



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104528680 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201410809990.3

(22)申请日 2014.12.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104528680 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 李肃宁 周丽 李和平 陈柱
张为

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 吴无惧

(51)Int. Cl.

C01B 25/37(2006.01)

(56)对比文件

CN 103979513 A, 2014.08.13, 说明书第0006-0013段.

CN 100999335 A, 2007.07.18, 说明书第2页发明内容部分, 第3页第5段.

CN 101481103 A, 2009.07.15, 说明书第3页实施例1.

审查员 蒋涛

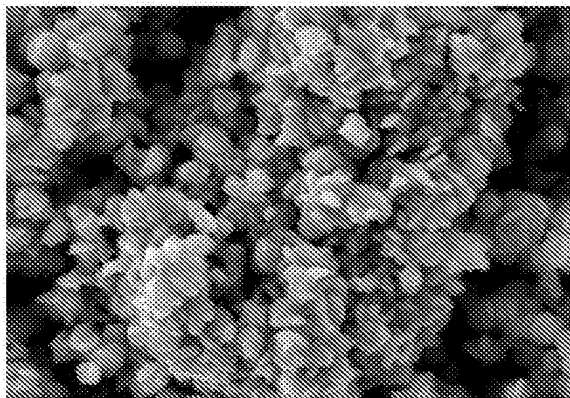
权利要求书1页 说明书2页 附图2页

(54)发明名称

一种富CO₂水热合成花状磷酸铽的方法

(57)摘要

本发明公开一种富CO₂水热合成花状磷酸铽的方法,其特征在于:室温下,分别配制Tb³⁺盐和PO₄³⁻盐溶液;将上述两种溶液按照体积比为1:1加入反应釜中,一边加入一边搅拌,并持续搅拌30min至1h;向反应釜中通CO₂气体或者加入干冰,控制釜内压力为1-10Mpa,密封高压反应釜;加热高压反应釜,设定反应温度为100-200℃,持续时间12h-2d,然后自然冷却高压反应釜至室温;对反应后的产物过滤,并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次;将洗涤、离心后的产物在50℃~100℃干燥6h以上,即可得到最终纯净产物。



1. 一种富CO₂水热合成花状磷酸铽的方法,其特征在于:室温下,分别配制Tb³⁺盐和PO₄³⁻盐溶液;将上述两种溶液按照体积比为1:1加入反应釜中,一边加入一边搅拌,并持续搅拌30 min至1 h;向反应釜中通CO₂气体或者加入干冰,控制釜内压力为5-10 MPa,密封高压反应釜;加热高压反应釜,设定反应温度为100-200℃,持续时间12h-2d,然后自然冷却高压反应釜至室温;对反应后的产物过滤,并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次;将洗涤、离心后的产物在50℃~100℃干燥6 h以上,即可得到最终纯净产物。

2. 根据权利要求1所述的一种富CO₂水热合成花状磷酸铽的方法,其特征在于:所述的Tb³⁺盐和PO₄³⁻盐分别为可溶性Tb³⁺盐和可溶性PO₄³⁻盐。

一种富CO₂水热合成花状磷酸铽的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土磷酸盐材料的制备方法,属于功能材料合成技术领域。

背景技术

[0002] 在元素周期表中,铽(Tb)位于IIIB族,原子序数为65,属于重稀土元素。除此之外,原子序数57到71的元素,它们和铽一起被称为镧系元素。镧系元素与同族的钇(Y)和钪(Sc)统称为稀土元素。稀土元素具有特殊的电子层结构($4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$),它们的外层电子基本相同,内层4f电子能级又很相近,且4f是一个未充满的壳层,电子轨道全空、半充满和全充满电子的离子具有光学惰性,为稳定态,因其外层电子结构的特点,使其具有特殊的物理化学性质。

[0003] 稀土磷酸盐因具有良好的热稳定性、水中溶解度极小以及高的折射系数等优点,广泛应用于发光材料、陶瓷材料、催化剂、合金材料和润滑材料等领域。磷酸铽($TbPO_4$),常被用作掺杂其它稀土离子的好基质。以纳米磷酸铽为基质的发光材料具有稳定性好、热容大、在真空紫外光的激发下具有高效率的特点,同时由于材料颗粒尺寸小于激发或发射光波波长,因此光场在微粒范围内可近似为均匀,能显著提高阴极射线管和等离子显示器清晰度。同时,磷酸铽熔点高,与一些氧化物复合,如 Al_2O_3 ,可制备耐高温、抗氧化、电绝缘性好的可加工复合陶瓷。另外,磷酸铽还被广泛用于合金材料、催化材料。因此研究可控的磷酸铽矿结构的磷酸铽具有重要的意义。

[0004] 目前合成稀土磷酸盐主要有溶胶凝胶法、水热法、沉淀法、固相法、燃烧法和微波法等方法,其中以水热合成法比较普遍。已有大量研究表明pH是控制稀土磷酸盐纳米材料晶形晶貌最重要的因素之一,然而目前采用水溶液合成稀土磷酸盐的方法,均只是在初始水溶液中调节了pH,没有缓冲pH,缺少了渐变物理化学条件对其晶形晶貌的控制,存在结晶程度不是很高、尺寸不是很均匀、可控性不强的问题。在自然界中,热液成因的稀土磷酸盐矿物形成的地质流体通常具有一定的CO₂分压,在热水溶液中CO₂可以缓冲溶液的pH。本发明通过充分利用CO₂分压缓冲溶液pH的特征,水热合成纯度高、尺寸均匀、结晶程度好、可控性强的花状磷酸铽功能材料。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种充分利用CO₂分压缓冲溶液pH值的特征,水热合成纯度高、尺寸均匀、结晶程度好、可控性强的花状磷酸铽的方法。

[0006] 本发明的技术方案是:一种富CO₂水热合成花状磷酸铽的方法,室温下,分别配制Tb³⁺盐和PO₄³⁻盐溶液;将上述两种溶液按照体积比为1:1加入反应釜中,一边加入一边搅拌,并持续搅拌30 min至1 h;向反应釜中通CO₂气体或者加入干冰,控制釜内压力为1-10 Mpa,密封高压反应釜;加热高压反应釜,设定反应温度为100-200 °C,持续时间12 h-2 d,然后自然冷却高压反应釜至室温;对反应后的产物过滤,并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次;将洗涤、离心后的产物在50 °C~100 °C干燥6 h以上,即可得到最终纯净产物。

[0007] 所述的 Tb^{3+} 盐和 PO_4^{3-} 盐分别为常用的可溶性 Tb^{3+} 盐和可溶性 PO_4^{3-} 盐。

[0008] 本发明的有益效果：

[0009] (1)本发明充分利用 CO_2 分压缓冲溶液的pH值,水热合成的花状磷酸铽纯度高、尺寸均匀、结晶程度好、可控性强。

[0010] (2)本发明制备过程中没有添加表面活性剂、分散剂、包覆剂等不可循环使用的有机物,环境友好。

附图说明

[0011] 图1为实施例3合成的磷酸铽的XRD图；

[0012] 图2为实施例3合成的磷酸铽的SEM图。

具体实施方式

[0013] 实施例1

[0014] 称取一定质量的硝酸铽 $[Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$,分别用去离子水配成浓度为 $0.36mol/L$ 的硝酸铽的水溶液和磷酸氢二铵的水溶液。将硝酸铽溶液和磷酸氢二铵溶液按照体积比为1:1加入反应釜中,一边加入一边搅拌,控制反应釜的初始填充度为70%,并且持续搅拌30 min至1 h。向高压反应釜充入1 MPa二氧化碳气体,封闭高压反应釜。加热高压反应釜,控制反应温度为 $180\text{ }^\circ C$,持续时间2天,然后高压反应釜自然冷却至室温。反应釜泄压后对产物过滤、离心,并先后分别用去离子水和无水乙醇交替各洗涤两次,最后让产物在 $70\text{ }^\circ C$ 环境下干燥12 h。

[0015] 实施例2

[0016] 称取一定质量的硝酸铽 $[Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$,分别用去离子水配成浓度为 $0.36mol/L$ 的硝酸铽的水溶液和磷酸氢二铵的水溶液。将硝酸铽溶液和磷酸氢二铵溶液按照体积比为1:1加入反应釜中,一边加入一边搅拌,控制反应釜的初始填充度为70%,并且持续搅拌30 min至1 h。向高压反应釜充入5 MPa二氧化碳气体,封闭高压反应釜。加热高压反应釜,控制反应温度为 $180\text{ }^\circ C$,持续时间2天,然后高压反应釜自然冷却至室温。反应釜泄压后对产物过滤、离心,并先后分别用去离子水和无水乙醇交替各洗涤两次,最后让产物在 $70\text{ }^\circ C$ 环境下干燥12 h。

[0017] 实施例3

[0018] 称取一定质量的硝酸铽 $[Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$,分别用去离子水配成浓度为 $0.36mol/L$ 的硝酸铽的水溶液和磷酸氢二铵的水溶液。将硝酸铽溶液和磷酸氢二铵溶液按照体积比为1:1加入反应釜中,一边加入一边搅拌,控制反应釜的初始填充度为70%,并且持续搅拌30 min至1 h。向高压反应釜加入干冰(固体二氧化碳),控制反应釜内压力为10 MPa,封闭高压反应釜。加热高压反应釜,控制反应温度为 $180\text{ }^\circ C$,持续时间2天,然后高压反应釜自然冷却至室温。反应釜泄压后对产物过滤、离心,并先后分别用去离子水和无水乙醇交替各洗涤两次,最后让产物在 $70\text{ }^\circ C$ 环境下干燥12 h。XRD表征图显示合成的产物为纯的磷酸铽。SEM表征图显示合成的花状磷酸铽尺寸均匀、结晶程度好。

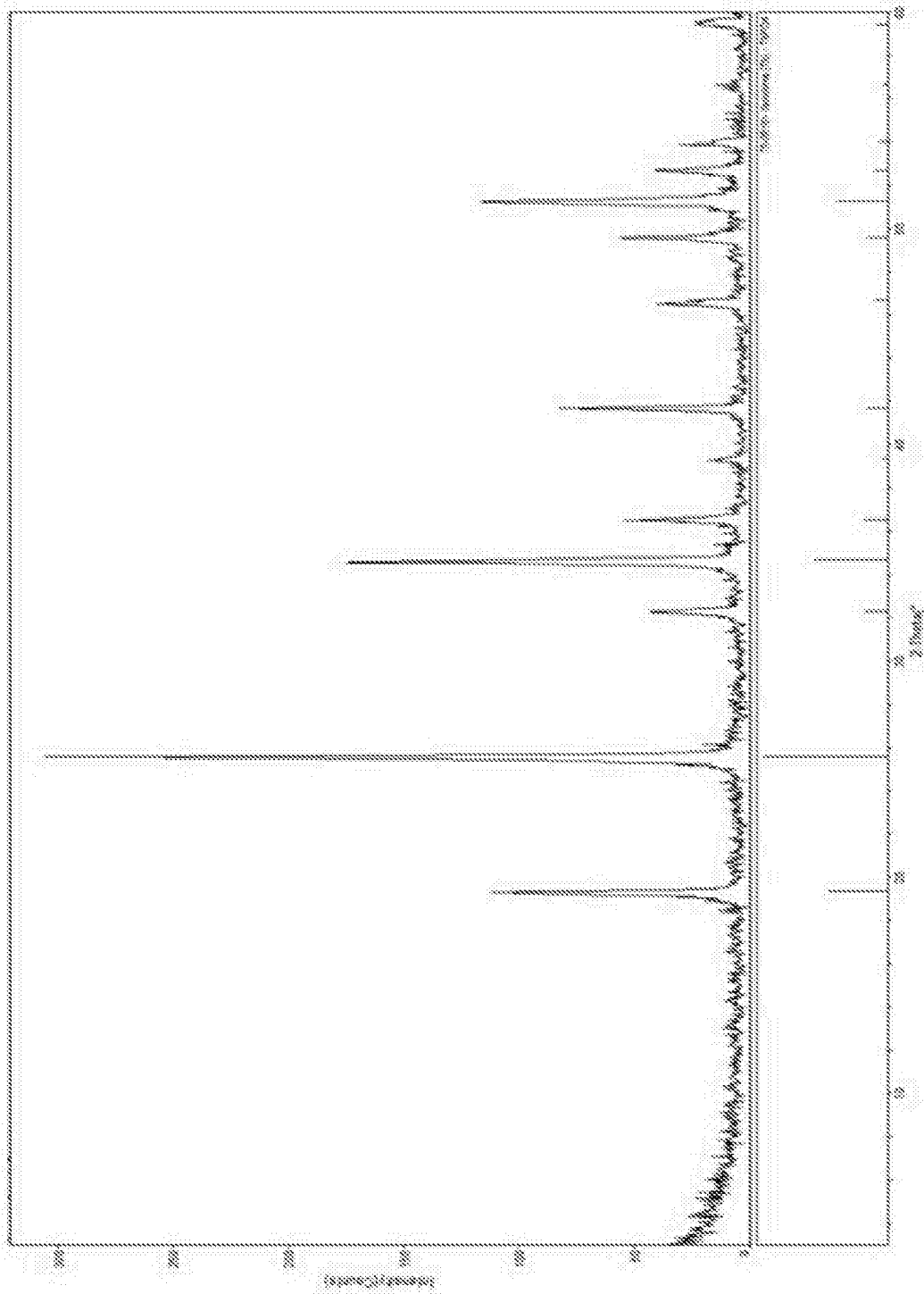


图1

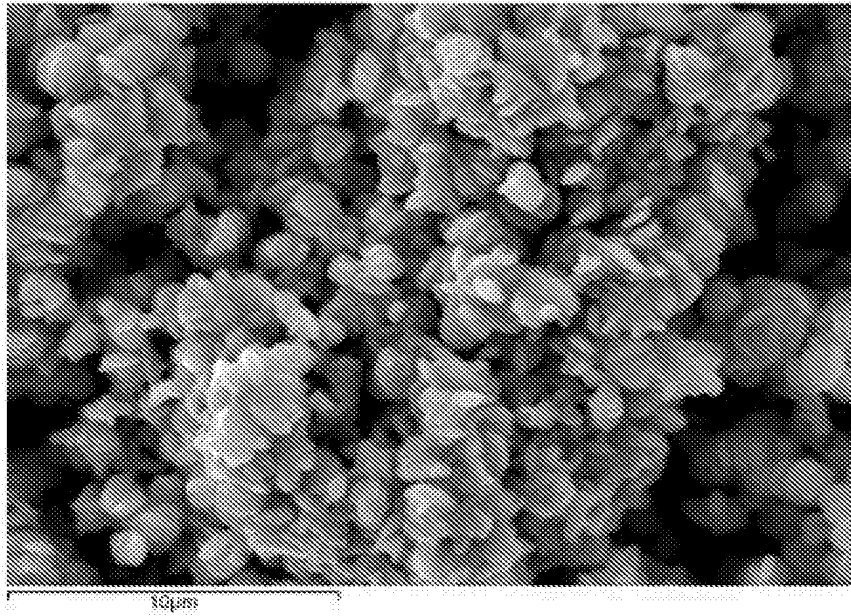


图2