

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510119123.8

[51] Int. Cl.
C01G 25/02 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月23日

[11] 公开号 CN 1821086A

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200510119123.8

[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 5625 号

[72] 发明人 赵娜娜 范燕迪 潘道成 毛 骏
李海东 聂 伟 姬相玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

有机配体包覆的氧化锆纳米晶的合成方法

[57] 摘要

本发明提供一种有机配体包覆的氧化锆纳米晶的合成方法。把锆源和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解，加入碱性物质的水溶液，在 25 - 280℃ 条件下反应 10min - 240h，反应在常压下或者高压釜中进行，在加热的条件下锆酸酯水解，氧化锆纳米微粒经晶核形成和生长，最后形成有机配体包覆的氧化锆纳米晶。本发明整个材料的制备方法具有反应条件温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于放大制备。所制备的氧化锆纳米粒子能分散在非极性有机溶剂中。通过调节反应时间、反应温度、反应的碱的量、水的量以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸的球状、树叶状、箭头状、枝杈状、泪滴状、棒状和米粒状的有机配体包覆的氧化锆纳米晶。

1. 一种有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备方法，其特征在于其步骤和条件为：

采用锆源为：锆酸甲酯、锆酸乙酯、锆酸正丙酯、锆酸异丙酯、锆酸丁酯或四氯化锆；有机包覆剂为：油酸、三正辛基氧化膦、十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛羧酸；碱性物质为：氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、硫代硫酸钠、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾；锆源与碱性物质的摩尔比从 10^{-1} 到 $1-10$ ；有机包覆剂与锆源的摩尔比为 1000^{-1} 到 $1-10$ ；

按照原材料的配比，把锆源和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解，再加入碱性物质配成的水溶液，在 $25-280^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 $10\text{ min}-240\text{ h}$ ，反应在常压下或者高压釜中进行，压力在 $1\text{MPa}-10\text{MPa}$ ，最后制成有机配体包覆的氧化锆纳米晶。

有机配体包覆的氧化锆纳米晶的合成方法

技术领域

本发明属于利用两相法结合高压釜制备氧化锆纳米晶的合成方法，涉及有机配体包覆的氧化锆纳米晶的合成方法

背景技术

氧化锆的熔点和沸点高、硬度大，常温下为绝缘体，而高温下则具有优良导电性。上个世纪二十年代开始就被用来作为熔化玻璃、冶炼钢铁等的耐火材料，从上个世纪七十年代以来，随着对氧化锆有了更深刻的了解，人们进一步研究开发氧化锆作为结构材料和功能材料。1975年澳大利亚的Garvie以CaO为稳定剂制得部分稳定氧化锆陶瓷(Ca-PSZ)，并首次利用氧化锆马氏体相变的增韧效应提高了韧性和强度，极大的扩展了氧化锆在结构陶瓷领域的应用。1973年美国 的Zechall, Baumarm, Fisele 制得氧化锆电解质氧传感器，此传感器能正确显示汽车发动机的空气、燃料比，1980年把它应用于钢铁工业。1982年日本绝缘子公司和美国Cummins发动机公司共同开发出氧化锆节能柴油机缸套。自此，氧化锆高性能陶瓷的研究和开发获得了许多进展。目前氧化锆在很多领域有着广泛的应用。例如，结构陶瓷材料，固态电解质，固体氧化物燃料电池，高温发热体，压电材料，催化剂载体，耐火材料，保健纺织材料，光电材料，气体传感器等。随着纳米科学和技术的发展，纳米氧化锆的合成也逐渐开展起来并显示广阔的应用前景。到目前为止，可以采用多种方法合成氧化锆纳米粒子，主

要有水相法(材料通讯 2003, 57, 2425。Materials Letters 2003, 57, 2425。)和热分解的方法(材料科学 1988, 23, 3290。J. Mater. Sci. 1988, 23, 3290; 金属材料通讯 1986, 116, 301。J. Less-Common Met. 1986, 116, 301; 固体化学通讯 2003, 127, 639。Solid State Communications. 2003, 127, 639。)但是, 水相法合成的氧化锆纳米粒子不能很好地分散在一定溶剂中, 而且粒子的尺寸较大。一般所得到的粒子在微米尺度且分布较宽。热分解的方法要求温度较高, 大约在 300℃左右, 而且制备的粒子形状比较单一, 基本为球形。而用两相法结合高压釜的制备方法, 所合成的氧化锆纳米粒子尺寸和形状均可控, 而且尺寸分布较窄。从实际应用的角度考察, 不同形状的氧化锆纳米晶可以应用于不同领域。例如, 球型纳米晶可以应用在燃料电池、氧气传感器以及门绝缘体等方面。对于异向生长的纳米晶, 例如棒状、米粒状、树叶状, 在作为纤维、薄膜、陶瓷涂层材料方面更有其优势。再者, 两相热所得到的纳米晶能溶解于非极性溶剂中, 这解决了氧化锆纳米粒子在应用中的加工处理难题。因此, 两相热法所合成的尺寸、形状可控, 并能溶解于有机溶剂中的氧化锆纳米晶能够在实际的生产生活中能够得到广泛的应用。

发明内容

为了解决传统单相合成时反应温度高, 难于控制纳米晶的尺寸和形状以及所合成的纳米晶难于分散在有机溶剂中的缺点。本发明的目的是提供一种有机配体包覆的氧化锆纳米晶的合成方法, 是在温和的反应条件下, 利用两相界面制备尺寸和形状可控的氧化锆纳米晶的合成方法。

本发明利用两相合成方法的优势, 将锆酸甲酯、锆酸乙酯、锆酸正丙

酯、锆酸异丙酯、锆酸丁酯或四氯化锆的甲苯溶液与氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、硫代硫酸钠、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液在常压下或者高压釜中反应，氧化锆纳米微粒在界面成核和生长，同时被油酸或三正辛基氧化膦或十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛酸包覆，生成的氧化锆纳米晶能稳定地分散在甲苯等非极性溶剂中。这一方面克服了传统单相合成时反应温度高，难于控制纳米晶的尺寸和形状以及所合成的纳米晶难于分散在有机溶剂中的缺点。

本发明的方法的步骤和条件为：

采用锆源为：锆酸甲酯、锆酸乙酯、锆酸正丙酯、锆酸异丙酯、锆酸丁酯或四氯化锆；有机包覆剂为：油酸、三正辛基氧化膦、十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛酸；碱性物质为：氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、硫代硫酸钠、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾；锆源与碱性物质的摩尔比从 10^{-1} 到 $1-10$ ；有机包覆剂与锆源的摩尔比为 1000^{-1} 到 $1-10$ 。

按照原材料的配比，把锆源和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解，再加入碱性物质的水溶液，在 $25-280^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 $10\text{ min}-240\text{ h}$ ，反应在常压下或者高压釜中进行压(力在 $1\text{MPa}-10\text{MPa}$)，在加热的条件下锆酸酯水

解，氧化锆纳米微粒经晶核形成和生长，最后制成有机配体包覆的氧化锆纳米晶。

本发明整个材料的制备方法具有反应条件温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于放大制备。所制备的氧化锆纳米粒子能分散在非极性有机溶剂中。通过调节反应时间、反应温度、反应的碱的量、水的量以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸的球状、树叶状、箭头状、枝杈状、泪滴状、棒状和米粒状的有机配体包覆的氧化锆纳米晶。

具体实施方式

实施例 1: 球状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备:

将 0.15 ml 锆酸正丙酯、1.0 ml 油酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里, 再将 15 ml 含 0.4 ml 叔丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 24 h (压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有白色的有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其粒径约为 3 nm。

实施例 2: 棒状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备:

将 0.15 ml 锆酸甲酯、0.5 ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里, 再将 10 ml 含 0.10 ml 三丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 48 h, (压力保持在 1-10MPa) 冷却后在油相有白色的有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其形状为棒状, 长径比为 5:1。

实施例 3: 米粒状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备:

将 0.45 ml 锆酸丁酯、0.5 g 硬脂酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 15.0 ml

含 0.4 ml 叔丁胺的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 120 h (压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相有白色的有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其形状为米粒状。

实施例 4：泪滴状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备：

将 0.3 ml 锆酸乙酯、1.0 g 三辛基氧化膦和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 20 ml 含 0.1 ml 氧化三甲胺的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 240°C 加热 12 h (压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相有白色有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其形状为泪滴状。

实施例 5：箭头状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备

将 0.05 ml 锆酸乙酯、1.0 g 十二烷基羧酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 2 ml 含 0.24 g 尿素的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 8 h (压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相有白色的有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其形状为箭头状。

实施例 6：枝杈状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备：

将 0.9 ml 锆酸乙酯、1.0 g 十烷基羧酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 30 ml 含 0.5 g 醋酸钠的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 144 h (压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相便有白色有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其形状为枝杈状。

实施例 7：树叶状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备：

将 0.1 ml 锆酸乙酯、0.5 g 十四烷基羧酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 100°C 至无色透明，在搅拌下将 10 ml 含 0.8 ml 三乙胺的水溶液迅速加入到烧瓶中，在 100°C 加热 2 h，冷却后在油相有白色有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其形状为树叶状。

实施例 8：球状有机配体包覆的氧化锆纳米晶的制备：

将 0.3 ml 锆酸异丙酯、0.1 ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 100°C 至无色透明，在搅拌下将 2 ml 含 0.4 ml 氧化三丁胺的水溶液迅速加入到烧瓶中，在 60°C 加热 4 h，冷却后在油相有白色有机配体包覆的氧化锆纳米晶生成。其粒径约为 15 nm。