

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01F 17/00 (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610131611.5

[43] 公开日 2007年4月18日

[11] 公开号 CN 1948158A

[22] 申请日 2006.11.9

[21] 申请号 200610131611.5

[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 李德谦 张 绘 孟淑兰 李红飞
张志峰 国富强

[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

一种纳米金属氧化物的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种纳米金属氧化物的制备方法。使金属硝酸盐在 300℃ ~ 900℃ 温度范围内热分解，加热时间为 10min ~ 120min，制备得到纳米金属氧化物；所述的金属硝酸盐为：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐、上述的金属硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，或如上所说的硝酸盐、硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，再以任意比例形成的混合物。本发明制备得到的金属氧化物尺寸在 3nm ~ 25nm。本发明的特征在于制备出的纳米金属氧化物可以是单一金属元素的氧化物，也可以是多种金属元素的混合氧化物。本发明的方法可以获得较小尺寸的纳米粒子。

1、一种纳米金属氧化物制备方法，其特征在于，使金属硝酸盐在 $300^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 温度范围内热分解，加热时间为 $10\text{min} \sim 120\text{min}$ ，制备得到金属氧化物；所述的金属硝酸盐为：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐、该硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，或如上所说的 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐、该硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，再以任意比例形成的混合物。

2、如权利要求 1 所述的一种纳米金属氧化物制备方法，其特征在于，所述的金属硝酸盐为：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物。

3、如权利要求 1 所述的一种纳米金属氧化物制备方法，其特征在于，所说的金属硝酸盐为：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐、该金属硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，再以任意比例形成的混合物。

一种纳米金属氧化物的制备方法

技术领域

本发明属于一种纳米金属氧化物的制备方法。

背景技术

金属氧化物在工业应用中具有广泛的用途，例如催化剂，光学材料，摩擦抛光剂等等。纳米金属氧化物的制备方法，一般包括微乳液法，水热法，水解法，沉淀法，热分解法等。例如中国专利 CN1136016A 采用一种经过改进的稀土草酸盐热分解方法制备大比表面的稀土氧化物；中国专利 CN1389403A 采用碳酸氢铵沉淀稀土可溶性盐，然后滤饼中加入表面活性剂搅拌，烘干然后煅烧的方法制备纳米稀土氧化物。

中国专利 93103702.6 公开了以碳酸盐或二氧化碳为沉淀剂，沉淀稀土硝酸盐或氯化物溶液形成 $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀，过滤烘干，保持恒温使碳酸盐分解，并缓慢转化为氧化物，然后升温至 850°C ，制得超微稀土氧化物粉末。通过 TEM 观察到粒径为 $40\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 。

中国专利申请号 01108144.9 公开了稀土氯化物溶液中加入碱性溶液，产生沉淀，对沉淀物进行干燥、洗涤，然后加入醇类物质，混合均匀，加热分解，粉碎过筛，制得粒晶度为 $22\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 的稀土氧化物。

目前的金属氧化物的制备方法，尤其是纳米材料的制备方法都存在着制备步骤多，成本高，粒度较大的问题。

发明内容

为了解决这些问题，发明人采用金属硝酸盐热分解的方法制备了纳米金属氧化物。为实现上述的目的，本发明采用的技术方案是：使金属硝酸盐在 $300^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 温度范围内热分解，加热时间为 $10\text{min} \sim 120\text{min}$ ，制备得到金属氧化物；所述的金属硝酸盐为：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐、该硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，或如上所说的 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Zr 的硝酸盐、该硝酸盐与 NH_4NO_3 形成的复盐或混合物，再以任意比例形成的混合物。

本发明的有益效果：本发明制备得到的金属氧化物尺寸在 $3\text{nm} \sim 25\text{nm}$ 。本发明的特征在于制备出的纳米金属氧化物可以是单一金属元素的氧化物，也可以是多种金属元素的混合氧化物。本发明的方法可以获得较小尺寸的纳米粒子。

具体实施方式：

实施例 1

取 $1\text{g Pr}(\text{NO}_3)_3$ 固体，在马弗炉中以 500°C 温度加热 30min ，得到黑色粉末，XRD 证实为 Pr_6O_{11} ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 11.2nm 。

实施例 2

取 $1\text{g Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体，在马弗炉中以 500°C 温度加热 30min ，得到白色粉末，通过 XRD 证实为 Gd_2O_3 ，并且通过谢乐公

式计算得到其晶粒尺寸为 12.7nm。

实施例 3₄

取 1g $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在马弗炉中以 500℃温度加热 30min, 得到白色粉末, 通过 XRD 证实为 Dy_2O_3 , 并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 11.5nm。

实施例 4

取 1g $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在马弗炉中以 500℃温度加热 30min, 得到粉红色粉末, 通过 XRD 证实为 Er_2O_3 , 并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 19.8nm。

实施例 5

取 1g $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在马弗炉中以 500℃温度加热 30min, 得到白色粉末, 通过 XRD 证实为 Yb_2O_3 , 并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 14.4nm。

实施例 6

取 1g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在马弗炉中以 500℃温度加热 30min, 得到白色粉末, 通过 XRD 证实为 Y_2O_3 , 并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 8.5nm。

实施例 7

取 1g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在马弗炉中以 600℃温度加热 30min, 得到白色粉末, 通过 XRD 证实为 ZrO_2 , 并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 11.4nm。

实施例 8

取 1g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体，在马弗炉中以 900℃ 温度加热 30min，得到白色粉末，通过 XRD (X 射线衍射) 证实为 La_2O_3 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 25nm。

实施例 9

取 1g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体，在马弗炉中以 500℃ 温度加热 30min，得到淡黄色粉末，通过 XRD 证实为 CeO_2 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 10.3nm。

实施例 10

取 1g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ，在马弗炉中以 300℃ 温度加热 2h，得到淡黄色粉末，通过 XRD 证实为 CeO_2 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 3nm。

实施例 11

取 1g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 固体，在马弗炉中以 500℃ 温度加热 30min，得到淡黄色粉末，通过 XRD 证实为 CeO_2 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 6.4nm。

实施例 12

取 1g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ，在马弗炉中以 900℃ 温度加热 10min，得到淡黄色粉末，通过 XRD 证实为 CeO_2 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 11.5nm。

实施例 13₂

取 1g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 5g NH_4NO_3 混合，在马弗炉中以 500℃ 温度加热 30min，得到淡黄色粉末，通过 XRD 证实为 CeO_2 ，并

且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 9.5nm。

实施例 14

取 1g $(\text{NH}_4)_2\text{Er}(\text{NO}_3)_5$ 固体，在马弗炉中以 500℃ 温度加热 30min，得到粉红色粉末，通过 XRD 证实为 Er_2O_3 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 17.5nm。

实施例 15₃

取 1g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2g NH_4NO_3 混合，在马弗炉中以 900℃ 温度加热 30min，得到白色粉末，通过 XRD 证实为 La_2O_3 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 19.8nm。

实施例 16₄

取 1g $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 0.02g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 混合，在马弗炉中以 500℃ 温度加热 30min，得到白色粉末，通过 XRD 证实为 CeO_2 和 La_2O_3 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 5.5nm(CeO_2)和 13.1nm(Yb_2O_3)。

实施例 17

取 1g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 1g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 混合，在马弗炉中以 700℃ 温度加热 30min，得到淡黄色粉末，通过 XRD 证实为 ZrO_2 以及 CeO_2 ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 11.9nm(ZrO_2)和 7.1nm(CeO_2)。

实施例 18

取 1g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 0.02g $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合，在马弗炉中以 900℃ 温度加热 60min，得到浅蓝色粉末，通过 XRD 证实为

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 $22.5\text{nm}(\text{La}_2\text{O}_3)$ 和 $19.1\text{nm}(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ 。

实施例 19

取 $1\text{g Er}(\text{NO}_3)_3$ 与 $1\text{g Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.2\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 混合，在马弗炉中以 500°C 温度加热 30min ，得到浅红色粉末，通过 XRD 证实为 $\text{CeO}_2/\text{ErYO}_3$ ，并且通过谢乐公式计算得到其晶粒尺寸为 $11.4\text{nm}(\text{CeO}_2)$ 和 $15.6\text{nm}(\text{ErYO}_3)$ 。