



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91102760.2

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C07C 55/07

[45]授权公告日 1996年5月1日

[24]颁证日 96.2.11

[21]申请号 91102760.2

[22]申请日 91.4.29

[30]优先权

[32]90.5.4 [33]FR[31]9005654

[73]专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 迪萨克斯·B·安东尼

李·L·让-鲁西

C07C 51/41

皮喀德·贝尼拉德 里斯·米歇尔

C01F 17/00

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 吴大健

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 稀土铵双草酸盐的生产方法

[57]摘要

本发明公开了稀土铵双草酸盐的一种生产方法。

该方法的要点是加入一种含草酸根和铵离子的溶液以及含有稀土化合物（例如硝酸钇）的溶液。

干燥后回收的双草酸盐经焙烧后可获得具有确定组织的氧化钇，该氧化物适用于发光化合物的生产。

# 权 利 要 求 书

---

1. 生产稀土铵双草酸盐的方法,其特征包括:
  - 在含有草酸根和铵离子的第一种溶液中加入含有稀土化合物的第二种溶液,
  - 分离获得的沉淀物,
  - 如果可能的话,对沉淀物进行干燥处理。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于第一种溶液是草酸铵溶液。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于第一种溶液是草酸和铵的化合物的溶液。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于铵的化合物选自氨、草酸铵、铵盐和无机酸或者这些物质的混合物。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于铵盐是硝酸铵或者氯化铵。
6. 根据权利要求2至5所述的方法,其特征在于第一种溶液包含一种无机酸(HA)。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于第二种溶液包括稀土盐溶液,这种稀土盐可以从稀土硝酸盐、稀土氯化物或硫酸盐或者稀土盐的混合物中选择。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于第二种溶液包含无机酸HA。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在於第二种溶液是硝酸钇、硝酸铈、硝酸镧、硝酸铈、硝酸镉、硝酸铈、硝酸钆、硝酸铈或者这些溶液的混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:在沉淀结束后, $C_2O_4^-/RE$  和  $NH_4^+/RE$  的摩尔比值大于 2,大于 2.5 更有利。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:第一种溶液中  $C_2O_4^-/NH_4^+$  的摩尔比值大于 0 而小于 4。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:在第一或第二种溶液中含一无机酸(HA),其确定量应使在混合后的反应体系中阴离子  $A^-$  和草酸根离子的比值小于 5。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:向含有铵和草酸根离子的第一种溶液中加入含有稀土盐的第二种溶液。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於连续混合第一和第二种溶液。

## 稀土铵双草酸盐的生产方法

本发明公开了生产稀土铵双草酸盐的一种方法以及其在获得稀土氧化物中的应用和获得的产品。

本发明着重公开了能够使双草酸盐具有确定的形态和颗粒大小的方法。

稀土氧化物应用广泛，尤其在陶瓷领域和电子工业。但是，目前市场要求能够控制颗粒尺寸的趋势越来越大。

在文献、尤其在 Paul PASCAL 的 NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE, Vol. V II, ( 1959 ), P. 1007 一文中详细描述获得稀土氧化物的传统工艺路线之一就是在 500 °C 到 900 °C 之间焙烧稀土草酸盐，而稀土盐是借助于草酸使水溶液中的稀土元素盐沉淀得到的。然而，该生产方法只能生产出大颗粒稀土氧化物。

J P 53 095911-A ( Chemical Abstracts 90, 40940W ) 也公开了通过焙烧草酸钇铵生产细粒稀土氧化物，尤其是细粒氧化钇的方法，该方法在于使用钇盐水溶液作为初始原料，从钇盐水溶液和碱性水溶液（例如氨）反应所生成的氢氧化钇中沉淀出钇，然后用草酸处理生成的氢氧化钇稀浆，最后分离出所得沉淀物，经冲洗后在 750 °C 下焙烧。根据 J P 53-095911

—A 的描述，该方法能够获得细粒氧化钇，颗粒直径在  $0.9 \sim 4.5 \mu m$  之间，其结晶的形状是圆边片晶。

然而，对某些应用来说，例如发光剂，其颗粒尺寸仍然较大。因为实现该生产方法的条件对所说的晶粒尺寸有很大影响，进一步控制晶粒尺寸相对困难。

本发明的目的之一就是提出生产稀土铵双草酸盐的方法，使结晶颗粒平均小于  $1 \mu m$ ，并且颗粒尺寸分布范围窄，以克服上述方法的不足。

稀土铵双草酸盐是一种化合物，包括一种或多种稀土元素，在焙烧后这些化合物能产生简单或混合的氧化物。

最后，本发明提出了一种生产稀土铵双草酸盐的方法，其特征如下：

- 加入含草酸盐和铵离子的第一种溶液和含稀土化合物的第二种溶液；
- 分离所获得的沉淀物；
- 如果可能的话，对沉淀物进行干燥处理

根据本发明的第一个特征，稀土化合物是象稀土盐这样的有助于溶解的化合物。

在适合于本发明的盐中，例子有以下元素的氯化物，硝酸盐，硫酸盐或乙酸盐：铈、钇、镧、铈、镨、钆、钐、铈、镱、镱、铟、铪、铌、钽、钨、钨、钨、钨、钨，或它们的混合物。尤其是能够使用含直接或间接处理稀土矿砂所得到的稀土盐水溶液。

尽管本发明的方法完全可用于钍系稀土元素，它也特别适用于钇系稀土元素。

“钪系稀土”被认为是最轻稀土元素，根据原子序数它从钪开始，到钆结束；而“钇系稀土”，根据原子序数，最重的稀土元素从钷开始至镱结束，包括钇。

对稀土化合物的浓度要求并不太高。

第二种溶液是水溶液。若有必要，通过向其中加入缓冲溶液或酸性溶液把其 $pH$ 值调整到一定值或一定范围。通常，第二种溶液基本上含有一种或多种稀土化合物。

酸可以是无机酸，如硝酸。

第一种溶液含有铵和草酸根离子，它们是以这两种成份的一种或多种盐的形式供给的，例如，象草酸铵或水合草酸铵，或者能够提供铵或草酸根之一的化合物的混合物。这样，各种铵盐，象硝酸铵或氯化铵，甚至气态氨或氨水溶液都是添加铵离子的例子。

关于草酸盐，可以说明的有各种金属草酸盐，例如草酸钠，草酸则更好。

溶液中  $C_2O_4^{=}$  和  $NH_4^+$  的离子浓度影响不大，可以在较大的范围内变化。

根据优选实施方案，要确定草酸盐和铵的浓度以及第二种溶液中稀土元素的浓度、第一种和第二种溶液的体积，以便在第二种溶液配制好后获得草酸根离子和稀土元素的摩尔比  $(C_2O_4)^{=} / RE$  值大于或等于 2，大于 2.5 更为有利，铵与稀土元素之比  $(NH_4^+) / RE$  大于或等于 2，大于 2.5 更好。

在本发明的一个实施方案中，第一种溶液是草酸铵溶液。

根据本发明的另一个实施方案，第一种溶液是草酸铵和草酸溶液，摩尔比  $(C_2O_4)^{=} / NH_4^+$  大于 2，并在 2~4 之间较为有

利。

根据本发明的另一实施方案，第一种溶液是草酸铵和氨水溶液；比值  $(C_2O_4) = / NH_4 +$  必须大于 0 并在 0.4 ~ 2 之间较为有利。

第一种溶液也可由无机酸 (H A) 组成，例如，硝酸，这种酸能够加入草酸铵溶液或者通过把草酸加入到铵盐 (如硝酸铵) 溶液中而使其析出。

当一种无机酸 H A 被加入第一种或第二种溶液中，那么被消耗的酸 H A 的数量是确定的，以此来得到该酸阴离子  $A^-$  相对于草酸盐总量的摩尔比，低于 5。

为了得到双草酸盐，实施这些方法的条件不是很严格的。但是，控制第二种溶液的加入速率，混合物温度和搅拌能促使沉淀的双草酸盐的表面几何形状得以修正和控制。

按照下面描述的方法，也可连续混合下述第一和第二种溶液。

而且，因为双草酸盐的溶解度随温度的升高，其值也增加，所以温度对沉淀物的产生有一定的影响。

得到的沉淀物通过任何一种固/液分离方法从上层清液中分离出来。这些分离方法如：过滤，离心法，筛分或者其它诸如此类的方法。另外，也可以按顺序进行一次或多次洗涤，以移去溶解的盐。

稀土草酸铵须经干燥来蒸发掉未结晶的水，如加热到  $50^\circ C \sim 100^\circ C$ ，或者在低压下干燥。

由本发明获得的稀土铵双草酸盐，其颗粒的形状和大小决定于溶液性质和溶液的  $m$  值以及温度，搅拌条件和在溶液的混合过程中的加料速率。

这样，在第一种溶液为双草酸铵的情况下，获得的产品，其组成颗粒是低厚度的片晶形状，（厚度大约为 $0.3 \mu m$ ），其平均尺寸在 $0.3 \sim 3 \mu m$ 之间，最有利在 $0.5 \sim 1 \mu m$ 之间。

在第一种溶液是双草酸和氨或者另一种除双草酸铵以外的铵的化合物的条件下，颗粒的平均尺寸在 $1 \sim 5 \mu m$ 之间变化，这些颗粒基本上是立方体形状。

该发明方法生产出的稀土铵双草酸盐具有均一的颗粒尺寸。这样，结晶颗粒尺寸分布范围窄，颗粒尺寸的分散度系数一般低于 $0.7$ ，更有利在 $0.2 \sim 0.6$ 间。

已知道，分散度系数是比值： $\frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{2\phi_{50}}$ ，公式中 $\phi_{84}$ ， $\phi_{16}$ ， $\phi_{50}$ 分别代表 $85\%$ ， $16\%$ 和 $50\%$ 的颗粒的直径。

这些稀土铵双草酸盐的其中一个用途是通过热解该双草酸盐而获得稀土氧化物的产品。

由双草酸盐分解而获得的稀土氧化物的表面几何形状和颗粒大小类似于用于产物母体的该双草酸盐。但是，由于氧化物颗粒大小与双草酸盐热处理条件有关，故氧化物的颗粒大小与双草酸盐有些细小差别。

通常，热处理或者焙烧在 $600^\circ C \sim 1200^\circ C$ 间进行操作，在 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 间更有利些。

焙烧的时间通过监测恒重的传统方法决定，通过例证，焙烧的时间大约在 $30$ 分钟至 $6$ 小时间变化。

该发明通过以下每一个实例加以说明。

实例系列 I.

浓度为 $170 g/l$ 的硝酸钇溶液（以 $Y_2O_3$ 计），把它加入

浓度低于 0.9 M 可变化的双草酸铵溶液中。

各种不同的实验方法见表 1:

产品的尺寸和颗粒的尺寸分布由 SEDIGRAPH 5000 D 仪器测量, 用此仪器测出悬浮液中颗粒的沉降速率和颗粒的粒度分布, 该分布用累加百分比表示, 作为颗粒当量直径的函数。这种测量的依据是 STOKES 定律。

比值 $\text{NH}_4/\text{Y}$	$\{ \text{Y} \}$ $g\text{Y}_2\text{O}_3/l(1)$	$S_{50} \mu\text{m}$	颗粒粒度分散度系数
5	5	0.69	0.57
5	1.7	0.84	0.47
6	1.7	0.80	0.35
8	1.7	0.64	0.53

其中  $\{ \text{Y} \}$ : 反应混合物中钇的浓度, 以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  计

$S_{50}$ : 由双草酸盐焙烧得到的稀土氧化物的平均尺寸。(900°C 下焙烧 1 小时)。

颗粒外形是不规整的片晶状。

### 实例系列 II

这一系列的实验使用与第一系列相同的硝酸钇溶液作为第二种溶液, 但不同之处在于第一种溶液含有  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的混合物。

实验结果和参加反应的各种物质的比值数据见于表 II。在反应混

合物中钇的浓度为  $1.7 \text{ g/S}$ ，表示为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

$\text{C}_2\text{O}_4^{=} / \text{Y}$	$\text{NH}_4^+ / \text{Y}$	$\text{S}_{50}$ 氧化物	颗粒粒度分散度系数 (F)
2.5	2.5	0.90	0.46
3.0	3.0	1.15	0.67
4.0	5.0	1.1	0.40

获得的双草酸盐晶体为片晶状，其厚度大约  $0.3 \mu\text{m}$ ，平均尺寸  $0.7 \sim 1 \mu\text{m}$ 。双草酸盐和焙烧的氧化物的外观表面形状由图 1 和图 2 分别得以说明。

### 实例系列 III

该实例类似于系列 II，但使用的第一种溶液包括氨和草酸。

实验结果和各物质间比值见表 III（最后的钇的浓度： $1.7 \text{ g/l}$ ，表示为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）。

$\text{C}_2\text{O}_4^{=} / \text{Y}$	$\text{NH}_4^+ / \text{Y}$	$\text{S}_{50}$ 氧化物	颗粒粒度分散度系数 (F)
4.0	3.0	1.5	0.37
2.5	5.0	0.75	0.47

### 实例系列 IV

表示为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，浓度为  $1.50 \text{ g/l}$  的硝酸钇溶液和  $0.8 \text{ mol/l}$  的硝酸溶液加到浓度  $2.5 \text{ g/l}$  的草酸铵溶液中，反应溶

液的数量是确定的，从而使草酸铵和稀土金属盐的比值高于化学理论计算比值的10%。

分离后，干燥和焙烧草酸钇铵，可获得钇的氧化物，它的 $S_{50}$ 为 $2.4 \mu m$ ，颗粒粒度分布指数(F)为0.5。

### 实例系列 V

重复实例 IV，硝酸钇溶液不含有硝酸，但恰相反，草酸铵溶液含有 $0.2 mol/l$ 的硝酸。

焙烧草酸钇铵盐而获得的氧化钇，其 $S_{50}$ 为 $2.3 \mu m$ ，颗粒粒度分布指数为0.45。

### 实例系列 VI

同实例 I，但是使用可溶性的稀土盐溶液，其浓度为 $170 g/l$ ，表示为 $RE_2O_3$ ，其中，含有 $148 g/l$  ( $Y_2O_3$ )的硝酸钇和 $22 g/l$  ( $La_2O_3$ )的硝酸镧。

沉淀的溶液包含有 $25 g/l$ 的草酸铵。

参加反应的溶液的量是确定的，因此使 $NH_4/RE$ 的比值为4。获得的沉淀物是双草酸钇、镧、铵。

900℃焙烧后，获得混合的镧和钇的氧化物，其组成为12.6%的 $La_2O_3$ ，其特性见下表：

比值 $NH_4/Y$	$(RE) g/l$ $(RE_2O_3)$	$S_{50} \mu m$	颗粒粒度分布系数 (F)
4	10	0.85	0.68
4	40	0.90	0.70

## 实例系列 VII

通过连续混合浓度为  $170\text{ g/l}$  (表示为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 的硝酸钇溶液和  $25\text{ g/l}$  的草酸铵溶液, 为双草酸铵作好预备。

这样,  $\text{NH}_4/\text{Y}$  的比值为  $4.75$ , 最后的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  浓度是  $16\text{ g/l}$ 。

在分离和洗涤后, 分离出的沉淀物是双草酸钇铵, 其颗粒平均直径为  $1.4\ \mu\text{m}$ , 尺寸粒度分布指数 (F) 为  $0.4$ 。



图. 1

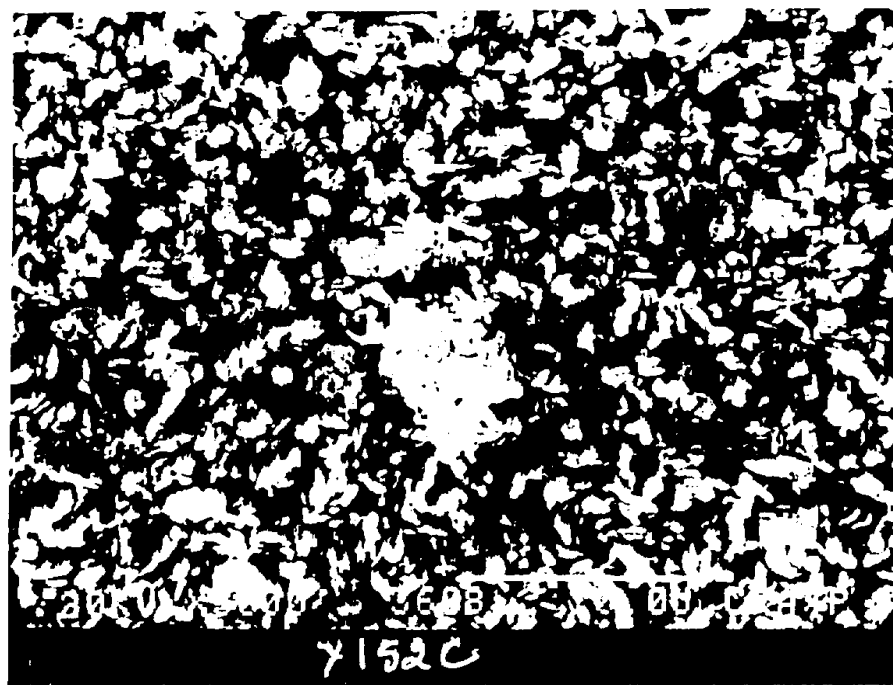


图. 2