



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02130847.0

[43] 公开日 2003年3月19日

[11] 公开号 CN 1403375A

[22] 申请日 2002.10.11 [21] 申请号 02130847.0

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 李亚栋 王 训

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称 合成稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其纳米粉体的方法

[57] 摘要

合成稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其纳米粉体的方法，该方法以稀土氧化物为原料，先用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，然后在密闭反应器中于 100 ~ 250℃ 条件下水热反应，可合成稀土氢氧化物一维单晶纳米线。若以上述氢氧化物为前驱体，控制升温速度升至 400 ~ 500℃，经退火，可制备相应稀土氧化物纳米线；将氢氧化物在一定温度下煅烧，则可制备相应稀土氧化物的纳米粉体。若掺杂定量的其他种类稀土元素，则可制备复合型稀土氢氧化物及氧化物纳米线、纳米粉体。该方法工艺简单，成本低廉，可以实现大规模工业化制备；同时由于纳米粉体具有大的比表面积，而纳米线具有各向异性等特殊性质，因此有望在磁性、光学等领域获得广泛的应用。



1.一种合成稀土氢氧化物纳米线的方法，其特征在于该方法按如下步骤进行：

(1) 将稀土氧化物用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，控制 pH 值大于 7，生成白色胶状物；

(2) 将上述胶状物转入定量去离子水中，使稀土离子浓度控制在 0.01~0.05mol/l；

(3) 然后放入密闭容器中进行水热反应，于 100~250 °C 温度下反应 8~24 小时，即可制备出稀土氢氧化物一维单晶纳米线。

2.按照权利要求 1 所述的合成稀土氢氧化物纳米线的方法，其特征在于：所述的稀土氧化物为氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铈、氧化钪、氧化铈、氧化铪、氧化铟、氧化铊、氧化铋中的任一种。

3.按照权利要求 1 所述的合成稀土氢氧化物纳米线的方法，其特征在于：在步骤 (1) 中加入另外一种或几种稀土氧化物并使其共溶，则可制得相应的复合型稀土氢氧化物纳米线。

4.一种合成稀土氧化物纳米线的方法，其特征在于该方法按如下步骤进行：

(1) 将稀土氧化物用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，控制 pH 值大于 7，生成白色胶状物；

(2) 将上述胶状物转入定量去离子水中，稀土离子浓度控制在 0.01~0.05mol/l；

(3) 然后放入密闭容器中进行水热反应，于 100~250 °C 温度下反应 8~24 小时，制得稀土氢氧化物一维单晶纳米线；

(4) 将上述氢氧化物一维单晶纳米线以小于 200 °C/小时升温速度升至 400~500°C，退火 2~6 小时，则可制备出稀土氧化物纳米线。

5.按照权利要求 4 所述的合成稀土氧化物纳米线的方法，其特征在于：在步骤 (1) 中加入另外一种或几种稀土氧化物并使其共溶，则可制得相应的复合型稀土氧化物纳米线。

6.一种合成稀土氧化物纳米粒子的方法，其特征在于该方法按如下步骤进行：

(1) 将稀土氧化物用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，控制 pH 值大于 7，生成白色胶状物；

(2) 将上述胶状物转入定量去离子水中，稀土离子浓度控制在 0.01~0.05mol/l；

(3) 然后放入密闭容器中进行水热反应，于 100~250 °C 温度下反应 8~24 小时，可制备出稀土氢氧化物一维单晶纳米线；

(4) 将上述氢氧化物一维单晶纳米线直接送入温度为 800~1000 °C 的反应炉中煅烧 0.5~2 小时，即可制备出相应稀土氧化物的纳米粉体。

7.按照权利要求 6 所述的合成稀土氧化物纳米粒子的方法，其特征在于：在步骤 (1) 中加入另外一种或几种稀土氧化物并使其共溶，则可制得相应的复合型稀土氧化物纳米粉体。

合成稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其纳米粉体的方法

技术领域

本发明涉及一种稀土化合物的合成方法，尤其涉及稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其纳米粒子的合成方法，属于无机化工技术领域。

背景技术

稀土化合物由于其独特的光学、磁学性质而广泛应用于显示器、催化、生物探针等领域。现有合成稀土化合物的方法，仅限于生成块体材料。目前国内外的研究集中于氧化物（Y. Hasegawa 等 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2073.）、氟化物（J. W. Stouwdam 等, *Nano Lett.* 2002, 7, 733）纳米颗粒的制备以及镧系金属有机化合物（M.C. Cassani 等, *J. Organomet. Chem.* 2002, 647, 71.）等方面的研究，本发明人于2000年曾在美国无机化学杂志上报道了以溶剂热方法制备硫氧化稀土纳米晶的制备（Y.D. Li 等, *Inorg Chem.* 2000, 39, 3418.），目前尚未有关于稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其纳米粉体的制备方法的报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种合成稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其纳米粉体的方法，该方法可以在较低的温度条件下，采用廉价易得的原料，大量合成稀土氢氧化物、氧化物纳米线及纳米粉体。

本发明提供一种合成稀土氢氧化物纳米线的方法，该方法按如下步骤进行：

- （1）将稀土氧化物用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，控制 pH 值大于 7，生成白色胶状物；
- （2）将上述胶状物转入定量去离子水中，使稀土离子浓度控制在 0.01~0.05mol/l；
- （3）然后放入密闭容器中进行水热反应，于 100~250 °C 温度下反应 8~24 小时，即可制备出稀土氢氧化物一维单晶纳米线。

本发明提供一种合成稀土氧化物纳米线的方法，该方法按如下步骤进行：

- （1）将稀土氧化物用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，控制 pH 值大于 7，生成白色胶状物；
- （2）将上述生成胶状物并转入定量去离子水，稀土离子浓度控制在 0.01~0.05mol/l；
- （3）然后放入密闭容器中进行水热反应，于 100~250 °C 温度下反应 8~24 小时，制得稀土氢氧化物一维单晶纳米线；
- （4）将上述氢氧化物一维单晶纳米线以小于 200 °C/小时升温速度升至 400~500°C，熄火 2~6 小时，则可制备出稀土氧化物纳米线。

本发明还提供了一种合成稀土氧化物纳米粉体的方法，该方法按如下步骤进行：

- （1）将稀土氧化物用浓硝酸溶解，以氢氧化钾滴定，控制 pH 值大于 7，生成白色胶状物；

(2) 将上述胶状物转入定量去离子水，稀土离子浓度控制在 0.01~0.05mol/l；(3) 然后放入密闭容器中进行水热反应，于 100~250 °C 温度下反应 8~24 小时，可制备出稀土氢氧化物一维单晶纳米线；

(3) 将上述氢氧化物一维单晶纳米线直接送入温度为 800~1000 °C 的反应炉中煅烧 0.5~2 小时，即可制备出相应稀土氧化物的纳米粉体。

本发明在稀土氢氧化物的制备过程中，将稀土氧化物与另外一种或几种稀土氧化物共溶，然后按所述步骤，在相同条件下进行操作，则可分别制得相应的复合型稀土氢氧化物或氧化物纳米线及其复合型纳米粉体。

本发明采用稀土氧化物、硝酸、氢氧化钾为原料，采用相同的实验装置，首次制备出了各种稀土氢氧化物或氧化物单晶纳米线及复合型稀土氢氧化物或氧化物纳米线及氧化物纳米粉体。该方法具有工艺简单，成本低廉，可以实现大规模工业化制备；同时由于纳米粉体具有大的比表面积，而纳米线具有各向异性等特殊性质，因此有望在磁性、光学等领域获得广泛的应用。

附图说明

图 1 为氢氧化镧纳米线 X 射线粉末衍射图。

图 2 为氢氧化镧单晶线 TEM 电镜检测图。

图 3 为氧化镧纳米线 X 射线粉末衍射图。

图 4 为氧化镧纳米线 TEM 电镜检测图 (400°C 退火)。

图 5 为氧化镧纳米颗粒 X 射线衍射分析 (800 °C 退火 2 小时)。

图 6 为氧化镧纳米颗粒 TEM 电镜检测图。

图 7 为氢氧化钆纳米线 TEM 电镜检测图。

图 8 为氢氧化钆纳米线 TEM 电镜检测图。

图 9 为铈掺杂的氢氧化钆纳米线 TEM 电镜检测图。

图 10 为铈掺杂的氧化钆纳米线 TEM 电镜检测图 (铈掺杂的氢氧化钆纳米线 400 °C 退火)。

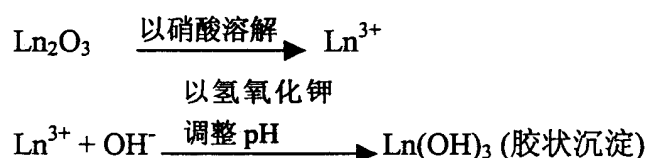
图 11 为氢氧化镨纳米线 TEM 电镜检测图。

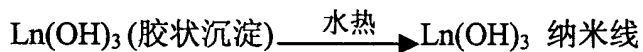
图 12 为氢氧化钽纳米线 TEM 电镜检测图。

具体实施方式

本发明中所称的稀土氧化物包括氧化镧、氧化镨、氧化钆、氧化钇、氧化铈、氧化钆、氧化镨、氧化铽、氧化钽、氧化铟、氧化铪、氧化铈。

本发明的反应过程如下：





下面举出几个具体实施例以进一步理解本发明。

实施例 1:

称取 0.001 mol 分析纯氧化镧置于 40ml 的不锈钢耐压反应釜中，先以少量浓硝酸溶解，再以 20% 浓氢氧化钾溶液迅速调整 pH 值至 13，然后加入去离子水，在密闭反应釜中于 180 °C 反应 12 小时。然后冷却至室温，打开反应釜，以布式漏斗抽虑，以去离子水洗涤，得白色粉末。产物经 X 射线粉末衍射鉴定为六方相氢氧化镧；TEM 电镜检测产品形貌：直径 10~20 纳米，长度 2.5~4.0 微米。单根纳米线电子衍射证明产品为单晶。在同样的条件下，将反应温度控制在 100、120、160、200、250 °C，在 8~24 小时反应时间内，均可得到氢氧化镧一维单晶纳米线，将所得氢氧化镧单晶线以 200 °C /小时升温速度升至 500 °C 退火 4 小时，可得氧化镧纳米线，在制备氢氧化镧单晶纳米线的过程中加入另外一种稀土氧化物与其共溶，而后以氢氧化钾共沉淀，在同样的反应条件下，可制备稀土掺杂复合型氢氧化镧及氧化镧纳米线。以氢氧化镧纳米线为前躯体，直接送入温度设定于 800 °C 的马弗炉中煅烧 1 小时，可以制得氧化镧纳米粉体。

实施例 2:

称取 0.0015mol 分析纯氧化钆置于 40ml 的不锈钢耐压反应釜中，先以少量浓硝酸溶解，再以 10% 浓氢氧化钾溶液迅速调整 pH 值至 9，然后加入去离子水，在密闭反应釜中于 100 °C 反应 24 小时。然后冷却至室温，打开反应釜，以布式漏斗抽虑，以去离子水洗涤，得白色粉末。产物经 X 射线粉末衍射鉴定为六方相氢氧化钆；TEM 电镜检测产品形貌：直径 10~20 纳米，长度 2.5~4.0 微米。单根纳米线电子衍射证明产品为单晶。在同样的条件下，将反应温度控制在 120 °C、160 °C、180 °C、200 °C、250 °C，在 8~24 小时反应时间内，均可得到氢氧化钆一维单晶纳米线，将所得氢氧化钆单晶线以 100 °C /小时升温速度升至 400 °C 退火 3 小时，可得氧化钆纳米线；将氢氧化钆纳米线直接送入温度设定于 900 °C 的马弗炉中热解 2 小时，可以制备氧化钆的纳米颗粒。在制备氢氧化钆单晶线的过程中以另外一种稀土氧化物与其共溶，而后以氢氧化钾共沉淀，可制备稀土掺杂复合型氢氧化钆及氧化钆纳米线、纳米粉。

实施例 3:

称取 0.0005mol 分析纯氧化钪置于 40ml 的不锈钢耐压反应釜中，先以少量浓硝酸溶解，再以 20% 浓氢氧化钾溶液迅速调整至 PH 值为 14，然后加入去离子水，在密闭反应釜中于 180 °C 反应 15 小时。然后冷却至室温，打开反应釜，以布式漏斗抽虑，以去离子水洗涤，得白

色粉末。产物经 X 射线粉末衍射鉴定为六方相氢氧化钆；TEM 电镜检测产品形貌：直径 10~20 纳米，长度 2.5~3.0 微米。单根纳米线电子衍射证明产品为单晶。在同样的条件下，将反应温度控制在 100、120、160、200、250⁰C，在 8~24 小时反应时间内，均可得到氢氧化钆一维单晶纳米线，将所得氢氧化钆单晶线以 50⁰C/小时升温速度升至 500⁰C 退火 5 小时，可得氧化钆纳米线；将氢氧化钆纳米线直接送入温度设定于 1000⁰C 的马弗炉中热解 1.5 小时，可以制备氧化钆的纳米颗粒。在制备氢氧化钆单晶线的过程中以另外一种稀土氧化物与其共溶，而后以氢氧化钾共沉淀，按照上述反应步骤进行，可制备出稀土掺杂复合型氢氧化钆及氧化钆纳米线及相应的复合型纳米粉体。

实施例 4:

称取 0.001mol 分析纯氧化镨置于 40ml 的不锈钢耐压反应釜中，先以少量浓硝酸溶解，加入氢氧化钾并加入去离子水使最终氢氧化钾浓度在 10mol/l (强碱性)，密封反应釜，在 250⁰C 反应 8 小时。然后冷却至室温，打开反应釜，以布式漏斗抽虑，以去离子水洗涤，得白色粉末。产物经 X 射线粉末衍射鉴定为六方相氢氧化镨；TEM 电镜检测产品形貌：直径 10~20 纳米，长度 2.5~4.0 微米。单根纳米线电子衍射证明产品为单晶。在同样的条件下，将反应温度控制在 100、120、160、180、200，在 8~24 小时反应时间内，均可得到氢氧化镨一维单晶纳米线，将所得氢氧化镨单晶线以 200⁰C/小时升温速度升至 400⁰C 退火 3 小时，可得氧化镨纳米线；将氢氧化镨纳米线直接送入温度设定于 900⁰C 的马弗炉中热解 0.5 小时，可制备出氧化镨纳米颗粒。在制备氢氧化镨单晶线的过程中以另外一种稀土氧化物与其共溶，而后以氢氧化钾共沉淀，可制备稀土掺杂复合型氢氧化镨及氧化镨纳米线。

实施例 5:

称取 0.002mol 分析纯氧化钪置于 40ml 的不锈钢耐压反应釜中，先以少量浓硝酸溶解，再以 20% 浓氢氧化钾溶液迅速调整至氢氧化钾浓度在 1mol/l (强碱性)，然后加入去离子水，在密闭反应釜中于 120⁰C 反应 18 小时。然后冷却至室温，打开反应釜，以布式漏斗抽虑，以去离子水洗涤，得白色粉末。产物经 X 射线粉末衍射鉴定为六方相氢氧化钪；TEM 电镜检测产品形貌：直径约 10 纳米，长度 100~500 纳米。单根纳米线电子衍射证明产品为单晶。在同样的条件下，将反应温度控制在 100、160、180、200、250⁰C，均可得到氢氧化钪一维单晶纳米线，将所得氢氧化钪单晶线以 150⁰C/小时升温速度升至 400⁰C 退火 2 小时，可得氧化钪纳米线；将氢氧化钪纳米线直接送入温度设定于 1000⁰C 的马弗炉中热解 2 小时，可以制备氧化钪的纳米颗粒。在制备氢氧化钪单晶线的过程中以另外一种稀土氧化物与其共溶，而后以氢氧化钾共沉淀，可制备稀土掺杂复合型氢氧化钪及氧化钪纳米线。

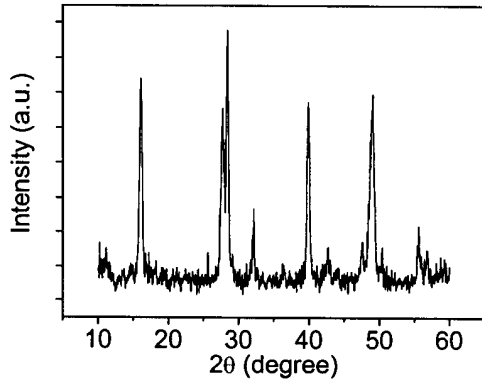


图 1



图 2

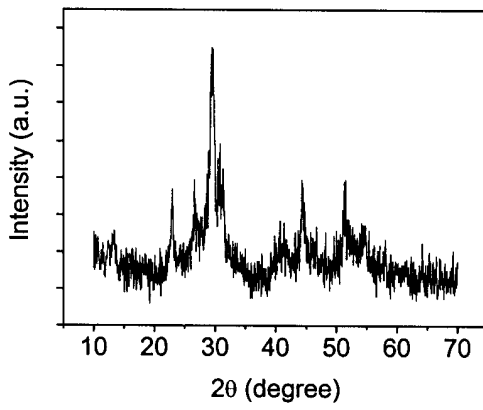


图 3



图 4

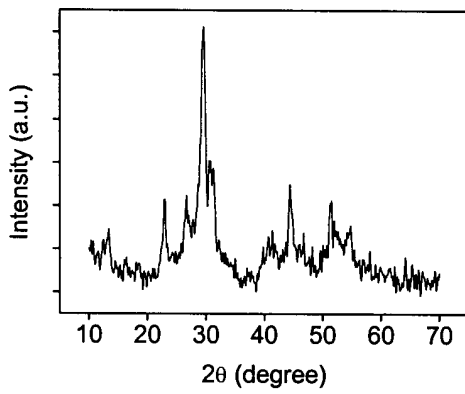


图 5

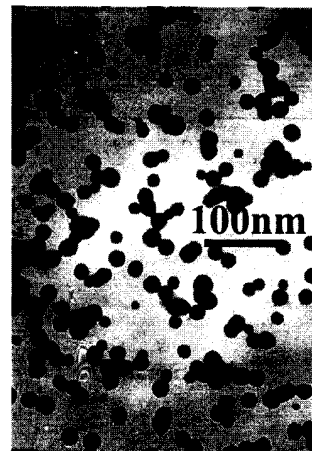


图 6

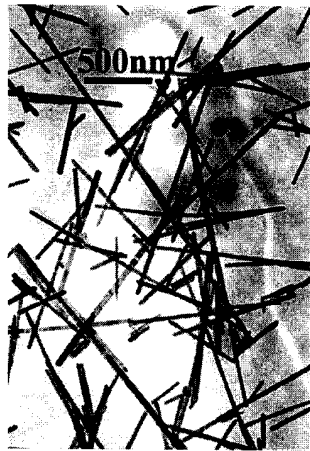


图 7



图 8



图 9



图 10



图 11



图 12