

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051065.3

[43] 公开日 2009年2月11日

[11] 公开号 CN 101362605A

[22] 申请日 2008.8.11

[21] 申请号 200810051065.3

[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 5625 号

[72] 发明人 洪元佳 洪广言 张吉林

[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 附图 1 页

[54] 发明名称

一种稀土纳米氧化物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种稀土纳米氧化物的制备方法。以稀土碳酸盐为原料，通过在甘油、柠檬酸、酒石酸等溶液中浸渍，待干燥后，经热分解制得稀土纳米氧化物。本发明方法简便，操作简单，产品纯度高达 4N，粒径可调而均匀，生产成本低，特别有利于工业生产。

一种稀土纳米氧化物的制备方法

技术领域

本发明涉及一种稀土纳米氧化物的制备方法。

背景技术：

稀土元素独特的 4f 电子构型，使其具有特殊的光、电、磁、声等性质，被誉为新材料的宝库。在发光材料、磁性材料、储氢材料、光学材料等领域曾起过里程碑的作用。将稀土纳米化将更有利于发现新性质，合成新材料和开拓新应用。稀土纳米材料的应用正在深入开展，已经取得一些可喜的成果（参考文献：洪广言“稀土纳米材料的应用”稀土信息 2007，284，15-18）。

稀土纳米氧化物也已取得具有应用价值的成果。由于混合稀土纳米氧化物表面积大，表面活性高，附着力强，分散性好，将其用于汽车尾气净化催化剂的实验结果表明，CO 50%的转化率降低 40℃（参考文献：倪嘉纘 洪广言 稀土新材料及新流程进展 北京 科学出版社 1998，103-133）；纳米氧化铈对紫外光的吸收优于纳米 TiO₂，将成为更优良的紫外吸收剂（参考文献：Hong Yuanjia, Hong Guangyan, Wang Dejun UV-vis spectra characters of CeO₂ and TiO₂ Rare Metals 2002, 21(suppl), 136-138）；稀土纳米氧化物，特别是 Nd₂O₃，CeO₂ 用于橡胶的添加剂，能提高橡胶的拉伸强度（参考文献：倪嘉纘 洪广言 稀土新材料及新流程进展 北京 科学出版社 1998，103-133）；利用纳米稀土氧化物作为制作灯用三基色荧光粉红

粉 $Y_2O_3:Eu$ 的原料, 所制得的细颗粒红色荧光粉, 在配料时用量减少、均匀性好、涂覆性能好、亮度稍有提高, 由此将能降低成本 (参考文献: 于德才 崔洪涛 吴琼 洪广言 “用纳米稀土氧化物制备细颗粒的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 红色荧光粉” (功能材料) 2001 年第 32 卷 (增刊) 248-249); 将纳米稀土氧化物用于化学灌浆材料的催化剂, 有助于加快凝固速度, 增加强度和粘合力(蒋燕珍 邓天宇 蒋东超等 “一种防漏外强化学灌浆材料及其制备方法” 中国 发明专利 专利号 ZL931081823 申请日 1993 年 7 月 7 日); 也已经成功地将纳米稀土氧化物用于显示屏, 起到扩大视域的效果 (稀土纳米投影屏替代了日本屏 (科技日报) 2002 年 9 月 16 日 头版)。各种应用需要稳定、批量生产的纳米稀土氧化物的制备方法。

有关于稀土纳米材料制备方面已有很多报导 (参考文献: 洪广言 稀土纳米材料的制备与组装 中国稀土学报 2006), 所用的方法也甚多, 如醇盐法、溶胶-凝胶法、沉淀法、微乳液法、水热法和热分解法等, 这些方法对研究稀土纳米材料制备化学和稀土纳米化合物的形成机理有着重要的作用, 然而大部份方法的制备量少, 仅可供性质研究, 而难以提供应用研究所需的产量, 为此尽快发展能够批量或小批量生产稀土的方法成为当务之急。

中科院长春应用化学研究所的专利技术 (于德才 洪广言 董相廷 肖军 刘书珍 “碳酸盐沉淀法制备稀土氧化物超微粉末” 专利号 ZL931037026 授权日期 1996 年 7 月 5 日) 在上海跃龙有色金属有限公司进行工业性试验获得成功, 在 180 立升的反应罐中, 每批可生

产稀土纳米氧化物 3 公斤。广东惠州瑞尔化学科技有限公司和江苏卓群纳米稀土股份有限公司等单位也在开发稀土纳米氧化物的生产。他们大都采用溶液法，需要进行稀土的氢氧化物和碳酸盐等的沉淀和过滤，而这些步骤往往是由于沉淀物颗粒细和结晶较差，而成为影响生产的关键步骤。

发明内容：

本发明的目的是提供一种稀土氧化物的制备方法。本发明以稀土碳酸盐为原料，通过在甘油、柠檬酸、酒石酸等溶液中浸渍，干燥后，经热分解制得稀土纳米氧化物。本发明方法简便，操作简单，产品纯度高，粒径可调而均匀，生产成本低，特别有利于工业生产。

本发明制备方法的步骤如下：

选择单一稀土碳酸盐或混合稀土碳酸盐为原料；所述的单一稀土碳酸盐为碳酸镧、碳酸铈、碳酸镨、碳酸钕、碳酸钆、碳酸铈、碳酸铈、碳酸铈、碳酸铈、碳酸铈、碳酸铈、碳酸铈或碳酸铈；混合稀土碳酸盐为钪、钇和镧系元素的两个或两个以上的混合碳酸盐。

把单一稀土碳酸盐或混合稀土碳酸盐原料，放入浓度为 0.1~0.3mol/L 修饰剂的溶液中浸渍，修饰剂为甘油、柠檬酸或酒石酸，待固体沉降后，倾去溶液，干燥，得到经修饰的稀土碳酸盐；将所得到经修饰的稀土碳酸盐在 600~900℃ 下灼烧 2-6 小时，得到纳米稀土氧化物粉末。

经 X 射线衍射分析（见图 1）和电镜分析（见图 2）表明，其为

稀土氧化物，粒径 $<100\text{nm}$ 。

有益效果：本发明方法简便，操作简单，产品纯度高达 4N，粒径可调而均匀，生产成本低，特别有利于工业生产。

附图说明

图1为不同灼烧温度下制备的 CeO_2 纳米粒子的 XRD 图。图中，(a) 为灼烧温度 600°C ，(b) 为灼烧温度 700°C ，(c) 为灼烧温度 800°C 和 (d) 为灼烧温度 900°C 图。

图2为纳米稀土氧化物的 TEM 照片 (800°C) 图。

具体实施方式

实施例 1

称取 200 克碳酸镧，将其放入浓度为 0.1mol/L 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸镧，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸镧，将所得到经修饰的碳酸镧在 800°C 下灼烧 4 小时，得到纳米氧化镧粉末，其粉末粒径为： 60nm 。

实施例 2

称取 200 克碳酸铈，将其放入 0.3mol/L 的甘油的溶液中，溶液需要浸没碳酸铈，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸铈，将所得到经修饰的碳酸铈在 800°C 下灼烧 4 小时，得到纳米氧化铈粉末，其粉末粒径为： 50nm 。

实施例 3

称取 200 克碳酸镨，将其放入 0.1mol/L 的柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸镨，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥

后得到经修饰的碳酸镨，将所得到经修饰的碳酸镨经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化镨粉末，其粒径为：50nm。

实施例 4

称取 100 克碳酸钼，将其放入 1 立升含 0.2mol 酒石酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸钼，放置 4 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸钼，将此经修饰的碳酸钼经 900℃ 下灼烧 2 小时，则可以得到纳米氧化钼粉末，其粒径为：70nm。

实施例 5

称取 300 克碳酸钪，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸钪，放置 24 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸钪，将此经修饰的碳酸钪经 850℃ 下灼烧 6 小时，则可以得到纳米氧化钪粉末，其粒径为：60nm。

实施例 6

称取 100 克碳酸铀，将其放入 1 立升含 0.3mol 甘油的溶液中，溶液需要浸没碳酸铀，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸铀，将此经修饰的碳酸铀经 800℃ 下灼烧 3 小时，则可以得到纳米氧化铀粉末，其粒径为：50nm。

实施例 7

称取 100 克碳酸钆，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸钆，放置 4 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸钆，将此经修饰的碳酸钆经 600℃ 下灼烧 6 小时，则可以得到纳米氧化钆粉末，其粒径为：30nm。

实施例 8

称取 100 克碳酸铽，将其放入 1 立升含 0.1mol 酒石酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸铽，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸铽，将此经修饰的碳酸铽经 700℃ 下灼烧 6 小时，则可以得到纳米氧化铽粉末，其粒径为：40nm。

实施例 9

称取 200 克碳酸镉，将其放入 1 立升含 0.3mol 甘油的溶液中，溶液需要浸没碳酸镉，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸镉，将此经修饰的碳酸镉经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化镉粉末，其粒径为：50nm。

实施例 10

称取 100 克碳酸钛，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸钛，放置 4 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸钛，将此经修饰的碳酸钛经 900℃ 下灼烧 2 小时，则可以得到纳米氧化钛粉末，其粒径为：70nm。

实施例 11

称取 200 克碳酸铟，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸铟，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸铟，将此经修饰的碳酸铟经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化铟粉末，其粒径为：50nm。

实施例 12

称取 100 克碳酸铕，将其放入 1 立升含 0.1mol 酒石酸的溶液中，

溶液需要浸没碳酸铈，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸铈，将此经修饰的碳酸铈经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化铈粉末，其粒径为：50nm。

实施例 13

称取 100 克碳酸镱，将其放入 1 立升含 0.2mol 甘油的溶液中，溶液需要浸没碳酸镱，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸镱，将此经修饰的碳酸镱经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化镱粉末，其粒径为：50nm。

实施例14

称取 100 克碳酸镧，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没碳酸镧，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸镧，将此经修饰的碳酸镧经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化镧粉末，其粒径为：50nm。

实施例 15

称取 200 克碳酸钇，将其放入 1 立升含 0.3mol 甘油的溶液中，溶液需要浸没碳酸钇，放置 8 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的碳酸钇，将此经修饰的碳酸钇经 800℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到纳米氧化钇粉末，其粒径为：50nm。

实施例 16

称取 200 克混合轻稀土碳酸盐，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没混合稀土碳酸盐，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的混合稀土碳酸盐，将此经修

饰的混合稀土碳酸盐经 800℃下灼烧 6 小时，则可以得到混合稀土纳米氧化物粉末，其粒径为：60nm。

实施例 17

称取 200 克从氟碳铈矿中提取的铈族稀土为主的混合稀土碳酸盐，将其放入 1 立升含 0.3mol 甘油的溶液中，溶液需要浸没混合稀土碳酸盐，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的混合稀土碳酸盐，将此经修饰的混合稀土碳酸盐经 800℃下灼烧 6 小时，则可以得到混合稀土纳米氧化物粉末，其粒径为：60nm。

实施例 18

称取 200 克从离子吸附型矿中提取的钇族稀土为主的混合稀土碳酸盐，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没混合稀土碳酸盐，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的混合稀土碳酸盐，将此经修饰的混合稀土碳酸盐经 800℃下灼烧 6 小时，则可以得到混合稀土纳米氧化物粉末，其粒径为：60nm。

实施例 19

称取 200 克从独居石矿提取的混合稀土碳酸盐，将其放入 1 立升含 0.3mol 甘油的溶液中，溶液需要浸没混合稀土碳酸盐，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的混合稀土碳酸盐，将此经修饰的混合稀土碳酸盐经 900℃下灼烧 6 小时，则可以得到混合稀土纳米氧化物粉末，其粒径为：90nm。

实施例 20

称取 200 克从磷钇矿中提取的混合稀土碳酸盐，将其放入 1 立升含 0.1mol 柠檬酸的溶液中，溶液需要浸没混合稀土碳酸盐，放置 12 小时，待固体沉降后，倾去溶液，干燥后得到经修饰的混合稀土碳酸盐，将此经修饰的混合稀土碳酸盐经 850℃ 下灼烧 4 小时，则可以得到混合稀土纳米氧化物粉末，其粒径为：70nm。

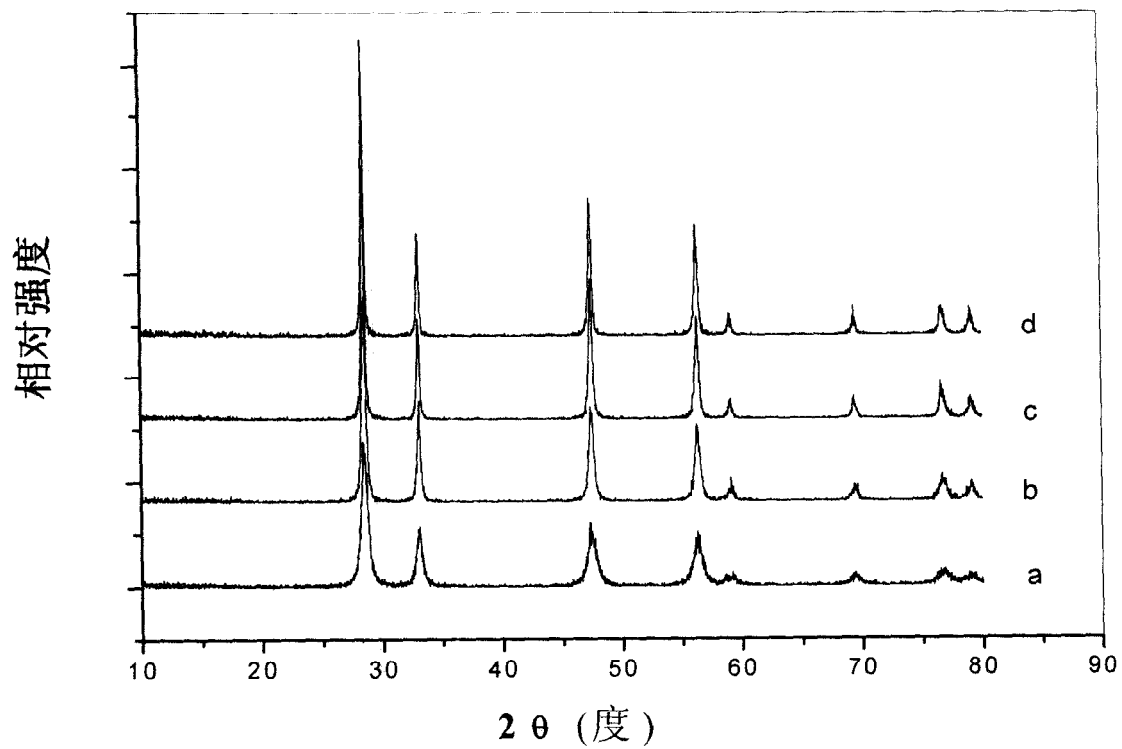


图 1



图 2.