



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066529.2

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101481089A

[22] 申请日 2009.2.16

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

[21] 申请号 200910066529.2

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理
研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 张家骅 聂兆刚 张 霞

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备多氧化物纳米材料的方法

[57] 摘要

本发明提出一种制备多氧化物纳米材料的方法，将含有制备目标氧化物阳离子的硝酸盐溶液与聚乙二醇溶液混合、加热搅拌，然后在 100 ~ 110°C 温度下烘干，得到疏松干燥的前驱体；再对其进行燃烧，分别收集燃烧前驱体所形成的烟灰和灰渣、进行预烧结和研磨，使前驱体中的有机物完全分解，最后在 700°C ~ 1300°C 下烧结 1 ~ 3 小时，冷却后，研磨 3 ~ 5 分钟，即得粒度在 100nm 以下的最终产物。本发明方法可广泛适用于制备铝酸盐，硅酸盐，钛酸盐，锆酸盐，亚铬酸盐，铁酸盐，锰酸盐，和硅酸盐等多氧化物纳米材料，烧结温度低。制备出的多氧化物纳米材料纯度高，均匀性好，粒度小，形貌规则，颗粒尺寸可控制在 100nm 以下。

1. 一种制备多氧化物纳米材料的方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 前驱体制备：将含有制备目标氧化物阳离子的硝酸盐溶液或易熔的有机酸盐溶液与聚乙烯醇溶液混合，在 100~110°C 温度下，边加热边搅拌，直至得到凝胶状液体；然后将该凝胶状液体放在干燥箱中在 100~110°C 温度下烘干，得到疏松干燥的前驱体；

b. 燃烧分离：将步骤 a 所得到的前驱体研碎后放入坩埚中，在 250~450°C 下加热燃烧，分别收集燃烧前驱体所形成的烟灰和灰渣；

c. 预烧结和研磨：将步骤 b 收集起来的烟灰和灰渣分别研磨后在 400~600°C 温度下预烧结，预烧结后再研磨，并重复数次上述预烧结、研磨过程直到前驱体中的有机物分解完全，而呈白色体为止；

d. 烧结：将步骤 c 得到的经预烧结、研磨的前驱体在 700°C~1300°C 下烧结 1~3 小时，冷却后，研磨 3~5 分钟，即得粒度在 100nm 以下的最终产物。

2. 根据权利要求 1 所述的制备多氧化物纳米材料的方法，其特征在于，步骤 a 所述的聚乙烯醇溶液重量百分比浓度为 5~10%，PVA 的聚合度在 500~3000 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的制备多氧化物纳米材料的方法，其特征在于，步骤 a 所述的聚乙烯醇溶液的用量为：制备目标氧化物阳离子化合价总和与聚乙烯醇所含氢氧根价态的比例等于 1: (0.5~1:1)。

4. 根据权利要求 1 所述的制备多氧化物纳米材料的方法，其特征在于，步骤 c 所述的每次预烧结时间和研磨时间各为 1 小时。

制备多氧化物纳米材料的方法

技术领域

本发明涉及一种制备可广泛用于 CRT、FED、PDP、荧光灯、陶瓷闪烁体、以及纳米陶瓷行业的多氧化物纳米材料的方法。

背景技术

纳米材料的制备是纳米科学技术领域中的重要内容之一，已成为当今世界各国的研究热点。掺杂发光激活剂的纳米发光材料是纳米材料中极为重要的一类，其优势在于能够减小像素的尺寸，提高显色指数，并且预计会有较高的亮度，在国防和国民经济生活中具有极为广泛的应用领域；而不掺杂激活剂的纳米材料又可用于纳米陶瓷行业。

多数氧化物粉体材料的制备方法为固相烧结法，所得粉末的粒度通常 1~100 μm 之间。一些多氧化物粉体材料，如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)， $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ， $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 等，被认为是很好的发光材料基质。但由于其多数高温难熔，最终粉末产物颗粒之间易于团聚，颗粒的尺寸和形貌都难以控制。到目前为止，并没有一种合适的方法来合成多氧化物纳米材料。

在众多的多氧化物合成方法中，一个比较成功的范例是 Pechini process (M.Pechini, U.S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967)。这种方法发明于十九世纪六十年代，采用含有羟基的羧酸盐结合多羟基醇通过浓缩反应来形成一种树脂。羟基作为螯合基以化学键的方式结合溶解在溶液中的阳离子。W.M. Kriven 等人改进了这种方法，改名为聚合物络合法（或其他名字），采用聚乙烯醇（PVA）等不含有螯合基的有机聚合物作为有机络合剂（W.M. Kriven, S.J. Lee, M.A. Gulgum, M.H. Nguyen, D.K. Kim, *Ceram. Trans.* 108 (2000) 99; S.J. Lee, E.A. Benson, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2049 和 M.A. Gülgün, M.H. Nguyen, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 556）。阳离子物理性的分散到聚合物网络结构中，不再需要有机物的螯合作用，这样就提高了承载金属离子的能力，大大提高了产率。这两种方法均通过有机物高温下碳化放热，能够在相对较低的温度下合成单相氧化

物。已经被广泛用来制备铌酸盐，钛酸盐，铝酸盐，硅酸盐等各种多样氧化物。但其缺点是所得产物易团聚，分散性差，颗粒尺寸分布不均匀，形貌不规则。

发明内容

本发明的目的在于为克服现有制备多氧化物纳米材料工艺存在所得产物易团聚，分散性差，颗粒尺寸分布不均匀，形貌不规则的缺陷，提出一种改进的制备多氧化物纳米材料的方法，本发明方法制备出的多氧化物纳米材料纯度高，均匀性好，粒度小，形貌规则。

本发明制备多氧化物纳米材料的方法，包括以下步骤：

- a. 前驱体制备：将含有制备目标氧化物阳离子的硝酸盐溶液或易熔的有机酸盐溶液与聚乙烯醇溶液混合，在100~110°C温度下，边加热边搅拌，直至得到凝胶状液体；然后将该凝胶状液体放在干燥箱中在100~110°C温度下烘干，得到疏松干燥的前驱体；
- b. 燃烧分离：将步骤a所得到的前驱体研碎后放入坩埚中，在250~450°C下加热燃烧，分别收集燃烧前驱体所形成的烟灰和灰渣；
- c. 预烧结和研磨：将步骤b收集起来的烟灰和灰渣分别研磨后在400~600°C温度下预烧结，预烧结后再研磨，并重复数次上述预烧结、研磨过程直到前驱体中的有机物分解完全，而呈白色体为止；
- d. 烧结：将步骤c得到的经预烧结、研磨的前驱体在700°C~1300°C下烧结1~3小时，冷却后，研磨3~5分钟，即得粒度在100nm以下的最终产物。

本发明方法可广泛适用于制备铝酸盐，硅酸盐，钛酸盐，锆酸盐，亚铬酸盐，铁酸盐，锰酸盐，和硅酸盐等多氧化物纳米材料，烧结温度低，尤其适用于制备高温难熔的多氧化物纳米材料。制备出的多氧化物纳米材料纯度高，均匀性好，粒度小，形貌规则，颗粒尺寸可控制在100nm以下。制备的掺杂发光激活剂的纳米材料可用作CRT、FED、PDP、荧光灯、以及陶瓷闪烁体等；不掺杂激活剂的纳米材料可用于纳米陶瓷行业。

传统聚合物络合法中聚合物网络因互相纠缠使网络内阳离子的分布不均匀，所得最终产物颗粒尺寸分布不均匀。而本方法步骤b的作用是使有机网络中的小的颗粒通过燃烧过程中的空气对流被烟尘携带分离开来，使最终产物有更加均匀的尺寸分布并增加了产率。

本方法步骤 c 中的预烧结过程可以将前驱体中包裹在无机颗粒表面上的聚合物去掉，而研磨过程能将已经团聚在一起的颗粒研碎，使之尽量保持原有的精细尺寸，这样一方面提高最终烧结后颗粒的分散性，缩小颗粒尺寸，另一方面保留精细颗粒比表面积大，反应性高的特点，在一定程度上可以降低最终烧结的温度。

附图说明

图 1 是本方法所述步骤 b 收集燃烧前驱体所形成的烟灰和灰渣的操作方法示意图；

图 2 是本方法与传统方法制备的纳米铝酸锶(SrAl₁₂O₁₉)材料的电子扫描电镜晶体形貌照片；

图 3 是实施例 1 条件下制备的纳米铝酸锶(SrAl₁₂O₁₉)材料的 X-射线衍射光谱图。

具体实施方式

以下通过制备掺杂稀土及过渡金属离子作为激活剂的多氧化物纳米材料的实施例对本发明方法作进一步详细描述。

实施例1

制备纳米SrAl₁₂O₁₉

1、前驱体制备：

(a) 按照化学计量比，将0.002mol的Sr(NO₃)₂·6H₂O和0.024mol Al(NO₃)₃·9H₂O溶解在10ml去离子水中。

(b) 配制5%重量比的PVA溶液。PVA的聚合度为1750 ± 50。称取5gPVA放入烧杯，然后加入95g的去离子水，超声10分钟后，得到均匀的PVA 溶液。然后按照阳离子化合价总和与PVA所含氢氧根价态的比例为1:0.5，量取34ml的PVA溶液与 (a) 所得的溶液混合。

然后将此混合溶液在加热台上边加热边搅拌（温度为100~110°C），直到溶液中的水份大部分蒸发，得到富含气泡的凝胶。把凝胶在100~110°C的干燥箱中继续蒸干，凝胶继续发泡，体积进一步增大，最终全部水份蒸干，得到蓬松的前驱体。

2、燃烧分离：将步骤1所得前驱体研碎，倒进如图1所示的套装容器内部小坩锅里，然后在大坩锅上加盖，但不是密封，然后将这个坩锅系统在箱式炉中在300°C下加热，前

驱体会慢慢燃烧且有浓烟放出，烟灰散落在大坩埚中。将烟灰和留在小坩埚中的灰渣分别收集起来。

3、预烧结和研磨：将步骤2收集起来的烟灰和灰渣分别研磨1小时，然后在500°C下预烧结1小时。预烧结和研磨的过程重复5次，直到前驱体中的有机物分解完全，样品变成白色，前驱体被均匀研磨。

4、烧结：将步骤3所得到的前驱体在1200~1300°C范围内烧结2~3小时。冷却后，研磨3~5分钟，即得最终产物。

采用传统的聚合物络合法，所得产物形貌如图 2(a)所示，颗粒呈现团聚多孔的形貌，尺寸分布在 1–100μm 之间。这与其他已经报道的采用同样方法得到多氧化物产物形貌非常相近 (S.J. Lee, E.A. Benson, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2049 和 M.A. Gülgün, M.H. Nguyen, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 556)。仅加入步骤 3 后所得到产物的形貌如图 2(b)所示，颗粒的分散性大大提高，形貌呈现规则的六角纳米片，颗粒尺寸大大缩小，对边间距在 0.1–1μm 之间，厚度在 30–200nm 之间。如果步骤 2 和 3 同时加入，从烧结灰渣和烟灰所得产物形貌分别如图 2(c)和(d)所示，从形貌来看，来自灰渣的颗粒尺寸明显大于来自烟灰的颗粒尺寸。前者呈现六角片状，对边间距约 1μm，厚度在 200–300nm 之间。后者形貌呈现纳米盘结构，直径在约 60nm，厚度在 5–10nm 之间。图 3 为产物的 X-射线衍射光谱图，对于灰渣和烟灰，如烧结时间为 2 小时，只要烧结温度大于 1200°C，所得产物均为单相，与标准图谱 (JCPDS No.80-1195) 一致。这大大低于固相反应所需的温度和时间(1500°C,10h)。相对于传统的聚合物络合法，本发明工艺所得到的最终产物，纯度高，分散性好，颗粒形貌规则，尺寸分布均匀。

在本实施例中，添加的新步骤并不影响产物的总产率 (产率=产物质量 / 使用的有机物质量)。步骤3之后，烧结烟灰和灰渣所得产物质量相当。在适当增加有机聚合物用量的条件下，从烟灰所得纳米材料的产率约为约42%，这也大大高于报道的使用源方法，Pechini process，的产率 (Kriven, W. M.; Lee, S. J.; Gulgún, M. A.; Nguyen, M. H.; Kim, D. K. *Ceram. Trans.* 108 (2000) 99)。

实施例2

制备纳米 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)

1、前驱体制备：

(a) 按照化学计量比，将0.009mol的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.015mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在10ml去离子水中。

(b) 配制10%重量比的PVA溶液。PVA的聚合度为 1750 ± 50 。称取10gPVA放入烧杯，然后加入90g的去离子水，超声10分钟后，得到均匀的PVA 溶液。然后按照阳离子化合价总和与PVA所含氢氧根价态的比例是1:1，量取32ml的PVA溶液与 (a) 所得的溶液混合。

其余操作同实施例1。

2、燃烧分离：步骤同实施例1。

3、预烧结和研磨：步骤同实施例1。

4、烧结：将从步骤3所得到的前驱体在750~850°C范围内烧结1小时，冷却后，研磨3~5分钟，即得最终产物。所得灰渣尺寸~60nm，烟灰尺寸~10nm。

实施例3

制备纳米 CaTiO_3

1、前驱体制备：

(a) 按照化学计量比，将0.01mol的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.01mol $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 溶解在15ml去离子水中。

(b) 配制5%重量比的PVA溶液。PVA的聚合度为 1750 ± 50 。称取5gPVA放入烧杯，然后加入95g的去离子水，超声10分钟后，得到均匀的PVA 溶液。然后按照阳离子化合价总和与PVA所含氢氧根价态的比例是1:1，量取53ml的PVA溶液与 (a) 所得的溶液混合。

其余操作同实施例1；

2、燃烧分离：步骤同实施例1。

3、预烧结和研磨：步骤同实施例1。

4、烧结：将从步骤3所得到的前驱体在700~800°C范围内烧结2小时。冷却后，研磨3~5

分钟，即得最终产物。所得灰渣尺寸~30nm，烟灰尺寸~5nm。

实施例4

制备纳米BaAl₂Si₂O₈

1、前驱体制备：

(a) 按照化学计量比，将0.005mol的Ba(NO₃)₂·H₂O, 0.01Al(NO₃)₃·9H₂O和0.01氧化硅溶胶(colloidal SiO₂)溶解在15ml去离子水中。

(b) 配制10%重量比的PVA溶液。PVA的聚合度为2450 ± 50。称取10gPVA放入烧杯，然后加入90g的去离子水，超声10分钟后，得到均匀的PVA 溶液。然后按照阳离子化合价总和与PVA所含氢氧根价态的比例是1:0.5，量取36ml的PVA溶液与(a) 所得的溶液混合。其余操作同实施例1。

2、燃烧分离：步骤同实施例1，燃烧分离温度为400°C。

3、预烧结和研磨：步骤同实施例1，预烧结温度为600°C。

4、烧结：将从步骤3所得到的前驱体在900~1100°C范围内烧结2小时。冷却后，研磨3~5分钟，即得最终产物。所得灰渣尺寸~80nm，烟灰尺寸~15nm。

实施例5

制备纳米Sr₄Fe₆O₁₃

1、前驱体制备：

(a) 按照化学计量比，将0.012mol的Sr(NO₃)₂·6H₂O和0.018molFe(NO₃)₃溶解在15ml去离子水中。

(b) 配制8%重量比的PVA溶液。PVA的聚合度为600 ± 50。称取8gPVA放入烧杯，然后加入92g的去离子水，超声10分钟后，得到均匀的PVA 溶液。然后按照阳离子化合价总和与PVA所含氢氧根价态的比例是1:0.8，量取34ml的PVA溶液与(a) 所得的溶液混合。

其余操作同实施例1。

2、燃烧分离：步骤同实施例1，燃烧分离温度为250°C。

3、预烧结和研磨：步骤同实施例1，预烧结温度为450°C。

4、烧结：将从步骤3所得到的前驱体在750~850°C范围内烧结2小时。冷却后，研磨3~5分钟，即得最终产物。所得灰渣尺寸~50nm，烟灰尺寸~10nm。

实施例6

制备纳米SrFeCo_{0.5}O_x

1、前驱体制备：

(a) 按照化学计量比，将0.01的Sr(NO₃)₂·6H₂O，0.01molFe(NO₃)₃和0.005molCo(NO₃)₂·6H₂O溶解在15ml去离子水中。

(b) 配制6%重量比的PVA溶液。PVA的聚合度为600±50。称取6gPVA放入烧杯，然后加入94g的去离子水，超声10分钟后，得到均匀的PVA溶液。然后按照阳离子化合价总和与PVA所含氢氧根价态的比例是1:0.8，量取35ml的PVA溶液与(a)所得的溶液混合。

其余操作同实施例1。

2、燃烧分离：步骤同实施例1，燃烧分离温度为250°C。

3、预烧结和研磨：步骤同实施例1，预烧结温度为450°C。

4、烧结：将从步骤3所得到的前驱体在750~850°C范围内烧结2小时。冷却后，研磨3~5分钟，即得最终产物。所得灰渣尺寸~60nm，烟灰尺寸~10nm。

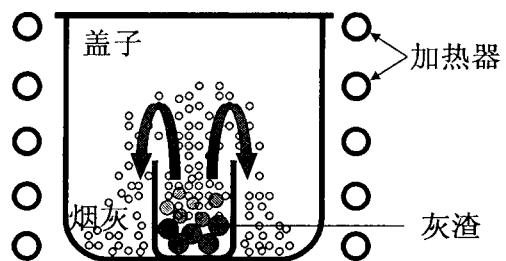


图 1

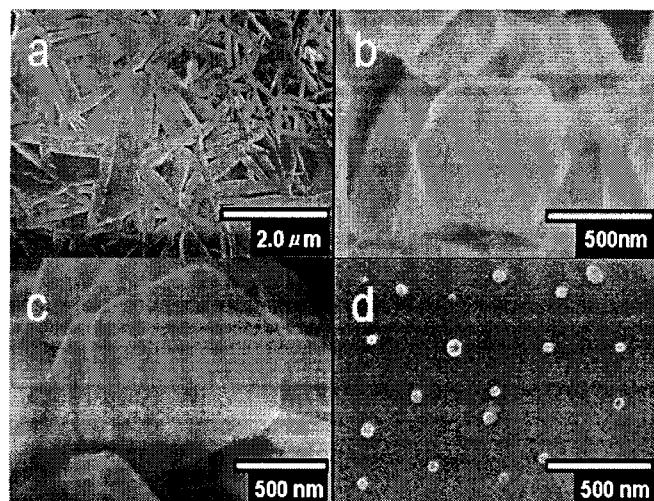


图 2

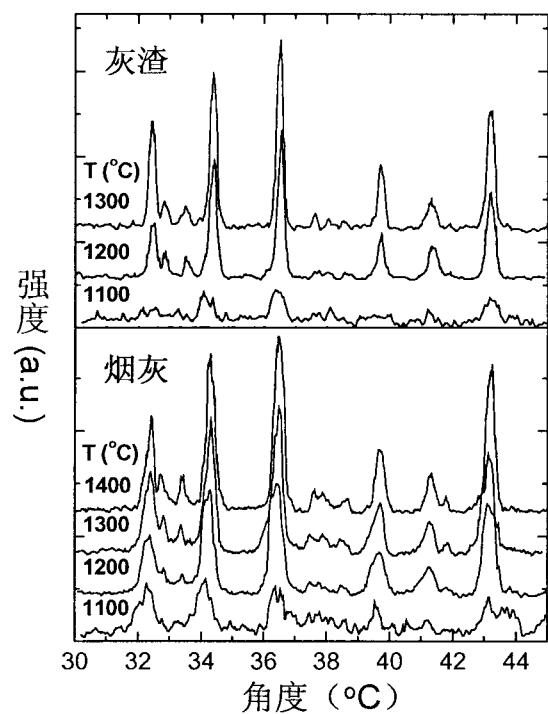


图 3