

超细五氧化锑-三氧化锑复合粉末的研制^①

段学臣 赵天从

(中南工业大学冶金系,长沙 410083)

摘 要

用金属醇盐-氨解法制备了超细 Sb_2O_5 - Sb_2O_3 复合粉末(0.008 μm),分析了制粉基础结晶动力学,叙述了制粉工艺和循环使用有机试剂的方法及产品的特性,并介绍了一种设备简单、成本低、产品均匀精细的制备复合粉末方法。

关键词:金属 醇化物 超细粉末 复合粉 氧化锑

粒度是氧化锑产品的重要指标,其用于化纤制品阻燃时,粒度细,可以减少用量,如用0.0 μm 微米级的氧化锑,比普通级的用量少三分之一,能达到同样效果,且不会阻塞喷丝孔;其用于工程材料等,有大的表面效应和体积效应,能产生奇异效果。五氧化锑-三氧化锑复合粉末不仅粒度细,而且含有三价锑和五价锑,有两者之特性,是值得开发的锑的深加工产品。目前,国内外多用液相法制备各种金属氧化物的超细复合粉末。该法具有混合均匀的特点。对于超细氧化锑产品的制备,一般只研制单一化合物超细粉末,三氧化锑超细粉末多用等离子体法或胶体沉淀法制得^[1,2],五氧化锑多用有机试剂分散制成超细胶体溶液^[3,4]。本文采用金属醇盐-氨解法制备五氧化锑-三氧化锑超细复合粉末。

1 实验基本原理

金属卤化物与醇反应生成金属醇盐,金属醇盐易水解,能生成超细金属氧化物^[5]。不同锑(Ⅲ, V)的醇盐均匀混合,与氨的水溶液反

应,则获得粒度均匀的超细锑氧化物复合粉末。

一般讲,液相法产生沉淀粒度的大小与分布,取决于晶核的生成速率 v_1 和晶体的生长速率 v_2 ,当 v_1 大、 v_2 小时,单位时间内生成的晶核数目多,晶体不易长大,生成的微粒粒径小,能获得精细颗粒分布的粉末。影响 v_1 和 v_2 的因素很多,现从结晶动力学加以分析。

在溶液体系中,相对过饱和度是促进沉淀生成的重要因素,组分 i 的相对饱和度 Q 的表达式如式(1)所示:

$$Q = (x_i^s - x_i^c)/x_i^c \quad (1)$$

这里 x_i^s 和 x_i^c 分别表示溶液和结晶相中组分 i 的浓度。

相转变能 Δg 即组分 i 由溶液转变到晶相时的能量差,如式(2)所示:

$$\Delta g = K T \ln(Q + 1) \quad (2)$$

这里 K 和 T 分别表示波尔兹曼常数和温度。

均相成核意味着在一个体系中成核机会相等,临界晶核半径 r 如式(3)所示:

$$r = \frac{2\sigma v}{\Delta g} \quad (3)$$

这里 σ 和 v 分别表示晶-液相间的表面自由能

^① 于1992年11月5日收到初稿

和晶相中原子或分子的体积。

根据 Volmer 理论,可导出成核速率 v_1 , 如式(4)所示:

$$v_1 = V_0 n_s N \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\pi r^2 \sigma}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{KT}\right) \quad (4)$$

这里 V_0 、 N 、 n_s 和 ΔU 分别表示原子或分子的跃迁机率,单位体积中的原子数,临界晶核周界原子或分子数和反应活化能。

根据两维模型,可能导出晶体生长速率 v_2 , 如式(5)所示:

$$v_2 = asV_0 \exp\left(-\frac{\pi ar^2}{KT\Delta g}\right) \quad (5)$$

这里 a 和 s 分别表示单个原子的面积和原子层的面积。

根据式(4)和(5),可以找出 v_1 和 v_2 与各种参数间的关系,实验过程中,选用适当条件控制这些参数,可以获得一定粒度分布的粉末。在制备超细五氧化铋-三氧化铋复合粉末时,着重筛选溶液体系以获得合适的过饱和度和反应活化能,水解时加入表面活性剂获得适宜的晶-液相间的表面自由能,控制反应温度、速度、pH 值等条件,以获得超细的复合粉末。

对于制粉过程中所使用的有机试剂如苯和醇,为降低成本,使之循环使用,作出了苯-醇二元系气液平衡图和苯-醇-水三元系相图,分别如图 1 和图 2 所示。

据此确定了分离苯、醇和水的条件,可使有机试剂循环使用。

2 实验

实验所用 SbCl_3 、 SbCl_5 为自制,醇、苯和氨水为市售分析纯试剂,蒸馏水为两次蒸馏所得。

实验流程如图 3 所示,在实验中,首先将一定量 SbCl_3 和 SbCl_5 分别与含苯的醇溶液反应,为使反应完全,在沸点温度回流,并通入氨气分别获得铋(Ⅲ)醇液和铋(Ⅴ)醇液,然后将两者按一定比例混合,进一步进行醇化,再

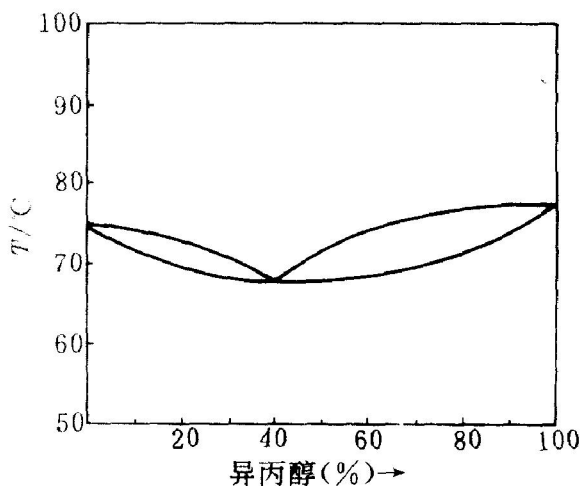


图 1 苯-异丙醇的二元相图

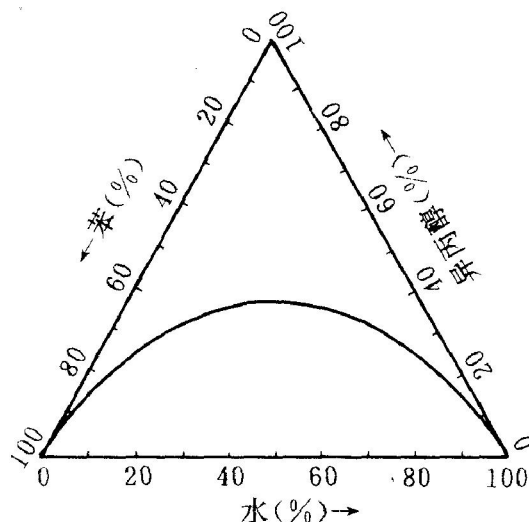


图 2 苯-异丙醇-水的三元相图

在一定温度下与含有阴离子表面活性剂和氨水的水溶液反应生成沉淀,经过过滤、洗涤,最后脱水、干燥获得超细五氧化铋-三氧化铋复合粉末。

为了降低成本,使有机试剂循环使用,先将铋(Ⅲ)醇液和铋(Ⅴ)醇液的混合溶液进行蒸馏,馏出部分醇和苯供循环使用;后将水解后的含水、苯和醇的溶液按图 4 回收苯和醇,回收的有机试剂含量采用阿贝折光仪检验折光率而测定。

制备的超细复合粉末用 H-800 分析电子显微镜测出粉末平均粒径,用 PW-1404 X 射线衍射仪测出晶形,用 PEB 型红外光谱仪测定

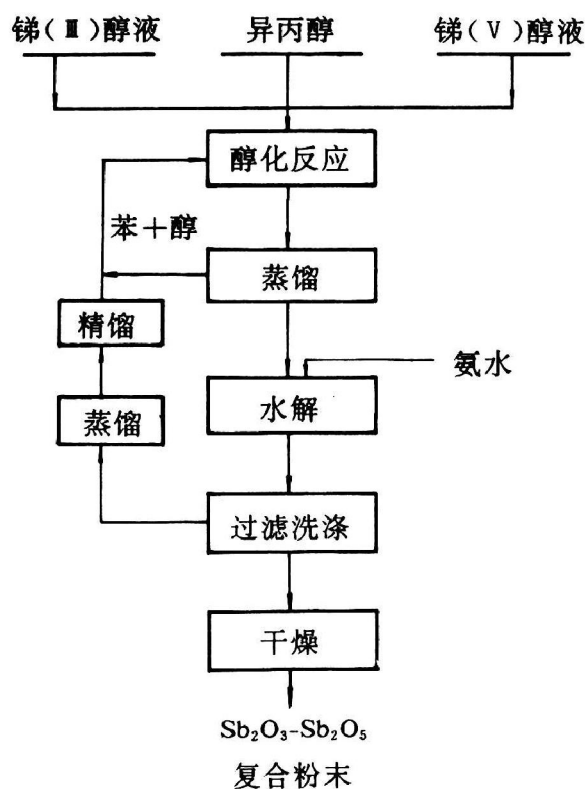
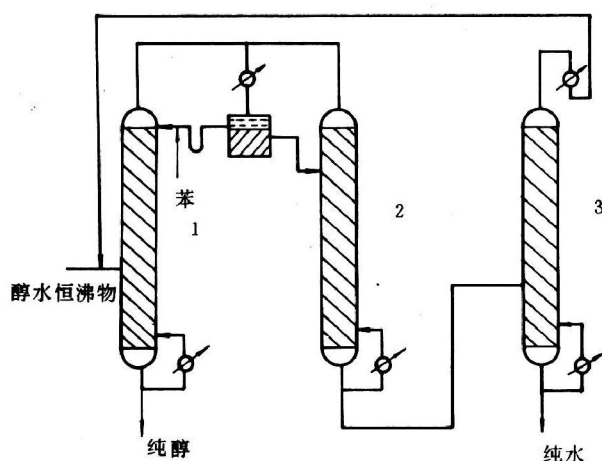
图3 制备 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 复合粉末流程

图4 回收有机试剂装置示意图

1—主塔；2—苯回收塔；3—醇回收塔

复合粉末组成的变化，用 BET 法测定其比表面积，用差热法测定其热吸收特性。

3 实验结果与讨论

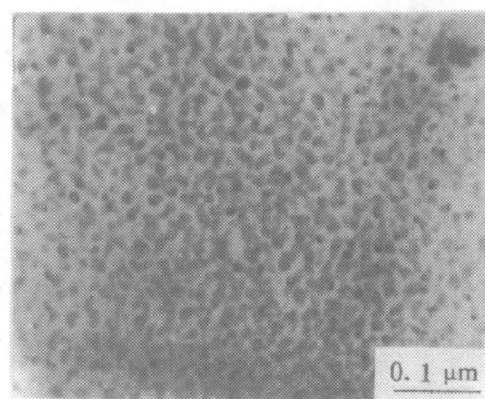
3.1 超细 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 复合粉末的制备

实验结果见表1。实验表明：锑(Ⅲ、Ⅴ)的醇化效果与醇化剂有关，并与实验条件有很大关系。醇量越大，反应温度越高，反应时间越长，通氨气量适当，醇化效果越好。

由表1实验结果可知，采用不同配比的 Sb (Ⅲ)和 Sb (Ⅴ)制取超细复合粉末，其平均粒径随 Sb (Ⅴ)比例的增加而减少，当 SbCl_3 与 SbCl_5 的重量比为 1:3 时，平均粒径较小，其电子显微镜照片如图5所示，其平均粒径为 0.008 μm ，并可观察到复合粉末的形貌为球形。

表1 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 复合粉末制备实验结果

$\text{SbCl}_3:\text{SbCl}_5$ (重量比)	水解温度 / $^{\circ}\text{C}$	水解酸度 (pH)	终点酸度 (pH)	平均粒径 / μm	备注
1:0	60~70	2~4	7~8	0.015	
3:1	60~70	2~4	7~8	0.033	
2:1	60~70	2~4	7~8	0.017	
1:1	60~70	2~4	7~8	0.015	细密
1:2	60~70	2~4	7~8	0.010	细密
1:3	60~70	2~4	7~8	0.008	细密
0:1	60~70	2~4	7~8	0.013	

图5 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 复合粉末电子显微镜照片

超细 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 复合粉末的形成与水解条件有关，实验表明：水解温度以 60~70 $^{\circ}\text{C}$ 为宜；水解初始 pH 为 2 左右，终点酸度 pH 为 8 左右为好，为控制水解时的酸度，加入适量氨水；在水解液中加入适量阴离子表面活性剂，可改变粉体表面的比表面能，不仅使生成的粉末平均粒径小，而且其还可作为粉体的保护剂。

和洗涤剂,一方面可保证粉体久置不易凝聚,另一方面可使产品吸附杂质少,纯度高。

3.2 实验用有机试剂的回收

醇化液中的醇和苯的蒸馏实验表明,蒸馏温度达 110°C 时,可馏出原加入量的 50% 的苯和醇,对馏出有机物采用水滴定,无氧化锑沉淀生成,说明馏出物中不含有锑醇化合物,这部分有机试剂为苯、醇混合物,经阿贝折光仪测定其含量后,可返回醇化反应部分循环使用。

水解液中苯和醇的回收实验表明:先经蒸馏获三元低沸点共沸物,然后按图 4 回收苯和醇,从水溶液中可回收醇化反应加入苯和醇总量的 20%~30%。总回收试验可回收苯和醇达 70%~80%,这部分试剂的回收与循环使用,大大降低了产品的成本。

3.3 红外光谱试验

为掌握超细 Sb_2O_5 - Sb_2O_3 复合粉末的红外光谱特性和组成情况,对其进行了红外光谱分析,其红外光谱图如图 8 所示,同时为了比较,对超细 Sb_2O_5 粉末和超细 Sb_2O_3 粉末亦进行了红外光谱分析,它们的红外光谱图分别如图 6 和图 7 所示。

将复合粉末的红外光谱图与两种单一锑氧化物粉末的红外光谱图比较来看, Sb_2O_5 - Sb_2O_3 复合粉末的光谱图与 Sb_2O_5 超细粉末的光谱图类似,但也有一些不同,可以认为复合粉末为两单一氧化锑粉末的混合物,或许组成上有所变化。

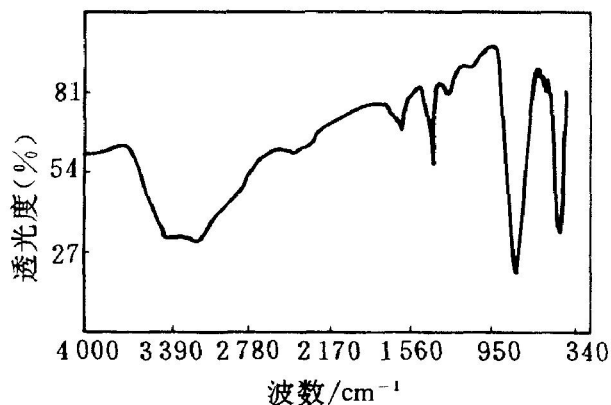


图 6 Sb_2O_5 的红外光谱图

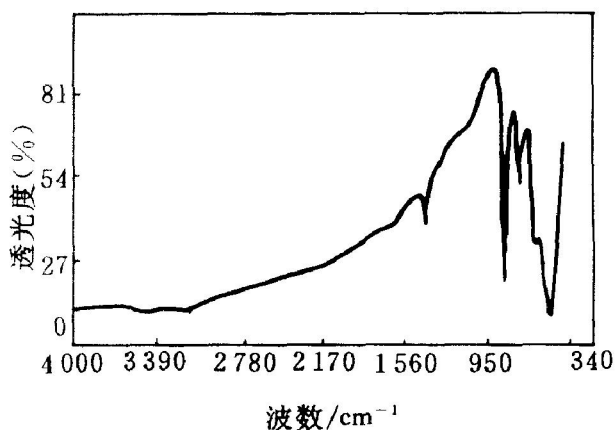


图 7 超微锑白的红外光谱图

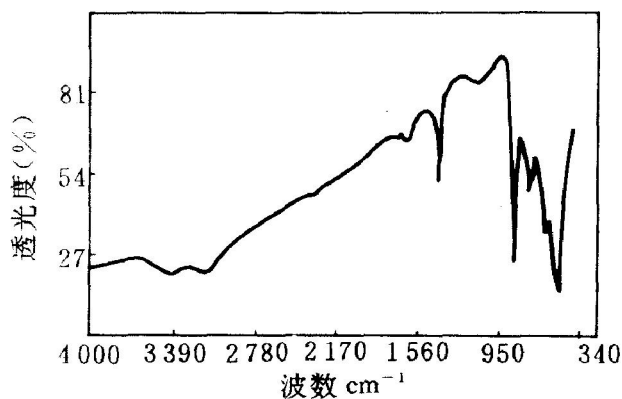


图 8 Sb_2O_3 - Sb_2O_5 复合粉末的红外光谱图

3.4 复合粉末特性的测定

为了掌握超细 Sb_2O_5 - Sb_2O_3 复合粉末的热稳定性、结晶形态和比表面积,对其进行了高温差热分析,其图谱如图 9 所示;并对其进行

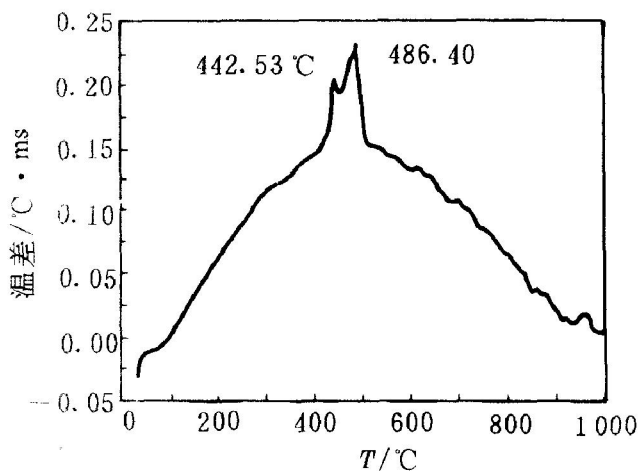


图 9 Sb_2O_3 - Sb_2O_5 复合粉末的高温差热分析谱图

了X射线衍射分析,其图谱如图10所示;还用BET法测定了复合粉末的比表面积。

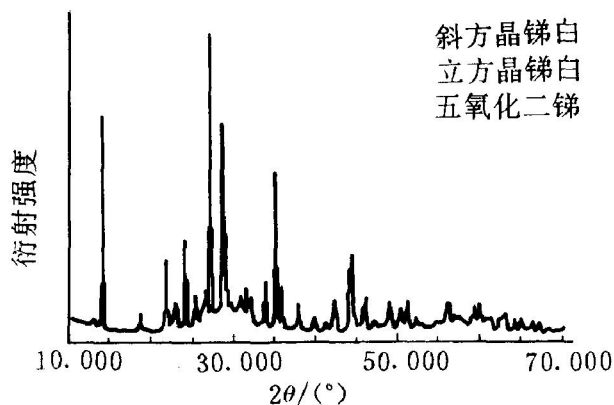


图10 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 复合粉末X光衍射谱图

图9表明, $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 复合粉末在442.53℃和486.40℃处有强吸收峰,由于干燥温度较低(120℃左右),所以在440℃以下仍有热吸收。由图10表明,复合粉末中的 Sb_2O_3 大部分为斜方晶体,仅有少量为立方晶, Sb_2O_5 亦为斜方晶,因此认为复合粉末以斜方晶体为主,由此还进一步判定复合粉末为单一锡氧化物粉末的混合物。比表面积测定结果为7.42 m^2/g ,可见其比表面积颇大,一方面说明产品的粒度细,另一方面说明该复合粉末能用作催化剂等。

4 结论

采用金属醇盐-氨解法,在适宜条件下制

备了超细 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 复合粉末。文中对液相体系结晶动力学进行了分析,明确了成核速率和晶体生长速率与影响因素的关系,以此指导制粉工艺研究。实验结果表明,在适宜条件下进行单一锡氯化物的醇化,然后将之混合进行氨解反应,生成超细复合氧化物粉末,含氨液中加入阴离子表面活性剂,水解起始酸度pH为2~3,终点酸度pH为8时,可获得粒度小,均匀、流动性好的超细 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 复合氧化物粉末;当 SbCl_3 和 SbCl_5 和重量比为1:3时,产品粒度0.008 μm 。测定结果表明,该复合粉末为斜方晶体,比表面积7.42 m^2/g ,其在442.53℃和486.40℃有强吸收率,为超细 Sb_2O_5 和 Sb_2O_3 的混合物粉末。为降低产品成本,采用蒸馏与分馏结合的方法,能将原用量的70%~80%有机试剂回收并循环使用。这是一个流程简单、成本低、产品性能好的制备超细复合粉末的方法。

参考文献

- 1 常鹏北. 全国超细颗粒及表面科学研讨会论文集. 长沙. 1988, 6.
- 2 朱肇森. 重有色冶炼, 1987, 3: 22.
- 3 段学臣, 张多默, 赵天从. 中南矿冶学院学报. 1990, 5: 485.
- 4 John G R. Method of Preparing Colloidal sol of Pentavalent Antimony. U. S. Patent 4341655, 1982.
- 5 渡部 淑胤, 铃木 启太郎, 寺西 雅幸. 五酸化アンチモニゾルの製造法. 公开特许公报昭 60-41536, 1985.