

微乳液法制备纳米草酸钆的热解机理的研究

焦程敏¹ 卢文庆^{*1} 程 青¹ 王鹏飞²

(¹ 江苏省生物医药功能材料工程研究中心南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(² 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: Gd₂O₃:Tb³⁺ 纳米荧光粒子; 纳米草酸钆; 微乳液法; 热解机理; 活化能; 反应级数

中图分类号: O614.33+9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0166-05

Thermal Decomposition of Nanosized Oxalate Prepared by Microemulsion

JIAO Cheng-Min¹ LU Wen-Qing^{*1} CHENG Qing¹ WANG Peng-Fei²

(¹ Jiangsu Reserch Center of Bio-medical Functional Material Engineering, School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(² National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Gd₂O₃:Tb³⁺ luminescent nanoparticles were prepared by the thermal decomposition of the nanosized oxalate prepared in the reverse microemulsions based on triton X-100/n-hexyl alcohol, n-octane, and water. From TG-DTA, XRD and FTIR analyses, the mechanism of thermal decomposition of the nanosized oxalate precursor is suggested as follows: Gd₂(C₂O₄)₃·10H₂O → Gd₂(C₂O₄)₃ + 10H₂O, Gd₂(C₂O₄)₃ → Gd₂O₂(CO₃) + 3CO + 2CO₂, Gd₂O₂(CO₃) → Gd₂O₃ + CO₂. The kinetic parameters of thermal decomposition reaction-activation energy *E* of stage 2 and 3 are 194.6 kJ·mol⁻¹, 110.9 kJ·mol⁻¹, respectively, using Ozawa method. And the reaction order *n* is 2.9 and 0.43, respectively, according to the TG curves.

Key words: Gd₂O₃:Tb³⁺ fluorescence nanoparticles; nanosized oxalate; microemulsion; thermal decomposition mechanism; activation energy; reaction order

三价稀土元素草酸盐因其难溶性被广泛用于稀土元素的萃取,特别是从磷钇矿中萃取稀土元素,另外还是制取稀土氧化物的常用原料,尤其是光致发光荧光粉和阴极射线发光荧光粉的制备。由于稀土草酸盐的这些重要特性,因此其热解机理也一直引起人们的兴趣^[1]。

Gd₂O₃:Tb³⁺是性能优良的荧光粉,属于光致发光材料,可用于 X 射线增感屏、高亮度阴极射线显像管等方面。目前这类荧光粉一般用高温固相法、溶液共沉淀法等合成,其颗粒度一般在微米级。而纳米稀

土发光材料由于纳米粒子本身所具有的介观效应,从而表现出许多奇特的物理和化学特性。微乳液法具有装置简单、操作容易、粒子可控等诸多优点,已引起广泛的关注^[2-4]。我们已用微乳液法制备出草酸盐纳米前驱体,然后通过加热分解制得到纳米 Gd₂O₃:Tb³⁺^[5]。体相草酸钆的热解过程 Wendlandt^[6,7]已有报导,但尚未见到纳米草酸钆的热解机理的研究,而纳米草酸钆的热解过程直接与最后产物纳米氧化钆的生成有很大的联系。

本文通过对 3 组不同升温速率时的热分解曲线

收稿日期:2005-06-27。收修稿日期:2005-10-30。

南京大学固体微结构物理国家重点实验室资助项目(No.M031810)。

*通讯联系人。E-mail:luwenqing@njnu.edu.cn

第一作者:焦程敏,女,28 岁,硕士研究生;研究方向:无机材料化学。

的联合采点分析,结合不同温度分解产物的 XRD 和 FTIR 分析,测定了纳米草酸钬的热分解机理、反应活化能 E 和反应级数 n 。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本理学 D/MAX-RC 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶线), $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描范围为 $15^\circ\sim 75^\circ$;日本 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜;北京光学仪器厂的 WCT-2A 微机差热天平;Perkin Elmer Luminescence(荧光分光光度计);美国 Nicolet 公司 Nexus670 型 FTIR 光谱仪。

氧化钬(Gd_2O_3)(A.R.)、硝酸铽($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)(A.R.)、TritonX-100(均购自 Alfa Aesar 公司);草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(A.R.)、浓硝酸(HNO_3)(A.R.)、正辛烷(C_8H_{18})(A.R.)、正己醇($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$)(C.P.)(均购自晚晴公司);去离子水(自制)。

1.2 微乳液法制备纳米草酸盐及纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Tb}^{3+}$

(1) 首先配制 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Tb^{3+} 含量为 0.003% 的硝酸钬和硝酸铽混合溶液(Tb^{3+} 含量以 $n_{\text{Tb}_2\text{O}_3}/n_{\text{Gd}_2\text{O}_3}$ 来表示),然后将微乳液 I(由质量分数为 46% 正辛烷、14% TX-100、28% 正己醇和 12% $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钬和硝酸铽混合溶液组成)和微乳液 II(46% 正辛烷、14% TX-100、28% 正己醇和 12% $0.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液组成)等量混合,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 恒温反应 5 h,生成的沉淀物经离心分离后,用无水乙醇洗涤,除去粒子中的油相和表面活性剂。最后真空干燥至恒重,得到前驱体纳米草酸盐。

(2) 将前驱体纳米草酸盐在马福炉中程序升温至 $800\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,得到 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子。

1.3 TG-DTA 分析

由微乳液法制得的前驱体纳米草酸盐样品初重分别为 8.2 mg、8.3 mg、8.2 mg,相应的升温速率分别是 10 、 15 和 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。TG 量程为 $10.0\ \text{mg}$,DTA 量程为 $25\ \mu\text{V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Tb}^{3+}$ 的结构表征和光谱性质

对于纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Tb}^{3+}$ 的结构、发射光谱以及与体相 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Tb}^{3+}$ 在发光性能、晶体形成温度上的差别我们在文献^[5]中已经报导。制得的纳米粒子形状为球形,粒径在 $20\sim 30\ \text{nm}$ 之间,其发射光谱是由 485、543、586 和 $621\ \text{nm}$ 的 4 组峰构成,它们是 Tb^{3+} 离子

的特征发射峰,分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 态到 $^7\text{F}_6$ 、 $^7\text{F}_5$ 、 $^7\text{F}_4$ 和 $^7\text{F}_3$ 态的跃迁发射。

2.2 纳米草酸盐的结构表征

图 1 是纳米草酸盐的 TEM 图,在表面活性剂包裹下的是草酸盐纳米粒子,粒子形状为球形,粒径在 $4\sim 10\ \text{nm}$ 。

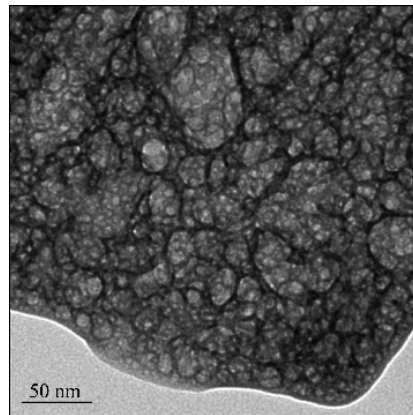


图 1 纳米草酸盐的 TEM 图

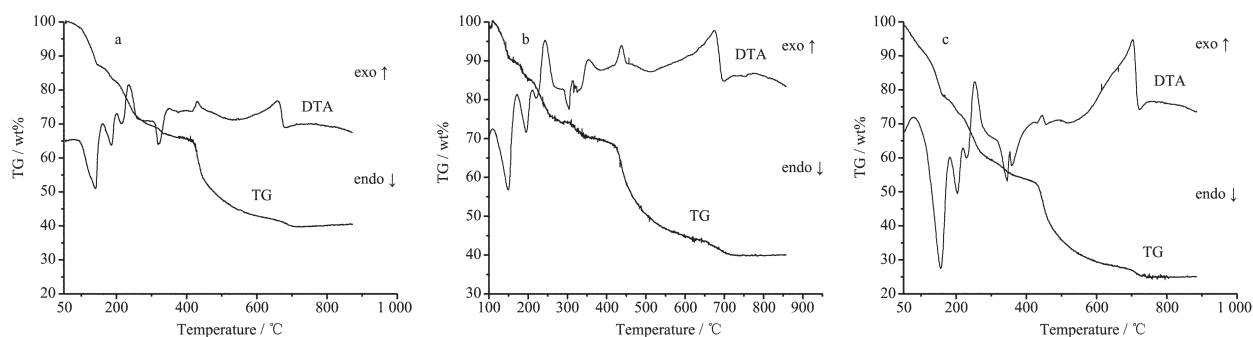
Fig.1 TEM image of nanosized oxalate

2.3 前驱体纳米草酸盐的热解机理

测试了不同升温速率对中间产物草酸盐的热重曲线的影响。3 种不同升温速率所得到的 TG-DTA 热分析曲线示于图 2,图中 a、b、c 相应的升温速率分别为 10 、 15 、 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验结果表明,失水后的草酸钬的热分解过程包括 2 个主要阶段,随着升温速率的提高,温度范围略向高温方向移动,但每个阶段的失重率基本保持不变。现仅以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率为例(见图 2)。

因为 Tb^{3+} 含量只有 0.003%,所以在后面的 TG-DTA 分析中将少量草酸铽忽略不计。由图 2 可以看出,前驱体纳米草酸盐从 $100\ ^\circ\text{C}$ 开始分阶段失去结晶水,到 $350\ ^\circ\text{C}$ 完全失水变为无水盐,失去结晶水的过程是吸热的过程,因此都是吸热峰;而其中在 $225\ ^\circ\text{C}$ 左右有一个放热峰,则是由于产物中未洗净的少量表面活性剂受热分解造成的,因此在后面推算前驱体草酸盐热分解机理时,已将这一过程的失重量从总失重量中扣除。随着温度的升高,草酸盐逐渐分解,在 $430\ ^\circ\text{C}$ 有一个比较大的失重,在 $658\ ^\circ\text{C}$ 有一个较小的失重,之后则完全分解。

图 3 是前驱体纳米草酸盐在不同温度下灼烧后的 XRD 图,图 3(a)是经过洗涤后的中间产物的 XRD 图,与 JCPDS 卡进行比较后证实其为单斜晶相十水合草酸钬;经过 $300\ ^\circ\text{C}$ 的灼烧后,逐渐失水转变为无定型;当灼烧温度达到 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,分解产物由白色粉



(The temperature ramp of curve a, b, c is 10, 15, 20 °C·min⁻¹, respectively.)

图 2 不同升温速率下的中间产物草酸盐热分解反应的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curves of the thermal decomposition reaction of precursor with different temperature ramps

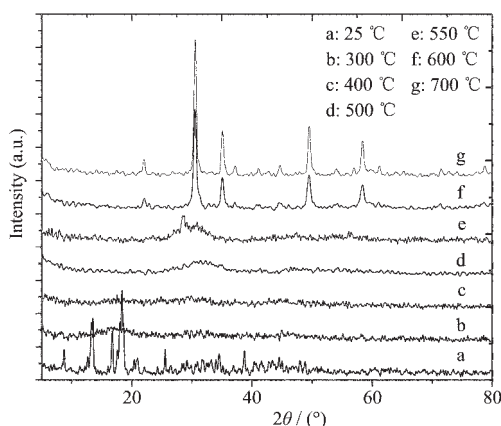


图 3 中间产物草酸盐在不同温度下的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of precursor at different temperatures

未变为棕黑色粉末, XRD 图上出现一个 d 值在 3.06 的衍射宽峰, 将碳酸氧化钆($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)的特征衍射峰 2.82 和 3.30 都包括在里面, 由于结晶度不好, 所以特征衍射峰的强度较弱。并且由于 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 不太稳定, 随着灼烧温度的升高, 会迅速发生转化, 在 550 °C 的 XRD 图上(图 3(e)), 除了在 d 值 2.91 处有碳酸氧化钆的特征衍射峰, 在 3.13、1.92、1.63 处都出现了氧化钆的特征衍射峰, 但是峰的强度都较弱; 当加热至 600 °C 时, 产物又从棕黑色粉末转为白色粉末, 氧化钆的特征衍射峰都已经出现, 只是结晶度还不如 700 °C 的灼烧产物, 此时氧化钆已基本形成; 700 °C 的灼烧产物的 XRD 图已经证实是立方晶系 Gd_2O_3 单相, 前驱体草酸盐已经完全分解为氧化钆。由 XRD 图可知, 为了保证得到的纳米氧化物不含有碳酸盐, 灼烧温度需要保持在 700 °C 以上, 因此本实验中的中间产物草酸钆都恒定在 800 °C 灼烧。

图 4 是前驱体纳米草酸盐分别在 500 °C 和 800

°C 下灼烧 1 h 后的 FTIR 谱图。图中 1450 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的特征峰, 表明当前驱体烧至 500 °C 时, 体系中还含有 CO_3^{2-} 官能团; 继续加热到 800 °C, 1450 cm^{-1} 处的峰几乎消失, 小突起可能是因为产物 Gd_2O_3 吸附空气中的 CO_2 而引起的。由此进一步证明前驱体纳米草酸盐在加热分解过程中有 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中间产物生成, 加热至 800 °C 后则完全分解为氧化物。

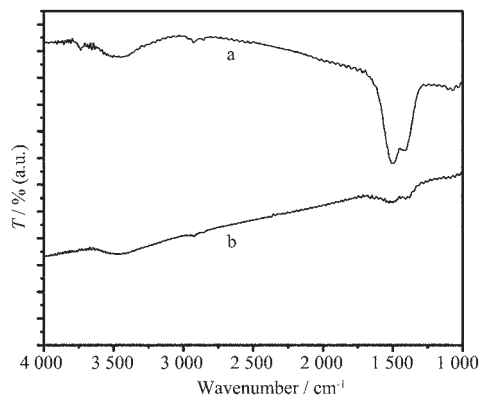


图 4 500 °C(a)和 800 °C(b)的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of precursor at 500 °C (a) and 800 °C (b)

Wendlandt^[6,7]曾经报道过体相草酸钆的热解机理, 首先从 45 °C 到 315 °C 分阶段失去 10 个结晶水, 然后在 375 °C~700 °C 完全分解为氧化钆。而实验中通过 TG-DTA、XRD 和 FTIR 分析, 可以初步确定用微乳液法制得的草酸盐中间物加热时首先分阶段脱去结晶水, 然后在 500 °C 左右分解为碳酸氧化钆, 至 700 °C 完全分解为氧化钆, 其加热分解过程见表 1。与 Wendlandt 的研究相比, 本工作制备得到的纳米草酸钆的热分解过程中有中间产物碳酸氧化钆的生成。

由 stage 1 的失水百分比算得 $n=10$, 即草酸钆晶体中含有 10 个结晶水, 与前面的 XRD 分析和文

表 1 中间产物草酸盐的加热分解过程

Table 1 Thermal decomposition process of the precursor

Stage	Reaction equation	Found wt. loss /%	Calculated wt. loss / %
1	$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{s}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	23.79	23.73
2	$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{s}) \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$	22.23	22.68
3	$\text{Gd}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)(\text{s}) \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	5.49	5.79

献结果都很符合^[8]。按表 1 所示历程, Stage 2 的理论失重率为 22.68%, stage 3 的理论失重率为 5.79%, 分别与实际失重百分比 22.23%、5.49% 相一致, 表明本工作关于热解机理推算符合实际情况的。

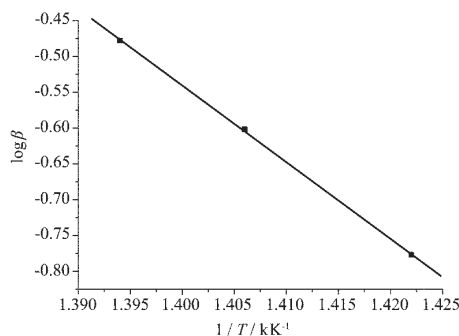
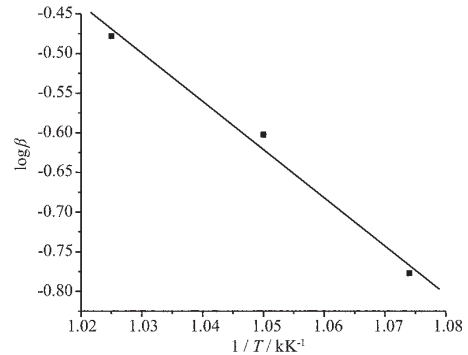
2.4 热分解动力学参数的计算

在了解了前驱体纳米草酸盐的热解机理的基础上, 我们着重计算 stage 2 和 stage 3 的动力学参数。用 Ozawa 方法求活化能 E ^[9,10], 由 TG 曲线确定反应级数^[10,11]。根据 stage 2、3 前后失重的情况, 分别在图 2(a)、(b)、(c) 图的 DTA 曲线上找出 T_m 值, 求 stage 2、3 的活化能所需要的有关数据列于表 2。用 origin 软件分别以 $\log\beta$ 对 $1/T$ 作图, 并拟合得到两条直线和相应的直线方程(见图 5、6)。

表 2 求 stage 2、stage 3 热分解反应的活化能 E 所需要的有关数据

Table 2 Required data for activation energy calculation of the thermal decomposition reaction of stage 2 and stage 3

Stage 2			
	$\log\beta$	T_m / K	$1/T / \text{K}^{-1}$
a	-0.777	703.2	1.422
b	-0.602	711.2	1.406
c	-0.478	717.2	1.394
Stage 3			
	$\log\beta$	T_m / K	$1/T / \text{K}^{-1}$
a	-0.777	931.2	1.074
b	-0.602	952.2	1.050
c	-0.478	975.2	1.025

图 5 stage 2 的 $\log\beta$ - $1/T$ 图Fig.5 plot of $\log\beta$ - $1/T$ for stage 2图 6 stage 3 的 $\log\beta$ - $1/T$ 图Fig.6 plot of $\log\beta$ - $1/T$ for stage 3

Stage 2: $\log\beta = 14.43 - 10.69/T$; 相关系数 $R_2 = 0.9997$ 。由图 5 直线的斜率求得第 2 步热分解反应活化能 E 为 $194.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Stage 3: $\log\beta = 5.778 - 6.094/T$; 相关系数 $R_2 = 0.9880$ 。由图 6 直线的斜率求得第 3 步热分解反应活化能 E 为 $110.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据 TG-DTA 曲线和相关公式, 就可以得到反应进度 X_m 和反应级数 n 值。有关数据和结果列于表 3。

表 3 stage 2、3 热分解反应的反应级数 n 的确定

Table 3 Determination of the reaction order for the thermal decomposition reaction of stage 2 and stage 3

Stage	$\Delta W_m / \text{mg}$	$\Delta W_f / \text{mg}$	X_m	n
2	0.43	1.03	0.42	2.9
3	0.33	0.43	0.77	0.43

3 结 论

在 W/O 型微乳液的纳米反应器的水滴中合成了纳米草酸盐前驱体, 粒子形状为球形, 粒径在 4~10 nm。在加热的过程中, 该前驱体首先分阶段失去 10 个结晶水, 然后在 500 °C 左右分解为碳酸氧化钆, 最后在 700 °C 分解为稳定的氧化钆。并且由实验测定的结果经过计算得到 $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 加热分解为 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的反应活化能为 $194.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相应的反应级数为 2.9 级; 由 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 加热分解为

Gd₂O₃ 的反应活化能为 110.9 kJ·mol⁻¹, 其反应级数为 0.43 级。

参考文献:

- [1] Fuller M J, Pinkstone J. *Journal of the Less-Common Metals*, **1980**,**70**:127~142
- [2] Que Wenxiu, Buddhudu S, Zhou Y, et al. *Materials Science and Engineering*, **2001**,**16**:51~54
- [3] Que Wenxiu, Zhou Y, Kam C H, et al. *Materials Research Bulletin*, **2001**,**36**:889~895
- [4] Bazzi R, Flores-Gonzalez M A, Louis C, et al. *Journal of Luminescence*, **2003**,**102~103**:445~450
- [5] JIAO Cheng-Min(焦程敏), LU Wen-Qing(卢文庆), WANG Peng-Fei(王鹏飞), et al. *Nanjing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban (Journal of Nanjing Normal University, Natural Science)*, **2004**,**27**(3):61~63
- [6] Wesley W, Wendlandt. *Analytical Chemistry*, **1959**,**31**:408~410
- [7] Wesley W, Wendlandt. *Analytical Chemistry*, **1958**,**30**:58~61
- [8] YI Xian-Wu(易宪武), HUANG Chun-Hui(黄春辉), WANG Wei(王 慰), et al. *Scandium and Rare-earth Element(钪、稀土元素)*. Beijing: Science Press, **1992**.228~232
- [9] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯). *Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学)*. Beijing: Science Press, **2001**. 108
- [10] FENG Yue-Bing(冯悦兵), LU Wen-Qing(卢文庆), CAO Jian-Yu(曹剑瑜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**,**19**(4):428~432
- [11] XU Jie(徐 杰), DU Bao-Shi(杜宝石), WANG Wen-Xiang(王文详). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **1991**,**7**(6):730~734