

研究简报 ·

湿化学法制备纳米氧化镱的研究

赵玉宝* 黄传敬 陈陆千 翁维正 万惠霖*
(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用通常的溶液沉淀、微乳液及均匀沉淀等溶液方法制备纳米氧化镱。TEM 观测显示,采用 H_2O_2 的溶液沉淀法和采用 CTAB 的均匀沉淀法,都可得到有较好分散、尺度约为 10 nm 的球形粒子;XRD 分析表明,经 650 °C 焙烧后的氧化镱均为立方结构,采用 H_2O_2 的溶液沉淀法所得氧化镱的晶粒尺寸为 9.4 nm,采用 CTAB 的均匀沉淀法所得氧化镱的晶粒尺寸为 6.9 nm;基于低温 N_2 吸附表征结果发现,微乳液法制得的 Yb_2O_3 的比表面积较低,采用 H_2O_2 的溶液沉淀法可以制得比表面积为 $47.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、等效粒径为 13.6 nm 的 Yb_2O_3 ,采用 CTAB 的均匀沉淀法所得氧化镱比表面积为 $63.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、等效粒径为 10.3 nm。表面活性剂与水合氧化镱沉淀物间的相互作用,可能对所得氧化镱的热稳定性有重要影响。

关键词 氧化镱,纳米晶,高比表面,湿化学法,溶液沉淀,均匀沉淀

Preparation of Nanoscale Ytterbia by Wet Chemical Methods

ZHAO, Yu-Bao* HUANG, Chuan-Jing CHEN, Lu-Qian WENG, Wei-Zheng WAN, Hui-Lin*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Several wet chemical methods, such as conventional precipitation, microemulsion route and homogeneous precipitation, have been used to prepare nanosized ytterbium oxides. After being calcined at 650 °C, well-dispersed spherical particles with size of about 10 nm characterized by TEM observations can be prepared by hydrogen peroxide- or CTAB-aided precipitation process. XRD results show that the as-prepared samples are cubic ytterbium oxides with the crystal sizes of 9.4 nm for hydrogen peroxide-aided way and 6.9 nm for CTAB-containing route. Nitrogen adsorption characterization at 77 K indicates that (i) the present microemulsion process gives a sample with the lowest specific surface area compared with other methods, (ii) ytterbium oxides with specific surface areas of $47.7 \text{ m}^2/\text{g}$ (equivalent diameter of 13.6 nm) and $63.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (equivalent diameter of 10.3 nm) can be prepared by hydrogen peroxide-aided way and CTAB-containing homogeneous precipitation process, respectively. The interaction between the surfactants and the hydrous ytterbia may play an important role in the thermal stability of the derived Yb_2O_3 .

Keywords ytterbia, ytterbium oxide, nanocrystal, high specific surface area, wet chemical method, conventional precipitation, homogeneous precipitation

纳米粒子作为零维的纳米材料,是由数目极少的原子或分子组成的原子群或分子群,处在微观原子簇和宏观物体交界的介观过渡区域。研究表明,随材料尺寸的减小以至进入纳米尺度范围后,将产生一些与宏观材料显著不同的奇异的特性^[1]。由此,纳米材料受到了普遍重视。而作为制备纳米材料原料的纳米粉体,更得到了广泛的研究^[2~5]。

为了提高有广泛用途的稀土材料的应用价值,进行稀土

化合物纳米化的研究是十分必要的。其中,稀土镱是荧光、上转换磷光材料的有效组分^[6,7];脉冲实验结果显示,氧化镱还具有较好的乙烷氧化脱氢性能^[8]。而有关氧化镱的制备研究较少。Carretas 等^[9]用低碳醇与金属镱反应,制取了制备氧化镱的前驱物——镱醇盐;董相廷等^[10]采用以柠檬酸为配体的溶胶-凝胶过程,制得了粒径小于 100 nm 的氧化镱。本研究采用一系列湿化学方法对纳米 Yb_2O_3 的制备进行研究,制

* E-mail: yb_zhao2001@yahoo.com; hlwan@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2182440

Received April 14, 2004; revised and accepted June 17, 2002.

国家重点基础研究发展规划(No. G1999022408)和国家自然科学基金(Nos. 20023001, 20021002)资助项目。

得了粒径为 10 nm 的氧化镱,经 650 °C 焙烧后其比表面积高达 63.2 m²/g.

1 实验部分

1.1 样品制备

将一定量的 Yb₂O₃ (纯度 99.9%,上海跃龙有色金属有限公司)以 1:1 硝酸溶解,蒸去过量的硝酸后,用二次去离子水配成 Yb(NO₃)₃ 溶液备用.

1.1.1 溶液沉淀法

按 Yb³⁺ 与 NH₃ 物质的量之比为 1:4,将 Yb(NO₃)₃ 溶液倾入快速搅拌的 NH₃·H₂O (A. R., w = 25%) 中,反应 1 h 后,滤洗、110 °C 干燥,最后于 650 °C 焙烧 3 h. 所得样品记做 P.

对比实验中,在氨水沉淀剂中添加了为 Yb₂O₃ 质量 50% 的 PEG6000,或采用 H₂O₂ (A. R., w = 35%). H₂O₂ 和 NH₃ 的物质的量之比为 4,其余过程同上. 所得样品相应记做 PEG 和 PHP.

1.1.2 微乳液法

以曲拉通 X-100 (Triton-100, C. P., 汕头西陇化工厂) 异己醇 (A. R.) 环己烷 (A. R.) 的质量比为 3:2:20 (该配比下,体系具有较宽的 W/O 微乳液相稳定区域^[11]) 配制两份 250 mL 的溶液 A 和 B;持续搅拌下向 A 中滴加 16 mL 浓度为 1 mol/L 的 Yb(NO₃)₃ 溶液,向 B 中滴加 16 mL 浓度为 4 mol/L

的 NH₃·H₂O 溶液,得到两份稳定的微乳液;而后再将两份微乳液在快速搅拌下混合,反应 1 h 后,滤洗、110 °C 干燥,最后于 650 °C 焙烧 3 h. 所得样品记做 ME.

1.1.3 均匀沉淀法

采用与 Yada^[12] 类似的过程,并将所得氧化镱在 650 °C 焙烧 3 h, Yb(NO₃)₃ 表面活性剂 尿素 H₂O 的物质的量之比为 1:2:30:60. 所用表面活性剂为:十二烷基硫酸钠 (SDS, C. P.)、十六烷基三甲基溴化氨 (CTAB, A. R.) 和 Triton-100. 所得样品相应记做 SDS, CTAB 和 T100.

1.2 样品表征

X 射线衍射 (XRD) 在日本理学公司 D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行,管电流 40 mA,管电压 30 kV,扫描区间 2θ 为 10°~70°,扫描速度 6 (°)/min;样品的低温 N₂ 吸附表征在 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 型自动吸附仪上于液氮温度下进行;在 JEM-100CX 型电子显微镜上进行透射电镜观测.

2 结果与讨论

图 1 给出了原料及典型样品的 TEM 照片. 由图可见,原料 Yb₂O₃ 团聚严重,尺度为几十到上百纳米的粒子形状极不规则;普通的溶液沉淀法制得的 Yb₂O₃ 粒子为 10~30 nm,但团聚仍十分明显;采用 H₂O₂ 的溶液沉淀法和采用 CTAB 的均匀沉淀法,都可得到有较好分散、尺度约为 10 nm 的球形粒子.

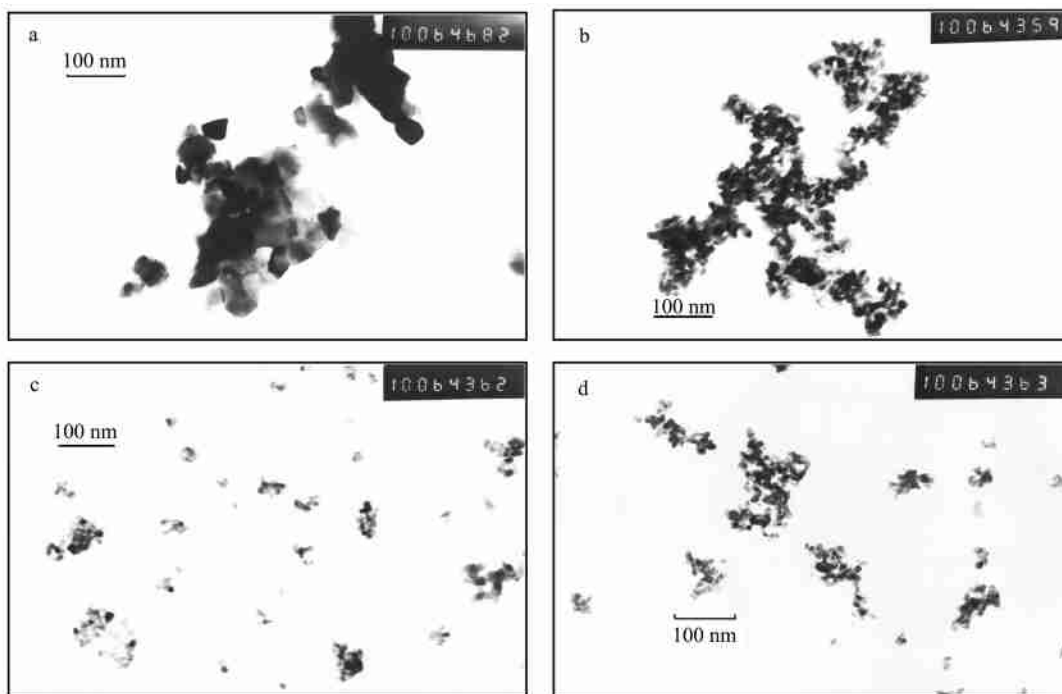


图 1 650 °C 焙烧后氧化镱的 TEM 照片

Figure 1 TEM images of ytterbium oxides after calcination at 650 °C

(a) commercial Yb₂O₃, prepared by (b) conventional precipitation, (c) H₂O₂-aided conventional precipitation and (d) CTAB-containing homogeneous precipitation

为考察所得 Yb_2O_3 的晶相特征,对样品进行了 XRD 分析.图 2 是一些样品的 XRD 结果.这些 XRD 图与立方相 Yb_2O_3 的标准衍射图(JCPDS No. 43-1037)完全一致.由其 (222) 晶面的最强衍射线,采用 Scherrer 公式求取相应的晶粒尺寸,结果列于表 1.由表可见,普通的溶液沉淀法制得的 Yb_2O_3 晶粒为 12.9 nm,使用高分子聚合物 PEG6000 使所得 Yb_2O_3 的晶粒有所减小,采用 H_2O_2 的溶液沉淀法则可制得晶粒尺寸为 9.4 nm 的 Yb_2O_3 ,加入表面活性剂的均匀沉淀法所得的晶粒尺寸都较小,其中以 CTAB 为表面活性剂时所得 Yb_2O_3 的晶粒最小,为 6.9 nm.

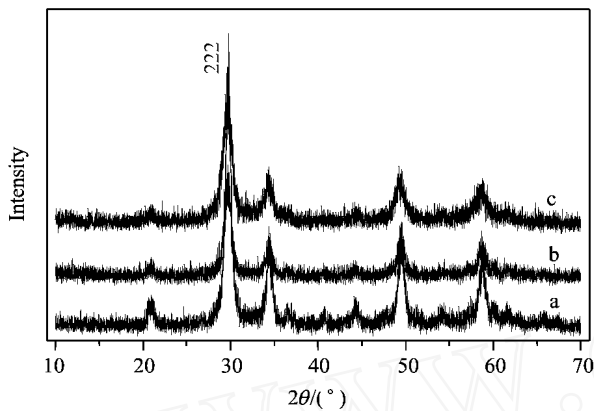


图 2 650 焙烧后纳米氧化镱的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of nanosized ytterbium oxides after calcination at 650

(a) conventional precipitation, (b) H_2O_2 -aided conventional precipitation, (c) CTAB-containing homogeneous precipitation

表 1 列出了不同条件下所得样品的结构参数,同时还给出了由比表面积结果推得的等效粒径 (D_{BET}).本研究所用原料 Yb_2O_3 的比表面积为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$,通常的溶液沉淀方法可使其比表面积增大近十倍,达 $37 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$,等效粒径为 17.6 nm(样品 P);采用 PEG6000 所得 Yb_2O_3 (样品 PEG)

的比表面积可进一步提高到 $39.4 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容亦增大到 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$;在氨水中添加 H_2O_2 的溶液沉淀过程,可以得到比表面积为 $47.7 \text{ m}^2/\text{g}$,等效粒径为 13.6 nm 的 Yb_2O_3 (样品 PHP).对比仅经 110 干燥、焙烧之前样品的比表面积可以看出, H_2O_2 的使用显著提高了沉淀水合物的比表面积,从 $78.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $193 \text{ m}^2/\text{g}$.这一结果表明: H_2O_2 的使用与否,可能对所得沉淀物的组成、结构起着决定性的作用.已经知道,稀土氢氧化物与 H_2O_2 作用可以得到稀土过氧化物^[13].从而,使用 H_2O_2 所得的沉淀物很可能是镱过氧化物的水合物.

自 Triton-100-异己醇-环己烷微乳体系制得的 Yb_2O_3 的比表面积较低,仅为 $17.7 \text{ m}^2/\text{g}$,几乎没有孔.这可能表明,微乳法制得的样品 ME 的热稳定性较差,从而经 650 焙烧后其粒子快速长大,造成了较低的比表面积.

采用不同表面活性剂的均匀沉淀法,制得的 Yb_2O_3 比表面积间有较大差异.在 Yada 等^[12]的研究中,曾使用 SDS 作为模板剂,得到了比表面积为 $283 \text{ m}^2/\text{g}$ 的镱氧化物的纳米管(150 预处理),300 热处理使其大部分转化为纳米丝,500 焙烧后,纳米管已不复存在.本研究以 SDS 作为模板剂,得到的仅经 110 干燥样品的比表面积为 $246 \text{ m}^2/\text{g}$ (孔容为 $0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$),与 Yada 的结果接近,TEM 观测也表明确实存在纳米管状的结构.经 650 焙烧后,尽管 Yb_2O_3 的孔容高达 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$,其比表面积骤然降到 $28 \text{ m}^2/\text{g}$,已明显低于普通沉淀法的 $37 \text{ m}^2/\text{g}$.

已经知道,沉淀发生时体系的 pH 高于该沉淀物的等电点,氢氧化镱开始沉淀的 pH 约为 6.3^[13],则水合氧化镱的等电点应不高于 pH = 6.3.从而,它在碱性的沉淀体系中会带负电.考虑到 SDS 是一种阴离子表面活性剂,由于同性电荷间的排斥作用,带负电的阴离子表面活性剂 SDS,难以与此时的水合氧化镱的沉淀物产生较强的相互作用.基于这一考虑,实验中采用了与之可能产生强作用的阳离子表面活性剂 CTAB,以及没有静电作用的非离子表面活性剂 Triton-100.实验结果表明,与采用高分子聚合物 PEG6000 相比,采用非离子表面活性剂 Triton-100 所得 Yb_2O_3 的比表面积几乎没有差

表 1 不同方法制备的氧化镱的结构参数

Table 1 Structural parameters of Yb_2O_3 prepared by different methods

Sample	Specific surf. area/ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Grain size D/nm		
			XRD	TEM	BET ^b
P	37.0 (78.6) ^a	0.15 (0.24) ^a	12.9	10 ~ 30	17.6
PEG	39.4	0.22	12.1		16.5
PHP	47.7 (193) ^a	0.21 (0.36) ^a	9.4	10 ~ 20	13.6
ME	17.7	0.08			36.8
SDS	27.9 (246) ^a	0.30 (0.86) ^a	11.3		23.3
CTAB	63.2 (184) ^a	0.28 (0.53) ^a	6.9	5 ~ 15	10.3
T100	39.6 (208) ^a	0.13 (0.46) ^a	9.4	5 ~ 15	16.4

^a Data in parentheses are for samples dried at 110 . ^b Equivalent diameter calculated from the specific surface area using the X-ray density of 9.212 g cm^{-3} (JCPDS No. 43-1037) as the true density of ytterbia.

别. 这一结果说明, Triton-100 和 PEG6000 对所得水合氧化镱的改性作用相近. 这似乎只能归因于二者均为中性的聚合物, 对水合氧化镱仅能提供表面的物理保护作用.

均匀沉淀法中, 采用阳离子表面活性剂 CTAB 制得的 Yb_2O_3 比表面积较高, 为 $63.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容可达 $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$, 其等效粒径为 10.3 nm . 对采用 CTAB 所得仅经 110 °C 干燥的样品进行 TEM 观测表明, 不同于 SDS 的结果, 此时没有纳米管、线、丝存在. 这一对比结果似乎说明: 与表面活性剂的弱相互作用有利于纳米结构(管、线、丝)的形成.

3 结论

采用 H_2O_2 的溶液沉淀法和加入表面活性剂 CTAB 的均匀沉淀法都可制得晶粒尺寸小于 10 nm 的氧化镱. 相对于后者要消耗大量较贵的阳离子表面活性剂和长达 100 h 的处理而言, 前者的工艺过程显然更为简便易行.

本研究所用三种表面活性剂, 从 SDS 到 Triton-100 再到 CTAB, 与所得水合氧化镱沉淀的相互作用依次增强. 与此相应, 经 650 °C 焙烧得到三种 Yb_2O_3 的比表面积也依次增大. 表面活性剂与沉淀物的相互作用与所得 Yb_2O_3 比表面积间的这一顺变关系可能表明, 较强的相互作用有利于提高纳米粒子的热稳定性.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

References

- 1 Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2001**, p. 6.
- 2 Wang, S.-M.; Xun, Z.-X.; Fu, J. *Preparation of Nanomaterials*, Chemical Industry Press, Beijing, **2002**, p. 1 (in Chinese).
(王世敏, 许祖勋, 傅晶, 纳米材料制备技术, 化学工业出版社, 北京, **2002**, p. 1.)
- 3 Tang, B.; Ge, J.-C.; Wang, C.-X.; Zhang, G.-Y.; Wu, C.-J.; Shu, C.-Y. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2002**, *21*, 707 (in Chinese).
(唐波, 葛介超, 王春先, 张国英, 吴长举, 舒春英, 化工进展, **2002**, *21*, 707.)
- 4 Zhang, Y.-W.; Li, A.; Yan, Z.-G.; Liao, C.-S.; Yan, C.-H. *J. Chin. Rare Earth Soc.* **2002**, *20*, 171 (in Chinese).
(张亚文, 李昂, 严铮, 廖春生, 严纯华, 中国稀土学报, **2002**, *20*, 170.)
- 5 Sun, J.; Gao, L.; Zhang, Q.-H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 74 (in Chinese).
(孙静, 高濂, 张青红, 化学学报, **2003**, *61*, 74.)
- 6 Dickins, R. S.; Aime, S.; Batsanov, A. S.; Beeby, A.; Botta, M.; Bruce, J. I.; Howard, J. A. K.; Love, C. S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12697.
- 7 Yi, G.-S.; Sun, B.-Q.; Yang, F.-Z.; Chen, D.-P.; Zhou, Y.-X.; Cheng, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2910.
- 8 Choudhary, V. R.; Rane, V. H. *J. Catal.* **1992**, *135*, 310.
- 9 Carretas, J. M.; Branco, J.; Marcalo, J.; Waerenborgh, J. C.; Marques, N.; Matos, A. P. *J. Alloys Compd.* **1998**, *277*, 841.
- 10 Dong, X.-T.; Liu, G.-X.; Sun, J.; Li, J.-L.; Liu, J.-H.; Hong, G.-X. *Rare Metal Mater. Eng.* **2001**, *30*, 73 (in Chinese).
(董相廷, 刘桂霞, 孙晶, 李建利, 刘景和, 洪广言, 稀有金属材料与工程, **2001**, *30*, 73.)
- 11 Gan, L.-H.; Yue, T.-Y.; Chen, L.-W. *Chin. J. Appl. Chem.* **1996**, *13*, 38 (in Chinese).
(甘礼华, 岳天仪, 陈龙武, 应用化学, **1996**, *13*, 38.)
- 12 Yada, M.; Mihara, M.; Mouri, S.; Kuroki, M.; Kijima, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 309.
- 13 Yi, X.-W.; Huang, C.-H.; Wang, W.; Liu, Y.-J.; Wu, J.-G. *Scandium and Rare Earth Elements*, Science Press, Beijing, **1992**, p. 223 (in Chinese).
(易宪武, 黄春辉, 王慰, 刘余九, 吴瑾光, 钪稀土元素, 科学出版社, 北京, **1992**, p. 223.)

(A0404146 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)