



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108752190 A

(43)申请公布日 2018.11.06

(21)申请号 201810679338.2

(22)申请日 2018.06.27

(71)申请人 湖南稀土金属材料研究院

地址 410011 湖南省长沙市芙蓉区张公岭
隆平高科技园隆园二路108号

(72)发明人 包新军 陈建波 翁国庆 吴希桃
余荣旻 夏楚平 兰石琨 胡婷

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 黄晓庆

(51)Int.Cl.

C07C 51/41(2006.01)

C07C 55/07(2006.01)

C01F 17/00(2006.01)

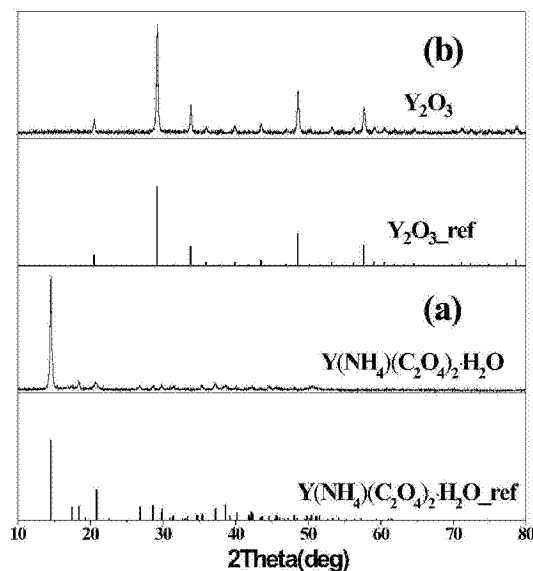
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

稀土铵双草酸盐的制备方法及稀土氧化物的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种稀土铵双草酸盐的制备方法,包括以下步骤:将十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇溶于稀土盐溶液中,得到稀土盐混合液;将稀土盐混合液恒流引入铵盐和氨水的混合溶液中,至pH为10.8~11.2,陈化后分离,得到氢氧化稀土胶体;将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入氢氧化稀土胶体中,至pH为1.2~6.0,陈化后分离,得到稀土铵双草酸盐。上述方法可制备出尺寸形貌可控的稀土铵双草酸盐,再通过煅烧即可得到尺寸形貌可控的稀土氧化物,其粒径在0.1 μm~10 μm范围内精确可控,且均匀分布。



1. 一种稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇溶于稀土盐溶液中,得到稀土盐混合液;
将所述稀土盐混合液恒流引入铵盐和氨水的混合溶液中至溶液pH值为10.8~11.2,陈化后分离,得到氢氧化稀土胶体;
将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入所述氢氧化稀土胶体中至溶液pH值为1.2~6.0,陈化后分离,得到稀土铵双草酸盐。
2. 根据权利要求1所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,所述铵盐选自硝酸铵、硫酸铵及氯化铵中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,所述铵盐和氨水的混合溶液的pH值 ≥ 11.0 。
4. 根据权利要求1所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,所述聚乙二醇为聚乙二醇2000、聚乙二醇4000、聚乙二醇6000、聚乙二醇8000或聚乙二醇10000;所述十二烷基苯磺酸钠与所述聚乙二醇的质量比为1:9~5:5。
5. 根据权利要求1或4所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,所述十二烷基苯磺酸钠与聚乙二醇的总用量为获得的理论稀土氧化物质量的1%~5%。
6. 根据权利要求1所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,所述稀土盐溶液中的稀土盐选自稀土硫酸盐、稀土硝酸盐、稀土氯化盐及稀土醋酸盐中的至少一种;所述稀土盐溶液中的稀土为镧、铈、镨、钆、铈、钆、铈、钆、铈、钆、铈、钆、铈、钆、铈、钆;所述稀土盐溶液的浓度为0.1mol/L~2.0mol/L。
7. 根据权利要求1所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,将所述稀土盐混合液恒流引入铵盐和氨水的混合溶液中的恒流引入速度为20ml/min~200ml/min,搅拌速度为200r/min~1400r/min。
8. 根据权利要求1所述的稀土铵双草酸盐的制备方法,其特征在于,将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入所述氢氧化稀土胶体中的恒流引入速度为20ml/min~150ml/min,搅拌速度为200r/min~1400r/min,温度为60℃~95℃。
9. 一种稀土氧化物的制备方法,其特征在于,包括权利要求1~8任一项所述的稀土铵双草酸盐的制备方法中的步骤,还包括以下步骤:
煅烧所述稀土铵双草酸盐,得到稀土氧化物。
10. 根据权利要求9所述的稀土氧化物的制备方法,其特征在于,所述煅烧的温度为550℃~1200℃。

稀土铵双草酸盐的制备方法及其氧化物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土材料技术领域,特别是涉及一种稀土铵双草酸盐的制备方法及其氧化物的制备方法。

背景技术

[0002] 稀土氧化物具有独特的晶体结构、电磁性质和较高的氧化、还原催化活性,其作为一种重要的基础材料,在发光材料、磁性材料、储氢材料、高性能陶瓷材料、氧离子导体、催化材料和固体染料电池等高新技术领域均有广泛应用。随着稀土的应用领域和应用层次的不拓展,人们对稀土氧化物的品质要求也从单一的化学组成及纯度要求向晶型、粒度、形貌和比表面积等物性控制兼顾的方式转变。因此,制备形貌和尺寸精确可控的稀土氧化物已成为稀土功能材料领域研究的热点。

[0003] 传统稀土氧化物的工业化生产中,一般以分离提纯得到的单一稀土化合物溶液为原料,直接加入沉淀剂($C_2O_4^{2-}$),以形成不溶性盐类而从溶液中析出;再将溶液中原有的阴离子洗去,经热分解或脱水得到相应的稀土氧化物。该方法得到的稀土氧化物的 D_{50} 在 $2.5\mu m \sim 6.0\mu m$ 之间,形貌多为不规则的片状粉体,颗粒尺寸大且粒径分布不均匀,属于初级产品,附加值低,难以满足用户日益增长的需求。

[0004] 有现有技术公开了一种将稀土草酸盐与在溶液中能释放铵根的化合物和能释放草酸根的化合物直接拌合,得到稀土铵双草酸盐,继而经 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 煅烧,得到稀土氧化物的方法。该方法制备的稀土氧化物粒径范围在 $5\mu m \sim 10\mu m$ 之间,分布系数在 $0.35 \sim 0.60$ 之间,呈正六面体形貌。

[0005] 另有现有技术公开了一种超细 Y_2O_3 粉体的制备方法,通过将钇盐水溶液与碱性水溶液如氨水发生反应,然后用草酸对产生的氢氧化物悬浮体进行热处理,最后将得到的沉积物分离,洗涤并在 $750^\circ C$ 煅烧,得到细的氧化钇产品,微粒直径在 $0.45\mu m \sim 0.9\mu m$ 之间,晶体呈圆形小片状。

[0006] 还有现有技术公开了一种氧化钇粉体的制备方法,通过向钇盐溶液中加入表面活性剂聚乙二醇2000和聚乙二醇4000,再加入碱性溶液,得到氢氧化钇胶体溶液,再向氢氧化钇胶体溶液中加入草酸溶液,得到含草酸钇沉淀的混合液;最后将含草酸钇沉淀的混合液陈化,过滤,得到草酸钇沉淀,煅烧,得到氧化钇粉体,粒径在 $1\mu m \sim 2\mu m$ 之间。

[0007] 然而,上述方法还无法根据具体需求对稀土氧化物的粒径和形貌进行调控,难以满足人们日益增长的需求。

发明内容

[0008] 基于此,有必要提供一种形貌和粒径尺寸可控的稀土氧化物的制备方法。

[0009] 此外,本申请还提供一种形貌和粒径尺寸可控的稀土铵双草酸盐的制备方法。

[0010] 一种稀土铵双草酸盐的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 将十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇溶于稀土盐溶液中,得到稀土盐混合液;

[0012] 将所述稀土盐混合液恒流引入铵盐和氨水的混合溶液中至溶液pH值为10.8~11.2,陈化后分离,得到氢氧化稀土胶体;

[0013] 将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入所述氢氧化稀土胶体中至溶液pH值为1.2~6.0,陈化后分离,得到稀土铵双草酸盐。

[0014] 在其中一个实施例中,所述铵盐选自硝酸铵、硫酸铵及氯化铵中的至少一种。

[0015] 在其中一个实施例中,所述铵盐和氨水的混合溶液的pH值 \geq 11.0。

[0016] 在其中一个实施例中,所述聚乙二醇为聚乙二醇2000、聚乙二醇4000、聚乙二醇6000、聚乙二醇8000或聚乙二醇10000;所述十二烷基苯磺酸钠与所述聚乙二醇的质量比为1:9~5:5。

[0017] 在其中一个实施例中,所述十二烷基苯磺酸钠与所述聚乙二醇的总用量为获得的理论稀土氧化物质量的1%~5%

[0018] 在其中一个实施例中,所述稀土盐溶液中的稀土盐选自稀土硫酸盐、稀土硝酸盐、稀土氯化盐及稀土醋酸盐中的至少一种;所述稀土盐溶液中的稀土为镧、铈、镨、钕、钐、铈、钇、铽、镱、铟、铊、铋、镱、铪或钽;所述稀土盐溶液的浓度为0.1mol/L~2.0mol/L。

[0019] 在其中一个实施例中,将所述稀土混合液恒流引入铵盐和氨水的混合溶液中的恒流引入速度为20ml/min~200ml/min,搅拌速度为200r/min~1400r/min。

[0020] 在其中一个实施例中,将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入所述氢氧化稀土胶体中的恒流引入速度为20ml/min~150ml/min,搅拌速度为200r/min~1400r/min,温度为60℃~95℃。

[0021] 一种稀土氧化物的制备方法,包括上述任一项所述的稀土铵双草酸盐的制备方法中的步骤,还包括以下步骤:

[0022] 煅烧所述稀土铵双草酸盐,得到稀土氧化物。

[0023] 在其中一个实施例中,所述煅烧的温度为550℃~1200℃。

[0024] 上述稀土铵双草酸盐的制备方法,以稀土盐溶液为原料,溶于十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇后以小体积缓慢恒流引入大体积的铵盐和氨水的混合溶液中,使氢氧化稀土胶体的生成过程在一个相对平稳的体系中进行;同时,通过表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇的协同作用,使表面活性剂吸附在稀土离子周围,有效降低稀土离子表面吉布斯自由能,抑制和延缓了晶粒生长,得到分散性较好的氢氧化稀土胶体粒子;再将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入上述氢氧化稀土胶体中进行沉淀转化,滴入的含草酸铵的饱和草酸溶液迅速电离出草酸根离子($C_2O_4^{2-}$),瞬间增大反应过饱和度,使得形核速度远大于晶粒生长速度,通过控制草酸和草酸铵的质量比以及沉淀转化过程体系pH值在1.2~6.0范围内,即可制备出形貌和粒径尺寸可控的稀土铵双草酸盐。

[0025] 将上述方法得到的形貌和粒径尺寸可控的稀土铵双草酸盐煅烧,即可得到形貌和粒径尺寸可控的稀土氧化物。

附图说明

[0026] 图1为实施例1制备的钇铵双草酸盐及 Y_2O_3 的XRD图;

[0027] 图2为实施例1制备的钇铵双草酸盐及 Y_2O_3 的SEM图;

[0028] 图3是实施例2制备的 Y_2O_3 的SEM图;

[0049] S130、将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入氢氧化稀土胶体中至溶液pH值为1.2~6.0,陈化后分离,得到稀土铵双草酸盐。

[0050] 其中,草酸和草酸铵的质量比为4:1~10:1。

[0051] 进一步地,含草酸铵的饱和草酸溶液由以下方法制备:

[0052] 将草酸铵加入到反应温度下的饱和草酸溶液中。该反应温度即为将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入氢氧化稀土胶体中进行沉淀转化的温度。

[0053] 进一步地,将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入氢氧化稀土胶体过程中的恒流引入速度为20ml/min~150ml/min,搅拌速度为200r/min~1400r/min,温度为60℃~95℃。

[0054] 进一步地,步骤S130中恒流引入的温度为65℃~85℃。

[0055] 将草酸铵的饱和混合液恒流引入氢氧化稀土胶体中进行沉淀转化,滴入的含草酸铵的饱和草酸溶液将迅速电离出草酸根离子($C_2O_4^{2-}$),再根据引入含草酸铵的饱和草酸溶液的流量大小即可控制适合的过饱和度,从而实现稀土铵双草酸盐的可控制备。

[0056] 将上述方法得到的稀土铵双草酸盐煅烧,即可得到稀土氧化物。

[0057] 其中,煅烧的温度为550℃~1200℃。

[0058] 进一步地,煅烧的温度为850℃~1050℃。

[0059] 上述稀土氧化物的制备方法,将小体积的稀土盐混合液在搅拌条件下以小流量引入大体积的铵盐和氨水的混合溶液中,可以精确控制氢氧化稀土胶体生成过程中体系pH值在较窄的范围内变化,从而可以保证氢氧化稀土胶体的生成过程在一个相对平稳的体系中进行;再将含草酸铵的饱和草酸溶液恒流引入氢氧化稀土胶体中进行沉淀转化,滴入的含草酸铵的饱和草酸溶液将迅速电离出草酸根离子($C_2O_4^{2-}$),再根据引入的含草酸铵的饱和草酸溶液的流量大小即可控制适合的过饱和度,从而实现稀土铵双草酸盐的可控制备;最终通过煅烧得到尺寸形貌可控的稀土氧化物,其粒径在0.1 μm ~10 μm 范围精确可控,且均匀分布。

[0060] 上述方法制备的稀土氧化物,形貌尺寸可控且粒径分布窄,物理性能优越,可满足高新材料对稀土氧化物特殊物性的需求。

[0061] 此外,上述稀土氧化物的制备方法工艺简单、可行,适合大规模工业化生产。

[0062] 以下为实施例。

[0063] 实施例1

[0064] 将0.85g质量比为2:8的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇2000溶于1L浓度为0.5mol/L的硝酸铈溶液中,得到稀土盐混合液。

[0065] 在室温条件下,将该稀土盐混合液以50ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.2的氨水和硝酸铵的混合溶液中,控制搅拌速度为800r/min,待反应体系pH值降低至10.8时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化20小时后直接分离上层清液,得到氢氧化铈胶体。

[0066] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为10:1)以100ml/min的速度恒流引入上述氢氧化铈胶体中,控制搅拌速度为1200r/min,温度为65℃,待pH值降至1.8后停止引流,陈化30分钟,经洗涤、干燥,得到铈铵双草酸盐,于950℃焙烧2小时,得到氧化铈粉体。

[0067] 请参阅图1,其中(a)实施例1制备的氧化铈的XRD图;(b)为实施例1制备的铈铵双

草酸盐的XRD图。

[0068] 请参阅图2,其中(a)为实施例1制备的钇铵双草酸盐的SEM图;(b)为实施例1制备的氧化钇的SEM图。

[0069] 经测试,实施例1制备的氧化钇粉体的粒径为 $1.0\mu\text{m}$,粒度分布 $(D_{90}-D_{10})/(2D_{50})$ 为0.58,SEM微观形貌为立方体。

[0070] 实施例2

[0071] 将0.42g质量比为4:6的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇4000溶于1L浓度为0.25mol/L的硝酸钇溶液中,得到混合液。

[0072] 在室温条件下,将该混合液以25ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.1的氨水和硝酸铵的混合溶液中,控制搅拌速度为500r/min,待反应体系pH值降低至10.8时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化36小时后直接分离上层清液,得到氢氧化钇胶体。

[0073] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为7:1)以25ml/min的速度恒流引入上述氢氧化钇胶体中,控制搅拌速度为300r/min,温度为 85°C ,待pH值降至4.5后停止引流,陈化120分钟,经洗涤、干燥,得到钇铵双草酸盐,于 850°C 焙烧2小时,得到氧化钇粉体。

[0074] 请参阅图3,为实施例2制备的氧化钇的SEM图。

[0075] 经测试,实施例2制备的氧化钇粉体的粒径为 $10\mu\text{m}$,粒度分布 $(D_{90}-D_{10})/(2D_{50})$ 为0.51,SEM微观形貌为球形。

[0076] 实施例3

[0077] 将1.70g质量比为1:9的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇2000溶于1L浓度为1.0mol/L的硝酸钇溶液中,得到混合液。

[0078] 在室温条件下,将该混合液以150ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.5的氨水和硝酸铵的混合溶液中,控制搅拌速度为1300r/min,待反应体系pH值降低至11.0时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化28小时后直接分离上层清液,得到氢氧化钇胶体。

[0079] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为10:1)以120ml/min的速度恒流引入上述氢氧化钇胶体中,控制搅拌速度为1300r/min,温度为 50°C ,待pH值降至1.2后停止引流,陈化90分钟,经洗涤、干燥,得到钇铵双草酸盐,于 1000°C 焙烧2小时,得到氧化钇粉体。

[0080] 请参阅图4,为实施例3制备的氧化钇的SEM图。

[0081] 经测试,实施例3制备的氧化钇粉体的粒径为 $0.1\mu\text{m}$,粒度分布 $(D_{90}-D_{10})/(2D_{50})$ 为0.58,SEM微观形貌为类球形。

[0082] 实施例4

[0083] 将1.0g质量比为1:9的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇2000溶于1L浓度为0.35mol/L的硝酸镧溶液中,得到混合液。

[0084] 在室温条件下,将该混合液以50ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.2的氨水和硝酸铵的混合溶液中,控制搅拌速度为650r/min,待反应体系pH值降低至10.8时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化23小时后直接分离上层清液,得到氢氧化镧胶体。

[0085] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为10:1)以50ml/min的速度恒流引入上述氢氧化镧胶体中,控制搅拌速度为1000r/min,温度为 60°C ,待pH值降至2.1后

停止引流,陈化30分钟,经洗涤、干燥,得到镧铵双草酸盐,于850℃焙烧2小时,得到氧化镧粉体。

[0086] 经测试,实施例4制备的氧化镧粉体的粒径为2.47 μm ,粒度分布 $(D_{90}-D_{10}) / (2D_{50})$ 为0.63,SEM微观形貌为类球形。

[0087] 实施例5

[0088] 将1.89g质量比为3:7的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇10000溶于1L浓度为0.75mol/L的硝酸钆溶液中,得到混合液。

[0089] 在室温条件下,将该混合液以50ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.1的氨水和硝酸钆的混合溶液中,控制搅拌速度为1200r/min,待反应体系pH值降低至10.9时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化48小时后直接分离上层清液,得到氢氧化钆胶体。

[0090] 含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为8:1)以150ml/min的速度恒流引入上述氢氧化钆胶体中,控制搅拌速度为1200r/min,温度为65℃,待pH值降至1.5后停止引流,陈化30分钟,经洗涤、干燥,得到钆铵双草酸盐,于1050℃焙烧2小时,得到氧化钆粉体。

[0091] 经测试,实施例5制备的氧化钆粉体的粒径为0.2 μm ,粒度分布 $(D_{90}-D_{10}) / (2D_{50})$ 为0.57,SEM微观形貌为类球形。

[0092] 实施例6

[0093] 将1.30g质量比为1:9的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇8000溶于1L浓度为0.5mol/L的硫酸铈溶液中,得到混合液。

[0094] 在室温条件下,将该混合液以60ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.3的氨水和硫酸铈的混合溶液中,控制搅拌速度为800r/min,待反应体系pH值降低至10.9时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化42小时后直接分离上层清液,得到氢氧化铈胶体。

[0095] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为5:1)以50ml/min的速度恒流引入上述氢氧化铈胶体中,控制搅拌速度为1200r/min,温度为60℃,待pH值降至2.0后停止引流,陈化75分钟,经洗涤、干燥,得到铈铵双草酸盐,于900℃焙烧4小时,得到氧化铈粉体。

[0096] 经测试,实施例6制备的氧化铈粉体的粒径为2.06 μm ,粒度分布 $(D_{90}-D_{10}) / (2D_{50})$ 为0.52,SEM微观形貌为立方体。

[0097] 实施例7

[0098] 将0.92g质量比为5:5的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇6000溶于1L浓度为0.35mol/L的氯化钇溶液中,得到混合液。

[0099] 在室温条件下,将该混合液以45ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.1的氨水和氯化钇的混合溶液中,控制搅拌速度为1000r/min,待反应体系pH值降低至10.8时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化50小时后直接分离上层清液,得到氢氧化钇胶体。

[0100] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为4:1)以85ml/min的速度恒流引入上述氢氧化钇胶体中,控制搅拌速度为1350r/min,温度为55℃,待pH值降至1.5后停止引流,陈化30分钟,经洗涤、干燥,得到钇铵双草酸盐,于950℃焙烧6小时,得到氧化钇粉体。

[0101] 经测试,实施例7制备的氧化钇粉体的粒径为0.45 μm ,粒度分布 $(D_{90}-D_{10}) / (2D_{50})$ 为

0.71, SEM微观形貌为类球形。

[0102] 实施例8

[0103] 将2.15g质量比为2:8的十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇2000溶于1L浓度为0.85mol/L的醋酸镓溶液中,得到混合液。

[0104] 在室温条件下,将该混合液以75ml/min的速度恒流引入25L pH值为11.3的氨水和醋酸铵的混合溶液中,控制搅拌速度为1200r/min,待反应体系pH值降低至11.0时停止引流,继续在搅拌条件下反应2小时,经陈化36小时后直接分离上层清液,得到氢氧化镓胶体。

[0105] 将含草酸铵的饱和草酸溶液(草酸和草酸铵的质量比为8:1)以100ml/min的速度恒流引入上述氢氧化镓胶体中,控制搅拌速度为1200r/min,温度为75℃,待pH值降至1.3后停止引流,陈化30分钟,经洗涤、干燥,得到镓铵双草酸盐,于1050℃焙烧2小时,得到氧化镓粉体。

[0106] 经测试,实施例7制备的氧化镓粉体的粒径为0.19 μ m,粒度分布(D₉₀-D₁₀)/(2D₅₀)为0.70, SEM微观形貌为类球形。

[0107] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0108] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

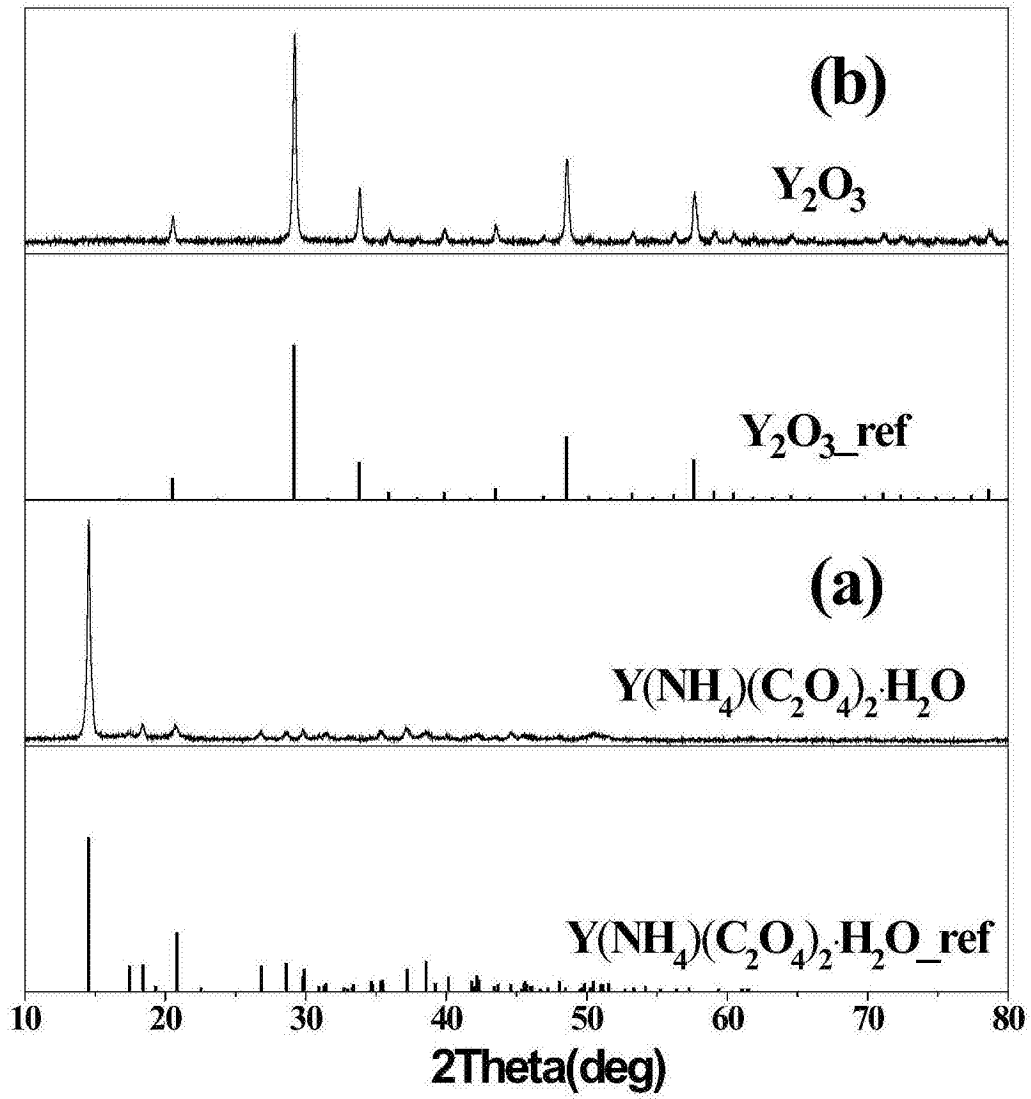


图1

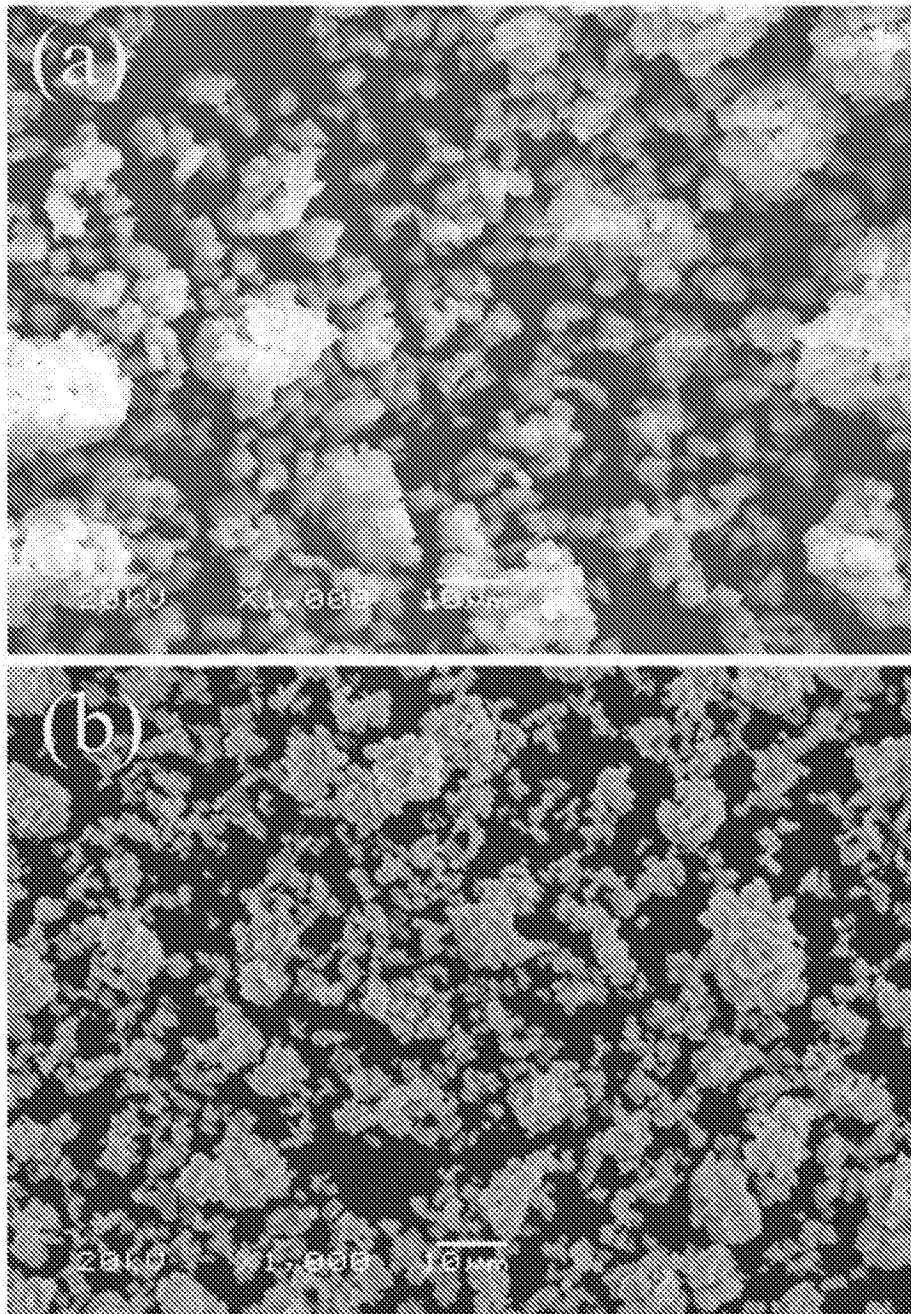


图2

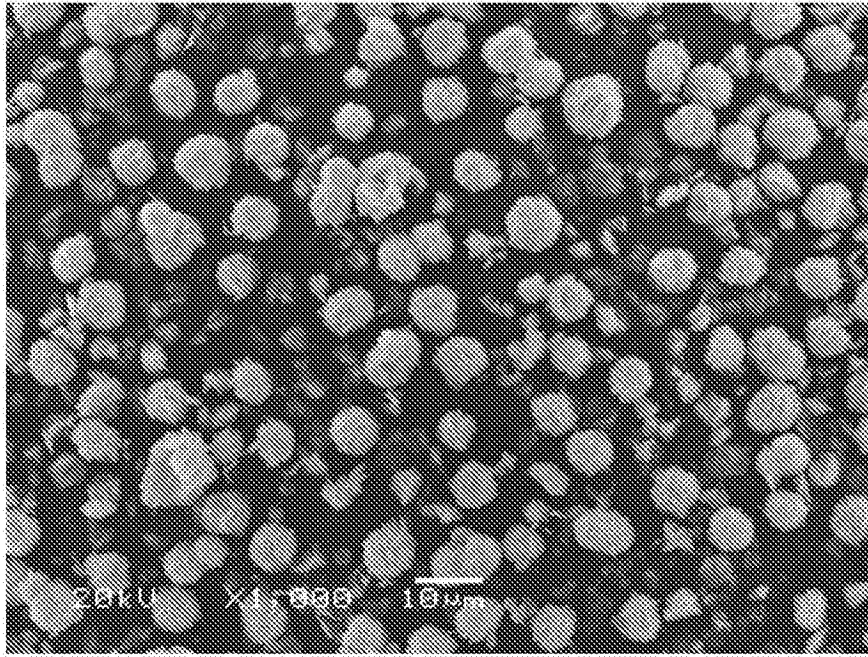


图3

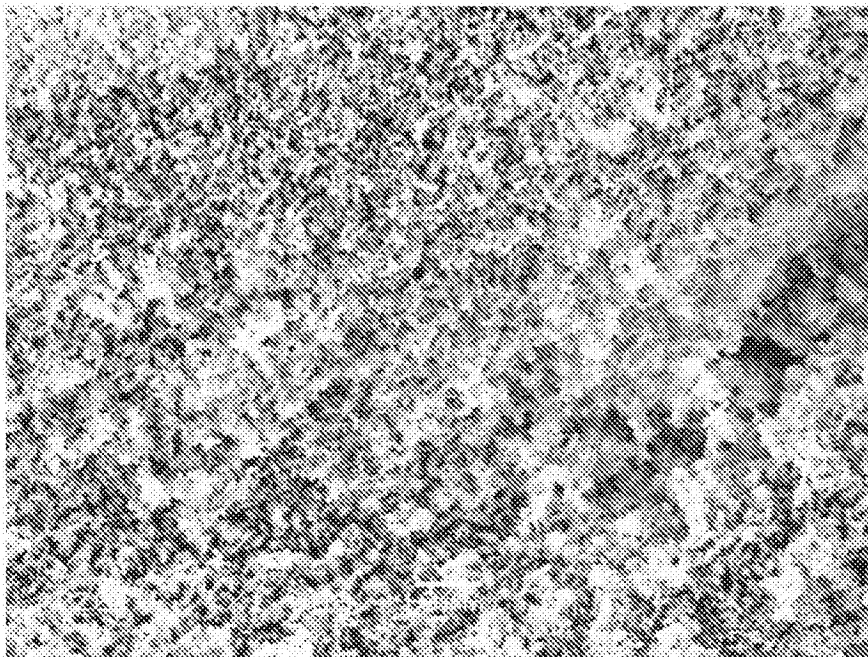


图4