

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0783 - 05

单分散球形超细氧化铈的机械化学反应制备法^①

辜子英, 胡平贵, 彭德院, 焦小燕, 周雪珍, 李永绣

(南昌大学 稀土工程研究中心, 南昌 330047)

摘 要: 采用湿固相机械化学反应法制备单分散球形超细氧化铈粉体, 化学分析和 XRD 物相分析结果表明球磨作用不仅改善了反应的热力学和动力学条件, 使反应能在较短的时间内完成, 而且还促进了产物的结晶化, 得到了结晶性良好的新物相, 有利于球磨产物的后续处理。随着球磨反应的进行, 颗粒粒度减小, 直至亚微米级时球磨反应使颗粒的减小趋势与晶粒生长导致颗粒长大的趋势达到平衡, 粒度降低幅度减小。球磨产物在后续煅烧过程中, 其粒度随温度的升高是先减小而后增大, 但在 1 050 ℃之前的增大不够明显。XRD、粒度分布及扫描电镜分析结果表明煅烧产物为球形的单分散的超细氧化铈。

关键词: 超细氧化铈; 机械化学反应; 制备

中图分类号: O 614. 33

文献标识码: A

稀土材料的物理性能对其应用有着重要的影响, 因此, 稀土产品物性指标的控制已经成为稀土产业发展中的关键技术^[1]。随着现代科学技术的发展, 应用部门对超细粉体的性能要求也是多方面的, 在许多场合下, 粒度细、比表面大是其基本的要求, 更为严格的要求则包括颗粒的外形和均匀性。因此, 研究和开发新的超细和纳米粉体的制备技术始终是人们的研究热点。其中, 单分散的球形超细粉体的制备技术更加引人注目。

超细及纳米氧化铈在许多高技术领域有广泛的应用, 如催化剂、陶瓷、抛光、表面涂层等。因此, 针对不同的应用要求已提出了各种不同类型的制备方法。Ding, McCormick, Gopalan 和 Gaffet 等^[2~7]采用机械化学合成法制备了纳米 Fe, Cu, Al₂O₃, ZrO₂ 和氧化稀土, 但所用原料均为无水化合物, 如: 氧化物、金属、无水氯化物等, 而且整个球磨反应过程必须在无水条件下进行, 不仅对制备过程要求严格, 使操作过程难以控制, 而且反应速度也不够理想。国内近年来在超细和纳米稀土粉体的研究上主要集中在化学法^[8~16], 如沉淀法、两相反应法、溶胶-凝胶法、燃烧法、喷雾热解法、有机配合物热解法、溶剂热法、反相沉淀法等等。本文作者采用机械化学反应法制备单分散球形超细氧化铈, 与 Ding, McCormick^[2~6]等提出的机械化学合成法不同

的是我们改用湿法球磨, 或称湿固相化学反应法, 来制备超细和纳米氧化稀土。这种方法易于操作, 对原料和过程控制的要求不苛刻, 可以达到很好的反应效果, 便于工业化应用。

1 实验

碳酸铈的制备参考文献[17]方法, 所得碳酸铈为镧石型颗粒状八水碳酸铈, 过滤洗涤后, 将碳酸铈稀土原料与一定比例的改性剂, 放入行星式高速球磨机(南京大学仪器厂)中, 加入适量的水, 进行高速球磨反应, 达到设定的反应时间后取出, 真空抽滤进行固液分离, 按需要取样测定。将滤饼烘干, 在箱式高温电炉中煅烧至设定温度和时间, 随炉冷却。

物相分析采用 X 射线衍射仪(日本理学 D/max-3B)测定, 粒度测定采用激光粒度分析仪(珠海欧美克仪器公司 LS601)。元素含量用等离子体发射光谱(ICP 美国 Leeman 公司 Spec-1)分析, 粉体形貌分析采用图像分析系统和扫描电镜(S-600)。沉降复位时间的测定是在 100 mL 具塞量筒中加入 80 mL 蒸馏水, 并称取 20 g 样品加入量筒中, 充分摇匀后静止陈放, 观测悬浮固体层的变化, 从放置开始到固体层界面不再下降为止为沉降复位时间。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20161002)和江西省自然科学基金资助项目

收稿日期: 2002-06-03; 修订日期: 2002-10-16

作者简介: 辜子英(1955-), 男, 高级实验师。

通讯联系人: 李永绣, 教授; 南昌大学稀土工程研究中心; 电话: 0791-8305741; E-mail: ncui.2000-lyx@263.net

2 结果与讨论

2.1 机械球磨过程中的化学反应

实验过程是将碳酸铈与另一反应试剂(如磷酸盐、硅酸盐、氟硅酸盐等)按确定的比例配料,加入适量的水和磨球,在密闭的球磨罐中于球磨机上球磨一定时间,使其转变为经煅烧后能形成球形超细粉末的前驱体化合物。球磨浆料经脱水干燥、煅烧、分散,即可得到超细粒度的粉体。

在球磨反应过程中,添加的反应试剂一般为可溶性化合物,能与碳酸铈反应而进入固体产物之中,形成所需要的前驱体化合物。因此,可以通过检测球磨过程中液相的反应物浓度来确定反应的进行程度。图1所示为球磨反应进行程度与球磨时间之间的关系。

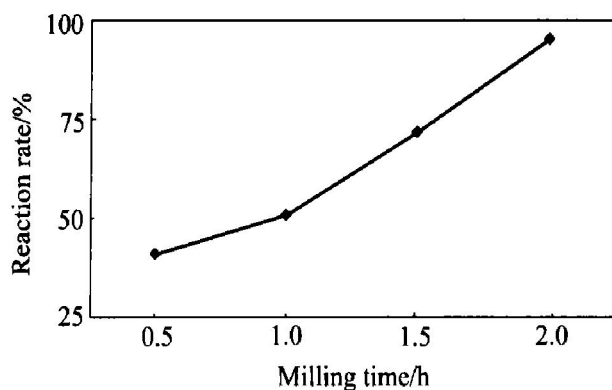


图1 球磨反应率与球磨时间的关系

Fig. 1 Correlation between milling time and reaction rate

在一般情况下,添加的反应物如磷酸盐、硅酸盐、氟硅酸盐等与碳酸铈之间的反应是一个由动力学因素控制的反应,反应产物会覆盖在碳酸铈表面而使反应难以进行下去。但在高速机械球磨条件下,由于研磨的冲击作用可以使反应顺利进行,与此同时,经过长时间的高速球磨后,体系的温度会升高,不仅使碳酸铈与添加反应试剂之间的化学反应动力学和热力学条件得到改善,而且也有利于反应产物的晶化。从图1结果来看,反应可在2 h内完成。与以往的纯干法球磨反应相比,可以大大缩短球磨时间,证明在液相介质中进行的固相化学反应可以通过液相来进行反应的传质,提高固相化学反应速度和生产效率,节约能耗。

2.2 机械球磨反应过程中的粒度变化

表1所示为球磨过程中产物的粒度随球磨时间

变化的关系。可以看出,球磨可以使产物粒度减小,到2 h后粒度已达亚微米级,之后,随着球磨时间的加长,粒度趋于稳定。机械作用可以使反应物和反应产物的晶体受到破坏而细化(无定形化),当反应原料之间存在机械化学反应时可促进这一无定形化过程,因为在反应过程中原有的晶格要完全被破坏,形成新的化学键。而在新物相的形成过程中,机械作用可能存在两个相反的作用:一是使构晶离子不能作有规则的排列,有利于细小颗粒产物的制备;另一方面,经过长时间的高速球磨后,体系的温度会升高,以及机械球磨的高速碰撞产生的局部高温高压将引发局域结晶化反应,有利于反应产物的晶化。在碳酸铈与氢氧化钠的机械球磨反应过程中也已观察到了球磨反应过程的这两个主要阶段^[18]:第一阶段是反应物的无定型化和无定型产物的形成;第二阶段是无定型产物的晶态化。所以,当粒子大小降低到一定程度后,机械作用使颗粒的减小趋势与产物晶体化导致的颗粒增大趋势将达到一个相对稳定的平衡状态,此时再增加球磨时间对颗粒的细化作用不是很大。

表1 球磨反应时间与粒度的关系

Table 1 Relation between particle size and milling time

Milling reaction time/h	Particle size of as-milled product, $D_{50}/\mu\text{m}$	Particle size of annealed product, $D/\mu\text{m}$		
		D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	8.05			
0.5	4.39			
1.0	2.45			
1.5	1.61			
2.0	0.92			
3.0	0.89			
		0.32	0.66	0.93

2.3 机械球磨反应过程中的相变化

图2和图3所示分别为起始原料碳酸铈和球磨反应产物的XRD谱。由图可见,起始反应物为镧石型碳酸铈,其相应的组成为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。球磨反应后,镧石型碳酸铈的衍射峰已基本消失,出现了许多新的衍射峰,表明产物是具有良好的结晶性的新物相。这说明在球磨过程中不仅有化学反应发生,而且在球磨反应的后期也肯定存在反应产物的晶化过程。

2.4 球磨反应产物煅烧过程的粒度变化

从表1结果可以看出,球磨后产物的粒度为亚

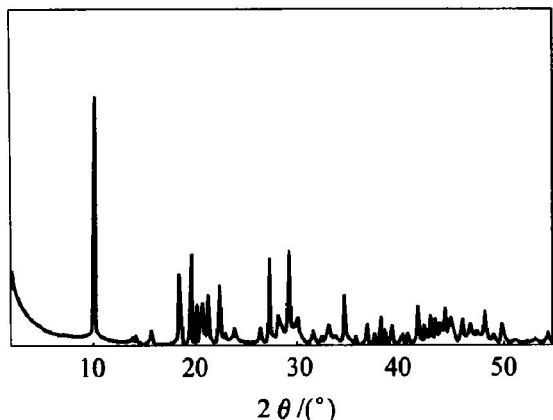


图 2 铈石型碳酸铈的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of cerium carbonate

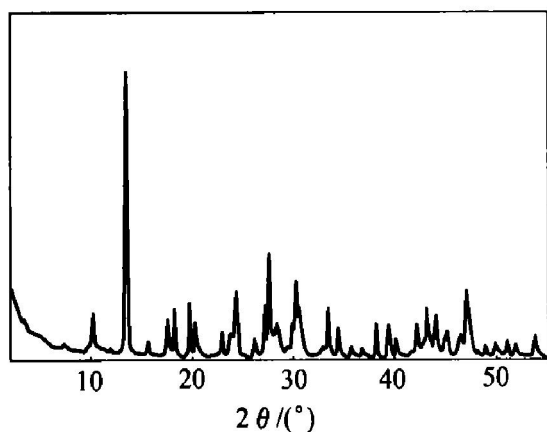


图 3 球磨反应产物的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of as-milled product

微米级, 煅烧后粒度会有一定程度的降低, 这是由于煅烧后产物收缩, 密度增大所致, 表明煅烧过程中粒子之间的团聚并不明显。图 4 所示为球磨反应产物在高温区煅烧时, 煅烧温度与氧化铈粉体粒度之间的关系。可以看出当煅烧温度超过 900 °C 后, 粒度有增大趋势, 表明开始有团聚现象出现, 但在 1 050 °C 以前, 这种团聚还不够明显。只有在 1 050 °C 之后, 粒度随温度的升高而有大的增大, 表明此时的团聚已相当严重了。因此, 要得到亚微米级超细氧化铈, 煅烧温度必须小于 1 050 °C。事实上, 在 900~1 050 °C 度之间煅烧, 可以得到粒度小、不团聚和分散性好的超细氧化铈。

2.5 超细氧化铈的物性表征

对采用上述方法制备的超细氧化铈, 测得其摇实密度为 1.1 g/mL, 沉降复位时间为 35 min。其 XRD 衍射谱见图 5, 可见产物是典型的立方面心氧化铈, 物相纯度相当好, 没有其它杂相存在。这表明添

加剂能够与氧化铈形成以氧化铈立方相为主的固溶体。煅烧产物的粒度细、分布均匀(见表 1), 具备有单分散粒子体系的基本特征。图 6 所示为产物的扫描电镜照片, 其外观形貌为球形, 颗粒大小均匀, 颗粒大小为亚微米级, 与粒度仪的分析结果相吻合。

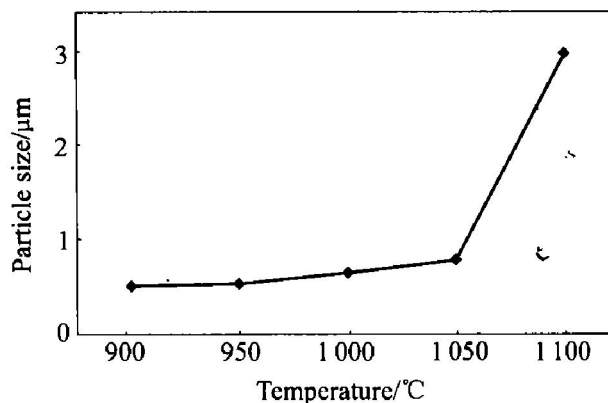


图 4 粒度与煅烧温度的关系

Fig. 4 Relationship between annealing temperature and particle size

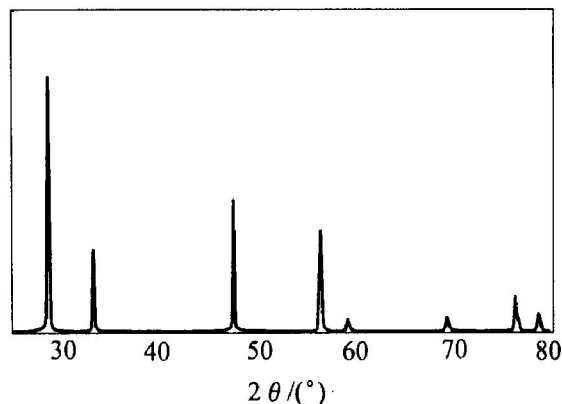


图 5 氧化铈的 X 射线衍射谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of cerium oxide

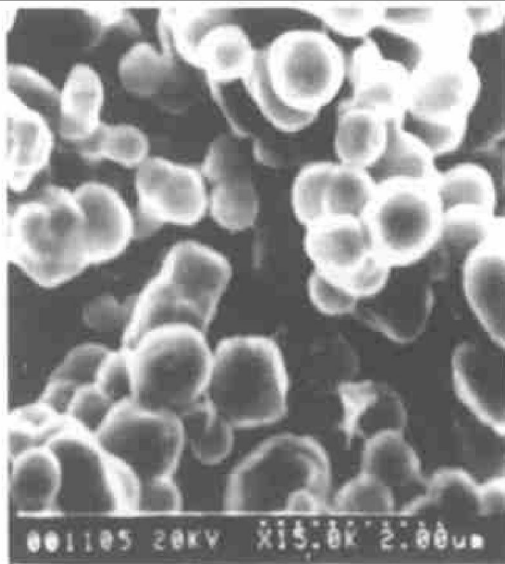


图 6 氧化铈的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of cerium oxide

3 结论

采用湿固相机械球磨可以促进碳酸铈与添加剂(硅酸盐、氟硅酸盐、磷酸盐等)的化学反应,得到亚微米级的晶态球磨产物。由于在磨球的高速碰撞作用下相继经历了反应物的无定形化和反应产物的结晶化过程,使球磨产物的粒度趋于一稳定值。在煅烧过程中,粒度变化是先下降而后增大,对应于物料由分解收缩到团聚两个阶段。但在 1 050 ℃前的团聚并不明显,在 900~ 1 000 ℃之间煅烧可以得到单分散球形超细氧化铈,并具有合适的密度和悬浮分散性。

REFERENCES

- [1] 李永绣. 稀土产品的物性控制与稀土产业的发展[J]. 稀土, 1998(6): 73 - 77.
LI Yong-xiu. Physical characteristics control of rare earth product and development of rare earth industry[J]. Chinese Rare Earths, 1998(6): 73 - 77.
- [2] Ding J, Miao W F, McCormick P G, et al. Mechanochemical synthesis of ultrafine Fe powder[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67: 3804 - 3806.
- [3] Ding J, Tsuzuki T, McCormick P G. Mechanochemical synthesis of ultrafine ZrO_2 powder[J]. Nanostruct Mater, 1997(8): 75 - 81.
- [4] Dodd A C, Kyaiprasad K, McCormick P G. Synthesis of ultrafine zirconia powder by mechanochemical processing[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 689 - 694.
- [5] Tsuzuki T, McCormick P G. Mechanochemical synthesis of metal sulphide nanoparticles[J]. Nanostruct Mater, 1999(12): 75 - 78.
- [6] Gopalan S, Singhal S C. Mechanochemical synthesis of nanosized CeO_2 [J]. Scripta Mater, 2000, 42: 993 - 996.
- [7] Gaffet E, Bernard F, Niepce J C, et al. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis[J]. J Mater Chem, 1999, 9: 305 - 314.
- [8] 胡莉茵. 沉淀法制备 CeO_2 超微粉末[J]. 中国稀土学报, 1996(4): 372 - 375.
HU Li-yin. Preparation of CeO_2 ultrafine powder by precipitation process[J]. Chinese J of Rare Earths, 1996(4): 372 - 375.
- [9] 黎大兵, 胡建东, 连建设, 等. 纳米粉体(CeO_2)_(0.9-x)($\text{GdO}_{(1.5)}$)_x(Sm_2O_3)_(0.1)的溶胶-凝胶低温燃烧合成[J]. 硅酸盐学报, 2001(4): 340 - 343.
LI Da-bing, HU Jian-dong, LIAN Jian-she, et al. Synthesis of nanometer (CeO_2)_(0.9-x)($\text{GdO}_{(1.5)}$)_x(Sm_2O_3)_(0.1) powders by sol-gel low temperature combustion[J]. J of the Chinese Ceramic Society, 2001(4): 340 - 343.
- [10] 徐华蕊, 高 玮, 何 斌, 等. 用喷雾反应法制备实心球形氧化铈超细粉末[J]. 稀土, 1999(6): 29 - 31.
XU Hua-rui, GAO Wei, HE Bin, et al. Synthesis of solid spherical CeO_2 particles by spray reaction[J]. Chinese Rare Earths, 1999(6): 29 - 31.
- [11] 董相廷, 李 铭, 张 伟, 等. 沉淀法制备 CeO_2 纳米晶与表征[J]. 中国稀土学报, 2001(1): 24 - 26.
DONG Xiang-yan, LI Ming, ZHANG Wei, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline CeO_2 by precipitation method[J]. Chinese J of Rare Earths, 2001(1): 24 - 26.
- [12] 李欢军, 李前树. 一种制备均匀单分散 CeO_2 纳米微粒的新方法[J]. 分子科学学报, 2000, 4: 239 - 241.
LI Huan-jun, LI Qian-shu. A new method to prepare monodisperse CeO_2 nanoparticles[J]. J Molecular Science, 2000, 4: 239 - 241.
- [13] 蒋 凯, 彭 程, 李五聚, 等. $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{O}_{(2-x/2)}$ 的溶胶-凝胶法合成及其性质[J]. 高等学校化学学报, 2001(8): 1279 - 1282.
JIANG Kai, PENG Cheng, LI Wu-ju, et al. Sol-gel synthesis and properties of $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{O}_{(2-x/2)}$ solid solutions [J]. Chem J of Chinese University, 2001(8): 1279 - 1282.
- [14] 王成云, 苏庆德, 钱逸泰. 非水溶剂水热法制备 CeO_2 纳米粉[J]. 化学研究与应用, 2001, 4: 402 - 405.
WANG Cheng-yun, SU Qing-de, QIAN Yi-tai. Preparation of nanocrystalline ceria by hydrothermal technique using nonaqueous solvent[J]. Research and Application of Chemistry, 2001, 4: 402 - 405.
- [15] 董湘延, 麦世坚, 张 伟, 等. 硬脂酸凝胶法制备 CeO_2 纳米粉体[J]. 材料科学与工程, 2001(1): 99 - 101.
DONG Xiang-yan, MAI Shi-jian, ZHANG Wei, et al. Preparation of nanocrystalline CeO_2 by stearic acid gel method[J]. Materials Science and Engineering, 2001(1): 99 - 101.
- [16] 李永绣, 黎 敏, 何小彬, 等. 碳酸稀土的沉淀与结晶过程[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 165 - 170.
LI Yong-xiu, LI Min, HE Xiao-bin, et al. Precipitation and crystallization process of rare earth carbonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 165 - 170.
- [17] ZHOU Xue-zhen, GU Zi-ying, WANG Zhi-qiang, et al. Synthesis of ultrafine lanthanum oxide by mechanochemical processing[A]. Pen Jir hui, MA Ke-yi. A New Century International Conference on Metallurgical High Technology and Materials of Heavy Nonferrous Metals[C]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2002. 399 - 402.

Preparation of monodisperse spherical superfine cerium dioxide using mechanochemical method

GU Zi-ying, HU Ping-gui, PENG De-yuan, JIAO Xiao-yan, ZHOU Xue-zhen, LI Yong-xiu
(Rare Earth Technology Research Center, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The monodisperse spherical cerium dioxide was prepared by using wet solid phase mechanochemical method. The results of element analysis and XRD pattern show that the milling process not only improves the dynamic and thermodynamic conditions of multiphase chemical reaction, but also reinforces the crystallization process of product and simplifies the following treatment of product. The particle size decreases with the milling time increasing during the first 3 h and then is inclined to a relative stable value about sub-micrometer, which is related to the comprehensive action of the amorphous and crystallization both caused by mechanical grinding. The particle size variation during annealing process is found to be decreased with temperature rising before 900 °C, and then increased from 900 to 1 100 °C. However, the increase trend is not evident before 1 050 °C, this means that no obvious aggregation is taken, and good dispersed superfine cerium dioxide can be obtained when annealing the as-milled powder at the temperature range from 900 °C to 1 000 °C. The final product is demonstrated to be monodisperse spherical superfine cerium dioxide which possesses face-center cube structure.

Key words: superfine cerium dioxide; mechanochemical reaction; preparation

(编辑 吴家泉)