

文章编号: 1004-0609(2004)08-1426-05

微波法制备 LaF_3 超细粉^①

韩元山, 田彦文, 王常珍, 吴玉锋, 安守勇, 翟玉春

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 以 La_2O_3 、 HCl 为原料制备了 LaCl_3 , 并直接用双柱法, 以 LaCl_3 溶液同 NH_4HCO_3 溶液作用合成了粒度较小的 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉体; 以粉体 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 为镧源与 NH_4F 混合, 在微波作用下经过固相化学反应, 合成了 LaF_3 超细粉; 研究了不同分散剂等反应条件对合成 LaF_3 超细粉的粒度和纯度的影响; 通过 X 射线衍射(XRD)检测了不同途径合成的 LaF_3 超细粉体的纯度, 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)测试了不同途径合成的 LaF_3 超细粉体颗粒的粒度和形貌。结果表明: 用乙醇作为分散剂经微波加热固相合成得到了纯度较高, 平均粒度约为 50 nm 的 LaF_3 超细粉。

关键词: LaF_3 ; 微波; 超细粉

中图分类号: TB 444

文献标识码: A

Preparation of superfine powder of LaF_3 by microwave method

HAN Yuan-shan, TIAN Yan-wen, WANG Chang-zhen, WU Yu-feng,

AN Shou-yong, ZHAI Yu-chun

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The LaF_3 superfine powder was synthesized. Superfine powder of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ was first synthesized by means of double pillar method in the reaction that LaCl_3 solution (got from La_2O_3 , HCl as raw material) reacted with NH_4HCO_3 solution. Then LaF_3 superfine powder was got by means of mixing solid $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ and NH_4F under the microwave condition when the diluent of H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ were used. The influence of diluent (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) on grain degree or pure degree was discussed. The crystal purity of LaF_3 superfine powder was tested by XRD. The granularity and shape of LaF_3 superfine powder was tested by SEM and TEM. The results show that the purity of LaF_3 superfine powder is very well when used $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ by means of microwave heat, and LaF_3 superfine powder is 50 nm in size in the direct solid synthesis.

Key words: LaF_3 ; microwave; superfine powder

LaF_3 是室温下离子电导率最高的氟离子导体, 被广泛地用作气敏材料。 LaF_3 或 LaF_3 掺杂 CaF_2 材料可以做成片状或薄膜, 组成 LaF_3 基固体电解质气体传感器, 用于研究室温下气体 F_2 、 H_2 、 CO 、 O_2 、 SO_2 、 CO_2 等成分。以 LaF_3 单晶制备的离子选择电极, 可以用来检测溶液中氟离子浓度。由于 LaF_3 和 LaF_3 掺杂材料在固体电解质传感器、离子选择电极等领域的广泛运用, 使得更多研究者纷纷关注 LaF_3 粉体的制备^[1, 2]。

LaF_3 超细粉体具有许多优良特性。 LaF_3 制成超细粉, 其表面能随着表面积的增加而增大, 既可以促进表面与气体分子间的相互作用, 又可以降低制备 LaF_3 单晶和多晶等材料时的烧结温度。超细的 LaF_3 粉体用作润滑脂的添加剂, 能显著提高润滑油脂抗极压性能、抗氧化性和抗负荷能力, 进一步减少磨损和摩擦。在磁记录元件的涂层中以 LaF_3 超细粉作为固体润滑剂, 使涂层及磁头寿命提高了

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174015)

收稿日期: 2003-12-02; 修订日期: 2004-03-08

作者简介: 韩元山(1962-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 韩元山, 副教授; 电话: 13050151892; E-mail: hyslr7689@163.com

100 多倍。此外, LaF₃ 还是金属热还原法制取单一稀土金属的重要原料, 它在发光剂、钢铁和有色金属合金添加剂、永磁材料、储氢合金等方面也有着重要的用途^[3~8]。

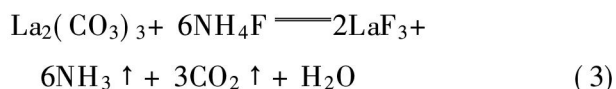
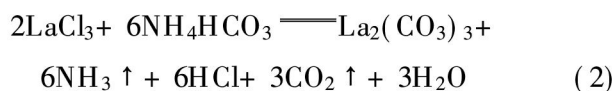
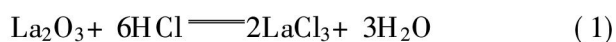
传统制备 LaF₃ 粉体方法有^[9, 10]: 1) 金属镧直接与氟反应; 2) 金属镧与 HgF₂ 发生还原反应; 3) La₂O₃ 或 La₂(CO₃)₃ 与氢氟酸反应; 4) La₂O₃ 与 NH₄HF 固相混合, 在合金管中 300 °C 下进行氟化。以上方法虽然均可以得到比较纯的 LaF₃, 但在反应过程中有 F₂、Hg、HF 等有毒物质参与反应或在反应中产生, 而且反应不易控制, 对人体和环境构成很大的伤害, 而得到的 LaF₃ 粒度一般都在 10 μm 以上。因此研究 LaF₃ 粉体制备的新途径, 进一步降低粉体的粒度, 越来越受到研究人员的重视。

本文作者以 La₂O₃、盐酸和 NH₄HCO₃ 为原料, 采用双柱法制备镧的碳酸盐—La₂(CO₃)₃, 并以 La₂(CO₃)₃ 为镧源, 与 NH₄F 在固相直接混合, 在微波作用下合成 LaF₃ 超细粉。

1 实验

1.1 原理

用 La₂O₃、盐酸来制取 LaCl₃, 使 LaCl₃ 与饱和 NH₄HCO₃ 溶液充分反应制得中间产物 La₂(CO₃)₃^[11, 12]。La₂(CO₃)₃ 与 NH₄F 固相混合, 在微波作用下发生复分解反应生成 LaF₃ 和易挥发的气体。相关的化学反应为:



反应(3)是在微波作用下进行的, 产生了各类气体, 这不仅促进了反应向右进行, 还对材料起到了搅拌和细化的作用。

1.2 试剂与仪器

氧化镧(La₂O₃)、碳酸氢铵(NH₄HCO₃)、浓盐酸(HCl)、氟化氨(NH₄F)均为 AR 级。NH₄F 经 80 °C 采用真空抽气干燥 24 h, 用玛瑙研磨得到。采用 4B76120B 型 LG 家用微波炉作为化学反应的加热装置, 分别用日本理学 D/max-3A 粉末衍射仪、日本岛津 SSX-550 扫描电镜、荷兰飞利浦 EM400T 透射电镜观察粉体纯度和形貌粒径。

1.3 方法

采用双柱法^[13]合成 La₂(CO₃)₃, 即同时从 2 个流动器注射反应液体到反应器而进行化学反应的方法。此法的优点就是始终保持沉淀产物的过饱和度(C-S)相一致。如果采用流动的反应器, 使反应后产生的晶核立即流走, 效果更佳, 对生成分散性好的超细颗粒非常有利。

双柱法制备 La₂(CO₃)₃ 的工艺流程如图 1 所示。称取一定量的 La₂O₃, 取适量的浓盐酸将其稀释后与 La₂O₃ 混合, 放在 70~80 °C 水浴中, 加热 15 min 充分反应, 最终溶液完全澄清得 LaCl₃。配制与 LaCl₃ 溶液同体积的 NH₄HCO₃ 饱和溶液, 分别将 LaCl₃ 溶液和饱和 NH₄HCO₃ 溶液装入两滴液容器, 让 2 种溶液以相同的速度滴到不断搅拌的反应器内混合生成碳酸盐 La₂(CO₃)₃ 沉淀。沉淀经过陈化后过滤、洗涤, 并置于烘箱内在 100 °C 下干燥 12 h。由于沉淀反应生成的 La₂(CO₃)₃ 晶核迅速流走分散而不长大, 从而得到的 La₂(CO₃)₃ 粉体的粒度小。以其作为镧源, 将有利于得到粒度小且分布窄的 LaF₃ 超细粉。

在微波作用下, 以 La₂(CO₃)₃ 为镧源和 NH₄F 反应制备 LaF₃ 超细粉的工艺流程如图 2 所示。

按化学计量比称取 NH₄F 和 La₂(CO₃)₃, 分别用水、无水乙醇作分散剂, 将 La₂(CO₃)₃、NH₄F 粉末和分散剂经玛瑙研钵混合后置于玛瑙球磨罐中进一步研磨混合 24 h, 再将混合粉末置于微波炉里

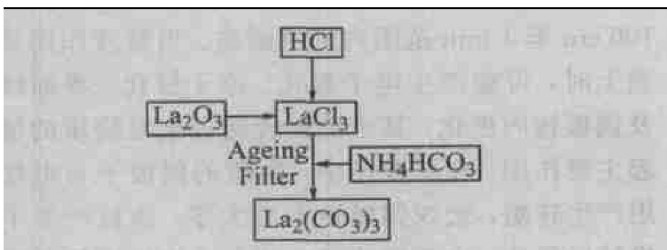


图 1 双柱法制备 La₂(CO₃)₃ 的工艺流程

Fig. 1 Technological process of preparation of La₂(CO₃)₃ by double pillar

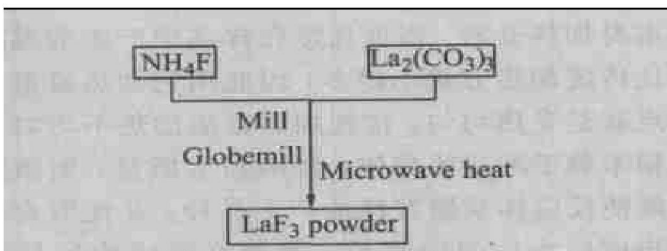


图 2 微波法制备 LaF₃ 超细粉的工艺流程

Fig. 2 Technological process of preparation of LaF₃ superfine powder by microwave

用温火档功率加热。首先研究不同量起始反应物的质量损失情况,确定充分反应的时间,然后制备所需要的样品。

2 结果与讨论

2.1 采用双柱法制备 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$

采用双柱法制备的 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉末的 SEM 形貌如图 3 所示。可以看出, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉末的粒度一般在 1 μm 以下,分布较均匀,以此为微波法制备 LaF_3 超细粉的镧源,将有利于合成分布窄的 LaF_3 超细粉。

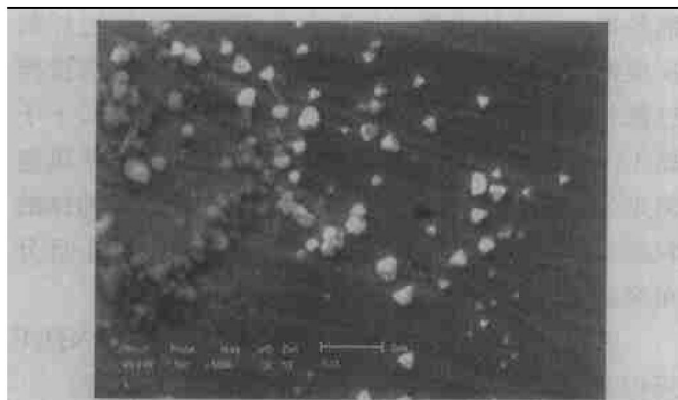


图 3 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉末的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM image of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ powder

2.2 LaF_3 超细粉的微波合成^[14, 15]

微波是频率约为 300 MHz~300 GHz,波长在 100 cm 至 1 mm 范围内的电磁波。当微波作用到物质上时,可能产生电子极化、原子极化、界面极化及偶极转向极化,其中偶极转向极化对物质的加热起主要作用。在微波场中,物质的偶极子与电场作用产生转矩,宏观偶极矩不再为零,这就产生了偶极转向极化。由于微波产生的交变电场以每秒高达数亿次的高速变向,偶极转向极化不具备迅速跟上交变电场的能力而滞后于电场,从而导致材料内部功率耗散,一部分微波能转化为热能,由此使得物质本身加热升温。微波加热在样品中产生的温度梯度比传统加热方式小得多,因此用它加热最重要的特点就是受热均匀。传统加热方法加热不均匀可能使粉末粒子形成团聚体,影响粉末质量,而微波加热能使反应体系爆发性地产生晶种,并使所有晶种同步成长为均匀的颗粒,而最终形成均匀分散体系。与传统方法相比,微波法具有以下优点:1) 微波加热是物质在电磁场中因本身介质损耗而引起的体积加热,可实现分子水平上的搅拌,加热均匀,

温度梯度小,该特性有利于对温度梯度很敏感的反应;2) 由于物质吸收微波的能力取决于自身的介电性质,因此微波还可根据需要对混合物料中的各个组分进行选择性的加热,如可以选择不同的分散剂来控制反应物对微波的吸收;3) 微波加热无滞后效应,当关闭微波源后,再无微波能量传向物质,利用这一特性可进行对温度控制要求很高的反应;4) 微波加热能量利用效率高,物质升温非常迅速,运用得当可加快处理物料速度,大大节约能源。

以 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 为镧源,反应物随时间的质量损失变化如图 4 所示。从图 4 可看出,不同质量的反应物参与的反应主要都发生在最初的 12 min 以内,在 30~40 min 之间反应物的质量几乎不变。因此将加热时间确定为 40 min,可以保证反应的充分进行。

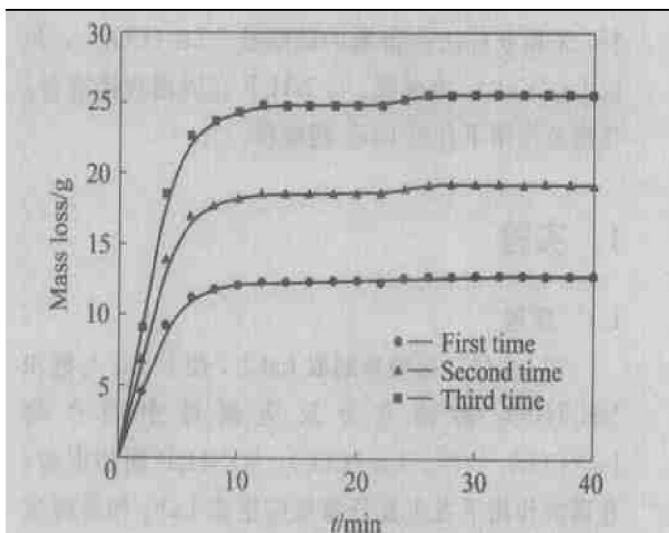


图 4 质量损失曲线

Fig. 4 Curves of mass loss

以 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 同 NH_4F 固相混合,用微波炉温火档加热,分散剂分别选用纯水和无水乙醇时,制得的 LaF_3 超细粉的 XRD 谱分别如图 5、6 所示,SEM、TEM 形貌分别如图 7、8 所示。

从图 5、6 可以看出,用无水乙醇比纯水作分散剂得到的 LaF_3 超细粉的纯度高。这是由于在水中 NH_4F 比 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 的溶解度大得多,当用水做分散剂时,一旦水稍微过量, NH_4F 易存在于上层的水中,微波加热快速除水后,一部分 NH_4F 直接析出在混合物的表层,这样就造成了 NH_4F 与 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 没有完全均匀混合。而 NH_4F 与 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 均在无水乙醇中溶解度很小,无水乙醇仅作为分散剂帮助实现均匀混合。另外,水和无水乙醇对微波的吸收不同,也会导致二者加热过程有一定的差异。

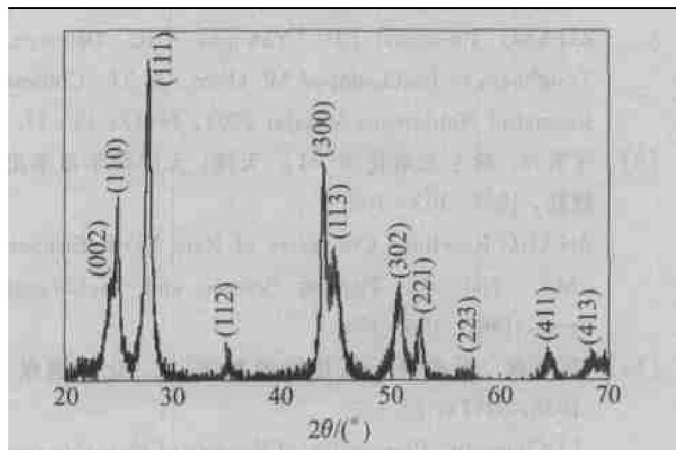


图 5 以水为分散剂的 LaF_3 超细粉的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of LaF_3 superfine powder with water diluent

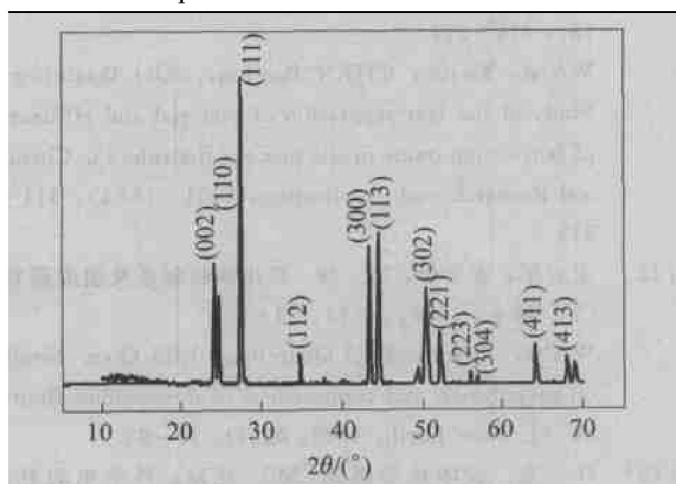


图 6 以无水乙醇为分散剂制得的 LaF_3 超细粉的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD pattern of LaF_3 superfine powder with alcohol diluent



图 7 以水为分散剂的 LaF_3 超细粉的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM image of LaF_3 superfine powder with water diluent

从图 7 看出, 使用水做分散剂得到的 LaF_3 粒径较大, 还有少量针状晶体存在, 一般约为 200

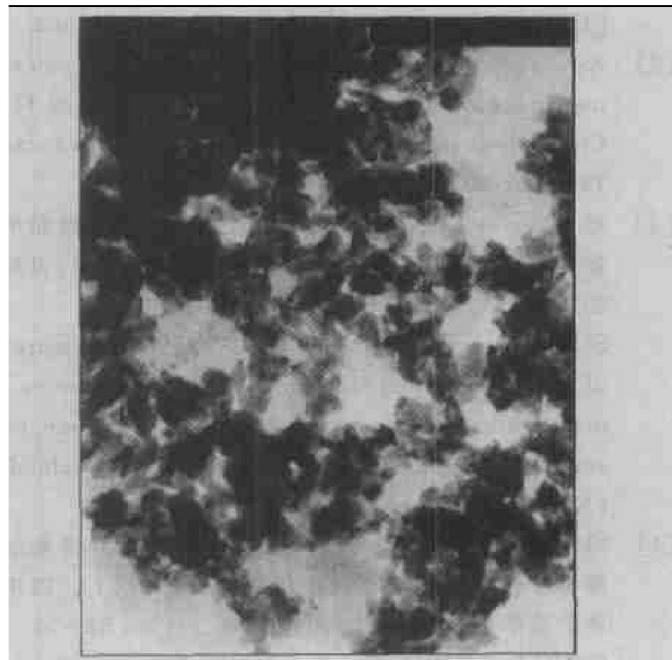


图 8 以无水乙醇为分散剂制得的 LaF_3 超细粉的 TEM 形貌

Fig. 8 TEM image of LaF_3 superfine powder with alcohol diluent

nm。而图 8 为使用无水乙醇作分散剂得到的产物粒度较均匀(但少量团聚), 且粒度都较小, 一般为 50 nm 左右。水为分散剂时得到的粒子较大, 因为水分子的羟基比无水乙醇的羟基的活性高, NH_4F 在其中溶解度较大而 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 较小。微波加热时, 彼此难以实现均匀混合, 使得 LaF_3 晶核在反应体系内生长不均, 晶核生长过快而产生较大的粒子。无水乙醇分散剂时, 少量的团聚可能是因为均匀成核所得到的粒子有过剩的比表面自由能, 使得粒子间相互吸引而团聚。

3 结论

1) 用 La_2O_3 、 HCl (浓) 为起始反应物制备了 LaCl_3 , 采用双柱法通过 LaCl_3 和 NH_4HCO_3 作用, 制备了粒度分布均匀的 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉体。

2) 分别以纯水和无水乙醇作分散剂, 以 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 为镧源同 NH_4F 作用, 采用微波炉的温火档加热, 经直接的固相反应得到了 LaF_3 粉体。采用无水乙醇为分散剂得到的 LaF_3 纯度较高, 平均粒度约为 50 nm。

REFERENCES

- [1] Kuwata S, Miura N. A potentiometric oxygen sensor using LaF_3 single crystal operative at room temperature[J].

- Chemistry Letters, 1984, 51(3): 981-982.
- [2] Kuwata S, Miura N. Response of a solid state potentiometric sensor using LaF_3 to a small amount of H_2 or CO in air at room temperature[J]. Chemistry Letters, 1984, 51(3): 1295-1296.
- [3] 孙丽欣, 冯玉杰, 卢延欣. 表面修饰氟化镧微粉的制备及极压性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报(自然科学版), 2002, 34(2): 211-213.
SUN Lixin, FENG Yujie, LU Yanxin. Preparation of surface modified lanthanum trifluoride powder and investigation of its antiwear property at extreme pressure[J]. Journal of Harbin Institute of Technology (Natural Science), 2002, 34(2): 211-213.
- [4] 冯波, 赵家政, 聂明德. 氟化镧对固体润滑粘结膜摩擦学性能的影响及其作用机理之研究[J]. 四川工业学院学报(自然科学版), 1995, 14(2): 52-57.
FENG Bo, ZHAO Jiazheng, NIE Deming. Study of influence of fluoride on the tribological properties of bonded solid film lubricants and its mechanism of function[J]. Journal of Sichuan Industrial College (Natural Science), 1995, 14(2): 52-57.
- [5] 张泽抚, 刘维民, 薛群基. 含氮有机物修饰的纳米三氟化镧摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学, 2002, 20(3): 217-219.
ZHANG Zhefu, LIU Weiming, XUE Qunji. Tribological property of LaF_3 nanocluster modified with compound containing nitrogen[J]. Tribology, 2002, 20(3): 217-219.
- [6] 梁起, 张治军, 薛群基. LaF_3 纳米微粒的摩擦学行为的研究[J]. 稀土, 1999, 20(2): 32-35.
LIANG Qi, ZHANG Zhijun, XUE Qunji. Tribological properties of LaF_3 nanoparticle[J]. Rare Earth, 1999, 20(2): 32-35.
- [7] 熊党生. 氟化镧对镍基自润滑合金力学性能及高温摩擦学特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 106-109.
XIONG Dangsheng. Effect of LaF_3 on mechanical and high-temperature tribological properties of Ni-based self-lubricating alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 106-109.
- [8] 张久兴, 刘燕琴, 刘丹敏. 微量 La_2O_3 对钼的韧化作用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 13-17.
ZHANG Jiuxing, LIU Yanqin, LIU Danmin. Toughness of La_2O_3 -doped Mo alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 13-17.
- [9] 张若桦. 稀土元素化学[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1987. 103-105.
ZHANG Ruohua. Chemistry of Rare Earth Element [M]. Tianjing: Tianjing Science and Technology Press, 1987. 103-105.
- [10] 李春秋. 无机稀土氟化物的制备[J]. 化学通报, 1966, 33(7): 28-33.
LI Chunqiu. Preparation of fluoride of inorganic rare earth[J]. Journal of Chemistry, 1966, 33(7): 28-33.
- [11] 王亚军, 陈宝芬, 索全伶. 氧化镧氧化过程物料与废液的快速分离研究[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(3): 311-314.
WANG Yajun, CHEN Baofen, SUO Quanling. Study of the fast separation of material and effluents of lanthanum oxide in the process fluoride[J]. Chemical Research and Application, 2001, 13(3): 311-314.
- [12] 王亚军, 索全伶, 刘前. 氧化镧的制备及组成研究[J]. 稀土, 1999, 20(1): 19-23.
WANG Yajun, SUO Quanling, LIU Qian. Study on preparation and composition of dysprosium fluoride[J]. Rare Earth, 1999, 20(1): 19-23.
- [13] 江龙. 胶体化学概论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 151-158.
JIANG Long. Introduction of Colloid Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2002. 151-158.
- [14] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 60-65.
JIN Qinghan. Microwave Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999. 60-65.
- [15] 王真. 微波场中气液固态介质行为研究[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 1994, 28(5): 51-54.
WANG Zhen. Study on the media behaviour of gas, liquid, solid in microwave field[J]. Journal of Jilin University (Natural Science), 1994, 28(5): 51-54.

(编辑 李向群)