



球形纳米氧化钇粉体的制备工艺

贾佑顺, 吴洪达, 张泽远, 张兵兵

(广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006)

摘要:以尿素为沉淀剂, $Y(NO_3)_3$ 为钇源, 选用不同表面活性剂, 采用均相沉淀法成功制备不同粒径的球形纳米氧化钇粉体 (Y_2O_3), 研究反应时间、反应温度、反应物浓度、表面活性剂类型及用量对 Y_2O_3 形貌及粒径的影响; 通过激光粒度 Zeta 电位仪、SEM 对样品进行表征。结果表明, 反应时间、反应物浓度、表面活性剂、反应温度会影响粉体的分散性及粒径大小, CTAB 与 PEG-4000 复合使用, 可显著减小 Y_2O_3 的粒径, 提高粉体分散性, 得到的氧化钇粒径大小约为 50 nm。

关键词: 均相沉淀法; 球形纳米氧化钇; 尿素; 表面活性剂

中图分类号: TQ133.23

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)05-0073-04

Preparation process of nano-sized Y_2O_3 spherical powders

JIA Youshun, WU Hongda,

ZHANG Zeyuan, ZHANG Bingbing

(College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The different particle size of nano-sized Y_2O_3 spherical powders were successfully prepared by homogeneous precipitation method, with different surfactants, urea as the precipitating agent and $Y(NO_3)_3$ as the yttrium source. The factors such as the reaction time, reaction temperature, reactants concentration, surfactant type and dosage on the morphology and particle size of Y_2O_3 powders were studied. The samples were characterized by laser particle size analyzer and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the reaction time, reactants concentration, surfactants, reaction temperature affect the dispersant and particle size of the powders, the mixed using of CTAB and PEG-4000 reduce the particle size of Y_2O_3 significantly and improve dispersion of particles, and the particle size of Y_2O_3 powders is

收稿日期 2016-06-20, 修回日期 2016-11-14。

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目, 编号: 桂科攻 1598007-25。

第一作者简介: 贾佑顺(1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向为无机功能材料制备。E-mail: jiayoushun123@163.com。

通信作者简介: 吴洪达(1958-), 男, 教授, 硕士生导师, 研究方向为无机功能材料制备。E-mail: whongda@126.com。

about 50 nm.

Keywords: homogeneous precipitation method; nano-sized Y_2O_3 powder; urea; surfactants

纳米氧化钇材料具有尺寸小、比表面积大、表面能高等特点, 与传统材料相比具有独特的物理化学性能, 在荧光材料^[1-2]、催化材料^[3-4]、激光材料^[5-6]、高级陶瓷^[7-8]等领域有广泛的应用。由于纳米粒子具有较大的表面能, 粒子处于不稳定状态, 纳米粒子很容易团聚, 失去纳米粒子所具有的特性, 因此严重影响到纳米材料的应用。表面活性剂的使用可以很好地减少团聚状态的产生与存在^[9-10]。文献研究表明, 在沉淀反应过程中, 利用沉淀粒子吸附表面活性剂产生的空间位阻^[11-12]或沉淀粒子的静电斥力^[13], 可以阻止固相粒子靠近, 从而可获得粒径较小且基本无团聚的纳米微粒。

Adrine 等^[14]和 Qin 等^[15]采用均相沉淀法, 在较低的反应物浓度下分别制备出粒径为 120、200 nm 左右的氧化钇粉体, 但是使用的反应原料浓度太低, 不利于大规模生产。本文中以 $Y(NO_3)_3$ 、尿素为基本原料, 选用聚乙二醇 4000 (PEG-4000) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为分散剂, 采用均相沉淀法, 可在较高的原料浓度下制备出单分散球形氧化钇粉体, 最小粒径达到 50 nm 左右。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂: 氧化钇粉末(纯度(质量分数) $\geq 99.999\%$, 广西有色金属集团金源稀土股份有限公司); 尿素 (H_2NCONH_2 , 分析纯, 台山市粤侨试剂塑料有限公司); CTAB(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 无水乙醇(C_2H_5OH , 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂); 浓硝酸(HNO_3)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$)、PEG-4000、PEG-6000 和 PEG-10000(分析纯, 汕头市西陇化工股份有限公司)。

仪器: DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); DDS-11A 电导率仪(上海虹益仪器仪表有限公司); Zetasizer Nano ZSP 纳米粒度、Zeta 电位和绝对分子量分析仪(英国

Malvern) JSM-7800F Prime 场发射扫描电子显微镜 (日本电子株式会社)。

1.2 氧化钇粉体的制备方法

配制一定浓度的硝酸钇水溶液,加入一定量尿素和表面活性剂,搅拌溶解均匀后,放入水浴锅中,控制转速恒温反应一定时间,冷却至室温后,离心分离,用去离子水和无水乙醇洗涤氧化钇前驱体沉淀 2 次,烘干,煅烧,得到 Y_2O_3 粉体。

2 结果与讨论

2.1 反应时间的影响

维持反应液中 CTAB 的质量浓度为 3 g/L, 90 °C 搅拌反应,在不同时间取出一定量反应母液放入比色管中,静置观察。

表 1 反应体系中各因素条件随反应时间的变化

Tab. 1 Changes of factors in system with reaction time

反应时间 /min	母液 Zeta 电位值 /mV	母液 Y^{3+} 浓度 /($mol \cdot L^{-1}$)	母液尿素浓度 /($mol \cdot L^{-1}$)
15	32.2	0.066 61	0.490 3
30	36.6	0.049 59	0.402 9
45	30.7	0.043 63	0.328 8
60	29.1	0.036 82	0.258 1
75	26.7	0.028 76	0.196 5
90	22.4	0.022 83	0.149 0

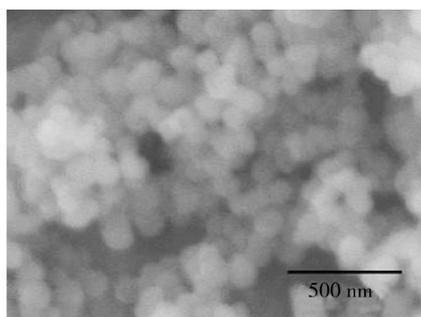
发现,反应时间分别为 4、60、75、90 min 的反应液静置后,分别在 1.5、1、0.5 h 及 10 min 有沉降出现在试管底部,而反应时间为 15、30 min 的反应液没有发生沉降。分别测定相应母液的 Zeta 电位值、 Y^{3+} 浓度、尿素浓度,结果见表 1。

由表 1 可见,反应时间越长,母液的 Zeta 电位值越小,氧化钇前驱体粒径越大。这是因为,随着反应时间的延长,大量尿素的水解,体系中离子浓度迅速增大,氧化钇前驱体颗粒表面的双电层变薄,体系 Zeta 电位值减小,导致颗粒间静电排斥力减小,纳米微粒团聚加剧,体系稳定性下降;另一方面,随着反应时间延长,体系中前驱体粒子浓度也会增大,导致颗粒间距离减小,彼此吸引力增大,粒子之间的碰撞机会增多,引起前驱体颗粒迅速团聚生成大块产物。这种现象可以通过胶粒团聚的 DLVO 理论^[6]或式(1)给予解释。

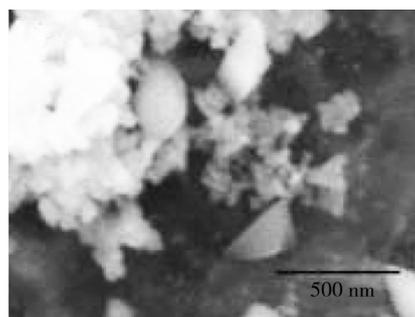
$$E = E_0 + E_v = \frac{1}{2} \varepsilon r \psi_0^2 \exp(-\kappa H) - \frac{A}{12H} \quad (1)$$

式中 E 为球形胶粒间总的相互作用能; ε 为溶液的介电常数; r 为粒子半径; ψ_0 为粒子表面的 Zeta 电位值; H 为粒子间距离; κ 为常数; A 为 Hamaker 常数。

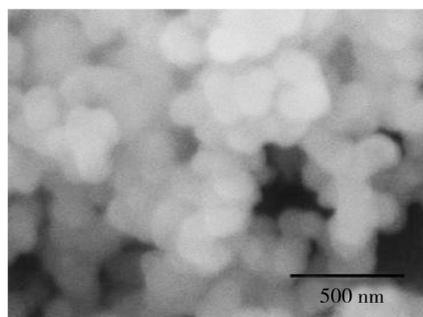
图 1 为氧化钇 SEM 图像。在前期生成的纳米粒子团聚或长大沉降的同时,溶液中剩余的反应物也会继续反应生成新的微粒,此时,溶液中物料浓度相对较小,表面活性剂吸附于微粒表面,可有效阻止微粒团聚或长大,最终出现大块氧化钇与小颗粒氧化钇



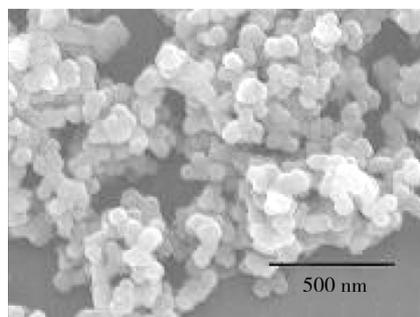
a Y^{3+} 和尿素浓度为 0.075 :0.75 与 CTAB 反应 30 min



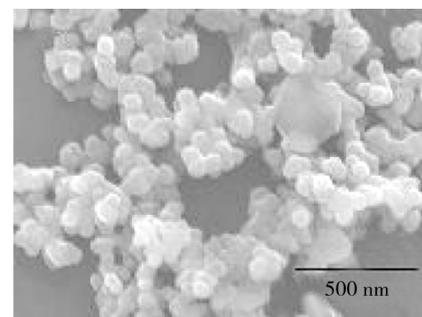
b Y^{3+} 和尿素浓度为 0.075 :0.75 时 CTAB 反应 90 min



c Y^{3+} 和尿素浓度为 0.1 :1.0 时与 CTAB 反应 30 min



d Y^{3+} 和尿素浓度为 0.1 :1.0 时与 CTAB 和 PEG 反应 4000 :30 min



e Y^{3+} 和尿素浓度为 0.075 :0.75 与 CTAB 反应 95 °C 反应 30 min

图 1 不同条件下氧化钇 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of Y_2O_3 under various conditions

共存的现象,如图 1b 所示,因此,在较高浓度下制备氧化钇时,反应时间的控制至关重要。

图 2 为尿素溶液电导率随温度的变化。

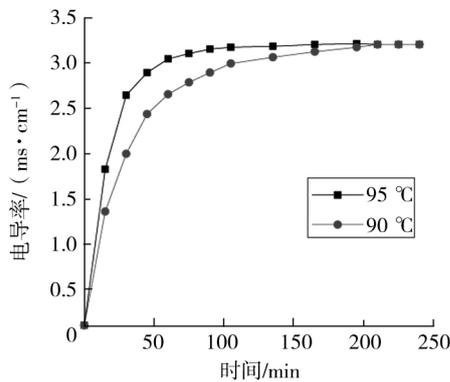


图 2 尿素溶液电导率随反应温度和时间的变化
Fig. 2 Change of urea solution conductivity with reaction temperature and time

考虑到尿素分解速率随温度升高而增大,有可能增大氧化钇前驱体成核速率,期望能制得粒径更小的氧化钇,但从结果来看,90 和 95 °C 温度下制得的氧化钇晶粒直径相差不大,如图 1a 和图 1e 所示。

2.2 Y(NO₃)₃ 浓度的影响

反应过程中 Y(NO₃)₃ 浓度对氧化钇形貌的影响如图 1a 和 1c 所示。随着反应物浓度增大,体系过饱和度增大,有助于大量成核,形成粒径较小的前驱体颗粒,但是微粒间的距离减小,造成大量粒子吸引碰撞团聚在一起形成大块团聚体。为了在较高反应物浓

度下合成粒径小的前驱体,同时阻止大量共存的微粒间发生团聚,在反应体系中添加了 CTAB 与 PEG-4000 两种表面活性剂,利用 CTAB 与 PEG-4000 的协同作用,成功获得分散性较好的氧化钇粉体,结果如图 1d 所示。该结果表明,选择相对高的反应物浓度,可以提高成核速率,达到“爆发成核”目的,易于形成尺寸细小的颗粒,但需考虑防止微粒间的团聚,选择合适的表面活性剂是一个有效的措施。

2.3 表面活性剂的影响

PEG 是一种非离子型表面活性剂,具有醚键与羟基 2 种亲水基,可以与胶粒表面建立起较强的氢键,从而在其表面形成一圈大分子亲水保护层,起到空间位阻效应,因此可以很好地防止颗粒团聚。分别使用 PEG-4000、PEG-6000、PEG-10000 作为分散剂制备氧化钇,结果如图 3 所示。

研究发现,在使用 PEG-4000 作为分散剂时,粒子的分散性要比 PEG-6000、PEG-10000 好,且粒径较小,平均粒径约为 80 nm,如图 3a 所示。主要是因为相对分子量过大的分散剂,由于其分子链较长,因此容易发生彼此交联,引起晶粒团聚,而当使用分子量适中的分散剂 PEG-4000 时,会在晶粒表面形成有效的包覆膜使晶粒彼此隔离,不易发生交联引起晶粒团聚。

2.4 CTAB 与 PEG-4000 复合作用的影响

为了考察 CTAB 与 PEG 复合修饰沉淀微粒的效果,固定 CTAB 的用量为 3 g/L,改变 PEG-4000 的用量分别为 5.0、7.5、10.0 g/L。图 3 为产物氧化钇 SEM 图像。

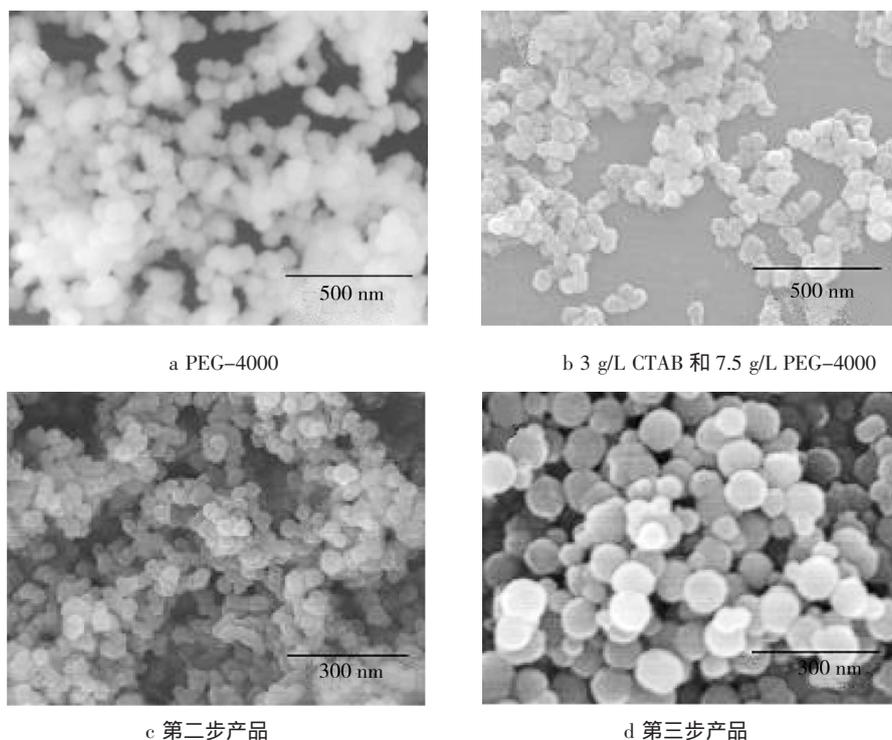


图 3 不同表面活性剂条件下氧化钇的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of Y₂O₃ under different surfactants

· 粉体加工与处理 ·

实验发现：在 PEG-4000 的用量为 7.5 g/L 时，制备出的氧化钇粒径最小，约为 50 nm，如图 3b 所示。对比图 2a、图 3a 和图 3b 可以看出：CTAB 与 PEG 复合作用，不仅可以减弱氧化钇颗粒间的团聚，而且可以使氧化钇粒径更小。其原因主要是非离子表面活性剂 PEG-4000 不存在电荷且基团庞大，使阳离子表面活性剂 CTAB 很容易嵌入其中，两者易在纳米颗粒的表面上形成一种复合膜，减少了 CTAB 亲水基团间同性电荷的排斥，使粒子吸附层更为紧密，提高了表面斥力位能，同时增加空间位阻作用，这种复合膜结构可用图 4 示意。当 PEG-4000 用量较少时，其对前驱体颗粒的包覆不充分，造成颗粒间团聚；当 PEG-4000 用量较大时，过量的表面活性剂之间会产生桥联作用，同样造成颗粒间团聚现象的发生。

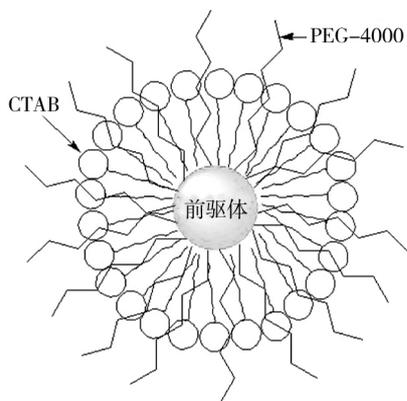


图 4 阳离子表面活性剂 CTAB 和 PEG-4000 的复合作用机理

Fig. 4 Synergistic effect mechanism of mixture of cationic surfactant CTAB and nonionic surfactant PEG-4000

2.5 分步多次反应的影响

缩短反应时间，一方面可以缩短晶核的生长时间，另一方面可以减少晶核间的碰撞时间，得到粒径小且基本不团聚的纳米氧化钇，但是反应不充分，无法保证产率。为此，采用分步多次反应的方法，即混合液先反应 30 min 后离心分离后，澄清母液再反应 45 min 离心分离，之后母液再反应 120 min。所得产物形貌如图 3b、3c 和 3d 所示，发现 1 步和第 2 步产物粒径小且均一，但第 3 步所得产物粒径较大且不均匀。原因是第 3 步反应体系浓度减小，体系过饱和度减小，成核速率变慢，成核过程不再是“爆发成核”，但反应时间长，前期生成的粒子有充分时间长大，最终造成氧化钇粒径分布变宽。

3 结论

1) 在采用均相沉淀法制备纳米级球形氧化钇粉

体时，反应物浓度过大会引起纳米粒子严重团聚，控制反应时间可以有效控制氧化钇的粒径大小和团聚。

2) 使用复合表面活性剂的效果好于单一表面活性剂时的效果。在 CTAB 与 PEG-4000 复合使用量分别为 3.0、7.5 g/L 时，反应温度为 90 °C 下，制得的氧化钇粉体粒径分布更窄，最小粒径为 50 nm 左右。

参考文献(References)：

- [1] KUMAR D, SHARMA M, PANDEY O P. Morphology controlled $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphors with enhanced photoluminescence properties [J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 158(2): 268-274.
- [2] ORLOVSKII Y V, POPOV A V, PLATONOV V V, et al. Fluctuation kinetics of fluorescence hopping quenching in the $Nd^{3+}:Y_2O_3$ spherical nanoparticles [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 139(7): 91-97.
- [3] WANG Y, WANG L, GAN N, et al. Evaluation of $Ni/Y_2O_3/Al_2O_3$ catalysts for hydrogen production by autothermal reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(21): 10 971-10 979.
- [4] LIU H M, HE D H. Properties of Ni/Y_2O_3 and its catalytic performance in methane conversion to syngas [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14 447-14 454.
- [5] SERANTONI M, MERCADELLI E, COSTA A L, et al. Microwave-assisted polyol synthesis of sub-micrometer Y_2O_3 and $Yb-Y_2O_3$ particles for laser source application [J]. *Ceramics International*, 2010, 36(1): 103-106.
- [6] KOPYLOV Y L, KRAVCHENKO V B, KOMAROV A A, et al. $Nd:Y_2O_3$ nanopowders for laser ceramics [J]. *Optical Materials*, 2007, 29(10): 1 236-1 239.
- [7] ZHANG H, LU H, ZHU Y W, et al. Preparations and characterizations of new mesoporous ZrO_2 and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 spherical powders [J]. *Powder Technology*, 2012, 227(9): 9-16.
- [8] 王霞, 常启兵. 纳米 Y_2O_3 对多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷的助烧结作用研究 [J]. *中国陶瓷*, 2013, 49(11): 151-154.
- [9] 黄应钦, 成晓玲, 白晓军, 等. 表面活性剂在超细粉体制备和分散中的应用 [J]. *日用化学工业*, 2006, 36(1): 30-33.
- [10] 王培义, 张晓丽, 徐甲强. 表面活性剂在纳米材料形貌调控中的作用及机理研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2007, 35(6): 14-17.
- [11] 曹钦存, 赵跃智, 张战营. 表面活性剂 PEG 对制备 Co_3O_4 前驱体的影响 [J]. *粉末冶金技术*, 2010, 28(4): 301-304.
- [12] 周超, 高延敏, 王丹, 等. 表面活性剂 PVP、CTAB 协同效应对制备 Cu_2ZnSnS_4 微粒的影响 [J]. *材料研究学报*, 2013, 27(5): 515-519.
- [13] 褚娜, 李莉, 高宇, 等. CTAB 辅助合成纳米复合材料 $Ag/ZnO-TiO_2$ 及其紫外光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2013, 29(5): 991-998.
- [14] ADRINE M K, FARHAD G F, HOSSEIN S, et al. Microwave assisted synthesis of monodispersed Y_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ particles [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(2): 2006-2014.
- [15] QIN X P, YANG H, ZHOU G H, et al. Synthesis of submicron-sized spherical Y_2O_3 powder for transparent YAG ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(2): 170-174.
- [16] 崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.