

文章编号: 1674-9669(2015)03-0022-04

DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2015.03.004

粒度可控氧化钇粉体的制备

刘宇晖^{1,2}, 余荣旻¹, 欧阳宇平¹, 苏正夫¹, 邵春欣^{1,2}, 王志坚¹, 刘吉波¹

(1. 湖南稀土金属材料研究院, 长沙 410126; 2. 湖南稀土新能源材料有限责任公司, 长沙 410126)

摘要:以硝酸钇为原料溶液, 采用氨水-草酸 2 步沉淀法合成了中心粒径(D_{50})为 1.00 ~ 2.00 μm 的氧化钇粉体, 粉体分散性好, 粒度可控。考察了沉淀剂的浓度、物料浓度、反应温度、加料速度以及 pH 值等因素对氧化钇粉末中心粒度的影响。采用激光粒度仪、比表面仪、扫描电子显微镜等仪器对实验过程及实验结果进行表征和分析。结果表明, 在氨水浓度为 1.0 mol/L、草酸质量浓度为 10 %、滴加速度为 20 mL/min、草酸溶液温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 、氨水沉淀后 pH 值在 7~8 之间、草酸转化后 pH 值小于 1 的条件下, 可通过调节硝酸钇的浓度在 0.4~0.8 mol/L 之间, 以制备中心粒径(D_{50})在 1.00 ~ 2.00 μm 范围内、比表面积在 3.2~13.3 m^2/g 之间的氧化钇粉体。

关键词:氧化钇; 硝酸钇; 沉淀法; 粒度

中图分类号: TF123.25 **文献标志码:** A

Preparation of size controllable yttrium oxide powder

LIU Yuhui^{1,2}, YU Rongmin¹, OUYANG Yuping¹, SU Zhengfu¹, SHAO Chunxin^{1,2},
WANG Zhijian^{1,2}, LIU Jibo¹

(1. Hunan Rare Earth Metal Research Institute, Changsha 410126, China;

2. Huan Rare Earth New Energy Materials Co. Ltd., Changsha 410126, China)

Abstract: Yttrium oxide powder was prepared by ammonia-oxalic acid two steps method. The central particle size (D_{50}) was controlled to be 1.00~2.00 μm with good dispersibility. The effects of precipitant concentration, material concentration, reaction temperature, feeding rate and pH on the medium particle size of yttrium oxide powder were studied. Laser particle analyzer, BET instrument and scanning electron microscope were used to analyze the particle size and specific surface area of yttrium oxide powder. The results show that when the concentration of ammonium hydroxide is 1.0 mol/L, the mass concentration of oxalic acid is 10 %, the dropping speed is 20 mL/min, the temperature of oxalic acid solution is 80 $^{\circ}\text{C}$, the pH of the solution precipitated by ammonium hydroxide is 7~8 and the pH of the solution precipitated by oxalic acid is below 1, the central particle size (D_{50}) and specific surface area of the prepared yttrium oxide powder are controlled to be 1.00~2.00 μm and 3.2~13.3 m^2/g by adjusting the concentration of yttrium nitrate in the range of 0.4~0.8 mol/L.

Key words: yttrium oxide; yttrium nitrate; precipitation method; size

氧纯钇是一种用途极为广泛的稀土氧化物, 在航空、航天、原子能和高技术陶瓷领域^[1-4]的应用显示出其优越的性能。主要用于制造微波用磁性材料和军工材料, 也可用作玻璃着色剂、磁合金材料、激光技术材料、发光材料、永磁材料及超导材料, 还可用于制造高温强耐热合金、飞机喷嘴等。目前制备氧化钇超微细粉

的方法主要有固相法^[5-6]、溶胶凝胶法^[7-10]、水热法^[11-13]、喷雾热解法^[14-15]、沉淀法^[16-18]等。在沉淀法中, 碳铵沉淀法^[19-21]、尿素沉淀法^[22]、草酸盐沉淀法^[23]、氨水沉淀法^[24]是常见的方法。目前工业上的草酸沉淀制备工艺简单、操作简单、实用、经济, 但所制备的氧化钇粉体中心粒径(D_{50})在 2.50~6.00 μm 之间, 颗粒尺寸大、分

收稿日期: 2014-12-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2010AA03A405)

作者简介: 刘宇晖(1968-), 女, 高工, 主要从事稀土高纯氧化物、稀土磁性材料、稀土三基色荧光粉技术方面的研究, E-mail: yjslucky@163.com.

布宽,难以满足市场对超细氧化钇的要求.而采用氨水沉淀法制备氧化钇粉体时,氢氧根离子与钇离子形成的沉淀物溶解度很小,成核速度很大,易生成纳米级晶粒,但同时也会引起晶粒发育不完整,由于小晶粒或存在晶格缺陷的粒子具有巨大的表面能,极易形成团聚体,使得氧化钇的粒径增大.

本文采用氨水-草酸 2 步沉淀法制备氧化钇粉体,该氧化钇粉体 D_{50} 在 $1.00 \sim 2.00 \mu\text{m}$ 之间可控,比表面积在 $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间.

1 实 验

1.1 样品制备

以氧化钇($\text{TREO} > 99.9\%$)为原料,用浓硝酸溶解并配制成一定浓度的硝酸钇溶液.先在一定浓度的硝酸钇溶液中加入 1.0 mol/L 的氨水,制得氢氧化钇胶体沉淀,沉淀完全后,再加入 10% 的草酸溶液将氢氧化钇胶体沉淀转化为草酸钇沉淀.所得草酸钇沉淀经陈化、过滤、洗涤后,于 80°C 干燥,最后在 850°C 煅烧 2 h ,得到一定粒度的氧化钇粉体.

1.2 主要仪器与试剂

采用马尔文激光粒度仪(MALVERN MS2000E)检测氧化钇产品的粒度分布;采用比表面积测试仪(Autosorb)测定氧化钇产品的比表面积;采用扫描电子显微镜(JSM-6380LV)对氧化钇产品的表面形貌进行分析;采用 X 射线衍射仪(Rigaku-D-Max γ A, 12 kW)对氧化钇产品做 XRD 晶相结构分析.实验中所用试剂均为分析纯.所有溶液采用去离子水现配现用.实验均在室温(20°C 左右)下进行.

2 结果与讨论

2.1 不同粒径氧化钇的制备

在其他条件一定时,通过改变硝酸钇溶液的浓度,获得了 D_{50} 在 $1.00 \sim 2.00 \mu\text{m}$ 范围内的氧化钇粉体,结果如表 1 所示.随着硝酸钇溶液浓度的增大,氧化钇粉体的粒径先减小再逐渐增大,而当硝酸钇的摩尔浓度为 0.4 mol/L 时,氧化钇的粒径最小.出现这种现象的原因可能是在硝酸钇的摩尔浓度较低时,饱和度也较低,这样就导致形成的晶核相对较少,容易持续地长大;反之在硝酸钇的摩尔浓度较高时,过饱和度也相应地增高了,此时溶液中的晶核多而且形成很快,颗粒来不及长大.但是当硝酸钇的摩尔浓度过高时,晶核数目增多的同时黏度也剧增,使微粒产生了更多的团聚.因此只有控制合适的摩尔浓度,才能得到

粒径小且分布均匀的氧化钇粉体.由表 1 可知,当硝酸钇的浓度在 $0.4 \sim 0.8 \text{ mol/L}$ 之间时,粉体的 D_{50} 在 $1.00 \sim 2.00 \mu\text{m}$ 范围内,比表面积在 $3.8 \sim 13.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围内.

表 1 不同硝酸钇浓度下所得氧化钇粉体的中心粒径和比表面积

Table 1 Center particle size and specific surface area of yttrium oxide powders prepared under different concentrations of yttrium nitrate

$C_{\text{Y}(\text{NO}_3)_3}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$D_{50}/\mu\text{m}$	比表面积 $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
1.0	3.17	3.2
0.9	3.20	3.5
0.8	1.97	3.8
0.7	1.73	4.2
0.6	1.64	3.8
0.5	1.20	13.3
0.4	1.00	11.9
0.3	2.15	6.5
0.2	3.12	6.7

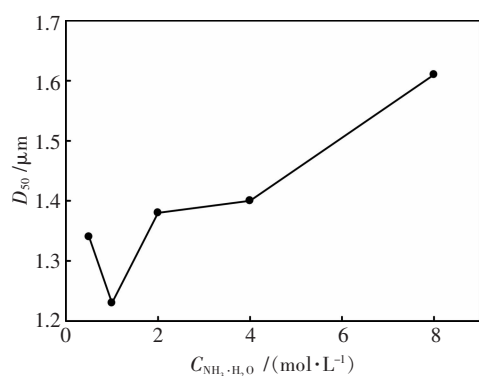
2.2 沉淀过程中不同反应条件对氧化钇粒度的影响

沉淀反应过程中,不同的反应条件会对 Y_2O_3 粉体的粒度产生较大影响.本实验考察了物料的反应物浓度、加料速度、反应体系的温度以及 pH 值滴加速率这几个实验条件对 Y_2O_3 粉体粒度的影响.所得前驱体均在 850°C 煅烧 2 h ,制得不同粒度的氧化钇粉体.

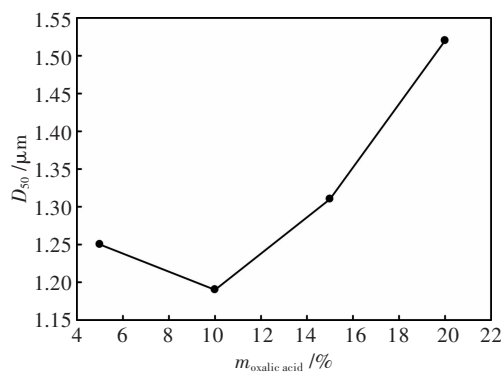
2.2.1 氨水、草酸和硝酸钇的浓度对产物粒度的影响

图 1(a)是在草酸和硝酸钇浓度一定的条件下,考察氨水浓度对氧化钇中心粒径 D_{50} 的影响.由图 1(a)可知,当氨水浓度从 0.5 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时,氧化钇的中心粒径 D_{50} 呈现先减小后增大的趋势,当氨水的浓度为 1.0 mol/L 时,氧化钇的中心粒径 D_{50} 达到最小值.这是因为粉体晶体的生成和长大都需要一个适当的高过饱和度,在低浓度比下,发生反应的过饱和度不足,生成的小颗粒会融合长大成大颗粒;而浓度过高则会增加溶液的黏度,使得小颗粒团聚变大.因此,选择氨水的浓度为 1.0 mol/L .图 1(b)是在氨水和硝酸钇浓度一定的条件下,考察草酸浓度对氧化钇中心粒径 D_{50} 的影响,由图 1(b)可知,氧化钇的中心粒径 D_{50} 随着草酸浓度的增加先降低后增大,当草酸的浓度为 10% 时,氧化钇的中心粒径 D_{50} 达到最小,这里选择草酸的浓度为 10% .图 1(c)是在草酸和氨水浓度一定的条件下,考察硝酸钇的浓度对氧化钇中心粒径 D_{50} 的影响,由图 1(c)可知,氧化钇的中心粒径 D_{50} 随着硝酸钇浓度的增加先降低后增大,当硝酸钇的浓度为 0.4 mol/L 时,氧化钇的中心粒径 D_{50} 达到最小 $1.00 \mu\text{m}$.当硝酸钇的初始浓度从 0.4 mol/L 逐渐增大到 0.8 mol/L 时,氧化钇的中心粒径 D_{50} 从 $1.00 \mu\text{m}$ 逐渐增大到 $1.97 \mu\text{m}$,因此,可通过控制硝酸

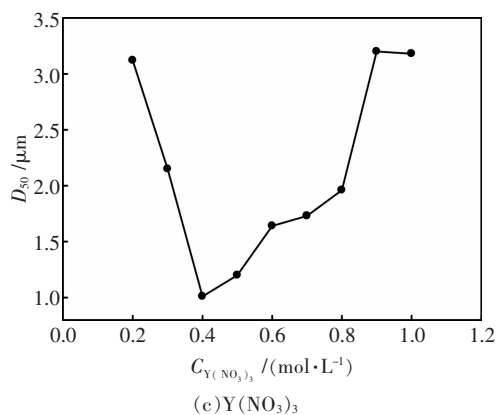
钇溶液的初始浓度,制备不同粒径大小的氧化钇颗粒。



(a) 氨水



(b) 草酸



(c) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

图1 氨水、草酸、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度对氧化钇粉体中心粒径的影响
Fig. 1 Effects of concentrations of ammonia, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ and oxalic acid on center particle size of yttrium oxide powders

2.2.2 滴加速度对产物粒度的影响

图2为氨水和草酸溶液的滴加速度对氧化钇中心粒径的影响曲线。由图2可知,当氨水和草酸滴加速度分别从10 mL/min逐渐增大到80 mL/min, Y_2O_3 的中心粒径都逐渐增大,但中心粒径都在1.00~2.00 μm 范围内,由此可知,氨水和草酸溶液的滴加速度对 Y_2O_3 中心粒径的影响不大。因此,为了保证溶液的滴加速度不是太慢,且所制备的氧化钇粉体粒径尽量小,选择氨水和草酸溶液的滴加速度都为20 mL/min。

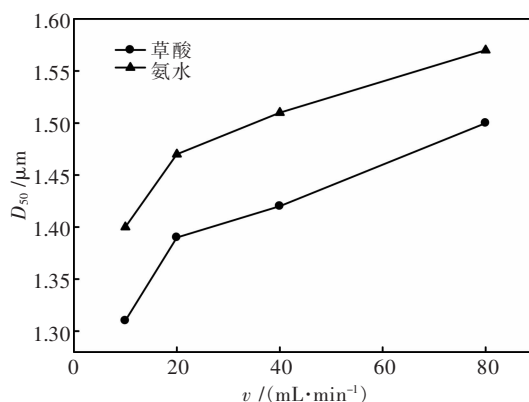


图2 氨水和草酸溶液滴加速度对氧化钇粉体中心粒径的影响
Fig. 2 Effects of dropping speed of ammonia and oxalic acid on center particle size of yttrium oxide powders

2.2.3 草酸溶液温度的影响

由于沉淀时溶液的温度对沉淀颗粒的大小有很大的影响,因此考察了草酸溶液的温度对氧化钇粉体中心粒径的影响(如图3)。在用草酸转化氢氧化钇胶体沉淀时,分别选择40℃、60℃、80℃和100℃作为草酸溶液的初始沉淀温度。从实验结果可知,随着草酸溶液的起始沉淀温度的升高, Y_2O_3 粉体的中心粒径逐渐变小,这是因为温度升高时,沉淀的相对过饱和度增加,成核速度增大,粒径减小。为减少草酸在高温下的分解,草酸溶液的初始温度选择为80℃。

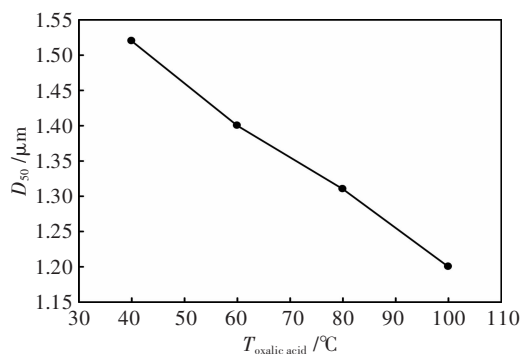


图3 草酸溶液的起始温度对氧化钇粉体中心粒径的影响
Fig. 3 Effect of initial temperature of oxalic acid solution on center particle size of yttrium oxide powders

2.2.4 pH值的影响

氨水沉淀溶液与草酸转化后溶液的pH值对产品的粒径有较大影响。氨水沉淀溶液的终点pH值选择在7~8之间,既确保 Y^{3+} 被完全沉淀,也控制了溶液中 OH^- 的量,节约了草酸的用量。草酸转化后溶液的pH值选择0.5~1,因为如果母液pH值太高,导致转化不完全,可能出现 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 混合体,从而在灼烧时出现烧结的现象;但如果pH值太低,不仅草酸的用量增大,而且高浓度氢离子的存在会增大 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 沉淀的溶解度,从而引起 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 沉淀的

饱和度减少,导致颗粒变粗。

2.3 氧化钇粉体的表征

图4为最优条件下,硝酸钇的摩尔浓度为0.4 mol/L,煅烧温度为850 ℃,保温时间为2 h时所制备的氧化钇粉体的扫描电镜(SEM)图片。由图4可知,氧化钇粉体为类球形颗粒,粒度分布比较均匀,单分散性较好,平均粒径 $<1\ \mu\text{m}$ 。

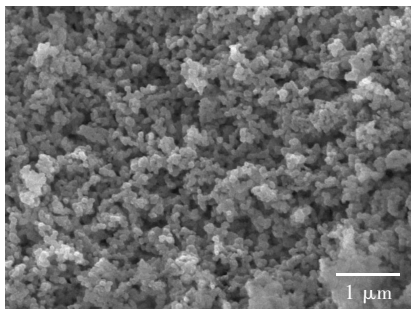


图4 氧化钇粉体的SEM图

Fig.4 SEM image of yttrium oxide powders

图5为氨水-草酸2步沉淀法制备的氧化钇产品的X射线衍射图(XRD),它与氧化钇的标准卡(PDF 41-1105)相比,两者的衍射峰位置和强度完全相同,均属立方晶系。由图5可知,产品的衍射峰强度大,半宽度小,无杂质峰,表明制备的氧化钇粉体纯度高,晶型完整。

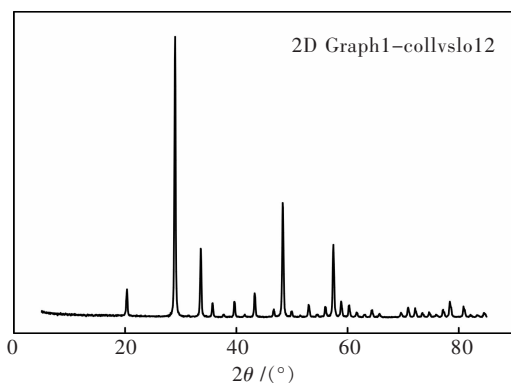


图5 氧化钇粉体的XRD图

Fig.5 XRD pattern of yttrium oxide powders

3 结论

采用氨水-草酸2步沉淀法合成了氧化钇粉体,考察了溶液的浓度、滴加速度、草酸溶液的温度以及pH值对氧化钇粉体粒度的影响。在最优条件下,可通过控制硝酸钇溶液的浓度制备中心粒径 D_{50} 在1.00~2.00 μm ,比表面在3.2~13.3 m^2/g 之间的氧化钇粉体。此方法简单易行,在实际生产中,可根据需要制备不

同粒径的氧化钇粉体。

参考文献:

- [1] Mei L F, Chen G Y, Zhang B, et al. Measurement of YAG laser absorbance by artificial diamond and cubic boron nitride[J]. Optics and Laser Technology, 2009, 41(6): 770-777.
- [2] Lupei A, Lupei V, Taira T, et al. Energy transfer processes of Nd^{3+} in Y_2O_3 ceramic[J]. Journal of Luminescence, 2003, 102/103: 72-76.
- [3] 霍地, 孙旭东, 刘亦农, 等. 超细粉体制备 $\text{Nd}, \text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(1): 56-60.
- [4] Xu J P, Lo B, Jiang Y H, et al. Stability of yttria stabilized zirconia in molten oxy-fluorite flux for the production of silicon with the solid oxide membrane process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(15): 3887-3896.
- [5] 李艳, 曹仕秀, 朱达川. 机械力固相化学反应法制备纳米氧化钇[J]. 四川稀土, 2007(3): 29-32.
- [6] 高海炼, 陈伟凡, 李凤生, 等. 湿固相机械化学法制备超细氧化钇的研究[J]. 稀有金属, 2007, 30(6): 795-799.
- [7] 徐国纲, 张旭东, 何文, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 Y_2O_3 粉体[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(2): 247-249.
- [8] 王介强, 陶珍东, 孙旭东. 无机溶胶凝胶法制备 Y_2O_3 纳米微粒[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(1): 15-18.
- [9] Liu Y, Gao L. Low-temperature synthesis of nanocrystalline yttrium aluminum garnet powder using triethanolamine[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(10): 1651-1653.
- [10] Chen W F, Li F S, Liu L L, et al. Synthesis of nano-sized yttria via a sol-gel process based on hydrated yttrium nitrate and ethylene glycol and its catalytic performance for thermal decomposition of NH_4ClO_4 [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(5): 543-548.
- [11] 王莹, 赵高扬. 水热合成棒状氧化钇粉体的生长过程和生长机理的研究[J]. 功能材料, 2013, 5(44): 305-308.
- [12] Byrappa K, Chandrashekar C K. Growth, morphology and mechanism of rare earth vanadate crystals under mild hydrothermal conditions[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 306(1): 94-101.
- [13] Li N, Yanagisawa K. Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(8): 1738-1743.
- [14] 赵新宇, 张煜, 古宏晨, 等. 喷雾热解制备稀土超细粉末(I)氧化钇粒子形态与形成机理[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(4): 507-510.
- [15] 冯君, 范益群, 徐南平. 预混火焰中喷雾热分解制备纳米氧化钇[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2006, 28(4): 1-4.
- [16] Sordellet D, Akinc M. Preparation of spherical, monosized Y_2O_3 precursor particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1988, 122(1): 47-59.
- [17] Huang M L, Guo K, Man Z Y, et al. Morphology controllable synthesis of yttrium oxide-based phosphors from yttrium citrate precursors[J]. Journal of Rare Earth, 2011, 29(9): 830-836.
- [18] 霍地, 孙旭东, 修稚萌, 等. 制备工艺对超细氧化钇粉体形态与烧结性的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(5): 566-572.
- [19] 贺乐燕, 李南萍. 用碳酸氢铵沉淀制备晶状碳酸钇的机理研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(1): 1-5.
- [20] 刘志强, 李杏英, 梁振锋. 碳铵沉淀法制备纳米氧化钇过程中氯离子的行为[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 373-377.
- [21] 张顺利, 黄小卫, 崔大立, 等. 碳酸氢铵沉淀法制备氧化钇粉体时反应条件对产物粒度的影响[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(6): 643-646.
- [22] 秦海明, 刘宏, 桑元华, 等. 合成条件对尿素沉淀法制备氧化钇纳米微粒的影响[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(6): 1455-1459.
- [23] 马莹, 李莉娜, 王宝荣, 等. 草酸沉淀法制备大颗粒氧化钇工艺研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(6): 950-954.
- [24] 郭贵宝, 云峰, 安胜利. 炭吸附氨水沉淀法制备氧化钇纳米粒子及表征[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 12-14.