



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116835628 A

(43) 申请公布日 2023.10.03

(21) 申请号 202311015604.9

(22) 申请日 2023.08.14

(71) 申请人 西安稀有金属材料研究院有限公司

地址 710000 陕西省西安市高新区天谷七  
路996号西安国家数字出版基地C座2  
层

(72) 发明人 韩光达 徐俊杰 邢天 怡裕浩  
贾博谦 薛航

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213  
专利代理师 魏法祥

(51) Int. Cl.

C01F 17/224 (2020.01)

C01F 17/10 (2020.01)

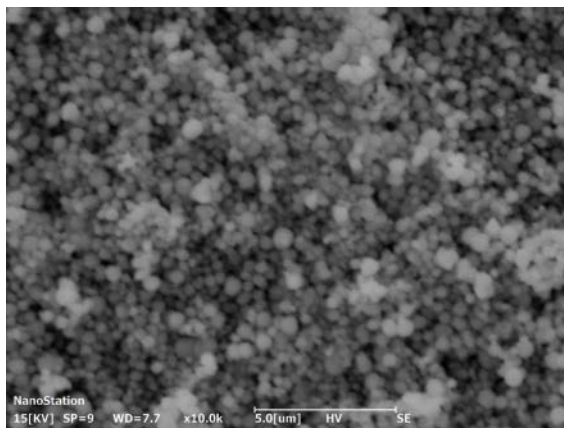
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

### (54) 发明名称

一种单分散球形纳米氧化钆的制备工艺

### (57) 摘要

本发明公开了一种单分散球形纳米氧化钆的制备工艺,包括以下步骤:一、将尿素、钆盐、聚乙烯吡咯烷酮和壳聚糖混合进行水热反应,得到反应液;二、将反应液剪切乳化,离心并洗涤、烘干,得到钆的前驱体络合物;三、将钆的前驱体络合物放入马弗炉中进行两段式焙烧,得到单分散球形纳米氧化钆。本发明分别利用具有很好沉淀、分散作用的尿素、聚乙烯吡咯烷酮以及壳聚糖作为沉淀剂和分散剂,在水热反应得到钆前驱体的同时,对产物进行充分分散以避免其团聚,中间也通过高速剪切机剪切乳化工艺实现其分散性良好的效果,再经两段式焙烧氧化制备得到球形、单分散、尺寸均一稳定的纳米氧化钆粒子,粒径在200~300nm,质量纯度大于99.9%。



1. 一种单分散球形纳米氧化钪的制备工艺,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、将尿素和钪盐加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和壳聚糖搅拌溶解得到混合溶液,再将混合溶液进行水热反应,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机进行剪切乳化,然后离心并取出沉淀物,经洗涤、烘干,得到钪的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钪的前驱体络合物放入马弗炉中进行两段式焙烧,得到单分散球形纳米氧化钪。

2. 根据权利要求1所述的一种单分散球形微米氧化钪的制备工艺,其特征在于,步骤一中所述混合溶液中尿素的浓度为0.05g/mL~0.2g/mL,钪盐的浓度为0.01g/mL~0.05g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.01g/mL~0.05g/mL,壳聚糖的浓度为0.5g/L~1.5g/L;所述钪盐为六水硝酸钪或氯化钪。

3. 根据权利要求1所述的一种单分散球形纳米氧化钪的制备工艺,其特征在于,步骤一中所述水热反应的温度为100℃~160℃,时间为5h~15h。

4. 根据权利要求1所述的一种单分散球形纳米氧化钪的制备方法,其特征在于,步骤二中所述高速剪切机的转数为8000r/min~10000r/min,所述剪切乳化的时间为10min~60min,所述离心的时间为1min~10min,所述洗涤的次数为3次~7次,所述烘干的时间为8h~24h。

5. 根据权利要求1所述的一种单分散球形纳米氧化钪的制备方法,其特征在于,步骤三中所述两段式焙烧中第一段焙烧的温度为300℃~500℃,时间为1h~2h,第二段焙烧的温度为800℃~1000℃,时间为1h~2h。

6. 根据权利要求1所述的一种单分散球形纳米氧化钪的制备方法,其特征在于,步骤三中所述单分散球形纳米氧化钪的粒径为200nm~300nm,质量纯度大于99.9%,其中球形颗粒的质量含量大于99%。

## 一种单分散球形纳米氧化钐的制备工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于微纳米粉体技术领域,具体涉及一种单分散球形纳米氧化钐的制备工艺。

### 背景技术

[0002] 氧化钐( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )用于制备金属钐、钐钴系磁性材料及记忆元件的材料,可作红外线吸收的玻璃添加剂,感光材料中的涂料。氧化钐还应用于陶瓷电容器和催化剂方面,用于电子和陶瓷工业。随着科学技术的发展,将在固态元件和超导技术中将会有重要的应用。氧化钐还可用于用于制造激光材料、微波和红外器材。用于合成其它钐化合物的原料。钐还具有核性质,可用作原子能反应堆的结构材料,屏蔽材料和控制材料,使核裂变产生巨大的能量得以安全利用,在原子能工业上也有较重要的用处。

[0003] 现有制备氧化钐的方法有很多,包括:用碳酸氢铵、氨水和去离子水配制碳酸氢铵溶液,向溶液中加入氯化钐溶液,得到碳酸氢铵、氨水和氯化钐的混合溶液,向混合溶液中加入双氧水生成过氧碳酸钐沉淀,陈化,将沉淀过滤、洗涤、灼烧,灼烧温度为 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ ,保温4h,得到D50为 $30\sim 55\mu\text{m}$ ,呈椭球形的大颗粒氧化钐产品。该类似方法需额外加入双氧水且陈化时间过长,效率低。所得氧化钐颗粒仍然不是球形,且氯根含量较高;除此之外也有以氯化稀土料液为原料,将氯化稀土料液和碳酸氢铵溶液并流加料方式加入到沉淀反应装置中。该类似工艺方法获得氧化钐的形貌一般不太好。

[0004] 总的来说,这些方法都具备明显的工艺特性,所制备的产品也都显现出一定的性能特点,但目前关于单分散球形超细氧化钐制备,一般采用溶胶凝胶法,不仅步骤繁琐,而且耗时长,球形度不高且分散性不好。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种单分散球形纳米氧化钐的制备工艺。本发明将绿色水热反应和两段式焙烧氧化方法相结合,利用尿素作为沉淀剂、聚乙烯吡咯烷酮和壳聚糖作为分散剂及络合剂,中间采用高速剪切机对反应物剪切乳化优化工艺,获得球形、单分散、尺寸均一稳定的纳米氧化钐粒子,有效控制了氧化钐粒子的尺寸和形状,解决了目前制备方法不环保、尺寸控制困难以及分散性不好的难题,并节约了成本。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种单分散球形纳米氧化钐的制备工艺,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、将尿素和钐盐加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和壳聚糖搅拌溶解得到混合溶液,再将混合溶液进行水热反应,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机进行剪切乳化,然后离心并取出沉淀物,经洗涤、烘干,得到钐的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钐的前驱体络合物放入马弗炉中进行两段式焙烧,得

到单分散球形纳米氧化钆。

[0007] 本发明利用具有很好沉淀、分散作用的尿素、聚乙烯吡咯烷酮以及壳聚糖作为沉淀剂和分散剂,在水热反应中进行络合形成络合物 $\text{Sm}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6(\text{NO}_3)_3$ ,得到钆前驱体的同时,对产物进行充分分散以避免其团聚,通过高速剪切机剪切乳化工艺实现其分散性良好的效果,通过两段式焙烧使络合物在氧化成氧化钆的过程中避免直接高温使得颗粒变大团聚更严重,得到单分散球形纳米氧化钆。

[0008] 上述的一种单分散球形微米氧化钆的制备工艺,其特征在于,步骤一中所述混合溶液中尿素的浓度为 $0.05\text{g/mL}\sim 0.2\text{g/mL}$ ,钆盐的浓度为 $0.01\text{g/mL}\sim 0.05\text{g/mL}$ ,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为 $0.01\text{g/mL}\sim 0.05\text{g/mL}$ ,壳聚糖的浓度为 $0.5\text{g/L}\sim 1.5\text{g/L}$ ;所述钆盐为六水硝酸钆或氯化钆。本发明中通过控制尿素的浓度,确保络合剂尿素是在合适的范围内且过量,通过控制聚乙烯吡咯烷酮的浓度,确保表面活性剂在合适的范围内,过少会造成颗粒团聚,过多会造成一定杂质且成本增高,通过控制壳聚糖的浓度,确保分散剂在合适的范围内,过少会造成颗粒团聚,过多会造成一定杂质且成本增高,通过控制钆盐的浓度与尿素、聚乙烯吡咯烷酮以及壳聚糖配合反应,便于最终制备单分散球形纳米氧化钆。

[0009] 上述的一种单分散球形纳米氧化钆的制备工艺,其特征在于,步骤一中所述水热反应的温度为 $100^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ ,时间为 $5\text{h}\sim 15\text{h}$ 。本发明通过控制水热反应的参数,确保在合适的反应温度和反应时间范围,温度过低、时间过短会造成反应不充分无法将完全将反应物转化成生成物;温度过高、时间过长会造成生成物颗粒增大且团聚严重。

[0010] 上述的一种单分散球形纳米氧化钆的制备方法,其特征在于,步骤二中所述高速剪切机的转速为 $8000\text{r/min}\sim 10000\text{r/min}$ ,所述剪切乳化的时间为 $10\text{min}\sim 60\text{min}$ ,所述离心的时间为 $1\text{min}\sim 10\text{min}$ ,所述洗涤的次数为 $3\text{次}\sim 7\text{次}$ ,所述烘干的时间为 $8\text{h}\sim 24\text{h}$ 。本发明通过控制高速剪切机的参数,使水热反应中形成的络合物 $\text{Sm}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6(\text{NO}_3)_3$ 充分剪切乳化的效果,防止转速过低达不到剪切分散的目的,防止转速过高会影响剪切机的使用寿命,防止时间过短达不到剪切分散的目的,防止时间过长会影响剪切机的使用寿命,通过控制洗涤的次数达到洗涤干净的目的,通过控制烘干的时间确保沉淀物良好干燥。

[0011] 上述的一种单分散球形纳米氧化钆的制备方法,其特征在于,步骤三中所述两段式焙烧中第一段焙烧的温度为 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ ,时间为 $1\text{h}\sim 2\text{h}$ ,第二段焙烧的温度为 $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ ,时间为 $1\text{h}\sim 2\text{h}$ 。本发明通过控制两段式焙烧的参数,先在较低温度下烧结再升至较高温度,避免直接高温使得颗粒变大团聚更严重,得到单分散球形纳米氧化钆。

[0012] 上述的一种单分散球形纳米氧化钆的制备方法,其特征在于,步骤三中所述单分散球形纳米氧化钆的粒径为 $200\text{nm}\sim 300\text{nm}$ ,质量纯度大于 $99.9\%$ ,其中球形颗粒的质量含量大于 $99\%$ 。

[0013] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

1、本发明先分别利用具有很好沉淀、分散作用的尿素、聚乙烯吡咯烷酮以及壳聚糖作为沉淀剂和分散剂,在水热反应得到钆前驱体的同时,对产物进行充分分散以避免其团聚,中间也通过高速剪切机剪切乳化工艺实现其分散性良好的效果,然后经焙烧氧化并除去残留的聚乙烯吡咯烷酮和壳聚糖,制备得到球形、单分散、尺寸均一稳定的纳米氧化钆粒子,无需机械分级,以及后续分离清洗工艺,有效控制了氧化钆粒子的尺寸和形状,满足市场的使用需求。

[0014] 2、本发明采用尿素、壳聚糖作为络合剂和分散剂,尿素和壳聚糖来源广,成本低,安全无毒且性能稳定,解决了有毒化学品制备氧化钆不环保的问题,并节省了原料成本,提高了本发明方法的实用性。

[0015] 3、本发明将水热法和两段式焙烧法结合,工艺简单,重复性好,原料来源广,能耗低,有利于大规模工业化生产。

[0016] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的详细描述。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明实施例1制备的单分散球形纳米氧化钆的XRD图。

[0018] 图2为本发明实施例1制备的单分散球形纳米氧化钆的SEM图。

[0019] 图3为本发明对比例1制备的氧化钆的SEM图。

[0020] 图4为本发明实施例5制备的单分散球形纳米氧化钆的SEM图。

## 具体实施方式

### [0021] 实施例1

本实施例包括以下步骤:

步骤一、分别称取12.5g硝酸钆与50g尿素加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入10g聚乙烯吡咯烷酮,0.75g壳聚糖,得到混合溶液,且硝酸钆的浓度为0.025g/mL,尿素的浓度为0.1g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.02g/mL,壳聚糖的浓度为1.5g/L,再将混合溶液移入高压反应釜进行水热反应,水热温度为100℃,水热时间为5h,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机以8000r/min的转数进行剪切乳化30min,然后在4000rpm的转速下离心8min并取出沉淀物,连续洗涤3次,并在60℃下干燥12h,得到钆的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钆的前驱体络合物放入马弗炉中,先升温到500℃焙烧1h,再继续升温到800℃焙烧2h,得到单分散球形的纳米氧化钆。

[0022] 经检测,本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的粒径为200nm~300nm,质量纯度大于99.9%,其中球形颗粒的质量含量大于99%。

[0023] 图1为本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的XRD图,从图1可以看出,在20.05、28.42、32.92、47.04、55.89、58.53、75.90和78.16处有明显的氧化钆衍射峰,说明本实施例制备的产物为氧化钆。

[0024] 图2为本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的SEM图,从图2可以看出,单分散球形纳米氧化钆没有发生团聚,该单分散球形纳米氧化钆的粒径为200nm~300nm。

### [0025] 对比例1

本实施例包括以下步骤:

步骤一、分别称取12.5g硝酸钆与50g尿素加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入10g聚乙烯吡咯烷酮,0.75g壳聚糖,得到混合溶液,且硝酸钆的浓度为0.025g/mL,尿素的浓度为0.1g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.02g/mL,壳聚糖的浓度为1.5g/L,再将混合溶液移入高压反应釜进行水热反应,水热温度为100℃,水热时间为5h,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液在4000rpm的转速下离心8min并取出沉淀物,连

续洗涤3次,并在60℃下干燥12h,得到钆的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钆的前驱体络合物放入马弗炉中,先升温到500℃焙烧1h,再继续升温到800℃焙烧2h,得到纳米氧化钆。

[0026] 经检测,本对比例制备的氧化钆的粒径为300nm左右,质量纯度为99.9%,纳米氧化钆团聚较为严重,85%左右为球形颗粒。

[0027] 图3为本对比例制备的氧化钆的SEM图,从图3中可以看出,纳米氧化钆团聚较为严重。

[0028] 将实施例1与对比例1对比可以看出,高速剪切机工艺步骤至关重要,没有剪切乳化得到纳米氧化钆团聚较为严重。

[0029] 实施例2

本实施例包括以下步骤:

步骤一、分别称取1g硝酸钆与5g尿素加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入1g聚乙烯吡咯烷酮,0.05g壳聚糖,得到混合溶液,且硝酸钆的浓度为0.01g/mL,尿素的浓度为0.05g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.01g/mL,壳聚糖的浓度为0.5g/L,再将混合溶液移入高压反应釜进行水热反应,水热温度为100℃,水热时间6h,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机以8000r/min的转数进行剪切乳化10min,然后在10000rpm的转速下离心1min并取出沉淀物,连续洗涤3次,并在60℃下干燥8h,得到钆的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钆的前驱体络合物放入马弗炉中,先升温到300℃焙烧1h,再继续升温到800℃焙烧2h,得到单分散球形的纳米氧化钆。

[0030] 经检测,本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的粒径为200nm~300nm,质量纯度大于99.9%,其中球形颗粒的质量含量大于99%。

[0031] 实施例3

本实施例包括以下步骤:

步骤一、分别称取1.25g硝酸钆与5g尿素加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入2g聚乙烯吡咯烷酮,0.075g壳聚糖,得到混合溶液,且硝酸钆的浓度为0.025g/mL,尿素的浓度为0.1g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.02g/mL,壳聚糖的浓度为1.5g/L,再将混合溶液移入高压反应釜进行水热反应,水热温度为100℃,水热时间为5h,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机以8000r/min的转数进行剪切乳化30min,然后在4000rpm的转速下离心8min并取出沉淀物,连续洗涤3次,并在60℃下干燥12h,得到钆的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钆的前驱体络合物放入马弗炉中,先升温到500℃焙烧1h,再继续升温到800℃焙烧2h,得到单分散球形的纳米氧化钆。

[0032] 经检测,本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的粒径为200nm~300nm,质量纯度大于99.9%,其中球形颗粒的质量含量大于99%。

[0033] 实施例4

本实施例包括以下步骤:

步骤一、分别称取5g硝酸钆与20g尿素加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入2g聚乙烯吡咯烷酮,0.15g壳聚糖,得到混合溶液,且硝酸钆的浓度为0.05g/mL,尿素的浓度为

0.2g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.02g/mL,壳聚糖的浓度为1.5g/L,再将混合溶液移入高压反应釜进行水热反应,水热温度为160℃,水热时间为15h,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机以9000r/min的转数进行剪切乳化60min,然后在8000rpm的转速下离心10min并取出沉淀物,连续洗涤7次,并在80℃下干燥24h,得到钆的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钆的前驱体络合物放入马弗炉中,先升温到500℃焙烧2h,再继续升温到1000℃焙烧1h,得到单分散球形的纳米氧化钆。

[0034] 经检测,本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的粒径为200nm~300nm,质量纯度大于99.9%,其中球形颗粒的质量含量大于99%。

[0035] 实施例5

本实施例包括以下步骤:

步骤一、分别称取37.5g硝酸钆与150g尿素加入到去离子水中搅拌溶解,然后加入30g聚乙烯吡咯烷酮,2.25g壳聚糖,得到混合溶液,且氯化钆的浓度为0.025g/mL,尿素的浓度为0.1g/mL,聚乙烯吡咯烷酮的浓度为0.05g/mL,壳聚糖的浓度为1.0g/L,再将混合溶液移入高压反应釜进行水热反应,水热温度为130℃,水热时间为5h,得到反应液;

步骤二、将步骤一中得到的反应液利用高速剪切机以10000r/min的转数进行剪切乳化30min,然后在10000rpm的转速下离心3min并取出沉淀物,连续洗涤3次,并在60℃下干燥12h,得到钆的前驱体络合物;

步骤三、将步骤二中得到的钆的前驱体络合物放入马弗炉中,先升温到400℃焙烧1.5h,再继续升温到900℃焙烧1.5h,得到单分散球形的纳米氧化钆。

[0036] 经检测,本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的粒径为200nm~300nm,质量纯度大于99.9%,99%以上为球形颗粒。

[0037] 图4为本实施例制备的单分散球形纳米氧化钆的SEM图,当放大实验反应,氧化钆的形貌基本没有变化,仍能得到单分散球形纳米氧化钆,粒径为200nm~300nm的范围,因此反应结果相对稳定,有利于扩大生产。

[0038] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

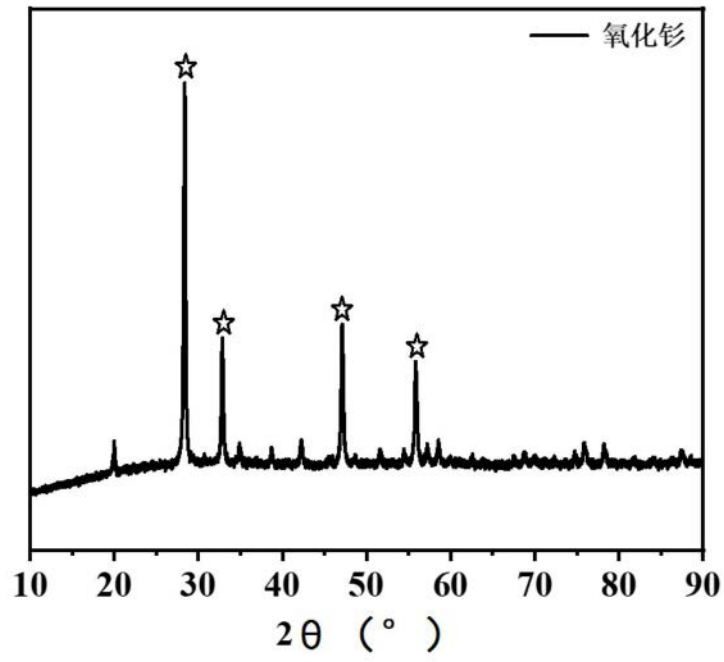


图1

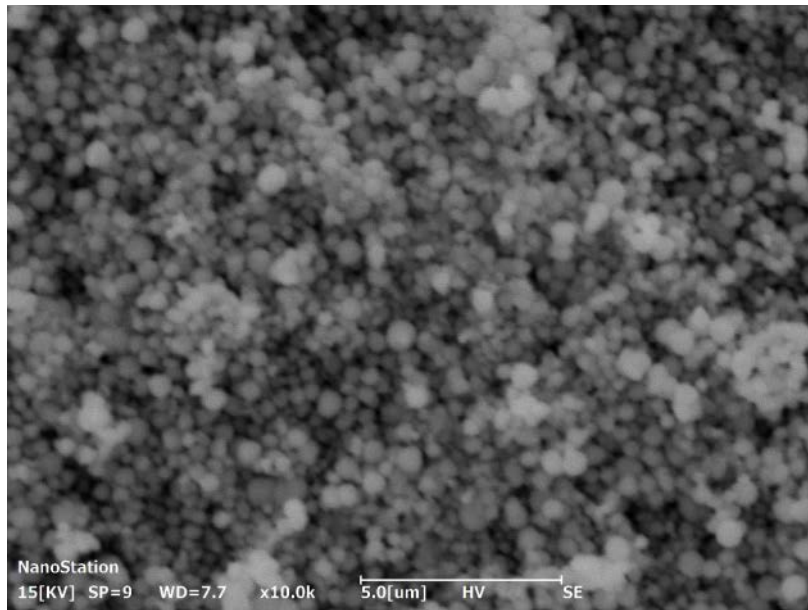


图2

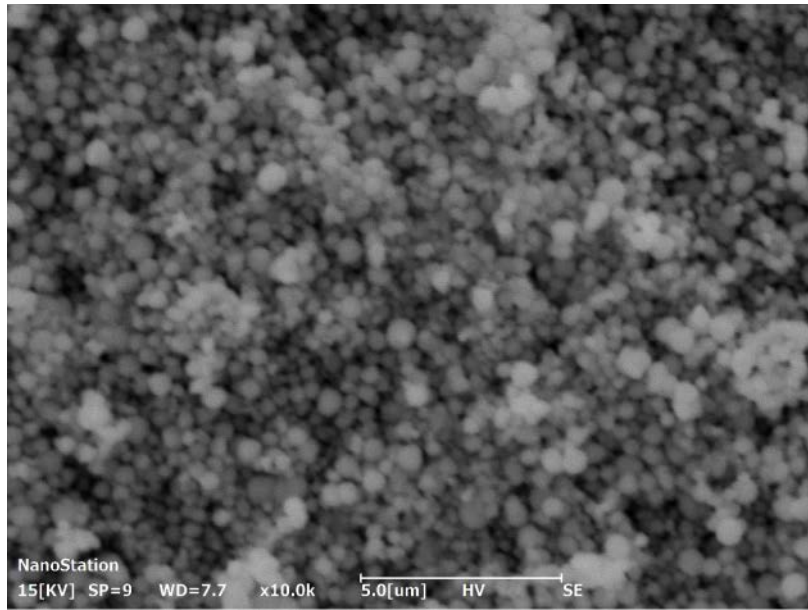


图3

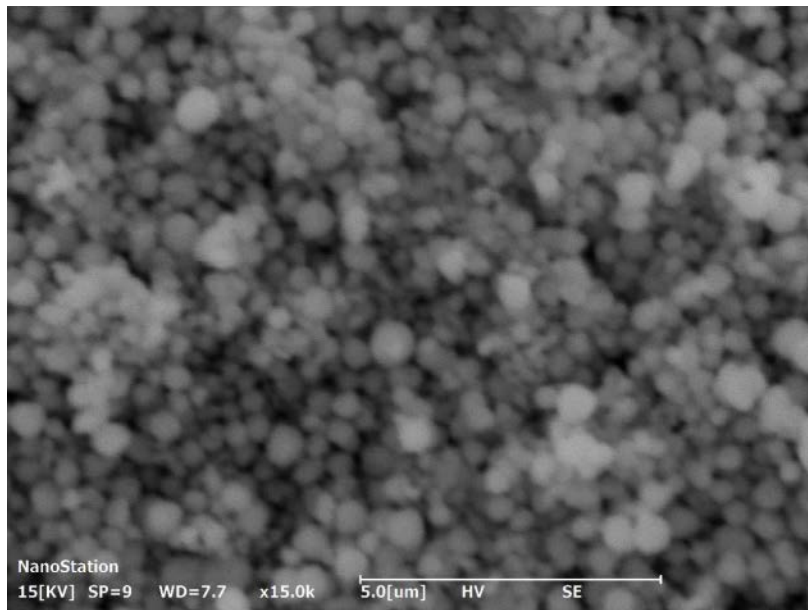


图4