



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104386732 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201410653252. 4

(22) 申请日 2014. 11. 17

(71) 申请人 赣州有色冶金研究所

地址 341000 江西省赣州市经济开发区迎宾大道 62 号

(72) 发明人 郭春平 周健 文小强 袁德林
王玉香 普建 周新华 陈佩琳

(74) 专利代理机构 北京王景林知识产权代理事务
所 11320

代理人 王景林

(51) Int. Cl.

C01F 17/00(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

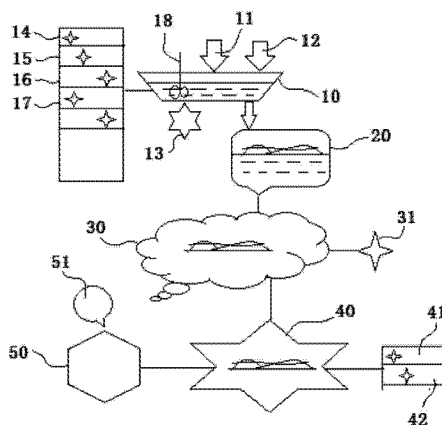
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种采用吸附隔离剂制备纳米氧化铈的方法与系统

(57) 摘要

一种制备纳米氧化铈的方法,其特征在于,配制可溶性铈溶液,在铈溶液中加入沉淀剂和隔离分散剂,使溶液发生化学反应,形成不溶性的铈沉淀,并且从溶液中析出、分散;在沉淀过程中添加吸附隔离剂,以吸附沉淀生成的铈化合物粒子;将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,对沉淀中间体进行过滤、干燥、煅烧,从而制备出最终产品。沉淀剂是碳酸氢铵、草酸、氨水、尿素等。煅烧为高温焙烧。根据本发明的工艺,铈回收率高、产品粒径均匀,分布窄,分散性好、高效、低成本。



1. 一种制备纳米氧化铈的方法,其特征在于,配制可溶性铈溶液,在铈溶液中加入沉淀剂(碳酸氢铵、草酸、氨水、尿素等)和隔离分散剂,使溶液发生化学反应,形成不溶性的铈沉淀,并从溶液中析出、分散;在沉淀过程中添加吸附隔离剂,以吸附沉淀生成的铈化合物粒子;将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,对沉淀中间体进行过滤、干燥、煅烧(高温焙烧),从而制备出最终产品。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,利用吸附好又可充分燃烧的吸附隔离剂,将沉淀过程中产生的铈化合物吸附在其表面上;和/或,在焙烧过程中,铈化合物分解温度较低(不大于300℃),吸附隔离剂充分燃烧温度大于600℃,在升温过程中(吸附剂燃烧前),铈化合物在吸附剂表面分解生成纳米氧化铈粒子,当吸附隔离剂充分燃烧时将形成空位,致使生成纳米氧化铈产品分散性好,且粒径均匀、分布窄。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在铈溶液加沉淀剂过程中,加入吸附能力强且尽可能地燃烧完全的物质或充分燃烧后剩余的少量灰粉可溶于酸且有一定吸附能力的粉体,以吸附沉淀过程中的铈化合物粒子。

4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述物质是分散剂,采用吸附隔离剂。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述吸附隔离剂是固体粉体,和/或,所述吸附隔离剂是碳黑、碳粉和/或淀粉(优选地,不用淀粉)。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在硝酸铈或氯化铈溶液中加入碳黑,硝酸铈或氯化铈与碳黑质量之比为1:0.10-0.30(优选1:0.15-0.25),通过搅拌使碳黑浸润与硝酸铈或氯化铈溶液充分混合;将氨水(优选浓度为25~28%)稀释3-5倍(优选4倍),将氨水均匀地加入至碳黑与硝酸铈或氯化铈的混合液中,保持搅拌速度,待pH值为9~10时,停止加入氨水,再持续搅拌0.5-1.5小时(1小时);将固体混合物洗至中性,过滤后于75-85℃(优选80℃)下烘干,将干燥后的前驱体在700-800℃(优选750℃)条件下焙烧3.5-4.5小时(4小时),确保碳黑反应完全,所得产品粒径均匀(大都为45-65nm左右)。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,以碳黑作吸附隔离剂,以草酸铵作沉淀剂,冷却后用扫描电镜检测产品,所得产品粒径均匀,为80nm左右。

8. 一种制备纳米氧化铈的系统,其特征在于,包括:铈溶液配制装置,其具有溶液化学反应温度控制器、沉淀剂添加器和隔离分散剂添加器;铈溶液配制装置之后,依次设有沉淀中间体过滤装置、干燥装置、高温焙烧装置、以及产品容纳和包装装置。

9. 如权利要求8所述的系统,其特征在于,还包括硝酸铈或氯化铈与吸附隔离剂的比例控制器、充分混合搅拌器。

10. 如权利要求8所述的系统,其特征在于,还包括沉淀剂稀释控制器、pH值控制器、持续搅拌时间控制器、烘干温度控制器、焙烧温度控制器、焙烧时间控制器、用于检测产品粒径的扫描电镜。

一种采用吸附隔离剂制备纳米氧化铈的方法与系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用吸附隔离剂制备纳米氧化铈的方法与系统,是绿色新工艺,环境友好性强,属于冶金技术领域。

背景技术

[0002] 纳米粒子以其独特的光、声、电、磁、热、催化、力学、化学活性等性质及潜在的应用前景,成为材料科学研究的热点之一。纳米氧化铈(CeO_2)作为稀土材料家族中的重要一员,在抛光材料、蓄光材料、电子材料、催化剂、紫外吸收、特种玻璃、精密陶瓷、氧泵、燃料电池等方面有着许多应用。纳米 CeO_2 是一种高附加值的稀土深加工产品,具有许多新性质、新用途,已广泛应用于陶瓷、发光材料、催化剂、燃料电池和抛光等领域。

[0003] 高新技术的发展对纳米 CeO_2 的要求越来越高,其中最基本的要求是粒度细、纯度高、比表面积大、活性高以及颗粒的外形和均匀性,而它们与合成方法和制备过程密切相关。

[0004] 但是,关于纳米 CeO_2 制备方法和技术,目前都不成熟,都没有实现产业化,大都处于实验室阶段,这就在很大程度上限制了纳米 CeO_2 的生产、应用及发展。纳米 CeO_2 的制备方法有很多种,一般根据合成产品的条件不同,可大致将制备方法分为气相法、固相法和液相法三大类。

[0005] 液相法具备反应条件温和,易于控制等优点,同时又比固相法制备的粉体纯净、团聚少,很容易实现工业化生产,是目前制备纳米粒子最常用的方法。

[0006] 但是,液相法普遍存在的颗粒团聚现象、单分散性差、粒度不均匀以及性能不稳定等问题,仍然影响纳米氧化铈的使用性能。

[0007] 因此,研发一种成本低、工艺简单、且能够获得性能优异的纳米二氧化铈的制备方法,解决纳米氧化铈干燥、焙烧团聚的技术瓶颈,成为决定氧化铈产业化发展的关键。

发明内容

[0008] 本发明目的是提供一种采用吸附隔离剂制备纳米氧化铈的方法与系统,其可解决纳米氧化铈制备工艺在干燥、焙烧易团聚的技术瓶颈,该工艺铈回收率高、产品粒径均匀,分布窄,分散性好、高效、低成本。

[0009] 为此,根据本发明的一个方面,提供了一种制备纳米氧化铈的方法,其特征在于,吸附沉淀过程中的铈化合物粒子,增大悬浮粒子的粒径,加快铈化合物的沉降速度,提高可过滤性,减少铈沉淀的相互接触面,阻止了铈化合物粒子间的附聚、长大,降低氢键的数量,从而抑制纳米氧化铈制备过程中的干燥、焙烧团聚。

[0010] 优选地,在铈溶液加碱沉淀过程中,加入一种吸附能力强且尽可能地燃烧完全的物质或充分燃烧后剩余的少量灰粉可溶于酸且有一定吸附能力的粉体,以吸附沉淀过程中的铈化合物粒子。

[0011] 优选地,所述物质是分散剂,采用吸附隔离剂。优选地,所述吸附隔离剂是固体粉

体,和 / 或所述吸附隔离剂是碳黑、碳粉和 / 或淀粉。

[0012] 优选地,采用吸附隔离剂将铈化合物吸附在表面上。

[0013] 优选地,在硝酸铈或氯化铈溶液中加入碳黑,硝酸铈或氯化铈与碳黑质量之比为 1:0.10-0.30(优选 1:0.15-0.25),通过搅拌使碳黑浸润与硝酸铈或氯化铈溶液充分混合;将氨水(优选浓度为 25~28%)稀释 3-5 倍(优选 4 倍),将氨水均匀地加入至碳黑与硝酸铈或氯化铈的混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9~10 时,停止加入氨水,再持续搅拌 0.5-1.5 小时(1 小时);将固体混合物洗至中性,过滤后于 75-85℃(优选 80℃)下烘干,将干燥后的前驱体在 700-800℃(优选 750℃)条件下焙烧 3.5-4.5 小时(4 小时),确保碳黑反应完全,所得产品粒径均匀(大都为 45-65nm 左右)。

[0014] 优选地,在硝酸铈溶液中加入碳黑,硝酸铈与碳黑质量之比为 1:0.25,使碳黑浸润与硝酸铈溶液充分混合;将 25~28%的氨水稀释 4 倍,将氨水均匀地加入至碳黑与硝酸铈混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9~10 时,停止氨水的加入,再持续搅拌 1 小时;将固体混合物洗至中性,过滤后于 80℃下烘干,将干燥后的前驱体在 750℃条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,所得产品粒径均匀(大都为 45nm 左右)。

[0015] 优选地,在硝酸铈溶液中加入碳黑,硝酸铈与碳黑质量之比为 1:0.15,使碳黑浸润与硝酸铈溶液充分混合;将 25~28%的氨水稀释 4 倍,将氨水均匀地加入至碳黑与硝酸铈混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9~10 时,停止氨水的加入,再持续搅拌 1 小时;将固体混合物洗至中性,过滤后于 80℃下烘干,将干燥后的前驱体在 750℃条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,所得产品粒径均匀(都为 65nm 左右)。

[0016] 优选地,在氯化铈溶液中加入碳黑,氯化铈与碳黑质量之比为 1:0.25,使碳黑浸润与氯化铈溶液充分混合;将 25~28%的氨水稀释 4 倍,将氨水均匀地加入至碳黑与氯化铈混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9~10 时,停止氨水的加入,再持续搅拌 1 小时;将固体混合物洗至中性,过滤后于 80℃下烘干,将干燥后的前驱体在 750℃条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,所得产品粒径均匀(都为 50nm 左右)。

[0017] 根据本发明的一个方面,提供了一种制备纳米氧化铈的系统,其特征在于,包括:铈溶液配制装置,其具有溶液化学反应温度控制器、沉淀剂添加器和隔离分散剂添加器;铈溶液配制装置之后,依次设有沉淀中间体过滤装置、干燥装置、高温焙烧装置、以及产品容纳和包装装置。

[0018] 优选地,还包括硝酸铈或氯化铈与吸附隔离剂的比例控制器、充分混合搅拌器。

[0019] 优选地,还包括沉淀剂稀释控制器、pH 值控制器、持续搅拌时间控制器、烘干温度控制器、焙烧温度控制器、焙烧时间控制器、用于检测产品粒径的扫描电镜。

[0020] 根据本发明,在铈溶液加沉淀剂过程中,加入一种吸附能力强且尽可能地燃烧完全的吸附隔离剂,如碳黑、碳粉、淀粉等固体粉体,吸附隔离剂能将铈沉淀吸附在表面上,既能加快沉降的速度,又能有效减少铈化合物的相互接触面,大幅降低了氢键的数量,从而解决了纳米氧化铈干燥团聚的技术瓶颈。

[0021] 根据本发明,利用吸附隔离剂吸附沉淀过程中的铈化合物粒子的效果是显而易见的,而且产生了预料不到的技术效果,例如,增大了悬浮粒子的粒径,加快了铈化合物的沉降速度,解决了常规纳米氧化铈制备工艺中过滤难的问题;吸附隔离剂又能有效减少铈化合物的相互接触面,大幅降低了氢键的数量,从而解决了纳米氧化铈制备过程中干燥、焙烧

团聚的技术瓶颈。

[0022] 根据本发明制备的产品,形貌呈球形、粒径均匀、分布窄、团聚常数小。通过调整吸附隔离剂加入量的比例,纳米氧化铈粒径在 20 ~ 80nm 之间可控。

附图说明

[0023] 图 1 是采用吸附隔离剂制备纳米氧化铈的工艺原理图。

[0024] 图 2 是采用吸附隔离剂制备纳米氧化铈的系统的结构原理图。

具体实施方式

[0025] 液相法主要是在液相体系中通过控制液相化学反应的条件,如反应物浓度、反应温度与时间、搅拌速度、水解速度、共沉淀等形成前驱体的方法。

[0026] 液相法介于气相法和固相法之间,与气相法相比,液相法具有设备简单、无需高真空等苛刻物理条件、易放大等优点,同时又比固相法制备的粉体纯净、团聚少,容易实现工业化生产,是目前制备纳米粒子最常用的方法。

[0027] 液相法主要有沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、电化学法等。

[0028] 本发明以沉淀法为基础,在可溶性铈溶液中加入沉淀剂(碳酸氢铵、草酸、氨水、尿素等),在一定的温度下使溶液发生化学反应,形成不溶性的铈化合物从溶液中析出,将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,再将沉淀中间体经过干燥、煅烧,从而制备出纳米粉体。

[0029] 由于沉淀法可制备出粒径小、分布窄、纯度高的纳米粉,且产品综合成本低、工艺简单,容易实现工业化生产。但是,该法不稳定,产品团聚现象严重,制备工艺中,在沉淀反应、干燥、煅烧三个阶段会导致不同程度的团聚。

[0030] 本发明沉淀过程中添加了吸附隔离剂,以吸附铈沉淀粒子,从而增大悬浮粒子的粒径,加快铈化合物的沉降速度,提高可过滤性,减少铈化合物的相互接触面,阻止了铈化合物粒子间的附聚、长大,降低氢键的数量,从而抑制纳米氧化铈制备过程中的干燥、焙烧团聚。简易流程如下:铈溶液配制->隔离分散剂分散->沉淀->过滤与干燥->高温焙烧->纳米氧化铈产品。

[0031] 如图 1 所示,本发明的基本原理是,利用吸附好又可充分燃烧的吸附剂将沉淀过程中产生的铈化合物吸附在其表面上,有效减缓了沉淀法中铈化合物的相互接触,大大降低了铈化合物间的接触面,减少了氢键的数量,从而抑制纳米氧化铈制备过程中的沉淀、干燥团聚。另外,在焙烧过程中,铈化合物分解温度较低(不大于 300℃),吸附隔离剂充分燃烧温度大于 600℃,在升温过程中(吸附剂燃烧前),铈化合物在吸附剂表面分解生成纳米氧化铈粒子,当吸附隔离剂充分燃烧时将形成空位,致使生成纳米氧化铈产品分散性好,且粒径均匀、分布窄。

[0032] 本发明借助液相法制备的粉体纯净、易于实现工业化的优点,进一步改进传统沉淀过程,采用加分散剂的做法,研发出加入少量吸附隔离剂制备纳米氧化铈的新工艺,攻克了传统液相法纳米氧化铈制备工艺在干燥、焙烧易团聚的技术瓶颈。

[0033] 通过加入吸附隔离剂,吸附沉淀过程中生成的铈化合物粒子,大幅减少了铈化合物粒子之间的接触面,进而有效阻止了铈化合物粒子间的附聚、长大,使获得的纳米氧化铈前驱体粒子粒径小而均匀、分布窄小、干燥不团聚。

[0034] 焙烧生成时,吸附隔离剂氧化生成 CO_2 和 H_2O 气体,吸附隔离剂燃烧完全后,产生空位缺失,纳米 CeO_2 前驱体与吸附隔离剂之间吸附键消失,前驱体间接触面又小,故生成粉体疏松,另外铈化合物氧化成 CeO_2 时粒径进一步减小,致使 CeO_2 粒子间接触面持续减少,有效解决了前驱体焙烧时 CeO_2 粒子易团聚问题,使得生成纳米 CeO_2 产品蓬松、粒径均匀、分散性好、比表面大。

[0035] 通过计量加入吸附隔离剂的比例、焙烧条件,可控制纳米氧化铈产品的粒径。

[0036] 本发明解决了液相法制备纳米氧化铈易团聚的问题,开发出了粒径可控,单分散性好、粒度均匀的纳米氧化铈制备新工艺。

[0037] 该工艺资源综合利用率高、无大气污染、无水体污染、环境友好。前驱体生产过程中产生的前驱体洗水可回收其中的硝酸铵后达标排放;焙烧过程产生的 CO_2 废气经酸性废气吸收塔用石灰乳吸收处理后即可达标排放;工艺无固体废弃物产生。

[0038] 吸附隔离剂应选择能完全燃烧或充分燃烧后剩余的少量灰粉可溶于酸且有一定吸附能力的粉体,示例选择能完全燃烧的优质碳黑作吸附隔离剂。

[0039] 如图 2 所示,根据本发明的制备纳米氧化铈的系统包括:铈溶液配制装置 10,其具有溶液化学反应温度控制器 12、沉淀剂添加器 11 和隔离分散剂添加器 12;铈溶液配制装置 10 之后,依次设有沉淀中间体过滤装置 20、干燥装置 30、高温焙烧装置 40、以及产品容纳和包装装置 50。

[0040] 优选地,还包括硝酸铈或氯化铈与吸附隔离剂的比例控制器 14、充分混合搅拌器 18。优选地,还包括沉淀剂稀释控制器 15、pH 值控制器 16、持续搅拌时间控制器 17、烘干温度控制器 31、焙烧温度控制器 41、焙烧时间控制器 42、用于检测产品粒径的扫描电镜 51。

[0041] 实施例 1

[0042] 取 0.5mol/L 硝酸铈溶液 500mL,加入碳黑 24.25g 作吸附隔离剂,硝酸铈与碳黑质量之比为 (1:0.25),中速搅拌 30min,使碳黑浸润与硝酸铈溶液充分混合。将 25 ~ 28% 的氨水稀释 4 倍,用蠕动泵将氨水均匀地加入至碳黑与硝酸铈混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9 ~ 10 时,停止氨水的加入,再持续搅拌 1 小时。将固体混合物洗至中性,过滤后于 80°C 下烘干,将干燥后的前驱体放置马弗炉中在 750°C 条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,冷却后用扫描电镜检测产品,所得产品粒径均匀,大都为 45nm 左右。

[0043] 实施例 2

[0044] 取 0.5mol/L 硝酸铈溶液 500mL,加入碳黑 14.55g 作吸附隔离剂,硝酸铈与碳黑质量之比为 (1:0.15),中速搅拌 30min,使碳黑浸润与硝酸铈溶液充分混合。将 25 ~ 28% 的氨水稀释 4 倍,用蠕动泵将氨水均匀地加入至碳黑与硝酸铈混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9 ~ 10 时,停止氨水的加入,再持续搅拌 1 小时。将固体混合物洗至中性,过滤后于 80°C 下烘干,将干燥后的前驱体放置马弗炉中在 750°C 条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,冷却后用扫描电镜检测产品,所得产品粒径均匀,大都为 65nm 左右。

[0045] 实施例 3

[0046] 取 0.5mol/L 氯化铈溶液 500mL,加入碳黑 15.40g 作吸附隔离剂,氯化铈与碳黑质量之比为 (1:0.25),中速搅拌 30min,使碳黑浸润与氯化铈溶液充分混合。将 25 ~ 28% 的氨水稀释 4 倍,用蠕动泵将氨水均匀地加入至碳黑与氯化铈混合液中,保持搅拌速度,待 pH 值为 9 ~ 10 时,停止氨水的加入,再持续搅拌 1 小时。将固体混合物洗至中性,过滤后于

80℃下烘干,将干燥后的前驱体放置马弗炉中在 750℃条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,冷却后用扫描电镜检测产品,所得产品粒径均匀,大都为 50nm 左右。

[0047] 实施例 3 采用氯化铈,主要是说明选择不同的铈溶液,同样可获得纳米氧化铈产品。

[0048] 实施例 4

[0049] 取 0.5mol/L 氯化铈溶液 500mL,加入碳黑 15.40g 作吸附隔离剂,氯化铈与碳黑质量之比为 (1:0.25),中速搅拌 30min,使碳黑浸润与氯化铈溶液充分混合。按计量比 1.1 倍精确称量沉淀剂草酸铵 (39.1g),溶于适量的去离子水,用蠕动泵将草酸铵溶液均匀地加入至碳黑与氯化铈混合液中,保持搅拌速度,待反应完全后,再持续搅拌 1 小时。将固体混合物中游离物洗尽,过滤后于 80℃下烘干,将干燥后的前驱体放置马弗炉中在 750℃条件下焙烧 4 小时,确保碳黑反应完全,冷却后用扫描电镜检测产品,所得产品粒径均匀,为 80nm 左右。

[0050] 在纳米氧化铈制备过程中,淀粉用量及效果跟碳黑相比是次要的,在本发明其他的实施例中,可以不用淀粉。

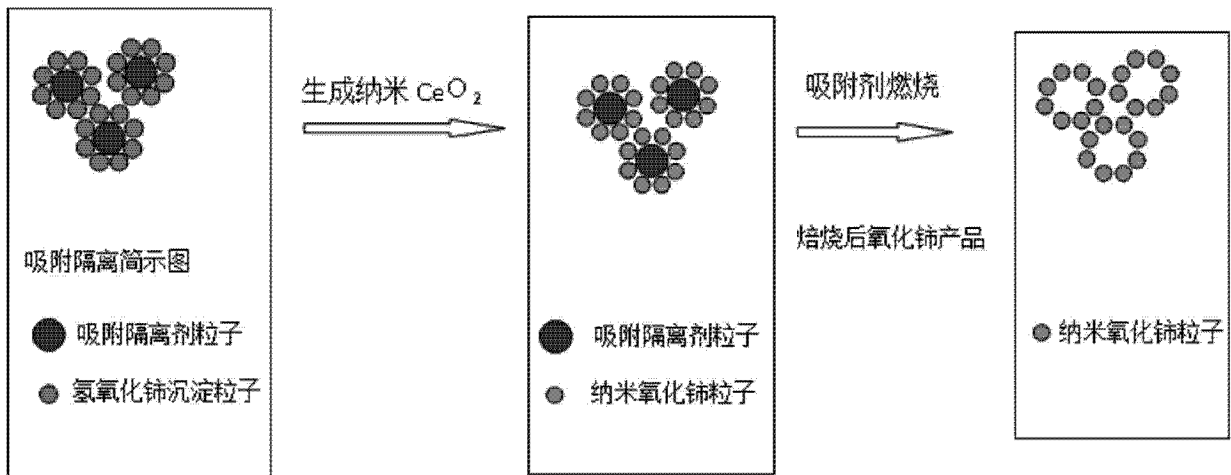


图 1

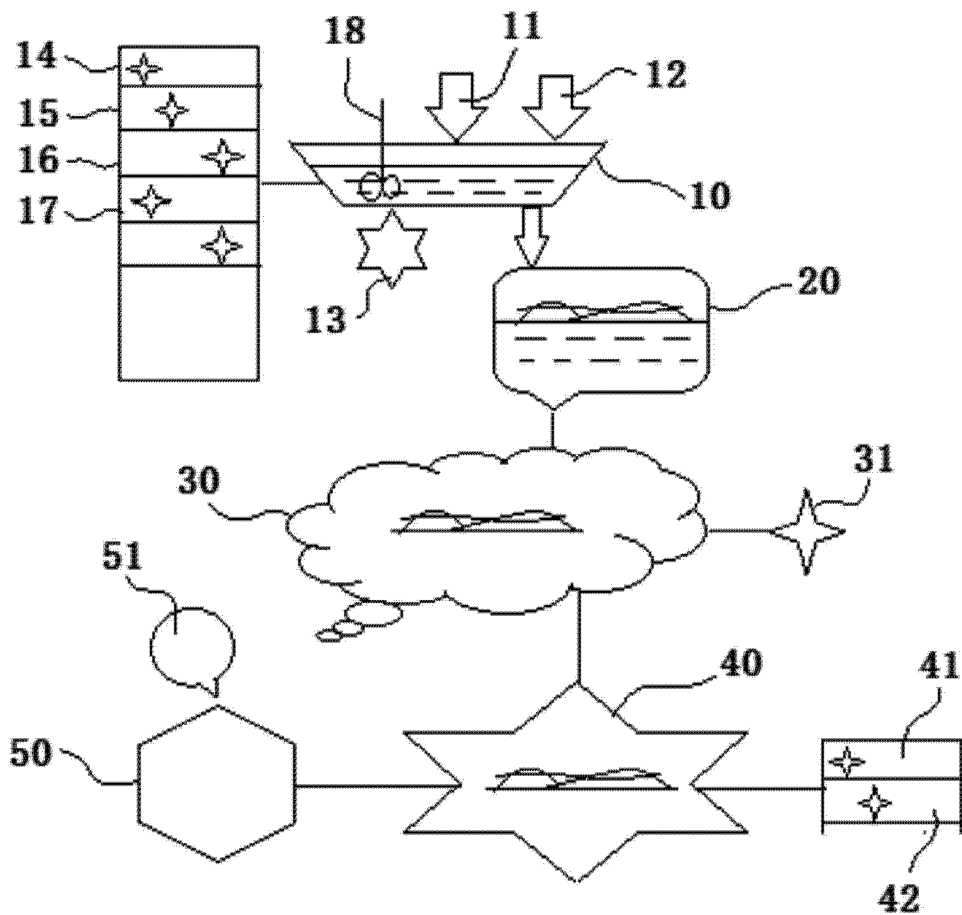


图 2