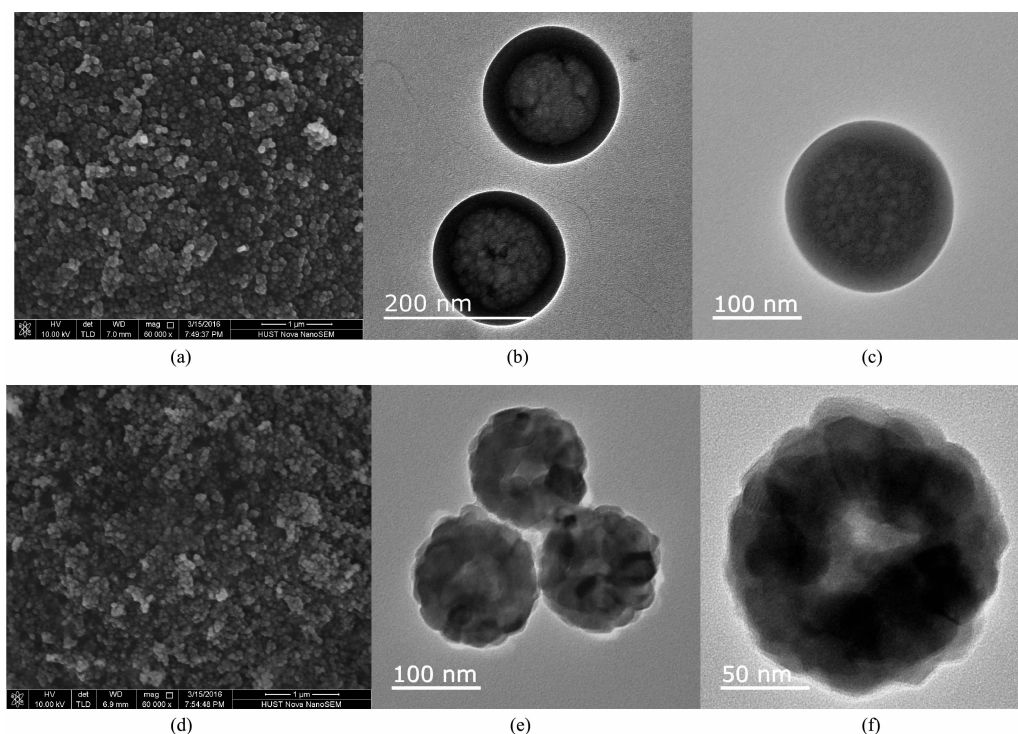


图 4 前驱体和 900 °C 煅烧后样品的 SEM 和 TEM 图

Fig.4 SEM and TEM images of the precursors (a, b, c) and the samples calcined at 900 °C (d, e, f)

2.4 XPS 分析

图 5a、b 分别为 Y_2O_3 空心纳米花的 XPS 全谱和 $\text{Y}3d$ 谱图。从图 5a 可以看出,在 531.6、284.6、157.78 eV 处分别对应于 $\text{O}1s$ 、 $\text{C}1s$ 、 $\text{Y}3d$ 的吸收峰,300.3、311.1、393.8 eV 处分别为 Y 的 $3p3$ 、 $3p1$ 、 $3s$

轨道的吸收峰,其中 $\text{C}1s$ 为校正电子结合能的污染碳,无其他元素的吸收峰,表明产物只含有 Y 和 O 元素^[3]。图 5a 中 531.6 eV 处出现的氧的特征峰,表明 Y_2O_3 空心纳米花中的氧为 O^{2-} 。图 5b 中 Y_2O_3 空心纳米花的 $\text{Y}3d$ 谱图有 2 个特征吸收峰,157.78 eV

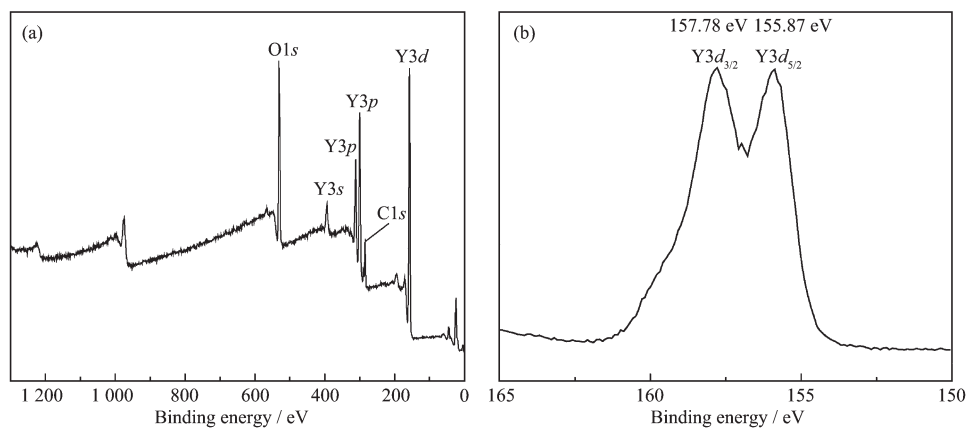


图 5 Y_2O_3 空心纳米花的 XPS 全谱 (a) 和 $\text{Y}3d$ 谱图 (b)

Fig.5 XPS wide spectrum (a) and $\text{Y}3d$ spectrum (b) of Y_2O_3 hollow nano-flowers

处的特征峰对应 $Y3d_{3/2}$, 155.87 eV 处的峰对应 $Y3d_{5/2}$, 表明 Y 元素为 +3 价。由此可知空心纳米花组成为 Y_2O_3 [11]。

2.5 比表面积和孔径分布

图 6 为 Y_2O_3 粉末和 Y_2O_3 空心纳米花的 N_2 吸附-解吸等温曲线和通过 BJH 方法计算得到的相对

应的孔径分布曲线图。从图中看出, Y_2O_3 粉末的孔径分布没有明显的特征, 其 BET 比表面积为 $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。水热法制备的 Y_2O_3 空心纳米花的 BET 比表面积为 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 为粉末样品的 5 倍。经过煅烧处理的 Y_2O_3 孔径相对于粉体来说其分布出现了比较明显的规律, 大部分分布在 21 nm [6,9]。

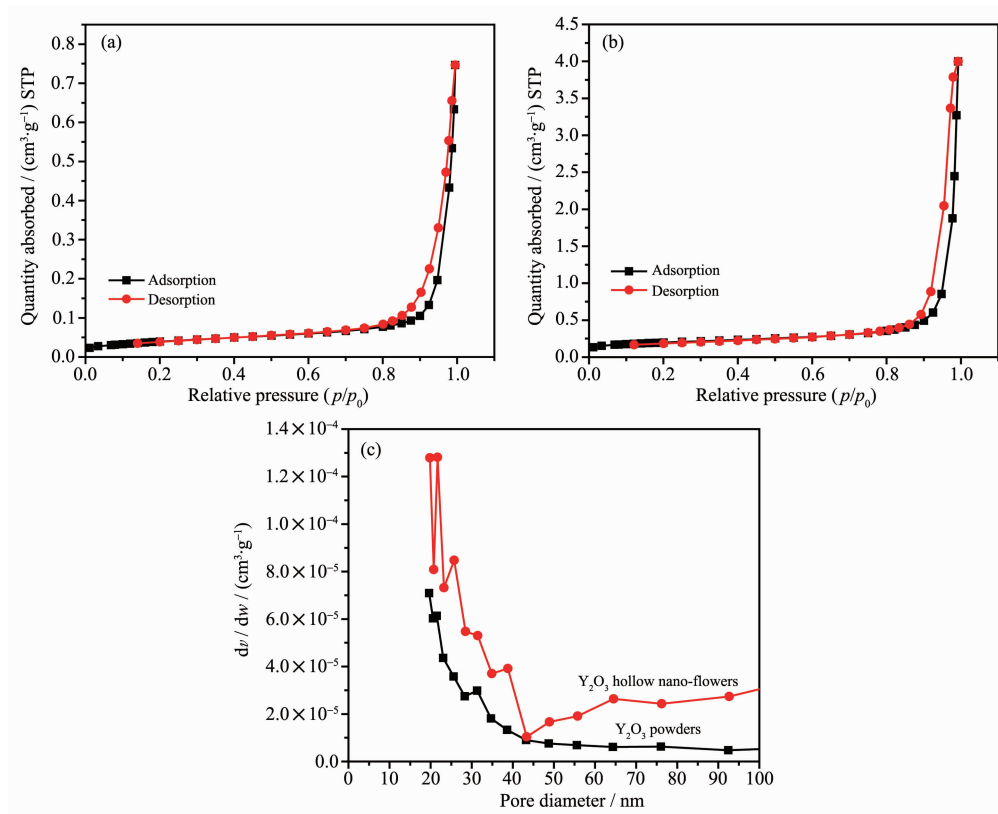


图 6 N_2 吸附-解吸等温曲线和相应的 BJH 孔径分布曲线

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) Y_2O_3 powders; (b) Y_2O_3 hollow nano-flowers and their corresponding BJH pore size distribution curve

2.6 水热法制备 Y_2O_3 空心纳米花的机理分析

根据上述实验结果以及类似文献报道, 其机理如图 7 所示: 尿素在溶液中分解产生 NH_4^+ 、 OH^- 和 CO_2 , 同时 CO_2 与 H_2O 反应生成了 CO_3^{2-} 和 H^+ , 六水硝酸钇($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)中的 Y^{3+} 与反应生成的 CO_3^{2-}

和 OH^- 反应生成了前驱体纳米粒子 $Y(OH)CO_3$ [13,22], 其反应方程式如下所示:

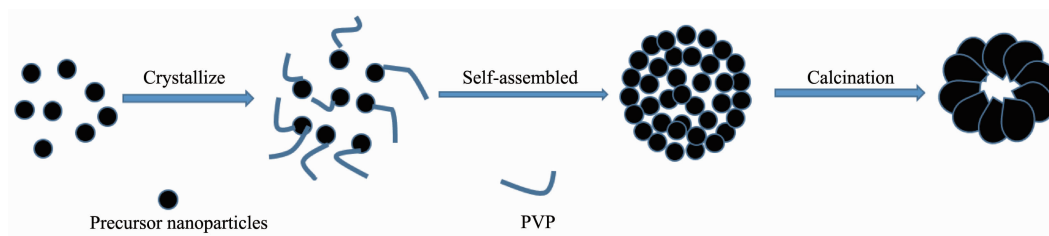
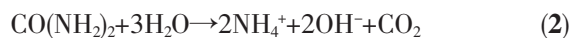
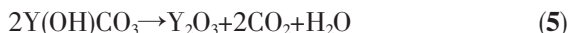


图 7 Y_2O_3 空心纳米花的制备机理图

Fig.7 Schematic illustration of the formation of the Y_2O_3 hollow nano-flowers

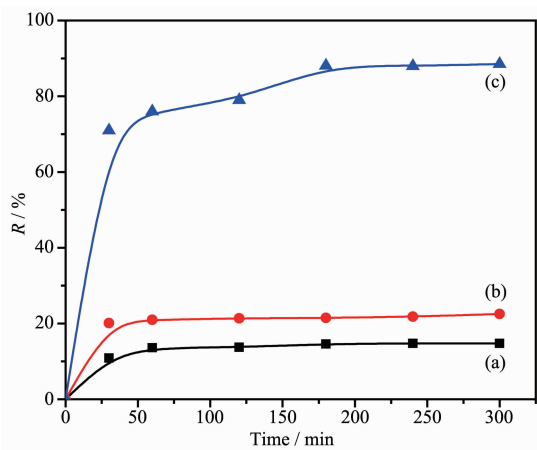
溶液中的表面活性剂(PVP)吸附在前驱体纳米粒子的表面,由于各向同性生长,纳米粒子在表面活性剂的作用下层层自组装形成球,因为此时所需的活化能最低^[23]。在层层自组装的过程中,内部的粒子密度低于外部的粒子,形成内部疏松,外部排列紧密的球形结构^[24]。高温煅烧处理,前驱体粒子转变为结晶完善、纯立方相的 Y_2O_3 。其反应方程式如式(5)所示:



在结晶的过程的,内部排列疏松的粒子就会向外扩散,外部粒子也会收缩,形成更加紧密的结构,由此内部出现了空心结构^[25]。结合 FTIR、XRD 和 TEM 结果分析可能的原因是前驱体经过高温煅烧,无定形结构的 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 转变为结晶完善的立方相 Y_2O_3 ,前驱体纳米粒子变为花瓣状。结晶过程中经过重组,结构变得更加紧密,尺寸减小,内部出现空心结构^[13]。

2.7 吸附性能研究

图 8 为不同的吸附剂对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率曲线图。对比可以看到, Y_2O_3 粉末对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率在接触 300 min 后达到 14.75%, 吸附量为



(a) Y_2O_3 powder; (b) Precursor; (c) Y_2O_3 hollow nano-flowers

图 8 不同吸附剂对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率曲线

Fig.8 Removal rate curve of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutions with different adsorbents

$1.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,前驱体 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 约为 22.5%,吸附量为 $2.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Y_2O_3 空心纳米花对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的去除率可达到 88.5%, 吸附量为 $11.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为 Y_2O_3 粉末的 6 倍。

选用准二级吸附动力学模型来描述吸附过程,得到相关参数见表 1,动力学模型获得的 Y_2O_3 空心纳米花、前驱体 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 和 Y_2O_3 粉末的相关系数 R^2 分别为 0.998 0、0.998 8 和 0.999 3, 计算得到的最大饱和吸附量分别为 11.53、2.819 和 $1.915 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这与实验得到的饱和和吸附量值非常符合。结果表明,吸附过程可以用准二级吸附动力学方程进行数据拟合^[26-27]。吸附作用开始阶段 (0~30 min),对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的吸附效果很明显,在 30 min 左右达到吸附平衡,继续延长吸附时间,吸附量增加不明显。其原因可能是在吸附量迅速增加阶段,水相中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子通过液体内部扩散聚集到吸附剂的表面,然后通过孔隙扩散进入吸附剂内部并发生吸附,随着吸附的进行,可吸附点位逐渐减少, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度逐渐降低,速率开始减慢,逐渐平衡,达到吸附饱和,吸附量不再增加^[28]。

其机理如 Meaghan^[29]和 Xu^[30]等报道,经过煅烧处理后的 Y_2O_3 在溶液中容易与水分子形成配位,由于

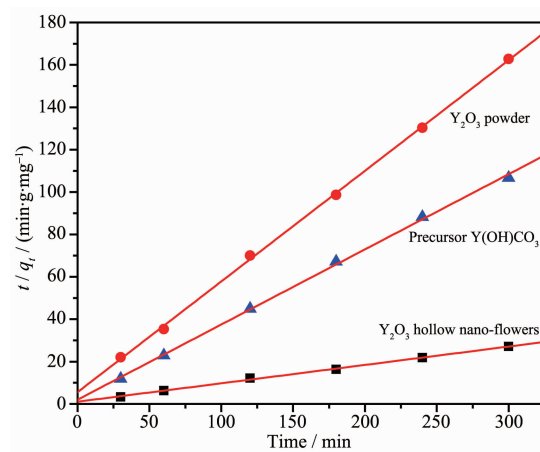


图 9 准二级吸附动力学模型拟合图

Fig.9 Fitting plot of pseudo-second-order adsorption kinetic model

表 1 吸附动力学模型拟合结果

Table 1 Fitting results of adsorption kinetics for samples

Model	Sample	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
Pseudo-second-order	Y_2O_3 hollow nano-flowers	0.998 0	11.53	0.006 964
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e} + \frac{t}{q_e}$	Precursor $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$	0.998 8	2.819	0.062 24
	Y_2O_3 powder	0.999 3	1.915	0.048 8

表 2 不同样品的比表面积

Table 2 BET specific surface area of the different samples

Samples	Precursor	Calcined at 400 °C	Calcined at 500 °C	Calcined at 800 °C	Calcined at 900 °C
BET specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	5	6	11	12	15

水分子的离解性化学吸着导致氧化物表面羟基化。 Y_2O_3 空心纳米花在酸性条件下容易发生质子化,表面带有正电荷,受静电吸引作用水溶液中以阴离子形式存在的 Cr(VI) 吸附在羟基表面,与羟基组分发生配体交换,表面羟基离子被置换,生成离子对化合物或配合物。从而有效的去除水溶液中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。同时,比表面积增大给 Y_2O_3 空心纳米花表面提供了更多的活性配位点,进一步提高了吸附性能。

进一步对其吸附机理进行研究,选取不同煅烧温度下样品对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液进行吸附,测试得到去除率,如图 10 所示。图 11、表 2 为不同煅烧温度样品的 XRD 图和 BET 比表面积,结果表明煅烧温度对吸附性能的影响很大。没有煅烧处理的前驱体对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率大约为 22.5%。低于 400 °C 煅烧时,样品对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率与前驱体区别不大,原因是低于 400 °C 煅烧时样品仍为无定形结构,没有明显的衍射峰,BET 比表面积也只是略有增大。当煅烧温度达到 500 °C 时,其去除率有明显地提升,可达到 70%,原因是 BET 比表面积明显的增大,样品开始晶化,出现了特征的衍射峰,但是峰形不够尖锐,结晶尚未完全。600 °C 煅烧的样品,其去除率达到 74%。800 °C 煅烧,对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率达到 87.8%。当煅烧温度达到 900 °C, Y_2O_3 空心纳米花对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的去除率可达到 88.5%,且没有继

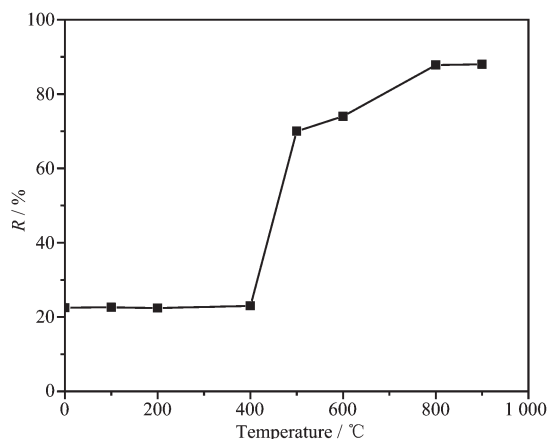
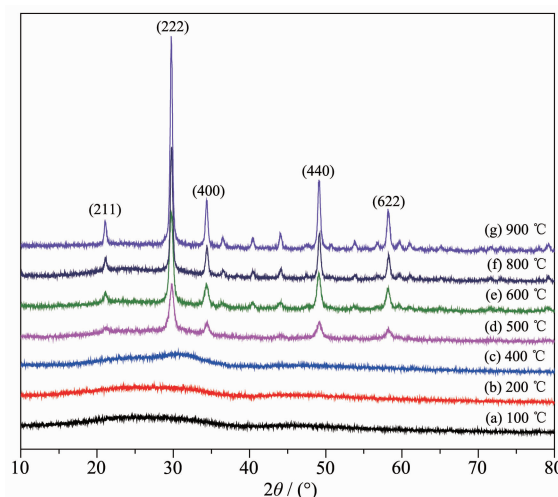
图 10 不同煅烧温度 Y_2O_3 样品对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率曲线Fig.10 Removal rate curve of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutions with Y_2O_3 calcined at different temperature

图 11 不同温度煅烧后样品的 XRD 图

Fig.11 XRD patterns of samples calcined at different temperature

续增长的趋势,因为产物已经为结晶非常完善的立方相 Y_2O_3 ,其比表面积也达到 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。其原因可能是经过高温煅烧处理, Y_2O_3 空心纳米花的结构与组分更加的稳定,同时,在高温煅烧处理的过程中,部分残存的水分以及有机物质的挥发起到了增大比表面积的作用,使其吸附性能有所提升^[31]。

3 总 结

(1) 采用水热法制备了单分散、粒径均一的 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 前驱体,经过高温煅烧处理得到空心花瓣状的纳米 Y_2O_3 。尺寸约 140 nm,比表面积为 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是结晶完善的立方相结构,讨论了 Y_2O_3 空心纳米花的制备机理。

(2) 对不同煅烧温度下样品以及 Y_2O_3 粉末对自制的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的去除率进行了研究。发现空心样品的吸附性能优于粉体,煅烧温度的不同对吸附性能的影响很大。研究结果表明,经过 900 °C 煅烧得到的 Y_2O_3 空心纳米花对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的去除率可达到 88.5%,吸附量为 $11.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,约为 Y_2O_3 粉末的 6 倍。

参考文献:

- [1] Wang S R, Zhang J, Jiang J Q, et al. *Microporous Mesoporous*

- Mater.*, **2009**, **123**:349-353
- [2] XU De-Kang(徐德康), LIU Chu-Feng(刘楚枫), YAN Jia-Wei(阎佳薇). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(4):689-695
- [3] Mehdi G.H, Paola F, Francesco P, et al. *Ceram. Int.*, **2013**, **39**:4513-4521
- [4] Lu Q P, Hou Y B, Tang A W, et al. *Mater. Lett.*, **2013**, **99**:115-117
- [5] Guo H, Qiao Y M. *Opt. Mater.*, **2009**, **31**(4):583-589
- [6] Chen W F, Li F S, Liu L L, et al. *J. Rare Earths*, **2006**, **5**(24):543-548
- [7] Jiu H F, Fu Y H, Zhang L X, et al. *Micro. Nano Lett.*, **2012**, **7**(9):947-950
- [8] Jiu H F, Fu Y H, Zhang L X, et al. *Micro. Nano Lett.*, **2012**, **7**(3):287-291
- [9] Jia G, You H P, Song Y H, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**(17):7721-7725
- [10] Tan C B, Liu Y X, Han Y N, et al. *J. Lumin.*, **2011**, **131**:1198-1202
- [11] Abhijit P J, Chang W K, Hyun G C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:13600-13604
- [12] Wang Q, Guo J, Jia W J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**, **542**:1-10
- [13] Xiao Y, Wu D P, Jiang Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**:5755-5760
- [14] WANG Jia-Hong(王家宏), YIN Xiao-Long(尹小龙), JI Yan-Fen(吉艳芬). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(6):1185-1193
- [15] Juang C Heo J, Han J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, **106**:63-71
- [16] Wartelle L, Marshall W. *Water Res.*, **2005**, **39**(13):2869-2867
- [17] Cao C Y, Cui Z M, Chen C Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:9865-9870
- [18] Yan T T, Zhang D S, Shi L Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **117**:234-243
- [19] M. Kempaiah D, Shu Y, Tsugio S. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**(6):2944-2949
- [20] Zhang F, Shi Y F, Sun X H, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**:5237-5243
- [21] TIAN Li(田俐), CHEN Wen-Chun(陈稳纯), CHEN Lin(陈琳), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2009**, **4**(2):335-339
- [22] Zhang D E, Xie Q, Wang M Y, et al. *Solid State Sci.*, **2010**, **12**:1529-1533
- [23] Murukanahally K D, Liu X W, Yin S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**, **194**:43-47
- [24] Jiao Y, Wang F F, Ma X M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, **176**:1-7
- [25] Ta N, Zhang M L, Li J, et al. *Chin. J. Catal.*, **2008**, **29**(11):1070-1072
- [26] Liu L, Zhang Y G, Xiu P S, et al. *Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, **3**:432-442
- [27] Zhang M, Song W Q, Chen Q L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**:1533-1540
- [28] Moussavi G, Barikbin B. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **162**(3):893-900
- [29] Meaghan G K, Gagnon G A. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **186**(2/3):1916-1923
- [30] Xu W H, Wang J, Wang L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, **260**:498-507
- [31] Ren Xin(任新). *Thesis for the Doctorate of Harbin Engineering University*(哈尔滨工业大学博士论文). **2014**.