



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101550318 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200810103379. 3

8-14 行, 第 2 页第 10 行至第 3 页第 5 行.

(22) 申请日 2008. 04. 03

CN 1939990 A, 2007. 04. 04, 说明书第 1 页第

3-4 行, 第 2 页第 6 行至第 3 页第 11 行, 实施例 1.

(73) 专利权人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市新街口外大街 2 号

专利权人 有研稀土新材料股份有限公司

审查员 周为

(72) 发明人 黄小卫 韩业斌 龙志奇 张顺利

崔大立 赵娜 刘莹

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理

有限公司 11100

代理人 郭佩兰

(51) Int. Cl.

C09G 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1939990 A, 2007. 04. 04, 说明书第 1 页第
3-4 行, 第 2 页第 6 行至第 3 页第 11 行, 实施例 1.

CN 1827721 A, 2006. 09. 06, 说明书第 1 页第
14-18 行.

CN 1704339 A, 2005. 12. 07, 说明书第 1 页第

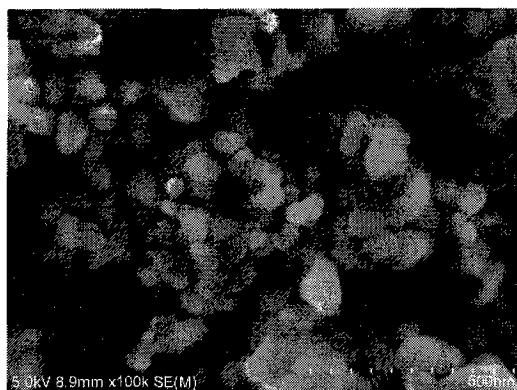
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉及其制备方法。该稀土抛光粉的 Ce^{3+}/Ce (mol 比) 为 0.5-20%。低价铈在氧化铈晶格中的存在, 促进了 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 之间的转化, 增强了抛光过程中抛光粉与玻璃之间羟基水合物软化层的形成, 大大增强了粉体的抛光性能。稀土抛光粉中含 Ce^{3+} , 抛光粉的悬浮性能好, 分散性强, 应用到玻璃抛光中切削力大, 对玻璃抛光面划痕少, 抛光平整度高。含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉制备工艺流程简单, 工艺容易控制, 易于工业化生产。



1. 一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,其特征在於,抛光粉中含有的铈主要为 Ce^{4+} ,其中 Ce^{3+} 与总 Ce 的摩尔比在 7.4% -20%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,其特征在於,抛光粉主成分为氧化铈以及其它稀土氧化物。

3. 根据权利要求 2 所述的稀土抛光粉,其特征在於铈与总稀土的摩尔比为 50% -99.9%,其它稀土为镧、镨、钕、钐、铈、钇、铽、镱、铟、铊、铋、镱、镱、铋中的一种或两种以上,其它稀土总量为 0.1-50%。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,其特征在於,抛光粉的中值粒径为 $0.005\mu m-3\mu m$ 。

5. 一种制备权利要求 1 所述的含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的方法,其特征在於,首先将 Ce^{3+} 的可溶性盐溶液以及其它稀土离子的可溶性盐溶液,用碳酸氢铵、碳酸钠、草酸、草酸铵、尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氟化铵、氟化钠、氟硅酸钠中的一种或两种以上的沉淀剂沉淀稀土及其他金属离子,得到稀土抛光粉的前驱体,其为含 Ce^{3+} 的稀土碳酸盐、草酸盐、氢氧化物中的一种或两种以上。

6. 根据要求 5 所述的含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,其特征在於,将稀土抛光粉的前驱体在还原性气氛下进行焙烧,同时控制氧分压在 100-10000Pa,焙烧温度为 $600^{\circ}C-1200^{\circ}C$,焙烧时间为 1-10 小时,然后经过后处理可以制得含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉。

7. 根据权利要求 6 所述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,其特征在於,所述稀土抛光粉的前驱体在还原性气氛下焙烧或同时加入含氟或硼元素的化合物,焙烧温度控制在 $650-1000^{\circ}C$ 。

8. 根据权利要求 5 所述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,其特征在於,所述稀土抛光粉的前驱体在空气中焙烧时,加入含氟或硼元素的化合物,焙烧温度控制在 $650-1000^{\circ}C$ 。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,其特征在於,所述含氟或硼元素的化合物盐为氢氟酸、氢氟酸盐、氟硅酸、氟硅酸盐、硼酸及其硼酸盐中的一种或两种以上。

10. 根据权利要求 5 所述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,其特征在於,所述后处理步骤包括研磨、洗涤、筛分、烘干、分级中的至少两步。

一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉及其制备方法,属于稀土粉体材料化学以及制备技术领域。

背景技术

[0002] 稀土抛光粉主要用于玻璃、晶体等制品的抛光,主要为铈基氧化物粉体,按铈含量一般分为低铈抛光粉 ($CeO_2/TREO < 50\%$)、中铈抛光粉 ($CeO_2/TREO = 50\% - 70\%$) 和高铈抛光粉 ($CeO_2/TREO > 70\%$)。研究证明,稀土抛光粉的主要抛光成分为 CeO_2 ,纯三价稀土氧化物没有抛光性能,但是三价稀土氧化物的存在能够大大提高稀土抛光粉中 CeO_2 的抛光性能。许多市售的稀土抛光粉含有三价稀土氧化物,例如氧化镧。氧化镧与氧化铈不能形成固溶体,它以独立相的形态存在,因此在抛光粉配制成抛光浆液时常常被部分溶解,使抛光粉的颗粒出现空洞,颗粒变小,在抛光过程中造成抛光能力有所减弱。 CeO_2 基抛光粉抛光机理为机械化学抛光,机械抛光受粉体颗粒大小、颗粒均匀度、以及颗粒硬度的影响,而化学抛光与粉体的成分、表面特性以及粉体的结构相关。 CeO_2 基抛光粉的化学抛光一方面是三价铈和四价铈的氧化还原反应破坏被抛材料的晶格,并通过化学吸附作用,使与其接触的物质被氧化或者形成络合物而被除去;另一方面是氧化铈在抛光液中形成水合物,水合物羟基与抛光表面形成软化层,从而增大抛光粉的切削力。 Ce^{3+} 的存在,使萤石相的氧化铈晶格产生缺陷, Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 在晶格位上相互转化,增大了 Ce 离子的活性,促进了羟基水合物的形成,提高了粉体的抛光性能。

[0003] 目前,研究人员已经意识到了三价铈在抛光中的作用,但还没有专利或文献报道过含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉及其制备方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉及其制备工艺,利用本发明含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,可增大抛光粉的抛光性能,提高抛光粉的抛光能力和抛光质量。

[0005] 为达到上述发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 本发明提供的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,抛光粉中的铈主要为 Ce^{4+} ,其中 Ce^{3+} 与总 Ce 的摩尔比在 0.5% - 20%。

[0007] 本发明所提供的含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的主成分为氧化铈以及其它稀土氧化物。

[0008] 本发明所提供的含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,铈与总稀土的摩尔比为 50% - 99.9%,其它稀土为镧、镨、钆、钇、铈、铉、铊、铋、镱、镲、镳、铷、铯中的一种或多种,其它稀土的含量为 0.1-50%。

[0009] 本发明的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉,其中值粒径在 0.005 μm - 3 μm 。

[0010] 上述的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法:采用化学沉淀法制备稀土抛光粉的前驱体,将 Ce^{3+} 的可溶性盐溶液以及其它稀土离子的可溶性盐溶液,用碳酸氢铵、碳酸钠、草酸、草酸铵、尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氟化铵、氟化钠、氟硅酸钠中的一种或两种

以上的沉淀剂沉淀稀土及其他金属离子,得到的前驱体为含 Ce^{3+} 的稀土碳酸盐、草酸盐或氢氧化物中的一种或两种以上。将得到的稀土抛光粉的前驱体,在空气或还原性气氛下进行焙烧,焙烧温度为 $600^{\circ}C-1200^{\circ}C$,焙烧时间为 1-10 小时,然后经过后处理可以制得含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉。

[0011] 如将得到的稀土抛光粉的前驱体在还原气氛下焙烧或同时加入含氟或硼元素的化合物,氧的分压控制在 100-10000Pa,焙烧温度控制在 $650-1000^{\circ}C$ 。

[0012] 前驱体在空气中焙烧时,加入含氟或硼元素的化合物,焙烧温度控制在 $650-1000^{\circ}C$ 。

[0013] 本发明的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,在焙烧时加入含氟或硼元素的化合物为氢氟酸及氢氟酸盐、氟硅酸、氟硅酸盐、硼酸及硼酸盐中的一种或两种以上。

[0014] 本发明的一种含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉的制备方法,后处理过程包括研磨、洗涤、筛分、烘干、分级中的至少两步。

[0015] Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 采用 XPS 光电子能谱仪进行测试。根据微区成分、XPS-ESCA、Auger 电子能谱(XAES)、选区电子衍射和高分辨电子显微镜等分析,获得这两种状态离子的比例。

[0016] 本发明的优点是:稀土抛光粉中含 Ce^{3+} ,抛光粉的悬浮性能好,分散性强,应用到玻璃抛光中切削力大,对玻璃抛光面划痕少,抛光平整度高。含 Ce^{3+} 的稀土抛光粉制备工艺简单,工艺容易控制,易于工业化生产。制备消耗少成本低。

附图说明

[0017] 图 1:本发明实施例 1、2、3 所制备的抛光粉的 X 衍射图谱。图 1 中横座标为 $2\theta / degree$,即 $2\theta / 度$ 。

[0018] 图 2:本发明实施例 5 制备的抛光粉前驱体的 SEM 像。

具体实施方式

[0019] 实施例 1

[0020] 将抛光粉前驱体碳酸铈(其中铈与总稀土的摩尔比为 99.5%)放入 $700^{\circ}C$ 的高温炉中焙烧 2 小时,在焙烧炉中通入 N_2 ,控制气氛中氧气的最大分压为 100Pa,球磨筛分后得到最终含有三价铈的稀土抛光粉产品,其中值粒径为 $0.07\mu m$,X-射线光电子能谱(XPS)测定抛光粉 $Ce^{3+}/\Sigma Ce = 18.8\%$ 。

[0021] 将含三价铈抛光粉和对比样品制成 5%的浆液,在相同的条件下对液晶玻璃进行抛光,含三价铈抛光粉产品切削力为 $0.010mm/h$,目测划痕为 $0/m^2$ 。

[0022] 实施例 2

[0023] 将抛光粉前驱体草酸铈(其中铈与总稀土的摩尔比为 99.5%)放入 $650^{\circ}C$ 的高温炉中焙烧 4 小时,在焙烧炉中通入 N_2 ,控制气氛中氧气的最大分压为 300Pa,球磨筛分后得到最终含有三价铈的稀土抛光粉产品其中值粒径为 $0.36\mu m$,XPS 测定抛光粉 $Ce^{3+}/Ce = 15.6\%$ 。

[0024] 将抛光粉和对比样品制成 10%的浆液,在相同的条件下对激光玻璃进行抛光,抛光粉产品切削力为 $0.014mm/h$,目测划痕为 $1/m^2$ 。

[0025] 实施例 3

[0026] 将抛光粉前驱体草酸铈和碳酸铈的混合物（其中铈与总稀土的摩尔比为 99.9%）放入 850℃ 的高温炉中焙烧 6 小时，在焙烧炉中加入氟化铵（占稀土抛光粉含量的 4%），球磨筛分后得到最终含有三价铈的稀土抛光粉产品，其中值粒径为 0.98 μm ，XPS 测定抛光粉 $\text{Ce}^{3+}/\Sigma\text{Ce} = 5.6\%$ 。

[0027] 将抛光粉和对比样品制成 10% 的浆液，在相同的条件下对 zF 玻璃进行抛光，抛光粉产品切削力为 0.020mm/h，目测划痕为 1/ m^2 。

[0028] 实施例 4

[0029] 将抛光粉前驱体碳酸镧铈（其中铈与总稀土的摩尔比为 70%）的混合物放入 850℃ 的高温炉中焙烧 4 小时，在焙烧炉中加入硼酸（占稀土抛光粉含量的 5%），球磨筛分后得到最终含有三价铈的稀土抛光粉产品，其中值粒径为 1.11 μm ，XPS 测定抛光粉 $\text{Ce}^{3+}/\Sigma\text{Ce} = 2.5\%$ 。

[0030] 其他条件相同，上述前驱体在充足的氧气下焙烧 4h，球磨筛分后得到平行对比样品（其中铈全部为四价）。

[0031] 将抛光粉和对比样品制成 20% 的浆液，在相同的条件下对 K9 玻璃进行抛光，抛光粉产品切削力为 0.010mm/h，目测划痕为 1/ m^2 。对比样品切削力为 0.009mm/h，目测划痕为 3/ m^2 。

[0032] 实施例 5

[0033] 将三价铈盐溶于水中配成 0.5molL⁻¹ 的溶液（其中铈与总稀土的摩尔比为 99%）放入反应器中，加热至 60℃。将配制好的浓度为 150g/L 的沉淀剂草酸，以 2L/min 的速度加入到底液中；待加料完成后，搅拌 10min，加入抛光粉重量百分比为 3% 的分散剂氯化铵和 2% 的球化剂氟化铵到混合溶液中；将混合母液升温至 90℃ 下继续搅拌反应 5 小时，使反应充分进行，并得到沉淀；将得到的沉淀在 80℃ 下陈化 4 小时；将沉淀分离、收集、洗涤、干燥，即得到前驱体粉体。

[0034] 将前驱体粉末在 900℃ 焙烧 4h，控制气氛中氧气的最大分压为 10000Pa，球磨筛分后得到稀土抛光粉产品，其中值粒径为 0.75 μm ，XPS 测定抛光粉 $\text{Ce}^{3+}/\Sigma\text{Ce} = 7.4\%$ ；将抛光粉制成 15% 的浆液，对高精密光学玻璃进行抛光，抛光粉产品切削力为 0.013mm/h，目测划痕为 1/ m^2 。

[0035] 实施例 6

[0036] 将三价铈盐溶于水中配成 0.6molL⁻¹ 的溶液（其中铈与总稀土的摩尔比为 99.9%）放入反应器中，将其加热至 60℃。将配制好的浓度为 150g/L 的沉淀剂碳酸氢铵溶液，以 2L/min 的速度加入到底液中；待加料完成后，搅拌 10min，加入抛光粉重量百分比为 4% 的分散剂氯化铵和 5% 的球化剂氟化铵到混合溶液中；将混合母液升温至 90℃ 下继续搅拌反应 5 小时，使反应充分进行，并得到沉淀；将得到的沉淀在 80℃ 下陈化 4 小时；将沉淀分离、收集、洗涤、干燥，即得到白色的前驱体粉体。

[0037] 将前驱体粉末在 1000℃ 焙烧 5h，球磨筛分后得到稀土抛光粉产品，其中值粒径为 1.2 μm ， $\text{Ce}^{3+}/\Sigma\text{Ce} = 6.6\%$ 。

[0038] 实施例 7

[0039] 将三价铈盐和镨盐溶于水中配成 0.3molL⁻¹ 的溶液（其中铈与总稀土的摩尔比为 65%）放入反应器中，将其加热至 60℃。将配制好的浓度为 150g/L 的沉淀剂碳酸氢铵溶液，

以 2L/min 的速度加入到底液中；待加料完成后，搅拌 10min，加入抛光粉重量百分比为 2% 的分散剂氯化铵和 2% 的球化剂氟化铵到混合溶液中；将混合母液升温至 90℃ 下继续搅拌反应 5 小时，使反应充分进行，并得到沉淀；将得到的沉淀在 80℃ 下陈化 4 小时；将沉淀分离、收集、洗涤、干燥，即得到前驱体粉体。

[0040] 将前驱体粉末加入重量百分比为 5% 氟硅酸钠，在 700℃ 焙烧 10h，球磨筛分后得到最终的粉红色稀土抛光粉产品，其中值粒径为 0.83um, $Ce^{3+}/\Sigma Ce = 10.7\%$ 。

[0041] 实施例 8

[0042] 将富铈氯化稀土盐溶于水中配成 0.5molL^{-1} 的溶液（其中铈与总稀土的摩尔比为 85%）放入反应器中，将其加热至 60℃。将配制好的浓度为 150g/L 的沉淀剂碳酸氢铵溶液，以 2L/min 的速度加入到底液中；待加料完成后，搅拌 10min，加入抛光粉重量百分比为 2% 的分散剂氯化铵和 5% 球化剂氟化铵到混合溶液中；将混合母液升温至 90℃ 下继续搅拌反应 5 小时，使反应充分进行，并得到沉淀；将得到的沉淀在 80℃ 下陈化 4 小时；将沉淀分离、收集、洗涤、干燥，即得到前驱体粉体。

[0043] 将前驱体粉末在 1100 焙烧 4h，在焙烧炉中通入 N_2 ，控制气氛中氧气的最大分压为 500Pa，球磨筛分后得到稀土抛光粉产品，其中值粒径为 1.5um, $Ce^{3+}/\Sigma Ce = 9.2\%$ 。

[0044] 实施例 9

[0045] 将镧铈氯化稀土溶液（其中铈与总稀土的摩尔比为 65%）配成 0.7molL^{-1} 的溶液放入反应器中，将其加热至 60℃。将配制好的浓度为 200g/L 的沉淀剂碳酸氢铵溶液，以 2L/min 的速度加入到底液中；待加料完成后，搅拌 10min，加入抛光粉重量百分比为 2% 的球化剂氟化铵到混合溶液中；将混合母液升温至 90℃ 下继续搅拌反应 5 小时，使反应充分进行，并得到沉淀；将得到的沉淀在 80℃ 下陈化 4 小时；将沉淀分离、收集、洗涤、干燥，即得到抛光粉前驱体。

[0046] 将前驱体粉末在 1000 焙烧 4h，球磨筛分后得到稀土抛光粉产品，其中值粒径为 1.3um, $Ce^{3+}/\Sigma Ce = 1.5\%$ 。

[0047] 实施例 10

[0048] 将三价铈盐溶于水中配成 0.5molL^{-1} 的溶液（其中铈与总稀土的摩尔比为 95%）放入反应器中，加热至 60℃。将配制好的浓度为 150g/L 的沉淀剂草酸，以 2L/min 的速度加入到底液中；待加料完成后，搅拌 10min，加入抛光粉重量百分比为 3% 的分散剂氯化铵到混合溶液中；将混合母液升温至 90℃ 下继续搅拌反应 5 小时，使反应充分进行，并得到沉淀；将得到的沉淀在 80℃ 下陈化 4 小时；将沉淀分离、收集、洗涤、干燥，即得到前驱体粉体。

[0049] 将前驱体粉末加入 5%（抛光粉重量百分比）氟化钠，在 900℃ 焙烧 4h，球磨筛分后得到稀土抛光粉产品，其中值粒径为 1.33um, XPS 测定抛光粉 $Ce^{3+}/\Sigma Ce = 5.4\%$ ；将抛光粉制成 12% 的浆液，对 zf 玻璃进行抛光，抛光粉产品切削力为 0.019mm/h，目测划痕为 $2/\text{m}^2$ 。

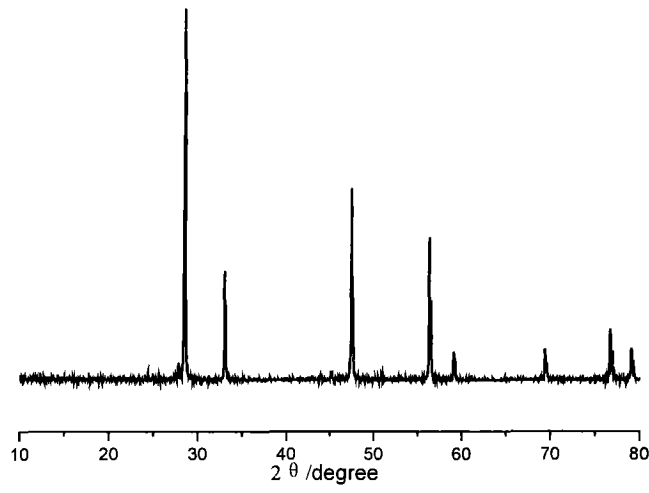


图 1

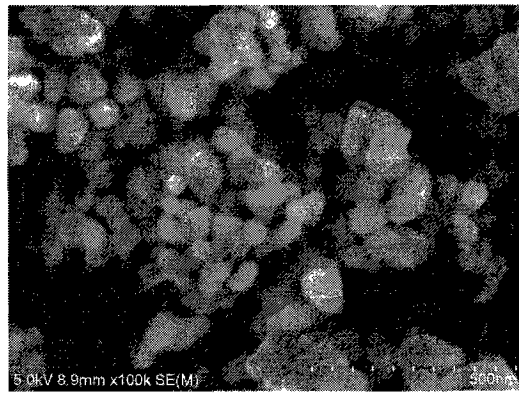


图 2