



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104692349 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201410810264.3

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2014.12.24

B82Y 40/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104692349 A

(56)对比文件

CN 101757642 A, 2010.06.30, 全文.

CN 102534777 A, 2012.07.04, 全文.

CN 102849711 A, 2013.01.02, 全文.

WO 2014036506 A2, 2014.03.06, 全文.

(43)申请公布日 2015.06.10

(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

审查员 王倩

(72)发明人 张为 周丽 李和平 陈柱

李肃宁

(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)

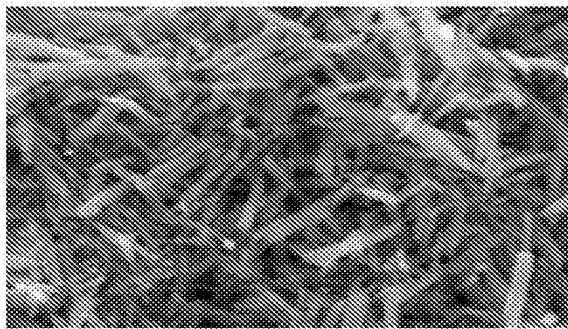
权利要求书1页 说明书2页 附图2页

(54)发明名称

一种富CO<sub>2</sub>水热合成磷酸钆纳米棒的方法

(57)摘要

本发明公开一种富CO<sub>2</sub>水热合成磷酸钆纳米棒的方法,其特征在于:室温下,分别配制Gd<sup>3+</sup>盐和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>水热合成磷酸钆纳米棒的方法,其特征在于:室温下,分别配制Gd<sup>3+</sup>盐和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>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CO<sub>2</sub>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;所述的Gd<sup>3+</sup>盐和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>盐分别为可溶性Gd<sup>3+</sup>盐和可溶性PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>盐。

## 一种富CO<sub>2</sub>水热合成磷酸钆纳米棒的方法

### 技术领域

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

### 背景技术

[0002] 在元素周期表中,钆(Gd)位于IIIB族,原子序数为64,属于轻稀土元素,钆在地壳中的含量为0.000636%。除此之外,原子序数57到71的元素,它们和钆一起被称为镧系元素。镧系元素与同族的钇(Y)和铈(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] 稀土磷酸盐材料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。磷酸钆( $GdPO_4$ ),常被用作掺杂其它稀土离子的好基质。以纳米磷酸钆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,磷酸钆熔点高,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,磷酸钆还被广泛用于合金材料、催化材料。因此研究可控的独居石结构的磷酸钆具有重要的意义。

[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CO<sub>2</sub>分压,在热水溶液中CO<sub>2</sub>可以缓冲溶液的pH。本发明通过充分利用CO<sub>2</sub>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、可控性强的磷酸钆纳米棒。

### 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CO<sub>2</sub>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、可控性强的磷酸钆纳米棒的方法。

[0006] 本发明的技术方案是:一种富CO<sub>2</sub>水热合成磷酸钆纳米棒的方法,室温下,分别配制 $Gd^{3+}$ 盐和 $PO_4^{3-}$ 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CO<sub>2</sub>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。

[0007] 所述的 $Gd^{3+}$ 盐和 $PO_4^{3-}$ 盐分别为常用的可溶性 $Gd^{3+}$ 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,水热合成的磷酸钆纳米棒纯度高、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合成的磷酸钆的XRD图；

[0012] 图2为实施例3合成的磷酸钆的SEM图。

#### 具体实施方式

[0013] 实施例1

[0014] 称取一定质量的硝酸钆 $[Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$ ,分别用去离子水配成浓度为 $0.36mol/L$ 的硝酸钆的水溶液和磷酸氢二铵的水溶液。将硝酸钆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30min至1h。向高压反应釜充入1MPa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 $180^\circ C$ ,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 $70^\circ C$ 环境下干燥12h。

[0015] 实施例2

[0016] 称取一定质量的硝酸钆 $[Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$ ,分别用去离子水配成浓度为 $0.36mol/L$ 的硝酸钆的水溶液和磷酸氢二铵的水溶液。将硝酸钆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30min至1h。向高压反应釜充入5MPa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 $180^\circ C$ ,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 $70^\circ C$ 环境下干燥12h。

[0017] 实施例3

[0018] 称取一定质量的硝酸钆 $[Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$ ,分别用去离子水配成浓度为 $0.36mol/L$ 的硝酸钆的水溶液和磷酸氢二铵的水溶液。将硝酸钆溶液和磷酸氢二铵(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30min至1h。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10MPa,封闭高压反应釜。加热高压反应釜,控制反应温度为 $180^\circ C$ ,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 $70^\circ C$ 环境下干燥12h。XRD表征图显示合成的产物为纯的磷酸钆。SEM表征图显示合成的磷酸钆纳米棒尺寸均匀、结晶程度好。

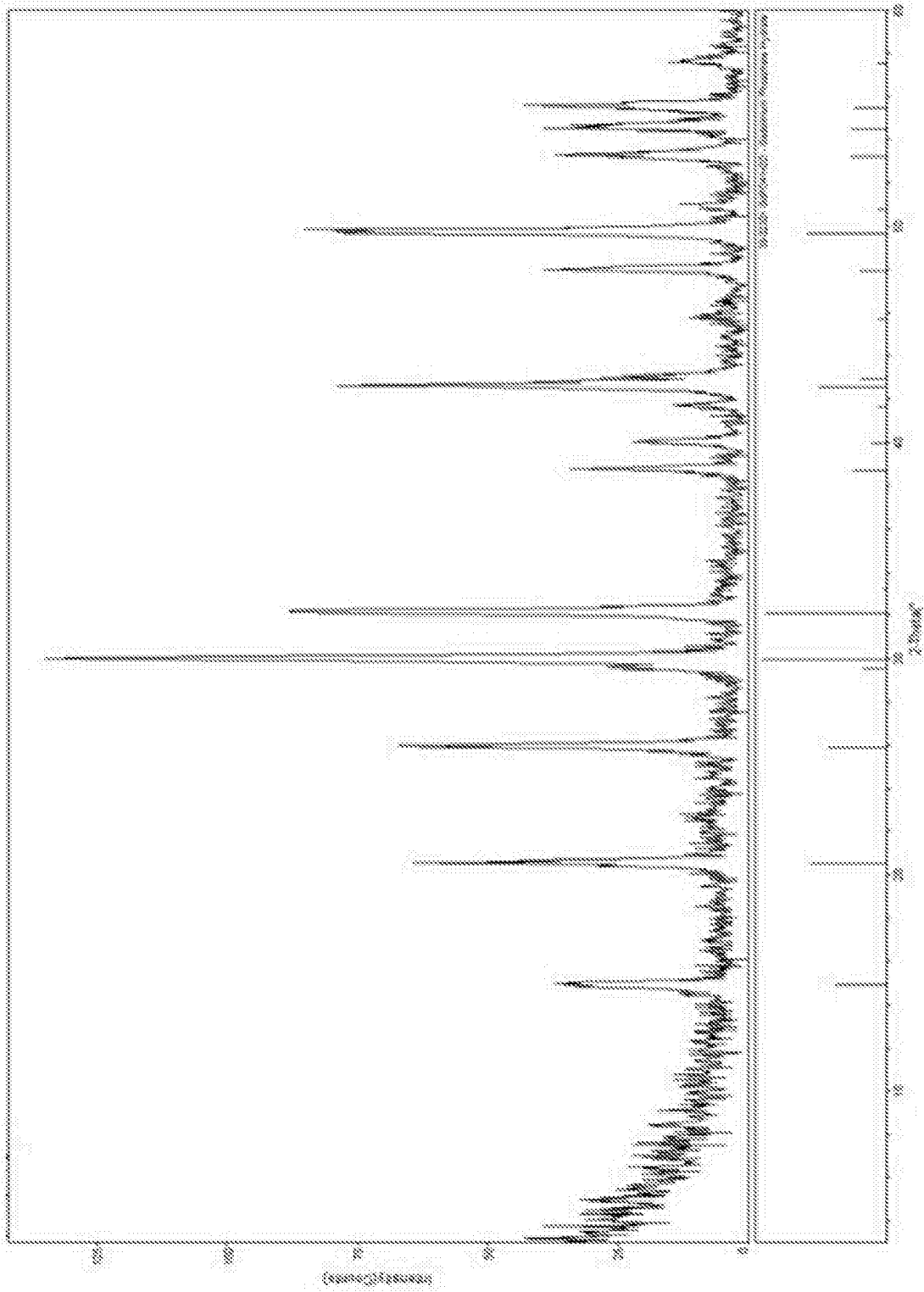


图1

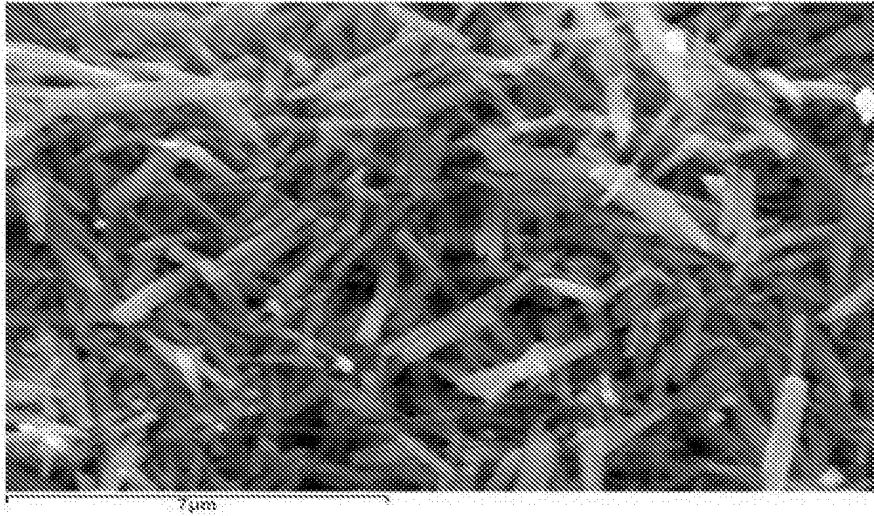


图2