

水热法合成氢氧化钇纳米管

田俐, 陈稳纯, 陈琳, 梁恩湘, 张馨

(湖南科技大学 化学与化工学院, 湘潭 411201)

摘要: 以 Y_2O_3 为原料, 在密闭反应器中采用水热法合成氢氧化钇纳米管. 分别采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 和热重-差热分析 (TG-DTA) 方法对所合成的氢氧化钇纳米管进行了物相、形貌、成分表征和热稳定性分析. 对影响氢氧化钇纳米管形成的反应条件如水热温度和水热时间进行了研究, 采用透射电镜 (TEM) 分析了产物各个生长阶段的形貌, 推测了氢氧化钇纳米管的形成机理. 研究表明: 水热法制备氢氧化钇纳米管材料的最佳合成条件是乙醇和水作为溶剂, pH 值为 11~12、反应温度为 220℃、反应时间为 24h; 氢氧化钇纳米管的形成过程可以分为两个阶段: 第一阶段为钇前驱体的产生, 第二阶段为钇前驱体转变为氢氧化钇纳米管.

关键词: 水热合成; 氢氧化钇; 纳米管

中图分类号: O641

文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis of Yttrium Hydroxide Nanotubes

TIAN Li, CHEN Wen-Chun, CHEN Lin, LIANG En-Xiang, ZHANG Xin

(Hunan University of Science and Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Yttrium hydroxide nanotubes were synthesized by hydrothermal method using Y_2O_3 as raw materials. And then yttrium hydroxide nanotubes were characterized by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) to investigate the phase, morphology, composition and heat stability of the products. Effects of reaction temperature and hydrothermal time on the formation of hydroxide yttrium nanotubes were studied. The results indicate that the optimal reaction conditions of hydroxide yttrium nanotubes are as follows: $T = 220^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 11 \sim 12$ and $t = 24\text{h}$. The formation mechanism of hydroxide yttrium nanotubes is suggested to be two-step process, the initiative production of yttrium precursor and the successional achievement of hydroxide yttrium nanotubes.

Key words: hydrothermal synthesis; yttrium hydroxide; nanotubes

自 1991 年发现碳纳米管以来, 一维纳米结构材料 (管状、棒状、带状等) 的制备技术一直备受世人关注. 研究者利用多种物理、化学方法已经合成出多种一维纳米结构材料, 并对纳米结构材料的物理、化学性质及实际应用开展了广泛的研究^[1-3]. 稀土化合物, 包括一些稀土元素氢氧化合物, 因其 4f 层的电子跃迁表现出独特的光学、催化和磁学性质, 广泛地应用于各个领域, 例如高质量磷光体, 上转换材料, 催化剂等^[4-7].

材料的形貌和尺寸直接影响其应用性能, 随着材料纳米尺寸的减小, 其光学、磁学、催化等物理化学性质会有不同程度的加强. 而材料的形貌和尺寸又与不同的合成方法密切相关^[8]. 水热法是指在特制的

密闭反应器中, 采用水溶液作为反应体系, 在高温、高压的环境下制备、合成无机材料的一种有效方法, 反应条件温和, 反应速率较快. 近年来, 水热技术广泛用于纳米微粒的制备^[9-12]. 采用水热合成法, 成功合成了大量一维纳米结构材料^[13, 14]. 本工作采用无模板法, 以水热合成制备氢氧化钇纳米管.

1 实验部分

1.1 氢氧化钇纳米管的合成

首先称取 5.64g Y_2O_3 溶于 5mL 浓硝酸, 稀释后配制成 0.25mol/L $Y(NO_3)_3$ 溶液. 量取 2mL 已配制

好的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液于烧杯中,加无水乙醇 4mL,再加入 4mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 $\text{pH} = 11 \sim 12$, 所得溶液倒入 20mL 反应釜中,控制反应釜的填充度为 60% ~ 70%, 于 220℃ 烘箱中反应 24h, 取出后冷却至室温. 开釜,过滤得到产物,用蒸馏水、无水乙醇多次洗涤,然后将产品置于 100℃ 烘箱中干燥,以待进一步表征.

1.2 粉体表征

采用日本 RIGAKU D/Max 2200 VPC 型粉末 X 射线衍射仪分析产品物相, 镍滤光片, 石墨单色器, $\text{Cu-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$), 高压稳定电源为 40kV、30mA, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$. 采用 Link ISIS-300X 牛津电子能谱分析系统进行产物成分分析; 采用日本电子株式会社 FEI Quanta 400 热场发射电镜扫描仪(加速电压为 15 kV)和 JEM 2010HR 型透射电镜扫描仪(加速电压为 200 kV)观察产物的形貌和结构. 采用北京光学仪器厂 WCT-1A 微机差热天平分析产品受热时的热力学行为, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛. 红外光谱测量在 Bio-Rad 的 FTS135 型红外光谱仪上进行, 扫描范围为 $450 \sim 4000\text{cm}^{-1}$, KBr 压片.

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钇纳米管的表征

2.1.1 产物的 X 射线粉末衍射分析

对所合成的产物进行了 X 射线粉末衍射(XRD)测试, 其结果示于图 1. 从图 1 中可以看出, 所合成的产物的所有衍射峰与纯六方相 $\text{Y}(\text{OH})_3$ (JCPDS: 24-1422) 的衍射峰一致, 其空间群为 $\text{P}6_3/\text{m} (176)$, $a = 0.6268\text{nm}$, $c = 0.3547\text{nm}$. 图中没有出现任何杂质峰. 由此说明, 所合成的产物为相纯的 $\text{Y}(\text{OH})_3$.

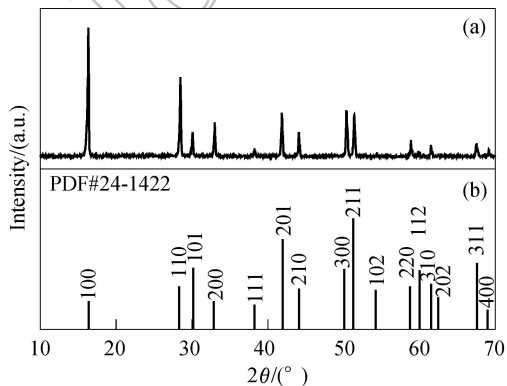


图1 (a)在 $\text{pH} = 11 \sim 12$ 、220℃ 溶液水热反应 24h 后所合成的 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 纳米管的 XRD 图谱; (b) $\text{Y}(\text{OH})_3$ 标准 XRD 图谱 (PDF#24-1422)

Fig. 1 (a) XRD pattern of $\text{Y}(\text{OH})_3$ nanotubes synthesized in the solution with the pH value of 11-12 at 220℃ for 24h; (b) standard XRD pattern of $\text{Y}(\text{OH})_3$ (PDF#24-1422)

2.1.2 产物的扫描电镜分析

所合成产物的扫描电镜图像如图 2 所示. 从图 2 中看出, 所制备的产物均为棒状. 观察棒的端面, 发现这些棒为管状纳米结构, 管的表面光滑. 管内径为 200 ~ 300nm 左右, 外径为 400 ~ 500nm 左右, 壁厚为 100 ~ 200nm, 管长度为数十微米.

对所合成的 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 纳米管进行了成分分析, 得到的能谱图如图 3 所示. 从图中可以看出, 所合成的产物含有钇和氧, 其摩尔分数比值为 1:3.

2.1.3 产物的热重-差热分析

所合成的氢氧化钇纳米管的差热-热重曲线示于图 4. 由图 4 中 TG 曲线 a 可以看出: 从 270 ~ 330℃, 样品失重量为 0.99mg, 失重率为 12.08%; 从 380 ~ 450℃, 样品失重量为 0.55mg, 失重率为 6.71%, 说明氢氧化钇的热分解过程是分两步进行的, 且第一步失水量约为第二步反应失水量的两倍, 我们认为 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 热分解反应式如下: $(1) 2\text{Y}(\text{OH})_3 = \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} +$

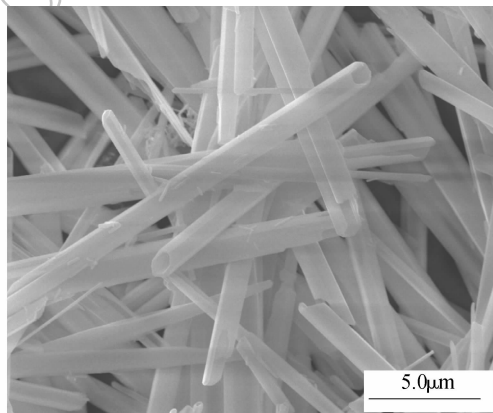


图2 在 $\text{pH} = 11 \sim 12$ 、220℃ 溶液水热反应 24h 后所合成的 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 纳米管的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of $\text{Y}(\text{OH})_3$ nanotubes synthesized in the solution with the pH value of 11-12 at 220℃ for 24h

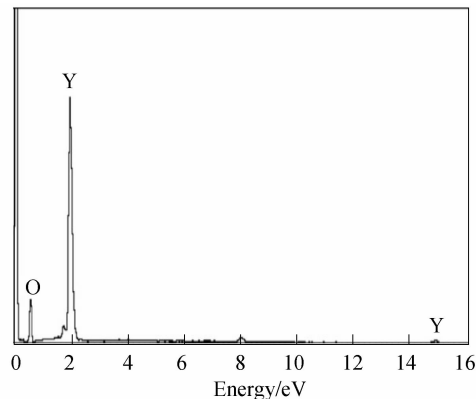


图3 在 $\text{pH} = 11 \sim 12$ 、220℃ 溶液水热反应 24h 后所合成的 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 纳米管的 EDS 分析结果

Fig. 3 EDS analysis of $\text{Y}(\text{OH})_3$ nanotubes synthesized in the solution with the pH value of 11-12 at 220℃ for 24h

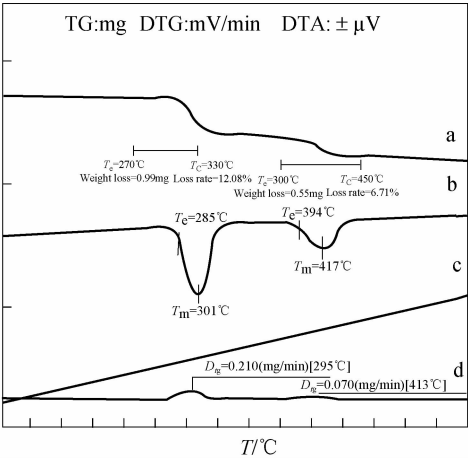


图 4 在 pH = 11 ~ 12, 220℃ 溶液水热反应 24h 后 Y(OH)₃ 纳米管的热重-差热曲线图
Fig. 4 TG-DTA curves of Y(OH)₃ nanotubes synthesized in the solution with the pH value of 11 – 12 at 220℃ for 24h
(a. TG; b. DTA; c. T; d. DTG)

$2\text{H}_2\text{O}; (2)\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 由 DTA 曲线 b 可以看出: Y(OH)₃ 到 Y₂O₃ 的分解过程是放热过程. 第一步反应在 301℃ 时放热最多; 第二步反应在 417℃ 时放热最多. 由 DTG 曲线 d 可以看出: 第一步反应在 295℃ 时反应速率最快, 为 0.210mg/min; 第二步反应在 413℃ 时反应速率最快, 为 0.070mg/min.

2.2 氢氧化钇纳米管形成的影响因素与生长机理
2.2.1 反应温度对产物的影响

为了探索温度对 Y(OH)₃ 纳米管合成的影响, 在保持其它反应条件不变 (溶液 pH = 11 ~ 12, 水热时间为 24h) 的情况下进行了 140、180、220℃ 三个温度下的对比实验, 并对其产物进行了 XRD 和 SEM 检测 (见图 5 和 6). 从图 5 可以看出, 在温度为 140℃ 时没有 Y(OH)₃ 相出现, 可能生成的是氢氧化钇的前驱体; 在 180℃ 有 Y(OH)₃ 生成; 在 220℃ 时峰形更尖锐, 说明 Y(OH)₃ 晶形更好. 另外从图 6 可以看出, 在温度为 140℃ 时生成的产物为片状结构; 随着温度

升高至 180℃ 时, 有少量管出现; 在 220℃ 时完全生成大小均一, 形貌相似的纳米管.

2.2.2 反应时间对产物的影响

为了研究 Y(OH)₃ 纳米管的生长过程, 研究了不同反应时间对产物形成的影响, 用 XRD 和 SEM 分析手段对各反应阶段的产物进行了表征, XRD 分析结果见图 7, 形貌分析结果见图 8.

从不同反应时间所合成产物的 XRD 图 (图 7) 可以看出, 时间为 12h 时得到的产物有 Y(OH)₃ 相生成, 但峰形不好; 当时间延长至 24h 后, 可以得到晶形好的纯相 Y(OH)₃ (见图 2); 随着时间进一步延长至 36h, (100) 晶面衍射峰强度继续增强; 到了 48h 后, 峰略有变宽. 从不同时间所合成产品 SEM 图像 (图 8) 可以看出, 时间为 12h 时得到的产物为大量片状物和少量管; 当时间延长至 24h 后, 得到的产物完全为大小均一、形貌相似的管; 随着时间继续延长至 36h, 分别选取 100 根纳米管估量其平均长度 (图 8 (b), (c)), 发现管的长度有变长的趋势; 到了 48h 后, 有部分管出现开裂.

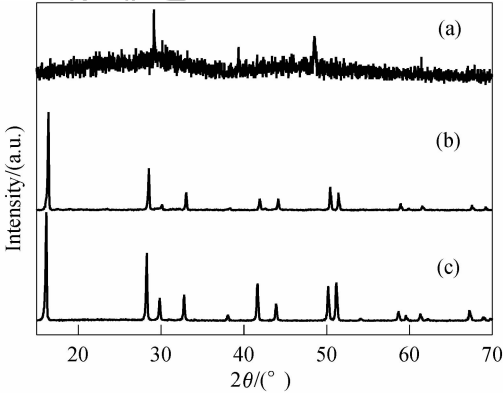


图 5 在 pH = 11 ~ 12, 不同温度溶液中水热反应 24h 制得的产品的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the products synthesized in the solution with the pH value of 11 – 12 at different temperatures for 24h
(a) 140℃; (b) 180℃; (c) 220℃

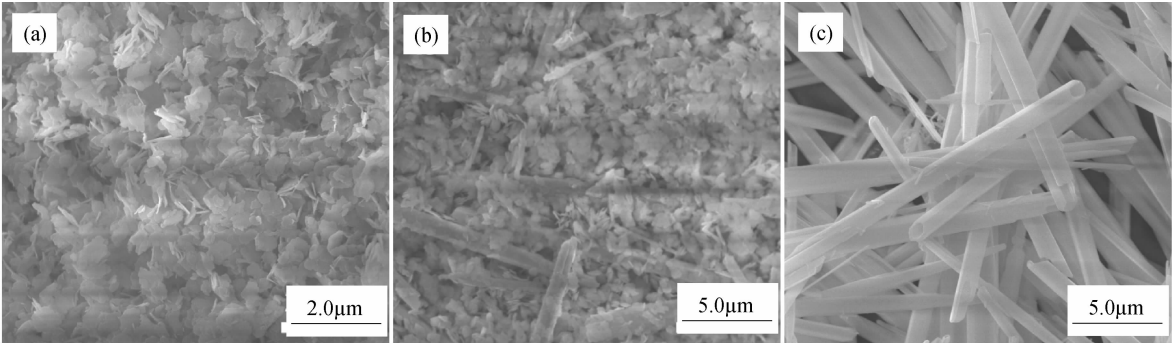


图 6 在 pH = 11 ~ 12, 不同温度溶液中反应 24h 制得的产物 SEM 图像
Fig. 6 SEM images of the products synthesized in the solution with the pH value of 11 – 12 at different temperatures for 24h
(a) 140℃; (b) 180℃; (c) 220℃

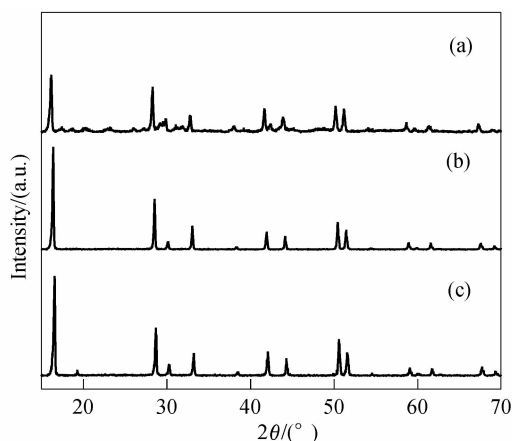


图7 在 pH = 11 ~ 12, 220℃ 溶液水热反应不同时间制得产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the products synthesized in the solution with the pH value of 11 – 12 at 220℃ for different times

2.3.3 $Y(OH)_3$ 纳米管的生长机理

为了进一步研究氢氧化钇纳米管生长机理,对反应时间分别为 6, 12 和 24h 的产物进行了 TEM 分析. 从不同时间阶段产物的电镜照片(图 9)可以看出,反应 6h 后的产物为片状;从其 IR 谱(图 10)可知 3500cm^{-1} 左右的宽峰指定为水分子或羟基的 O—H 伸缩振动峰, $3000 \sim 2700\text{cm}^{-1}$ 为 C—H 的伸缩振动

峰, $1475 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 为 C—H 变形振动峰, 在 $1000 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 存在 C—O 的伸缩振动峰, 500cm^{-1} 左右的峰为 Y—O 的伸缩振动峰, 这说明此时的产物可能为钇离子与有机醇分子的羟基氧而形成的前驱体. 反应 12h 后的产物为片和棒的混合体. 随着反应进一步延长至 24h, 产物为纳米管.

通过研究反应温度和反应时间对产物的物相、形貌和结构影响的分析, 结合水热反应为 6h 的产物的红外谱图分析结果, 可以认为氢氧化钇纳米管的生长过程主要分为两个阶段: 第一阶段是硝酸钇在水和醇混合溶剂中可能因为钇离子与羟基氧的配位作用而生成片状的氢氧化钇前驱体, 继而生长为棒状化合物; 第二阶段是氢氧化钇前驱体在强碱性溶液中反应得到氢氧化钇, 随着有机醇和水分子的脱去, 这种棒状化合物渐渐变为中空的管状结构.

3 结论

通过简单的、低耗的水热合成方法, 在无模板条件下制备了氢氧化钇纳米管, 合成方法经济可行、条件可控, 重复性好. 进一步研究了反应条件(如反应温度和时间)对产物的物相和形貌的影响. 结果表明, 合成氢氧化钇纳米管的最佳条件是乙醇和水作为

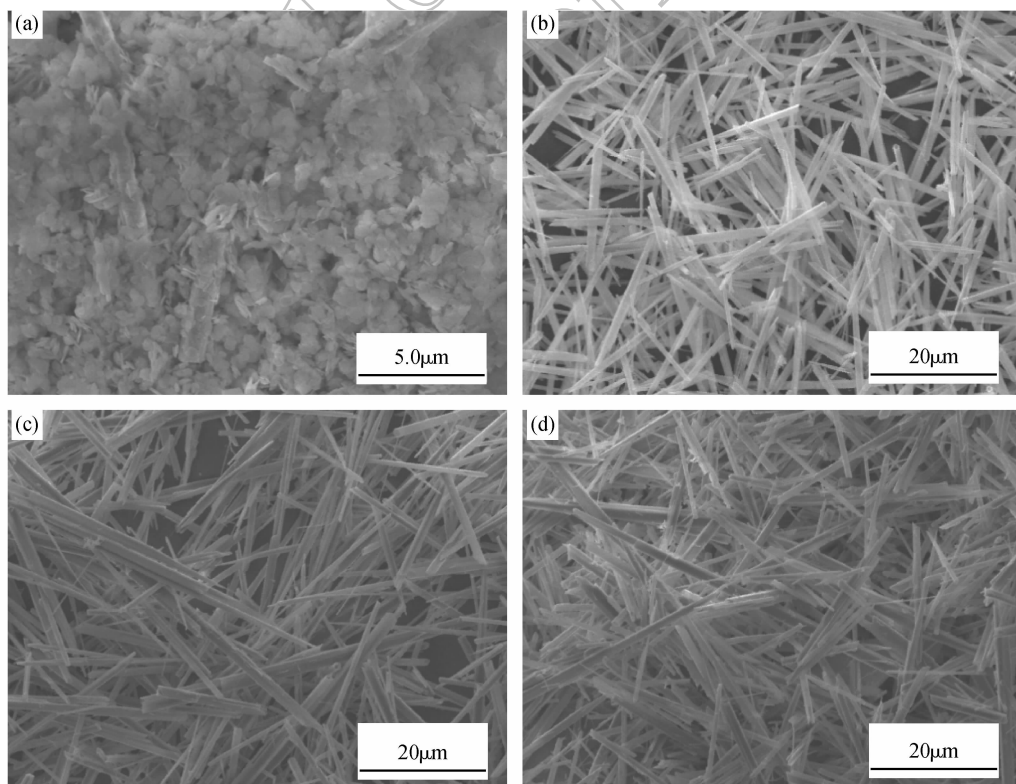


图8 在 pH = 11 ~ 12, 220℃ 溶液水热反应不同时间制得产物的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of the products synthesized in the solution with the pH value of 11 – 12 at 220℃ for different times

(a) 12h; (b) 24h; (c) 36h; (d) 48h

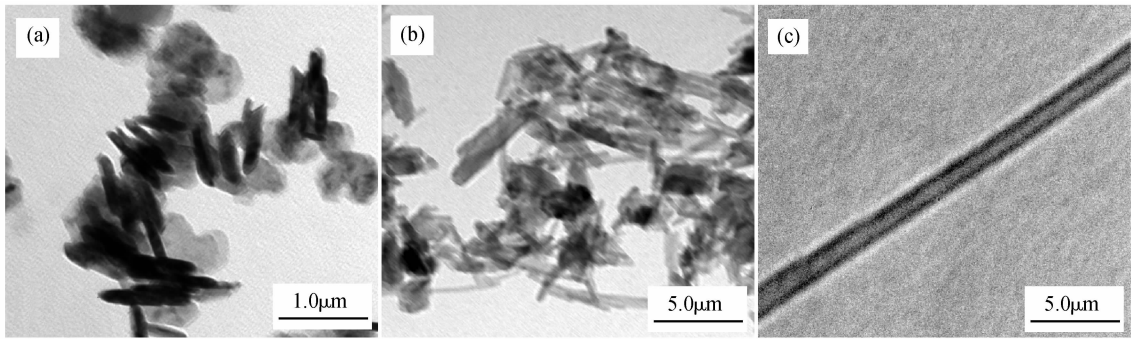


图 9 在 pH = 11 ~ 12, 220℃ 溶液水热反应不同时间制得产物的 TEM 照片

Fig.9 TEM images of the products synthesized in the solution with the pH value of 11 - 12 at 220℃ for different times (a) 6h; (b) 12h; (c) 24h

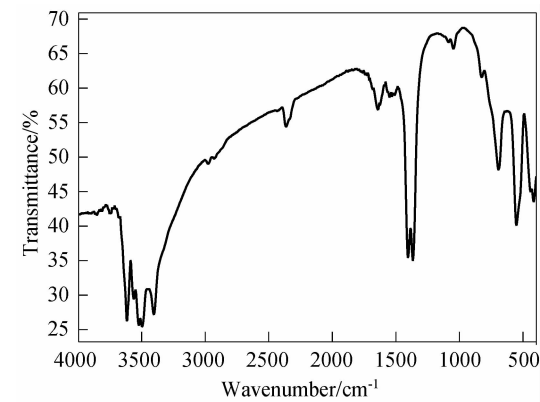


图 10 在 pH = 11 ~ 12, 220℃ 溶液水热反应 6h 所制得产物的 IR 图谱

Fig.10 IR spectrum of the product synthesized in the solution with the pH value of 11-12 at 220℃ for 6h

溶剂, pH 值为 11 ~ 12、反应温度为 220℃、反应时间为 24h. 氢氧化钪纳米管的生长过程可以分为两个阶段: 第一步生成氢氧化钪前驱体纳米片和纳米棒, 第二步氢氧化钪前驱体脱去小分子而得到纳米管.

参考文献:

[1] Wang Z L. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**(2): 159-196.

[2] Yada M, Mihara M, Mouri S, *et al. Adv. Mater.*, 2002, **14**(4): 309-313.
[3] Li W J, Wang X, Li Y D. *Chem. Commun.*, 2004, (2): 164-165.
[4] Wu X C, Tao Y R, Gao F, *et al. J. Crystal Growth*, 2005, **277**(4): 643-649.
[5] Wang J C, Liu Q, Liu Q F. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(38): 4141-4146.
[6] Tang Q, Shen J M, Zhou W J, *et al. J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(12): 3103-3106.
[7] Tang Q, Liu Z P, Li S, *et al. J. Crystal Growth*, 2003, **259**(2): 208-214.
[8] Zhang L S, Wang W Z, Zhou L. *Small*, 2007, **3**(9): 1618-1625.
[9] Halder A, Ravishankar N. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(14): 1854-1858.
[10] Kulak A N, Iddon P, Li Y T, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(12): 3729-3736.
[11] Zhu Y F, Fan D H, Shen W Z. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(28): 10402-10406.
[12] Wen Z H, Wang Q, Zhang Q. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(15): 2772-2778.
[13] Fang Y P, Wen X G, Yang S H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(28): 4655-4658.
[14] Kong X Y, Wang Z L. *Nano Lett.*, 2003, **3**(12): 1625-1631.