

单斜和立方 Eu_2O_3 的制备及其表面过氧物种的光诱导生成

郑艺辉, 刘春丽, 张溢格, 翁维正*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 详细考察了硝酸铕与苯丙氨酸或柠檬酸的摩尔比对燃烧法制备的 Eu_2O_3 的物相结构和比表面积的影响, 在此基础上制备了纯单斜和立方相的 Eu_2O_3 。以 325 nm 激光为激发光源在 30 °C 和 O_2 气氛下对单斜和立方 Eu_2O_3 上过氧物种的光诱导生成情况进行了比较考察, 研究表明: 经 325 nm 激光照射后, 单斜和立方 Eu_2O_3 样品表面均检测到了过氧物种的生成, 但以柠檬酸为还原剂制备的单斜和立方 Eu_2O_3 均比苯丙氨酸为还原剂制备的相应样品更易于生成过氧物种, 其原因可能是前者具有较大的比表面积; 两种方法制备出的立方 Eu_2O_3 均比单斜 Eu_2O_3 更容易生成过氧物种。 O_2 和 CO_2 程序升温脱附 (O_2 -, CO_2 -TPD) 的表征结果表明, 与单斜相样品相比, 立方相样品更容易吸附和活化分子氧, 样品表面晶格氧的碱性也更强, 因而在相同的实验条件下更有利于分子氧与晶格氧反应生成过氧物种。

关键词: 柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法; 苯丙氨酸燃烧法; 氧化铕; 相结构; 光诱导; 过氧化物

中图分类号: O 647

选择氧化是现代石油化工的基础, 是有机催化反应中最大的一类催化反应^[1-2]。分子氧具有绿色、经济和储量丰富等特点, 是选择氧化反应最理想的氧源^[3-5]。虽然氧的化学性质很活泼, 但分子氧的键能较高 (约为 494 kJ/mol)^[6], 且基态分子氧是三重态, 与常处于单重态的有机分子的反应受自旋量子数守恒限制。因此, 对于分子氧参与的非催化反应, 通常需要较高的温度以提供足够的能量来活化分子氧。为降低反应温度, 就必须通过适当的方法把分子氧转化为化学性质更活泼的氧物种, 如 O_2^- 、 O^- 、 O_2^{2-} 和 O^{2-} 等^[7], 因此研究分子氧在催化剂表面的活化和转化是催化反应机理研究的重要课题之一。本课题组在采用激光拉曼 (Raman) 光谱对 O_2 气氛下的稀土倍半氧化物进行原位表征时发现, 在光照条件下分子氧可与 La_2O_3 等稀土倍半氧化物的晶格氧反应生成过氧 (O_2^{2-}) 物种^[8]。这一发现不仅丰富了分子氧在阳离子价态不变的金属氧化物表面活化和转化的认识, 也为分子氧在催化剂表面的活化提供了新途径。后续的实验进一步表明, 过氧物种的光诱导生成还与稀土氧化物的制备方法及其相结构有关^[9-10]。为了从实验上确凿探明不同结构的稀土倍半氧化物上过氧物种生成情况的差异, 有必要针对组成相同但结构不同的稀土倍半氧化物开展系统的研究工作, 因此首先必须找到适宜的方法制备出不同相结构的稀土倍半氧化物样品。

收稿日期: 2020-06-02 录用日期: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(21872111); 教育部创新研究团队项目(IRT_14R31)

*通信作者: wzweng@xmu.edu.cn

溶胶-凝胶法是湿化学法中制备材料的一种重要方法。通过将金属有机醇盐或无机盐化合物形成溶液、溶胶、凝胶，再经过固化和热处理可得到金属氧化物或其他无机化合物^[11]。该法需要的反应温度低，所得产物具有分散均匀且粒径能达纳米级等优点。一般的溶胶-凝胶法所用的是有机体系，成本高且有一定的毒性，而以柠檬酸溶胶-凝胶法则可以避免以上不足。柠檬酸作为一种三元弱酸，价格便宜，容易获得，又是有效的螯合剂兼还原剂，通过在水溶液中将阳离子络合于柠檬酸的官能团上，可使阳离子充分的混合均匀且能精确控制反应物的化学计量比和反应条件^[12-13]。该方法还具有操作简单，制备时间短，适用于多元金属氧化物的制备等优点，目前已广泛用于多种的复合材料制备^[14-15]。燃烧法是通过氧化剂与还原剂反应的瞬间释放大量能量使产物品化的一种合成技术，是制备先进材料的方法之一。该方法利用金属硝酸盐和带有氨基、羟基或者羧基的碳氢化合物混合后能在较低的温度(150~200 °C)下点燃的特性，具有反应持续时间短，所需工艺设备简单、产物纯度高且粒度可控等优点^[16-17]。近年来，人们尝试将溶胶-凝胶法和燃烧法这两种工艺结合在一起，使其兼顾二者的优点，用于制备高反应活性的粉体，建立了柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法^[18-20]。相比于其他的制备方法如水热和水解法等，燃烧法制备的氧化物可能含有更多缺陷位和非平衡相^[9, 19, 21]，因而具有较高的活性。在本文的工作中，我们首先考察了苯丙氨酸燃烧法和柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备单斜(m)和立方(c) Eu₂O₃的最佳氧化剂与还原剂配比。通过 X 射线粉末衍射(XRD)和低温 N₂ 吸附分析了不同原料对比对生成产物相结构和比表面的影响。在此基础上以 325 nm 激光为激发源，在 30 °C 和 O₂ 气氛下对不同方法制备的单斜和立方 Eu₂O₃ 上过氧物种的光诱导生成进行了比较考察，并通过扫描电子显微镜(SEM)、O₂ 和 CO₂ 程序升温脱附(TPD)等实验技术对影响上述样品表面过氧物种生成的关键因素进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂

Eu₂O₃ (纯度 99.9%)、Eu(NO₃)₃·6H₂O (纯度 99.9%)和 L-苯丙氨酸 (纯度 99.9%)均为分析纯，购自上海笛柏生物科技有限公司。浓氨水 (质量分数 36%)、浓硝酸 (质量分数 65%)和一水合柠檬酸 (纯度 99.99%) 均为分析纯，购自国药集团上海化学试剂有限公司。模拟空气 (V(O₂):V(N₂)=21:79) 和 O₂ (纯度 99.999%) 购自林德气体(厦门)有限公司。He (纯度 99.999%) 购自爱康尼克气体有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 苯丙氨酸燃烧法制备单斜和立方 Eu₂O₃

采用苯丙氨酸燃烧法制备样品的实验步骤参考文献^[22-23]。称取 2 份商品 Eu(NO₃)₃·6H₂O (2.500 g)，各加入 6.0 mL 去离子水至完全溶解后，按 Eu(NO₃)₃ 与 L-苯丙氨酸的摩尔比 1:0.45 和 1:1.25，分别称取 2 份 L-苯丙氨酸 (0.417 g, 1.157 g) 加入后于 95 °C 水浴锅上加热搅拌至浅黄色透明溶胶状，自然冷却后放入马弗炉中以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C 焙烧 3 h，再将固体转移至管式炉中并在流动的模拟空气(20 mL/min)中以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C 焙烧 3 h，得到的样品分别为单斜和立方 Eu₂O₃。

1.2.2 柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备单斜和立方 Eu₂O₃

采用柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备样品的实验步骤参考文献^[24-25]。称取 2 份商品 Eu₂O₃ (3.519 g)，各加入 5.0 mL

的去离子水和 10.0 mL 的浓硝酸并搅拌至完全溶解后，于 110 °C 油浴锅上加热搅拌蒸干至透明黏糊状，再按 Eu 与柠檬酸摩尔比分别为 1:0.5 和 1:1 的比例各加入柠檬酸 (2.101 g, 4.202 g)，随后加入 50.0 mL 的去离子水及 2.0 mL 的浓氨水，将混合物放于 90 °C 油浴锅上加热搅拌至透明溶胶状，冷却后放于烘箱中于 170 °C 下干燥 12 h 后放入马弗炉中以 5 °C/min 的速率升温至 400 °C 焙烧 5 h 再升温至 700 °C 焙烧 5 h，自然冷却后将固体转移至管式炉中并在流动的模拟空气 (20 mL/min) 中以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C 焙烧 5 h，所得样品即为单斜和立方 Eu₂O₃。

除了制备上述样品外，还通过改变 Eu 与还原剂 (*L*-苯丙氨酸或柠檬酸) 的摩尔比，考察还原剂的添加量对所合成的 Eu₂O₃ 相结构的影响。

1.3 催化剂的表征

XRD 实验在 Rigaku Ultima IV 型 XRD 仪上进行。以 Ni 滤过的 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 为辐射源，采用石墨单色器滤光，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA，扫描范围为 10°~90°，扫描速率为 10 (°)/min。

样品的比表面积采用 BET 方法在美国 Micromeritics 公司生产的 Tristar 3020 型物理吸附仪上测定。以 N₂ 为吸附质，吸附温度为 -196 °C，样品用量约为 0.8 g。样品孔径通过 BJH 模型计算。测试前，样品先在 300 °C 下抽真空处理 120 min。

Raman 光谱实验以 325 nm 激光为激发光源在英国 Renishaw inVia 显微拉曼光谱仪上进行，Raman 散射信号由配有 OFR LMU_15×NUV 物镜和 CCD 阵列检测器的 Leica 显微系统收集和分析。以金刚石在 1332.3 cm⁻¹ 的 Raman 谱峰校正仪器，光谱仪的分辨率约为 6 cm⁻¹。实验前样品先在原位池中于 680 °C 下通 O₂ 预处理 120 min。

SEM 表征在 ZEISS Sigma 冷场发射 SEM 上进行，加速电压为 10 kV。样品制备：取少量粉末样品分散在无水乙醇中，超声 40 min 后，均匀滴到硅片上，自然晾干，备用。

O₂-TPD 实验在自行搭建的 TPD-MS (Hidden Analytical QIC-20 型四级质谱仪) 装置上进行。具体的实验步骤如下：称取 0.50 g 样品在 O₂/Ar (体积比为 5/95) 混合气流 (20 mL/min) 中以 20 °C/min 的速率升温至 650 °C 处理 30 min，切入高纯 O₂ (20 mL/min) 继续处理 10 min 后，在高纯 O₂ 气氛下降至 25 °C 并停留 60 min，再切入高纯 He (20 mL/min) 吹扫 60 min 至基线平稳后，从 25 °C 开始以 20 °C/min 的速率升至 925 °C，并用质谱在线跟踪 $m/z = 32$ (O₂) 信号。

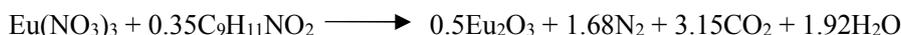
CO₂-TPD 实验在上述 TPD-MS 装置上进行。具体的实验步骤如下：称取 0.50 g 样品，在高纯 He (20 mL/min) 中以 20 °C/min 的速率升温至 650 °C 处理 30 min，降至 25 °C 后切入 CO₂ (20 mL/min) 处理 30 min，再切入高纯 He (20 mL/min) 吹扫 60 min 至基线平稳后从 25 °C 开始以 20 °C/min 的速率升温至 925 °C，并用质谱在线跟踪 $m/z = 44$ (CO₂) 信号。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

首先考察了稀土硝酸盐与还原剂的摩尔比对所合成的稀土倍半氧化物晶相的影响。从图 1 (a) 和 (b) 中可以看出，当 Eu(NO₃)₃ 与 *L*-苯丙氨酸的摩尔比为 1:0.45 时，可得到纯单斜相 Eu₂O₃ ($2\theta = 27.97, 29.29, 30.00, 30.09, 31.44, 32.20, 42.09, 47.13, 50.64, 53.68$ ，对应的 PDF 卡片为 71-0589)。根据相关报道^[26]，Eu₂O₃ 有 3 种晶型，

分别为 A(六方)、B(单斜) 和 C(立方)。在常温常压下, Eu_2O_3 以立方相为稳定相, 在约 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为单斜相, 在约 $2040\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为六方相。按照相关研究提出的燃烧反应过程中计算氧化剂(金属硝酸盐)和还原剂(有机燃料)化合价的简单方式^[27-29], 以金属硝酸盐为氧化剂, 有机物燃料为还原剂, 则 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与 *L*-苯丙氨酸的计量反应方程式如下:



即 $1\text{ mol Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $0.35\text{ mol C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (苯丙氨酸) 混合点燃后刚好完全反应, 该比例也称为反应的理论计量比, 这时硝酸铕与苯丙氨酸燃烧产生的反应热最大^[30]。这与本实验中生成纯单斜 Eu_2O_3 所需的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与苯丙氨酸的摩尔比(1:0.45)相近, 该比例下 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与 *L*-苯丙氨酸混合凝胶被点燃时可产生较大的反应热, 因此有利于得到高温稳定的单斜 Eu_2O_3 。当二者摩尔比为 1:0, 1:0.125, 1:1.25 和 1:2 时, 可得纯立方 Eu_2O_3 ($2\theta=20.01, 28.45, 32.97, 42.41, 47.32, 56.14$, 对应的 PDF 卡片为 86-2476)。从相关文献^[18,31]可知, 在燃烧反应体系中, 当氧化剂与还原剂的摩尔比高于理论化学计量比时称为贫燃, 反之则称为富燃。结合上述实验结果可以看出, 在 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与 *L*-苯丙氨酸的摩尔比显著偏离理论化学计量比的情况下, 燃烧反应产生的热量较小, 因此均有利于得到立方 Eu_2O_3 ; 而当两者比例为 1:0.2~1:0.8 时, 所得产物为同时含有单斜和立方的混合相。

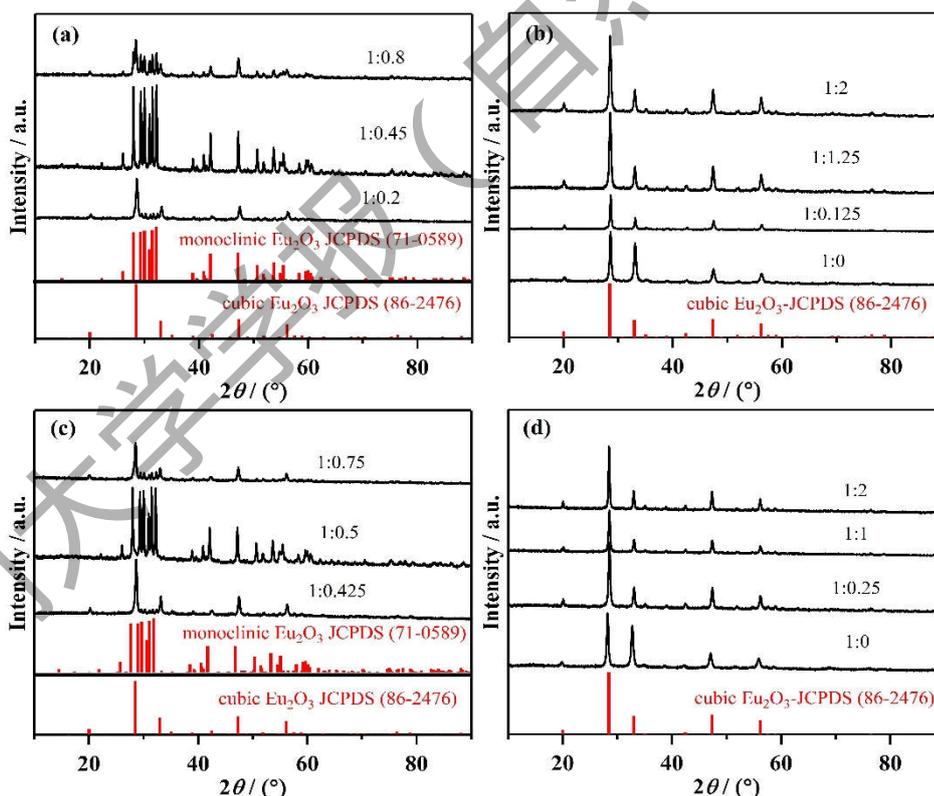
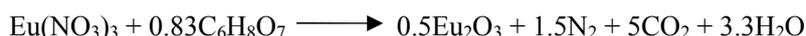


图 1 苯丙氨酸燃烧法 (a, b) 和柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法 (c, d) 制备的 Eu_2O_3 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the Eu_2O_3 prepared by (a, b) phenylalanine combustion and (c, d) citrate sol-gel combustion methods

图 1(c)和(d)为柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备的 Eu_2O_3 的 XRD 图。可以看出, 当 Eu 与柠檬酸的摩尔比为 1:0.5, 可得到单斜相 Eu_2O_3 。如果 Eu 与柠檬酸的摩尔比为 1:0, 1:0.25, 1:1 和 1:2 时, 混合物燃烧分解后所得到的均为立方 Eu_2O_3 。按上文提到的方法, 可写出柠檬酸与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的计量反应式如下:



表明当 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与柠檬酸的摩尔比为 1:0.83（即理论计量比）时，可得到单斜 Eu_2O_3 。由于本实验在制备柠檬酸凝胶时添加了一定量的氨水，氨水可与体系中残留的硝酸反应生成硝酸铵，该物质在燃烧过程中也会分解放热，进而导致体系实际放热量大于理论计算值，因此在较低的柠檬酸/ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 摩尔比（1:0.5）条件下就可得到纯单斜 Eu_2O_3 ^[32-33]。当 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与柠檬酸的摩尔比为 1:0.425 和 1:0.75 时，可得到以立方相为主并混有少量单斜相的 Eu_2O_3 ，这些结果与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ /L-苯丙氨酸体系的结果相符，在此不再赘述。

2.2 比表面积测试

在燃烧法中，还原剂的添加量除了影响产物的相结构外，还可能影响产物的比表面积。为了探明还原剂添加量对产物比表面积的影响，采用低温 N_2 吸附法对不同原料配比制备的 Eu_2O_3 样品进行了表征。

表 1 分别以 L-苯丙氨酸和柠檬酸为还原剂制备的 Eu_2O_3 的比表面积 (A_{BET})
Tab.1 BET surface area (A_{BET}) of the Eu_2O_3 prepared with L- phenylalanine and citric acid as reducing agents

$n(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3):n(\text{L-苯丙氨酸})$	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm	晶相	$n(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3):n(\text{柠檬酸})$	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm	晶相
1:0	17.2	8.3	立方	1:0	18.4	11.8	立方
1:0.125	12.1	15.8	立方	1:0.25	14.2	31.6	立方
1:0.3	6.6	20.4	混合	1:0.425	9.9	18.0	混合
1:0.45	4.0	20.2	单斜	1:0.5	6.4	14.6	单斜
1:0.8	6.0	14.2	混合	1:0.75	10.5	24.0	混合
1:1.25	12.0	15.5	立方	1:1	17.3	21.8	立方
1:2	13.5	9.6	立方	1:2	15.2	15.7	立方

表 1 列出了以 L-苯丙氨酸和柠檬酸为还原剂制备的 Eu_2O_3 的低温 N_2 吸附表征结果。由表中结果可知，未添加 L-苯丙氨酸或柠檬酸制备的立方相样品的比表面积均较大，随 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 与苯丙氨酸或柠檬酸摩尔比的减小， Eu_2O_3 样品的比表面积呈先减小后增大的变化趋势，单斜相样品比表面积小于立方相。后续的实验中，我们均选择按 $n(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3):n(\text{L-苯丙氨酸})=1:0.45$ 或 $n(\text{硝酸铕}):n(\text{柠檬酸})=1:0.5$ 制得的单斜 Eu_2O_3 ，以及按 $n(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3):n(\text{L-苯丙氨酸})=1:1.25$ 或 $n(\text{硝酸铕}):n(\text{柠檬酸})=1:1$ 制得的立方 Eu_2O_3 进行过氧物种光诱导生成以及相关的比较考察。

2.3 不同方法制备的 Eu_2O_3 上过氧物种的光诱导生成

为了探究分别以 L-苯丙氨酸和柠檬酸为原料制备的 Eu_2O_3 样品上过氧物种光诱导生成的差异，以波长为 325 nm 的激光为激发源，考察了两种方法制备的单斜和立方 Eu_2O_3 上过氧的光诱导生成情况。

图 3 是分别以 1.9, 5, 9.6 和 16 mW 的功率在 30 °C 下照射相关样品 40 min 后的 Raman 光谱图。可以看出，两种方法制备的单斜 Eu_2O_3 表面可检测到位于 113, 178, 260, 287, 400, 466, 578, 849 和 900 cm^{-1} 处的 Raman 谱带，其中位于 113, 178, 260, 287, 400, 466, 578 等处的谱峰为单斜相 Eu_2O_3 的特征峰^[34-35]，位于 900 cm^{-1} 处的谱峰为激光照射后产生的荧光峰，位于 847 cm^{-1} 处的谱峰归属于光诱导生成的过氧物种的 Raman 谱峰。另外两种方法制备

的立方 Eu_2O_3 表面均可检测到位于 121, 343, 424, 557, 845 和 920 cm^{-1} 处的 Raman 谱带, 其中位于 121, 343, 424 和 557 cm^{-1} 等处的谱峰为立方相 Eu_2O_3 的特征峰^[36], 位于 920 cm^{-1} 处的谱峰为激光照射下产生的荧光信号^[37], 位于 845 cm^{-1} 的谱峰可归属于光诱导生成的过氧物种的 Raman 谱带。对于上述两种方法制备的立方 Eu_2O_3 , 当照射的激光功率低于 9.6 mW 时, 样品表面的过氧物种的谱带强度均随着激光功率的增大而增强, 当激光功率增大至 16 mW 时, 两种方法制备的样品表面过氧物种的谱带强度均有所减弱, 这是由于过高的激光功率导致样品表面部分过氧物种分解^[38]。相比之下, 经 16 mW 激光照射后的单斜 Eu_2O_3 表面过氧谱带强度的衰减幅度显著小于立方相样品, 表明单斜 Eu_2O_3 上生成的过氧物种较立方相更稳定。从图 3 还可看出, 经 9.6 mW 的激光连续照射 40 min 后, 以柠檬酸法制备的立方和单斜 Eu_2O_3 表面过氧物种的谱带强度均稍强于由苯丙氨酸法制备的样品。对于制备方法相同的样品, 立方 Eu_2O_3 上过氧物种谱带的强度稍强与单斜相样品。后面将对这些现象做进一步讨论。

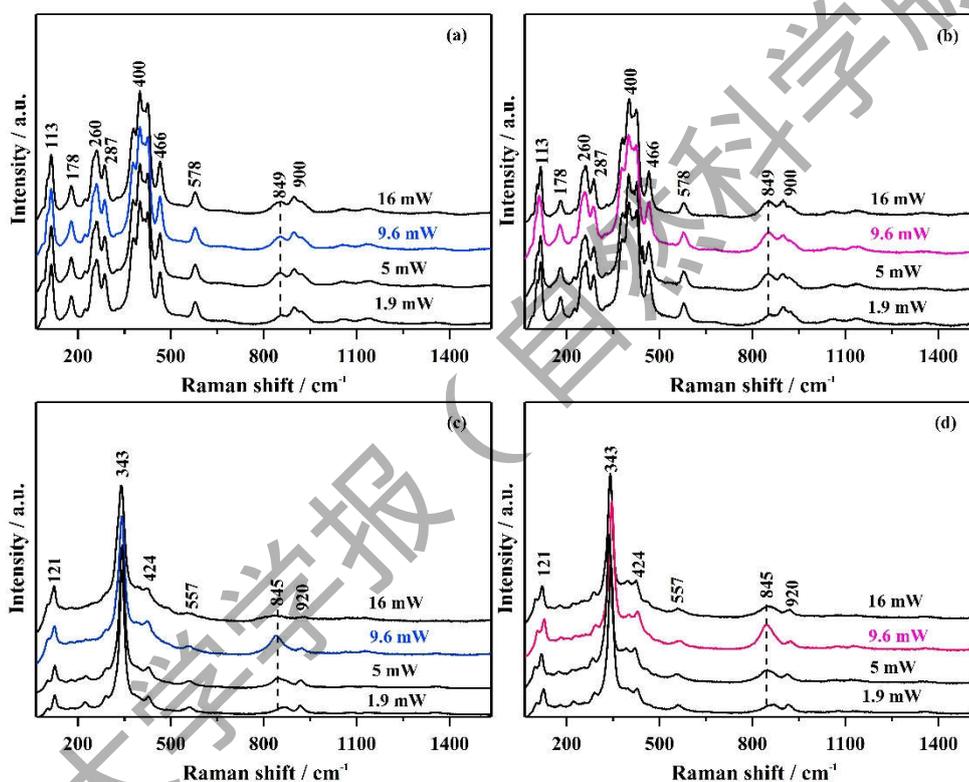


图 3 苯丙氨酸燃烧法 (a 单斜, c 立方) 与柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法 (b 单斜, d 立方) 制备的 Eu_2O_3 经不同功率的 325 nm 激光照射 40 min 后的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of the Eu_2O_3 prepared by phenylalanine combustion method (a monoclinic, c cubic) and citrate sol-gel method (b monoclinic, d cubic) after irradiating with 325 nm laser of different powers for 40 min

2.4 SEM 表征

图 4 为苯丙氨酸燃烧法和柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备的单斜和立方 Eu_2O_3 的 SEM 照片。从图中可以看出, 以苯丙氨酸燃烧法制备的单斜和立方 Eu_2O_3 样品上均有大小不一的蓬松孔 (图 4(a), (b)), 以柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制得的单斜和立方 Eu_2O_3 上也含有不同尺寸的孔, 但立方相样品上还出现了较明显的结块现象 (图 4(c), (d)), 这可能是由于柠檬酸中 $-\text{COOH}$ 的反应性比苯丙氨酸中 $-\text{NH}_2$ 的反应性弱, 热分解的速率较缓慢, 容易使产物出现结块^[39-40]。根据相关文献报道^[41-43], 燃烧反应过程中会生成大量气体, 例如 CO_2 、 H_2O 、 CO 和 N_2 等, 这些气体的生成有助于孔的形成及抑制颗粒的生长。而反应产生的高温则会导致颗粒的烧结和生长, 进而使样品的比表面积减小。

在标准状态下, 苯丙氨酸和柠檬酸的燃烧热分别为 4658.9 kJ/mol^[44]和 1951.1 kJ/mol^[45]。Mukherjee 等^[30]的研究表明, 硝酸铈与苯丙氨酸以化学计量比反应时产生的最高火焰温度可达 1 515 °C, 而 Bedekar 等^[46]的结果表明, 以柠檬酸为还原剂, Eu(NO₃)₃ 为氧化剂, 在相同的情况下测得的火焰温度只有 987 °C。此外根据苯丙氨酸和柠檬酸在标准状态下的燃烧热, 可推算出其与 Eu(NO₃)₃ 按化学计量混合燃烧产生的理论燃烧热分别为 2 096.5 和 975.6 kJ/mol。基于这些分析, 可将以柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制得的样品具有更大的比表面积的原因归结于其燃烧反应温度较苯丙氨酸燃烧法低, 且燃烧过程释放出更多的气体, 进而有利于防止产物的烧结。更大表面积不仅有助于提高催化反应的活性^[47-48], 也有利于对分子氧的吸附和活化。

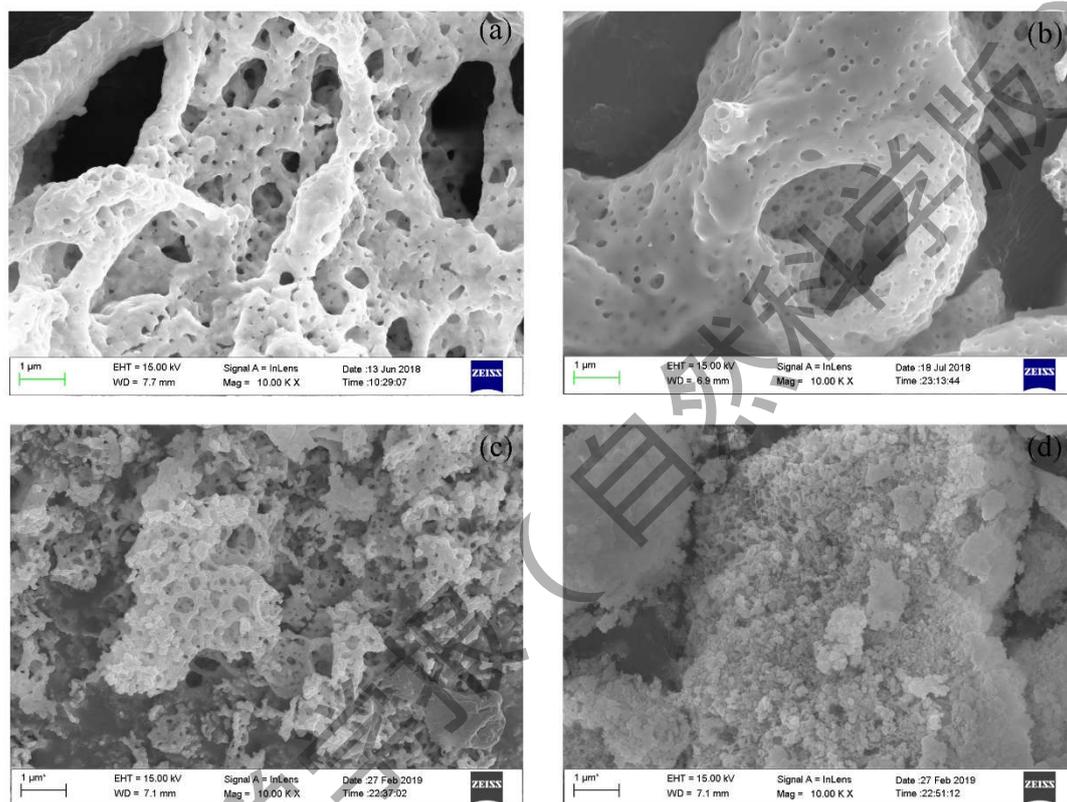


图 4 以苯丙氨酸(a, b)和柠檬酸(c, d)溶胶-凝胶燃烧法制备的单斜(a, c)和立方(b, d)Eu₂O₃ 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the Eu₂O₃ synthesized by phenylalanine combustion method (a and b for monoclinic and cubic, respectively) and citrate sol-gel combustion method (c and d for monoclinic and cubic, respectively)

2.5 O₂-TPD 和 CO₂-TPD 表征

由于稀土倍半氧化物(Ln₂O₃)表面过氧物种光诱导生成的本质是分子氧(O₂)在光照作用下生成的单态氧(¹O₂)对 Ln₂O₃ 晶格氧的氧化, 所以稀土倍半氧化物吸附活化分子氧的能力及其晶格氧的性质都可能影响过氧的生成。为了进一步确认造成上述 Eu₂O₃ 表面过氧物种光诱导生成差异的原因, 对相关样品进行了 O₂-TPD 和 CO₂-TPD 表征

图 5 为以苯丙氨酸和柠檬酸为还原剂制备的单斜和立方 Eu₂O₃ 的 O₂-TPD 表征结果, 相关样品在 328~374 °C 范围内均出现 O₂ 的脱附峰。参考相关文献可将这些脱附峰归属于分子态吸附氧物种^[49]。相比之下由苯丙氨酸燃烧法制备的样品的 O₂ 脱附峰面积均小于柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备的样品, 其原因可能与后者具有较大的比表面积有关。另外从结构上看, 立方 Eu₂O₃ 比单斜 Eu₂O₃ 含有更多氧空位^[50], 这使得立方相样品较单斜相样品更容易吸附并活化分子氧, 进而更有利于分子氧与 Eu₂O₃ 的晶格氧反应生成过氧物种。

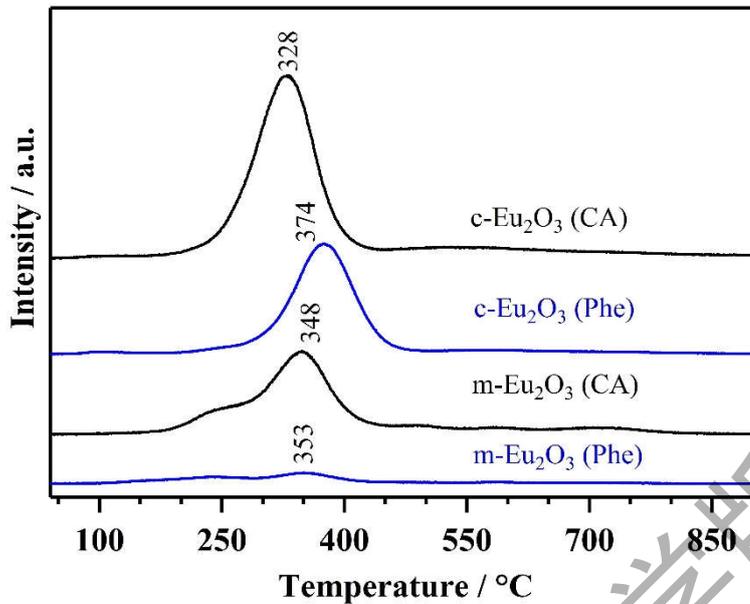


图5 苯丙氨酸燃烧法 (Phe) 和柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法 (CA) 制备的单斜和立方 Eu_2O_3 的 O_2 -TPD 图
 Fig.5 O_2 -TPD profiles of the monoclinic and cubic Eu_2O_3 prepared by phenylalanine (Phe) combustion and citrate sol-gel (CA)

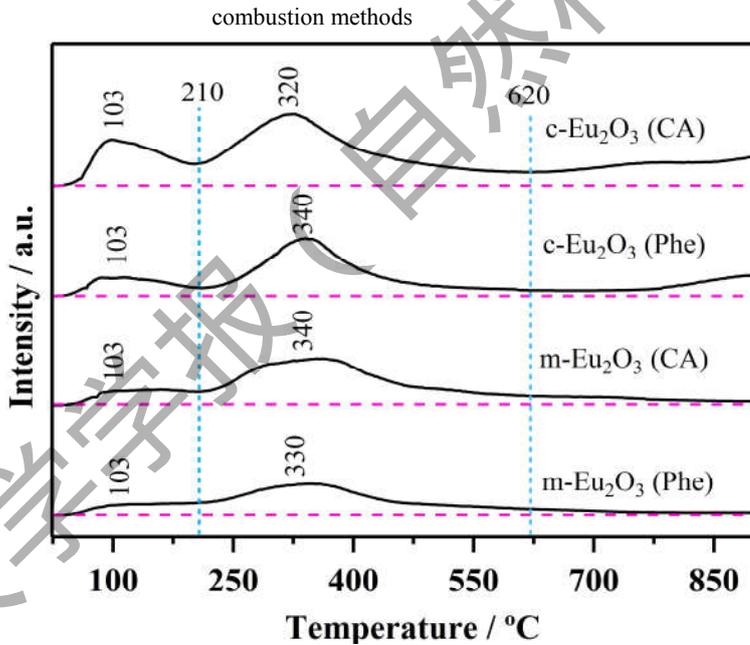


图6 苯丙氨酸燃烧法 (Phe) 和柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法 (CA) 制备的单斜和立方 Eu_2O_3 的 CO_2 -TPD 图
 Fig.6 CO_2 -TPD profiles of the monoclinic and cubic Eu_2O_3 synthesized by phenylalanine (Phe) combustion and citrate (CA) sol-gel method

为了考察苯丙氨酸燃烧法和柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备的单斜和立方 Eu_2O_3 样品表面晶格氧的碱性, 进一步对相关样品进行了 CO_2 -TPD 表征, 所得结果见图 6。在所考察的温度范围内 (25~925 $^{\circ}\text{C}$), 两种方法制备的单斜和立方 Eu_2O_3 样品上均出现了 CO_2 脱附峰。由于柠檬酸溶胶-凝胶燃烧法制备的 Eu_2O_3 比苯丙氨酸燃烧法制备的样品具有更大的比表面积, 前者的 CO_2 脱附峰强度高于后者。两种晶相的样品在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下均有两个 CO_2 脱附峰, 分别位于 103 和 330 $^{\circ}\text{C}$ 附近。根据相关文献可将这两个脱附峰分别归属为样品表面弱强度和中等强度的碱中心^[51-53], 与单斜相样品相比, 立方相样品上位于 103 $^{\circ}\text{C}$ 处的脱附峰强度较大。此外, 立方相样品在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上还有一组强度较大的脱附峰, 归属于表面碳酸盐物种的脱附^[51]。由于实验装置的升温限制, 在所检测的温度范围内, 碳酸盐物种并未完全脱附。为了更好比较相关样品上不同强度碱性位的相对含量, 我们对 CO_2 -TPD 图上不同温度段的 CO_2

脱附峰进行了积分并根据积分面积计算了不同强度的碱性位的百分含量，相关结果列于表 2。

表 2 CO₂-TPD 图中各温度段 CO₂ 脱附峰面积和比例

Tab. 2 Area and proportion of the CO₂ desorption peaks in different temperature regions in the CO₂-TPD profile of the samples

样品	< 210 °C		210 ~ 620 °C		> 620 °C	
	面积/10 ⁷	百分比/%	面积/10 ⁷	百分比/%	面积/10 ⁷	百分比/%
<i>m</i> -Eu ₂ O ₃ (Phe)	1.38	16.0	6.39	74.0	0.86	10.0
<i>c</i> -Eu ₂ O ₃ (Phe)	2.01	15.5	8.36	64.8	2.54	19.7
<i>m</i> -Eu ₂ O ₃ (CA)	1.87	13.9	9.88	73.3	1.73	12.8
<i>c</i> -Eu ₂ O ₃ (CA)	4.60	19.6	13.3	56.7	5.54	23.7

从表 2 可以清楚地看出，两种方法制备的立方 Eu₂O₃ 上除了含有脱附峰温在 340 °C 以下的中等强度和弱碱性中心外，还含有对应于碳酸盐物种的高温 CO₂ 脱附峰，而单斜样品在高于 600 °C 温度范围内没有明显的 CO₂ 脱附峰，说明立方相样品上晶格氧的碱性强于单斜相，因此在光照条件下，立方相样品表面的晶格氧较单斜相样品更容易给出电子，进而更容易与单态氧反应生成过氧。

3 结 论

采用燃烧法，通过调节 Eu(NO₃)₃ 与苯丙氨酸或柠檬酸还原剂的摩尔比，可分别制得纯单斜和立方 Eu₂O₃ 样品，也可以得到同时含有单斜和立方的混合相 Eu₂O₃ 样品。随 Eu(NO₃)₃/还原剂摩尔比的下降，所制备产物的比表面积呈先减小后增大的变化趋势；当二者的摩尔比接近完全反应的理论计量比时（约 1:0.45~0.5），体系放出的反应热最大，有利于生成高温稳定的纯单斜相样品；当摩尔比较高（1:0~1:0.25）或较低（1:1~1:2）时，可得到纯立方相样品。与苯丙氨酸为还原剂制备的样品相比，以柠檬酸为还原剂制备的样品在 325 nm 激光照射下更容易生成过氧物种，其原因可能是后者具有较大的比表面积。在相同的实验条件下，立方 Eu₂O₃ 表面较单斜相样品更容易生成过氧物种，这是因为立方相样品较单斜相样品具有更多氧空位，且其晶格氧的碱性也更强，所以更容易吸附和活化分子氧，进而有利于分子氧在光照条件下与晶格氧反应生成过氧物种。

参考文献：

- [1] CAVANI F. Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry[J]. Catalysis Today, 2010, 157(1-4): 8-15.
- [2] FECHETE I, WANG Y, VÉDRINE J C. The past, present and future of heterogeneous catalysis[J]. Catalysis Today, 2012, 189(1): 2-27.
- [3] LIANG Y F, JIAO N. Oxygenation via C-H/C-C bond activation with molecular oxygen[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(7): 1640-1653.
- [4] LIU K J, FU Y L, XIE L Y, et al. Green and efficient: oxidation of aldehydes to carboxylic acids and acid anhydrides with air[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 4916-4921.
- [5] CAVANI F. Catalytic selective oxidation faces the sustainability challenge: turning points, objectives reached, old approaches revisited and solutions still requiring further investigation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(9):

1175-1183.

[6] KILDAHL N K. Bond energy data summarized[J]. *Journal of Chemical education*, 1995, 72(5): 423.

[7] PANOV G I, URIARTE A K, RODKIN M A, et al. Generation of active oxygen species on solid surfaces. opportunity for novel oxidation technologies over zeolites[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(4): 365-385.

[8] WENG W Z, WAN H L, LI J M, et al. Laser-induced formation of metal-peroxide linkages on the surface of lanthanum sesquioxide under oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(8): 975-977.

[9] 吴倩, 翁维正, 刘春丽, 黄传敬, 夏文生, 万惠霖. 制备方法对 Nd_2O_3 上过氧物种光诱导生成的影响[J]. *物理化学学报*. 2017, 33(10): 2064-2071.

[10] JING X L, SHE W Y, LI J M, et al. Photoinduced formation of peroxide ions on La_2O_3 and Nd_2O_3 under O_2 : effects of excitation wavelength and crystal structure[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10(10): 2162-2168.

[11] REISFELD R, SARAIDAROV T. Innovative materials based on sol-gel technology[J]. *Optical Materials*, 2006, 28(1-2): 64-70.

[12] 宋秀芹, 马建峰, 陈汝芬. Li_2MnO_3 的柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成及离子导电性[J]. *无机材料学报*. 2000,15(1): 33-37.

[13] 景茂祥, 沈湘黔, 沈裕军. 柠檬酸盐凝胶法制备纳米氧化镍的研究[J]. *无机材料学报*. 2004, 19(2): 289-294.

[14] DANKS A E, HALL S R, SCHNEPP Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(2): 91-112.

[15] ZARZYCKI J. Past and present of sol-gel science and technology[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, 8(1/2/3): 17-22.

[16] MANUKYAN K V, CROSS A, ROSLYAKOV S, et al. Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(46): 24417-24427.

[17] VARMA A, MUKASYAN A S, ROGACHEV A S, et al. Solution combustion synthesis of nanoscale materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(23): 14493-14586.

[18] HOSSEINI VAJARGAH S, MADAAH HOSSEINI H R, NEMATI Z A. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: the influence of pH of precursor solution[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 129(1): 211-215.

[19] 苏言杰, 张德, 徐建梅, 王辉. 柠檬酸盐凝胶自燃烧法合成超细粉体[J]. *材料导报*. 2006, 20(4): 142-144.

[20] SHI L, TAO K, YANG R, et al. Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 401(1-2): 46-55.

[21] 吴忍耕, 韩杰才, 李光福. 自蔓延高温合成技术研究动态[J]. *材料导报*. 1994,8(6): 5-7.

[22] PALNEEDI H, MANGAM V, DAS S, et al. Effect of fuel-to-nitrate ratio on the powder characteristics of nanosized CeO_2 synthesized by mixed fuel combustion method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(41): 9912-9918.

[23] SUDHEESH V, THOMAS N, ROONA N, et al. Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe_2O_4 , M= Co and Ni) prepared by solution combustion method[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15002-15009.

[24] LI Y, XUE L, FAN L, et al. The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1-2): 493-497.

[25] SHMATOK Y V, GLOBAL N, KIRILLOV S. Microwave-assisted citric acid aided synthesis and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 88-98.

[26] ADACHI G Y, IMANAKA N. The binary rare earth oxides[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(4): 1479-1514.

[27] KANG W, OZGUR D O, VARMA A. Solution combustion synthesis of high surface area CeO_2 nanopowders for catalytic applications: reaction mechanism and properties[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(2): 675-685.

[28] GONZÁLEZ-CORTÉS S L, IMBERT F E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 452: 117-131.

[29] JAIN S R, ADIGA K C, VERNEKER V P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures[J]. *Combustion and Flame*, 1981, 40: 71-79.

[30] MUKHERJEE S T, BEDEKAR V, PATRA A, et al. Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized

- nano-crystalline ceria using new fuels[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 466(1): 493-497.
- [31] DESHPANDE K, MUKASYAN A, VARMA A. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(24): 4896-4904.
- [32] YUE Z, GUO W, ZHOU J, et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 270(1-2): 216-223.
- [33] KANG W, OZGUR D O, VARMA A. Solution combustion synthesis of high surface area CeO₂ nanopowders for catalytic applications: reaction mechanism and properties[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(2): 675-685.
- [34] GOUTERON J, MICHEL D, LEJUS A M, et al. Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals: Correlation between A and B-type structures[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 38(3): 288-296.
- [35] ANBARASU V, DHILIP M, KUMAR K S, et al. Effect of transition metal ion substitution on structural and magnetic properties of Eu₂O₃ sesquioxide system[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 12197-12206.
- [36] ABRASHEV M V, TODOROV N D, GESHEV J. Raman spectra of R₂O₃ (R—rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(10): 103508.
- [37] TUCKER L, CARNEY JR F, MCMILLAN P, et al. Raman and resonance Raman spectroscopy of selected rare-earth sesquioxides[J]. *Applied Spectroscopy*, 1984, 38(6): 857-860.
- [38] 景孝廉. 分子氧存在下紫外激光 (325 nm) 诱导氧化钕和氧化钐上过氧物种的生成[D]. 厦门: 厦门大学, 2010, 88-90.
- [39] POURGOLMOHAMMAD B, MASOUDPANAH S, ABOUTALEBI M. Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted CoFe₂O₄ nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(11): 8262-8268.
- [40] NADERI P, MASOUDPANAH S, ALAMOLHODA S. Magnetic properties of Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ nanoparticles synthesized by solution combustion method[J]. *Applied Physics A*, 2017, 123(11): 702.
- [41] VASEI H V, MASOUDPANAH S, HABIBOLLAHZADEH M. Different morphologies of ZnO via solution combustion synthesis: the role of fuel[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 125: 110784.
- [42] FATHI H, MASOUDPANAH S, ALAMOLHODA S, et al. Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe₃O₄ powders[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7448-7453.
- [43] ASEFI N, MASOUDPANAH S, HASHEMINIASARI M. Photocatalytic performances of BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion method: the role of mixed fuels[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 228: 168-174.
- [44] TSUZUKI T, HARPER D, HUNT H. Heats of combustion. VII. The heats of combustion of some amino acids[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1958, 62(12): 1594-1594.
- [45] CHAPPEL F, HOARE F. The heat of combustion of citric acid monohydrate[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1958, 54: 367-371.
- [46] BEDEKAR V, CHAVAN S, TYAGI A. Highly sinter-active nanocrystalline RE₂O₃ (RE= Gd, Eu, Dy) by a combustion process, and role of oxidant-to-fuel ratio in preparing their different crystallographic modifications[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(3): 587-594.
- [47] SUI Z J, VRADMAN L, REIZNER I, et al. Effect of preparation method and particle size on LaMnO₃ performance in butane oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(15): 1437-1441.
- [48] ZHANG C, GUO Y GUO Y, et al. LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148: 490-498.
- [49] KUNG H H. Transition metal oxides: surface chemistry and catalysis[M]. Elsevier, Amsterdam, 1989, 45:112-113.
- [50] VOSKRESENSKAYA E N, ROGULEVA V G, ANSHITS A G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling[J]. *Catalysis Reviews*, 1995, 37(1): 101-143.
- [51] SATO S, TAKAHASHI R, KOBUNE M, et al. Basic properties of rare earth oxides[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 356(1): 57-63.
- [52] KHAODEE W, JONGSOMJIT B, ASSABUMRUNGRAT S, et al. Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂ and CeO₂ catalysts: effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(3): 548-556.

[53] LIU H, HE D. Properties of Ni/Y₂O₃ and its catalytic performance in methane conversion to syngas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(22): 14447-14454.

Preparation of monoclinic and cubic Eu₂O₃ and photo-induced formation of peroxide species on its surface

ZHENG Yihui, LIU Chunli, ZHANG Yige, WENG Weizheng*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The effect of molar ratio of europium nitrate to citric acid or phenylalanine on phase structure and BET surface area of Eu₂O₃ prepared with the combustion method was investigated in details. Based on this investigation, the pure monoclinic and cubic phases of Eu₂O₃ were prepared. The 325 nm laser was used as the excitation light source to compare the photo-induced formation of peroxide species on monoclinic with that on cubic Eu₂O₃ at 30 °C under O₂ atmosphere. The results show that peroxide species can be detected on the surface of both cubic and monoclinic Eu₂O₃ samples after being irradiated with the 325 nm laser, but the monoclinic and cubic samples prepared with citric acid as the combustion agent form peroxide species more easily than those prepared with phenylalanine as the combustion agent, which may be due to the larger specific surface area of the former. It was also found that the cubic Eu₂O₃ prepared with both methods form peroxide species more easily than the monoclinic Eu₂O₃. The results of O₂- and CO₂- temperature-programmed desorption (O₂-,CO₂-TPD) show that the cubic Eu₂O₃ adsorbed and activated molecular oxygen more easily than the monoclinic samples, and the basicity of the lattice oxygen on the surface of the former samples was also stronger than the latter, thus were more favorable to the reaction of molecular oxygen with the lattice oxygen of Eu₂O₃ to generate peroxide species under the same experimental conditions.

Keywords: citrate sol-gel combustion method; phenylalanine combustion method; europium oxide; phase structure; photo-induced reaction; peroxide species