



# 八水碳酸镧脱水热力学特性及四水碳酸镧 超声制备新技术

韦雨靖, 周望亭, 陈德珍, 张国庆

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 为开发四水碳酸镧制备新技术, 采用热重分析仪、差示扫描量热仪测试分析八水碳酸镧的脱水热力学过程, 并通过 Ozawa 方程计算各阶段的脱水活化能; 引入超声波技术辅助八水碳酸镧脱水制备四水碳酸镧, 分析四水碳酸镧的物相、元素组成、形貌结构及磷酸盐结合能力。结果表明: 八水碳酸镧在 80、105、350 °C 依次脱水, 分别失去 2、2、4 个结晶水, 且八水碳酸镧脱除 4 个结晶水后可转变为热力学更稳定的四水碳酸镧; 超声波技术制备的四水碳酸镧具有高物相纯度, 不含杂质元素, 其形貌为分散均匀的片状; 四水碳酸镧在 270 min 内磷酸盐结合率高达 98.27%, 展现出优异的磷酸盐结合效果。该研究采用超声波技术成功制备的具有优异分散性的高物相纯度四水碳酸镧, 在治疗高磷血症方面具有良好的潜力。

**关键词:** 八水碳酸镧; 脱水; 活化能; 超声波技术; 四水碳酸镧

**中图分类号:** R917

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2025) 07-0461-08

**引用格式:** 韦雨靖, 周望亭, 陈德珍, 等. 八水碳酸镧脱水热力学特性及四水碳酸镧超声制备新技术[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(4): 461-468.

**Reference Format:** WEI Yujing, ZHOU Wangting, CHEN Dezhen, et al. Dehydration thermodynamic characteristics of lanthanum carbonate octahydrate and new ultrasonic preparation technology of lanthanum carbonate tetrahydrate[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(4): 461-468.

## Dehydration thermodynamic characteristics of lanthanum carbonate octahydrate and new ultrasonic preparation technology of lanthanum carbonate tetrahydrate

WEI Yujing, ZHOU Wangting, CHEN Dezhen, ZHANG Guoqing

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To develop a new technology for the preparation of lanthanum carbonate tetrahydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), thermal gravimetric analyzer and differential scanning calorimeter were employed to investigate the thermodynamic dehydration process of lanthanum carbonate octahydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Furthermore, the activation energy for each dehydration stage was calculated using the Ozawa equation. Based on this, ultrasonic technology was introduced to facilitate the dehydration of  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  to prepare  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and the phase, elemental composition, morphological structure, and phosphate binding capacity of  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were analyzed. The results indicated that  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sequentially lost 2, 2, and 4 crystal waters at 80 °C, 105 °C, and 350 °C, respectively, and after losing 4 crystal waters,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  could transform into the more thermodynamically stable  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . The  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  produced by ultrasonic technology had high phase purity, contained no impurity elements, and exhibited a morphology of uniformly dispersed flakes. In addition, the phosphate binding rate of  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  reached 98.27% within 270 minutes, demonstrating excellent phosphate binding efficiency.

收稿日期: 2024-10-15 网络出版日期: 2025-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22075252)

作者简介: 韦雨靖(1999—), 女, 广西宜州人, 硕士研究生, 主要从事药物化学方面的研究。

通信作者: 张国庆, E-mail: zgq@zstu.edu.cn

The  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  prepared using ultrasonic technology in this study, which exhibits excellent dispersibility and high phase purity, has significant potential in the treatment of hyperphosphatemia.

**Key words:** lanthanum carbonate octahydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); dehydration; activation energy; ultrasonic technology; lanthanum carbonate tetrahydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

## 0 引言

碳酸镧在胃肠道环境释放的三价镧离子能有效结合体内的磷酸盐,形成难溶性磷酸镧复合物而随粪便排出,因而可作为降磷药物用于治疗高磷血症<sup>[1]</sup>。在碳酸镧的多种水合形式中,四水碳酸镧在临床评估中表现出更高的生物利用度<sup>[2]</sup>。因此,四水碳酸镧的制备和临床应用成为近年来的研究热点。

目前的制备工艺通常是先合成八水碳酸镧,随后脱水制得四水碳酸镧。八水碳酸镧的合成主要通过调整沉淀剂与氯化镧反应实现。贺强等<sup>[3]</sup>以碳酸钠作为沉淀剂,制备出粒度分布均匀、晶型良好的八水碳酸镧,但碳酸钠水溶液具有强碱性,容易导致碱式碳酸镧杂质的生成。郭金铖等<sup>[4]</sup>、张积锴等<sup>[5]</sup>分别利用碳酸氢铵和氨水、碳酸氢钠和碳酸钠作为复合沉淀剂,制备出高纯度的八水碳酸镧。合成的八水碳酸镧经脱水处理可以得到四水碳酸镧,常用方法为高温蒸发<sup>[6]</sup>、有机溶剂回流<sup>[7]</sup>等。然而,高温或高湿环境容易生成杂质碱式碳酸镧<sup>[8]</sup>。另外,上述方法处理得到的四水碳酸镧易于团聚,颗粒度大且不均匀,造成临床用药量偏大等问题。因此,亟需创新技术制备分散性优异的高物相纯度四水碳酸镧。

近年来,超声波技术在化学合成、药物生产中应用广泛。针对水合物,利用其空化作用可辅助快速脱除结晶水<sup>[9]</sup>,且超声波产生的高频振动能加速粒子间的碰撞,促使粒子分散<sup>[10]</sup>。因此,在八水碳酸镧的脱水过程中引入超声波技术可实现快速脱水和分散效应,有助于制备高分散、高纯度四水碳酸镧。为探究超声波技术的高效脱水效果,研究八水碳酸镧的热力学脱水过程具有重要意义。近年来,热分析结合 Ozawa 方程成为分析结晶水合物脱水机制的常用手段。苑斯雯等<sup>[11]</sup>利用热重分析研究十水草酸铈的脱水过程,并通过 Ozawa 方程计算各脱水阶段的活化能;胡彪等<sup>[12]</sup>基于 Ozawa 方程计算出  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的脱水活化能,探究了该水合物在不同温度下的存在状态;楼波等<sup>[13]</sup>利用 Ozawa 方程计算  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  各失水阶段的活化

能,发现第一阶段脱水活化能最大。

本文利用热重分析及差示扫描量热分析技术等研究八水碳酸镧的脱水过程,并采用 Ozawa 方程计算其脱水活化能,以探究结晶水脱除热力学机制,进而引入超声波技术辅助八水碳酸镧脱水制备四水碳酸镧。通过 X 射线粉末衍射、X 射线光电子能谱及场发射扫描电子显微镜等表征产品的结构和性能,进而利用离子色谱分析四水碳酸镧结合磷酸盐的能力,为四水碳酸镧在降磷药物制剂中的应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氯化镧和磷酸二氢钾购于上海麦克林生化科技股份有限公司,碳酸氢钠购于杭州高晶精细化工有限公司,无水乙醇购于浙江腾宇新材料科技有限公司,以上试剂均为分析纯;盐酸(36.0%~38.0%)购于杭州双林化工试剂有限公司,纯净水(电导率  $1.08 \mu\text{S}/\text{cm}$ )购于杭州娃哈哈集团有限公司。

仪器:AG135 型电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)、DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)、XMTM-L-6000 型数显鼓风恒温干燥箱(沧州极光试验仪器有限公司)、HC-2518 型高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)、FSD-2012-GL 型超声波液体处理设备(杭州泛索能超声科技有限公司)、TGA 550 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司)、DSC 6000 型差示扫描量热仪(美国 PerkinElmer 公司)、D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司)、ESCALABXi<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱仪(德国 Thermo Fisher 公司)、Gemini SEM-500 型场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司)和 ICS-5000 型离子色谱仪(德国 Thermo Scientific 公司)。

### 1.2 四水碳酸镧的制备方法

#### 1.2.1 八水碳酸镧的制备

分别配置浓度为  $0.2 \text{ mol}/\text{L}$  的氯化镧和碳酸氢钠溶液。将预先配置的碳酸氢钠溶液缓慢滴加至氯

化铜溶液中(氯化铜与碳酸氢钠摩尔比为 1:3),并保持 300 r/min 转速进行充分反应,在整个反应过程中,使用 pH 计监测溶液 pH 值变化,当 pH 值从 4 突变至 6,立即结束反应,随后抽滤分离出固体产物,干燥处理后获得八水碳酸铜。

### 1.2.2 超声波脱水制备四水碳酸铜

将 300 mg 八水碳酸铜加入 100 mL 乙醇中,以  $60 \text{ W/m}^2$  超声强度处理 90 s,对处理后的溶液以 8000 r/min 的转速离心 3 min,去除上清液后,将沉淀物置于干燥器中进行干燥,在干燥期间定期称量样品质量,直至样品质量稳定不变,获得四水碳酸铜。

### 1.2.3 四水碳酸铜结合磷酸盐实验

配置 pH 值为 3、浓度为 0.01 mol/L 的磷酸二氢钾溶液,用作模拟体液中理想的磷酸盐结合条件。将 690 mg 四水碳酸铜加入 250 mL 上述磷酸二氢钾溶液中,保持体系温度  $37^\circ\text{C}$ ,以 50 r/min 搅拌 270 min。每隔 30 min 取 10 mL 反应液,共取样 10 个,最后利用离子色谱仪测定反应液中的磷酸盐含量。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 热稳定测试

使用热重分析仪对样品进行热失重分析。称取 5~10 mg 的八水碳酸铜置于氧化铝坩埚中,设置氮气流动速率 40 mL/min,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率将样品从室温加热至  $800^\circ\text{C}$ 。

在相同实验条件下,设置不同的升温速率(5、10、15、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ),将八水碳酸铜分别从室温加热至 80、105、 $350^\circ\text{C}$ ,用于脱水机制分析。

使用差示扫描量热仪分析八水碳酸铜的脱水过程。称取 3~8 mg 的粉末样品置于铝皿中,设置氮气流动速率 40 mL/min,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率将样品从室温加热至  $350^\circ\text{C}$ 。

根据阿伦尼乌斯方程<sup>[14]</sup>计算脱水过程的活化能变化,见式(1):

$$r = \frac{d\alpha}{dt} A e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

其中: $r$  为脱水速率; $A$  为指前因子; $T$  为热力学温度,K; $E$  指反应活化能,kJ/mol; $R$  指摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ; $f(\alpha)$  指反应方程; $\alpha$  表示脱水率。 $\alpha$  的计算公式为: $\alpha = (m_i - m_a)/(m_i - m_f)$ ,其中: $m_i$  和  $m_f$  分别代表样品初始和最终的质量,mg; $m_a$  为水合物脱水时的质量,mg。

积分后,获得的 Ozawa 方程可化简为式(2):

$$\ln \beta_i = \text{Const} - \frac{1.0516 E_a}{RT_{a,i}} \quad (2)$$

其中: $\beta_i$  表示不同的升温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$ ;Const 表示常数项; $E_a$  表示物质脱水过程活化能,kJ/mol; $T_{a,i}$  表示某一升温速率下的脱水温度,K。在某一脱水率  $\alpha$  下,以  $\ln \beta$  为纵坐标, $1/(RT)$  为横坐标作图,拟合所得直线的斜率即为该脱水率下的活化能。

### 1.3.2 物相结构测试

使用 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析。称取 30~50 mg 的样品,研磨均匀后置于样品架上压片,最后放入仪器样品台中测试。测试条件:管电压 40 kV、管电流 40 mA,Cu-K $\alpha$  射线, $2\theta$  范围  $5^\circ \sim 40^\circ$ ,扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ 。

### 1.3.3 元素组成测试

使用 X 射线光电子能谱仪对样品进行测试。将样品均匀覆盖在导电胶带上,压实后送入仪器分析室,通过光电子能量的差异,分析样品表面存在的元素组成、含量及化学状态等信息。测试条件:Al K $\alpha$  X-射线源,功率为 72 W。

### 1.3.4 微观形貌测试

采用场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。将样品固定在导电胶上,进行 10 mA、120 s 镀金处理后,设定扫描电子显微镜加速电压 3 kV,工作距离 8 mm。在此条件下观察样品形貌特征。

### 1.3.5 磷酸盐结合能力测试

使用离子色谱仪测定磷酸盐浓度。将样品经  $0.45 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后,放入仪器中检测磷酸盐含量。其中,淋洗液为氢氧化钾溶液,流速  $1.0 \text{ mL}/\text{min}$ ,进样体积  $25 \mu\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 八水碳酸铜脱水过程分析

#### 2.1.1 八水碳酸铜热稳定性分析

图 1 为八水碳酸铜的 TG 和 DSC 曲线。图 1(a)显示:八水碳酸铜在升温过程中发生 3 个阶段的热失重。第一阶段室温到  $350^\circ\text{C}$ ,逐步脱除结晶水;第二阶段  $350 \sim 600^\circ\text{C}$ ,碳酸铜热分解释放出 2 个  $\text{CO}_2$ ;第三阶段  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ,释放 1 个  $\text{CO}_2$  后最终分解为氧化铜。结晶水脱除分为多个阶段,通过差示扫描量热分析可进一步明确这一过程。图 1(b)为八水碳酸铜脱水过程的 DSC 曲线,八水碳酸铜分别在 80、105、 $168^\circ\text{C}$  处吸热脱水,对应 3 个脱水阶段。

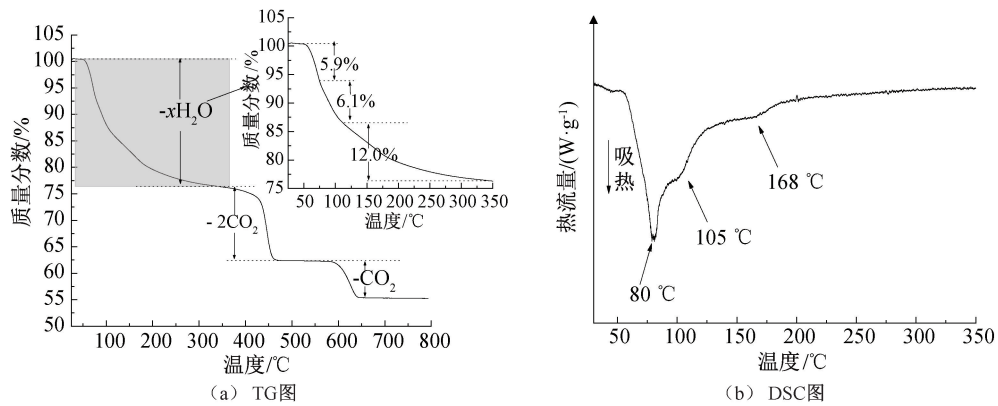


图 1 八水碳酸铜在脱水阶段的 TG 图和 DSC 图

2.1.2 Ozawa 方程分析脱水热力学

为更深入理解其脱水机制,使用 Ozawa 方程分析脱水过程的活化能变化。Ozawa 方程分析八水碳酸铜脱水过程的热力学结果见图 2 所示。图 2 (a)为不同升温速率的失重曲线,从图中可以看出,随着升温速率的提高,曲线呈现整体滞后现象。通过各升温速率下的失重曲线,可以确定不同脱水率  $\alpha$  下对应的温度(见表 1),进而根据 Ozawa 方程由  $\ln\beta$  对  $1000/(RT)$ 拟合直线(见图 2 (b)),最后计算出不同脱水率下的活化能等信息, $R^2$  均大于 0.99(见表 1),说明拟合效果较好,数据可靠。图 2 (c)为活化能与脱水率的关系图,从图中可以看出,活化能与脱水率密切相关。结合图 1 的 TG 和 DSC 曲线分析,在脱水率为

10%~30%时,活化能从 128.43 kJ/mol 快速降至 93.08 kJ/mol,说明该阶段脱去的 2 个结晶水为通道型包容水合物,其与铜离子以配位键结合存在于碳酸根离子形成的晶格通道内,位阻较小,容易脱除。当脱水率为 40%~60%时,再次失去 2 个结晶水,该阶段活化能从 82.48 kJ/mol 缓慢降至 65.95 kJ/mol。这主要归因于通道水脱除后,随着温度升高,结晶水分子的活动空间增大而更易于脱离。此时,八水碳酸铜共脱除 4 个结晶水转变为四水碳酸铜,当进一步升温脱水至 70%~90%,活化能由 75.53 kJ/mol 升高至 114.62 kJ/mol,表明需要更高的能量才能使四水碳酸铜完全脱除 4 个结晶水。上述结果表明,八水碳酸铜的脱水过程活化能随脱水率变化,过程较为复杂。

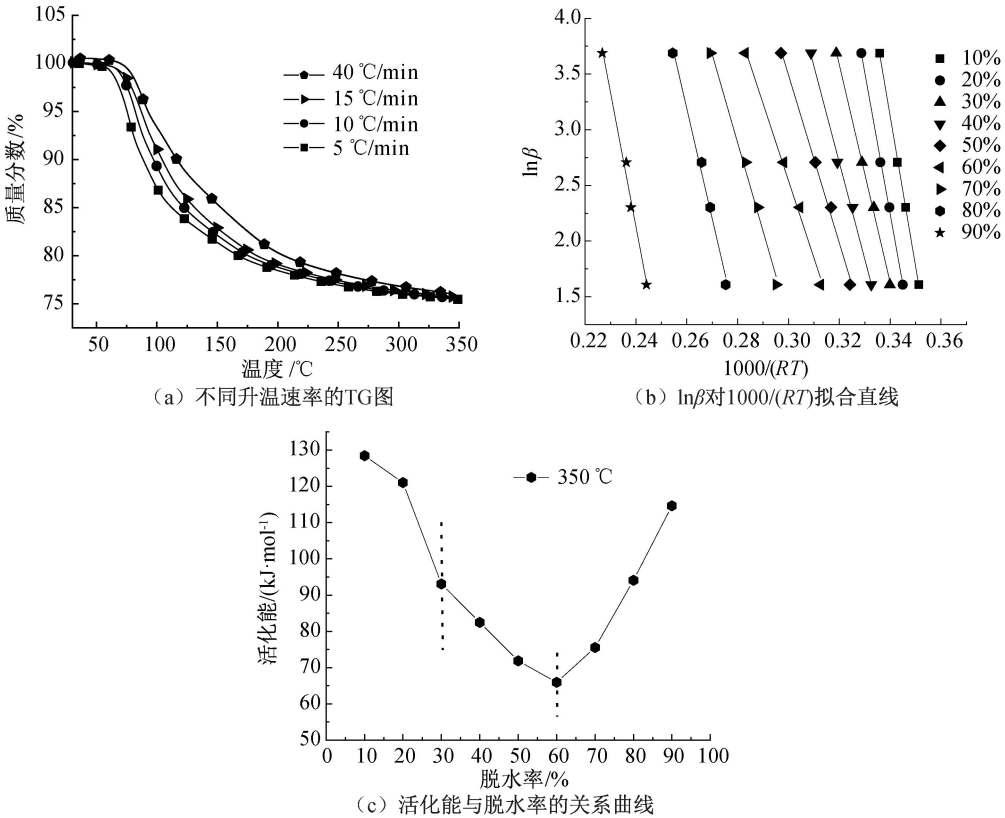


图 2 Ozawa 方程分析脱水过程



表 1 八水碳酸镧在不同脱水率下由 Ozawa 方程计算得到的活化能

脱水率/%	升温速率/(℃·min <sup>-1</sup> )				活化能 /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	5	10	15	40		
10	69.25	74.32	77.64	84.93	128.43	0.99975
20	75.50	80.90	84.65	92.78	121.02	0.99923
30	80.72	87.44	92.51	104.14	93.08	0.99596
40	88.51	96.63	103.61	116.25	82.48	0.99463
50	97.87	106.59	114.11	131.76	71.86	0.99530
60	111.67	121.93	130.34	151.91	65.95	0.99470
70	134.36	144.56	151.71	173.54	75.53	0.99279
80	163.71	173.61	179.32	199.54	94.09	0.99354
90	219.52	232.21	236.06	257.23	114.62	0.99267

2.1.3 物相变化分析

利用 XRD 分析八水碳酸镧分别在 80、105、350 ℃热处理 2 h 后的物相变化,结果如图 3 所示。图 3 表明:样品热处理后物相结构发生了转变。80 ℃和 105 ℃处理后在 2θ 分别为 13.41°、18.14°、20.33°、27.38°处显示出四水碳酸镧的衍射峰<sup>[6]</sup>,但其衍射峰相对较弱,且在 20°~30°有一个宽的非晶态衍射峰。经 350 ℃热处理后,随着所有结晶水的失去,四水碳酸镧转变为碳酸镧。采用高温热处理八水碳酸镧制备的四水碳酸镧衍射峰较宽,含有大量非晶相,物相纯度低。药物结晶度及纯度低会影响药物的稳定性、生物利用度<sup>[15]</sup>。因此,通过高温法制备四水碳酸镧需要不断优化结晶过程和纯化方法以提高药物的结晶度和物相纯度,其生产工艺仍面临诸多挑战。四水碳酸镧是一个稳定的水合物结构,可以通过八水碳酸镧脱水处理制备,但传统的高温脱水处理所制备的四水碳酸镧存在结晶差、易产生杂质碱式碳酸镧等问题<sup>[8]</sup>。针对上述问题,本文引入超声波技术辅助脱水制备四水碳酸镧,以期得到满足药用要求的高纯产物。

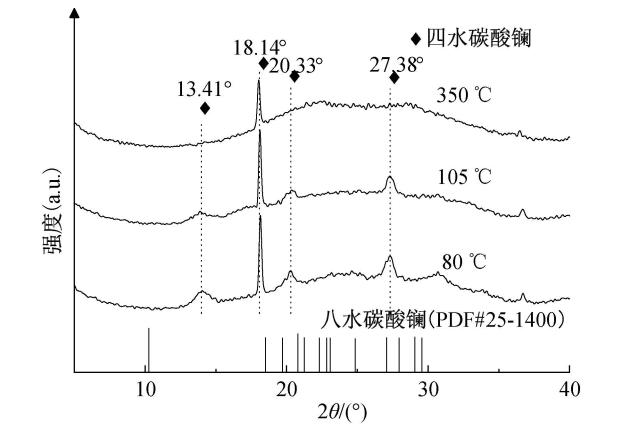


图 3 加热不同温度后的 XRD 图

2.2 超声波制备四水碳酸镧的表征分析

2.2.1 X 射线粉末衍射分析

超声波辅助脱水制备的四水碳酸镧 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可见:超声波辅助脱水制备的四水碳酸镧与文献报道的四水碳酸镧图谱一致,在 2θ 分别为 13.4°、18.3°、19.6°、22.9°、23.9°、27.0°和 30.3°处有明显的特征衍射峰<sup>[6]</sup>,且峰型尖锐,未观察到非晶相峰;进一步将其与八水碳酸镧(PDF # 25-1400)、碱式碳酸镧 I(PDF # 26-0815)和碱式碳酸镧 II (PDF # 49-0981)的标准图谱进行对比,发现样品的图谱中不含上述物相的特征峰,表明超声波技术制备的四水碳酸镧物相纯度高,不含杂质相。

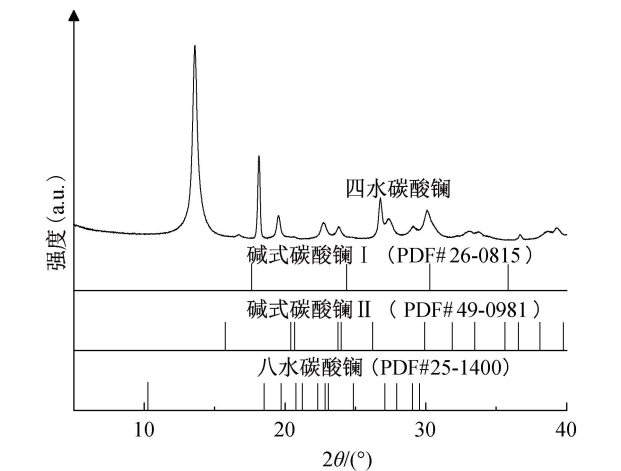


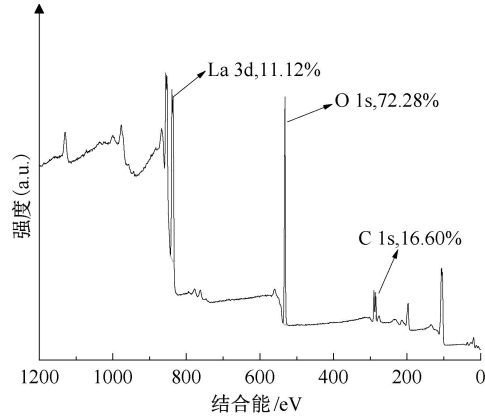
图 4 X 射线粉末衍射图

2.2.2 X 射线光电子能谱分析

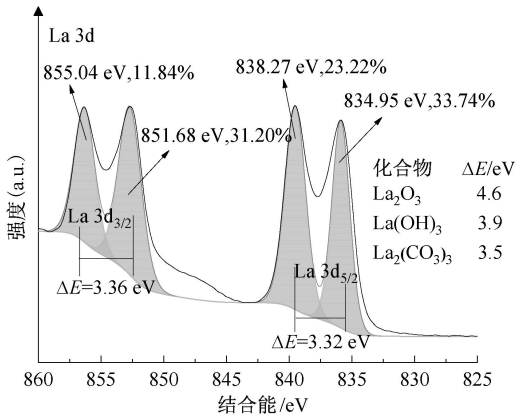
利用 X 射线光电子能谱分析样品元素组成、含量及各元素的化学状态,结果见图 5。图 5 表明:四水碳酸镧的全谱分析图中,样品仅含有 La、C、O 元素;La 元素高分辨谱图中发现 La 3d<sub>3/2</sub> 及 La 3d<sub>5/2</sub> 两个亚轨道,且各轨道之间的能量差值接近 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 结合能差值,说明其存在状态为

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  形式; C 元素的拟合图谱分别在 290.05、285.92、284.80 eV 识别出碳酸盐、C—O 及 C—C 的化学键合状态,其中碳酸盐含量占比高,为 60.15%;O 元素的拟合高分辨图谱在 531.60 eV 处

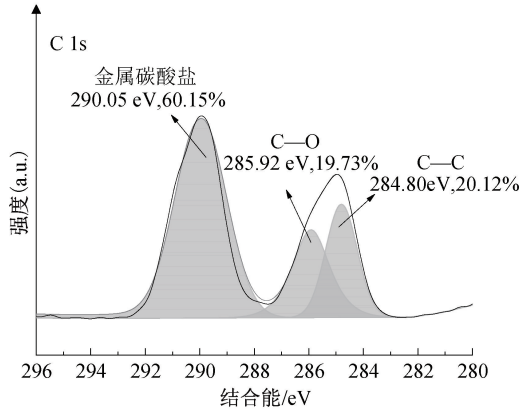
识别出属于碳酸盐化学键合状态的峰位。该元素分析数据表明所制备的产物不含有其他杂质元素,C、O 和 La 元素的含量及化学状态进一步说明样品为四水碳酸镧。



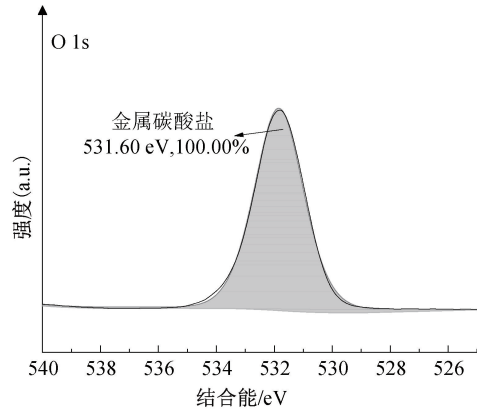
(a) X射线光电子能谱全扫描谱



(b) La元素分峰拟合高分辨谱



(c) C元素分峰拟合高分辨谱



(d) O元素分峰拟合高分辨谱

图 5 四水碳酸镧的 XPS 图谱

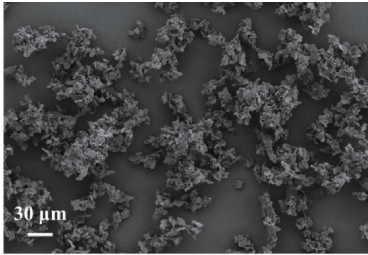
2.2.3 扫描电子显微镜分析

为探究超声波技术对四水碳酸镧形貌的影响,比较了八水碳酸镧和四水碳酸镧的形貌结构,结果见图 6。图 6 (a)和图 6(b)为低倍率下八水碳酸镧和四水碳酸镧的形貌特征,八水碳酸镧团聚严重,而经超声波脱水处理后,获得的四水碳酸镧分散性好,分布均匀。图 6(c)和图 6(d)为高倍率下八水碳酸镧和四水碳酸镧的微观结构,两者均为片层状,但八水合物片层层数多、片层厚度约 2  $\mu\text{m}$ ,超声处理后的四水碳酸镧片层层数减少、厚度约为 0.8  $\mu\text{m}$ 。因

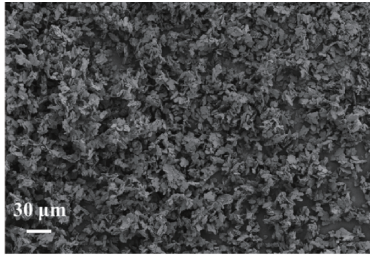
此,超声波技术可以制备分散均匀且片层薄的四水碳酸镧,比表面积增大,有利于提高其生物利用度。

2.2.4 磷酸盐结合能力分析

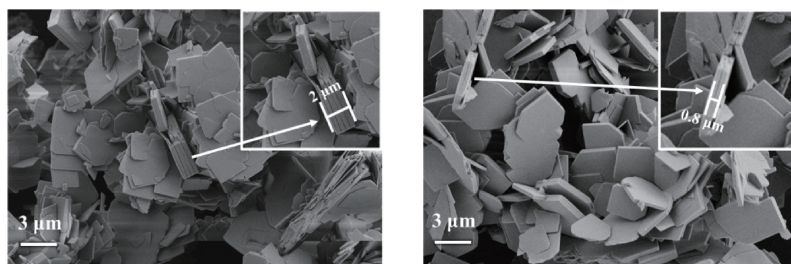
超声波脱水制备的四水碳酸镧磷酸盐结合率与时间的关系如图 7 所示。图 7 显示:四水碳酸镧能迅速与磷酸盐结合并达到平衡状态,在 5 min 时磷酸盐结合率为 25.16%,120 min 时磷酸盐结合率能达到 90.17%,270 min 时能结合 98.27%的磷酸盐,表明超声波制备的四水碳酸镧在短时间内能结合大量的磷酸盐,具有优异的降磷效果。



(a) 八水碳酸镧 (250×)



(b) 四水碳酸镧 (250×)



(c) 八水碳酸镧 (3000×)

(d) 四水碳酸镧 (3000×)

图 6 八水碳酸镧和四水碳酸镧的 SEM 图

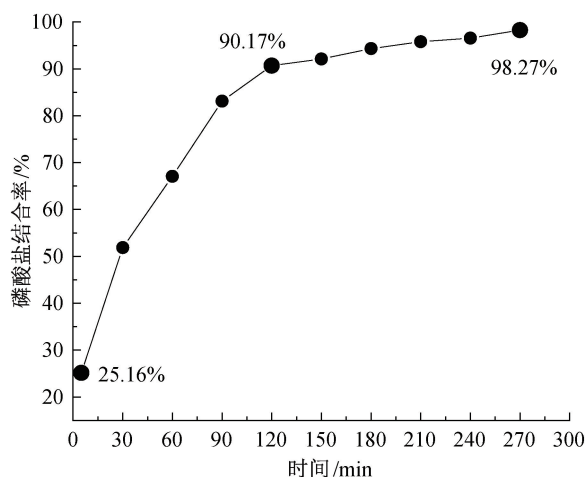


图 7 pH 值为 3 时四水碳酸镧结合磷酸盐的曲线

### 3 结 论

本文通过分析八水碳酸镧的脱水机制,探究了超声波辅助脱水制备四水碳酸镧新技术,并对所制备的四水碳酸镧进行磷酸盐结合能力分析,主要结论如下:

a)八水碳酸镧的脱水过程分 3 个阶段且脱水活化能呈先降低后增加趋势。前两个阶段共脱除 4 个结晶水得到四水碳酸镧,该阶段活化能先由 128.43 kJ/mol 快速降至 93.08 kJ/mol,随后,活化能缓慢降至 65.95 kJ/mol。第三阶段脱除剩余 4 个结晶水时活化能急剧升高,活化能由 75.53 kJ/mol 升高至 114.62 kJ/mol,说明可以通过对八水碳酸镧脱水处理获得结构稳定的四水碳酸镧。

b)采用超声波技术辅助脱水可制备高纯度、高分散薄片状四水碳酸镧,其磷酸盐结合能力在 270 min 高达 98.27%,具有优异的降磷效果。

本文开发的超声波辅助脱水新技术,能够避免高温高湿环境,以高效简单的形式制备出高分散性

的高物相纯度四水碳酸镧,为开发具有优异降磷效果的高纯四水碳酸镧提供了理论参考。

### 参考文献:

- [1] 王慧娟, 缪羽. 稀土元素镧在医学领域的应用与研究[J]. 内蒙古医学杂志, 2020, 52(3): 278-280.
- [2] 马雨璇, 王娜, 李钢. 药用四水碳酸镧及其杂质碱式碳酸镧的定性和定量分析[J]. 分析仪器, 2021, 7(4): 102-110.
- [3] 贺强, 赖安邦, 高国华, 等. 碳酸钠沉淀制备晶型碳酸镧的研究[J]. 稀土, 2020, 41(6): 18-27.
- [4] 郭金铨, 田皓, 王新宇, 等. 混合沉淀剂制备碳酸镧及其沉淀结晶过程研究[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(6): 1126-1131.
- [5] 张积锴, 郑诗礼, 李平, 等. 复合沉淀剂制备高质量碳酸镧及氧化镧的研究[J]. 中国稀土学报, 2022, 40(4): 624-632.
- [6] 宋金凤, 张玉倩. 高品质碳酸镧晶簇的合成与表征[J]. 药学研究, 2016, 35(3): 154-156.
- [7] 杨寿海, 罗林, 王政. 一种四水碳酸镧的制备方法: CN114477265A[P]. 2022-05-13.
- [8] 景奕文, 安杨, 张婷婷, 等. 碳酸镧固体样品 2 个杂质的 X-射线粉末衍射定量分析[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(4): 660-667.
- [9] Li Z F, Zhuang T T, Dong J, et al. Sonochemical fabrication of inorganic nanoparticles for applications in catalysis [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 71: 105384.
- [10] Yamamoto T. Mass transfer of chemical specie in acoustic cavitation bubble[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 287: 119739.
- [11] 苑斯雯, 杨金月, 周冠辰, 等. 十水草酸铈的热分解过程以及热分解动力学研究[J]. 化学工业与工程, 2021, 38(4): 1-12.
- [12] 胡彪, 王会, 张振迎, 等.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  脱水过程及其热力学与动力学性能[J]. 应用化学, 2024, 41(5): 668-676.
- [13] 楼波, 周达恒, 夏骏. 氯化镧的脱水/吸附反应动力学分析[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2023, 51(8): 71-79.
- [14] 张晨曦, 苏涵, 张树永. 关于 Arrhenius 公式的几点讨论[J]. 大学化学, 2022, 37(7): 268-274.
- [15] 吕春艳, 厚晓庆, 崔闻宇, 等. 药物晶型研究及其在临床和结晶工艺中的应用进展[J]. 医药导报, 2024, 43(8): 1296-1302.

### 团队介绍

张国庆学术团队专注于小分子晶体工程学研究,主要研究方向包括储能材料、化学药物的新型分子结构

设计和结晶控制技术开发等。团队包括教授 2 名,副教授 3 名,硕博研究生 10 余名。张国庆,是中国晶体学会会员、浙江省 X 射线专业委员会副主任委员;2007 年 6 月获浙江大学材料科学与工程博士学位,2012 年 10 月—2013 年 12 月期间完成香港大学土木工程系博士后研究,2016 年 6—9 月任北卡莱罗纳州立大学纺织学院访问学者。团队承担国家自然科学基金 3 项、浙江省自然科学基金和重点研发计划项目 3 项、企业合作项目 10 余项;发表 SCI 论文 80 余篇,获授权发明专利 8 项。团队近期在小分子相变材料领域取得了突破性进展,开发了多种新型高储能材料,并成功应用于储能调温纺织品,首次攻克了储能调温纤维熔体纺丝关键技术,研究水平处于国际前列。

(责任编辑:张会巍)