

超细均分散稀土化合物胶粒的生长动力学

邓红梅*

徐燕 顾翼东

(复旦大学分析测试中心 上海 200433)

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 研究了尿素体系中超细均分散碳酸铈/碱式碳酸铈胶粒形成时,粒子的尺寸随时间的变化规律,并运用 Nielsen 的时间因子分析法 (Chronomal Analysis) 表征了两种胶粒的生长机理,获得了相应的速率常数.实验表明,两种胶粒的生长 (<40min) 主要遵循表面反应控制的一级多核层增长机理.

关键词 稀土,超细粒子,生长动力学

固体的成核与增长一直是理论与实验研究所关注的焦点.由于在尿素溶液中制备成功的球形均分散胶粒^[1]的重现性很好,粒子尺寸易测,形成的胶粒能及时与母液分离,并易分别对胶粒和母液进行分析,因此,它可以作为模型体系被用于胶粒的形成机理研究.超细均分散球形碳酸铈/碱式碳酸铈胶粒的大小均一,粒子的数均浓度恒定,粒径分布不随时间变化,满足了运用 Nielsen 时间因子分析法 (Chronomal Analysis)^[2]的条件,为此,本文首次运用该法对它们的形成和增长机理进行研究.

1 实验

1.1 实验试剂及分析方法

Nd₂O₃ 和 Y₂O₃, 纯度 99.99%, 上海跃龙有色金属有限公司生产.尿素和其它试剂均为分析纯试剂.

由日本 HU-11B 型透射电镜摄的电镜照片测出粒子的粒径,数出粒子数大于 300 的粒径值作粒径分布图^[3].滤液中残余稀土离子的浓度采用二甲酚橙光度分析法测得,仪器使用国产 730 型紫外可见分光光度计.使用国产 TGL-16G 型高速台式离心机分离溶胶粒子和滤液.

1.2 实验步骤

稀土铈和钇化合物粒子的制备及表征详见文献[3].选取各自最佳浓度 ($[\text{Nd}^{3+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{尿素}] = 4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{Y}^{3+}] = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{尿素}] = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 时的混合液进行反应.将计算浓度的反应液置入 85℃ 恒温水浴中,选择一定时间间隔分别取出 20mL 样品液,淬冷至室温,快速取样进行粒径大小测定;余下的样品液用高速离心机分离 (转速 10⁴rpm),取上层清液,加水稀释后用光度法测定其中残留的稀土离子浓度.

2 时间因子分析法简介^[2]

Nielsen 的理论认为, 表面反应控制的多核层 (polynuclear layer) 增长过程十分迅速, 无数表面核交叉生长, 其生长速率与表面积无关. 定义多核层生长过程的时间因子为 I_p , 导出相应的表达式如下:

$$I_p = \int_0^{x_p} x^{-2/3} (1-x)^{-p} dx \quad (1)$$

$$t = I_p K_p \quad (2)$$

$$\text{式中: } K_p = \left[(36\pi v^2 N)^{1/3} (c_0^p)^{-1/3} k_p \right]^{-1} \quad (3)$$

$$\text{上式中: } N = 3\omega \left[4\pi\rho \int_{r_m \exp(-3\sigma_0)}^{r_m \exp(3\sigma_0)} r^3 f(r) dr \right]^{-1} \quad (4)$$

$$\text{上式中: } f(r) = \left\{ \exp \left[(\ln r_m - \ln r)^2 / 2\sigma_0^2 \right] \right\} \cdot \left[\sqrt{2\pi} \sigma_0 r_m \exp(\sigma_0^2 / 2) \right]^{-1} \quad (5)$$

其中: $x_p = 1 - (c/c_0)$ (c_0 为反应物初始浓度), I_p 为一定 x_p 时的多核层生长时间因子, p 为增长反应级数, t 代表时间, v 和 c 为沉淀的摩尔体积和摩尔浓度, K_p 是一与速率常数 k_p 和反应级数 p 等有关的因子, N, w, ρ 分别为粒子的数均浓度^[4,5], 质量浓度及密度, σ_0 为粒径分布宽度系数 ($\sigma_0 = \sigma / r_m$, 其中 σ 为测得粒径的标准偏差, 即 $\sigma = [\Sigma(r_i - \bar{r})^2 / (n-1)]^{1/2}$, 式中 r_i, \bar{r} 分别为单次测得粒径和算术平均粒径值, n 为测定次数, 本实验选择的 $n > 300$; r_m 为溶胶的代表性粒径, 指统计中出现次数最多的粒径值), $f(r)$ 为零级对数正态分布函数.

具体计算步骤为, 积分求出不同 x_p 时的 I_p 值, 作 I_p-t 图, 对一给定的 p 值, 若 I_p-t 图为直线, 则可由该直线斜率得到 K_p 值 (式 (2)), 当已知 N, v, c_0 值时, 据式 (3) 即求得 k_p .

单核层 (Mononuclear Layer) 增长与扩散控制增长过程的计算过程与上类似, 详见参考文献[2,5].

3 结果与讨论

由实验获得的不同时间时粒子的代表性粒径 (图 1) 和残留稀土离子浓度值 (图 2), 根据式 (4) 计算出 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 胶粒的数均浓度 N 分别为 4.303×10^{10} 个 / cm^3 和 3.023×10^9 个 / cm^3 (其中, 计算用参数 r_m 和 σ 取反应 10min 时各溶胶粒子对应的 r_m 和 σ 值. 实验得 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 胶粒的 $r_m = 53\text{nm}$, $\sigma = 9.5\text{nm}$; $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 胶粒的 $r_m = 50\text{nm}$, $\sigma = 10.6\text{nm}$). 由于形成沉淀的 X 射线衍射谱呈弥散状, 表明它们具有非晶性质^[6], 因此, 其摩尔体积 v 可以近似认为是相应粒子密度 [$\rho_{\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3} = 2.351\text{g} / \text{cm}^3$, $\rho_{\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3} = 2.907\text{g} / \text{cm}^3$] 的倒数^[5].

由图 3 看出, 两种溶胶的 I_p ($p=1$) 都随时间呈线性变化, 而其余的 I_p (扩散时间因子) 和 I_m^+ (单核层增长时间因子) 并不与 t 存在线性关系. 因此, 可以认为, 钕胶粒和钇胶粒均主要遵循一级多核层增长机理. 根据式 (2) 和图 3, 计算得出 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 胶粒的

一级多核层增长反应的速率常数 k_1 分别为: $6.12 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ 和 $5.13 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$. 比较两种胶粒成核后的生长速度, 显然钕粒子要慢于钇粒子. 这可能是它们的组成差异引起的.

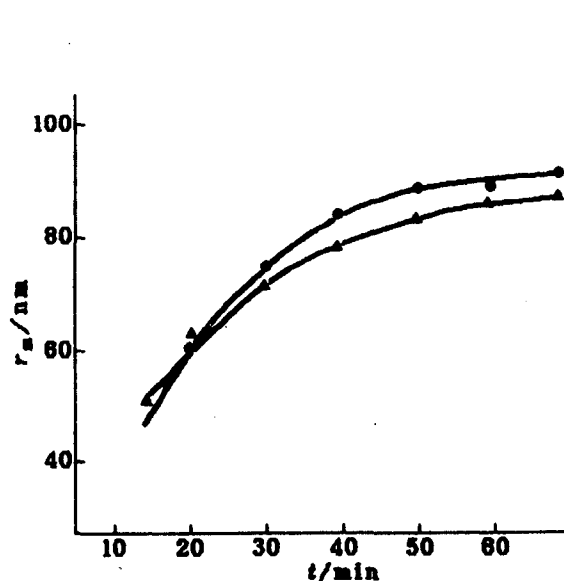


图1 两种胶粒的 r_m-t 曲线

• $\text{Y(OH)CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 Δ $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

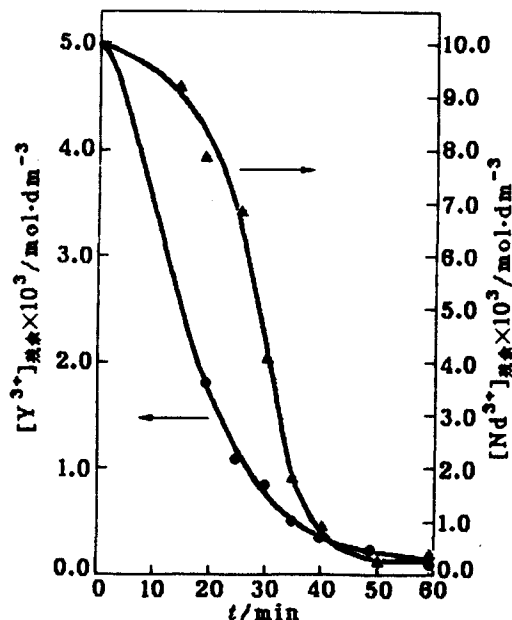


图2 溶液中(除去沉淀粒子后)残留稀土离子浓度随加热时间变化图

85°C; $[\text{Y}^{3+}]_0 = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Nd}^{3+}]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

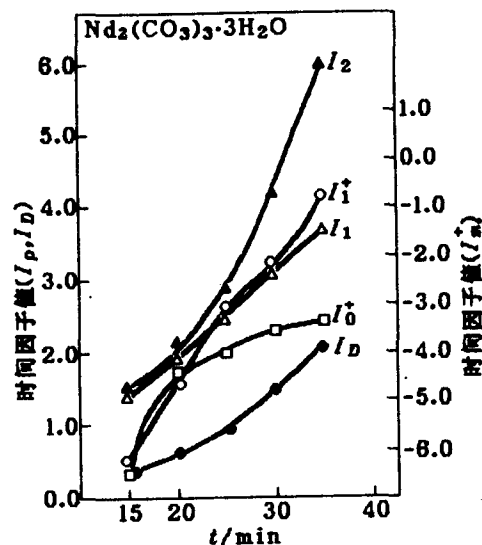
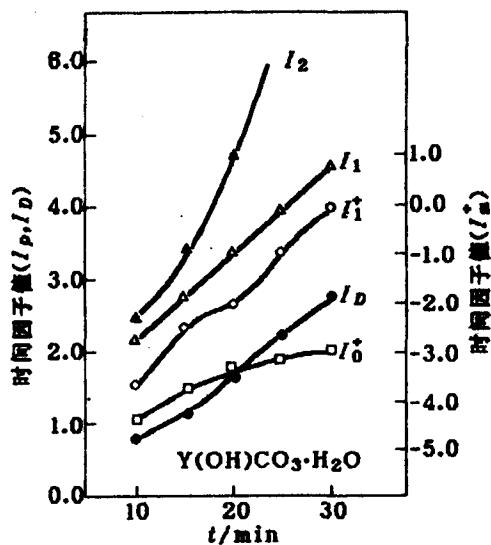


图3 不同生长机理下粒子的时间因子值随时间变化图

I_p —多核层; I_m —单核层; I_D —扩散控制

(85°C, $[\text{Y}^{3+}] = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; [尿素] = $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 85°C, $[\text{Nd}^{3+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; [尿素] = $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

研究表明^[3], 溶液中碳酸稀土盐的成核过程受多种因素影响. 钕离子为轻稀土离子, 具有较强的碱性, 不易水解, 因此, 在尿素溶液中成核时, 轻稀土离子易形成碳酸正盐粒子.

相反, 钇离子极易水解, 是重稀土离子, 故其产物为碱式碳酸盐粒子. 另外, 两种产物粒子均具有非晶性质, 所以, 它们的核前体可能是以碳酸根或羟基作桥基的稀土离子聚合物.

参考文献

- 1 E. Matijevic, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1479.
- 2 A.E. Nielsen, "Kinetics in Precipitation", Pergamon Press, Oxford, **1964**, p. 53.
- 3 邓红梅, 徐燕, 顾冀东, 高等学校化学学报, **1993**, 14(7), 889.
- 4 G. Nicolao, M. Kerker, D.D. Cooke, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **1972**, 38, 460.
- 5 A. Bell, E. Matijevic, *J. Phys. Chem.*, **1974**, 78(25), 2621.
- 6 邓红梅, 博士论文, 复旦大学, 上海, **1991**.

Growth Kinetics of Ultrafine Monodispersed Colloidal Particles of RE Compounds

DENG Hong-Mei*

(Research Center for Analysis & Measurement, Fudan University, Shanghai, 200433)

XU Yan GU Yi-Dong(KU Yih-Tong)

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract The change in size of ultrafine monodispersed colloidal particles of basic yttrium carbonate and neodymium normal carbonate with time from solutions of their corresponding salts, respectively, were followed in the presence of urea. Nielsen's chronomal analysis were used to characterize the growth mechanism and to obtain rate constants. Growths of both particles are thought to be one-order polynuclear layer growth mechanism.