

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C07C 55 / 07

C07C 51 / 41

C01F 17 / 00

[21] ZL 专利号 91110697.9

[45]授权公告日 1998 年 11 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1040745C

[22]申请日 91.11.12 [24]颁证日 98.8.29

[21]申请号 91110697.9

[30]优先权

[32]90.11.13[33]FR[31]9014030

[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 C·戴维

[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

审查员 唐铁军

权利要求书 2 页 说明书 7 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

本发明涉及稀土铵双草酸盐的生产方法。

它特别涉及，在有草酸盐和铵离子的情况下，通过转化中性的草酸盐，生产稀土铵草酸盐的方法。

得到的产品可以转化为稀土氧化物，例如通过煅烧。

权 利 要 求 书

1.生产稀土铵双草酸盐的方法，其特征在于包括：

- - 在含水介质中，使至少一种中性稀土草酸盐与在溶液中能释放铵离子的化合物和能够释放草酸根的化合物混合，

- - 分离获得的沉积物，

- - 必要时对其进行干燥处理。

2.按照权利要求1的方法，其特征在于，草酸根与稀土离子的克分子比不低于2。

3.按照权利要求1或2之一的方法，其特征在于，从硝酸铵、氯化铵、醋酸铵、氢氧化铵中选择能够释放铵离子的化合物。

4.按照权利要求1的方法，其特征在于，能够释放草酸根的化合物从呈晶体或溶液形式的草酸，和碱金属草酸盐中选择。

5.按照权利要求1和2之一的方法，其特征在于，草酸铵被用作能够同时释放铵离子和草酸根的化合物。

6.按照权利要求1的方法，其特征在于，在完全沉淀时 $C_2O_4 = /RE$ 和 NH_4^+ /RE 克分子比不低于2。

7.按照权利要求1的方法，其特征在于，中性稀土草酸盐是钇、镧、铈、钕、钐、铕、铈、钆、铽草酸盐，或它们的混合物。

8.按照权利要求1的方法，其特征在于，在50℃ - 90℃的温度之间进行沉淀。

9.按照权利要求1的方法，其特征在于，在完全沉淀之后，在5分钟到2小时之间进行沉淀物的分离。

10.按照权利要求 6 的方法,其特征在于,在完全沉淀时, C_2O_4
= /RE 和 NH_4^+ /RE 克分子比不低于 2.5。

11.按照权利要求 8 的方法,其特征在于,在 $60\text{ }^\circ\text{C} - 90\text{ }^\circ\text{C}$ 的温
度之间进行沉淀。

说明书

稀土铵双草酸盐的生产方法

本发明涉及稀土铵双草酸盐的生产方法，并且用来获得稀土氧化物。

它特别涉及，通过转化中性稀土草酸盐，能够使得到的双草酸盐具有规定的结构和粒径的方法。

稀土氧化物应用广泛，尤其是在陶瓷和电子领域，但目前，市场对可控粒径产品的需求明显增加。

在已有的文献中，尤其在 Paul PASCAL (1959) 所著的 NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE (New Treatise on Inorganic Chemistry) VII 卷 1007 页所详细叙述的，生产稀土氧化物的便宜方法之一包括：在 500 - 900 °C 下煅烧，用草酸使水溶液形式的稀土盐沉淀出的稀土草酸盐。然而这种生产方法仅使稀土氧化物的粒径在 3 - 6 μ m 之间。

还知道，按照 JP53 - 095911 - A (Chemical Abstracts 90, 40940w)，通过铵钇草酸盐的煅烧，来制备细的稀土氧化物，特别是细的氧化钇的方法包括：从钇盐水溶液开始，以其氢氧化物的形式沉淀钇，通过钇盐水溶液与碱性水溶液如氨水发生反应来配备；然后用草酸对产生的氢氧化物悬浮体进行热处

理；最后将得到的沉积物分离、洗涤并在 750°C 的温度下煅烧。按照 JP 53-095911-A 所给出的方法，会得到细的氧化钇产品，微粒直径在 $0.9-0.45\mu\text{m}$ 之间，晶体呈圆形小片状。

然而，在某些应用中，稀土氧化物如像氧化钇要求具有大的粒径。被当作初级粒子使用的中性稀土草酸盐不能获得这样的粒径。

本发明的目标之一尤其是提出生产具有大的微粒直径如在 $5-10\mu\text{m}$ 之间的稀土铵双草酸盐的方法，以弥补这些缺点。

稀土铵双草酸盐应该被理解为，是指由一种或多种稀土与铵和草酸离子化合组成的化合物，能够在煅烧之后，产生单一的或混合的氧化物。

稀土一词应该被理解为，是指那些有着 57-71 个（内含）原子序数，属于镧系的元素，也包括有着 39 个原子序数的钇。

最后，本发明所提出的生产稀土铵双草酸盐的方法，其特征包括：

——在含水介质中，使至少一种中性稀土草酸盐与在溶液中能够释放铵离子的化合物和能够在溶液中释放草酸根的化合物拌和，

——分离获得的沉淀物，

——并在必要时干燥它。

中性稀土草酸盐应该被理解为，是指草酸的所有酸官能团已被稀土阳离子中和的盐。

按照本发明的特征，加入草酸盐离子的量足够使草酸根与稀土离子的克分之比在完全沉淀时不低于 2。实际上，在中性草酸盐到双草酸盐的转化中，其产出将是较高的，等于 100%，如果 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{RE}$ 的比率高，特别是大于 2 的话。

适合于本发明的，在水溶液中能够释放铵离子的复合物是指，当使其与水接触时，释放铵离子的，完全或非完全溶于水的化合物。

作为非限制性例子，可以提到的有硝酸铵、氯化铵、醋酸铵、氢氧化铵、或其它类似的。

同样，适合于本发明的能够释放草酸根的化合物是指，当使其与水接触时，释放草酸根的、完全溶于水或非完全溶于水的化合物。

作为非限制性例子，可以提到的有晶体的或溶液的草酸、或碱金属草酸盐和其它类似的。

在本发明的具体方案之一中，草酸铵被用作同时供给铵和草酸根的复合物。然而，使该草酸铵与提供铵离子的复合物如像氨水，或者提供草酸根的复合物如像草酸拌合，也是可能的。

按照本发明的另一特征，加入含有中性稀土草酸盐的介质中的，能够释放草酸根和/或铵离子的化合物的量被确定为使之在完全沉淀后 $C_2O_4^{=} / RE$ 和 NH_4^+ / RE 克分子比不低于 2，最好不低于 2.5。

最适合本发明的中性稀土草酸盐是钇、铈、镧、铈、镨、铈、钕、钷、铽草酸盐，或它们的混合物。

尽管本发明的方法能很好地应用于稀土铈，但最适合的还是稀土钇。

“稀土铈”应该被理解为，是指那些按照原子序数，从镧开始扩展到铈的较轻的元素；而“稀土钇”是指那些，按照原子序数，从钷开始到镨结束的包括钇的较重的元素。

稀土化合物的浓度不受限制。

通过所有的已知的和便宜的方法，获得中性稀土草酸盐。例如，

通过加草酸到可溶的稀土盐如硝酸稀土溶液中，沉淀稀土草酸盐。

能够释放草酸根或铵离子的化合物，可以以晶体的形态或水溶液的形态加入含有中性稀土草酸盐介质中。

这些复合物可以被同时或依次、快或慢地加入，都不影响中性草酸盐到双草酸盐的转化。然而，加入的比例对双草酸盐的微粒粒径有影响，例如影响粒径的分布。

此外， $(C_2O_4)^{2-}$ 和 NH_4^+ 离子在溶液中的浓度没有限制，可以在较大范围内变化。

对于获得双草酸盐来说，本方法实施条件实际上是不受限制的。尽管如此，控制不同溶液的拌和速度或将晶体产品加进含有中性草酸盐介质中的速度，以及温度和混合物的搅拌，能够使沉淀的双草酸盐的结构得到改善和控制。

此外，温度对转化产出有影响，因为双草酸盐和中性草酸盐的可溶程度随着温度的升高而增加。

按照本发明的优选特征，在 $50^{\circ}C-90^{\circ}C$ 的温度之间，最好在 $60^{\circ}C-90^{\circ}C$ 之间，实施本方法。

按照本发明的另一个优选特征，在完全沉淀之后大约5分钟到2小时之间对沉淀物进行分离。在这期间，可以继续对反应介质搅拌或不搅拌。

这一措施使晶体有可能重新排列，并一般地被叫做沉淀的养护措施。

通过如过滤、离心分离、沉淀分取或类似的固体/液体分离的方法，将获得的沉积物与悬浮的液体分离。也可以按序进行一次或多次洗涤，例如去掉可溶的盐。

稀土铵双草酸盐能被干燥，以蒸发掉游离的水份，例如通过在 $50^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$ 之间进行热处理或在低压下干燥。

本发明的方法能使生产出的稀土铵双草酸盐具有大约 $5-10\mu\text{m}$ 的平均粒径，好则在 $7-10\mu\text{m}$ 之间。这些微粒呈正六面体的形状。

此外，得到的稀土双草酸盐的微粒的粒径，取决于使用的中性草酸盐微粒的粒径，双草酸盐的粒径比开始的中性草酸盐的大。

通过对这些草酸盐的热分解获得稀土氧化物，是使用这些稀土铵双草酸盐的方法之一。

通过对双草酸盐的分解得到的稀土氧化物的粒径和结构，一般与当作级品使用的所谓双草酸盐相似。然而，根据对双草酸盐热处理的情况，氧化物的粒径可以与双草酸盐的略有不同。

这样，通过煅烧本发明的双草酸盐得到的氧化物，其平均粒径大约在 $5-10\mu\text{m}$ 之间，好则在 $7-10\mu\text{m}$ 之间， $\frac{\sigma}{m}$ 在 $0.35-0.6$ 之间。

系数 $\frac{\sigma}{m}$ 表示微粒或晶粒的粒径分布，其计算公式如下：

$$\frac{\sigma}{m} = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{2 \phi_{50}}$$

其中，

ϕ_{84} ：表示84%的微粒的直径低于 ϕ_{84} 的微粒直径。

ϕ_{16} ：表示16%的微粒的直径低于 ϕ_{16} 的微粒直径。

ϕ_{50} ：表示平均微粒直径。

热处理或煅烧一般在 $600^{\circ}\text{C}-1200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行，最好

在 800°C — 1000°C 之间。

通过检查达到稳定的重量的方法来确定煅烧时间。作为参考，煅烧时间大约在 30 分钟到 6 小时之间。

通过下面给出的例子说明本发明的方法，仅作参考。

例 1

悬浮体含有事先在 30°C 干燥的中性草酸钇，将其加热到 85°C 。加入 0.255M 草酸铵溶液，以便具有下列物质比率：

$$\text{C}_2\text{O}_4^{=} / \text{Y} = 2$$

$$\text{NH}_4^+ / \text{Y} = 2$$

持续搅拌反应介质 1 小时。

通过过滤和用水洗涤，回收沉淀物，然后在 100°C 下干燥。

通过 X—射线分析法证实为双草酸铵钇的结构，然后将该盐在 900°C 下煅烧 1 小时。

借助 C I L A S[®] 粒度计来确定获得的氧化物的粒径特征。

氧化钇平均直径 \varnothing_{50} 等于 $5.9\ \mu\text{m}$ ， $\frac{\sigma}{m}$ 等于 0.44 。

例 2

重复例 1，但其物质比率如下：

$$\text{C}_2\text{O}_4^{=} / \text{Y} = 2.63$$

$$\text{NH}_4^+ / \text{Y} = 4$$

获得的氧化物具有 $\varnothing_{50} = 8\ \mu\text{m}$ ， $\frac{\sigma}{m} = 0.6$ 。

通过对该双草酸盐的煅烧得到的氧化钇见图 1（放大 1200 倍）。

作为比较，图 2 表示通过对初始的中性双草酸盐的煅烧获得的氧化物（放大 1200 倍）。

例 3

将草酸加入中性草酸钇悬浮体，以使 $C_2O_4^{2-}/Y$ 之比等于 2.35。

将悬浮体加热至 $85^{\circ}C$ 。

将 3.1 N 氨水加入，以使 NH_4^+/Y 之比等于 1.13。

继续搅拌混合物 30 分钟，然后滤出沉淀物，并用水冲洗。

在干燥之后，按照例 1 和 2 描述的方法煅烧，用 CILAS[®] 粒度计分析得到的氧化物。它具有 \bar{D}_{50} 等于 $7 \mu m$ ， $\frac{\sigma}{m}$ 等于 0.43。

说明书附图

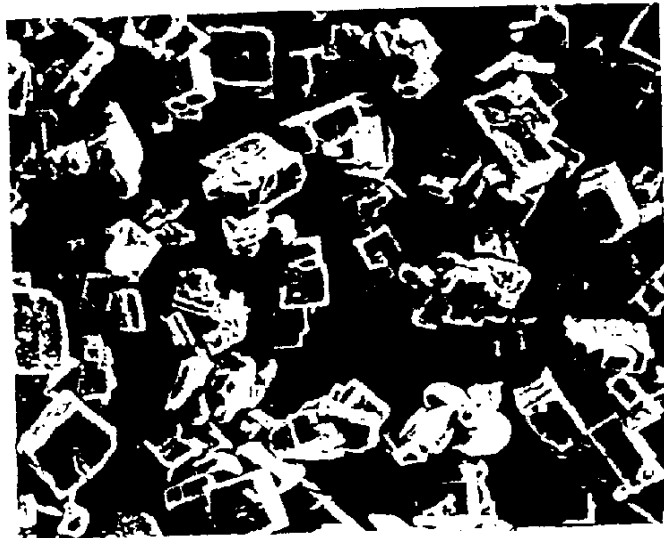


图. 1

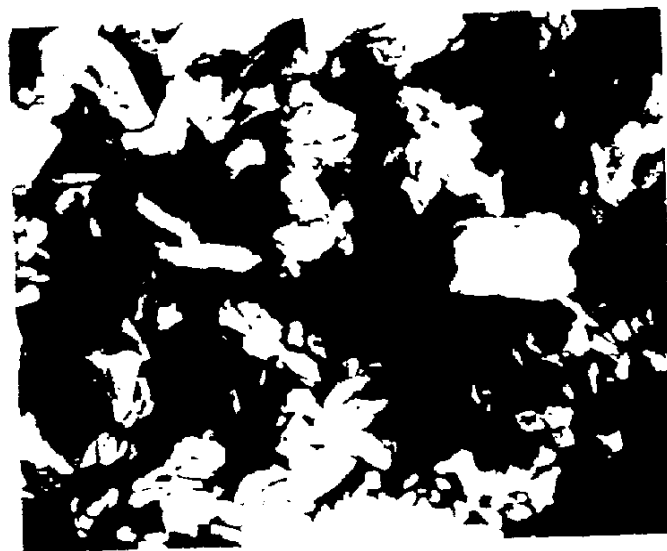


图. 2