

共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体及其作为防晒剂的性能研究

夏小洁^a, 孙玥^a, 金星^a, 冉松林^{a,b}

(安徽工业大学 a. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室; b. 材料科学与工程学院先进陶瓷研究中心, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 针对高温固相法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体存在合成温度高、反应时间长等问题, 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为金属离子源, 氨水为沉淀剂, 采用共沉淀法成功合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体。采用同步热分析仪、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及扫描电子显微镜 (SEM) 研究前驱体的转化过程、产物的物相演变和形貌特征; 利用紫外-可见分光光度计测试分析产物的紫外吸收性能; 通过光催化降解罗丹明 B 染料实验评价分析材料的光催化活性。结果表明: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体在 300~700 °C 温度范围处于结晶阶段, 500 °C 时即可观察到明显的细小颗粒或絮状产物, 与高温固相法 (合成温度 1400 °C) 相比, 共沉淀法的合成温度降低了 900 °C, 500 °C 下合成的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体具有明显的微孔结构, 且分布均匀, 禁带宽度更低, 紫外吸收性能更佳, 较高温固相法提高了 21.7%。由于 La_2O_3 的引入有效抑制了纯 CeO_2 中活性氧自由基 (ROS) 的产生, 使得材料的光降解率不随光照时间延长而持续下降, 最终稳定在 15% 左右。本研究证明, 共沉淀法不仅能显著降低 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的合成温度和反应时间, 还能有效优化其作为防晒剂应用的紫外吸收性。

关键词: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 共沉淀法; 防晒剂; 紫外吸收性能; 光催化活性; 降解率; CeO_2

中图分类号: X 51 文献标志码: A doi: 10.12415/j.issn.1671-7872.24070



A Study of the Synthesis of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Powder by Co-precipitation Method and Its Properties as Sunscreen Agent

XIA Xiaojie^a, SUN Yue^a, JIN Xing^a, RAN Songlin^{a,b}

(a. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education;

b. Advanced Ceramics Research Center, School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: To address the issues of high synthesis temperature and prolonged reaction time in the high-temperature solid-phase synthesis of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder, using $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as metal ion sources with ammonia water as the precipitant, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder was successfully prepared by co-precipitation method. The synchronous thermal analyzer, Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, X ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to investigate the precursor transformation process, phase evolution, and morphological characteristics of the products. UV-Vis spectrophotometry was used to analyze the UV absorption properties, while photocatalytic activity was evaluated through Rhodamine B degradation experiments.

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52072003)

作者简介: 夏小洁 (1998—), 女, 重庆人, 硕士生, 主要研究方向为环境材料。

通信作者: 冉松林 (1981—), 男, 湖北松滋人, 教授, 主要研究方向为无机功能材料。

引文格式: 夏小洁, 孙玥, 金星, 等. 共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体及其作为防晒剂的性能研究 [J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(2):143-150.

The results show that $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder undergoes crystallization between 300–700 °C, with distinct fine particles or flocculent products appearing at 500 °C. Compared to the high-temperature solid-state method (synthesis temperature of 1 400 °C), the co-precipitation approach reduces the synthesis temperature by 900 °C. The $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder synthesized at 500 °C exhibits well-distributed micropores, narrower bandgap, and significantly enhanced UV absorption performance—showing a 21.7% improvement over the solid-state method. The incorporation of La_2O_3 effectively suppressed the generation of reactive oxygen species (ROS) in pure CeO_2 , resulting in a stabilized photodegradation rate that remained constant at approximately 15% without further decrease upon prolonged irradiation. This study demonstrates that the co-precipitation method not only substantially reduces the synthesis temperature and reaction time for $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder production, but also effectively optimizes its UV absorption properties for sunscreen applications.

Keywords: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; co-precipitation method; sunscreen agent; UV absorption performance; photocatalytic activity; degradation rate; CeO_2

臭氧层是地球大气层中吸收太阳紫外线的重要组成部分,臭氧层的破坏会导致更多的紫外线辐射到达地球表面。太阳光中的紫外线辐射(ultraviolet radiation, UVR)对人体的危害不容忽视,长时间暴露于UVR下会导致皮肤晒伤、老化,还会引发皮肤癌等严重疾病。同时,UVR也会引发眼部炎症和白内障等视力问题^[1-3]。防晒剂是常用于保护皮肤免受紫外线辐射与损伤的产品,可有效反射、分散或吸收紫外线辐射^[4]。根据化学成分,防晒剂可分为有机防晒剂和无机防晒剂,相较于无机防晒剂,有机防晒剂对土壤和水生环境的影响更大且对人体的危害具有持续性。传统的无机防晒剂(二氧化钛(TiO_2)和氧化锌(ZnO))在一定程度上能够阻挡紫外线的侵害,但也伴随一些副作用。 TiO_2 在紫外光照射下表现出较高的光催化活性,一方面会产生活性氧物种,可能对皮肤细胞造成潜在损伤;另一方面可能降解配方体系中的有机成分。此外, TiO_2 的高折射率容易导致光线散射,产生明显的“假白”现象^[5]。类似地, ZnO 的光催化和热催化特性也可能对皮肤刺激性和配方稳定性造成负面影响^[6]。相比之下, CeO_2 虽然光催化活性较低,但在热暴露条件下仍会产生活性氧(reactive oxygen species, ROS),其强氧化性可能引发细胞损伤和氧化应激反应,进而加速皮肤老化和炎症反应^[7]。基于上述局限性,开发新型高效防晒剂成为当前研究重点,其中铈(Ce)基稀土化合物因其独特的紫外线屏蔽和抗氧化双重功能展现出显著优势,但要实现实际应用仍需突破其工艺稳定性、分散性等关键技术瓶颈。

$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 在防晒性能方面展现出显著优势:其广谱紫外线吸收(尤其是UVA波段)和化学稳定性上优于传统无机防晒剂。独特的烧绿石结构有效抑

制了光催化活性,降低了对表面保护涂层的依赖性。同时, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 与稀土氧化物(如 CeO_2)的结构相似,使其兼具高折射率、优异稳定性以及出色的紫外线吸收性能^[8]。这些特性使其成为防晒剂领域极具潜力的候选材料,并受到学界广泛关注。武国号等^[9]采用高温煅烧法制备的立方萤石型结构 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$,即使在结晶度较好的情况下仍存在氧空位缺陷,这些缺陷虽然能提升材料的催化性能、促进紫外光的分解,但其催化活性对温度的依赖较大。孔祥辰等^[10]采用EDTA(乙二胺四乙酸)、UREA(尿素)等原料制备 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体,粉体内部形成疏松的连续多孔网络,表面则呈现交织的纤维状形貌。这种特殊结构通过增加光散射路径和活性位点显著提升了材料的紫外线捕获效率,但同时也导致其热稳定性不足的问题。目前工业上主要采用高温固相法制备 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体,但是这种方法存在合成温度高、反应时间长、合成的粉体紫外吸收性能较差等不足^[11-12]。鉴于此,选用硝酸镧和硝酸铈为金属离子源,氨水为沉淀剂,采用共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体,研究其作为防晒剂的相关性能,以期开发新型高效且安全的防晒剂提供理论依据和实验参考。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

氧化镧(La_2O_3)、氧化铈(CeO_2)、硝酸镧水合物($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化铵($\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、罗丹明B($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, RhB),所有试剂均为分析纯(AR)。其中氧化铈和六水合硝酸铈购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,其余试剂购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为蒸馏水。

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的合成

采用高温固相法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体:将 La_2O_3 和 CeO_2 粉体按摩尔比 1:2 称取适量,将其置于玛瑙中研磨 20 min,细化后混合,再加入适量丙酮充分研磨至混合均匀,得到浅黄色混合粉体;将粉体置于 60 °C 烘箱中干燥至恒重,随后取出置于箱式电阻炉中在 1 200 °C 下保温 3 h,继续在 1 400 °C 下保温 3, 6 h,然后自然冷却至室温得到粉体产物。合成过程中,通过调整煅烧温度和保温时间,探究合成纯相 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的最佳条件。

采用共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体:量取适量的 $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中,搅拌溶解配置成浓度为 0.3 mol/L 的沉淀剂溶液 A;以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,按化学计量比 1:1 称取适量溶于蒸馏水,充分搅拌得到硝酸盐溶液 B;将溶液 A 逐渐滴至溶液 B,同时不断搅拌以促进溶液反应,至白色沉淀物完全转变成淡黄色。继续搅拌并抽滤,用蒸馏水和无水乙醇洗涤沉淀物,去除未反应物和副产物。将洗涤后的沉淀物置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h,取出并放入箱式电阻炉,以不同温度 (200~700 °C) 煅烧 3 h,最后自然冷却至室温,得到煅烧产物。

1.2.2 粉体性能表征

采用英国赛默飞公司生产的 Thermo Nicolet 6700 型傅里叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱仪分析样品的化学键类型;采用德国耐驰仪器制造公司 (NETZSCH) 生产的 STA 449 F3 Jupiter 型同步热分析仪 (同步热重-差示扫描量热仪, thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry, TG-DSC) 分析样品的热稳定性和升温过程中的热量变化;采用日本理学公司生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (X ray diffractometer, XRD) 分析粉体的晶相结构;采用上海泰斯克公司生产的高分辨冷场发射 TESCAN MIRA 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察样品的微观形貌;采用雷尼绍公司生产的 inVia 激光共聚焦拉曼光谱仪分析样品的结构;采用日本岛津公司生产的 UV-3600 型紫外-可见光分光光度计测定粉体的紫外-可见吸光光度 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis)。

1.2.3 催化降解实验

为验证合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的光稳定性,利用氙灯光源模拟太阳光照射,模拟防晒剂配方在实际应用中可能遇到的真实环境。启动光源前,为确保暗

吸附过程的有效进行,将反应体系置于遮光环境中进行 60 min 的暗搅拌,实现反应体系吸附与脱附的动态平衡。整个光催化降解过程历经 60 min,每隔 10 min 采集 3~4 mL 的混合溶液,通过滤头过滤后,利用分光光度计测试样品在 200~800 nm 波段的吸光度。根据构建的标准曲线,计算每个样品的质量浓度,并绘制光降解效率曲线。为全面评估样品的光催化性能,采用反应前后样品质量浓度的变化 (即降解率) 作为评价指标。降解率 $\eta=(1-\rho/\rho_0)\times 100\%$, ρ_0 为初始质量浓度, ρ 为反应后的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 粉体的性能表征

2.1.1 傅里叶红外分析

前驱体与煅烧后产物的红外光谱如图 1。由图 1 可看出:前驱体在 $3\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 O—H 吸收峰^[13],源于样品吸附的自由水; $2\ 810\ \text{cm}^{-1}$ 和煅烧后 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C—H 峰^[14-15] 源于洗涤或制样时残留的乙醇;在 $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 C—N 峰,是乙醇与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 挥发的氨气反应生成的乙胺所致; $760, 1\ 470, 670\ \text{cm}^{-1}$ 处的 N—H 与 N—O 峰^[16-17] 煅烧后消失,表明 NO_3^- 与 NH_3 挥发转化;在 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 C—O 伸缩振动峰^[18],在 $825, 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 N—H 弯曲振动峰^[19],表明前驱体含乙醇和胺类化合物。煅烧后, C—O 峰和 $825\ \text{cm}^{-1}$ 处的 N—H 峰消失, $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰降低,表明乙醇和胺类化合物被去除;在 $840\ \text{cm}^{-1}$ 处出现乙胺— CH_2 伸缩振动峰^[20],证实少量乙胺生成,但对最终产物结构和性能的影响有限。

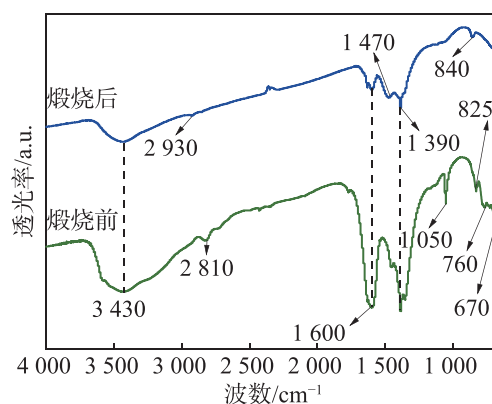


图1 共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ synthesized by the coprecipitation method

2.1.2 热重-热差同步分析

通过 TG-DSC 分析共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉

体过程中的热化学行为和反应机制,绘制 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 前驱体的 TG-DSC 曲线,如图 2。由图 2 可看出:前驱体的热重变化在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 前可划分为 3 个阶段。第 I 阶段(室温约至 $150\text{ }^\circ\text{C}$),质量损失约 8%,归因于残余乙醇及水的挥发,DSC 曲线在 $100, 140\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的吸热峰分别对应于乙醇和吸附水的蒸发以及结晶水的脱除^[21];第 II 阶段($160\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$),失重约 6%,DSC 曲线在 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时的吸热峰表明部分中间产物发生分解^[22];第 III 阶段($>300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$),质量损失最大,约 20%,DSC 曲线在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 的显著吸热峰可能源于 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的两步脱水过程^[23],形成 LaOOH 和 La_2O_3 。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,样品质量及 DSC 曲线均趋于稳定,表明已转化为稳定的物质。综上表明,共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体是 1 个吸热过程,高温条件更有利于目标产物的合成。

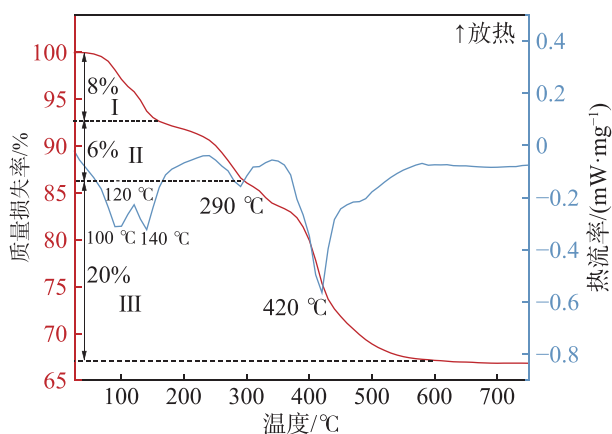


图2 共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ precursors synthesized by the co-precipitation method

2.1.3 物相分析

不同煅烧温度和保温时间下,采用传统固相法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的 XRD 图谱如图 3。

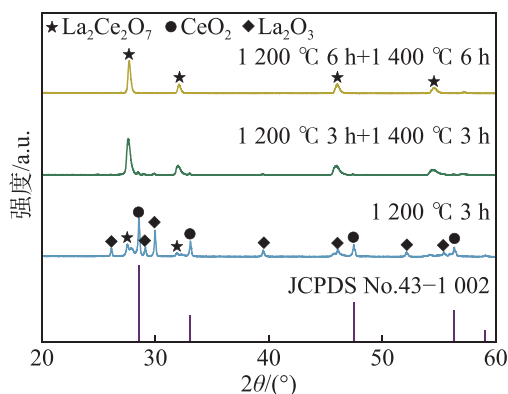


图3 固相法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder synthesized by the solid phase method

由图 3 可看出:固相法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的过程中,煅烧温度为 $1\ 200, 1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$,并分别保温 3, 6 h 时,在 2θ 为 $28.0^\circ, 32.3^\circ, 46.3^\circ$ 和 54.8° 处有明显的衍射峰,符合立方萤石晶相的特征^[24],这些衍射峰对应于 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面;与典型的立方萤石晶相 CeO_2 相比, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 中引入的 La^{3+} 导致晶格膨胀,晶面间距增大,衍射峰向小角度发生偏移。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 结构的化合物通常可形成烧绿石或立方萤石结构的特点,且 La^{3+} 与 Ce^{4+} 的半径比为 1.02,据此推测更可能形成立方萤石结构,这与图 3 所示结果相符。煅烧温度为 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温 3 h 条件下,仅少量 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 生成,仍存在大部分原料物相 La_2O_3 和 CeO_2 ,表明反应不完全; $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 条件下, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的生成量显著增加,原料物相 CeO_2 仍存在,表明反应仍未完全进行;在 $1\ 200, 1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别保温 6 h 后,原料物相完全消失,仅呈现目标产物 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的特征峰,无其他杂相。

根据 TG-DSC 结果,选取共沉淀法煅烧温度为 $200\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的 XRD 图谱进行分析,结果如图 4。

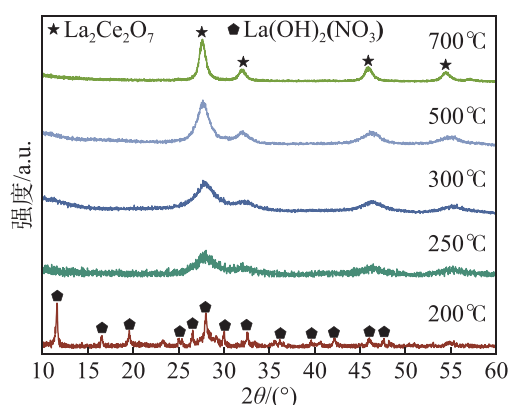


图4 共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder synthesized by the co-precipitation method

由图 4 可看出:采用共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的过程中,煅烧温度在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时未合成目标产物,此时的物质为 $\text{La}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ (JCPDS 80-0748),该物质是由溶液中的 La^{3+} 和 NO_3^- 与氨水中 NH_4^+ 和 OH^- 反应生成的^[25];温度升高至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,原在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时存在的 $\text{La}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ 完全消失,峰形变化趋于形成目标产物的倾向,但尚未形成明显的衍射峰;温度进一步升高至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,开始展现出目标产物的初步特征峰;温度从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 逐步增至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,峰形逐渐变得尖锐,表明生成物质的结晶性逐步增强; $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下,可清晰识别出 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的特征峰,且未见

其他中间相或杂质的衍射峰。这一结果证实采用共沉淀法在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧温度下可成功合成出纯相 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体。

综上,以 La_2O_3 和 CeO_2 粉体为原料,采用固相法需在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别保温 6 h 才能完全合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体;采用共沉淀法在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧温度下保温 3 h 就可合成纯相的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体,合成温度大幅降低,显著提高了合成效率。

2.1.4 拉曼分析

为进一步验证 XRD 分析得到的结论,对纯 CeO_2 粉体和采用固相法、共沉淀法合成的纯相 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体进行拉曼光谱检测,结果如图 5。由图 5 可看出:纯 CeO_2 粉体展现出 1 个明显的 F_2g 特征峰,该峰通常位于 465 cm^{-1} 附近,可归因于 CeO_2 萤石结构中阳离子围绕的氧离子对称呼吸模式,这是萤石结构的特征标志^[26];在固相法合成的纯相 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体中, F_2g 特征峰相较于纯 CeO_2 发生明显的蓝移现象,即偏移至较低的波长,可归因于 La^{3+} 的引入导致的 Ce 晶格结构变化。 La^{3+} 的半径大于 Ce^{4+} , La^{3+} 被引入晶格会导致 M—O 振动的减弱,进而引发晶体结构的变形和晶格膨胀^[27]。此外,微晶尺寸的减小以及氧空位的存在也是导致蓝移现象的重要因素^[28]。2 种方法合成的纯相 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 拉曼图谱中均检测到位于 260 cm^{-1} 处的峰值,这个波段的谱带 (A_1g) 可能源于氧空位形成引起的其他不对称振动^[29];此外,在 580 cm^{-1} 处也观察到 1 个明显的宽模峰,该峰与表面氧空位有关,反映了氧空位与 6 个最近相邻氧原子之间的相互作用 (V—O),这种相互作用是导致 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体结晶强度降低的原因之一(图 3, 4)。

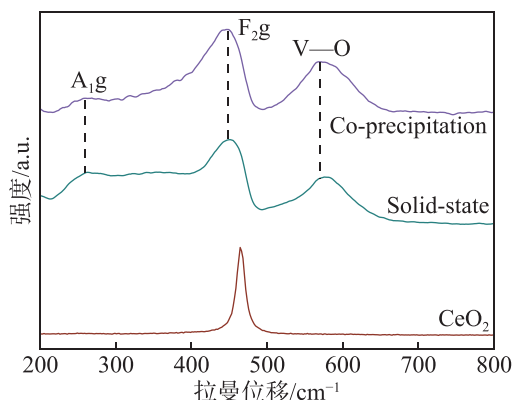
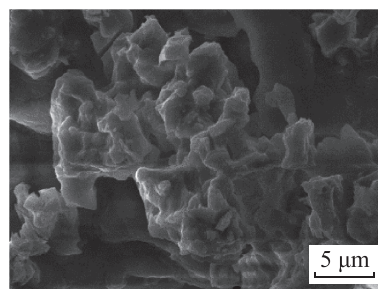


图5 不同方法合成纯相 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体与纯 CeO_2 的拉曼图谱
Fig. 5 Raman spectroscopy of pure $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder synthesized by different methods and pure CeO_2

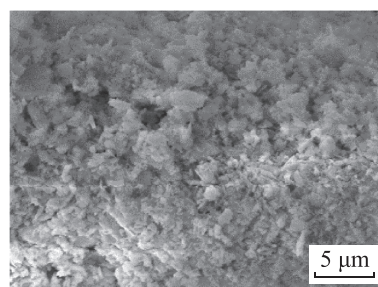
2.1.5 微观形貌分析

图 6 为采用共沉淀法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体的微观形貌。由图 6 可发现:煅烧温度对 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体

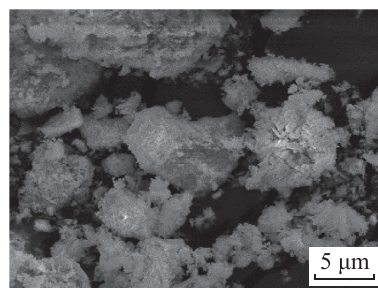
的形貌结构具有显著影响。煅烧温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,粉体呈现出无定形状态,颗粒间界限模糊,这是由于此阶段尚未形成完整的晶体结构,样品处于未结晶状态;煅烧温度增至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,粉体逐渐分散,开始出现较为清晰的颗粒或絮状物质,平均粒径小于 $5\text{ }\mu\text{m}$,表明样品正处于结晶过程,晶体结构逐渐形成;煅烧温度达 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,相较于较低温度下的样品,单个粉体更清晰,多为絮状颗粒,但由于晶体逐渐长大,样品的平均粒径变大,表明在此温度下样品已完全结晶,形成了单个分明、颗粒状的粉体结构。



(a) $300\text{ }^\circ\text{C}$



(b) $500\text{ }^\circ\text{C}$



(c) $700\text{ }^\circ\text{C}$

图6 共沉淀法合成产物的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of the product synthesized by the co-precipitation method

2.2 粉体的光学性能

2.2.1 紫外吸收性能

采用固相和共沉淀法合成的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体样品的紫外吸收性能的测试结果如图 7。由图 7 可发现: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体在约 $260, 350\text{ nm}$ 波长处显示出明显的吸收峰。Reddy 等^[28]将 La_2O_3 掺入 CeO_2 形成固溶体样品,该样品的紫外-可见吸收图谱在约 $255,$

285, 342 nm 波长处显示出 3 个吸收峰, 分别归因于 $O^{2-}-Ce^{4+}$ 与 $O^{2-}-Ce^{3+}$ 的特征性电荷转移与带间跃迁。采用固相法合成的样品在 285 nm 波长附近未见吸收峰, 说明在 265, 357 nm 处的 2 个吸收峰主要归因于 $O^{2-}-Ce^{4+}$ 的电荷转移及物质中的带间跃迁。

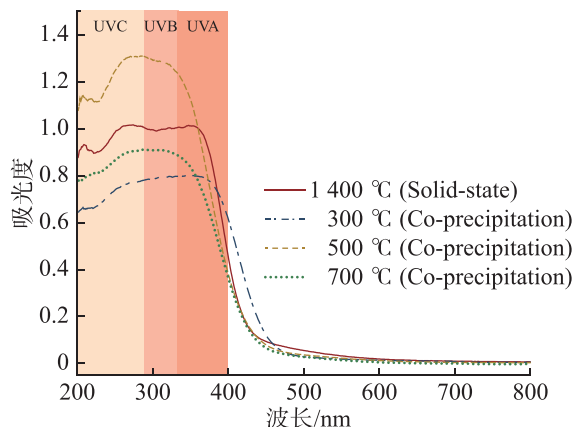


图7 共沉淀法与固相法合成 $La_2Ce_2O_7$ 样品的紫外-可见吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of $La_2Ce_2O_7$ samples synthesized by the co-precipitation and solid-phase methods

共沉淀法与固相法合成样品的光谱差异显著, 在 350 nm 波长处, 共沉淀法合成的样品未出现明显的特征峰, 这与煅烧温度大幅降低密切相关; 相较于固相法, 共沉淀法在 500 °C 下合成的粉体展现出更强的吸收性, 比较 2 个样品在 UVA 和 UVB 波段的峰面积发现, 共沉淀法合成样品的紫外吸收性能提升了约 21.7%。尽管 $La_2Ce_2O_7$ 粉体在 500 °C 的结晶性能不如 700 °C (图 4), 但在 500 °C 时粉体内部的微孔结构 (图 6(b)) 更显著且分布均匀, 这对粉体的紫外吸收性能产生积极影响。相较于其他温度, 共沉淀法 300 °C 下合成的粉体在紫外吸收边缘出现红移现象, 表明结晶会影响分子的电子跃迁和激发态性质。这是因为分子排列和相互作用变化影响电子在分子内的运动和分布, 导致吸收峰的红移。尽管共沉淀法 700 °C 时合成的 $La_2Ce_2O_7$ 粉体结晶性能好但颗粒大, 吸光度远小于 500 °C 合成的 $La_2Ce_2O_7$ 粉体, 这是因为 $La_2Ce_2O_7$ 颗粒较大, 颗粒间易形成较大的空隙, 紫外线可从空隙中穿透。500 °C 时, $La_2Ce_2O_7$ 颗粒较小, 颗粒间形成致密的表面层, 能够阻止紫外线的穿透; 同时更小的颗粒拥有更大的比表面积, 易捕获紫外线。因此认为 500 °C 共沉淀法合成的 $La_2Ce_2O_7$ 粉体对紫外线的吸收能力更强。

计算共沉淀法在不同煅烧温度下合成 $La_2Ce_2O_7$ 粉体的禁带宽度 (E_g), 结果如表 1。由表 1 可知:

300 °C 下合成 $La_2Ce_2O_7$ 粉体的禁带宽度与其他温度差异显著, 推测在 300 °C 的煅烧温度下, 目标化合物并未完全生成, 导致禁带宽度差异明显; 此外, 不同煅烧温度下合成 $La_2Ce_2O_7$ 粉体的晶体结构发生变化, 如由非晶态转变为晶态, 这种转变也会对禁带宽度产生影响。500, 700 °C 的煅烧温度下, 样品禁带宽度相近, 500 °C 时带隙更低, 光吸收性能更强^[30]。

表 1 共沉淀法合成 $La_2Ce_2O_7$ 样品的带隙

Tab. 1 Energy gap of $La_2Ce_2O_7$ sample synthesized by the co-precipitation method

| 煅烧温度/°C | E_g /eV |
|---------|-----------|
| 300 | 2.55 |
| 500 | 2.64 |
| 700 | 2.66 |

2.2.2 光催化性能

为评估采用共沉淀法在 500 °C 下合成 $La_2Ce_2O_7$ 样品的光催化活性, 模拟太阳光照射对 RhB 染料进行降解实验, 同时与 TiO_2 和 CeO_2 的光催化活性进行对比, 结果如图 8。

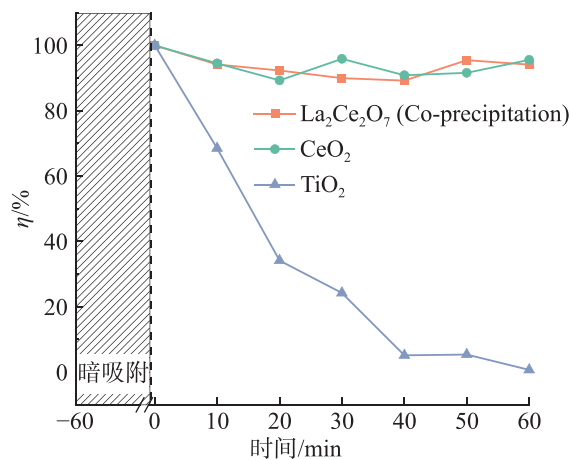


图8 共沉淀法合成 $La_2Ce_2O_7$ 粉体及 CeO_2 与 TiO_2 的光催化降解性能

Fig. 8 Photocatalytic degradation performance of $La_2Ce_2O_7$ powder synthesized by the co-precipitation method and CeO_2 and TiO_2

由图 8 可看出: 在模拟太阳光的照射下, $La_2Ce_2O_7$ 样品并未展现出显著的光催化性能, 这种特性使其具有作为防晒材料的潜在优势, 推测 $La_2Ce_2O_7$ 粉体的光催化性能受到其表面缺陷 (如空位、吸附杂质等) 或晶格缺陷 (如位错、点缺陷等) 的影响, 这些缺陷可能会减弱或抑制材料的光催化活性。在 $La_2Ce_2O_7$ 中, 由于引入 La_2O_3 , 减少了纯 CeO_2 产生的活性氧自由基 (ROS), 从而降低了染料降解的效率, 起到染料保护的作用^[31]。随光照时间的延

长, TiO₂ 的降解率直线下降,尤其在 40 min 前降解率达到 95%; La₂Ce₂O₇ 与 CeO₂ 的降解率趋于稳定,为 15%,说明 La₂Ce₂O₇ 与 CeO₂ 具有较强的抗光催化性。但 CeO₂ 氧化性较强,会导致皮肤细胞损伤和氧化应激,将其作为防晒剂还存在不足^[7]。结合图 7 的分析可知,在 500 °C 下通过共沉淀法合成的 La₂Ce₂O₇ 粉体表现出更高的紫外光吸收强度,表明该材料对紫外光的吸收能力更强。因此,得出在 500 °C 下合成的 La₂Ce₂O₇ 粉体具有优异的抗紫外能力。

3 结论

以 La(NO₃)₃·6H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为金属离子源,氨水为沉淀剂,采用共沉淀法制备 La₂Ce₂O₇ 粉体,对比分析通过高温固相法与共沉淀法合成 La₂Ce₂O₇ 粉体的结晶性能,评估通过共沉淀法合成 La₂Ce₂O₇ 粉体的光催化活性,得到如下结论:

1) 采用共沉淀法可成功合成纯相 La₂Ce₂O₇ 粉体。在 200~700 °C 的煅烧温度范围内,随着煅烧温度的提高,La₂Ce₂O₇ 的结晶性能逐步提高。300 °C 时,La₂Ce₂O₇ 出现结晶;500 °C 时,出现清晰的颗粒或絮状 La₂Ce₂O₇ 粉体,颗粒较小;700 °C 时,出现单个分明、大颗粒状的 La₂Ce₂O₇ 粉体,说明 La₂Ce₂O₇ 结晶已结束,但颗粒较大不利于紫外吸收。因此,认为 500 °C 为共沉淀法合成 La₂Ce₂O₇ 粉体的最佳温度。与高温固相法(1 400 °C)相比,共沉淀法的合成温度降低了 900 °C,显著提高了合成效率。

2) 温度为 500 °C 时,采用共沉淀法合成的 La₂Ce₂O₇ 粉体颗粒较小,颗粒之间形成致密的表面层,能够阻止紫外线的穿透;更小的颗粒拥有更大的比表面积,易捕获紫外线,同时禁带宽度更低,紫外吸收性能更佳。与通过高温固相法合成的 La₂Ce₂O₇ 粉体相比,通过共沉淀法合成 La₂Ce₂O₇ 粉体的紫外吸收性能可提高 21.7%。

3) 与传统防晒剂 TiO₂ 相比,La₂Ce₂O₇ 的光催化性能更稳定。此外,相较于纯 CeO₂,由于 La₂O₃ 的引入形成固溶体,La₂Ce₂O₇ 能够减少纯 CeO₂ 产生的活性氧自由基(ROS),从而显著降低光降解作用。同时,La₂Ce₂O₇ 的光降解率不会随光照时间的延长而下降,其降解率趋于稳定在 15% 左右。

参考文献:

[1] NIKOLIĆ S, KECK C M, ANSEMI C, et al. Skin photoprotection improvement: synergistic interaction between lipid nanoparticles and organic UV filters[J].

International Journal of Pharmaceutics, 2011, 414(1/2): 276–284.

[2] GELDENHUYS S, HART P H, ENDERSBY R, et al. Ultraviolet radiation suppresses obesity and symptoms of metabolic syndrome independently of vitamin D in mice fed a high-fat diet[J]. Diabetes, 2014, 63(11):3759–3769.

[3] TENKATE T, ADAM B, AL-RIFAI R H, et al. WHO/ILO work-related burden of disease and injury: protocol for systematic reviews of occupational exposure to solar ultraviolet radiation and of the effect of occupational exposure to solar ultraviolet radiation on cataract[J]. Environment International, 2019, 125:542–553.

[4] NERY É M, MARTINEZ R M, VELASCO M V R, et al. A short review of alternative ingredients and technologies of inorganic UV filters[J]. Journal of Cosmetic Dermatology, 2021, 20(4):1061–1065.

[5] IMANAKA N, MASUI T, HIRAI H, et al. Amorphous cerium-titanium solid solution phosphate as a novel family of band gap tunable sunscreen materials[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(12):2289–2291.

[6] SOUSSI A, AIT HSSI A, BOUJNAH M, et al. Electronic and optical properties of TiO₂ thin films: combined experimental and theoretical study[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, 50(8):4497–4510.

[7] HERRLING T, SEIFERT M, JUNG K. Cerium dioxide: future UV-filter in sunscreen[J]. SOFW-Journal, 2013, 139:10–14.

[8] RAJ A K V, RAO P P. Intense UV absorbers in fluorite-type rare-earth cerates for sunscreen formulations[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(12):7366–7373.

[9] LIU X Y, YI H, CHE J W, et al. Phase, compositional, structural, and chemical stability of La₂Ce₂O₇ after high temperature heat treatment[J]. Ceramics International, 2019, 45(4):5030–5035.

[10] 武国号, Palle Ramana Murthy, 陈冰冰, 等. 镧掺杂的 La₂Ce₂O₇ 烧绿石催化甲烷氧化偶联性能研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(4):109–115,122.

WU G H, MURTHY P, CHEN B B, et al. Research on Sr doped La₂Ce₂O₇ pyrochlore as catalyst for oxidative coupling of methane[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(4):109–115,122.

[11] 孔祥辰, 邵元凯, 任晓宁, 等. 三维多孔 La₂Ce₂O₇ 氧化物用于 CH₄ 催化氧化的研究 [C]//第二十五届大气污染防治技术研讨会论文集. 西安, 2021:360–365.

KONG X C, SHAO Y K, REN X N, et al. Study on Three-dimensional Porous La₂Ce₂O₇ Oxide for Catalytic Oxidation of CH₄[C]//Proceedings of the 25th Technical Seminar on Air Pollution Control. Xi'an, 2021:360–365.

[12] 方铁辉, 张修旷, 黄建平, 等. La₂Ce₂O₇@La₂Zr₂O₇ 核壳结

- 构纳米粉体的制备及其抗烧结性能[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2020, 47(6):132-140.
- FANG T H, ZHANG X K, HUANG J P, et al. Preparation and sintering resistance of core-shell $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nano-powder[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2020, 47(6):132-140.
- [13] ZAREI M, KARBASI S, ASLANI F S, et al. In vitro and in vivo evaluation of poly (3-hydroxybutyrate)/carbon nanotubes electrospun scaffolds for periodontal ligament tissue engineering[J]. Journal of Dentistry, 2020, 21(1): 18-30.
- [14] TAYLOR D A, TEKU J A, CHO S, et al. Importance of surface functionalization and purification for narrow FWHM and bright green-emitting InP core-multishell quantum dots via a two-step growth process[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(12):4399-4407.
- [15] ANTHONY D I, MANIVEL M. Geological setting and mineralogical characterization of tertiary clays of Trivandrum and Kollam Districts, Kerala, India[J]. International Journal of Modern Research And Reviews, 2015, 3:735-738.
- [16] RIGG-AGUILAR P, MOYA R, OPORTO-VELÁSQUEZ G S, et al. Micro-and nanofibrillated cellulose (MNFC) from pineapple (*Ananas comosus*) stems and their application on polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) wood adhesives[J]. Journal of Nanomaterials, 2020, 2020:1393160.
- [17] GANGULY A, HWA K Y. Construction of zinc selenide microspheres decorated with octadecylamine-functionalized reduced graphene oxide as an effective catalyst for the dual-mode detection of chloroquine phosphate[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 24:100862.
- [18] ALI H A, SHNAWA H A, ABIDALIMAM D A. Synthesis, characterization and Study thermal stabilization effect of calcium complex of anthocyanin on the poly (vinyl chloride)[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2063(1):012005.
- [19] KURIA K M, OPIYO S. Characterization of immunogenic soluble crude proteins from *biomphalaria pfeifferi* against *schistosoma mansoni*[J]. Journal of Natural Sciences Research, 2020, 10:28-34.
- [20] DANLEY M. Characterization of Spongelike Porous Polyvinylidene Fluoride (PVDF) for Use as a Biosensor[D]. Minnesota: University of Minnesota, 2021.
- [21] REN Y W, WANG J, ZHAO D Y, et al. Flat-elongated-granulated complex morphology with (002) preferred orientation and high sinter activity of AZO nanoparticles by ethanol-assisted coprecipitation[J]. Applied Physics A, 2021, 128(1):52.
- [22] KANG J G, KIM Y I, CHO D W, et al. Synthesis and physicochemical properties of $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 nanostructures[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 40:737-743.
- [23] MÉNDEZ M, CARVAJAL J J, MARSAL L F, et al. Effect of the $\text{La}(\text{OH})_3$ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting La_2O_3 nanoparticles[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(3):1479.
- [24] 姚邦, 徐鹏飞, 刘畅, 等. 微乳液法合成 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 纳米粉体及其烧结性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(5):912-920.
- YAO B, XU P F, LIU C, et al. Microemulsion synthesis of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ nano-powder and its sintering behavior[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(5):912-920.
- [25] KANG J G, MIN B K, SOHN Y. Synthesis and characterization of $\text{Gd}(\text{OH})_3$ and Gd_2O_3 nanorods[J]. Ceramics International, 2015, 41(1):1243-1248.
- [26] REDDY B M, THRIMURTHULU G, KATTA L, et al. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria-praseodymia solid solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(36):15882-15890.
- [27] TRINDADE F J, DAMASCENO S, OTUBO L, et al. Tuning of shape, defects, and disorder in lanthanum-doped ceria nanoparticles: implications for high-temperature catalysis[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(7): 8859-8867.
- [28] REDDY B M, KATTA L, THRIMURTHULU G. Novel nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x}$ ($x=0.2$) solid solutions: structural characteristics and catalytic performance[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(2):467-475.
- [29] 李岚. CeO_2 基固溶体氧缺位的 Raman 光谱研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2012.
- LI L. Raman Spectroscopic Study of Oxygen Vacancies in CeO_2 -based Solid Solutions[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2012.
- [30] 李江朋, 张慧斌. 三维多孔 $\text{LaFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ 光芬顿和光催化协同脱色亚甲基蓝[J]. 无机盐工业, 2024, 56(5):141-148.
- LI J P, ZHANG H B. Synergistic degradation of methylene blue by photo-Fenton and photocatalytic with 3D porous $\text{LaFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(5):141-148.
- [31] MUEEN R, MORLANDO A, QUTASH H, et al. ZnO/CeO_2 nanocomposite with low photocatalytic activity as efficient UV filters[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(16):6834-6847.