

Hydrothermal Synthesis of Cerium Phosphate Micro-Nanosphere

Hui-fang Bi¹, Xia Li²

College of Materials Science and Engineering, Qingdao university of science and technology, Qingdao 266042

Email: bihui007@126.com¹,

Corresponding author: lix@qust.edu.cn²

Abstract: Cerium phosphate micro-nano spheres were synthesized by a hydrothermal method using cerium nitrate and $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ as the PO_4^{3-} source, without template and surfactant. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) measurements. The result showed that dispersive cerium phosphate micro-nano spheres were obtained at 120°C and $\text{pH}=1-2$. Average particle size of cerium phosphate was about $1\mu\text{m}$. The crystal structure of CePO_4 depended on the preparation temperature. The hexagonal crystal structure were transformed monazite-type monoclinic cerium phosphate after heat-treat.

Keywords: cerium phosphate; hydrothermal method; luminescent material; micro-nano sphere

磷酸铈微纳米球的水热合成

毕会芳¹, 李霞²

青岛科技大学材料科学与工程学院, 青岛, 266042

Email: bihui007@126.com¹, lix@qust.edu.cn²

摘要: 本文以硝酸铈、多聚磷酸为原料, 在无添加剂和模板的条件下采用水热法合成磷酸铈微纳米球。借助扫描电子显微镜 (FE-SEM), X射线衍射 (XRD), 红外光谱 (FTIR) 等测试技术对所制备的样品进行表征。结果表明: 在酸性 $\text{pH}=1-2$, 反应温度为 120°C 时可以得到分散性较好的磷酸铈微纳米球, 其粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右。XRD 测试结果表明纳米球为六方相晶体结构, 经煅烧处理后晶型则转变成单斜晶系独居石结构。

关键词: 磷酸铈; 水热合成法; 发光材料; 微纳米球

1 前言

近年来, 许多研究者发现通过改变材料的微观形貌和颗粒尺寸可以使之具有一些普通材料所不具备的性能。许多一维无机纳米材料, 如纳米管、纳米线、纳米带、纳米棒等因为其在电子学、光学、记忆元件等方面的潜在应用而引起了人们的极大关注^[1-3]。这些纳米结构材料因为特殊的量子效应和小尺寸效应而具有特殊的性能^[4,8]。由于稀土正磷酸盐在真空紫外光的激发下具有很高的发光效率, 其合成温度较低, 色坐标值高, 具有良好的化学稳定性和热稳定性, 已被广泛应用在各种照明和显示仪器上, 因此, 人们对稀土磷酸盐发光材料的研究具有极大的兴趣^[5,6]。目前对一维的六方相 LaPO_4 , CePO_4 纳米材料线状, 棒状结构的制备及其荧光性能的研究较多, 而对其他形貌, 晶型

结构研究较少^[6]。本文是用水热法制备球形的 CePO_4 微纳米材料, 并对它的晶型结构及其微观形貌进行研究。

2. 实验部分

2.1 CePO_4 微纳米球的合成

以多聚磷酸 ($\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 化学纯CP, $\geq 80.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司) 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯AR, $\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司) 为原料。首先称取一定量的 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 于烧杯中加入蒸馏水搅拌均匀 (0.4M), 并加热到一定温度, 随后加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 调整 pH 值为1, 磁力搅拌0.5h, 倒入聚四氟乙烯的高压釜内密封, 于确定温度下恒温12h, 最后取出冷却至室温, 离心分离, 并放在 80°C 的空气中干燥,

收集样品。

2.2 样品分析与表征

用日本电子公司的JSM-6700F冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察制得样品的形貌; 使用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上, 对样品晶型物相分析, 测试条件为铜靶型, 管流电压为 40kV / 80mA, 步长为 0.02; 使用德国布鲁克公司的 TENSOR-27 红外光谱仪 (IR), 对样品进行红外分析。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图1为不同反应温度下的 CePO_4 纳米材料的XRD 图谱。当反应温度较低时, 对反应产物进行指标化分析, 可知其晶胞参数为: $a=0.7062, c=0.6470$ 与标准的六方相 CePO_4 ($a=0.7057, c=0.6439$) 较为吻合, 故为六方相晶体结构。由图可知 120°C 时晶面指数(200)的衍射强度最大, 衍射峰形最尖锐, 样品结晶程度更高, 说明合成产物晶型的生长方向与反应温度有关。当反应温度为 140°C 时, 有一些杂峰出现, 经分析为杂质 CeP_2O_7 , CePO_3 盐所致。

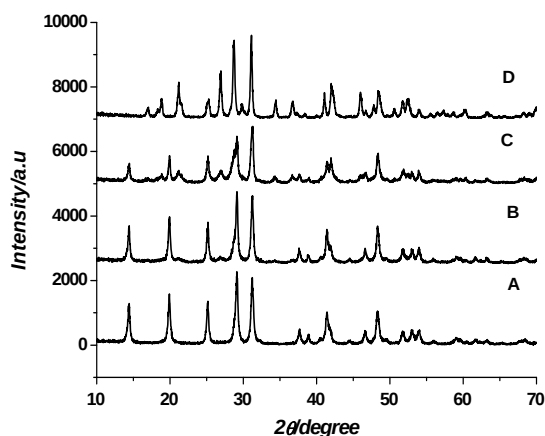


Figure 1. XRD patterns of CePO_4 prepared by hydro-thermal at different temperature (A: 100°C ; B: 120°C ; C: 140°C ; D: heat-treatment at 800°C)

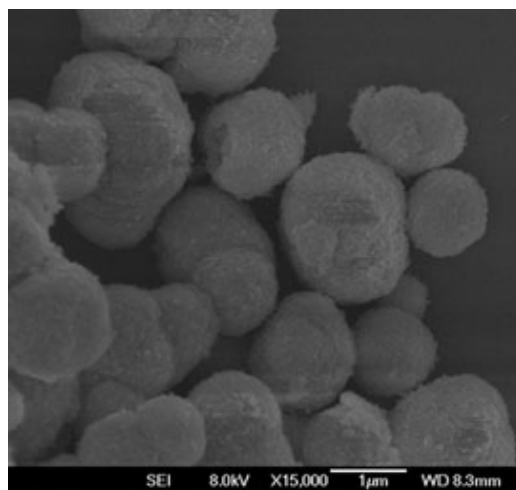
图 1 不同温度水热条件下产物 CePO_4 的 XRD 图谱 (A: 100°C ; B: 120°C ; C: 140°C ; D: 800°C 热处理)

这是由于反应中磷酸电离出 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}

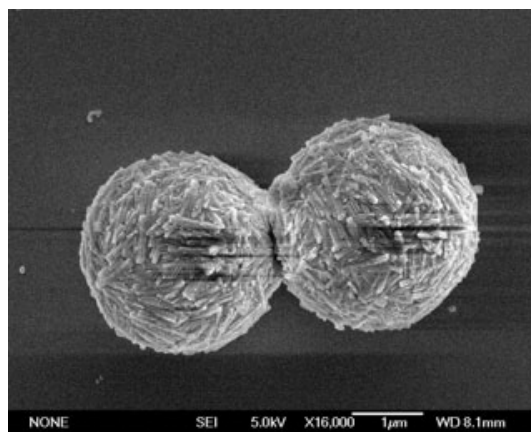
离子形式, 而磷酸二氢盐在高温时易转为焦磷酸或偏磷酸的形式。样品经热处理后, 进行指标化分析知晶型为单斜晶系独居石结构。原曲线在 14.6° 左右处的衍射峰消失, 表明经热处理后样品失去结晶水, 且处理后的峰型更加尖锐, 说明结晶更加完全。

3.2 样品微观形貌

图2是所制得样品的扫描电镜的图片, 由a图可看出所得的纳米粒子的分散性较好, 形貌也比较一致, 粒径在几百纳米到 $2\mu\text{m}$ 之间; 由b图可以看出产物的形貌为球形体。



(a)



(b)

Figure 2 SEM images of CePO_4 prepared by hydro-thermal at pH=1

图 2.pH=1 的水热条件下产物 CePO_4 的 SEM 图像

3.3 FRIR光谱分析

图3为CePO₄纳米材料的红外吸收光谱图。由图可观察到在3469.18,1631.19cm⁻¹处出现的吸收峰为H-O基团的伸缩振动,弯曲振动峰,1027.80 cm⁻¹处的强吸收峰为PO₄³⁻四面体的非对称伸缩振动(v₃),而542.35,623.30 cm⁻¹处的两个吸收峰为O-P-O键的弯曲振动,由以上的分析可知,合成的产物是纯的磷酸正盐,不存在P₂O₇基团的振动^[7]。

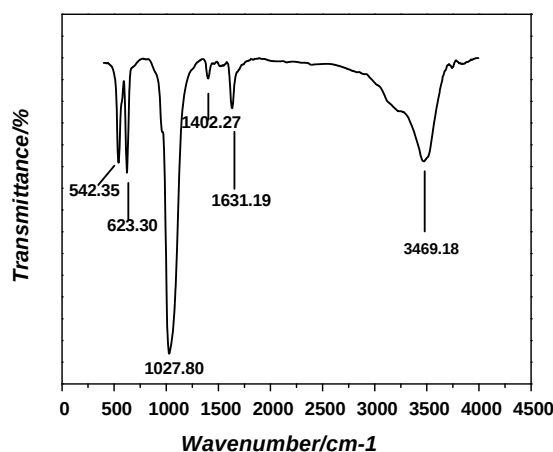


Figure 3 IR pattern of CePO₄ prepared at 120°C for 12 h, pH=1

图3.120°C / 12h, pH=1的水热条件下产物CePO₄的红外谱图

4 结论

以硝酸铈和多聚磷酸为原料,在无添加剂和模板的条件下,采用水热合成法在120°C, pH=1时合成的CePO₄微纳米球。通过SEM观察可知CePO₄微纳米级尺寸为1-2μm,并且分散性较好。

5 致谢

感谢国家自然科学基金项目(Nos.50772051, 50872070, 51072086,);国家自然科学基金重大

资助项目(50990303)和国家杰出青年基金(50925205)资助。

References (参考文献)

- [1] Xinqi Zhang, Jianchang Yu, Qingming Huang. Synthesis and Characterization of Hexagonal One-Dimension Cerium Phosphate Nanomaterials[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(13): 1589-1592.
- [2] Lige Yang, Bo Zhou, Tianhong Lu, et al. [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 6:25.
- [3] Minghua Cao, Changwen Hu, Qingyin Wu, et al. Controlled synthesis of LaPO₄ and CePO₄ nanorods /nanowires [J]. Nanotechnology, 2005, (16): 282.
- [4] Wenwen Zhang, Jianxin Meng, Liwei Cao, et al. PEG Assisted Hydrothermal Synthesis of LaPO₄: Eu³⁺ Nanoparticles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(5): 1023-1025.
- [5] Lixin Yu, Hongwei Song, Shaozhe Lu, et al. Luminescent Properties of LaPO₄: Eu Nanoparticles and Nanowires[J]. Phys Chem. B, 2004, 108(43): 16697-16702.
- [6] Youjin Zhang, Hangmin Guan. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal and monoclinic CePO₄ single-crystal nanowires[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 256(1-2): 156-161.
- [7] Hezel, Ross S D. Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates [J]. Spectrochim Acta, 1966, 22: 1949.
- [8] Xinyu Li, Weisong Hong, Zhelu Shao, et al. Luminescent Properties of LaPO₄: Eu Nanoparticles and Nanowires[J]. Phys Chem, 2004, 108: 16697-16702.
- [9] Vilas G.Pol, Jose M.Calderon-Moreno, Fabrication of Luminescent Eu2O₃ Superstructures [J]. Phys Chem Lett, 2010, 1:319-322.