



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101825552 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200910089539.8

(22) 申请日 2009.07.23

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 陈运法 王奇 王震 沈根利
叶树峰

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318

代理人 高宇

structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. 《Materials Chemistry and Physics》.2009, 第 115 卷 (第 1 期), 423 - 428.

Fu Zhou et al..CeO₂ Spherical Crystallites: Synthesis, Formation Mechanism, Size Control, and Electrochemical Property Study. 《J. Phys. Chem. C》. 2007, 第 111 卷 (第 4 期), 1651-1657.

审查员 葛佳佳

(51) Int. Cl.

G01N 15/02 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2008-115370 A, 2008.05.22, 全文.

JP 特开 2002-201023 A, 2002.07.16, 全文.

JP 特开 2005-97642 A, 2005.04.14, 全文.

JP 特表 2005-519756 A, 2005.07.07, 全文.

Sumalin Phoka et al..Synthesis,

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种用作尺寸标准物质的二氧化铈微球的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及计量测试标准量值传递的技术领域,更具体地说,本发明涉及一种用作尺寸标准物质的二氧化铈微球的制备方法。本发明的方法包括 1) 第一次水热反应:混合铈盐、聚乙烯吡咯烷酮和水,搅拌溶解后,移入水热釜中,搅拌反应,冷却后离心获得上清液;以及 2) 第二次水热反应:向获得的上清液中加入铈盐,搅拌均匀后,移入水热釜中,搅拌反应,然后经冷却、离心、清洗获得二氧化铈微球。根据本发明的方法制备的亚微米/纳米级别的二氧化铈微球作为粒度标准物质,其比重大、耐高温、耐酸碱、有机溶剂中不溶胀、不易受细菌侵蚀、具有特定的晶体结构。

1. 一种制备二氧化铈微球的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

1) 第一次水热反应:混合铈盐、聚乙烯吡咯烷酮和水,搅拌溶解后,移入水热釜中,在 $140 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 $12 \sim 48\text{h}$,冷却后离心获得上清液,其中,铈盐与聚乙烯吡咯烷酮的初始质量比为 $1 : (0.5 \sim 3)$,铈盐初始浓度为 $0.09 \sim 0.18\text{mol/L}$;以及

2) 第二次水热反应:向获得的上清液中加入铈盐,搅拌均匀后,移入水热釜中,在 $140 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 $12 \sim 48\text{h}$,然后经冷却、离心、清洗获得二氧化铈微球,其中,所述铈盐的浓度为 $0.03 \sim 0.06\text{mol/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铈盐为易溶解于水的三价铈盐。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述铈盐为硝酸铈或氯化铈。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为 $8000 \sim 360000$ 。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述聚乙烯吡咯烷酮为 PVP K15、PVP K17、PVP K25、PVP K30、PVP K40、PVP K60 或 PVP K90。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,水热釜填充度为 $50 \sim 80\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在两次水热反应中搅拌的转速为 $10 \sim 800\text{rpm}$ 。

一种用作尺寸标准物质的二氧化铈微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及计量测试标准量值传递的技术领域,更具体地说,本发明涉及一种用作尺寸标准物质的二氧化铈微球的制备方法。

背景技术

[0002] 随着粉体技术和纳米科技的发展,亚微米/纳米粉体吸引了越来越多的目光,其发展和应用潜力毋庸置疑,因此对亚微米/纳米尺度粉体的检测需求日益迫切,与此相适应的各种粒度测量技术和仪器也不断进步。但由于粒度表征的复杂性,无论粒度测量遵循何种原理,粒度测量手段无一例外地需要亚微米/纳米级粒度标准物质(SRM)进行校正或验证。此外,在胶体体系的研究中,亚微米/纳米级粒度标准物质还是测定细菌、病毒、核糖体和小细胞物质大小的方便工具。粒度标准物质属于工程技术特性测量标准物质。

[0003] 目前国际上使用的亚微米/纳米级粒度标准物质包括单分散的聚苯乙烯微球,如1960、1961、1963和1964号聚苯乙烯微球,分散在水中的浓度约为0.5wt%,和 SiO_2 微球,可选择尺寸范围在 $0.5 \sim 1.6 \mu\text{m}$,分散在水中的浓度约为2wt%。

[0004] 作为粒度标准物质,聚苯乙烯和二氧化硅微球具有很多优点,但是,有机物聚苯乙烯密度低($1.06\text{g}/\text{cm}^3$),与水的密度差过小,在有机溶剂中易溶胀,不耐高温,另外聚苯乙烯易受细菌侵蚀;而二氧化硅属于无定形态,不耐碱和氢氟酸,水热稳定性较差。

[0005] 水热法是在特制的密闭反应容器高压釜里,采用水溶液作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并重结晶而制得结晶颗粒产物。水热法与其它二氧化铈制备方法主要不同点有:水热法直接从溶液中制备出结晶颗粒;可通过起始物质前驱物控制粉体颗粒的形貌和晶相;通常无需锻烧和研磨过程而得到低团聚度的颗粒产物。将铈盐沉淀物进行水热晶化制备二氧化铈颗粒的研究报道很多,但单纯的水热方法得到纳米二氧化铈颗粒粒度和形貌可控程度低。

[0006] 常见的模板法制备二氧化铈的工艺是在铈盐的沉淀反应中加入模板剂,然后通过煅烧得到二氧化铈纳米线、纳米棒或纳米颗粒,如将醋酸铈在丙二醇中回流而后将沉淀物煅烧,制得了粒径 $1 \mu\text{m}$ 左右的二氧化铈微球。这类基于沉淀煅烧的工艺,得到的颗粒物团聚程度高,形貌不够规则。

[0007] 还有报道,在水热条件下,用不同模板剂诱导硝酸铈水解成核晶化制得亚微米级多晶二氧化铈微球,该过程将模板法与水热相结合,制得了球形度较高的氧化铈颗粒,但颗粒尺寸的均一性仍然较差。

[0008] 因此,目前二氧化铈球形颗粒控制合成的研究还很不成熟,要在亚微米、纳米尺度范围得到球形度及单分散性良好的二氧化铈颗粒还需要探索新的合成工艺。本发明提出了一种复合模板晶种诱导水热法来可控合成尺寸均一的单分散二氧化铈微球。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种制备用作尺寸标准物质的二氧化铈微球的方法。

[0010] 本发明提供的二氧化铈微球为无机-有机杂化微球,由二氧化铈与聚乙烯吡咯烷酮分子组成,其中二氧化铈与聚乙烯吡咯烷酮的重量比为 11 ~ 16 : 1,该无机-有机杂化微球为多晶结构,属于立方晶系,晶体结构为萤石型(如图 1 所示),晶胞为面心立方结构,微球形状因子小于 1.2,尺寸范围为 90nm ~ 450nm,尺寸值的相对不确定度小于 5%。

[0011] 本发明在模板法与水热法相结合的基础上,提出了一种复合模板晶种诱导水热法来可控合成单分散二氧化铈微球,通过所制得的无机-有机复合模板作为晶种,来均匀诱导铈盐水解成核,强化水热晶化过程,通过对合成参数的控制,得到系列尺寸均一的单分散球形二氧化铈颗粒。

[0012] 根据本发明的制备二氧化铈微球的方法,包括以下步骤:

[0013] 1) 第一次水热反应:混合铈盐、聚乙烯吡咯烷酮和水,搅拌溶解后,移入水热釜中,在 140 ~ 280℃下搅拌反应 12 ~ 48h,冷却后离心获得上清液,其中,铈盐与聚乙烯吡咯烷酮的初始质量比为 1 : 0.5 ~ 3,铈盐初始浓度为 0.09 ~ 0.18mol/L;以及

[0014] 2) 第二次水热反应:向获得的上清液中加入铈盐,搅拌均匀后,移入水热釜中,在 140 ~ 280℃下搅拌反应 12 ~ 48h,然后经冷却、离心、清洗获得二氧化铈微球,其中,所述铈盐的浓度为 0.03 ~ 0.06mol/L。

[0015] 根据本发明的方法,所述铈盐为易溶解于水的三价铈盐,所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为 8000 ~ 360000,包括 PVP K15、PVP K17、PVP K25、PVP K30、PVP K40、PVP K60 和 PVP K90;水热釜填充度为 50 ~ 80%;在两次水热反应中搅拌的转速为 10 ~ 800rpm。

[0016] 具体地,根据本发明的方法:

[0017] 首先,将铈盐、聚乙烯吡咯烷酮和水按一定比例混合进行第一次水热反应。反应自然冷却后,对该反应产物混合液进行液固分离,先在高速离心反应产物混合液,颗粒物沉于离心管底部,将上层清液缓慢倒入事先洁净处理过的离心管中,对上层清液再次在高速离心,该过程至少重复两次或两次以上,所得到的上层液即为无机-有机复合模板液,其中氧化铈晶种与吡咯烷酮环相互作用,镶嵌在聚乙烯吡咯烷酮分子链中,形成无机有机复合模板,均匀分布于整个反应体系中。

[0018] 然后,将经过离心处理的上清液缓慢倒入事先准备好的干净容器中,向其中加入一定量铈盐,均匀混合溶解后,进行二次水热反应,新加入的铈盐分子在晶种的诱导下,在整个体系中均匀成核,在几乎相同的条件下结晶长大。自然冷却后,对该反应产物混合液进行液固分离,先高速离心反应产物混合液,颗粒物沉于离心管底部,除去上层液,向离心管中注入去离子水,搅拌混合后再次离心,如此反复对所得到的颗粒物进行离心洗涤三次或三次以上,最终按所需浓度比,将颗粒物分散在水相中。

[0019] 上述步骤中,对水热反应产物进行液固分离和颗粒离心洗涤时,高速离心机的转速至少为 10000rpm,离心温度在 -4 ~ 0℃,单次离心时间至少为 20min。

[0020] 对得到的颗粒分散液进行装瓶,在若干瓶样品中随机取样,采用高精度的激光粒度仪,依照《ISO Guide 35:2006, Reference materials-General and statistical principles for certification, IDT》和《GB/T 15000.3-2008 标准样品工作导则(3) 标准样品定值的一般原则和统计方法》的原则对样品单元进行均匀性和稳定性的监测与评价以及定值,依照国标《ISO 13322-1 Particle size analysis-Image analysis methods-Part 1: Static image analysis methods》和《GB/T 21649.1-2008 粒度分析图像分析法第 1

部分：静态图像分析法》的方法原理，采取透射电镜多家实验室联合定值的方法对颗粒尺寸进行定值，并根据《JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement》和《JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示》的原则进行不确定的分析。

[0021] 根据本发明的方法制备的亚微米 / 纳米级别的二氧化铈微球作为粒度标准物质，其比重大、耐高温、耐酸碱、有机溶剂中不溶胀、不易受细菌侵蚀、具有特定的晶体结构。目前国际上还未有将具晶体结构的无机氧化物微球颗粒作为亚微米 / 纳米级别尺寸标准物质的报道。根据本发明的方法制备的二氧化铈微球球形度及单分散性良好（见图 2 和图 3），尺寸值的相对不确定度小于 5%，形状因子小于 1.2。

附图说明

[0022] 图 1 为所制得的氧化铈微球颗粒 XRD 衍射图谱；

[0023] 图 2 为所制得的氧化铈微球颗粒 TEM 照片；

[0024] 图 3 为所制得的氧化铈微球颗粒 SEM 照片。

具体实施方式

[0025] 实施例 1

[0026] 将 19.6g 硝酸铈、9.8g 聚乙烯吡咯烷酮 (K90) 和 400g 水混合，搅拌溶解后，稀释至 500mL，倒入 1000mL 的水热釜中，设定水热温度为 140℃、转速 800rpm，进行第一次水热反应，48h 后停止反应。待反应釜冷却后，将该反应产物混合液在 -4℃ 的离心温度和 10000rpm 的离心转速下离心 20min，颗粒物沉于离心管底部，将上层清液缓慢倒入事先洁净处理过的离心管中收集而废弃底部颗粒物，对上层清液再次在同样的温度和转速下高速离心 20min，去除离心管底部颗粒物，收集上层清液，如此反复处理两次，得上层清液即为无机有机复合模板液。将复合模板液倒入事先准备好的干净容器中，用去离子水定容至 500mL，向其中加入 6.5g 硝酸铈，搅拌溶解后，倒入 1000mL 的水热釜中，设定水热温度为 140℃、转速 800rpm，进行二次水热反应，48h 后停止反应。待反应釜冷却后，将该反应产物混合液在 -4℃ 的离心温度和 10000rpm 的离心转速下离心 20min，收集沉于离心管底部的颗粒物，除去上层液，向离心管中注入去离子水，搅拌混合后在同样的条件下再次离心 20min，如此反复对所得到的颗粒物进行离心洗涤三次，最终配成浓度为 0.5wt% 的水分散液，装瓶。

[0027] 依照《ISO Guide 35:2006, Reference materials-General and statistical principles for certification, IDT》和《GB/T 15000.3-2008 标准样品工作导则 (3) 标准样品定值的一般原则和统计方法》的原则，采用高精度的激光粒度仪对样品单元进行均匀性和稳定性的监测与评价，在若干瓶样品中随机取样，进行均匀性检测，随机抽测 15 瓶样品，每个样品测量三次，对所得 45 个数据进行特性值统计分析，狄克逊准则判断上述数据无界外值，经过 F 检验无明显差异，均匀性良好。采取先密后疏的原则在一年半的时间内取 6 个时间点，对随机抽取的样品进行稳定性检验，所得到的特性数据经过 t 检验证明无明显差异，说明稳定性良好，超过一年。依照国标《ISO 13322-1 Particle size analysis-Image analysis methods-Part 1:Static image analysis methods》和《GB/T 21649.1-2008 粒度分析图像分析法第 1 部分：静态图像分析法》的方法原理，采取透射电

镜多家实验室联合定值的方法对颗粒尺寸进行定值,并根据《JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement》和《JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示》的原则进行不确定的分析。所得到的氧化铈尺寸标准微球量值及其不确定度为: $(90.6 \pm 3.1) \text{ nm}$, 相对不确定度为 3.4%。微球形状因子为 1.07。利用热失重分析仪对微球颗粒进行分析,其中二氧化铈与聚乙烯吡咯烷酮的重量比为 16 : 1。

[0028] 实施例 2

[0029] 将 55.6g 硝酸铈、48.5g 聚乙烯吡咯烷酮 (K30) 和 650g 水混合,搅拌溶解后,稀释至 800mL,倒入 1000mL 的水热釜中,设定水热温度为 170℃、转速 25rpm,进行第一次水热反应,24h 后停止反应。待反应釜冷却后,将该反应产物混合液在 -3℃ 的离心温度和 10000rpm 的离心转速下离心 20min,颗粒物沉于离心管底部,将上层清液缓慢倒入事先洁净处理过的离心管中收集而废弃底部颗粒物,对上层清液再次在同样的温度和转速下高速离心 20min,去除离心管底部颗粒物,收集上层清液,如此反复处理两次,得上层清液即为无机有机复合模板液。将复合模板液倒入事先准备好的干净容器中,用去离子水定容至 800mL,向其中加入 13.8g 硝酸铈,搅拌溶解后,倒入 1000mL 的水热釜中,设定水热温度为 160℃、转速 15rpm,进行二次水热反应,24h 后停止反应。待反应釜冷却后,将该反应产物混合液在 -3℃ 的离心温度和 10000rpm 的离心转速下离心 20min,收集沉于离心管底部的颗粒物,除去上层液,向离心管中注入去离子水,搅拌混合后在同样的条件下再次离心 20min,如此反复对所得到的颗粒物进行离心洗涤三次,最终配成浓度为 0.5wt% 的水分散液,装瓶。

[0030] 根据实施例 1 提到的方法原理进行均匀性检测,随机抽测 15 瓶样品,每个样品测量三次,对所得 45 个数据进行特性值统计分析,狄克逊准则判断上述数据无界外值,经过 F 检验无明显差异,均匀性良好。采取先密后疏的原则在一年半的时间内取 6 个时间点,对随机抽取的样品进行稳定性检验,所得到的特性数据经过 t 检验证明无明显差异,说明稳定性良好,超过一年。根据实施例 1 提到的方法原理进行定值和不确定度分析,实施例 2 所得到的氧化铈尺寸标准微球量值及其不确定度为: $(152.7 \pm 4.3) \text{ nm}$, 相对不确定度为 2.8%。微球形状因子为 1.14。利用热失重分析仪对微球颗粒进行分析,其中二氧化铈与聚乙烯吡咯烷酮的重量比为 15 : 1。

[0031] 实施例 3

[0032] 将 158.8g 氯化铈、165.3g 聚乙烯吡咯烷酮 (K60) 和 1900g 水混合,搅拌溶解后,稀释至 2100mL,倒入 3000mL 的水热釜中,设定水热温度为 180℃、转速 450rpm,进行第一次水热反应,36h 后停止反应。待反应釜冷却后,将该反应产物混合液在 0℃ 的离心温度和 20000rpm 的离心转速下离心 25min,颗粒物沉于离心管底部,将上层清液缓慢倒入事先洁净处理过的离心管中收集而废弃底部颗粒物,对上层清液再次在同样的温度和转速下高速离心 25min,去除离心管底部颗粒物,收集上层清液,如此反复处理两次,得上层清液即为无机有机复合模板液。将复合模板液倒入事先准备好的干净容器中,向其中加入 30g 氯化铈,搅拌溶解后,用去离子水定容至 2100mL,倒入 2000mL 的水热釜中,设定水热温度为 170℃、转速 400rpm,进行二次水热反应,30h 后停止反应。待反应釜冷却后,将该反应产物混合液在 0℃ 的离心温度和 20000rpm 的离心转速下离心 25min,收集沉于离心管底部的颗粒物,除去上层液,向离心管中注入去离子水,搅拌混合后在同样的条件下再次离心 25min,如此反

复对所得到的颗粒物进行离心洗涤三次,最终配成浓度为 0.4wt% 的水分散液,装瓶。

[0033] 根据实施例 1 提到的方法原理进行均匀性检测,随机抽测 15 瓶样品,每个样品测量三次,对所得 45 个数据进行特性值统计分析,狄克逊准则判断上述数据无界外值,经过 F 检验无明显差异,均匀性良好。采取先密后疏的原则在一年半的时间内取 6 个时间点,对随机抽取的样品进行稳定性检验,所得到的特性数据经过 t 检验证明无明显差异,说明稳定性良好,超过一年。根据实施例 1 提到的方法原理进行定值和不确定度分析,实施例 3 所得到的氧化铈尺寸标准微球量值及其不确定度为 : $(350.7 \pm 6.1) \text{ nm}$,相对不确定度为 1.7%。微球形状因子为 1.15。利用热失重分析仪对微球颗粒进行分析,其中二氧化铈与聚乙烯吡咯烷酮的重量比为 13 : 1。

[0034] 实施例 4

[0035] 将 125g 硝酸铈、375g 聚乙烯吡咯烷酮 (K15) 和 1200g 水混合,搅拌溶解后,稀释至 1600mL,倒入 2000mL 的水热釜中,设定水热温度为 280℃、转速 10rpm,进行第一次水热反应,12h 后停止反应。待反应釜冷却后,将该反应产物混合液在 0℃ 的离心温度和 20000rpm 的离心转速下离心 25min,颗粒物沉于离心管底部,将上层清液缓慢倒入事先洁净处理过的离心管中收集而废弃底部颗粒物,对上层清液再次在同样的温度和转速下高速离心 25min,去除离心管底部颗粒物,收集上层清液,如此反复处理两次,得上层清液即为无机有机复合模板液。将复合模板液倒入事先准备好的干净容器中,用去离子水定容至 1600mL,向其中加入 41.6g 硝酸铈,搅拌溶解后,倒入 2000mL 的水热釜中,设定水热温度为 280℃、转速 10rpm,进行二次水热反应,12h 后停止反应。待反应釜冷却后,将该反应产物混合液在 0℃ 的离心温度和 20000rpm 的离心转速下离心 25min,收集沉于离心管底部的颗粒物,除去上层液,向离心管中注入去离子水,搅拌混合后在同样的条件下再次离心 25min,如此反复对所得到的颗粒物进行离心洗涤三次,最终配成浓度为 0.3wt% 的水分散液,装瓶。

[0036] 根据实施例 1 提到的方法原理进行均匀性检测,随机抽测 15 瓶样品,每个样品测量三次,对所得 45 个数据进行特性值统计分析,狄克逊准则判断上述数据无界外值,经过 F 检验无明显差异,均匀性良好。采取先密后疏的原则在一年半的时间内取 6 个时间点,对随机抽取的样品进行稳定性检验,所得到的特性数据经过 t 检验证明无明显差异,说明稳定性良好,超过一年。根据实施例 1 提到的方法原理进行定值和不确定度分析,实施例 2 所得到的氧化铈尺寸标准微球量值及其不确定度为 : $(450.8 \pm 7.1) \text{ nm}$,相对不确定度为 1.6%。微球形状因子为 1.16。利用热失重分析仪对微球颗粒进行分析,其中二氧化铈与聚乙烯吡咯烷酮的重量比为 11 : 1。

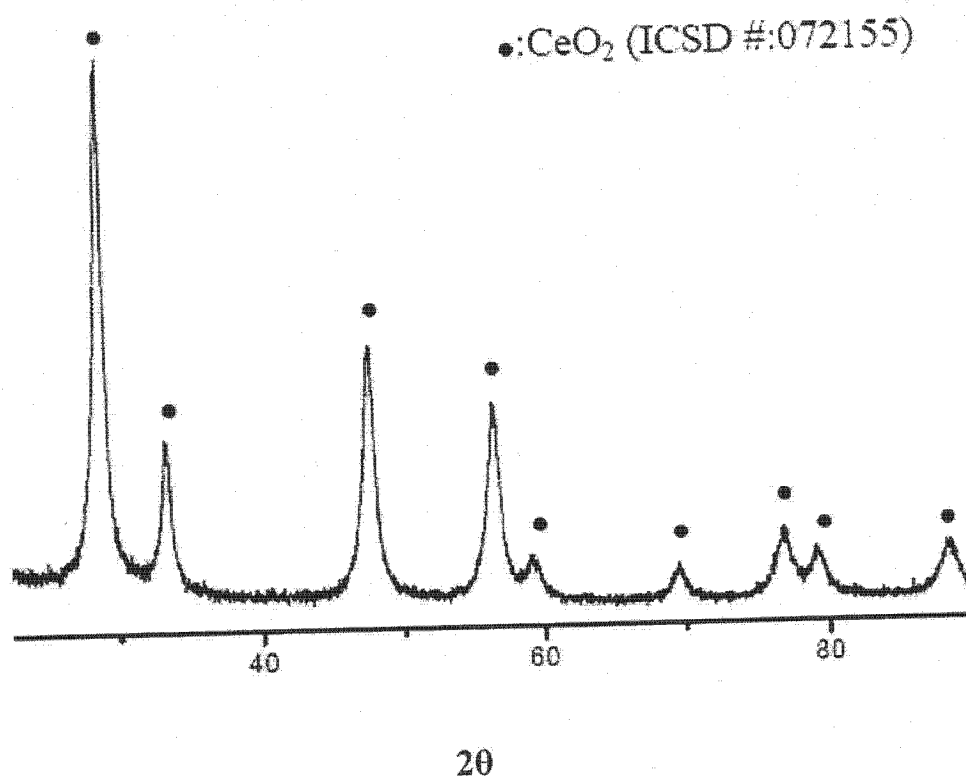


图 1

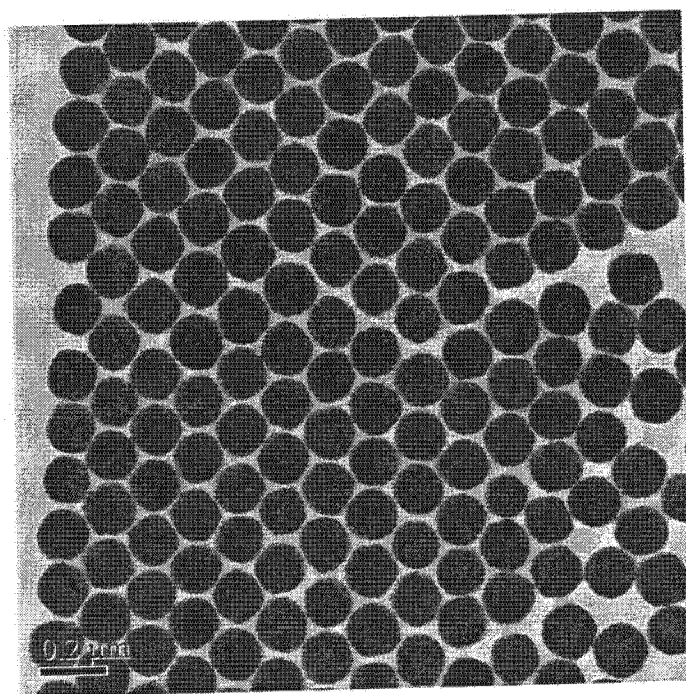


图 2

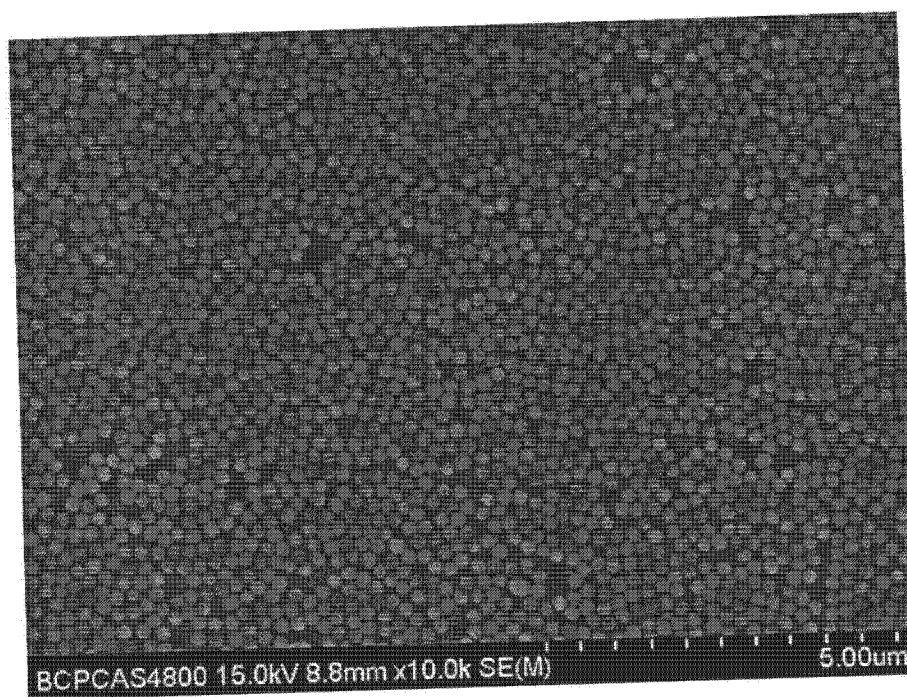


图 3