

文章编号: 1674-9669(2015)03-0031-05
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2015.03.006

氧化镨室温储存稳定性及其与水反应活性分析

李俊霞, 侯银红, 姜恒, 宫红

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:通过对实验室中自然储存 10 年的 Pr_6O_{11} 样品的分析,发现样品中含有质量分数约 19 % 的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 。采用热重(TG)、红外光谱(FTIR)和 X 射线衍射(XRD)对样品的组成进行分析。结果表明,样品中只有 Pr_6O_{11} 、 PrO_2 和 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 3 种物相。考察了纯 Pr_6O_{11} 在室温和相对湿度为 100 % 条件下样品质量随时间的变化,60 d 后增重趋势减缓。用纯 Pr_6O_{11} 作为吸附剂对水溶液中磷酸根脱除实验进行了考察,验证了 Pr_6O_{11} 与 H_2O 反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 。通过在 190 °C 下不同水热时间(24~96 h)观察, PrO_2 也可以与水缓慢反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 。

关键词:氧化镨;稳定性;水热反应;二氧化镨

中图分类号:TQ123.4; O614.33⁺⁴ **文献标志码:**A

Storage stability of Pr_6O_{11} at room temperature and analysis of its reactivity with water

LI Junxia, HOU Yinhong, JIANG Heng, GONG Hong

(School of Chemistry and Material Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract:The analysis for Pr_6O_{11} stored for ten years in laboratory at ambient environment shows that the sample contains about 19 wt% $\text{Pr}(\text{OH})_3$. TG, FTIR and XRD analysis results show that there are three phases, namely Pr_6O_{11} , PrO_2 and $\text{Pr}(\text{OH})_3$ in the sample. The mass change with the storage time was investigated in a closed ambient environment under the condition of 100 % relative humidity. The mass increasing tendency slows down after 60 d. Phosphate removal rate in aqueous solution was detected using pure Pr_6O_{11} as adsorbent to find out that Pr_6O_{11} reacts with H_2O to generate $\text{Pr}(\text{OH})_3$. Pr_6O_{11} can be completely converted into PrO_2 and $\text{Pr}(\text{OH})_3$ under hydrothermal condition at 190 °C. It is found that PrO_2 can also react with water slowly to generate $\text{Pr}(\text{OH})_3$ at 190 °C for different hydrothermal time (24~96 h).

Key words:praseodymium oxide; stability; hydrothermal reaction; praseodymium dioxide

氧化镨(Pr_6O_{11})是轻稀土产品中的重要产品之一。因其具有独特的理化性质,故在陶瓷、玻璃、稀土永磁、催化剂、稀土抛光粉、研磨材料和添加剂等领域获得应用^[1-7]。通常人们认为稀土倍半氧化物可与空气中的水汽和 CO_2 作用,特别是碱性较强的 La_2O_3 ,更易发生这类作用,生成 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 、 LnOOH

和碳酸盐或碱式碳酸盐^[8-10]。黄继民等^[11]研究了 La_2O_3 在空气中的稳定性,发现在室温条件下 La_2O_3 粉末在空气中吸水增重,生成的产物为 $\text{La}(\text{OH})_3$,没有发现有碳酸盐或碱式碳酸盐生成。Fleming 等^[12]也报道了暴露于水蒸汽中的 La_2O_3 粉末快速生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的反应。

收稿日期:2014-12-08

基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(201202122)

作者简介:李俊霞(1988-),女,硕士研究生,主要从事催化剂分析方面的研究,E-mail:ljxljx1927@163.com.

通信作者:姜恒(1967-),男,教授,主要从事绿色化学与催化方面的研究,E-mail:hjiang78@hotmail.com.

在轻稀土氧化物中,镨的氧化物比较特殊,它的稳定氧化物为变价的 Pr_6O_{11} ,即氧化物中+3价和+4价的镨同时存在.轻稀土氧化物与空气中的水发生反应,这是一个不争的事实.但是 Pr_6O_{11} 与水反应速率如何? Pr_6O_{11} 与空气中的 CO_2 反应程度如何? 这些问题还有待进一步研究.针对储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 样品的研究发现 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 生成.因此,对 Pr_6O_{11} 在自然存放条件下的稳定性及其与水反应的活性的研究是十分必要的.

1 实验

1.1 实验原料

Pr_6O_{11} 是 2004 年 4 月从江苏卓群纳米稀土股份有限公司采购的,纯度为 99.95%,储存 10 a. Pr_6O_{11} 原料储存在 500 mL 带有内衬盖的塑料瓶中,在实验室试剂柜中自然存放.夏季温度为 20~30 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 50%~80%,冬季温度为 15~20 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 20%~40%.

1.2 实验方法

X 射线衍射(XRD)测定采用 D/max-RB 衍射仪(日本理学), $\text{CuK}\alpha$ 辐射,闪烁计数器前加石墨弯晶单色器,管流 100 mA,管压 40 kV,测角仪半径=185 mm,光阑系统为 $D_s=\text{SS}=1$ mm, $R_s=0.15$ mm,样品填入深度为 0.5 mm,采用 $\theta\sim 2\theta$ 连续扫描方式,扫描速度 6 $^{\circ}$ /min,步长 0.02 mm;

热重分析(TGA)测试采用 Pyris 1 型热重分析仪(美国 Perkin Elmer),程序升温速度 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围 30~800 $^{\circ}\text{C}$,气氛为流速 20 mL/min 的干燥空气,升温程序:30~800 $^{\circ}\text{C}$,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

FTIR 测试使用美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪(溴化钾压片法测定,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,测量范围 4 000~400 cm^{-1})

2 结果和讨论

2.1 室温储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 原料分析

在轻稀土氧化物中,氧化镨与其它氧化物有明显区别,其显著的特点是镨的氧化态有+3和+4两种价态.图1给出了储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 的 XRD 谱图,从对比分析结果来看,样品中存在 2 种新物相: Pr_2O_3 (JCPDS No.75-0152)和 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ (JCPDS No.83-2304).从 XRD 分析结果可推断, Pr^{3+} 似乎更易于与水反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$.

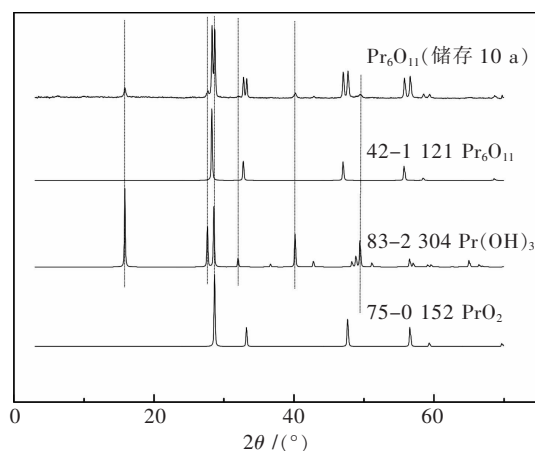


图1 储存 10 a 的 Pr_6O_{11} XRD 分析

Fig.1 XRD patterns of Pr_6O_{11} stored for ten years

图2给出了储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 热重分析实验结果.从图 2 TG 曲线可看出,在 250 $^{\circ}\text{C}$ 之前没有失重,表明样品中不含游离水.在 250~350 $^{\circ}\text{C}$ 范围内失重 2.68%,表明样品中的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 分解生成 Pr_6O_{11} .从图 2 DTG 曲线可看出, $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的最大失重速率对应的失水温度为 321 $^{\circ}\text{C}$.与 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 热分解过程不同的是, $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 热分解脱水过程没有经历 $\text{LnO}(\text{OH})$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd) 中间步骤.上述 TG-DTG 分析结果与文献[13~15]报道的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的脱水过程基本吻合.根据 2.68% 失重率计算,储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 样品中含 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的质量百分数为 19.1%,这充分说明 Pr_6O_{11} 在自然储存条件下与空气中的水反应速度是非常缓慢的.

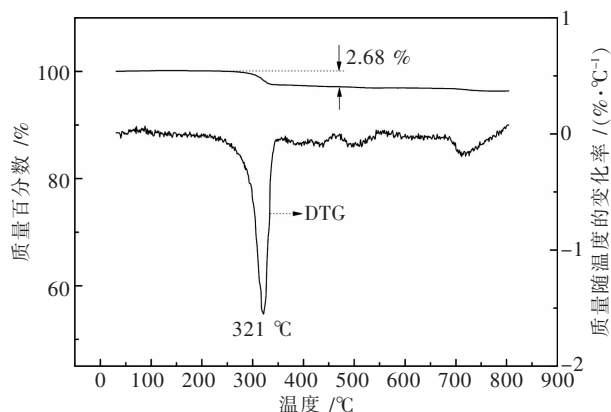


图2 储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 热重分析

Fig.2 TG analysis of Pr_6O_{11} stored for ten years

为进一步证实上述 XRD 和 TG 分析结果,采用 FTIR 技术对样品进行了分析,结果见图 3.从图 3 可看出,样品在 3 606 cm^{-1} 处有一个强而尖锐的特征峰,这是典型的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 中的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,此外在指纹区 673 cm^{-1} 处的特征峰与纯 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的峰非常吻合,表明样品中存在 $\text{Pr}(\text{OH})_3$.此外,样品在指纹区 400~600 cm^{-1} 处的 3 个峰与纯 Pr_6O_{11} 的特征峰

也非常吻合,这表明样品中仍然存在大量的 Pr_6O_{11} 没有与水反应。从图 3 中仍然没有观察到 CO_3^{2-} 的特征峰,因为 CO_3^{2-} 的特征峰有 4 个,分别为: $1\,463\text{ cm}^{-1}$ (非对称收缩)、 $1\,064\text{ cm}^{-1}$ (对称收缩)、 855 cm^{-1} (面外弯曲)和 746 cm^{-1} (面内弯曲)^[16-17]。从图 3 中没有检测到这些 CO_3^{2-} 特征峰。

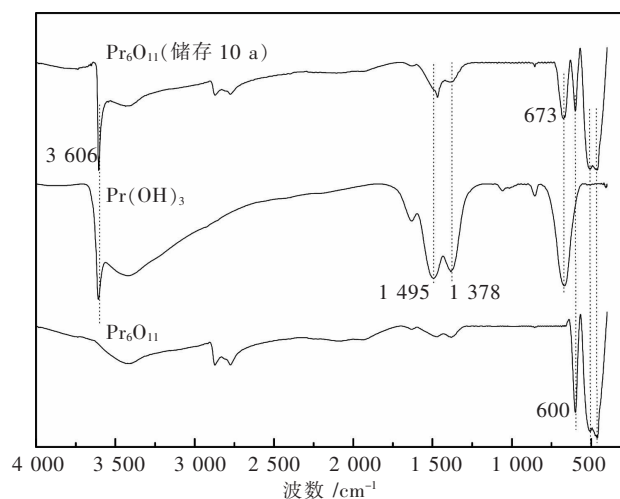


图 3 储存 10 a 的 Pr_6O_{11} 红外分析

Fig.3 FTIR analysis of Pr_6O_{11} stored for ten years

2.2 纯 Pr_6O_{11} 在潮湿空气中室温储存稳定性

图 4 给出了 Pr_6O_{11} 在相对湿度为 100 % 的密闭环境质量随时间变化曲线,从图 4 中可看出,在前 60 d 内,曲线斜率较大,说明 Pr_6O_{11} 与空气中的水反应速度较快,60 d 以后,曲线斜率较小,反应速度相对较慢。这是因为先期生成的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 包覆了颗粒表面,一定程度上阻止了水汽与 Pr_6O_{11} 的接触。

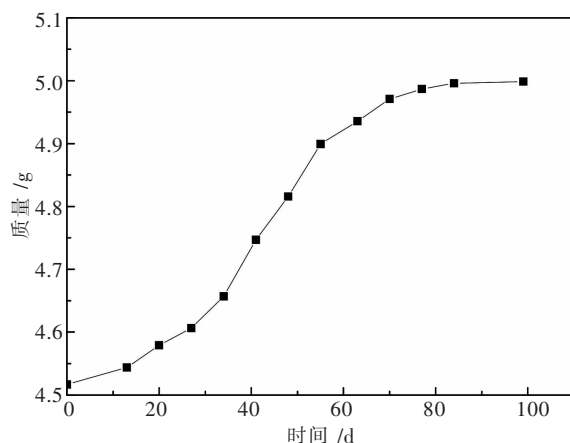


图 4 常温相对湿度 100 % 条件下
纯 Pr_6O_{11} 储存过程中质量变化

Fig.4 Mass change of pure Pr_6O_{11} stored at room temperature under 100 % relative humidity

2.3 纯 Pr_6O_{11} 的水热反应产物分析

上述分析实验证明 Pr_6O_{11} 中的 Pr_2O_3 更容易与

水反应,而 PrO_2 与水似乎很难反应。为了证实这一点,将 1.25 g Pr_6O_{11} 和 20 mL 纯水置于 40 mL 聚四氟乙烯内衬水热合成反应釜中,在 190 °C 分别反应 24 h、48 h 和 96 h,产物 XRD 分析见图 5。从图 5 可看出,随着水热反应时间的延长, PrO_2 始终存在于反应产物中,通过观察 32.1° 与 33.4° 峰高的比例可看出,随着反应时间延长, PrO_2 有逐渐减小的趋势,这说明 PrO_2 在水热条件下是可以与纯水反应的,只不过反应速度极慢而已。

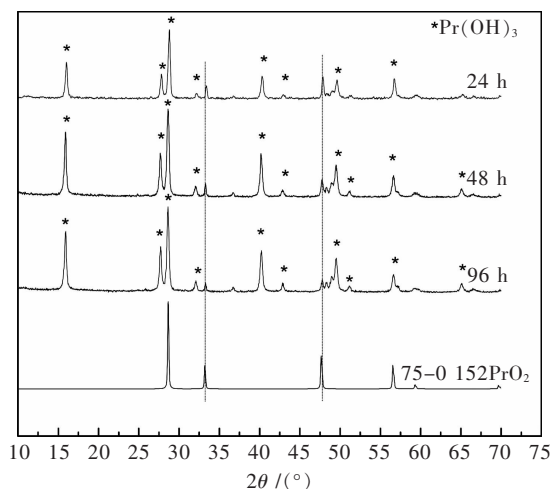


图 5 Pr_6O_{11} 水热产物 XRD 分析

Fig.5 Hydrothermal product XRD analysis for Pr_6O_{11}

2.4 纯 Pr_6O_{11} 储存过程中与水反应的机理分析

在纯 Pr_6O_{11} 中,镨的氧化态有 +3 和 +4 两种价态,它可以被看作为 Pr_2O_3 和 PrO_2 复合而成的。其中 Pr_2O_3 在室温下就可以与空气中的水汽反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$,而 PrO_2 在室温下很难与空气中的水汽反应,只有在水热条件下经过长时间的反应,才可以缓慢转变为 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 。反应机理见图 6。

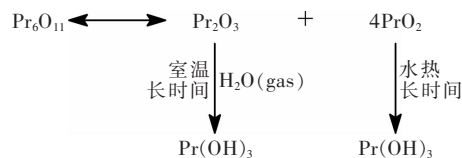


图 6 纯 Pr_6O_{11} 与水反应的机理分析

Fig.6 Mechanism analysis for pure Pr_6O_{11} reacting with water

2.5 纯 Pr_6O_{11} 吸附水溶液中磷酸根

近年来,有文献报道 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 对水溶液中的染料及磷酸根具有极强的吸附能力^[18-20]。文献[21]研究了 La_2O_3 对水溶液中磷酸根的吸附机理,发现 La_2O_3 首先与水反应生成 $\text{La}(\text{OH})_3$,起吸附作用的是 $\text{La}(\text{OH})_3$ 而非 La_2O_3 。为进一步验证 Pr_6O_{11} 与 H_2O 反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$,用纯 Pr_6O_{11} 作为吸附剂,对水溶液中磷酸

根脱除实验进行了考察,吸附条件为:pH=2,磷酸根水溶液用量 200 mL (浓度 100 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$,用磷酸二氢钾配制),温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 。图 7 为不同 Pr_6O_{11} 用量时的磷酸根脱除率随时间变化的曲线。磷酸根脱除率的定义如下:

$$\text{磷酸根脱除率} / \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \%$$

C_0 表示初始磷酸根浓度, C_t 表示 t 时刻(min)时水溶液中磷酸根浓度。

从图 7 的吸附曲线可看出,当 Pr_6O_{11} 用量分别为 0.1 g 和 0.2 g 时,磷酸根的脱除率随时间的变化呈现近似于线性的关系。这表明 Pr_6O_{11} 逐渐与水反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$,逐步生成的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 不断吸附水溶液中的磷酸根。当 Pr_6O_{11} 用量为 0.4 g 时,在 15 min 时磷酸根脱除率即可达到 71.2 %,随后逐渐趋向于吸附平衡。当 Pr_6O_{11} 用量为 0.1 g 时,磷酸根脱除率很低,表明生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的量很少,不足以吸附水溶液中的磷酸根。

图 8 给出了 Pr_6O_{11} 吸附水溶液中磷酸根的吸附

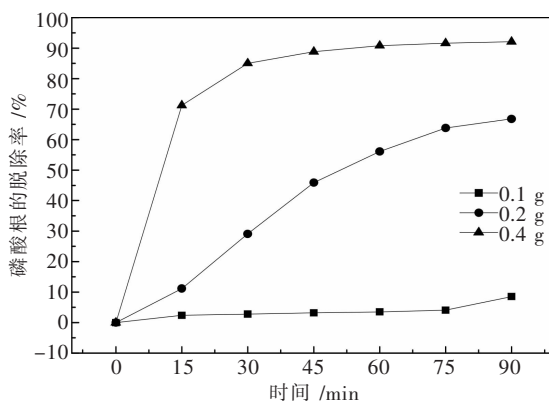


图 7 不同 Pr_6O_{11} 用量吸附水溶液中 PO_4^{3-}
Fig.7 The different amount of Pr_6O_{11} adsorb the PO_4^{3-} in aqueous solution

机理。当 Pr_6O_{11} 颗粒与水接触时,在颗粒表面逐渐生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$,从而使颗粒表面富含羟基,在弱酸性条件下,表面 OH^- 被质子化,使得颗粒表面形成一个正电荷的氛围(图 8 中虚线圆圈部分),与带有负电荷的 H_2PO_4^- 发生静电吸引作用,从而实现了对 PO_4^{3-} 的吸附。

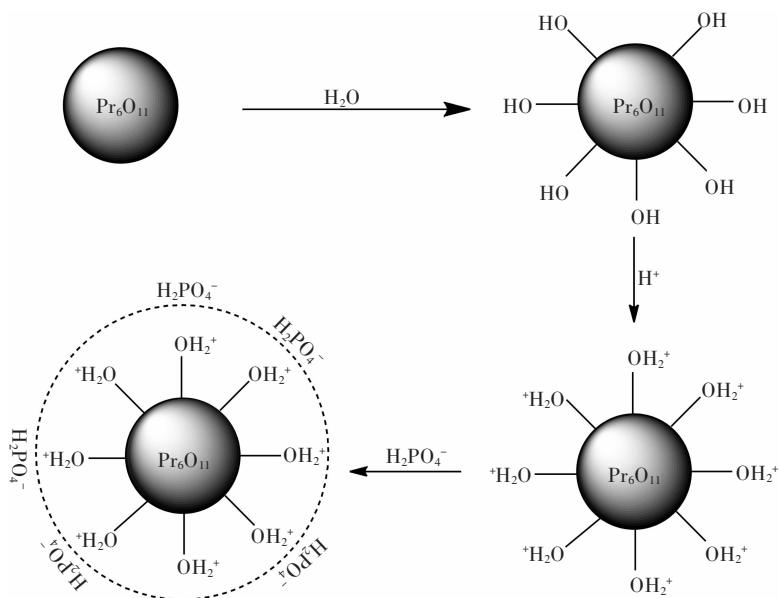


图 8 氧化镨吸附水溶液中磷酸根的吸附机理

Fig.8 Adsorption mechanism of praseodymium oxide to phosphate in aqueous solution

3 结 论

1) Pr_6O_{11} 在储存过程中与空气中的水发生缓慢化学反应生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 。

2) 经过长期自然存放的 Pr_6O_{11} 在使用前应在 700~800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,以保证准确的化学计量组成。

3) 无论是在自然储存还是在高温水热条件下,

Pr_6O_{11} 中的三价 Pr 更容易与水反应,得到的产物为 Pr_2O_3 和 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的混合物。

4) Pr_6O_{11} 可作为吸附水溶液中磷酸根的吸附剂,其机理在于原位生成的 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 表面羟基形成静电吸引层。

参考文献:

[1] Li H, Wang S, Huang Z, et al. Thermal stability and electrochemical

- performance of Polyaniline/ Pr_6O_{11} composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(1): 66–72.
- [2] Masui T, Nagai R, Imanaka N. Effect of the introduction of oxide ion vacancies into cubic fluorite-type rare earth oxides on the NO decomposition catalysis[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 220: 181–184.
- [3] Treu B L, Fahrenholtz W G, O’Keefe M J. Thermal decomposition behavior of praseodymium oxides, hydroxides, and carbonates[J]. *Inorganic Materials*, 2011, 47(9): 974–978.
- [4] Jeeva Jothi K, Palanivelu K. Facile fabrication of core-shell Pr_6O_{11} -ZnO modified silane coatings for anti-corrosion applications[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 60–68.
- [5] Bahaa M, Abu-Zied, Youssef A. Mohamed, Abdullah M. Asiri. Fabrication, characterization, and electrical conductivity properties of Pr_6O_{11} nanoparticles[J]. *中国稀土学报: 英文版*, 2013, 31(7): 701–708.
- [6] 吴洋, 吴伯麟. 稀土 Pr_6O_{11} 及其氢氧化物对高铝瓷耐磨性能的影响[J]. *陶瓷*, 2014(5): 13–16.
- [7] 王秀芳. Sb_2O_3 掺杂对 Pr_6O_{11} 压敏电阻微结构和电学性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(6): 1041–1045.
- [8] 苏锵. 稀土化学[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993: 204–205.
- [9] 徐光宪. 稀土上册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 55.
- [10] 刘光华. 稀土材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 46.
- [11] 黄继民, 沈雷军, 韩莉, 等. La_2O_3 在空气中稳定性的研究[J]. *稀土*, 2002, 23(3): 72–73.
- [12] Fleming P, Farrell R A, Holmes J D, et al. The rapid formation of $\text{La}(\text{OH})_3$ from La_2O_3 powders on exposure to water vapor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(4): 1187–1194.
- [13] Yan L, Yu R B, Liu G R, et al. A facile template-free synthesis of large-scale single crystalline $\text{Pr}(\text{OH})_3$ and Pr_6O_{11} nanorods[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58: 707–710.
- [14] Ma L, Chen W X, Zhao J, et al. Synthesis of $\text{Pr}(\text{OH})_3$ and Pr_6O_{11} nanorods by microwave-assisted method; Effects of concentration of alkali and microwave heating time[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 303: 590–596.
- [15] Zhao J, Chen W X, Yu G Y, et al. Synthesis and characterization of praseodymium hydroxide nanorods by a hydrothermal process[J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34(5): 738–739.
- [16] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1986: 252–255.
- [17] 孙育斌. 氧化镨标样中水化相的结构[J]. *分析测试学报*, 1998, 17(6): 22–24.
- [18] Zhai T, Xie S, Lu X H, et al. Porous $\text{Pr}(\text{OH})_3$ nanostructures as high-efficiency adsorbents for dye removal[J]. *Langmuir*, 2012, 28(30): 11078–11085.
- [19] Tang J P, Chen J, Huang W Y, et al. Porous $\text{Pr}(\text{OH})_3$ nanowires as novel high-performance adsorbents for phosphate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 202–209.
- [20] Sun X F, Zhai T, Lu X H, et al. Facile synthesis of $\text{Pr}(\text{OH})_3$ nanostructures and their application in water treatment[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47: 1783–1786.
- [21] 陆岩, 刘艳磊, 姜恒, 等. 氧化镧对磷酸根的吸附及其机理研究[J]. *化工科技*, 2014(1): 45–48.