



沉淀法制超细 La_2O_3 的粒径控制方法研究

李茜, 衣守志, 吴燕, 吴家全
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以草酸和 LaCl_3 为原料, 通过沉淀法制备出超细 La_2O_3 粉体, 研究加料方式、实验用水、升温速率、焙烧温度和分散剂的加入对 La_2O_3 粒径的影响. 利用激光粒度分布仪和扫描电镜分析超细 La_2O_3 粉体的粒径和形貌. 实验结果表明: 采用逆加法的加料方式, 加入复配非离子表面活性剂 ZH-08, 控制焙烧过程升温速率为 $28\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h, 可使 La_2O_3 的中值粒径 (D_{50}) 降至 $1\text{ }\mu\text{m}$.

关键词: 超细 La_2O_3 ; 分散剂; 粒径

中图分类号: TQ42 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2009)06-0042-03

Control Method of Particle Size of Ultrafine La_2O_3 by Precipitation Method

LI Qian, YI Shou-zhi, WU Yan, WU Jia-quan

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Ultrafine La_2O_3 was prepared by precipitation method using oxalic acid and LaCl_3 , the effect of feeding method, different water for experiment, heating rate, calcination time and dispersant were investigated. The particle size and shape of the product were analysed by granulometer and scanning electron microscope (SEM). The results indicate that the median diameter (D_{50}) of La_2O_3 can be decreased to $1\text{ }\mu\text{m}$ by conversed feeding method, additoion of ZH-08 which is compound non-ionic surfactant, heating rate was $28\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, and calcined at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h.

Keywords: ultrafine La_2O_3 ; dispersant; particle size

稀土氧化物因其具有独特的物理、化学性质而被广泛应用于各个领域. 氧化镧 (La_2O_3) 是一种重要的稀土氧化物, 在催化剂、固体电解质等方面有广泛的应用. 尤其是作为碱催化剂在加氢、异构化、脱水、脱氢反应中, 可使催化作用具有某些特殊性. 关于其制备方法的报道有溶胶凝胶法、热分解法和直接沉淀法^[1-4]. 而直接沉淀法制 La_2O_3 生产过程中, 如何减轻粒子团聚现象, 减小 La_2O_3 颗粒的粒径, 是目前急需解决的问题. 赵小山等^[5]研究发现稀土草酸盐溶解度越小, 粒度越小; 姚超等^[6]指出加入 PEG 可有效减轻纳米 La_2O_3 的团聚现象; 朱桂花等^[7]采用湿法球磨对 La_2O_3 进行细化; 韩陈等^[8]用超声均匀沉淀法制备出纳米 La_2O_3 . 本文以草酸和氯化镧为原料, 通过改进现行生产工艺, 用直接沉淀法制得了 La_2O_3 超细

粉, 考察了加料方式、实验用水、升温速率和焙烧温度对 La_2O_3 粒径的影响, 并研究了 PEG-6000 和复配非离子表面活性剂 ZH-08 这两种分散剂的加入, 对制得 La_2O_3 粒径大小和形貌的影响, 提出了粒径控制途径.

1 材料与方 法

1.1 原料与仪器

氯化镧、草酸, 甘肃稀土新材料股份有限公司; PEG-6000, 上海精细化工科技有限公司; ZH-08 为复配的非离子表面活性剂.

LA-300 型激光粒度分布仪, 日本 HORIBA 公司; JSM-6380 LV 型扫描电子显微镜, 日本电子.

收稿日期: 2009-03-11; 修回日期: 2009-05-11

作者简介: 李茜 (1982—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 衣守志, 教授, yshzh@tust.edu.cn.

1.2 方法

定量取已知浓度的LaCl₃溶液和草酸溶液,在60℃、搅拌转速120 r/min条件下,采用不同加料方式反应20 min,抽滤;将滤饼反复洗涤3次,以尽可能多地去除滤饼中的Cl⁻;将最终所得滤饼放入马弗炉,控制不同升温速率,升温至所需温度,在该温度下焙烧3 h制得La₂O₃.采用激光粒度分布仪测得中值粒径(D_{50})数据,并用扫描电镜观察产品形貌.

2 结果与讨论

2.1 加料方式

在未加分散剂的条件下,采用草酸溶液加入料液(顺加法),料液加入草酸溶液(逆加法),草酸溶液和料液同时加入反应器(并加法)三种加料方式,制得La₂O₃,测得 D_{50} 数据见表1.

表1 不同沉淀方式的 D_{50} 数据

Tab.1 D_{50} of different precipitation methods

沉淀方式	顺加法	逆加法	并加法
$D_{50}/\mu\text{m}$	15.257	6.820	15.214

加料方式对粒径的影响,实质就是料液过量或草酸过量浓度的影响,过量度不同对反应生成草酸盐的驱动力是不同的,最终导致晶粒大小不同.由表1可知,在草酸盐沉淀阶段,采用逆加法的方式可以显著降低La₂O₃的粒径,故后续实验均采用逆加法.

2.2 实验用水

在未加分散剂条件下,实验用水分别采用自来水、蒸馏水和去离子水,升温速率为14℃/min,850℃下焙烧3 h,制备的La₂O₃的 D_{50} 数据分别为:13.081 μm(自来水)、6.791 μm(蒸馏水)、4.945 μm(去离子水).实验用水为去离子水时,La₂O₃的粒径最小.这是由于自来水中存在大量Cl⁻,使产物在烧结过程中形成结晶盐,产生固相桥,导致颗粒产生硬团聚和大团聚体,而蒸馏水和去离子水中不含Cl⁻,可减轻硬团聚和大团聚现象.考虑成本因素,后续实验用水采用蒸馏水.

2.3 升温速率与焙烧温度

未加分散剂条件下,升温速率分别取14、17、21、28、42、85℃/min,850℃下焙烧3 h,制备La₂O₃. D_{50} 随升温速率的变化如图1所示.

由图1可看出,随着升温速率增大, D_{50} 呈现先下降的趋势,当升温速率为28℃/min时 D_{50} 的值最小,继续增大升温速率, D_{50} 再次升高.在升温过程中,随着液体的不断蒸发和孔隙的出现最终在毛细收缩的

作用下使颗粒团聚在一起,在没有加入分散剂的情况下,适当提高升温速率是一种减小团聚的有效措施,但是若升温速率过大,草酸钪会迅速板结,影响产物粒径.因此,升温速率应控制在28℃/min.

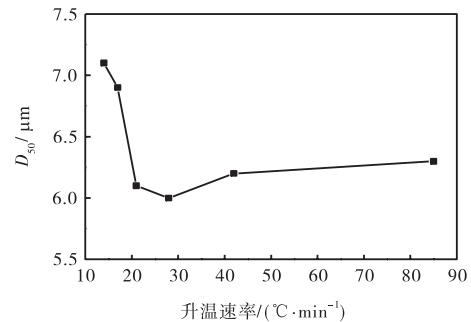


图1 D_{50} 随升温速率的变化

Fig.1 Variation of D_{50} with heating rate

未加分散剂条件下,升温速率为28℃/min,焙烧温度分别为800、850、900、950、1000℃,制备La₂O₃. D_{50} 随焙烧温度的变化如图2所示.

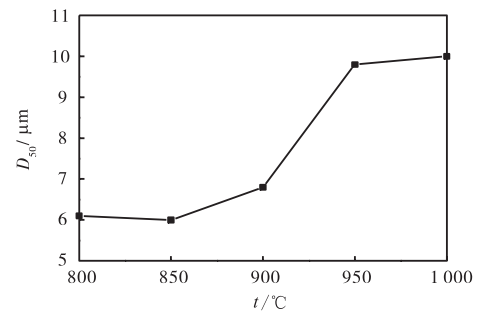


图2 D_{50} 随焙烧温度的变化

Fig.2 Variation of D_{50} with calcining temperature

由图2可知,当焙烧温度控制在850℃可得粒径最小的La₂O₃.此后,随着温度升高,产品的粒径显著增大.这是由于焙烧温度过高时,粉体会发生局部烧结而产生团聚,粒径越小,这种现象就越严重^[9].

2.4 分散剂

2.4.1 分散剂的选择

在以上实验确定的操作条件下,分别取PEG-6000和ZH-08,按理论产生草酸钪质量的1.0%加入反应体系制得La₂O₃.所得La₂O₃的 D_{50} 数据见表2,所得La₂O₃的SEM照片见图3.

表2 分散剂对 D_{50} 的影响

Tab.2 Effect on D_{50} of dispersant

分散剂	未加	PEG-6000	ZH-08
$D_{50}/\mu\text{m}$	6.132	2.035	1.422

表2结果表明,加入PEG-6000和ZH-08都可以减小La₂O₃的 D_{50} ,而在相同加入量下,ZH-08抑制团聚的效果优于PEG-6000.由图3可以看出,加

入分散剂 ZH-08 后, La_2O_3 的均匀度和分散状态明显好于未加分散剂及加入 PEG-6000 的样品。

在沉淀过程中, 适量加入的有机高聚物分散剂 PEG-6000, 可以吸附在沉淀粒子表面, 产生位阻作用, 同时将粒子间的非架桥羟基和吸附水“遮蔽”, 降低粒子界面的表面张力, 具有一定刚度的碳链还可

以阻止纳米粒子相互接近, 在干燥和焙烧阶段, 高聚物分散剂仍能保持阻隔作用, 从而达到抑制团聚的目的^[10]。加入复配非离子表面活性剂 ZH-08 作为分散剂, 是利用表面活性剂在固液界面上的吸附作用, 形成一层分子膜阻碍颗粒之间相互接触, 同时表面活性剂还可以降低表面张力, 从而减少毛细管的吸附力。

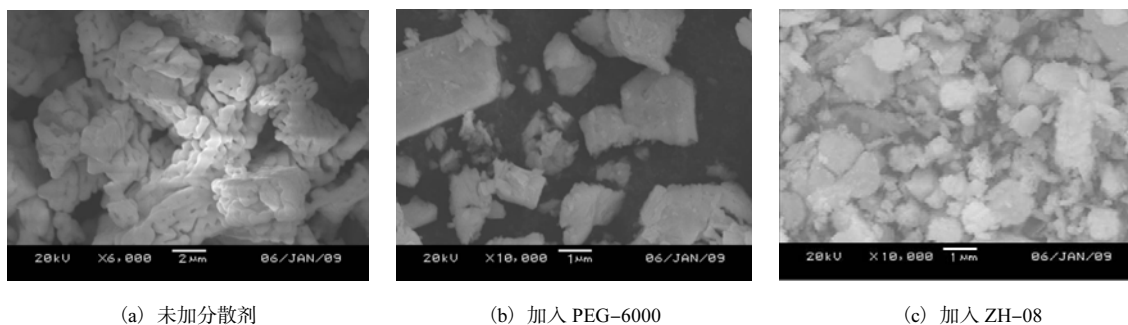


图3 不同样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of different samples

2.4.2 ZH-08 加入量的确定

按理论产生草酸镧质量的 0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.5%和 1.0%加入 ZH-08。所得 La_2O_3 的 D_{50} 数据如图 4 所示。

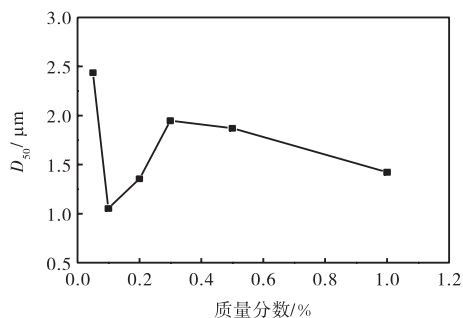


图4 ZH-08 加入量与 D_{50} 的关系

Fig.4 Relationship between quantity and D_{50}

加入 0.1% 的 ZH-08 可以使 La_2O_3 的粒径达到最小值, 为 $1.0527 \mu\text{m}$ 。从加入量为 0.3% 开始, 随着加入量的增加, D_{50} 呈逐渐下降的趋势, 但考虑成本因素, ZH-08 的加入量控制在 0.1% 较为适宜。

3 结论

沉淀过程中采用逆加法的加料方式, 实验用水采用蒸馏水均可减小 La_2O_3 粒径。焙烧过程中, 升温速率控制在 $28 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 焙烧温度控制在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 可以减小粒子团聚。通过添加生成草酸镧质量的 0.1% 的复配非离子表面活性剂 ZH-08, 可以有效改善制备、焙烧过程中粒子团聚问题, 使 D_{50} 降至 $1 \mu\text{m}$ 。

参考文献:

- [1] WANG Songling, LIU Junyun, JIA Jiangtao, et al. Preparation of ceria with large particle size and high appearance density[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(1): 127-130.
- [2] 向杰, 杨凯珍, 易振华, 等. 不同水热条件下氧化镧的制备和表征[J]. 广东化工, 2008, 35(12): 38-42.
- [3] Imanaka N, Masui T, Kato Y. Preparation of the cubic-type La_2O_3 phase by thermal decomposition of LaI_3 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(1): 395-398.
- [4] Bazzi R, Flores-Gonzalez M A, Louis C, et al. Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles [J]. Journal of Luminescence, 2003, 102(5): 445-450.
- [5] 赵小山, 冯江传. 稀土草酸盐的溶解度与稀土氧化物粒度之间的关系及粒度控制[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 167-169.
- [6] 姚超, 马江权, 林西平, 等. 纳米氧化镧的制备[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(6): 685-688.
- [7] 朱桂花, 江涌. 氧化镧的细化及粒度分析[J]. 化工装备技术[J]. 2006, 27(6): 17-20.
- [8] 韩陈, 廖静, 曹秀军, 等. 超声波均匀沉淀法制备纳米氧化镧[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 90-92.
- [9] 吴君毅, 高玮, 张凡, 等. 小颗粒氧化铈制备过程中的团聚控制[J]. 稀土, 2001, 22(1): 5-8.
- [10] 涂星. 纳米氧化钇的均匀沉淀法合成研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2004.