

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01F 17/00 (2006.01)

B28B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610116365.6

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400423C

[22] 申请日 2006.9.21

[21] 申请号 200610116365.6

[73] 专利权人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

[72] 发明人 施利毅 张登松 付红霞 潘成思

[56] 参考文献

CN1432429A 2003.7.30

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 上海上大专利事务所

代理人 顾勇华

权利要求书 1 页 说明书 2 页

[54] 发明名称

稀土氧化物纳米管状结构的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种稀土氧化物纳米管状结构的制备方法，属无机纳米材料制备工艺技术领域。本发明利用碳纳米管为模板，将稀土硝酸盐水溶液均匀分散在含有碳纳米管的无水乙醇溶剂中，通过滴加氢氧化钠或氨水碱液，使稀土氧化物或氢氧化物沉积在碳纳米管的表面，然后在 500 ~ 700℃ 温度下进行煅烧，并保温 10 ~ 30 分钟，以去除碳纳米管模板，即得到均一稳定的稀土氧化物纳米管。本发明工艺简单，条件易控，同时为其他无机纳米管材料的制备提供了共性技术，所得产物在光学、磁学、催化等领域具有潜在的应用前景。

1. 一种稀土氧化物纳米管状结构的制备方法，其特征在于具有以下的工艺过程和步骤：
 - (a) 碳纳米管的纯化处理：将碳纳米管放在硝酸溶液中于 120℃ 温度下回流 24 小时，冷却后用去离子水稀释，随后抽滤，洗涤至中性，再在 60℃ 下烘干，得到纯化的碳纳米管；
 - (b) 稀土氧化物包覆碳纳米管复合材料的制备：将上述纯化的碳纳米管加入到无水乙醇溶剂中，超声分散 60~120 分钟；然后在搅拌情况下加入 0.03~0.3mol/L 的稀土硝酸盐，稀土硝酸盐的加入量与碳纳米管的重量比为 0.4~1.2；搅拌 20~40 分钟后，逐滴加入 0.025~0.25mol/L 的 NaOH 或氨水碱性溶液，调节溶液的 pH 值至 8~12；然后将该溶液进行抽滤，用去离子水洗涤至中性，再经醇洗后于 60℃ 下干燥，得到稀土氧化物包覆的碳纳米管复合材料；其为固体粉末；
 - (c) 稀土氧化物纳米管的形成：将上述的复合材料即固体粉末在空气气氛下，通过程序控温，以 2~10K/min 的升温速率升温至 500~700℃，进行煅烧，并保持恒温 10~30 分钟，最后随炉冷却至室温，得稀土氧化物纳米管。
2. 如权利要求 1 所述的一种稀土氧化物纳米管状结构的制备方法，其特征在于所述的稀土硝酸盐为硝酸铈、硝酸钇、硝酸镧、硝酸钆、硝酸镨中的任一种。
3. 如权利要求 1 所述的一种稀土氧化物纳米管状结构的制备方法，其特征在于所述的程序控温，其段数为 1~3 段。

稀土氧化物纳米管状结构的制备方法

技术领域

本发明涉及一种稀土氧化物纳米管状结构的制备方法,属无机纳米材料制备工艺技术领域。

背景技术

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。其中稀土元素因其独特的电、光、磁、热性能而被人们称之为新材料的“宝库”,是国内外科学家,尤其是不料专家最关注的一族元素。由于我国的稀土资源十分丰富,约占世界已探明储量的80%以上,工业储量为世界第一,为我国稀土工业发展提供了得天独厚的条件。

自从碳纳米管被发现以后,由于其独特的管状结构使其具有独特的电和力学性质,成为科学家研究的热点。物质的性能必然很大程度上取决于物质的结构,如果能得到如同碳纳米管结构的稀土氧化物的管状纳米结构,其结构的变化可能会引起其性能有很大的改变,因此具有重要的研究意义。

目前,国内外对稀土氧化物纳米管的制备方法,基本上采用水热法;该方面的参考文献有:(1) M.Yada et al. *Adv. Mater.* 2004,16:1448-1453; (2) An-Wu Xu et al. *Chem. Eur. J.* 2003,9:5627-5635。这些记载的方法,其要求的条件比较苛刻,合成压力高,反应时间长,重现性较差,产量较低,难以大量制备。

发明内容

本发明的目的是提供一种稀土氧化物纳米管状结构物及其制备方法。

本发明一种稀土氧化物纳米管状结构的制备方法,其特征在于,以碳纳米管为模板,通过液相沉积,使稀土氧化物包覆在碳纳米管的表面,然后除去模板得到相应的稀土氧化物的纳米管;该方法具有以下工艺过程和步骤:

- (a) 碳纳米管的纯化处理:将碳纳米管放在硝酸溶液中于120℃温度下回流24小时,冷却后用去离子水稀释,随后抽滤,洗涤至中性,再在60℃下烘干,得到纯化的碳纳米管;
- (b) 稀土氧化物包覆碳纳米管复合材料的制备:将上述纯化的碳纳米管加入到无水乙醇溶剂中,超声分散60~120分钟;然后在搅拌情况下加入0.03~0.3mol/L的稀土硝酸盐,稀土硝酸盐的加入量与碳纳米管的重量比为0.4~

1.2; 搅拌 20~40 分钟后, 逐滴加入 0.025~0.25mol/L 的 NaOH 或氨水碱性溶液, 调节溶液的 pH 值至 8~12; 然后将该溶液进行抽滤, 用去离子水洗涤至中性, 再经醇洗后于 60°C 下干燥, 得到稀土氧化物包覆的碳纳米管复合材料; 其为固体粉末;

(c) 稀土氧化物纳米管的形成: 将上述的复合材料即固体粉末在空气气氛下, 通过程序控温, 以 2~10K/min 的升温速率升温至 500~700°C, 进行煅烧, 并保持恒温 10~30 分钟, 最后随炉冷却至室温, 得稀土氧化物纳米管。

所述的稀土硝酸盐为硝酸铈、硝酸钇、硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨中的任一种。

上述的程序控温, 其段数为 1~3 段。

本发明方法使用的碳纳米管是市售的。

本发明的特点是:

(1) 本发明通过以碳纳米管为模板, 直接液相沉积得到稀土氧化物包覆的碳纳米管复合材料, 然后进行煅烧除去“模板”得到稀土氧化物纳米管

(2) 本发明方法与其他方法如水热法比较, 具有工艺简单、操作方便等特点。

(3) 本发明方法开拓了一条新思路, 除了可制备稀土氧化物纳米管以外, 也为其他无机纳米管的制备提供了借鉴。

具体实施方式

现将本发明的具体实施例叙述于后。

实施例 1

本实施例中的工艺步骤如下:

将 1 克碳纳米管加入到 150mL 的 30%的硝酸中, 在 120°C 温度下回流 24 小时, 冷却后弃去上层清液, 用去离子水稀释, 随后抽滤, 洗涤至中性, 再在 60°C 下烘干, 得到纯化的分散的碳纳米管。取 0.1 克纯化的碳纳米管加入到 40mL 无水乙醇中溶剂中, 超声分散 120 分钟, 随后在搅拌条件下加入 0.15mol/L 的硝酸铈溶液 3.7ml, 搅拌 20 分钟后, 逐滴滴加 0.125mol/L 的 NaOH 溶液, 调节溶液的 pH 值至 10; 随后将溶液进行抽滤, 用去离子水洗涤至中性, 再经醇洗后于 60°C 下干燥, 得到稀土氧化物包覆的碳纳米管复合材料, 其为固体粉末。取上述所得的 0.02 克复合材料即固体粉末, 放入坩埚, 在空气气氛下, 通过程序控温, 以 5K/min 的升温速率升温至 550°C, 并保持恒温 30 分钟, 复合材料由黑色变为白色, 最后随炉冷却至室温, 制得稀土氧化物纳米管。该过程中失重约 47%, 与复合材料中碳管的质量含量相符合。