



CO₂碳化法制备晶型碳酸钇的机理和工艺研究

柴周羿^{1,2}, 赖安邦^{1,2}, 高梦兰^{1,2}, 咎苗苗^{1,2}, 肖燕飞^{1,2}

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 赣州 341000;
2. 赣州市绿色冶金与过程强化工程技术研究中心, 赣州 341000)

摘要: 氧化钇是一种重要的稀土氧化物, 广泛应用于多个领域, 而碳酸钇作为生产氧化钇的重要前驱体, 其对氧化钇的制备和产品性能有重要影响。本文采用CO₂碳化法制备晶型碳酸钇, 通过XRD、SEM、TEM等方法对碳化过程进行表征, 研究了碳酸钇晶体成核生长过程形貌结构演变机制及CO₂流速、搅拌转速、YCl₃浓度对结晶性能的影响。结果表明: 在pH为5.0, 体系温度为35℃的条件下可获得由大量针状晶体交织成的片状晶型二水碳酸钇, 其生长是一个定向附着(OA)和奥斯特瓦尔德熟化(OR)机制并存的过程; 在确定温度和pH后, 碳化过程搅拌速率、CO₂流速及YCl₃浓度等对碳酸钇的结晶影响较小。CO₂碳化法具有环保、操作简单、条件温和、易于工业化等优点, 可为绿色高效制备其他晶型碳酸稀土提供借鉴。

关键词: 二氧化碳; 碳化; 碳酸钇; 结晶机理; 定向附着; 奥斯特瓦尔德熟化

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2365-15

中图分类号: TF845.2

文献标志码: A

引文格式: 柴周羿, 赖安邦, 高梦兰, 等. CO₂碳化法制备晶型碳酸钇的机理和工艺研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2365-2379. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42048

CHAI Zhou-yi, LAI An-bang, GAO Meng-lan, et al. Study on mechanism and technology of preparing crystalline yttrium carbonate by CO₂ carbonization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2365-2379. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42048

氧化钇拥有极好的耐热性、耐腐蚀性、高温稳定性等物化性质, 是一种重要的稀土氧化物, 广泛应用于红色荧光粉、催化剂、玻璃着色、陶瓷材料、高温超导材料等领域^[1-5]。碳酸钇作为生产氧化钇的重要前驱体, 其对氧化钇的制备和产品性能有重要影响。此外, 碳酸钇是稀土元素钇精加工过程和新材料制备中广泛应用的一种中间原料, 其易溶于酸、形成相应的盐, 可方便地用于各种钇盐和钇配合物的合成。因此, 碳酸钇在钇工业中具有重

要作用, 是高新技术向广度和深度飞速发展不可缺少的钇基化合物。

由于具有精确控制物料化学组成、原料成本低、工艺简单、操作方便等优点, 沉淀法被广泛应用于碳酸稀土的工业化生产。目前, 工业上制备碳酸钇的沉淀剂有碳酸氢铵、碳酸氢钠、碳酸钠等, 其中碳酸氢铵沉淀法具有成本低、产品收率高、无毒性等优点^[6]; 但碳酸氢铵的引入会产生大量氨氮废水, 需要花费巨大代价才能将废水处理至达标排

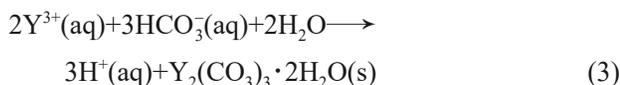
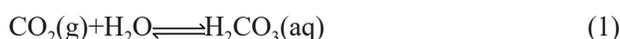
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964018); 江西省青年科学基金资助项目(20202ACB214003); 江西省“双千计划”科技创新高端人才(青年)项目(jxsq2019201116); 江西省青年井冈山学者奖励计划资助项目(QNJG2019056); 江西省离子型稀土资源绿色开发与高值利用国家重点实验室培育计划资助项目(20194AFD44003)

收稿日期: 2021-07-15; 修订日期: 2021-08-13

通信作者: 肖燕飞, 副教授, 博士; 电话: 18379727723; E-mail: xiaoyanfei0906@163.com

放。采用碳酸钠/碳酸氢钠沉淀法替代碳酸氢铵沉淀制备碳酸钪可有效减少环境污染,具有重要的经济和社会意义,是近年来业内共同关注的一个热点。然而,碳酸钠或碳酸氢钠沉淀稀土料液,容易形成无定形絮状沉淀,结晶度低^[7-9]。为解决这个问题,稀土工作者做了一系列的研究。如焦小燕等^[7]对碳酸氢钠沉淀镧的结晶过程进行了研究,得到了碳酸镧结晶活性区域,获得了晶型碳酸镧。王嵩龄等^[8]用碳酸钠作沉淀剂,在加晶种的条件下,通过沉淀条件控制,获得了易沉降、易过滤的碳酸镨钆。姜晓丽等^[9]采用正加料方式,用碳酸钠作沉淀剂制备出了低钠片状碳酸镧。高习贵等^[10]以工业碳酸氢钠作沉淀剂,通过加入晶种及沉淀条件的调控,得到晶型碳酸镨钆。NAGASHIMA等^[11]分别以碳酸钠和碳酸氢钠为沉淀剂,对稀土碳酸盐的制备和结构进行了研究,阐明了温度对稀土碳酸盐形成影响。高国华等^[12]对碳酸钠沉淀法的结晶过程进行研究,在1次晶种循环、80℃、pH 5.9~6.0的条件下制得到粒径12 μm且分散性均匀的晶型碳酸钪。贺强等^[13]以正加料方式,在碳酸钠流速4.0 mL/min、反应温度15℃、LaCl₃浓度1.0 mol/L、晶种循环2次的条件下,获得了沉降速度快、晶型良好的碳酸镧;然而,上述方法需要长时间陈化及添加晶种进行循环沉淀,生产周期长,不利于工业化应用。

在湿法冶金和材料制备领域,经常使用碳化技术生成可溶性或不溶性的碳酸氢盐或碳酸盐^[14-16],进而获得理想的材料。目前,该技术已经应用于科研与工业化生产,制备晶型碳酸钙、碳酸镁等前驱体,进而获得超细粉体材料。本课题组前期将CO₂碳化法引入到碳酸稀土的制备过程^[17-18],在25℃、pH=5、0.5 mol/L氯化镧、CO₂流速1.0 L/min的条件下制备了片状晶型碳酸镧。为了拓宽碳化法制备晶型碳酸稀土的应用范围,同时获得其碳化结晶机理,本文以YCl₃料液为原料,通入CO₂进行碳化,并缓慢加入氢氧化钠控制体系pH值在4.0~6.0的酸性范围内,以达到类均相沉淀的效果,制备晶型碳酸钪。具体反应如下化学反应式所示^[19]:



本文详细考察了反应的pH及温度对碳化产物晶型的影响,研究碳酸钪晶体成核生长过程形貌结构演变机制。同时,在固定反应温度和pH值条件下,考察了CO₂流速、搅拌转速、YCl₃浓度对碳酸钪结晶的影响,获得制备晶型碳酸钪的最佳工业化条件。CO₂碳化法制备晶型碳酸钪具有条件温和、原料价格低廉、易规模化生产等优点,本文的研究拓宽了碳化法制备晶型碳酸稀土的应用范围,可为碳化制备不同特殊物性的稀土化合物提供实验基础和理论指导。

1 实验

1.1 试验过程

取一定体积的高纯YCl₃(99.99%,质量分数,由虔东稀土集团股份有限公司提供),加入蒸馏水配置成0.1~0.5 mol/L的YCl₃溶液500 mL,置于1 L烧杯中;然后向YCl₃溶液中以一定流速通入CO₂进行碳化反应,并采用蠕动泵泵入0.33~1.67 mol/L的NaOH溶液以稳定控制反应过程的pH值;采用水浴锅控制反应过程温度,采用搅拌器控制搅拌速度,最终使CO₂碳化沉淀反应在一定温度、pH值、搅拌速度下进行。反应结束后进行过滤并充分洗涤滤饼,将滤饼在50℃真空干燥箱中烘干48 h,获得碳化产物。同时,为了研究碳化过程,在不同碳化时间下取样,过滤、洗涤、干燥后再进行分析测试。

1.2 测试方法

采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8, Advance)测定物相,获得样品衍射图谱;采用扫描电子显微镜(SEM, MLA650F, 美国FEI公司)及透射电子显微镜(JEM-2100F, TEM, 日本电子株式会社JEOL)对粉体的微观形貌、团聚状况进行观察。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钪的碳化结晶过程研究

2.1.1 碳化pH值对碳化产物结晶的影响

pH是影响碳酸钪过饱和度的重要因素,对碳酸钪的结晶扮演着重要的角色。图1所示为25℃下H₂CO₃溶液中各种形态分布与pH值的关系曲线(K_{a1} 、 K_{a2} 分别为H₂CO₃的一级和二级解离常数; $pK=-\lg K$)^[20]。结合式(1)~(4)碳化反应式可知,当pH值过低时溶液中碳酸氢根离子浓度低,导致反应速率过慢增大了反应能耗;而当pH值较高时溶液中的碳酸氢根离子过量,导致反应速度过快,碳酸钪大量成核,不利于晶体生长。为达到一个类似均相沉淀的反应过程并探究pH值对碳化产物结晶的影响,控制体系在不同pH值进行碳化,并对碳化产物进行XRD、SEM分析,结果如图2所示。

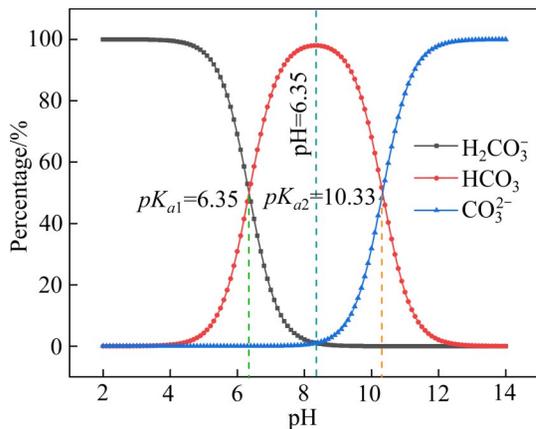


图1 25℃下H₂CO₃溶液中物种形态分布与pH值的关系

Fig. 1 Relationship between species distribution and pH value in H₂CO₃ solution at 25℃

由图2(a)可见,当维持pH值处于较高水平(pH值为5.4、5.6)时,产物为无定型沉淀。这是由于溶液中碳酸氢根离子浓度较高,体系过饱和度较大,碳酸氢根离子迅速与钪离子结合,生成碳酸钪并释放出氢离子。此时需要快速通入氢氧化钠溶液以保持溶液pH值稳定,而氢氧化钠溶液的加入将更快地促进碳酸氢根的生成,使反应形成链式循环。此时,碳酸钪成核速率远大于生长速率,将产生大量无定型的细小颗粒,进而团聚形成无定型沉淀,导

致沉淀产物的XRD衍射峰不明显。而当pH值较低时,体系过饱和度较小,碳酸钪的成核速率远远小于生长速率,可达到类似于均相沉淀的效果,从而获得晶型碳酸钪。当pH值为4.8、5.0和5.2时,沉淀产物衍射峰强度较小,宽度较大,特征峰与Y₂(CO₃)₃·2H₂O标准卡片(PDF-24-1419)相吻合,说明形成了部分晶型碳酸钪。

由图2(b)、(c)、(d)(碳化pH值为4.8、5.0及5.2时)可见,碳化产物已经产生部分片状晶体,但依旧存在着部分无定型纳米颗粒附着于片状晶体之上。而由图2(e)、(f)可见,当pH为5.4和5.6等较高值时,产生大量无定型纳米颗粒。此时产物为大量小颗粒团聚而成的块状物,这与XRD分析结果一致。综合考虑碳化产物晶型以及碳化过程pH控制稳定性,选择pH=5.0为较合适的碳化pH值。

2.1.2 碳化温度对碳化产物晶型的影响

温度对CO₂的溶解、扩散及碳酸钪的溶解度也有很重要的影响,为此考察了不同碳化温度对碳化产物晶型的影响,并对获得的碳化产物进行XRD、SEM分析,结果如图3所示。

由图3(a)可见,随着温度升高,碳化产物的XRD峰不断增强,说明碳化产物结晶度提高,且表现出(020)晶面取向生长的特性,这与文献[21]报道的水菱钪型晶状碳酸钪特性相吻合。这是因为低温下碳酸水溶液的过饱和度大,有利于晶体成核,而高温下其过饱和度低有利于晶体取向长大。而且碳化温度越高,所提供结晶所需的能量就越高,碳化产物就越容易克服晶体表面的能垒而朝着优势晶面生长。从图3可见,当温度为25℃时,碳化产物衍射峰强较弱,结晶转化不完全;当温度上升到35℃时,碳化产物特征峰明显,且峰窄而高,结晶度明显提高;继续提高温度到45℃、60℃时,碳化产物衍射主峰强度无明显变化,其余衍射峰略有增强,说明继续升高温度碳化产物表现出其他晶面的取向生长特性。

由图3(b)、(c)、(d)和(e)可见,当温度为25℃时,碳化产物为少量片状晶体和大量无定型纳米颗粒团聚体,团聚体颗粒较大;随着温度升高到35℃时,无定型纳米颗粒消失,碳化产物形成由大量针状晶体交织而成的片状微结构;而当温度升

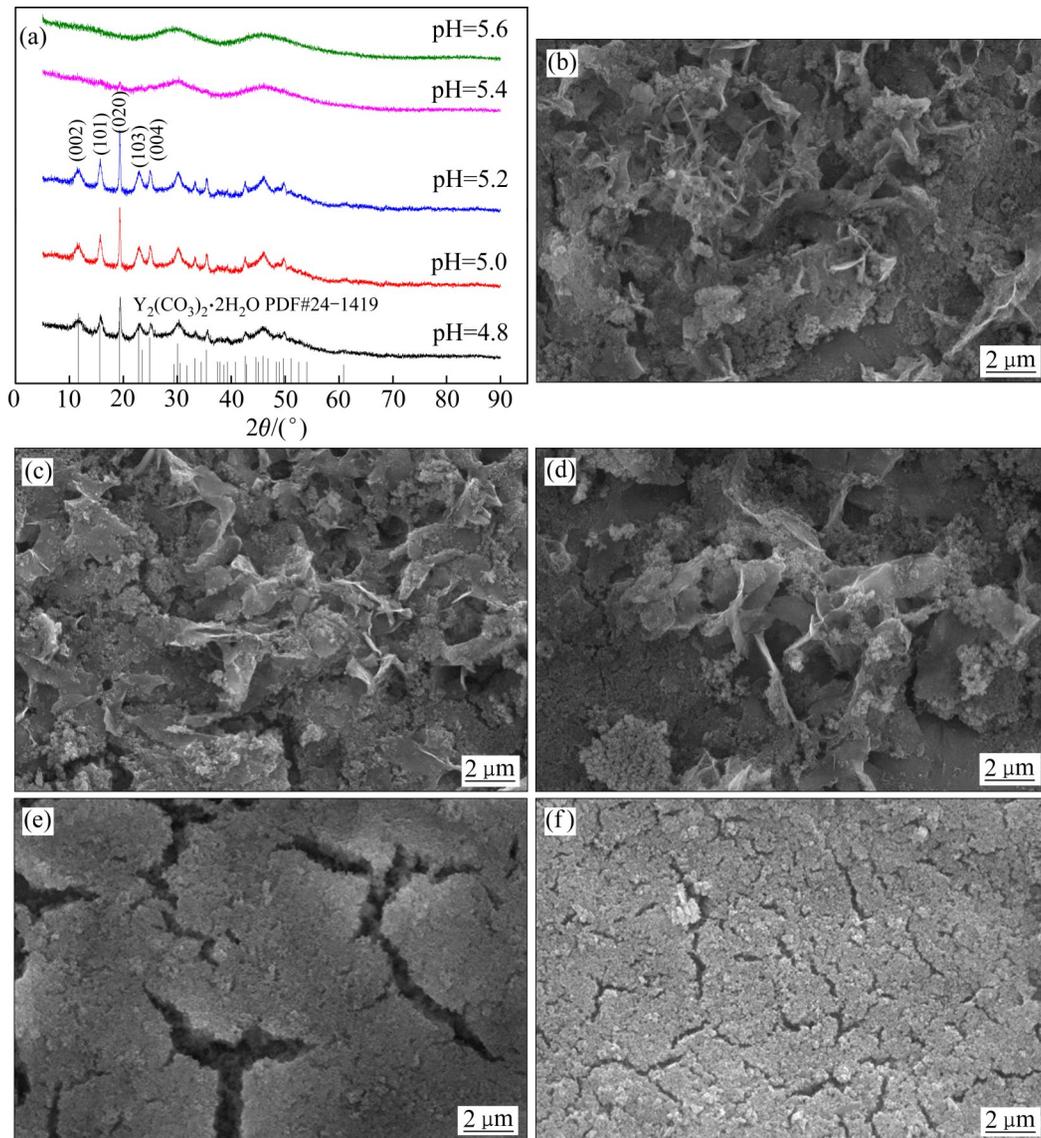


图2 不同pH值下碳化产物XRD谱及SEM像

Fig. 2 XRD patterns (a) and SEM images (b)–(f) of carbonization products at different pH values (25 °C, 400 r/min, YCl_3 concentration of 0.3 mol/L, NaOH concentration of 1.0 mol/L, CO_2 flow rate of 0.1 L/min): (a) XRD patterns; (b) pH=4.8; (c) pH=5.0; (d) pH=5.2; (e) pH=5.4; (f) pH=5.6

高到45、60 °C时，碳化产物表现出由一维生长转变为二维生长的特性，针片状晶体颗粒明显变大。结合XRD谱的衍射峰强度，综合考虑 CO_2 利用率、能耗等因素，选择35 °C为较为合适的碳化结晶温度，以期获得晶型较好的碳酸钪晶体。

2.1.3 碳化产物碳化结晶机理的研究

1) 碳化产物结晶生长的变化规律

上述研究表明，在35 °C、pH=5.0的条件下获得了结晶较好的碳酸钪。为明晰碳化过程中碳化产物物相及形貌的变化规律和机理，在35 °C、pH=

5.0的条件下对不同时间碳化产物进行了XRD、SEM及TEM等分析。

图4所示为碳化过程中不同时间碳化产物的XRD谱。由图4可见，随着碳化时间的延长，碳化产物的衍射峰强度不断增大；碳化到50 min时，碳化产物的衍射峰表现出(020)晶面取向生长的特征；碳化到70 min时，碳化沉淀反应结束，获得结晶度较高的水菱钪型碳酸钪。表1对比了不同碳化时间下所得碳化产物不同晶面所对应的衍射峰强度(其中 I_R 为相对强度， I_0 为初始衍射强度， I_t 为 t 时刻衍

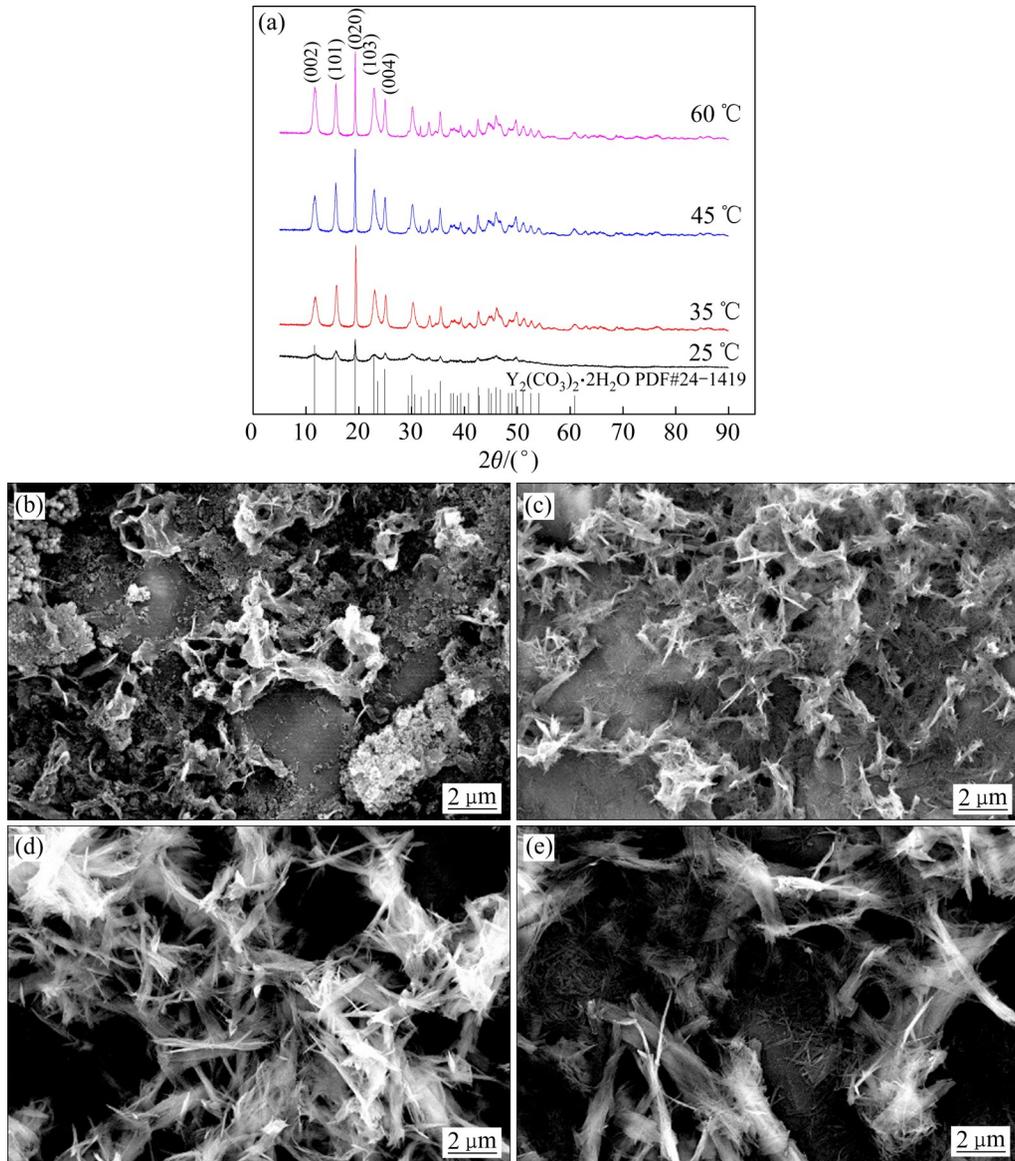


图3 不同温度碳化产物XRD谱及SEM像

Fig. 3 XRD patterns(a) and SEM images ((b)–(e)) of carbonization products at different temperatures (pH=5.0, 400 r/min, YCl₃ concentration of 0.3 mol/L, NaOH concentration of 1.0 mol/L, CO₂ flow rate of 0.1 L/min): (a) XRD patterns; (b) SEM image, 25 °C; (c) SEM image, 35 °C; (d) SEM image, 45 °C; (e) SEM image, 60 °C

表1 不同时间各晶面衍射峰强度变化

Table 1 Variation of diffraction peak intensities of each crystal plane at different time (relative intensity $I_R=(I_t-I_{t0})/I_{t0}$)

Time/min	(002)			(101)			(020)			(103)		
	2θ/(°)	I	I _R /%	2θ/(°)	I	I _R /%	2θ/(°)	I	I _R /%	2θ/(°)	I	I _R /%
50	11.65	485	0	15.73	500	0	19.44	589	0	22.88	427	0
60	11.77	600	24	15.76	758	52	19.41	1169	98	23.03	611	43
70	11.79	753	55	15.67	889	78	19.41	1542	162	22.93	753	76

射强度)。结果表明, (020)晶面的衍射峰强度最大且增加最为明显。由此可知, 碳化时间的延长可明显提高碳酸钇的结晶性, 且更加有利于晶型碳酸钇

沿着b轴生长。从表1中不同晶面相对衍射强度I_R值变化可以看出, 碳化70 min时不同晶面的相对衍射强度变化有如下顺序: (020) > (101) > (103) >

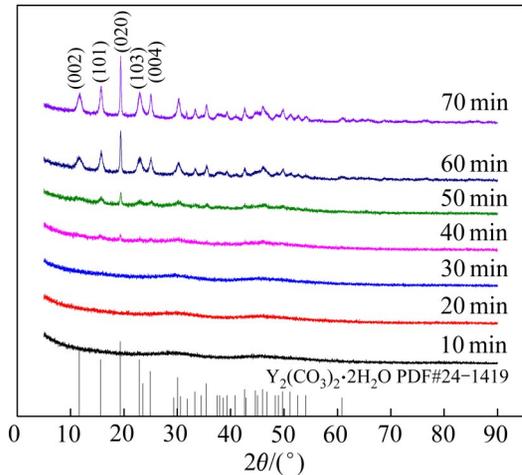


图4 碳化过程中不同时间碳化产物的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of carbonization products during carbonization process at different time (35 °C, pH=5.0, 400 r/min, YCl_3 concentration of 0.3 mol/L, NaOH concentration of 1.0 mol/L, CO_2 flow rate of 0.1 L/min)

(002), I_R 值分别为 162%、78%、76%、55%。因此, 在碳化过程中, 碳酸钇晶体各个晶面的生长速度的次序如下: b 轴 $>a$ 轴 $>c$ 轴^[22]。

为明确碳酸钇沉淀的晶体生长过程, 取不同时间的碳化产物进行SEM观察, 结果如图5所示。由图5(a)~(c)可知, 随碳化时间的延长, 碳酸钇由大量类球形纳米颗粒形成的大块团聚体向珊瑚块状聚集体发生转变; 到 $t=40$ min时沉淀向针片状转变, 但此时依旧存在着大量纳米颗粒附着于针片状晶体表面。对比此时的XRD谱, 可知此时沉淀为无定型; 碳化到60~70 min沉淀反应结束, XRD谱显示此时沉淀物已经从无定型转变为水菱钇型碳酸钇。如图5(d)和(e)所示, 此时沉淀呈现大量长条针状组成的片状堆叠结构, 与XRD谱所示碳酸钇沿着(020)晶面生长(即沿着 b 轴生长)相符。

为了更加清晰直观地了解碳化过程晶型的变化, 对碳化不同阶段所得碳化产物进行TEM观察, 结果如图6所示。由图6(a)可知, 碳化前期 $t \leq 20$ min时, 溶液过饱和度较大导致大量纳米颗粒的形成, 纳米颗粒因其表面能量太高而趋于团聚。如图6(b)所示, 随着碳化时间延长至40 min时, 碳化沉淀形成的类球形纳米粒子通过自组装连接而成网状结构和少量小片状晶型结构。如图6(c)所示, 当碳

化到60 min时, 碳化产物形貌变为分散性较好的纳米线状结构。如图6(d)所示, 碳化结束时, 碳化沉淀形成由针状晶体拼接而成的片状结构, 与图5中对应时间的SEM像有较好的一致性。如图6(e)和(f)可见, 碳化沉淀的斑点衍射和晶格条纹图表明, 拼接片状结构碳酸钇对应的针状晶体宽度在10~20 nm之间, 其针状结构为许多取向不一致的5~10 nm的纳米晶自组装而成。

2) 碳化产物的结晶生长机制

通常人们采用以表面溶解沉积为特征的奥斯特瓦尔德熟化(OR)理论来解释传统的晶体生长过程, 但是随着人们对纳米材料研究的不断深入, 越来越多的研究发现, 当材料的粒径较小时, 其生长方式无法用OR机制来解释, 于是人们提出定向附着(OA)机制来解释许多各向异性纳米结构的生长^[23]。基于OA和OR机制的原理, 本文根据不同阶段碳化产物物相和形貌变化, 提出了由纳米颗粒通过自组装而成碳酸钇纳米线团聚体的形成机制, 如图7所示。在整个碳化过程时, 碳酸钇晶体生长是一个OA和OR机制并存的过程, OA使得纳米粒子重排形成新的晶体, OR促使小颗粒溶解, 并附着于新生成的晶体表面生长, 从而使得界面融合^[24-26]。碳化初期 $t \leq 20$ min时, 由于碳酸钇的过饱和度较大, 会沉淀生成大量的碳酸钇纳米颗粒。这些颗粒处于一种无序的动力学控制的亚稳状态, 表面积大, 表面电荷也高; 为减小表面能, 这些颗粒倾向于团聚在一起, 形成如图6(a)所示的纳米粒子团聚物, 产物呈现无定形结晶。随着碳化进行到40 min时, 纳米粒子在搅拌作用下剧烈运动并相互碰撞, 此时OA生长机制占主导地位, 两个晶格取向一致的无定型纳米颗粒可通过直接结合和结构调整, 从而长成一个新的晶体。由纳米粒子连接而成的网状结构和少量小片状结构晶体(见图6(b)), 从SEM像中看到的少量晶型沉淀和尚未融合的纳米颗粒(见图5(c)), 以及由许多5~10 nm的粒子拼接而成的纳米线(见图6(f)), 都证明了碳化过程中碳化产物在OA机制下的生长过程。

随着碳化时间的继续延长, 纳米粒子取向连接的同时也发生着由无定型沉淀转化为晶型沉淀的过

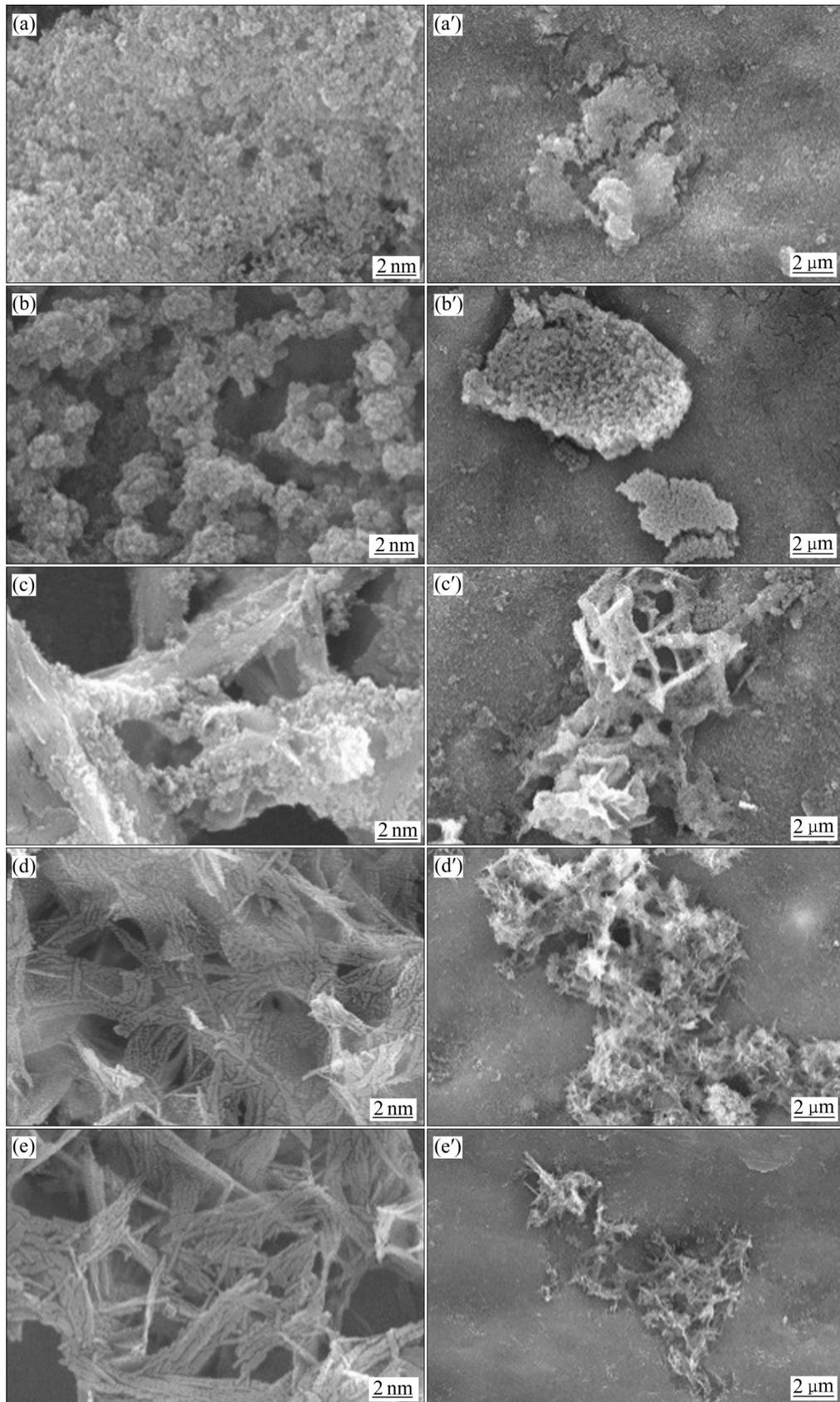


图5 碳化过程中不同时间的碳化产物的SEM像

Fig. 5 SEM images of carbonization products during carbonization process at different time: (a), (a') 10 min; (b), (b') 20 min; (c), (c') 40 min; (d), (d') 60 min; (e), (e') 70 min

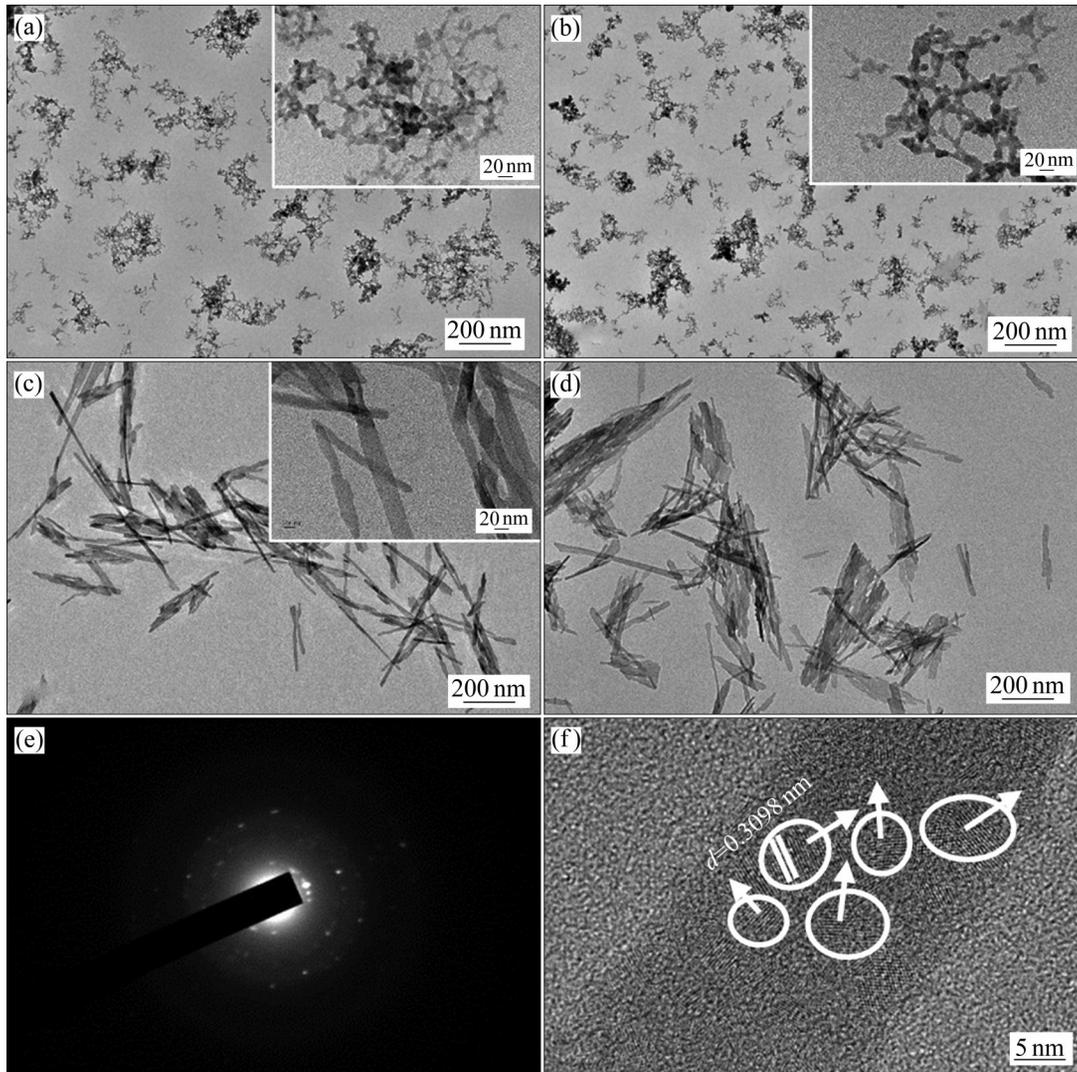


图6 碳化过程中不同时间的碳化产物的TEM像、斑点衍射和晶格条纹图

Fig. 6 TEM images, spot diffraction and lattice stripe plots of carbonization products during carbonization process at different time: (a) 20 min; (b) 40 min; (c) 60 min; (d) 70 min; (e) 70 min, spot diffraction; (f) 70 min, lattice stripe plots

程, 此阶段OR熟化机制起了重要作用。在这个过程中, 由于晶体表面离子的扩散和重新分配, 会使颗粒表面的构晶离子的离子积稍大于其离子积常数 k_{sp} , 这为构晶离子的有序堆积成核创造了极好的条件^[22, 24]。此时无定型纳米颗粒有序化重组, 其驱动力来源于亚稳态小颗粒与有序大颗粒之间的表面能差值; 小颗粒不断溶解减小, 溶解的离子扩散沉积到大颗粒上使其长大重结晶。这一过程是个慢过程, 是整个结晶过程的速度控制步骤^[21, 27]。

当有序晶核形成后, 溶液中碳化产物的溶解再结晶过程一般都比较快; 当碳化到60~70 min时, 纳米粒子连接而成的网状结构不平整界面已经完全

融合, 形成结晶较好的碳酸钪, 如图6(c)和(d)所示。由于OR生长机制是通过原子或离子沉积的方式长大的, 因而得到的晶体形貌一般比较规整, 晶体边缘比较光滑。这与图6(a)、(b)和(c)所示的过程相符合, 即随着碳化进行, 颗粒边界明显的网状晶体转变为表面光滑平整的纳米线状晶体。

2.2 CO₂碳化制备晶型碳酸钪工艺探索

2.2.1 搅拌速度对碳酸钪结晶的影响

在沉淀结晶过程中, 当扩散是沉淀反应速度控制环节时, 可以借助搅拌来加快化学反应, 同时破坏晶粒的团聚现象, 使得晶粒更小更均匀。因此,

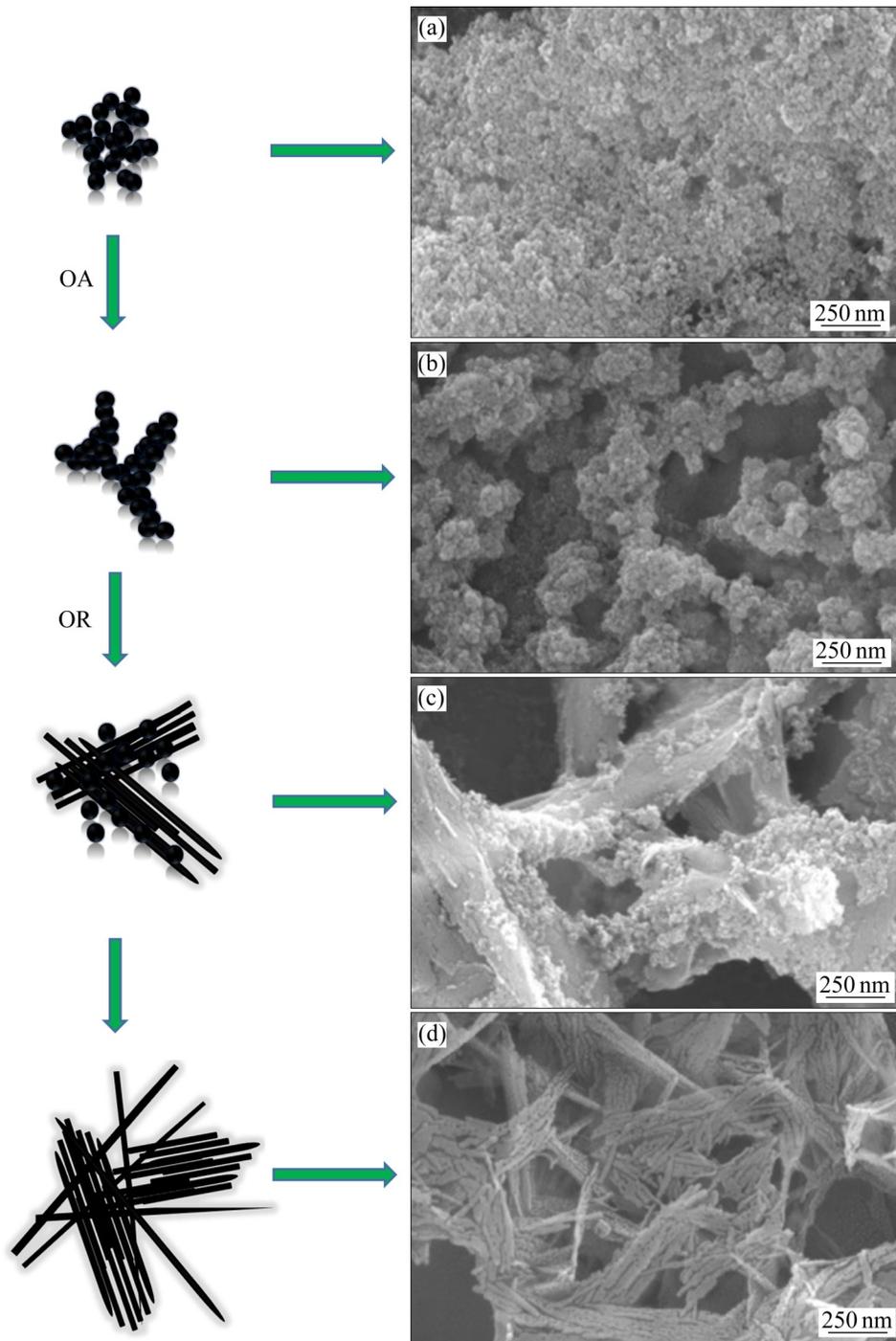


图7 碳化过程中不同时间的碳化产物的结晶生长机制示意图

Fig. 7 Schematic diagram of crystallization growth mechanism of carbonization products during carbonization process at different time: (a) 10 min; (b) 20 min; (c) 40 min; (d) 70 min

本文改变搅拌速度进行了碳化试验, 并对碳化产物进行 XRD 分析及 SEM 观察, 结果如图 8 所示。由图 8(a) 可知, 不同搅拌速度下的碳化产物衍射峰强度相差较小, 均存在明显的衍射峰, 且其衍射峰强度变化不大。由图 8(b)~(f) 可知, 不同转速下的碳

化产物均为针片状晶型碳酸钡。而当转速过高时, 由于搅拌桨剪切力过大, 生成的晶体被破坏, 导致其形貌与其余各组存在一定的差异, 但其依旧为晶型碳酸钡。因此, 在 CO₂ 碳化法制备晶型碳酸钡的过程中, 搅拌转速的影响较小。

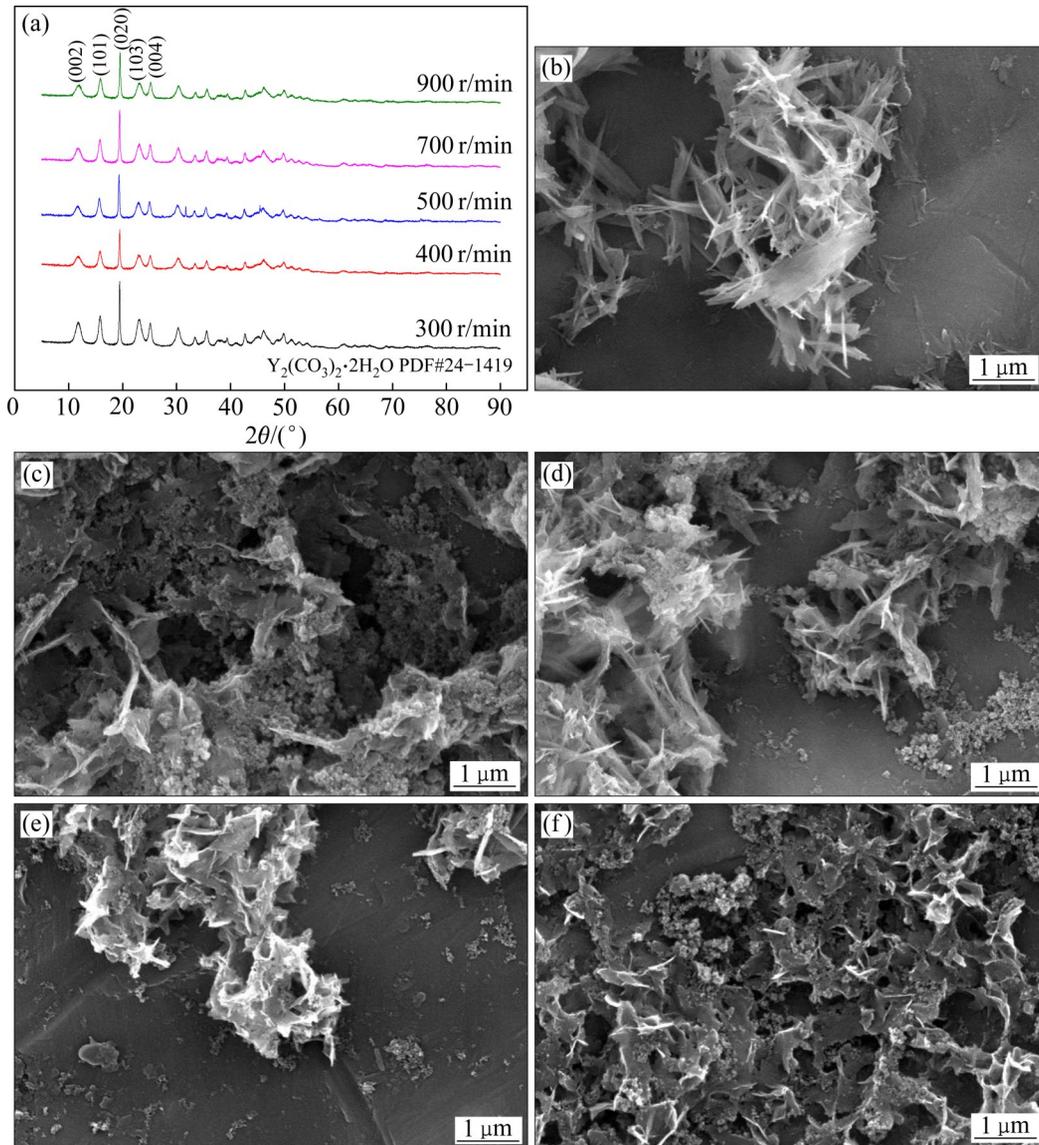


图8 不同搅拌速度下碳化制备的碳酸钇的XRD谱及SEM像

Fig. 8 XRD patterns (a) and SEM images ((b)–(f)) of yttrium carbonate prepared by carbonization at different stirring speeds (pH=5.0, 35 °C, YCl_3 concentration of 0.3 mol/L, NaOH concentration of 1.0 mol/L, CO_2 flow rate of 0.1 L/min): (a) XRD patterns; (b) 300 r/min; (c) 400 r/min; (d) 500 r/min; (e) 700 r/min; (f) 900 r/min

2.2.2 CO_2 流速对碳酸钇结晶的影响

CO_2 流速会影响 CO_2 利用率和沉淀速率，也是晶型沉淀的一个关键因素。本文控制不同 CO_2 流速进行了试验，并对碳化产物进行XRD分析及SEM观察，结果如图9所示。由图9(a)可见，不同 CO_2 流速下的碳酸钇均有明显的衍射峰存在。当 CO_2 流速达到0.4 L/min时，碳酸钇的衍射峰强度出现减弱，出现这一现象归因于体系过饱和度的变化； CO_2 流速较小时，反应速率慢，碳化时间长，体系过饱和度小，碳酸钇晶体形核后在小的过饱和度下

经历长时间慢慢长大，有利于碳酸钇晶体的生长，但反应时间过长。当 CO_2 流速偏大时，沉淀过程容易爆发成核，造成沉淀产物的非晶化。由图9(b)~(f)可见，不同 CO_2 流速下制备的碳酸钇晶体所得产物为针片状，但当流速过高时出现少量无定形纳米颗粒团聚。因此，碳化过程中 CO_2 流速不宜过大，以防止爆发二次形核产生部分无定型纳米粒子团聚。

2.2.3 YCl_3 浓度对碳酸钇结晶的影响

YCl_3 浓度直接影响碳化反应速度及晶粒成核和

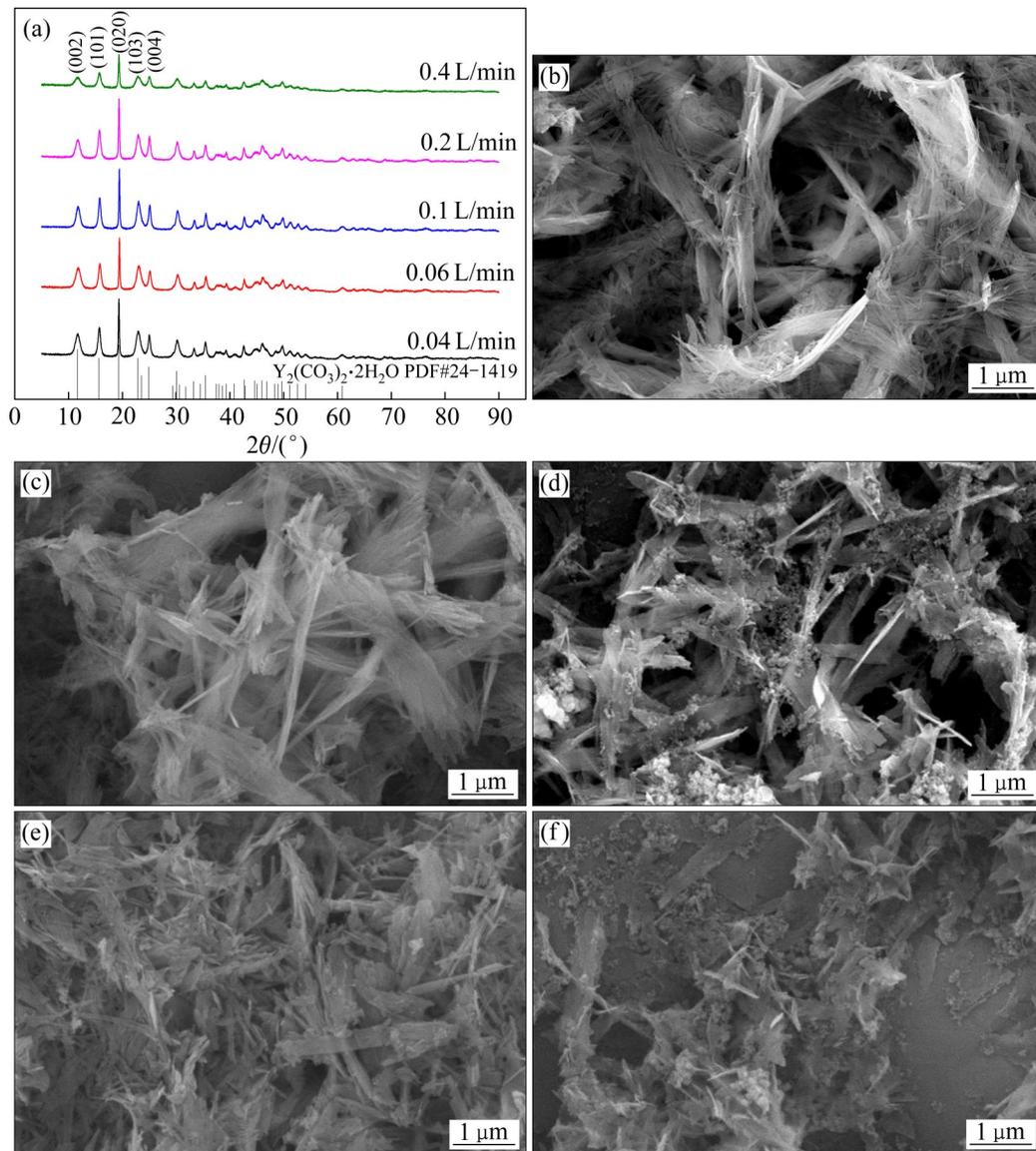


图9 不同CO₂ 流速下碳化制备的碳酸钇的XRD谱及SEM像

Fig. 9 XRD patterns (a) and SEM images ((b)–(f)) of yttrium carbonate prepared by carbonization at different CO₂ flow rates (pH=5.0, 35 °C, YCl₃ concentration of 0.3 mol/L, NaOH concentration of 1.0 mol/L, 700 r/min): (a) XRD patterns; (b) 0.04 L/min; (c) 0.06 L/min; (d) 0.1 L/min; (e) 0.2 L/min; (f) 0.4 L/min

生长速度。如果YCl₃浓度较高,体系的过饱和度较大,则有利于晶体成核;如果YCl₃浓度较低,过饱和度较小,则有利于晶体的生长。为探究YCl₃浓度对碳酸钇结晶的影响,改变YCl₃浓度(氢氧化钠浓度是YCl₃浓度的3.33倍)进行试验,对碳化产物进行XRD分析及SEM观察,结果如图10所示。由图10(a)可知,各组碳化产物均存在明显的衍射峰,说明在不同浓度的YCl₃溶液中碳酸钇均可得到良好的结晶。YCl₃浓度为0.5 mol/L时,碳化产物衍射峰强度出现下降的现象。这是由于此时YCl₃

浓度过高,搅拌不充分,导致部分晶粒出现黏聚现象形成无定形团聚体。由图10(b)~(e)可知,在高浓度YCl₃条件下,大部分碳酸钇呈现针片状结晶,而少部分无定形碳酸钇颗粒发生团聚,其SEM观察结果与XRD测试结果有较好的一致性。因此,YCl₃浓度对碳酸钇的结晶过程无较大影响。结合搅拌速度及CO₂流速实验可知,在工业生产中以CO₂碳化法在高浓度YCl₃进行反应时,可以通过加大搅拌速度和CO₂流速制备出性能优良的针片状晶型碳酸钇。

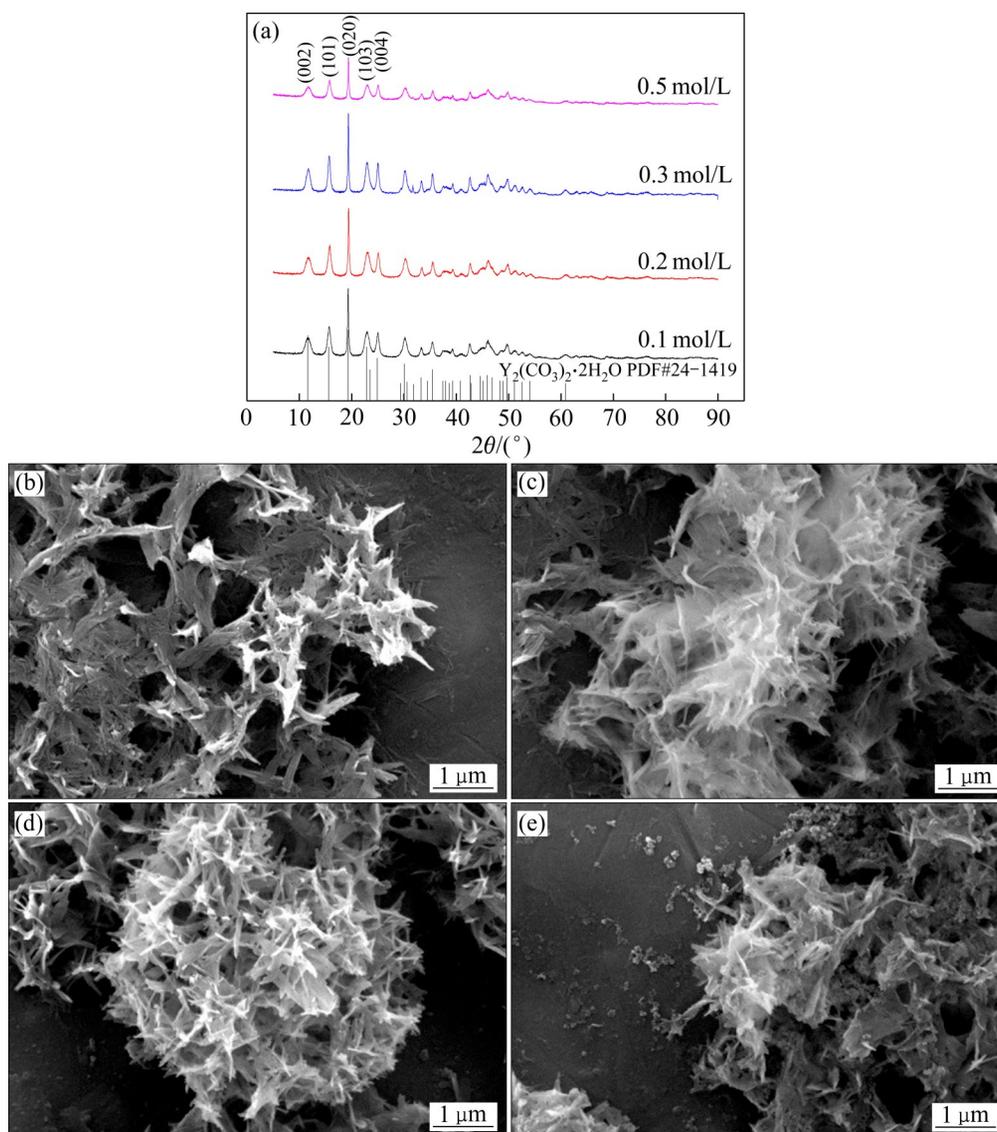


图10 不同 YCl_3 浓度下碳化制备的碳酸钇的XRD谱及SEM像

Fig. 10 XRD patterns (a) and SEM images ((b) – (e)) of yttrium carbonate prepared by carbonization at different YCl_3 concentrations (pH=5.0, $35\text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 flow rate of 0.1 L/min, 700 r/min): (a) XRD patterns; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.2 mol/L; (d) 0.3 mol/L; (e) 0.5 mol/L

3 结论

1) CO_2 碳化沉淀 YCl_3 溶液的过程与体系pH值、温度有很密切的联系。在 YCl_3 浓度为0.3 mol/L、碳化pH值为5.0、体系温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,通过 CO_2 碳化法可获得由大量针状晶体交织成的片状结晶沉淀,该晶体的化学组分为 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2) 碳化结晶是一个定向附着OA主导的纳米粒子定向连接和奥斯特瓦尔德熟化OR机制主导的无

定型沉淀转化为晶型沉淀及粒子界面融合过程并存的过程,最终形成针片状结构晶体。

3) 碳化过程中搅拌速度、 CO_2 流速及 YCl_3 浓度对碳酸钇的结晶影响较小,仅在高 YCl_3 浓度和 CO_2 流速下,碳酸钇的结晶度会略有降低。 CO_2 碳化工艺制备晶型碳酸钇,具有能耗低、原料来源广泛、工艺简单可控等优点,应用潜力巨大。

REFERENCES

[1] WAKEFIELD G, HOLLAND E, DOBSON P J, et al.

- Luminescence properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺ [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(20): 1557-1560.
- [2] WU Yang, CHEN Jian-jun, DENG Jie, et al. Mesoporous yttria-zirconia solid solution with improved textural properties prepared via lauric acid-assisted synthesis[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(16): 25211-25219.
- [3] 刘志强, 梁振锋, 李杏英. 纳米氧化钪的制备及表征[J]. *矿冶工程*, 2006, 26(3): 78-80.
- LIU Zhi-qiang, LIANG Zhen-feng, LI Xing-ying. Preparation and characterization of nanometer yttrium oxide[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2006, 26(3): 78-80.
- [4] LEMESHEV D O, LUKIN E S, MAKAROV N A, et al. Prospects for creating new optically transparent materials with yttrium oxide and yttrium aluminum garnet (review)[J]. *Glass and Ceramics*, 2008, 65(3/4): 128-130.
- [5] 梁晓宇, 李海涛, 翟蕾, 等. 高温超导带材制备工艺的发展现状[J]. *低温与超导*, 2019, 47(8): 1-9.
- LIANG Xiao-yu, LI Hai-tao, ZHAI Lei, et al. The present situation of the preparation process for high-temperature superconducting tapes[J]. *Cryogenics & Superconductivity*, 2019, 47(8): 1-9.
- [6] 熊晓柏, 刘铃声, 李明东, 等. 沉淀法制备纳米稀土氧化物的研究现状[J]. *稀土*, 2013, 34(2): 81-86.
- XIONG Xiao-bai, LIU Ling-sheng, LI Ming-dong, et al. Status in study of nanometer rare earth oxides prepared by precipitation methods[J]. *Chinese Rare Earths*, 2013, 34(2): 81-86.
- [7] 焦小燕, 罗贤满, 杨宇俊, 等. 碳酸氢钠沉淀镧及碳酸镧的结晶过程研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2001, 29(2): 4-8.
- JIAO Xiao-yan, LUO Xian-man, YANG Yu-jun, et al. Study of crystallization process during La and La₂(CO₃)₃ precipitation with sodium bicarbonate[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2001, 29(2): 4-8.
- [8] 王嵩龄, 刘艳, 程福祥, 等. 碳酸钠作沉淀剂制备碳酸稀土的研究[J]. *矿冶*, 2015, 24(2): 44-46.
- WANG Song-ling, LIU Yan, CHENG Fu-xiang, et al. A study on preparation of rare earth carbonates using sodium carbonate[J]. *Mining and Metallurgy*, 2015, 24(2): 44-46.
- [9] 姜晓丽, 陈建博, 国树山, 等. 用碳酸钠作沉淀剂制备低钠碳酸镧[J]. *稀土*, 2015, 36(6): 118-122.
- JIANG Xiao-li, CHEN Jian-bo, GUO Shu-shan, et al. Preparation of low sodium lanthanum carbonate with precipitant of sodium carbonate[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(6): 118-122.
- [10] 高习贵, 孙明华, 孙明霞, 等. 正交试验法优选碳酸氢钠制备碳酸镨钆的研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(5): 17-19.
- GAO Xi-gui, SUN Ming-hua, SUN Ming-xia, et al. Study on preparation of barium carbonate by orthogonal test method and sodium bicarbonate[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(5): 17-19.
- [11] NAGASHIMA K, WAKITA H, MOCHIZUKI A. The synthesis of crystalline rare earth carbonates[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1973, 46(1): 152-156.
- [12] 高国华, 赖安邦, 周小芳, 等. 碳酸钪沉淀结晶过程及其影响因素[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(10): 2457-2474.
- GAO Guo-hua, LAI An-bang, ZHOU Xiao-fang, et al. Precipitation crystallization process of yttrium carbonate and its influencing factors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(10): 2457-2474.
- [13] 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.
- HE Qiang, LAI An-bang, GAO Guo-hua, et al. Preparation of crystalline lanthanum carbonate by sodium carbonate precipitation[J]. *Chinese Rare Earths*, 2020, 41(6): 18-27.
- [14] BANG J H, JANG Y N, KIM W B, et al. Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198/199: 254-260.
- [15] FRICKER K J, PARK A H A. Effect of H₂O on Mg(OH)₂ carbonation pathways for combined CO₂ capture and storage[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 100(30): 332-341.
- [16] 伊文涛, 闰春燕, 马培华, 等. 碳酸锂碳化三相反应动力学研究[J]. *化学工程*, 2008, 36(1): 37-40.
- YI Wen-tao, YAN Chun-yan, MA Pei-hua, et al. Kinetic study on direct carbonation of Li₂CO₃ slurries by CO₂[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2008, 36(1): 37-40.
- [17] 肖燕飞, 王猛, 冯宗玉, 等. 二氧化碳碳化法制备氧化镧粉体研究[J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(2): 197-204.
- XIAO Yan-fei, WANG Meng, FENG Zong-yu, et al. Preparation of lanthanum oxide powder by carbonation with carbon dioxide[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2014, 32(2): 197-204.
- [18] LAI An-bang, HE Qiang, RAO Ming-lu, et al. Synthesis of highly uniform ceria nanosheets by carbon dioxide carbonization and their growth mechanism[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 290(9): 121593.
- [19] KONISHI Y, NODA Y. Precipitation stripping of rare-earth

- carbonate powders from rare-earth-loaded carboxylate solutions using carbon dioxide and water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(8): 1793–1797.
- [20] 闫志为, 刘辉利, 陶宗涛. 温度对水中碳酸平衡的影响浅析[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(2): 128–131.
- YAN Zhi-wei, LIU Hui-li, TAO Zong-tao. Temperature effect on carbonic acid balance in water[J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(2): 128–131.
- [21] 朱伟, 邱东兴, 裴浩宇, 等. $Y_2(CO_3)_3$ 的沉淀结晶过程与晶粒大小控制[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(2): 180–188.
- ZHU Wei, QIU Dong-xing, PEI Hao-yu, et al. Precipitation crystallization process of yttrium carbonate and size controlling synthesis of yttrium oxide particles[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2016, 34(2): 180–188.
- [22] 黄婷. 碳酸钇、碳酸钕的结晶及相关技术研究[D]. 南昌大学, 2005.
- HUANG Ting. Crystallization of yttrium and neodymium carbonates and the relative technologies[D]. Nanchang: Nanchang University, 2005.
- [23] PENN R L, BANFIELD J F. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals[J]. *Science*, 1998, 281(5379): 969–971.
- [24] 薛小刚, 黄丰, 林璋. 纳米晶取向接合生长动力学研究及其在量子点发光性质调控中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(11): 1554–1575.
- XUE Xiao-gang, HUANG Feng, LIN Zhang. Oriented attachment crystal growth kinetics and its roles in tailoring optical properties of quantum dots[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(11): 1554–1575.
- [25] LI Jing, ZENG Hua-chun. Hollowing Sn-doped TiO_2 nanospheres via Ostwald ripening[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(51): 15839–15847.
- [26] GREER H F, 于丰娇, 周午纵. 非传统晶体生长的早期观察[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(1): 74–83.
- GREER H F, YU Feng-jiao, ZHOU Wu-zong. Early stages of non-classic crystal growth[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(1): 74–83.
- [27] 李永绣, 黎敏, 何小彬, 等. 碳酸稀土的沉淀与结晶过程[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(1): 165–170.
- LI Yong-xiu, LI Min, HE Xiao-bing, et al. Precipitation and crystallization process of rare earth carbonate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(1): 165–170.

Study on mechanism and technology of preparing crystalline yttrium carbonate by CO₂ carbonization

CHAI Zhou-yi^{1,2}, LAI An-bang^{1,2}, GAO Meng-lan^{1,2}, ZAN Miao-miao^{1,2}, XIAO Yan-fei^{1,2}

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Ganzhou Engineering Technology Research Center of Green Metallurgy and Process Intensification, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Yttrium oxide is an important rare earth oxide, which is widely used in many fields, and yttrium carbonate, as an important precursor for the production of yttrium oxide, has an important influence on the preparation and product performance of yttrium oxide. In this paper, CO₂ carbonization method was used to prepare crystalline yttrium carbonate, and the carbonization process was explored by XRD, SEM, TEM. The morphology and structure evolution mechanism of yttrium carbonate crystal during nucleation and growth process, and the effects of CO₂ flow rate, stirring speed, and YCl₃ concentration on the crystallization performance were studied. The results show that a large number of needle-like crystals intertwined flake crystal yttrium carbonate dihydrate can be obtained under the conditions of pH 5.0 and system temperature of 35 °C, and its growth is a coexistence process of Oriented attachment (OA) and Ostwald ripening (OR) mechanisms. Moreover, after determining the temperature and pH, the stirring rate, CO₂ flow rate and the concentration of YCl₃ during the carbonization process have little effect on the crystallization of yttrium carbonate. The CO₂ carbonization method has the advantages of environmental protection, simple operation, mild conditions and easy industrialization, the method can provide a reference for the green and efficient preparation of other crystalline rare earth carbonates.

Key words: carbon dioxide; carbonization; yttrium carbonate; crystallization mechanism; oriented attachment; Ostwald ripening

Foundation item: Project(51964018) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (20202ACB214003) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project(jxsq2019201116) supported by the Double Thousand Plan in Jiangxi Province, China; Project(QNJG2019056) supported by the Youth Jinggang Scholars Program in Jiangxi Province, China; Project(20194AFD44003) supported by the Cultivation Project of the State Key Laboratory of Green Development and High-value Utilization of Ionic Rare Earth Resources in Jiangxi Province, China

Received date: 2021-07-15; **Accepted date:** 2021-08-13

Corresponding author: XIAO Yan-fei; Tell: +86-18379727723; E-mail: xiaoyanfei0906@163.com

(编辑 何学锋)