

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01F 17/00

C04B 35/50 C04B 35/624



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02156418.3

[43] 公开日 2003 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 1417127A

[22] 申请日 2002.12.16 [21] 申请号 02156418.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 洪广言 于德才 郭宝金

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 稀土纳米氧化物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及稀土纳米氧化物的制备方法。选择单一稀土氧化物，具体化学式为： R_2O_3 ，其中 $R = La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc$ 或这些稀土氧化物的混合物为原料，以硝酸或盐酸溶解并配成水溶液，使稀土离子浓度控制在 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol/L}$ ，加热至 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ ，溶液中加入 $0.1 \sim 5\%$ 分散剂，分散剂为十二烷基苯磺酸钠 (DBS)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AE)、SPAN—80 或吐温—80，然后加入沉淀剂，使其形成稀土碳酸盐沉淀，经过滤、干燥、然后升温至 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ ，获得稀土纳米氧化物。其粒径 $< 40 \text{ nm}$ ，比表面为 $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 。本发明制备的纳米稀土氧化物可以是各种单一稀土氧化物，也可以制成多种稀土纳米氧化物的混合物。

ISSN 1008-4274

1. 一种稀土纳米氧化物的制备方法, 选择单一稀土氧化物, 具体化学式为: R_2O_3 , 其中 $R=La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc$ 或这些稀土氧化物的混合物为原料, 以硝酸或盐酸溶解并配成水溶液, 使稀土离子浓度控制在 $0.1\sim 0.4\text{mol/L}$, 加热至 $30\sim 80^\circ\text{C}$, 溶液中加入 $0.1\sim 5\%$ 分散剂, 然后加入沉淀剂, 经过滤、干燥、升温至 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 、恒温 $2\sim 6\text{hr}$, 得稀土纳米氧化物, 其粒径 $<40\text{nm}$, 比表面为 $20\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的稀土纳米氧化物的制备方法, 其中所述分散剂为十二烷基苯磺酸钠 (DBS)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AE)、SPAN-80 或吐温-80。

3. 如权利要求 1 所述的稀土纳米氧化物的制备方法, 其中所述沉淀剂为碳酸盐或二氧化碳。

4. 如权利要求 1 和 3 所述的稀土纳米氧化物的制备方法, 其中所述碳酸盐为碳酸氢钠或碳酸氢铵。

稀土纳米氧化物的制备方法

技术领域

本发明涉及稀土纳米氧化物的制备方法。

背景技术

材料的纳米化将赋予材料许多不同于宏观物质的特性, 具有重要的应用价值, 并将引起新的技术革命。关于稀土纳米氧化物的制备方法报导很多, 如水解法、醇盐法、热分解法、爆炸法、均相沉淀法、络合沉淀法、溶胶—凝胶法。大多数方法作为制备稀土纳米粒子和表征是可行的, 但进行工业化生产尚不成熟, 本发明将提供一个可以工业化的稀土纳米氧化物制备方法。

日本专利 JP-6464-4H(1985) 和王增林等以稀土草酸盐为基质, 在 200~650℃ 下, 通适量的水蒸汽, 使草酸盐分解为稀土氧化物纳米粉末。由于此法在灼烧过程中必须通水蒸汽, 并对汽流和温度要控制严格, 在制备时必须附有水蒸汽发生装置, 因此, 使工艺复杂, 条件难以控制。日本专利 JP-7624-4G(1986) 公开了采用稀土盐酸水溶液, 以滴加氨水形成稀土氢氧化物沉淀, 并在沉淀前加入粒径为 0.01~0.1 μm 碳黑, 用量为稀土氧化物的 0.1~2 倍。稀土氢氧化物连同碳黑经过滤后烘干, 灼烧成稀土氧化物纳米粉末。此方法由于加碳黑容易引入其它杂质, 不适于制备高纯稀土氧化物纳米粉末。近年来关于稀土纳米氧化物的研究有许

多报导，主要的专利为 2001 年 CN 1312222A “纳米稀土氧化物的生产方法”，该法是在稀土氯化物溶液中加入碱性溶液生产沉淀物，将沉淀清洗干燥后加入醇类物质并与其混合搅拌均匀后加热，分解，过筛得到纳米稀土氧化物。2001 年 CN 1327950A 的“组分分布均匀的球形稀土化合物的喷雾反应制备方法”是将有机水解剂和一种或多种稀土离子以及形成稀土化合物所需的其它金属离子配成溶液后雾化，并使液滴内的有机水解剂发生水解，然后水解产物与一种或多种稀土离子发生沉淀反应，形成组分分布均匀的微米，亚微米乃至纳米级实心有机稀土颗粒。此有机稀土颗粒被引入燃烧段热分解，即可得到组分分布均匀的高纯球形超细稀土化合物产品，其中包括 CeO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等。1998 年 CN1230582A 报导稀土氧化物纳米荧光粉及其制备方法。该法采用尿素作沉淀剂，均相沉淀稀土氧化物，然后进行灼烧，获得稀土氧化物纳米荧光粉。

发明内容

本发明的目的是提供一种稀土纳米氧化物的制备方法。该方法以优质碳酸盐或二氧化碳为沉淀剂，添加适量分散剂，将稀土形成碳酸盐沉淀后，经过滤，烘干，再升温灼烧，获得纳米级稀土氧化物。

本发明选择单一稀土氧化物，具体化学式为： R_2O_3 ，其中 $\text{R}=\text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Tb}、\text{Dy}、\text{Ho}、\text{Er}、\text{Tm}、\text{Yb}、\text{Lu}、\text{Y}、\text{Sc}$ 或这些稀土氧化物的混合物为原料，以硝酸或盐酸溶解并配成水溶液，使稀土离子浓度控制在 $0.1\sim 0.4\text{mol/L}$ ，加热至 $30\sim 80^\circ\text{C}$ ，溶液中加入 $0.1\sim 5\%$ 分散剂，分散剂为十二烷基苯磺酸钠（DBS）、脂肪醇聚氧乙烯醚（AE）、SPAN-80 或吐温-80，然后加入沉淀剂，沉淀剂为优级碳酸盐或二氧化碳，使其形成

稀土碳酸盐沉淀，经过滤、干燥、然后升温至 700~900℃，恒温 2-6hr，使稀土碳酸盐分解，形成稀土纳米氧化物。经透射电镜、比表面、X-ray 衍射分析等方法测定，其粒径 <40nm，比表面为 20~40m²/g。本发明制备的纳米稀土氧化物可以是各种单一稀土氧化物，也可以制成多种稀土纳米氧化物的混合物。

将本发明所制得的稀土纳米氧化物与胶粘剂混合制成胶液，均匀地涂复在显示屏上制成稀土纳米显示屏。将有助于提高显示屏品质，特别是对背投电视能使视角增宽，亮度增强，均匀性提高。

本发明成本低，操作简单，产品纯度高，粒径细而均匀，有利于工业化生产。

具体实施方式

实施例 1：取 1mol/L Y³⁺的硝酸溶液 300ml，加水稀释至 1000ml，加热至 60℃，加入 0.1%十二烷基苯磺酸钠（DBS），搅拌混匀，称取碳酸氢钠 118.5g，溶于 3000ml 水中，溶液浓度为 0.5mol，在不断搅拌中以 40ml/min 速度滴加到 Y³⁺的硝酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 30℃水洗至中性，沉淀在 100~110℃烘干，升温至 800℃恒温 3hr，生成纳米 Y₂O₃，其粒径 <40nm，比表面为 20~40m²/g。

实施例 2：取 1mol/L La³⁺的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 30℃，加入 0.1%十二烷基苯磺酸钠（DBS），搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 0.5mol，在不断搅拌中以 10ml/min 速度滴加到 La³⁺的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 30℃水洗至中性，沉淀在 100~110℃烘干，升温至 900℃恒温 2hr，生成纳米 La₂O₃，其粒径 <40nm，

比表面为 20~40m²/g。

实施例 3: 取 1mol/L Ce³⁺的硝酸溶液 100ml, 加水稀释至 1000ml, 加热至 40℃, 加入 0.1%脂肪醇聚氧乙烯醚 (AE), 搅拌混匀, 配制碳酸氢铵水溶液, 溶液浓度为 0.5mol, 在不断搅拌中以 20ml/min 速度滴加到 Ce³⁺的硝酸溶液中, 直至加完。迅速过滤, 用 30℃水洗至中性, 沉淀在 100~110℃烘干, 升温至 800℃恒温 2hr, 生成纳米 CeO₂, 其粒径 <40nm, 比表面为 20~40m²/g。

实施例 4: 取 1mol/L Yb³⁺的硝酸溶液 400ml, 加水稀释至 1000ml, 加热至 60℃, 加入 0.1% SPAN-80, 搅拌混匀, 配制碳酸氢铵水溶液, 浓度为 0.5mol, 在不断搅拌中以 20ml/min 速度滴加到 Yb³⁺的硝酸溶液中, 直至加完。迅速过滤, 用 30℃水洗至中性, 沉淀在 100~110℃烘干, 升温至 700℃恒温 6hr, 生成纳米 Yb₂O₃, 其粒径 <40nm, 比表面为 20~40m²/g。

实施例 5: 取 1mol/L Nd³⁺的硝酸溶液 300ml, 加水稀释至 1000ml, 加热至 60℃, 加入 0.1%吐温-80, 搅拌混匀, 配制 0.5mol 的碳酸氢铵溶液, 在不断搅拌中以 40ml/min 速度滴加到 Nd³⁺的硝酸溶液中, 直至加完。迅速过滤, 用 50℃水洗至中性, 沉淀在 100~110℃烘干, 升温至 850℃恒温 2.5hr, 生成纳米 Nd₂O₃, 其粒径 <40nm, 比表面为 20~40m²/g。

实施例 6: 取 1mol/L Y³⁺的硝酸溶液 100ml 和 1mol/L La³⁺的硝酸溶液 100ml 混合后, 加水稀释至 1000ml, 加热至 60℃, 加入 0.1%脂肪醇聚氧乙烯醚 (AE), 搅拌混匀, 配制碳酸氢铵水溶液, 浓度为 0.5mol, 在不断搅拌中以 20ml/min 速度滴加到硝酸溶液中, 直至加完。迅速过滤, 用 30℃水洗至中性, 沉淀在 100~110℃烘干, 升温至 800℃恒温 2.5hr, 生

成纳米 $Y_2O_3-La_2O_3$ 的纳米粉，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim40m^2/g$ 。

实施例 7：取 $1mol/L$ Pr^{3+} 的盐酸溶液 $200ml$ ，加水稀释至 $1000ml$ ，加热至 $30^\circ C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加到 Pr^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^\circ C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim110^\circ C$ 烘干，升温至 $900^\circ C$ 恒温 $2hr$ ，生成纳米 Pr_6O_{11} ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim40m^2/g$ 。

实施例 8：取 $1mol/L$ Sm^{3+} 的盐酸溶液 $200ml$ ，加水稀释至 $1000ml$ ，加热至 $30^\circ C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加到 Sm^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^\circ C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim110^\circ C$ 烘干，升温至 $900^\circ C$ 恒温 $2hr$ ，生成纳米 Sm_2O_3 ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim40m^2/g$ 。

实施例 9：取 $1mol/L$ Eu^{3+} 的盐酸溶液 $200ml$ ，加水稀释至 $1000ml$ ，加热至 $30^\circ C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加到 Eu^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^\circ C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim110^\circ C$ 烘干，升温至 $900^\circ C$ 恒温 $2hr$ ，生成纳米 Eu_2O_3 ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim40m^2/g$ 。

实施例 10：取 $1mol/L$ Gd^{3+} 的盐酸溶液 $200ml$ ，加水稀释至 $1000ml$ ，加热至 $30^\circ C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加

到 Gd^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^{\circ}C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim 110^{\circ}C$ 烘干，升温至 $900^{\circ}C$ 恒温 2hr，生成纳米 Gd_2O_3 ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim 40m^2/g$ 。

实施例 11：取 $1mol/L$ Tb^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 $30^{\circ}C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加到 Tb^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^{\circ}C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim 110^{\circ}C$ 烘干，升温至 $900^{\circ}C$ 恒温 2hr，生成纳米 Tb_4O_7 ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim 40m^2/g$ 。

实施例 12：取 $1mol/L$ Dy^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 $30^{\circ}C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加到 Dy^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^{\circ}C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim 110^{\circ}C$ 烘干，升温至 $900^{\circ}C$ 恒温 2hr，生成纳米 Dy_2O_3 ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim 40m^2/g$ 。

实施例 13：取 $1mol/L$ Ho^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 $30^{\circ}C$ ，加入 0.1% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 $0.5mol$ ，在不断搅拌中以 $10ml/min$ 速度滴加到 Ho^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 $30^{\circ}C$ 水洗至中性，沉淀在 $100\sim 110^{\circ}C$ 烘干，升温至 $900^{\circ}C$ 恒温 2hr，生成纳米 Ho_2O_3 ，其粒径 $<40nm$ ，比表面为 $20\sim 40m^2/g$ 。

实施例 14：取 $1mol/L$ Er^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，

加热至 30℃，加入 0.1%十二烷基苯磺酸钠（DBS），搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 0.5mol，在不断搅拌中以 10ml/min 速度滴加到 Er^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 30℃水洗至中性，沉淀在 100~110℃烘干，升温至 900℃恒温 2hr，生成纳米 Er_2O_3 ，其粒径 <40nm，比表面为 20~40m²/g。

实施例 15：取 1mol/L Tm^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 30℃，加入 0.1%十二烷基苯磺酸钠（DBS），搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 0.5mol，在不断搅拌中以 10ml/min 速度滴加到 Tm^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 30℃水洗至中性，沉淀在 100~110℃烘干，升温至 900℃恒温 2hr，生成纳米 Tm_2O_3 ，其粒径 <40nm，比表面为 20~40m²/g。

实施例 16：取 1mol/L Lu^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 30℃，加入 0.1%十二烷基苯磺酸钠（DBS），搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 0.5mol，在不断搅拌中以 10ml/min 速度滴加到 Lu^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 30℃水洗至中性，沉淀在 100~110℃烘干，升温至 900℃恒温 2hr，生成纳米 Lu_2O_3 ，其粒径 <40nm，比表面为 20~40m²/g。

实施例 17：取 1mol/L Sc^{3+} 的盐酸溶液 200ml，加水稀释至 1000ml，加热至 30℃，加入 0.1%十二烷基苯磺酸钠（DBS），搅拌混匀，配制碳酸氢铵水溶液，溶液浓度为 0.5mol，在不断搅拌中以 10ml/min 速度滴加到 Sc^{3+} 的盐酸溶液中，直至加完。迅速过滤，用 30℃水洗至中性，沉淀在 100~110℃烘干，升温至 900℃恒温 2hr，生成纳米 Sc_2O_3 ，其粒径 <40nm，

比表面为 $20\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 18：称取 Y_2O_3 3.46g 以盐酸溶解，蒸发至近干，加水稀释至 100ml，pH 接近在 1，加热到 40°C ，以 $0.01\text{m}^3/\text{h}$ 速度通二氧化碳，使 Y^{3+} 沉淀完全。迅速过滤，用 40°C 水洗至中性，沉淀在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干，然后在 800°C 灼烧 2hr，则得 Y_2O_3 纳米粉末，其粒径 $<40\text{nm}$ ，比表面为 $20\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。