



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101804318 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 201010151035.7

C02F 101/22(2006.01)

(22) 申请日 2010.04.16

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 于然波 曾俐 杨晓丹 邓金侠

陈骏 邢献然

(74) 专利代理机构 北京东方汇众知识产权代理

事务所(普通合伙) 11296

代理人 刘淑芬

(51) Int. Cl.

B01J 20/06(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C01F 17/00(2006.01)

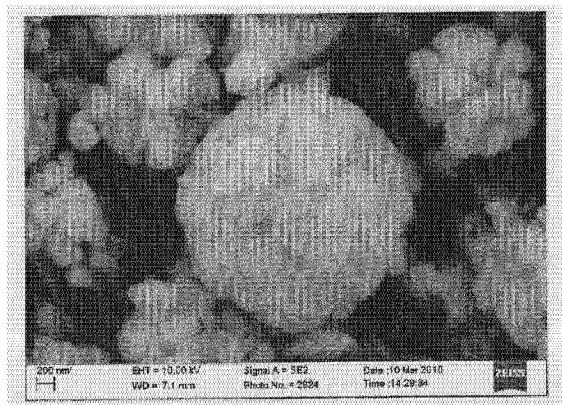
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备及其对 Cr^{6+} 的去除应用

(57) 摘要

本发明提供了一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备及其对 Cr^{6+} 的去除应用。利用共沉淀法制备镧掺杂二氧化铈多孔微球,使其兼具纳米材料小尺寸、高比表面积、高活性以及多孔材料丰富孔道、高比表面积、高孔容等特征。具体是将固体 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按原子比配制成所需溶液,将混合溶液搅拌加热,然后向混合溶液中滴加甲酸溶液,离心后用乙醇反复洗涤,烘干,再放入马弗炉中烧结,冷却后即得到镧掺杂二氧化铈多孔微球。本发明的镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法简单,合成温度低;节约成本,制备效果好。在污水处理方面,具有较好的去除 Cr^{6+} 的能力,在重金属离子的污染控制方面具有一定应用前景,是一种比较理想的稀土基吸附剂。



1. 一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

步骤 1:将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 La^{3+} 掺入原子配比为 10%~60%溶于无水乙醇中配制成反应溶液,溶液中金属离子浓度总和为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,整个反应过程是将混合溶液搅拌加热至 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 后,向 La/Ce 混合溶液中滴加甲酸溶液,使得 H^+ 在反应中的浓度为 $0.01 \sim 0.24\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间;使金属离子充分沉淀,形成白色悬浊液;

步骤 2:将所得白色悬浊液离心,用乙醇反复洗涤,烘干得到前驱体,备用;

步骤 3:将步骤 2 中所得的前驱体在马弗炉中烧结,烧结温度为 $350 \sim 500^\circ\text{C}$,烧结时间 $2 \sim 4\text{h}$,冷却后即得到镧掺杂二氧化铈多孔微球。

2. 根据权利要求 1 所述的镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,其特征在于:所述步骤 1 中滴加甲酸溶液的速度为 $0.5 \sim 2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,其特征在于:所述步骤 1 中, H^+ 在反应中的浓度为 $0.04 \sim 0.18\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,其特征在于:所述步骤 1 中整个反应过程是将混合溶液搅拌 $10 \sim 20\text{min}$,同时将混合溶液加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间。

5. 根据权利要求 1 所述的镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,其特征在于:制得的镧掺杂二氧化铈多孔微球具有二氧化铈的立方萤石结构,尺度为 $100\text{nm} \sim 4\mu\text{m}$,比表面积为 $140 \sim 230\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 $2 \sim 10\text{nm}$ 。

6. 一种镧掺杂二氧化铈多孔微球对 Cr^{6+} 的去除应用,其特征在于:将按所述制备方法制备好的镧掺杂二氧化铈多孔微球作为吸附剂对水溶液中 Cr^{6+} 进行去除,吸附剂用量为 $0.4 \sim 6\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;在室温下,以 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节反应体系 pH 为 $1 \sim 6$,吸附时间为 $1 \sim 1380\text{min}$, Cr^{6+} 去除率为 $15 \sim 95\%$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的镧掺杂二氧化铈多孔微球对 Cr^{6+} 的去除应用,其特征在于:所述水溶液为 Cr^{6+} 含量为 $10 \sim 60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液。

8. 根据权利要求 6 或 7 中任意一项所述的镧掺杂二氧化铈多孔微球对 Cr^{6+} 的去除应用,其特征在于:

所述镧掺杂二氧化铈多孔微米球的镧掺杂量为 20%,比表面积为 $197\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对于 Cr^{6+} 离子浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,吸附剂添加量为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 为 3,吸附时间 5h, Cr^{6+} 去除率为 97%。

一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备及其对 Cr^{6+} 的去除应用

技术领域

[0001] 本发明属于稀土氧化物材料领域或废水处理技术领域,涉及一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法及其应用,尤其涉及一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备及其作为吸附剂对水溶液中 Cr^{6+} 的去除应用。

背景技术

[0002] 氧化铈是一种廉价而用途极广的新型多功能材料。由于其独特的立方晶系萤石结构和高氧离子电导率,储氧能力,参与氧化还原反应,比表面积大等特性,使其广泛运用于多相吸附,固体氧化物燃料电池,氧传感器,低温水汽变换反应,氧渗透膜系统、发光材料、紫外吸收材料、玻璃的抛光、耐辐射玻璃、电子陶瓷等领域。

[0003] 由于纳米粉末的比表面积大、活性高,因此随着稀土新材料的发展,稀土纳米粉末在磁性材料、超导材料、荧光材料、传感器和超高温耐热合金等材料中的性能已有明显的改善。然而纳米颗粒因尺寸过小往往存在易于团聚、难于回收利用等缺点,因此近年来,微米级的纳米组装材料引起了人们更多关注。人们发现微米级的纳米组装 CeO_2 具有新的优异性能及应用, CeO_2 基纳米/微米材料的制备、功能特性及应用研究已成为一个迫切需要研究的课题。

[0004] 重金属铬及其化合物在工业上应用广泛,电镀、制革、颜料、化工、制药、铬盐生产、轻工纺织、采矿冶炼等。在水中铬常以三价 (Cr^{3+}) 和六价离子 (Cr^{6+}) 形态存在。工业废水中,铬主要以六价形态存在, Cr^{6+} 具有很强的生物毒性,可通过消化道、皮肤和粘膜侵入身体,引起恶心、呕吐、鼻炎、喉炎、湿疹等,长期作用下,会引起贫血、肺气肿、支气管扩张等病症,这将严重威胁人类健康。常用的处理方法有化学还原和沉淀法、离子交换法、铬酸钡沉淀法、电解法、吸附法等,其中吸附法具有操作简单,投资费用少,处理效果好等特点因而颇受重视。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种低温低成本的简易制备方法获得具纳米材料小尺寸、高比表面积、高活性以及多孔材料丰富孔道、高比表面积、高孔容等特征的镧掺杂二氧化铈多孔微球。

[0006] 一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,是利用共沉淀法制备兼具纳米材料小尺寸、高比表面积、高活性以及多孔材料丰富孔道、高比表面积、高孔容的镧掺杂二氧化铈多孔微球粉体。

[0007] 一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤 1:将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 La^{3+} 掺入原子配比为 10%~60%溶于无水乙醇中配制成反应溶液,溶液中金属离子浓度总和为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,整个反应过程是将混合溶液搅拌加热至 $60 \sim 90^\circ\text{C}$,后,向 La/Ce 混合溶液中滴加甲酸溶液,使得 H^+ 在反应

中的浓度为 $0.01 \sim 0.24 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间;使金属离子充分沉淀,形成白色悬浊液。

[0009] 步骤 2:将所得白色悬浊液离心,用乙醇反复洗涤,烘干得到前驱体,备用。

[0010] 步骤 3:将步骤 2 中所得的前驱体在马弗炉中烧结,烧结温度为 $350 \sim 500^\circ\text{C}$,烧结时间 $2 \sim 4\text{h}$,冷却后即得到镧掺杂二氧化铈多孔微球。

[0011] 本发明的另一个目的是将制备好的镧掺杂二氧化铈多孔微球作为稀土吸附剂对水溶液中 Cr^{6+} 进行去除。

[0012] 按上述方法制备好的镧掺杂二氧化铈多孔微球作为稀土吸附剂对水溶液中 Cr^{6+} 的去除应用。其方法是:

[0013] 取适量制备好的多种镧含量的掺杂二氧化铈多孔微球作为吸附剂置于 Cr^{6+} 含量为 $0 \sim 60 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液中,吸附剂使用量为 $0.4 \sim 6 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在室温下,以 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节反应体系 pH 为 $1 \sim 6$,反应时间为 $1 \sim 1380 \text{min}$, Cr^{6+} 去除率为 $15 \sim 95\%$ 。

[0014] 所述水溶液为 Cr^{6+} 含量为 $0 \sim 60 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液。

[0015] 所述水溶液为以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为原料配制成的 Cr^{6+} 含量为 $0 \sim 60 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液。

[0016] 镧掺杂二氧化铈多孔微球作为吸附剂对水溶液中 Cr^{6+} 的去除应用。研究了不同镧掺杂量,不同 pH 值、不同吸附剂用量、不同吸附时间对实验结果的影响。其表征结果如下:镧掺杂二氧化铈多孔微米球最大的比表面积达 $197 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。且室温下,对于 Cr^{6+} 离子浓度为 $20 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,最佳吸附条件为选用镧掺杂量 20% 多孔微米球作为稀土吸附剂,用量为 $2 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 为 3,吸附时间 5h, Cr^{6+} 去除率可以达到 97%。

[0017] 本发明的优点在于:本发明所述的一种镧掺杂二氧化铈多孔微球的制备方法简单,合成温度低;投资费用少,制备效果好等优点。在污水处理方面,发现其具有较好的去除 Cr^{6+} 的能力,在重金属离子的污染控制方面具有一定应用前景,是一种比较理想的稀土基吸附剂。

附图说明

[0018] 图 1 镧掺杂 10%、20%、40%、60% 前驱体甲酸铈的 XRD 图谱;

[0019] 图 2 烧结温度为 400°C ,烧结时间为 3h 的条件下合成的 10%、20%、40%、60% 镧掺杂 CeO_2 的 XRD 图谱;

[0020] 图 3 烧结温度为 400°C ,烧结时间为 3h 的条件下合成的 20% 镧掺杂 CeO_2 的扫描电镜图;

[0021] 图 4 不同镧掺杂量的样品对 Cr^{6+} 的吸附性能。

具体实施方式

[0022] 实施例一

[0023] 将 1.7369g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4330g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶于 50mL 无水乙醇,激烈搅拌 20min 同时将混合溶液加热至 75°C ,然后向混合溶液中缓慢滴加甲酸溶液,使金属离子充分沉淀。将所得白色悬浊液于 $9000 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心,用无水乙醇反复洗涤,烘干。将所得前驱体在马弗炉中 400°C 焙烧 3h,冷却后即得到 20% 镧掺杂二氧化铈多孔微球的淡黄色粉末,该样品的表面积为 $197 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0024] 图 1 是镧掺杂 10%、20%、40%、60% 前驱体甲酸铈的 XRD 图谱, 由图可知, 随着镧掺杂量的不断提高至 60%, 仍能合成纯甲酸铈。图 2 是烧结温度为 400℃, 烧结时间为 3h 的条件下合成的 10%、20%、40%、60% 镧掺杂 CeO₂ 的 XRD 图谱, 由图可知, 随着镧掺杂量的不断提高, 衍射角向低角度不断偏移。图 3 是烧结温度为 400℃, 烧结时间为 3h 的条件下合成的 20% 镧掺杂 CeO₂ 的扫描电镜图。

[0025] 实施例二

[0026] 将 1.95404g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 和 0.21651g La(NO₃)₃ · 6H₂O 混合溶于 50mL 无水乙醇, 激烈搅拌 20min 同时将混合溶液加热至 75℃, 然后向混合溶液中缓慢滴加甲酸溶液, 使金属离子充分沉淀。将所得白色悬浊液于 9000r · min⁻¹ 离心, 用无水乙醇反复洗涤, 烘干。将所得前驱体在马弗炉中 400℃ 焙烧 3h, 冷却后即得到 10% 镧掺杂二氧化铈多孔微球的淡黄色粉末, 该样品的表面积为 147m² · g⁻¹。

[0027] 实施例三

[0028] 称取制备好的镧掺杂量 20% 二氧化铈多孔微米球 0.05g, 加入到初始浓度为 10mg · L⁻¹ 的 Cr⁶⁺ 溶液 25mL 中, 用 1mol · L⁻¹ HCl 和 1mol · L⁻¹ NH₃ · H₂O 调节溶液的 pH 值分别为 2 ~ 6 之间, 吸附时间 5h, 测定溶液中剩余的 Cr⁶⁺ 离子浓度。经表征结果分析: 镧掺杂量为 20% 二氧化铈多孔微米球在初始浓度为 10mg · L⁻¹ Cr⁶⁺ 溶液中, 酸性情况下的吸附能力都在 95% 左右。图 4 不同镧掺杂量的样品对 Cr⁶⁺ 的吸附性能。

[0029] 实施例四

[0030] 称取制备好的镧掺杂量 20% 二氧化铈多孔微米球 0.05g, 加入到初始浓度为 20mg · L⁻¹ 的 Cr⁶⁺ 溶液 25mL 中, 用 1mol · L⁻¹ HCl 和 1mol · L⁻¹ NH₃ · H₂O 调节溶液的 pH 值分别为 2 ~ 6 之间, 吸附时间 5h, 测定溶液中剩余的 Cr⁶⁺ 离子浓度。经表征结果分析: 初始浓度为 20mg · L⁻¹ Cr⁶⁺ 溶液中, 溶液在 pH = 3 达到最佳吸附量。

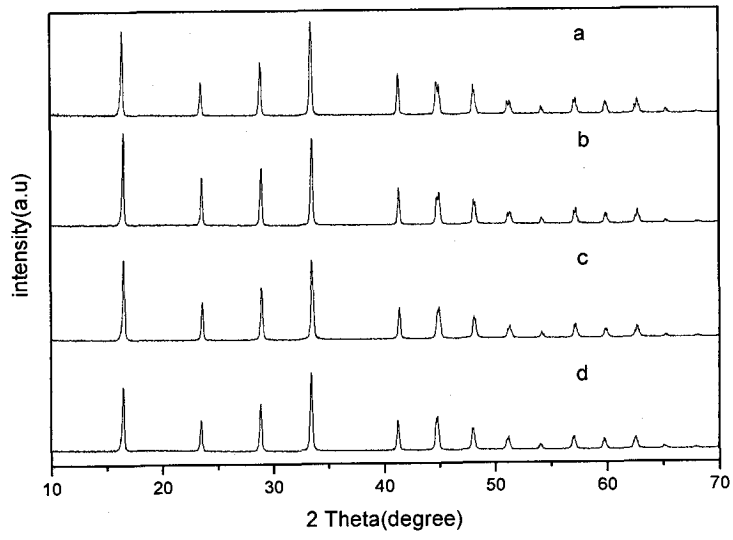


图 1

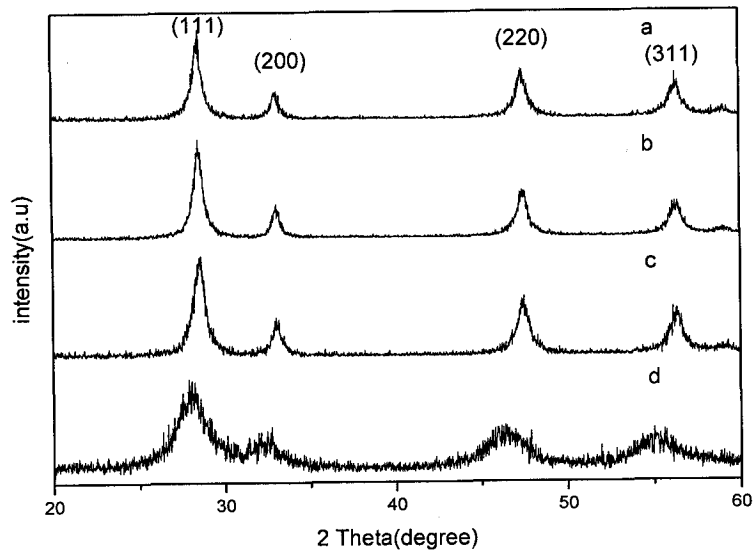


图 2

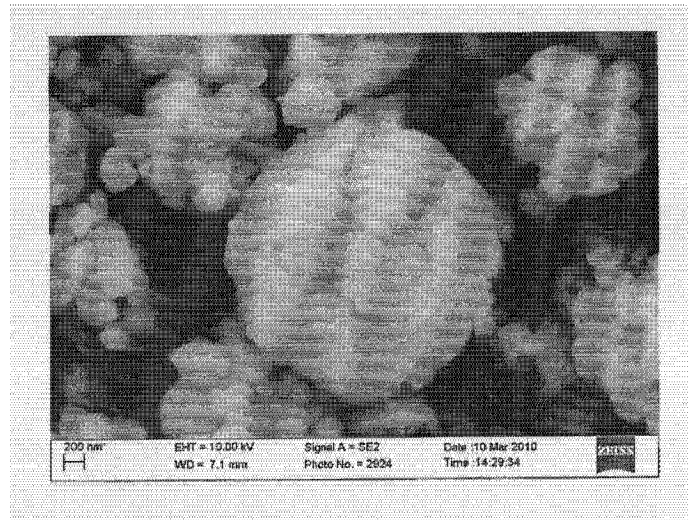


图 3

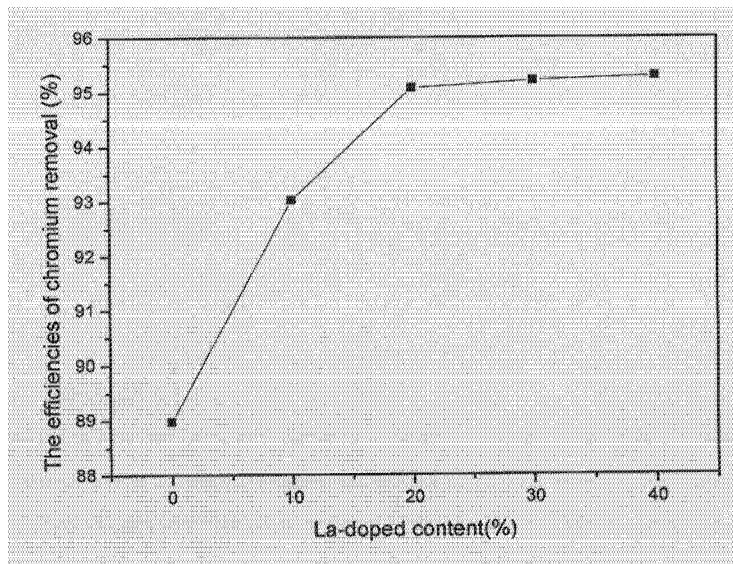


图 4