

文章编号: 1000-324X(2006)06-1333-06

超声场对中和法制备 Sb_2O_3 的影响

丘克强¹, 张荣良¹, 唐淑贞¹, 余媛媛¹, 胡汉祥^{1,2}

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南建材高等专科学校化学化工系, 衡阳 421008)

摘 要: 对在超声场作用下采用氨水中和氯氧锑 ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) 制备超细立方晶型 Sb_2O_3 的工艺过程和条件进行了研究. 结果表明, 在超声场作用下制得的 Sb_2O_3 为立方晶型, 当超声功率为 100W, 超声时间 30min, 温度为 20°C 时, Sb_2O_3 的平均粒径为 0.777 μm , 其分散性较好. 通过 XRD、SEM 和激光粒度仪等测试手段, 探讨了超声功率、超声时间、氯氧锑与蒸馏水的调浆液固比和温度等条件对 Sb_2O_3 晶型和颗粒粒径的影响.

关 键 词: 超声场; 超细; 立方晶型; Sb_2O_3

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

Sb_2O_3 是重要的无机氧化物, 根据其结晶形态的不同, 可以分为两种: 一种是立方晶型, 另一种是斜方晶型. 由于其结构上的差异, 性质在某些方面也不同. 立方晶型 Sb_2O_3 较斜方晶型 Sb_2O_3 流动性好^[1], 光敏性低^[1,2], 是聚酯、涤纶生产过程的优良催化剂^[3]. 而采用通常的水解—中和法制备的 Sb_2O_3 是斜方晶型^[4]. 因此人们考虑在与通常的水解—中和湿法工艺相衔接的基础上, 如何使斜方晶型 Sb_2O_3 转变成立方晶型 Sb_2O_3 , 并对此进行了一些研究. 如, 段学臣等人^[2]提出了用湿法斜方晶型 Sb_2O_3 通过真空干燥的加热真空干燥法制备立方晶型 Sb_2O_3 ; 肖松文等人^[5]提出了用酒石酸铵溶解水解产物氯氧锑的均匀沉淀法制备立方晶型 Sb_2O_3 . 这些方法虽取得了一定的成效, 但有的存在配位络合剂用量大, 成本高的缺点, 有的存在需新增工序, 和设备投资及能耗高的缺点.

近年来, 声空化的物理效应和化学效应日益引起了人们的极大关注, 利用超声波空化作用形成的极端环境改善反应条件和提高材料性能已成为当前化学、材料、物理等领域研究的热点之一^[6~8]. 超声波更是被大量应用于材料制备工艺中, 特别是用于制备超细粉体. 超声波在晶体结构和粒度改变方面也已有了一些文献报道^[9~12]. 作者在通常的水解—中和法制备 Sb_2O_3 工艺的基础上, 将超声波引入氯氧锑氨水中和过程制备了立方晶型的 Sb_2O_3 . 该工艺不需要新增任何工序和任何试剂, 工艺简单, 效果好. 本文介绍了超声场作用下立方晶型 Sb_2O_3 的制备方法, 通过 XRD、SEM 和激光粒度仪等测试手段, 研究了超声功率、超声时间、调浆液固比和温度等条件对 Sb_2O_3 晶型和颗粒粒径等方面的影响.

收稿日期: 2006-01-03, 收到修改稿日期: 2006-03-16

作者简介: 丘克强 (1956-), 男, 教授. E-mail: qiuwhs@sohu.com

2 实验

在玻璃烧杯中,将中和前驱物氯氧锑用蒸馏水按一定的液固比 (L/S) 调浆后,置于 KQ-100DB 型数控超声波清洗器 (工作频率 40kHz, 超声电功率 100W, 昆山市超声仪器有限公司) 中. 匀速滴加用分析纯氨水配制的 1mol/L 氨水溶液, 调中和终点 pH 值 8~10, 中和开始的同时启动搅拌器和超声波. 当超声波超声一定的时间和搅拌器搅拌 30min 后, 过滤, 蒸馏水多次洗涤, 105°C 烘样 2h 得到样品.

用 KYKY 2800 型扫描电镜 (SEM) 分别观察和测量 Sb_2O_3 颗粒的形貌和粒径; 用 Malvern MS2000 激光粒度仪测试样品的粒径; 用 D/max2550 型 $Cu K\alpha(1.54056\text{\AA})$ 为放射源的 X 射线衍射仪 (XRD), 按照样品特征峰强度, 宽化信息和晶面间距来测量样品的结构.

3 结果和讨论

3.1 超声时间对 Sb_2O_3 颗粒的影响

图 1、2 分别为不同的超声时间条件下获得的 Sb_2O_3 晶型和颗粒粒径.

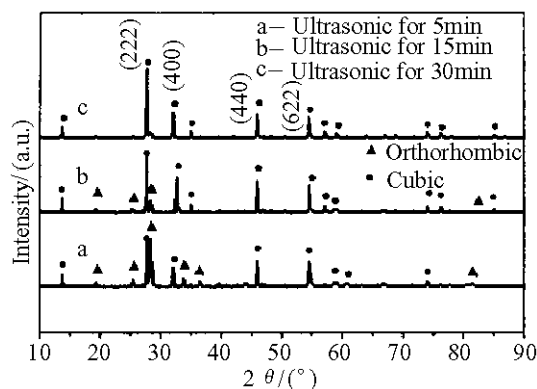


图 1 不同的超声时间下的 Sb_2O_3 晶型

Fig. 1 Sb_2O_3 crystal obtained with different ultrasonic time

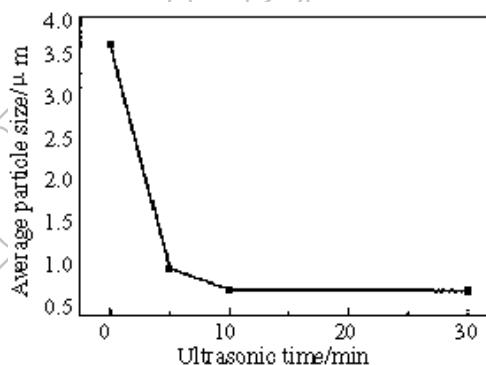


图 2 不同的超声时间下的 Sb_2O_3 颗粒粒径

Fig. 2 Average particle size of Sb_2O_3 obtained with different ultrasonic time

图 1 结果表明, 不同的超声时间获得的 Sb_2O_3 晶型差别较大. 随着超声时间的延长, 斜方晶型量越来越少, 相反立方晶型量越来越多. 当超声时间为 30min 时, Sb_2O_3 晶型完全为立方晶型.

从图 2 可知, 超声时间对 Sb_2O_3 颗粒粒径的影响非常大. 尤其是当超声时间 <5min 时的影响最大, 随着超声时间的延长, Sb_2O_3 颗粒粒径迅速减小. 而当超声时间超过 5min 时, Sb_2O_3 颗粒粒径减小平缓. 当超声时间为 5min 时, Sb_2O_3 颗粒粒径为 1.046 μm ; 超声时间延长至 30min 时, Sb_2O_3 颗粒粒径为 0.777 μm .

3.2 调浆液固比对 Sb_2O_3 颗粒制备的影响

前驱物氯氧锑与蒸馏水按不同的液固比 (L/S) 调浆时所获得的 Sb_2O_3 颗粒粒径如图 3 所示.

由图可见, 调浆液固比对 Sb_2O_3 颗粒粒径的影响非常明显. 当液固比 < 2 时, 随液固比的增大, Sb_2O_3 颗粒粒径缓慢减小. 液固比等于 2 对应的粒径最小 (为 $0.777\mu\text{m}$). 但当液固比超过 2 时, 随液固比的增大, Sb_2O_3 颗粒粒径逐渐增大. 当液固比达到 4 时, Sb_2O_3 颗粒粒径增大为 $1.338\mu\text{m}$. 液固比降低, 反应物浓度增加, 晶核的生成速度快, 生成的晶核多且小, 晶核的长大速度慢, 故产物 Sb_2O_3 颗粒粒径减小. 随液固比进一步降低, 反应物浓度继续增加, 随晶核的成核速度加快, 但由于晶核密度大, 相互碰撞长大的概率增加, 同时团聚现象加重, 产物 Sb_2O_3 颗粒粒径反而增大. 此外, 增大液固比, 降低了溶液的粘度, 增大了传质系数, 大大加速了晶核的长大速度, 从而使晶核增大^[13]. 实验中随液固比的增大, Sb_2O_3 颗粒粒径呈现先缓慢减小后逐渐增大的变化趋势, 正是上述原因作用的结果.

实验结果还表明, 调浆液固比对 Sb_2O_3 晶型的影响并不明显.

3.3 温度对 Sb_2O_3 颗粒制备的影响

不同的反应体系的温度条件下所获得的 Sb_2O_3 晶型和颗粒粒径如图 4、5 所示.

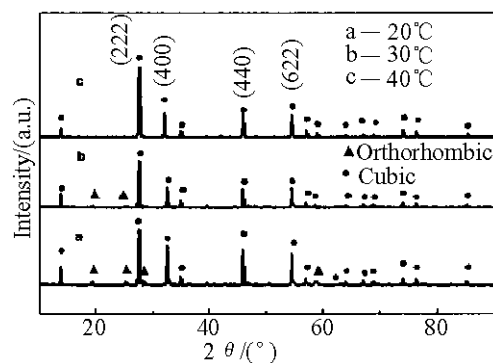


图 4 不同温度下的 Sb_2O_3 晶型
Fig. 4 Sb_2O_3 crystal obtained at different temperatures

图 4 说明反应体系的温度对晶型的影响很小. 在一定功率超声波的条件下, 随着温度的升高, 微量的斜方晶型衍射峰逐渐消失. 当温度升高至 40°C 时, 斜方晶型衍射峰完全消失.

图 5 说明温度的变化对粒径具有一定的影响. 随着温度的升高, Sb_2O_3 颗粒粒径有所增大. 当温度为 20°C 时, Sb_2O_3 颗粒粒径为 $0.777\mu\text{m}$; 当温度升高至 40°C 时, 粒径增大为 $0.819\mu\text{m}$. 由晶粒生成速度方程和过饱和度与温度之间的关系 (当溶液中溶质含量一定时, 溶液过饱和度一般是随温度的下降而增大) 可知, 当温度升高时, 一方面溶液的过饱和度下降, 同时溶液中分子动能增加过快, 不利于形成稳定的晶核, 晶核的生成速度下降. 另外,

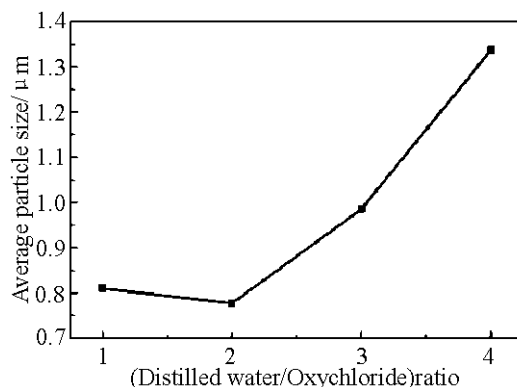


图 3 不同的调浆液固比下的 Sb_2O_3 颗粒粒径
Fig. 3 Average particle size of Sb_2O_3 obtained at different ratios of distilled water to oxychloride

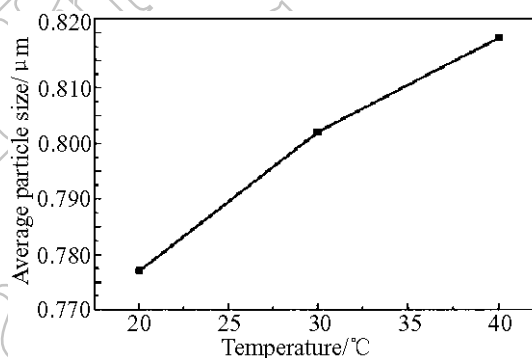


图 5 不同温度下的 Sb_2O_3 颗粒粒径
Fig. 5 Average particle size of Sb_2O_3 obtained at different temperatures

温度升高时,溶液的粘度降低,传质系数增大,晶核的长大速度加快,晶核增大^[13].上述原因造成了随着温度的升高, Sb_2O_3 颗粒粒径有一定程度的增大这一结果.

3.4 超声功率对 Sb_2O_3 颗粒制备的影响

图 6、7 分别为不同的超声功率条件下所获得的 Sb_2O_3 晶型和颗粒粒径.

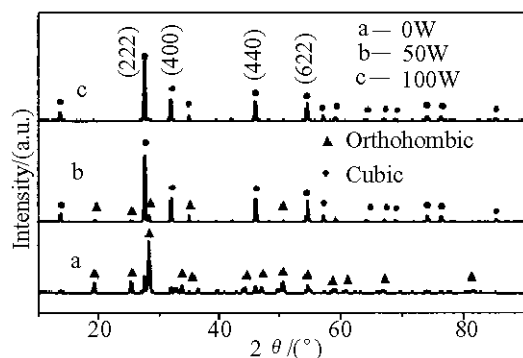


图 6 不同超声功率下的 Sb_2O_3 晶型

Fig. 6 Sb_2O_3 crystal obtained at different ultrasonic power

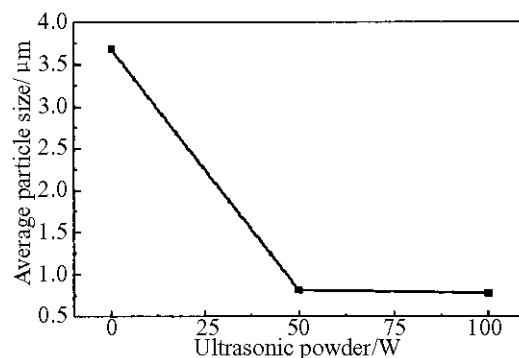


图 7 不同超声功率下的 Sb_2O_3 颗粒粒径

Fig. 7 Average particle size of Sb_2O_3 obtained at different ultrasonic power

由图 6 可以看出,超声功率对 Sb_2O_3 晶型的影响非常明显.超声功率越大,斜方晶型量越少,立方晶型量越多.当超声功率为 0W 即无超声场条件时,所制备出的 Sb_2O_3 为斜方晶型.当超声功率为 50W 时,在所制备出的 Sb_2O_3 的 X 射线衍射峰中,立方晶型各主要衍射峰非常突出,斜方晶型各主要衍射峰消失,表明施加一定功率的超声波后,所制备出的 Sb_2O_3 晶型可基本转化为立方晶型.当超声功率为 100W 时, Sb_2O_3 晶型则完全转化为立方晶型(如图 1c),其 XRD 的 4 个典型的衍射峰分别为 (222), (400), (440) 和 (622) 晶面, X 射线衍射峰尖锐,表明 Sb_2O_3 结晶完整.此外,从 X 射线衍射峰没有发现任何杂质峰存在,表明在该超声功率条件下制备的样品纯度较高.

图 7 结果表明,中和过程中引入超声场后,所获得的 Sb_2O_3 颗粒粒径大大减小.当超声功率为 0W 即不加超声场时, Sb_2O_3 颗粒的平均粒径为 $3.685\mu\text{m}$,平均粒径较大.当超声功率为 50W 时, Sb_2O_3 颗粒的平均粒径减小为 $0.815\mu\text{m}$.但随着超声功率的增大, Sb_2O_3 颗粒的平均粒径减小幅度不大.

在超声场中,由于超声空化产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量,使得晶核的生成速率可提高几个数量级^[14,15].瞬间大量晶核的生成迅速降低了溶液的过饱和度,从而抑制了二次成核与晶核的进一步长大,有利于微小颗粒的形成.同时超声空化产生的高温和在固体颗粒表面产生的大量微小气泡也大大降低了微小晶粒的比表面自由能,抑制了晶核的聚集与长大.另外超声空化产生的冲击波和微射流对颗粒的剪切与破碎作用也有效地破坏了晶核或微粒间的团聚,控制了颗粒的尺寸.总之,超声场通过影响晶核生成与长大的动力学过程及微粒间的相互作用,有效地防止和控制了反应过程中形成的微小颗粒的长大与团聚,从而获得粒径小、分散性好的颗粒.

3.5 超声场对 Sb_2O_3 颗粒形貌的影响

图 8 扫描电镜 (SEM) 图像说明了超声场对 Sb_2O_3 颗粒形貌的影响.

由图可见,超声场对 Sb_2O_3 颗粒形貌的影响.未超声时的 Sb_2O_3 为不规则的片状随机

堆积而成的结晶体; 在超声场下的 Sb_2O_3 虽也为不规则的结晶体, 但形状呈棱柱状或针状. 未超声时的 Sb_2O_3 颗粒团聚现象严重, 颗粒较粗; 而超声场下的 Sb_2O_3 颗粒则细的多, 且分散性较好.

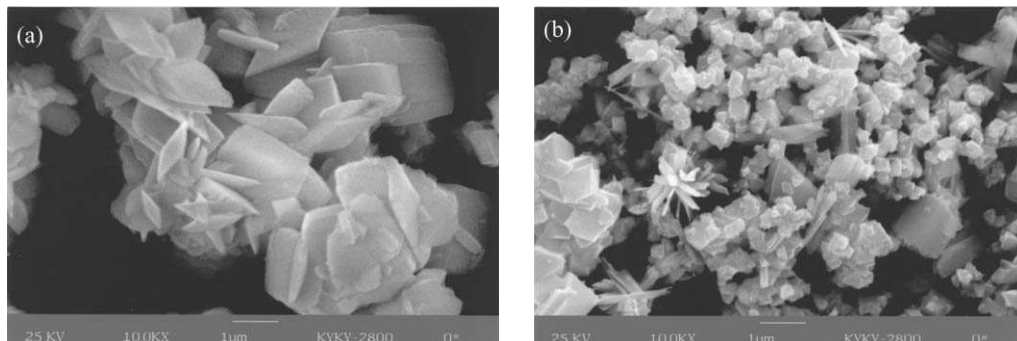


图 8 超声场对 Sb_2O_3 颗粒形貌的影响

Fig. 8 Effect of ultrasonic field on the partical morphology of Sb_2O_3

(a) Without ultrasonic; (b) Ultrasonic

3.6 超细立方晶型 Sb_2O_3 激光粒度仪分析

图 9 为激光粒度仪测得的超声场下获得的超细立方晶型 Sb_2O_3 粒径分布图. 从图中可以看出, Sb_2O_3 粒径按正态分布, 粒径分布较窄. 通过激光粒度仪的测定, 85.6% 的颗粒粒径分布于 $0.316 \sim 1.096 \mu\text{m}$ 之间, 只有 0.34% 的颗粒粒径 $> 3.311 \mu\text{m}$, 平均颗粒粒径为 $0.777 \mu\text{m}$, 这与扫描电镜测得的结果比较吻合. 按照如下公式:

$$D = 6 / (S_w \rho)$$

式中, D 表示平均颗粒粒径 (m), S_w 表示平均比表面积 (m^2/g), ρ 表示密度 (cm^3/g), 计算出 Sb_2O_3 的比表面积为 $3.85 \text{m}^2/\text{g}$.

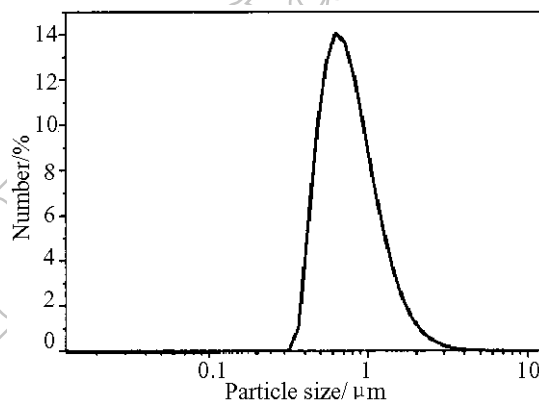


图 9 激光粒度仪测得的 Sb_2O_3 粒径分布图

Fig. 9 Laser size distribution map of the Sb_2O_3 obtained under ultrasonic field

4 结论

1. 随着超声功率的增大和超声时间的延长, 斜方晶型量逐渐减少, 立方晶型量逐渐增多; Sb_2O_3 颗粒粒径逐渐减小. 反应体系的温度对晶型的影响很小, 但对粒径具有一定的影响. 随着温度的升高, Sb_2O_3 颗粒粒径有所增大. 随调浆液固比的增大, Sb_2O_3 颗粒粒径呈现先缓慢减小后逐渐增大的变化趋势.

2. 在超声场作用下, 采用氨水中和氯氧锑可以制备出平均颗粒粒径为 $0.777 \mu\text{m}$, 且粒径分布窄、分散性好的超细立方晶型 Sb_2O_3 . 该工艺为湿法制备超细立方晶型 Sb_2O_3 提供了一条新的途径.

参考文献

- [1] 李文杰, 徐本富 (LI Wen-Jie, *et al.*). 广东工学院学报 (Journal of Guangdong Institute of Technology), 1993, **10** (2): 51–58.
- [2] 段学臣, 赵天从 (DUAN Xue-Chen, *et al.*). 中国有色金属学报 (The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 1996, **6** (1): 36–39.
- [3] 甘庆民, 杨秉文 (GAN Qing-Min, *et al.*). 材料工程 (Material Engineering), 1997, (8): 27,46.
- [4] 张多默, 肖松文, 刘志宏, 等 (ZHANG Duo-Mo, *et al.*). 中南大学学报 (Journal of Central South University), 2000, **31** (2): 121–123.
- [5] 肖松文, 刘志宏, 李启厚, 等 (XIAO Song-Wen, *et al.*). 矿冶工程 (Mining and Metallurgical Engineering), 1999, **19** (3): 39–41.
- [6] Suslick K S, Hyeon T, Fang M, *Materials Science and Engineering: A*, 1995, **204**(1-2): 186–192.
- [7] Kristl M, Drogenik M. *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, **6** (12): 1419–1422.
- [8] Cui H M, Liu H, Wang J Y, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2004, **271** (3-4): 456–461.
- [9] 张 昭, 吴 潘, 王乐飞, 等 (ZHANG Zhao, *et al.*). 中国有色金属学报 (The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 2005, **15** (2): 321–326.
- [10] 吴争平, 尹周澜, 陈启元, 等 (WU Zhen-Ping, *et al.*). 过程工程学报 (The Chinese Journal of Process Engineering), 2002, **2** (1): 26–31.
- [11] Borkovska L V, Baran M P, Korsunska N O, *et al.* *Physica*, 2003, **B340-342**: 258–262.
- [12] Kumar R Vijaya, Elgamioel R, Koltypin Yu, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2003, **250** (3-4): 409–417.
- [13] 徐华蕊, 李凤生, 陈舒林, 等 (XU Hua-Rui, *et al.*). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Process), 1996, (5): 20–31,57.
- [14] 陈雪梅, 陈彩凤, 陈志刚 (CHEN Xue-Mei, *et al.*). 中国有色金属学报 (The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 2003, **13** (10): 122–126.
- [15] 梁新义, 秦永宁, 齐晓周, 等 (LIANG Xin-Yi, *et al.*). 化学物理学报 (Chinese Journal of Chemical Physics), 1998, **11** (4): 375–378.

Effect of Ultrasonic Field on Preparation of Sb_2O_3 by Neutralization Method

QIU Ke-Qiang¹, ZHANG Rong-Liang¹, TANG Shu-Zhen¹, SHE Yuan-Yuan¹, HU Han-Xiang^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan College of Building Materials, Hengyang 421008, China)

Abstract: The preparation of ultrafine cubic Sb_2O_3 was studied by using oxychloride ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) neutralized with ammonia under ultrasonic field. The results show that Sb_2O_3 obtained in the process is cubic crystalline and well-dispersed, which has an average particle size of $0.777\mu\text{m}$ when the ultrasonic power is 100W, the ultrasonic time is 30min, and the temperature is 20°C . The effects of ultrasonic power, time, ratios of distilled water to oxychloride, and temperature on the crystal structure and particle size of the Sb_2O_3 formed were investigated by means of XRD, SEM and laser sizer.

Key words ultrasonic field; ultrafine; cubic crystal; Sb_2O_3