

离子交换树脂均匀沉淀法制备 Nd_2O_3 纳米粒子的研究

刘颖^{1,2}, 冯金朝¹

1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

2. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022

摘要 以 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 分别采用阴离子交换树脂均匀沉淀法和阳离子交换树脂均匀沉淀法制备 Nd_2O_3 前驱体, 经 700 °C 焙烧后制得 Nd_2O_3 纳米晶体 a 和 b。分别用热分析、X 射线粉末衍射、透射电子显微镜、高分辨电子显微镜、选用电子衍射和 BET 等对前驱体和样品进行表征, 并对均匀沉淀形成机理进行了探讨。结果表明, 制备的 Nd_2O_3 纳米晶体属六方晶系, 样品分散性较好, 平均粒径约为 26 ~ 32 nm; Nd_2O_3 纳米晶体清晰、有序的电子衍射点阵, 表明晶体的结晶度较好; 样品 a 和样品 b 的比表面积分别是 42.57 和 29.43 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。离子交换树脂均匀沉淀法具有操作简单易行, 对设备要求不高, 成本低, 同时避免使用有机溶剂和表面活性剂, 污染小, 后处理容易, 离子交换树脂可再生重复使用等优点。

关键词 离子交换树脂均匀沉淀法; Nd_2O_3 ; 纳米材料

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2413-04

引言

我国稀土资源十分丰富, 稀土氧化物是 21 世纪稀土材料的重要组成部分^[1,2], 其中 Nd_2O_3 是较为重要的轻稀土氧化物, 主要应用于催化、光学、电子、陶瓷、电池、超导材料等领域^[3-8]。 Nd_2O_3 纳米晶体具有与传统氧化钕材料不同的许多特殊性质, 成为近年来功能材料的研究热点^[9-11]。

Nd_2O_3 纳米晶体的制备方法有反向微乳液法^[12]、化学沉淀法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]、水热合成法^[15]、固相法^[16]和燃烧法^[17]等。化学沉淀法制备纳米粒子时, 通常采用直接沉淀法和均匀沉淀法。直接沉淀法在沉淀剂加入时总是伴随沉淀剂浓度局部过浓的现象, 促使形成大量细小沉淀。由于颗粒形成快, 晶体往往不完整, 表面积大, 因此吸附或包夹杂质比较多, 需要多次洗涤, 耗水量大, 干燥时间长, 易于结成硬块。而均匀沉淀法克服了直接沉淀法的不足, 加入到溶液中的试剂是通过化学反应逐步、均匀地在溶液内部产生沉淀粒子, 粒度均匀、致密, 便于洗涤, 纯度高^[18,19]。本文采用阴离子交换树脂均匀沉淀法和阳离子交换树脂均匀沉淀法, 通过控制树脂的用量和加入速度, 使沉淀离子或沉淀剂在溶液中缓慢、均匀地产生, 避免反应物浓度局部过浓的现象。

另外, 反应的温度也会影响前驱体颗粒的大小, 本文实验的优化温度为 40 ~ 50 °C, 若达到 70 °C, 混合物就形成胶体, 并与树脂粘为一团, 难于分离。实验结果表明, 用本法制备的 Nd_2O_3 纳米晶体属六方晶系, 产品具有纯度较高, 分散性较好, 操作简单, 避免使用有机溶剂和表面活性剂及离子交换树脂可再生重复使用等优点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (包头稀土研究院), NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCl 均为分析纯试剂; 201 $\times 7$ 型阴离子交换树脂 (交换容量为 3.5 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 天津南开大学); 001 $\times 7$ 型阳离子交换树脂 (交换容量为 3.4 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 天津南开大学, 使用前转型为 $\text{R}_3\text{-Nd}$); 实验用水为二次蒸馏水。

ZR Y-IP 综合热分析仪 (上海精科公司); NEXWS-670 型红外光谱仪 (Nicolet 公司, 美国); X 射线衍射仪 (D8-advance, Bruker 公司, 德国, Cu 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 40 kV/40 mA); JEM-2010 型透射电子显微镜 (日本电子公司, 日本); ASAP-2020 型比表面测定仪 (麦克公司, 美国); 树脂分离器 (自制, 0.061 mm 孔径)。

收稿日期: 2008-02-18, 修订日期: 2008-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20767004), 中央民族大学“985 工程”项目 (CUN985-3-3), 中央民族大学“211 工程”项目 (CUN211-6), 内蒙古自治区自然科学基金重点项目 (200711020202) 和内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJ06108) 资助

作者简介: 刘颖, 女, 1963 年生, 中央民族大学生命与环境科学学院教授 e-mail: ly@mnu.edu.cn

1.2 Nd₂O₃ 纳米晶体的制备

(1) 称取适量 Nd(NO₃)₃ · 6H₂O, 溶于一定量水中, 加热至 40 °C。不断搅拌下, 将一定量 R-OH 树脂在特定时间内加入, 随着树脂的加入, 溶液中不断产生灰色 Nd(OH)₃, 待交换反应进行完全后, 分离树脂, 陈化 0.5 h。沉淀抽滤、洗涤, 在 80 °C 下将滤饼恒温干燥, 得前驱物 Nd(OH)₃, 记为 a'。将前驱物在 700 °C 焙烧 1.5 h, 得 Nd₂O₃ 样品, 记为 a。

(2) 另称取适量 (NH₄)₂C₂O₄, 溶于一定量水中, 水浴加热至 40 °C, 不断搅拌下, 将制备好 R₃-Nd 型树脂在特定时间内加入, 随着 R₃-Nd 的加入, 溶液中不断地生成粉灰色的 Nd₂(C₂O₄)₃ 沉淀, 待交换反应进行完全后, 分离树脂, 陈化 0.5 h。沉淀抽滤、洗涤, 在 80 °C 下将滤饼恒温干燥, 得前驱物 Nd₂(C₂O₄)₃, 记为 b'。将前驱物在 700 °C 焙烧 1.5 h 即得 Nd₂O₃ 样品, 记为 b。

2 结果与讨论

2.1 前驱物 TG-DTA 分析

Nd₂O₃ 前驱物 a 和 b' 的 TG-DTA 分析结果见图 1。样品 a 的前驱物 a' (Nd(OH)₃) 在温度低于 100 °C 时开始出现失重趋势, 对应于 DTA 曲线中 78.78 °C 的吸热峰, 在 225 ~ 420 °C 时呈现快速失重现象, 对应于 DTA 曲线上 365.83 °C 的吸热峰。在 78.78 ~ 420 °C 总失重为 11.2%, 这主要是 Nd(OH)₃ 表面吸附的少量水的脱附和 Nd(OH)₃ 脱去的约 2/3 水。图 1 表明 Nd(OH)₃ 在 225 °C 之前具有较高的热稳定性, 而在 420 °C 后, Nd(OH)₃ 呈现缓慢脱水趋势, 逐步脱去剩余的约 1/3 的水, 对应于 DTA 曲线上 660.80 °C 附近宽化的吸热峰。在 710 °C 后继续升温, 样品重量不再发生明显变化, 整个过程样品的总失重为 14.9%。与按 Nd(OH)₃ 计算所得的理论失重率 13.84% 基本相符, 表明样品 a 的前驱物为 Nd(OH)₃。

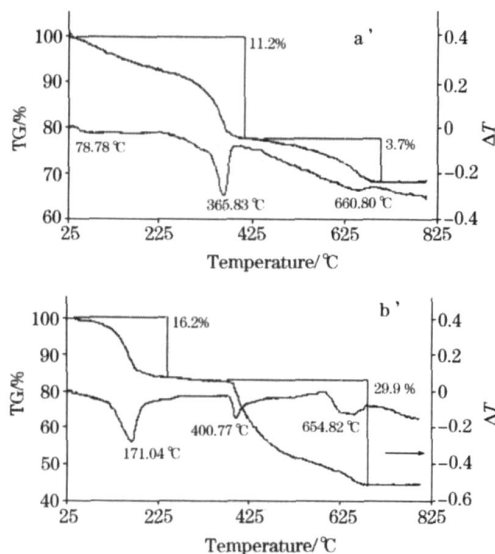


Fig 1 TG-DTA curves of the precursor a' and b'

由图 1 中样品 b 的前驱物 b' (Nd₂(C₂O₄)₃ · 6H₂O) 的 TG-DTA 曲线可以看出, 前驱物在 70 ~ 725 °C 之间有 3 个吸热峰。在 70 ~ 260 °C 间失重率为 16.2%, 对应于 DTA 曲线上 171.04 °C 的吸热峰, 在 380 ~ 725 °C 间, 总失重率为 29.9% (热分解产物为 CO 和 CO₂^[20]), 对应于 DTA 曲线在 400.77 和 654.82 °C 两个吸热峰, 温度超过 750 °C 后, 没有进一步的热失重。整个过程总的失重率为 46.1%, 与按 Nd₂(C₂O₄)₃ · 6H₂O 计算所得的理论失重率 49.06% 基本接近, 表明样品 b 的前驱物 b' 为 Nd₂(C₂O₄)₃ · 6H₂O。

2.3 纳米 Nd₂O₃ 的物相分析

图 2 样品 a 的 X 射线衍射数据与标准卡片对照, 发现与 PDF 卡 No. 21-0597 一致, 样品 a 属于六方晶系 Nd₂O₃。图谱上存在 2 (θ = 26.69, 29.80, 30.80, 40.50, 47.50, 53.50 和 57.00) 的衍射峰, 分别对应于六方晶系的 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 和 (112) 晶面。从 XRD 图上可以看出, 主要特征衍射峰较尖锐无杂峰, 说明结晶性良好、纯度高。由 Debye-Scherrer 方程 $D = K / \cos \theta$, 计算样品 a 的平均粒径约为 26 nm。

图 2 样品 b 中可以找到与六方晶系 PDF 卡 No. 78-1090 匹配的衍射峰, 判断样品 b 属于六方晶系 Nd₂O₃。图谱上存在 2 (θ = 19.07, 27.89, 32.32, 46.35 和 54.93) 的衍射峰, 分别对应于六方晶系的 (211), (222), (400) 和 (622) 晶面, 且图中主要特征衍射峰很尖锐, 说明结晶性良好。由 Debye-Scherrer 方程 $D = K / \cos \theta$, 计算样品 b 的平均粒径约为 32 nm。

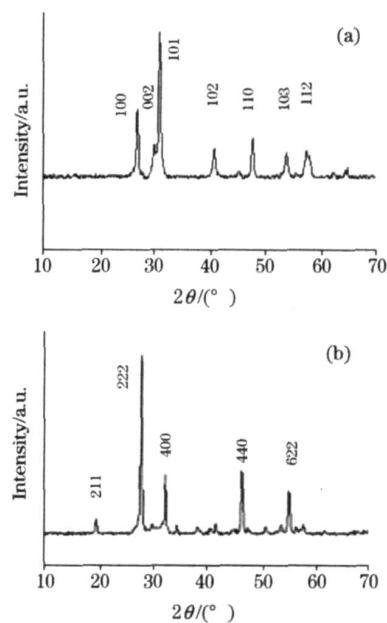


Fig 2 XRD patterns of sample a and sample b

2.4 纳米 Nd₂O₃ 的形貌及比表面积分析

图 3 为样品 a 的 TEM 图。从图中可以看出样品 a 的 Nd₂O₃ 微粒分散性非常好, 团聚现象不明显, 形貌近似为立方球形, 边缘清晰, 其粒径范围在 20 ~ 30 nm, 与 XRD 分析结果基本吻合; 图 4 为样品 a 的选区 HRTEM 图, 可以清晰

地观察到晶格条纹,晶面间距 d_{101} 值为 0.29 nm;图 4 的内插图为样品 a 的电子衍射图,其清晰而规则有序的点阵表明,样品 a 晶体的结晶度很好,图中可观察到对应六方晶系的(110)和(012)晶面。

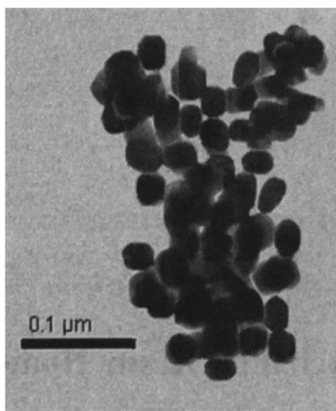


Fig. 3 TEM photograph of sample a (20 K)

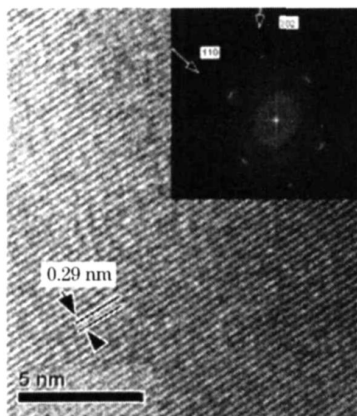


Fig. 4 HRTEM images of sample a (500 K)

图 5 为样品 b 的 TEM 图。从图中可以看出,样品 b 形貌近似立方球形,有轻微的团聚,其粒径范围在 15 ~ 40 nm,与 XRD 分析结果基本符合。图 6 为样品 b 的选区 HRTEM 图,可观察到清晰的晶格条纹,图 6 的内插图为样品 b 的电子衍射图。

样品 a 的比表面积为 $42.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,样品 b 的比表面积为 $29.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

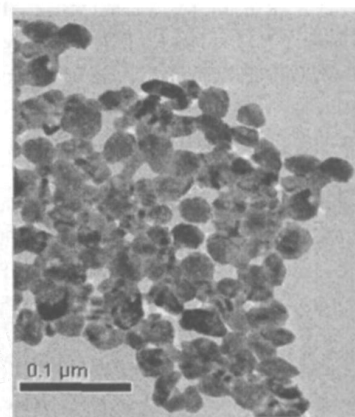


Fig. 5 TEM photograph of sample b (20 K)

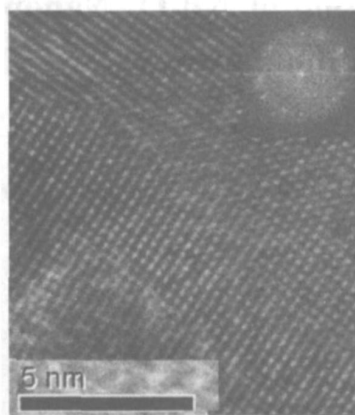


Fig. 6 HRTEM images of sample b (500 K)

3 结 论

(1) 分别采用阴离子交换树脂均匀沉淀法和阳离子交换树脂均匀沉淀法制备了粒径大小较均匀(26 ~ 32 nm)、结晶度和分散性较好的 Nd_2O_3 纳米晶体。产物为球形,属六方晶系。

(2) 在制备前驱物的过程中由于杂质离子可交换到树脂上,所以省去对前驱物进行过多洗涤,且前驱物较纯净;本法具有操作简单易行,对设备要求不高,成本低,同时避免使用有机溶剂和表面活性剂,污染小,后处理容易,离子交换树脂可再生重复使用等优点。

参 考 文 献

- [1] HE Hua, YE Hai-ying, LIU Xu-hui (何 华, 叶海英, 刘旭辉). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1164.
- [2] SONG Guo-li (宋国利). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2414.
- [3] XU Hong, CAI Hong-hua, LUO Zhong-kuan (徐 宏, 蔡弘华, 罗仲宽). Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2003, 19: 627.
- [4] Kus S, Otremba M, Taniowski M. Fuel, 2003, 82: 1331.
- [5] Bazzi R, Brenier A, Perriat P, et al. Journal of Lumin., 2005, 113: 161.
- [6] Dakhel A A. J. Alloys Compd., 2004, 376: 38.

- [7] Therese G H A , Kamath P V . Chem. Mater. , 1999 , 11 : 3561 .
- [8] Zhu J L , Zhou Y H , Yang H X . J. Power Sources , 1997 , 69 : 169 .
- [9] Survase D V , Gupta M , Asthana S N . Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. , 2002 , 45 (1-2) : 161 .
- [10] Bazzi R , Brenier A , Perriat P , et al . Journal of Lumin. , 2005 , 113 (1-2) : 16 .
- [11] Wu Yang , Youli Qi , Yongjun Ma , et al . Mater. Chem. Phys. , 2004 , 84 (1) : 5 .
- [12] Que W X , Kam C H , Lam Y L , et al . J. Appl. Phys. , 2001 , 90 : 4865 .
- [13] Bazzi R , Flores-Gonzalez M A , Louis C , et al . Journal of Lumin. , 2003 , 102-103 : 445 .
- [14] Zawadzki M , Kepi ski L . J. Alloys Compd. , 2004 , 380 : 255 .
- [15] Kepi ski L , Zawadzki M , Mista W . Solid State Sci. , 2004 , 6 : 1327 .
- [16] Miyata S . Clays and Clay Miner. , 1983 , 31 : 305 .
- [17] Yang W , Qi Y L , Ma Y J , et al . Mater. Chem. Phys. , 2004 , 84 : 52 .
- [18] FU Xian-cai (傅献彩) . University Chemistry (大学化学) . Beijing : Higher Education Press (北京 : 高等教育出版社) , 1999 . 310 .
- [19] Andr ́e Verg ́e M , Martinez-Gallego M . J. Mater. Sci. , 1992 , 27 (14) : 3756 .
- [20] LI Yuzeng (李余增) . Thermal Analysis (热分析) . Beijing : Tsinghua University Press (北京 : 清华大学出版社) , 1987 .

Preparation of Nd₂O₃ Nanoparticles by Ion Exchange Resin Homogenous Precipitation Method

LIU Ying^{1,2} , FENG Jinchao¹

1. College of Life and Environmental Science , Central University for Nationalities , Beijing 100081 , China
2. College of Chemistry and Environmental Science , Inner Mongolia Normal University , Huhhot 010022 , China

Abstract In the present paper , homogenous precipitation with Nd(NO₃)₃ · 6H₂O and (NH₄)₂C₂O₄ · 2H₂O , a strong base anion exchange resin and strong acidic cation exchange resin , respectively , and subsequent calcination of precursors at 700 °C were used to synthesize Nd₂O₃ nanoparticles. In the precipitation from homogeneous solution , the relative supersaturation is always low and the local reagent excesses do not occur because the precipitating agent appears homogeneously throughout the entire solution. In general , homogeneous precipitates are better suited for analysis than precipitates formed by direct addition of a reagent. The concentration of reactant , reaction temperature and time are important factors which dominate the morphology and structure size of the Nd₂O₃ nanoparticles. Assay results showed that between 40 and 50 °C , when the ion exchange resin was added tardily with continuous stirring and mixing , the precursor could be obtained after being filtered , washed , and dried at 80 °C . The Nd₂O₃ sample was obtained via calcination of the precursor at 700 °C for 1.5 h. The morphology , size and distribution of the precursors and samples were characterized by TG-DTA , XRD , TEM , HR-TEM , SAED and BET techniques. The forming mechanism of homogenous precipitation was discussed detailedly. The results indicated that the Nd₂O₃ nanocrystal prepared with the present method belonged to hexagonal crystal system , and its average diameter was 26-32 nm with better decentralization. The electron diffraction pattern which had a clear and regular lattice of Nd₂O₃ confirmed that the particles were monocrystals. The specific surface area of sample a and sample b was 42.57 and 29.43 m² · g⁻¹ , respectively. The ion exchange resin homogenous precipitation method has such advantages as low cost , environmentally benign innocuity of the starting reagents , the simplicity of the synthetic route , easy recycling of ion exchange resin and so on , making it a promising method to be scaled up for industrial production.

Keywords Ion exchange resin homogenous precipitation method ; Nd₂O₃ ; Nanomaterials

(Received Feb. 18 , 2008 ; accepted May 22 , 2008)