

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 55/00 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193535.5

[43] 公开日 2008年6月18日

[11] 公开号 CN 101200310A

[22] 申请日 2007.12.12

[21] 申请号 200710193535.5

[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 林驭寒 赵娜娜 聂伟 李海东
范燕迪 毛骏 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9页

[54] 发明名称

有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的合成方法。把钆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，反应在常压或者高压釜中进行，在25-250℃条件下反应1h-120h，钆源水解，氧化钆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钆纳米粒子。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、蠕虫状、蚯蚓状、箭头状、枝杈状、泪滴状、棒状和稻米粒状的有机配体包覆的氧化钆纳米粒子。所合成的氧化钆纳米粒子尺寸和形状均可控，尺寸分布较窄，且通过表面配体交换，纳米粒子可溶于极性不同的有机溶剂中。

1. 有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备方法，其特征在于其步骤和条件为：

钆源的制备：按钆和硬脂酸钠的摩尔比为 1：3，水合三氯化钆溶于硬脂酸钠的水溶液，在 80℃ 反应，反应时间为 3h，生成钆的硬脂酸配合物，用水将该配合物洗涤，以除去未反应的硬脂酸钠，再将该洗涤后的配合物于 40℃ 真空烘干 24 小时，制得钆源；

有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备：采用的有机包覆剂为：三辛基磷、油胺、二辛胺、十二胺、十六胺、十八胺、油酸、十二酸或十四酸；

碱性物质为：三乙胺、三丙基胺、正丙胺、叔丁胺、正丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、四甲基氢氧化铵、氧化三乙胺、氧化三丙胺或氧化三丁胺；

钆源与碱性物质的摩尔比为 10-1 到 1-40；有机包覆剂与钆源的摩尔比为 100-1 到 3-1；

按照原材料的配比，把钆源和有机包覆剂加入到甲苯中溶解，保持钆源在甲苯溶液中的物质的量浓度范围为 $5e^{-4}mol/L \sim 3e^{-2}mol/L$ ，然后加入碱性物质的水溶液，保持水溶中碱性物质的浓度范围为 $0.002mol/L \sim 0.08mol/L$ ，在 25-250℃ 条件下反应 1h—120 h，反应在常压下进行；或者高压釜中进行，高压釜中压力在 1MPa-10MPa，钆源水解，得到有机配体包覆的氧化钆纳米粒子。

2、有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备方法，其特征在于步骤和条件为：

把权利要求 1 得到的有机配体包覆的氧化钆纳米粒子，分散在甲苯或三氯甲烷非极性有机溶剂中，将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于吡啶，保持钆在吡啶溶液中的物质的量浓度范围为 $10e^{-4}mol/L \sim 5e^{-4}mol/L$ ，在 60℃ 加热回流 12 h，冷却后加入正己烷离心，得到的吡啶包覆的氧化钆纳米粒子。

有机配体包覆的氧化钌纳米粒子的制备方法

技术领域

本发明属于有机配体包覆的氧化钌纳米粒子的方法，具体涉及利用两相热法结合高压釜制备氧化钌纳米粒子的制备方法。

背景技术

氧化钌具有极佳的热稳定性，化学稳定性，其优秀的扩散阻隔层特性以及电化学准电容性在金属氧化物材料中尤为突出。而且该物质是少数的低功函数 (work function, 4.87eV) 呈金属导电性质的氧化物之一。从上个世纪七十年代以来，随着对氧化钌有了更深刻的了解，人们进一步研究开发氧化钌作为功能材料。目前氧化钌在很多领域有着广泛的应用。如低温热阻材料，高温涂层，超大型体积电路 (VLSI)，铁电材料，场发射电极材料 (C. L. Cheng c. l. et al.,

“Ramanscattering and field-emission properties of RuO₂ nanorods”, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, 2005, 103104-1-103104-3.), 催化剂，氢氧燃料电池、气体传感器、超级电容器等，最近 U. Morales-Oritz et al. (U. Morales-Oritz et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 832-840) 的研究表明，氧化钌在太阳能材料中将有新的用途。

近二十年来，随着纳米科学和技术的发展，纳米氧化钌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钌纳米相材料，例如通过高温热分解钌盐制备，以及有机

金属化学气相沉积法,上述两种所采用的原材料昂贵,方法设备复杂,反应温度较高,大约在 500℃以上,能耗很大。再者可以通过钌的醇盐或其它钌盐为先驱物,采用溶胶凝胶法制备。但是,溶胶凝胶法制备合成的氧化钌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。形状比较单一,基本为球形。一般所得到的粒子在微米尺度且分布较宽。

发明内容

为了解决传统单相合成时反应温度高,难于控制纳米粒子的尺寸和形状以及所合成的纳米粒子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钌纳米粒子的制备方法,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而且尺寸分布较窄的氧化钌纳米粒子的制备方法。

从实际应用的角度考察,不同形状的氧化钌纳米粒子可以应用于不同领域。例如,球型纳米粒子可以应用在燃料电池、催化剂以及高温涂层等方面。对于异向生长的纳米晶,例如棒状、米粒状、在作为纤维、薄膜、电极涂层材料方面更有其优势。其次,且通过表面配体交换,两相热方法制备的纳米粒子可溶于极性不同的有机溶剂中。这解决了氧化钌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钌纳米粒子能够在实际的生产和生活中能够得到广泛的应用。

本发明利用两相合成方法的优势,将所制备的钌源即钌的硬脂酸配合物与三乙胺、三丙基胺、正丙胺、叔丁胺、正丁胺、尿素、醋酸

钠、醋酸钾、四甲基氢氧化铵、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺的水溶液在常压下或者高压釜中反应，氧化钆纳米微粒在界面成核和生长，同时被三辛基磷、油胺、二辛胺、十二胺、十六胺、十八胺、油酸、十二酸、或十四酸等有机包裹剂包覆，生成的氧化钆纳米粒子能稳定地分散在甲苯等非极性溶剂中。与吡啶进行配体交换之后得到的氧化钆纳米粒子能稳定地分散在甲醇，吡啶等极性溶剂中。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。

本发明提供的一种有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备方法有如下两个：

本发明的第一个方法的步骤和条件为：

钆源的制备：按钆和硬脂酸钠的摩尔比为 1：3，水合三氯化钆溶于硬脂酸钠的水溶液，在 80℃反应，反应时间为 3h，生成钆的硬脂酸配合物，用水将该配合物洗涤，以除去未反应的硬脂酸钠，再将该洗涤后的配合物于 40℃真空烘干 24 小时，制得钆源；

有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备：采用的有机包裹剂为：三辛基磷、油胺、二辛胺、十二胺、十六胺、十八胺、油酸、十二酸或十四酸；

碱性物质为：三乙胺、三丙基胺、正丙胺、叔丁胺、正丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、四甲基氢氧化铵、氧化三乙胺、氧化三丙胺或氧化三丁胺；

钆源与碱性物质的摩尔比为 10-1 到 1-40；有机包裹剂与钆源的

摩尔比为 100-1 到 3-1；

按照原材料的配比，把钆源和有机包覆剂加入到甲苯中溶解，保持钆源在甲苯溶液中的物质的量浓度范围为 $5e^{-4}\text{mol/L} \sim 3e^{-2}\text{mol/L}$ ，然后加入碱性物质的水溶液，保持水溶中碱性物质的浓度范围为 $0.002\text{mol/L} \sim 0.08\text{mol/L}$ ，在 $25\text{-}250^\circ\text{C}$ 条件下反应 $1\text{h}\text{--}120\text{ h}$ ，反应在常压下进行；或者高压釜中进行，高压釜中压力在 $1\text{MPa}\text{-}10\text{MPa}$ ，钆源水解，得到有机配体包覆的氧化钆纳米粒子。

本发明的第二个方法的步骤和条件为：

把本发明的上述的第一个方法得到的有机配体包覆的氧化钆纳米粒子，分散在甲苯或三氯甲烷非极性有机溶剂中，将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于吡啶，保持钆在吡啶溶液中的物质的量浓度范围为 $10e^{-4}\text{mol/L} \sim 5e^{-4}\text{mol/L}$ ，在 60°C 加热回流 12 h ，冷却后加入正己烷离心，得到的吡啶包覆的氧化钆纳米粒子。其可以溶于极性有机溶剂，例如甲醇或吡啶。

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、枝杈状、棒状和蚯蚓状和蠕虫状的有机配体包覆的氧化钆纳米粒子。

有益效果：本发明制备氧化钆纳米粒子的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，因而易于放大用于大规模生产制备。通过配体交换，所制备的氧化钆纳米粒子能分散在不同极性的有机溶剂中。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、枝杈状、棒状和蚯

蚓状和蠕虫状的有机配体包覆的氧化钕纳米粒子。

具体实施方式如下：

实施例 1: 球状有机配体包覆的氧化钕纳米粒子的制备：

将 0.05 mmol 钕源、0.5 ml 三辛基磷和 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 0.8 ml 正丙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 120h (压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钕纳米粒子生成。其粒径大约为 2 nm。可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 20ml 吡啶，在 60°C 加热回流 12 h，冷却后加入正己烷离心，得到吡啶包覆的氧化钕纳米粒子。得到的吡啶包覆的氧化钕纳米粒子，可以溶于甲醇，吡啶等极性有机溶剂。

实施例 2: 球状有机配体包覆的氧化钕纳米粒子的制备：

将 0.1mmol 钕源、0.5ml 油胺和 10 ml 甲苯加入到 50 ml 的安瓿内，再在搅拌下将 10 ml 含 0.1ml 叔丁胺的水溶液加入体系，在 80°C 加热 6 h 后停止搅拌，冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钕纳米粒子生成。其粒径约为 2.8 nm。可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 10ml 吡啶，在 60°C 加热回流 12 h，冷却后加入正己烷离心，得到的吡啶包覆的氧化钕纳米粒子。该纳米粒子可以溶于甲醇，吡啶等极性有机溶剂。

实施例 3: 球状有机配体包覆的氧化钕纳米粒子的制备：

将 0.1mmol 钕源、0.5g 十四酸（也可用 0.5 g 十八胺代替十四酸）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 0.4 ml 正丁胺的水溶液加入体系, (也可将 10 ml 含 0.5 ml 氧化三丁胺的水溶液代替正丁胺加入体系), 将高压釜封好后, 放入炉内在 250°C 加热 5 h (压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钨纳米粒子生成。其粒径约为 3.5 nm。可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 10ml 吡啶, 在 60°C 加热回流 12 h, 冷却后加入正己烷离心, 得到的吡啶包覆的氧化钨纳米粒子。该纳米粒子可以溶于甲醇, 吡啶等极性有机溶剂。

实施例 4: 蚯蚓状有机配体包覆的氧化钨纳米粒子的制备:

将 0.05mmol 钨源、0.5 ml 二辛胺和 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 0.3 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 12 h (压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钨纳米粒子生成。该纳米粒子可分散在甲苯等极性有机溶剂中。蚯蚓状纳米粒宽度大约为 1.5nm

实施例 5: 枝杈状有机配体包覆的氧化钨纳米粒子的制备:

将 0.05 mmol 钨源、0.5 g 十二胺和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 再将 15 ml 含 0.03ml 正丙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 8h (压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相便有黑色有机配体包覆的氧化钨纳米粒子生成。其形状为枝杈状。枝杈宽度均一, 大约为 2nm。该纳米粒子可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶

于 10ml 吡啶，在 60°C 加热回流 12 h，冷却后加入正己烷离心，得到的吡啶包覆的氧化钕纳米粒子，可以溶于甲醇，吡啶等极性有机溶剂。

实施例 6: 箭头状有机配体包覆的氧化钕纳米粒子的制备:

将 0.05 mmol 钕源、0.5 g 十二酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内，再将 15 ml 含 0.03ml 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 10h (压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相便有黑色有机配体包覆的氧化钕纳米粒子生成。其形状为球状。该纳米粒子可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 10ml 吡啶，在 60°C 加热回流 12 h，冷却后加入正己烷离心，得到的吡啶包覆的氧化钕纳米粒子，可以溶于甲醇，吡啶等极性有机溶剂。

实施例 7: 箭头状有机配体包覆的氧化钕纳米粒子的制备

将 0.1mmol 钕源、0.3ml 油胺和 5ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内，再将 10 ml 含 0.1ml 尿素的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 140°C 加热 3h(压力保持在 1-10MPa)，冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钕纳米粒子生成。其形状为箭头状。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 10ml 吡啶，60°C 加热回流 12 h，冷却后加入正己烷离心，得到的吡啶包覆的氧化钕纳米粒子。该纳米粒子可以溶于甲醇，吡啶等极性有机溶剂。

实施例 8: 棒状有机配体包覆的氧化钕纳米粒子的制备:

将 0.1mmol 钕源、1ml 油胺和 5ml 甲苯加入到 50 ml 的安瓿内，再将 10 ml 含 0.20 ml 叔丁胺的水溶液加入体系中，80°C 油浴条件下

反应 1h, 冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钆纳米粒子生成。其形状为棒状, 长径比为 4:1-7:1。可分散在甲苯等极性有机溶剂中。

实施例 9: 棒状有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备:

将 0.001mmol 钆源、0.05 ml 油酸和 5 ml 甲苯加入到 50 ml 的安瓿内, 在搅拌下将 5 ml 含 0.02 ml 氧化三丁胺的水溶液迅速加入到安瓿中, 在 25°C 反应 3h, 冷却后在油相有黑色有机配体包覆的氧化钆纳米棒生成。其长径比约为 1.2:1-3:1。

实施例 10: 棒状有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备:

将 0.3 mmol 钆源、1.0 g 十六胺和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 再将 20 ml 含 0.1 ml 三乙胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 130°C 加热 3h(压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有黑色有机配体包覆的氧化钆纳米粒子生成。其形状为棒状。

实施例 11: 稻米粒状有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备:

将 0.05 mmol 钆源、1ml 油酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 再将 10.0 ml 含 0.1ml 正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 3.5 h(压力保持在 1-10MPa), 然后再在 180°C 加热 4 h(压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有黑色的有机配体包覆的氧化钆纳米粒子生成。其形状为米粒状。可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 8ml 吡啶, 60°C 加热回流 12 h, 冷却后加入正己烷离心,

得到的吡啶包覆的氧化钆纳米粒子。该纳米粒子可以溶于甲醇，吡啶等极性有机溶剂。

实施例 12: 蠕虫状有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备:

将 0.0025 mmol 钆源、0.25 ml 油酸和 5 ml 甲苯加入到 50 ml 的安瓿内, 在搅拌下将 5 ml 含 0.05 ml 四甲基氢氧化铵的水溶液迅速加入到安瓿中, 在 30°C 水浴反应 1 h, 冷却后在油相有黑色有机配体包覆的氧化钆纳米粒子生成。其形状为蠕虫状。

实施例 13: 泪滴状有机配体包覆的氧化钆纳米粒子的制备:

将 0.05 mmol 钆源、0.5 ml 三辛基磷和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 再将 10 ml 含 0.6 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 6h(压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有黑色有机配体包覆的氧化钆纳米粒子生成。其形状为泪滴状。可分散在甲苯等极性有机溶剂中。将上述油相离心得到的纳米粒子沉淀溶于 5ml 吡啶, 60°C 加热回流 12 h, 冷却后加入正己烷离心, 得到的吡啶包覆的氧化钆纳米粒子。该纳米粒子可以溶于甲醇, 吡啶等极性有机溶剂。