



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114225895 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(21) 申请号 202210176876.6

(22) 申请日 2022.02.25

(71) 申请人 农业农村部环境保护科研监测所  
地址 300000 天津市南开区复康路31号

(72) 发明人 王凤 李蒙蒙 罗元 张克强

(74) 专利代理机构 天津展誉专利代理有限公司  
12221

代理人 邓玉璞

(51) Int. Cl.

B01J 20/08 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

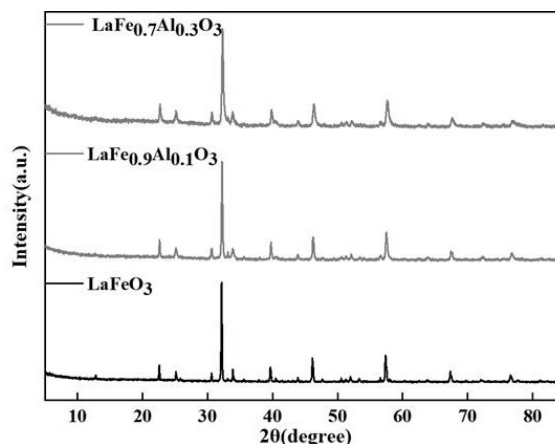
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种La-Fe-Al复合金属氧化物、制备方法及用途

(57) 摘要

本发明涉及一种La-Fe-Al复合金属氧化物、制备方法及用途,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液30-35%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-12%、柠檬酸溶液32-37%,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液由LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、柠檬酸固体粉末分别溶解在去离子水中混合而成。本发明采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的LaFeO<sub>3</sub>用于吸附水体中的磷酸盐,由于形成的LaFeO<sub>3</sub>结晶度高、结构稳定,La与Fe具有饱和配位数,不利于吸附磷酸盐,鉴于此,通过掺杂铝取代铁制备LaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>,铝的引入可提高吸附剂等电位点和比表面积,此外由于Al<sup>3+</sup>价态不变,可降低La与Fe的配位饱和度,增加材料氧缺陷比例,从而提高吸附性能。



1. 一种La-Fe-Al复合金属氧化物,其特征在于,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液30-35%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-12%、柠檬酸溶液32-37%,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液由LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、柠檬酸固体粉末分别溶解在去离子水中混合而成。

2. 根据权利要求1所述一种La-Fe-Al复合金属氧化物,其特征在于,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液的浓度均为0.2mol/L,所述柠檬酸溶液的浓度为1mol/L。

3. 根据权利要求2所述一种La-Fe-Al复合金属氧化物,其特征在于,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液33%、FeCl<sub>3</sub>溶液28-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-5%、柠檬酸溶液34%。

4. 根据权利要求2所述一种La-Fe-Al复合金属氧化物,其特征在于,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液33%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-25%、AlCl<sub>3</sub>溶液10-12%、柠檬酸溶液32%。

5. 一种La-Fe-Al复合金属氧化物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:a. 分别配置0.2mol/L的LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液和1mol/L柠檬酸溶液;b. 按体积比将所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液混合,在搅拌状态下滴加柠檬酸溶液;c. 搅拌1.5-2h,在恒温水浴环境中蒸发24-30h,得到湿凝胶;d. 所述湿凝胶在110-130℃烘箱中干燥24h,得到干凝胶;e. 将所述干凝胶粉碎后放入管式炉,升温至400℃,培烧2h后,再升温至800℃煅烧2h,冷却至室温,得到红色粉末固体产物LaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>。

6. 根据权利要求5所述一种La-Fe-Al复合金属氧化物的制备方法,其特征在于,步骤c中水浴温度为80℃。

7. 根据权利要求5所述一种La-Fe-Al复合金属氧化物的制备方法,其特征在于,步骤e包括:将所述干凝胶碾碎移至坩锅,放入管式炉;将所述管式炉两边封口打开;先以每分钟5℃升温速率升温至400℃,培烧2h;再升温至800℃煅烧2h,冷却至室温后,得到红色粉末固体产物LaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>。

8. 一种La-Fe-Al复合金属氧化物在吸附磷酸盐上的用途,其特征在于,所述La-Fe-Al复合金属氧化物在pH在3-7的环境下吸附磷酸盐。

## 一种La-Fe-Al复合金属氧化物、制备方法及用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及吸附材料技术领域,尤其涉及一种La-Fe-Al复合金属氧化物、制备方法及用途。

### 背景技术

[0002] 水体富营养化现象已成为中国乃至全球范围内非常严峻的环境问题,例如美国伊利湖在过去半个多世纪经历大量富营养化事件,使水生生态系统受到严重破坏,在中国太湖流域因富营养化导致大规模藻类爆发,直接造成65亿美元经济损失。其中磷被认为是引起水体富营养化的限制性因子,当水体中的磷浓度超过0.02mg/L便会加速水体富营养化进程,因而如何脱除水体中的磷元素具有重要意义。

[0003] 目前除磷方法主要包括生物法、化学沉淀法和吸附法等。生物法除磷已应用于多个国家,但微生物对水质变化条件敏感,尤其是温度和pH值,且针对低浓度含磷废水,微生物新陈代谢减弱,除磷效率非常低。化学沉淀法一般可将磷浓度降低至0.5~1.0mg/L,当降低至0.5mg/L以下时,需要投加大量药剂,导致污泥产量和处理成本迅速升高。吸附法因成本低、操作简单、环境友好、去除率高的优点被认为是一种可行的除磷方法,但是该方法的核心在于开发优良的吸附材料。

[0004] 钙钛矿氧化物能够应用于磷的吸附,钙钛矿氧化物的化学式为 $ABO_3$ (A-稀土元素,例如La、Nd、Sm;B-过渡金属,例如Fe、Mn、Co、Al、Cr),当阳离子半径 $r_A > 0.90\text{\AA}$ ,  $r_B > 0.51\text{\AA}$ 时,通常A位原子位于体心与12个O配位,B原子位于顶点与6个O配位,形成八面体结构,八面体之间通过氧共顶连接,因此许多金属阳离子在钙钛矿 $ABO_3$ 结构中表现出稳定的性能。这也造成许多金属阳离子虽然对含氧阴离子(例如磷酸盐)有较好的亲和力,但仍表现出较差的吸附能力。综上所述,如何开发优良的吸附材料、用以提高对磷酸盐的吸附能力成为了本领域亟待解决的技术问题。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术中存在的不足,提供一种La-Fe-Al复合金属氧化物、制备方法及用途,通过掺杂铝取代铁制备 $LaFe_xAl_{1-x}O_3$ ,铝的引入可提高吸附剂等电位点和比表面积,增加材料氧缺陷比例,从而提高吸附性能。

[0006] 本发明是通过以下技术方案予以实现:

一种La-Fe-Al复合金属氧化物,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液30-35%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-12%、柠檬酸溶液32-37%,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液由LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、柠檬酸固体粉末分别溶解在去离子水中混合而成。

[0007] 根据上述技术方案,优选地,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液的浓度均为0.2mol/L,所述柠檬酸溶液的浓度为1mol/L。

[0008] 根据上述技术方案,优选地,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液33%、FeCl<sub>3</sub>溶液28-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-5%、柠檬酸溶液34%。

[0009] 根据上述技术方案,优选地,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液33%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-25%、AlCl<sub>3</sub>溶液10-12%、柠檬酸溶液32%。

[0010] 本发明同时公开了一种La-Fe-Al复合金属氧化物的制备方法,包括如下步骤:a. 分别配置0.2mol/L的LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液和1mol/L柠檬酸溶液;b. 按体积比将所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液混合,在搅拌状态下滴加柠檬酸溶液;c. 搅拌1.5-2h,在恒温水浴环境中蒸发24-30h,得到湿凝胶;d. 所述湿凝胶在110-130℃烘箱中干燥24h,得到干凝胶;e. 将所述干凝胶粉碎后放入管式炉,升温至400℃,培烧2h后,再升温至800℃煅烧2h,冷却至室温,得到红色粉末固体产物LaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>。

[0011] 根据上述技术方案,优选地,步骤c中水浴温度为80℃。

[0012] 根据上述技术方案,优选地,步骤e包括:将所述干凝胶碾碎移至坩锅,放入管式炉;将所述管式炉两边封口打开;先以每分钟5℃升温速率升温至400℃,培烧2h;再升温至800℃煅烧2h,冷却至室温后,得到红色粉末固体产物LaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>。

[0013] 本发明还公开了一种La-Fe-Al复合金属氧化物在吸附磷酸盐上的用途,所述La-Fe-Al复合金属氧化物在pH在3-7的环境下吸附磷酸盐。

[0014] 本发明的有益效果是:

本发明采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的LaFeO<sub>3</sub>用于吸附水体中的磷酸盐,由于形成的LaFeO<sub>3</sub>结晶度高、结构稳定,La与Fe具有饱和配位数,不利于吸附磷酸盐,鉴于此,通过掺杂铝取代铁制备LaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>,铝的引入可提高吸附剂等电位点和比表面积,此外由于Al<sup>3+</sup>价态不变,可降低La与Fe的配位饱和度,增加材料氧缺陷比例,从而提高吸附性能。

## 附图说明

[0015] 图1是本发明中实验组S1、实验组S2、对比组D的XRD表征分析示意图。

[0016] 图2是本发明中实验组S1、实验组S2、对比组D的在不同pH环境下对磷酸盐吸附量的对比图。

## 具体实施方式

[0017] 为了使本技术领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图和最佳实施例对本发明作进一步的详细说明。基于发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于发明保护的范围。

[0018] 一种La-Fe-Al复合金属氧化物,包括如下体积比成分:LaCl<sub>3</sub>溶液30-35%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-12%、柠檬酸溶液32-37%,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液由LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、柠檬酸固体粉末分别溶解在去离子水中混合而成。其中,所述LaCl<sub>3</sub>溶液、FeCl<sub>3</sub>溶液、AlCl<sub>3</sub>溶液的浓度均为0.2mol/L,所述柠檬酸溶液的浓度为1mol/L。

[0019] 基于上述实施例,本发明优选如下两种实施方式的体积比成分:

实施方式1:LaCl<sub>3</sub>溶液33%、FeCl<sub>3</sub>溶液28-30%、AlCl<sub>3</sub>溶液3-5%、柠檬酸溶液34%;

实施方式2:LaCl<sub>3</sub>溶液33%、FeCl<sub>3</sub>溶液23-25%、AlCl<sub>3</sub>溶液10-12%、柠檬酸溶液32%。

[0020] 本研究采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的LaFeO<sub>3</sub>钙钛矿用于吸附水体中的磷酸盐,柠檬酸溶胶凝胶法虽然有诸多优点,但仍需要在700℃-800℃空气中煅烧才能形成相应钙钛

矿结构,由于煅烧温度高且能接触到充足的氧气,形成的 $\text{LaFeO}_3$ 钙钛矿结晶度高、结构稳定,La与Fe具有饱和配位数,不利于吸附磷酸盐。鉴于此我们通过掺杂铝取代铁制备 $\text{LaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ,铝的引入以提高吸附性能,其技术原理如下:

离子掺杂或部分取代可引起价态交替和氧缺陷,不同半径的离子掺杂会产生不同的应变, $\text{Al}^{3+}$ 离子半径比 $\text{Fe}^{3+}$ 离子半径小, $\text{Al}^{3+}$ 离子取代 $\text{Fe}^{3+}$ 离子后晶格间离子间距减小,晶粒尺寸减小,即出现压缩应变,晶格参数减小;另一方面, $\text{Al}^{3+}$ 掺杂后引起晶格结构畸变,晶格畸变程度随掺杂浓度的升高而增大,偶极距变化增大,导致分子的极性增大,分子极性越大范德华力越大,范德华力作为吸附磷酸盐的一种主要静电吸引力,能有效吸附磷酸根离子,并且会增大材料吸附磷酸盐的传质动力。 $\text{LaFeO}_3$ 中氧主要以两种状态存在,晶格氧和吸附氧,吸附氧是在高温合成过程中晶格氧溢出形成氧空位,为维持体系的电中性吸附空气中的氧形成的,但在高温的过程中 $\text{Fe}^{3+}$ 可能会被氧化为 $\text{Fe}^{4+}$ ,为维持电荷平衡,晶格氧溢出被限制,吸附氧数量减少,此时引入价态不变的铝离子,铝离子首先与氧结合, $\text{Fe}^{4+}$ 被还原为 $\text{Fe}^{3+}$ ,甚至部分 $\text{Fe}^{3+}$ 被还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,为维持电荷平衡,晶格氧溢出增加,氧空位含量增加,但当引入过多的铝离子时变化趋势相反,是因为过多的铝离子使得材料本身电荷变化程度降低,氧空位从而减少。

[0021] 本发明同时公开了一种La-Fe-Al复合金属氧化物的制备方法,包括如下步骤:

a. 按化学计量比准确称取一定量的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (74.274g)、 $\text{FeCl}_3/6\text{H}_2\text{O}$  (54.06g)、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (48.286g)和柠檬酸固体粉末(192.12g),溶解在1L去离子水中,分别配置成0.2mol/L的 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 溶液和1mol/L柠檬酸溶液。

[0022] b. 按如下三组体积比将 $\text{LaCl}_3$ 溶液、 $\text{FeCl}_3$ 溶液、 $\text{AlCl}_3$ 溶液混合,在搅拌状态下滴加柠檬酸溶液:

实验组S1:分别取100mL  $\text{LaCl}_3$ 、90mL  $\text{FeCl}_3$ 和10mL  $\text{AlCl}_3$ 溶液相互混合形成La-Fe-Al的混合溶液,在剧烈搅拌状态下向混合溶液中滴加100mL的柠檬酸溶液;

实验组S2:分别取100mL  $\text{LaCl}_3$ 、70mL  $\text{FeCl}_3$ 和30mL  $\text{AlCl}_3$ 溶液相互混合形成La-Fe-Al的混合溶液,在剧烈搅拌状态下向混合溶液中滴加100mL的柠檬酸溶液;

对比组D:分别取100mL  $\text{LaCl}_3$ 、100mL  $\text{FeCl}_3$ 相互混合形成La-Fe的混合溶液,在剧烈搅拌状态下向混合溶液中滴加100mL的柠檬酸溶液;

c. 将上述三组混合溶液在磁力搅拌器下搅拌1.5-2h,在80℃的恒温水浴环境中蒸发24-30h,得到湿凝胶;

d. 将湿凝胶在110-130℃烘箱中干燥24h,得到干凝胶;

e. 将干凝胶碾碎移至坩锅,放入管式炉,将管式炉两边封口打开,保证炉内有充足的空气,先以每分钟5℃升温速率升温至400℃,培烧2h去除自身有机物,再升温至800℃煅烧2h,冷却至室温后,分别得到实验组S1、实验组S2、对比组D中的红色粉末固体产物 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ 以及 $\text{LaFeO}_3$ 。

[0023] 其中,图1通过XRD表征分析显示掺杂铝前后均是纯 $\text{LaFeO}_3$ 钙钛矿物相,表明实验组S1、实验组S2中Al成功掺杂到 $\text{LaFeO}_3$ 钙钛矿中。

[0024] 本发明还公开了一种La-Fe-Al复合金属氧化物在吸附磷酸盐上的用途,所述La-Fe-Al复合金属氧化物在pH在3-7的环境下吸附磷酸盐。具体地,通过实验验证实验组S1、实验组S2、对比组D对磷酸盐的吸附能力,实验方式如下:

(1) 配置磷酸盐溶液:称量4.39g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 配置成1000mg/L的磷溶液,取30mL至1L容量瓶中,用去离子水稀释到30mg/L。

[0025] (2) 调溶液pH:用1mol/L的NaOH和1mol/L的HCl调节溶液pH至2-12。

[0026] (3) 称量:称取0.02g  $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ 于100ml三角瓶中。

[0027] (4) 加溶液:分别向三角瓶中加入50ml pH 2-12 浓度为30mg/L的磷溶液。

[0028] (5) 培养:将三角瓶放入转速为180r/min、温度为25℃的恒温振荡培养箱中培养。

[0029] (6) 测量:24h后取出样品,静置后抽取上清液过0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜,采用钼酸铵分光光度法在700nm波长下测量磷酸盐浓度。

[0030] 由图2可知,溶液初始pH对实验组S1、实验组S2、对比组D的三种吸附剂吸附磷酸盐有较大影响。在强酸条件下(pH=2),三种吸附剂发生了溶解,明显观察到吸附量较低,吸附效果不佳;当pH=3-4时,吸附量显著提升, $\text{LaFeO}_3$ 最大吸附量(pH=3)为31.11mg/g, $\text{LaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ 最大吸附量(pH=4)分别为43.06、50.83mg/g,也可以观察到随着铝掺杂量的增多,吸附量逐渐升高,可能是因为酸性条件下磷酸盐优先与铝键合;随着pH值的增大,溶液中的磷酸盐主要以 $\text{HPO}_4^{2-}$ 形式存在, $\text{HPO}_4^{2-}$ 有较大的吸附能,所以三种吸附剂吸附量逐渐降低,但 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ 仍比 $\text{LaFeO}_3$ 有质的提升,说明掺杂铝可能引起了材料本身理化性质的改变,提高了材料的等电位点、比表面积和氧缺陷数量;当pH=7-9时,掺杂铝含量越多,吸附量逐渐降低,再次证明酸性条件下磷酸盐优先与铝键合,中性和碱性条件下磷酸盐优先与镧键合;但pH=10-11时, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ 吸附量比 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 高,仍保持在20mg/g左右,这可能是因为随着掺杂铝含量增多,氧缺陷数量增多,能够弥补溶液中 $\text{OH}^-$ 带来的影响;pH=12时,三种材料吸附量显著降低,说明强碱条件下 $\text{OH}^-$ 会占据吸附剂表面吸附位置,与磷酸盐产生竞争,不利于吸附过程的进行。综上所述,本发明的La-Fe-Al复合金属氧化物对酸性环境下的水质,脱除水体中的磷元素的效果更佳。

[0031] 本发明采用柠檬酸溶胶凝胶法制备的 $\text{LaFeO}_3$ 用于吸附水体中的磷酸盐,由于形成的 $\text{LaFeO}_3$ 结晶度高、结构稳定,La与Fe具有饱和配位数,不利于吸附磷酸盐,鉴于此,通过掺杂铝取代铁制备 $\text{LaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ,铝的引入可提高吸附剂等电位点和比表面积,此外由于 $\text{Al}^{3+}$ 价态不变,可降低La与Fe的配位饱和度,增加材料氧缺陷比例,从而提高吸附性能。

[0032] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

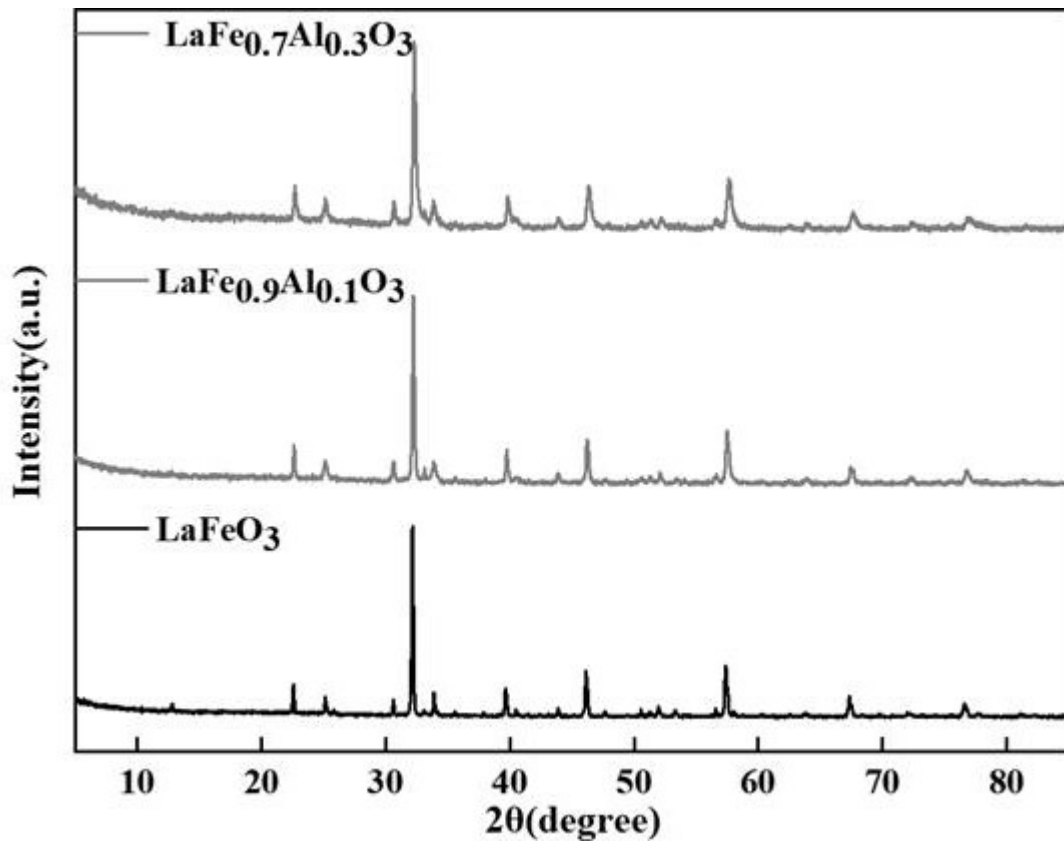


图 1

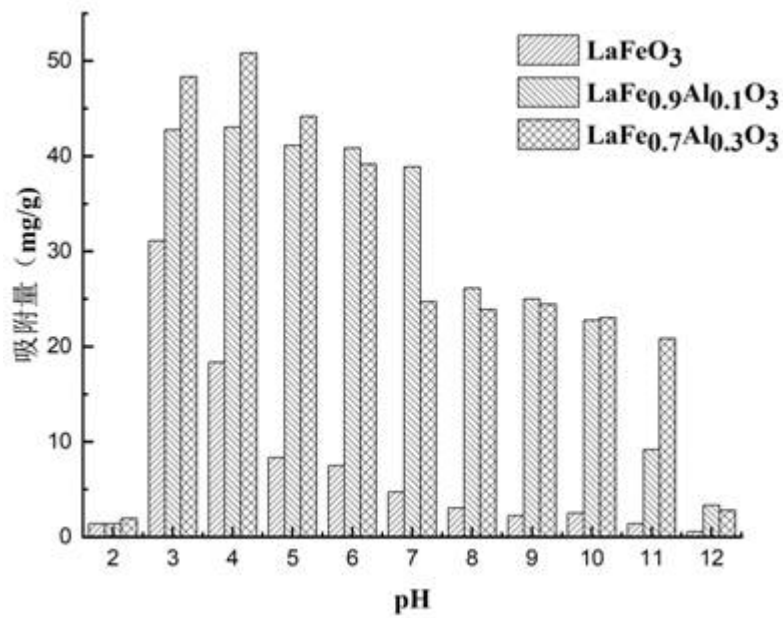


图 2