

结晶碳酸钕的水热合成、外观形貌及其组成

吴燕利^{1,2} 孙伟丽¹ 冯晓平¹ 徐欣¹ 李永绣^{*,1}

(¹南昌大学稀土与微纳功能材料研究中心,南昌 330047)

(²江西省有机功能分子重点实验室,江西科技师范学院,南昌 330013)

关键词: 水热结晶; 碳酸钕; 碱式碳酸钕

中图分类号: O614.33*5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0550-05

Hydrothermal Synthesis, Composition and Morphology of Crystalline Neodymium Carbonate

WU Yan-Li^{1,2} SUN Wei-Li¹ FENG Xiao-Ping¹ XU Xin¹ LI Yong-Xiu^{*,1}

(¹Research Center for Rare Earths & Nano/micro Functional Materials, Nanchang University, Nanchang 330047)

(²Jiangxi Key Laboratory of Organic Functional Molecules, Jiangxi Science and Technology Normal College, Nanchang 330013)

Abstract: Crystalline neodymium carbonates were prepared by treating the amorphous precipitate formed from the reaction between neodymium chloride and ammonium bicarbonate under hydrothermal condition. Their composition, morphology and crystal phase were identified by means of elemental analysis, SEM and XRD. It was found that $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ with tengerite-type structure and sheet morphology was obtained when the feed molar ratio ($\text{FMR} = n_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} / n_{\text{NdCl}_3}$) was 2 or 1.8 and hydrothermally treated at 150 °C for 12h. However, orthogonal NdOHCO_3 particles agglomerated with long rod crystals were formed when lowering FMR to 1.5 under the same hydrothermal condition. Phase transformation from tengerite-type $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ to orthogonal NdOHCO_3 was occurred when increasing hydrothermal temperature or prolonging hydrothermal time, which is beneficial to the preparation of neodymium hydroxyl-carbonate with neodymium oxide content higher than 70%.

Key words: hydrothermal crystallization; neodymium carbonate; neodymium hydroxyl-carbonate

采用碳酸盐作沉淀剂是制备稀土碳酸盐及其氧化物的很好途径之一,国内外已有较广泛的研究^[1-10],并在工业生产上得到了应用。为提高工业生产效益和产品质量,需要进一步掌握不同组成的结晶碳酸稀土的形成条件和制备方法。与此同时,结晶产物的微观结构和外观形貌也是当前国内外的研究热点^[11,12],因为这些研究不仅可以为说明结晶过程的机理提供证据,而且也可以为合成具有特殊微观结

构的微纳材料提供理论和技术支持。

前文^[13-15]我们研究了沉淀比、结晶温度和时间、及沉淀结晶方式对碳酸钕结晶形貌、产品纯度、粒度等的影响,确定了合成镧石型 $[\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ^[13]和水菱钒型 $[\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$ 碳酸钕的基本方法^[14,15],所得碳酸盐中氧化钕的含量达到了60%~65%。本工作采用简单的水热合成方法来制备结晶碳酸钕,研究了加料比、水热处理时间等条件对碳酸钕的结晶特点和产物

收稿日期:2006-11-10。收修改稿日期:2006-12-18。

国家自然科学基金(No.59764001,201610002)和江西省教育厅重点项目(2006)资助。

*通讯联系人。E-mail: yxli@ncu.edu.cn

第一作者: 吴燕利,女,24岁,硕士;研究方向:稀土化学与材料。

外观形貌及物相类型的影响,得到了氧化钕含量大于 70%的结晶碱式碳酸钕 NdOHCO_3 (Nd_2O_3 理论含量 76.01%),为碳酸钕的工业结晶提供了技术支持。

1 实验部分

1.1 碳酸钕的水热结晶

氯化钕料液是由 99.9%的氧化钕经分析纯盐酸溶解,蒸去多余的酸后用蒸馏水配置,浓度为 $0.762\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;碳酸铵溶液浓度为 $1.56\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。取 10 mL 氯化钕溶液于 50 mL 烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌,按设定的加料比 FMR(定义为碳酸铵与氯化钕的物质的量之比 $n_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}/n_{\text{NdCl}_3}$)将碳酸铵溶液加入到其中,即可得到含无定型碳酸钕沉淀的悬浮液。将该悬浮液加入到 30 mL 的内胆为聚四氟乙烯塑料的压力溶弹中,密闭后将其置于烘箱中,在设定温度 $T(110\sim150\text{ }^\circ\text{C})$ 下保温一段时间 $t(1\sim5\text{ h})$,自然冷却后取出水热釜,将样品过滤、洗涤、风干得到结晶碳酸钕。

1.2 分析测试方法

料液浓度及结晶产物中氧化钕含量用 EDTA 容量法测定;样品的物相采用日本理学 D/AMX-3B 型 X-射线衍射仪,以铜靶($\lambda=0.154\text{ 06 nm}$)作辐射源测定;外观形貌采用 Hitachi JEOL JSM-6330F 扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 沉淀比和水热条件对结晶产物中氧化钕含量的影响

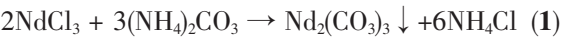
实验发现:FMR 无论是 2 还是 1.5,无定型沉淀经一定时间的水热处理均可得到结晶产物,易于过滤和洗涤。表 1 为在不同加料比和水热条件下所得结晶产物的氧化钕含量数据。结果表明:当固定加料比时,随着水热温度的提高和水热时间的延长,产物中的氧化钕含量增加。

表 1 不同反应条件下所得产物中氧化钕的含量

Table 1 Neodymium oxide content in products prepared under different conditions

FMR	$T/^\circ\text{C}$	t/h	$\text{Nd}_2\text{O}_3/\%$
2	150	1	63.6
1.8	150	1	68.4
1.5	150	1	71.1
1.5	130	1	66.4
1.5	110	1	53.5
1.5	110	5	69.1

用碳酸铵沉淀氯化钕时,其反应方程式为:



理论上,碳酸铵与氯化钕的反应比为 3:2。表 1 结果表明:在 150 $^\circ\text{C}$ 水热条件下,随 FMR 由 2 降低到 1.5,产物中的氧化钕含量增加。即在过量碳酸铵存在下不利于高氧化钕含量结晶产物的形成。

2.2 不同加料比条件下结晶产物的 XRD 分析

图 1A、B、C 分别给出了 FMR=2、1.8、1.5 时,结晶产物的 X-射线衍射图。结果表明:当沉淀比 FMR 为 2 时,所得产物的 X-射线衍射图上所有的峰都与水菱钇型碳酸钕相对应,其晶格常数 $a=0.627\text{ 0 nm}$, $b=0.947\text{ 1 nm}$, $c=1.562\text{ 8 nm}$ (JCPDS33-932);当 FMR 为 1.5,在 150 $^\circ\text{C}$ 水热 1 h 时,所得产物的 X-射线衍射图上所有衍射峰都跟正交型 NdOHCO_3 相对应,其晶格常数 $a=0.495\text{ 3 nm}$, $b=0.847\text{ 7 nm}$, $c=0.721\text{ 0 nm}$ 。当沉淀比为 1.8 时,产物为两者的混合物(图 1B 中标*的对应于 NdOHCO_3)。与表 1 的结果相比对可以发现:当 FMR=2 时,产物为水菱钇型碳酸钕,其氧化钕含量在 60%以上。而当 FMR=1.5 时,产物为碱式碳酸钕,其氧化钕含量在 70%以上;当 FMR=1.8 时其氧化钕含量介于两者之间。因此,采用理论加量比可以得到氧化钕含量更高的碳酸钕,且消耗小,成本低。

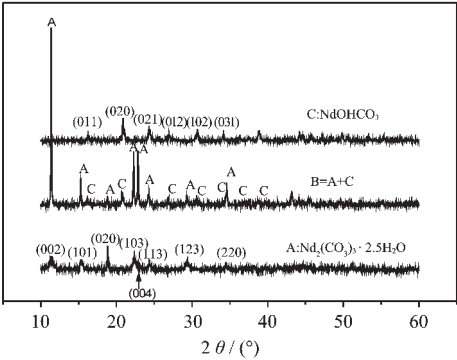
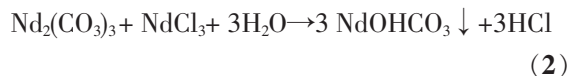


图 1 水热结晶产物的 XRD 衍射图(150 $^\circ\text{C}$ 水热处理 1 h, FMR: A=2, B=1.8, C=1.5)

Fig.1 XRD patterns of powders obtained at 150 $^\circ\text{C}$ for 1 h(FMR: A=2, B=1.8, C=1.5)

前文研究结果表明:在常温下用通常的方法沉淀钕得到的是无定形的碳酸钕,在后续陈化过程中可以形成钬石型(常温)或水菱钇型(40 $^\circ\text{C}$ 以上)碳酸钕结晶。而在本研究中,当以 FMR=1.5 沉淀钕所得的无定型碳酸钕在水热条件下也可以形成水菱钇型 $[\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3\cdot2.5\text{H}_2\text{O}]$ 结晶。但由于碳酸铵的用量未超过理论用量,起始料液中少量酸的存在可能使钕并

未沉淀完全。因此,碳酸钕结晶还会进一步发生反应,即:在有过量钕离子存在下,结晶 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 将发生水解反应:



从而使结晶沉淀发生物相转变。从表 1 中的结果可以看出:这一结晶转化反应在 110 °C 时也能发生,只是所需时间要长些。前已述及,不同结构的碳酸钕的氧化钕含量是不相同的。当 FMR 为 2,所得产物的稀土总量为 63.6%,与水菱钕型 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的 65.5% 相当,证明过量碳酸铵的存在可以抑制碳酸钕的水解而得到正碳酸盐。

当 FMR 为 1.5 时,温度为 150 °C 所得产物的稀土总量为 71.1%,与碱式碳酸钕 NdOHCO_3 的 76.01% 相当。当 FMR 固定为 1.5,水热温度为 130 °C 时,氧化钕含量介于两者之间,产物以 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 NdOHCO_3 的混合物形式存在。而当温度降低到 110 °C 时,产物以 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和少量无定型的形式存在,因为在该温度下,水解反应速度慢。若保持水热温度不变而延长水热时间,无定型沉淀会转变为水菱钕型 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,并向碱式碳酸钕 NdOHCO_3 转化。因此在 FMR 不变时,提高水热温度或延长水热时间都有利于得到高氧化钕含量的产品。但要得到纯的碱式碳酸钕,最好的方法是提高水热温度,并保证碳酸铵的用量不高于理论用量。

2.3 结晶碳酸钕的外观形貌

图 2 为 FMR=2 时,在 150 °C 下水热处理 1 h 所得产物的电镜图。可以看出产物的外形为片状结晶,这些片状结晶的长和宽均为微米级的,而厚度为亚微米级或纳米级的。与片状结晶共存的是少量黏附在片状晶体表面的类球形纳米级颗粒,说明此时晶型碳酸钕的结晶生长或转化还未完成。根据结晶生长的表面能理论和 Ostwald 规则,这些纳米级颗粒在进一步的水热处理过程中会转变为片状结晶。

结晶的外观形貌首先取决于物质本身的晶体结构,而外界条件的影响也是显著的,但都与晶体的结构有关。根据晶体生长的布拉维法则,晶体总是由面网密度大的晶面所包围。从上面的结果来看,在水热条件下的结晶产物主要有两种:一是水菱钕型碳酸钕 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,二是正交型碱式碳酸钕 $\text{Nd}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 。在水菱钕型结构中,钕是八配位的,与之配位的 8 个氧原子分别来源于 3 个单齿配位的碳酸根离子和 1 个水分子。因此,在水菱钕型结构中,

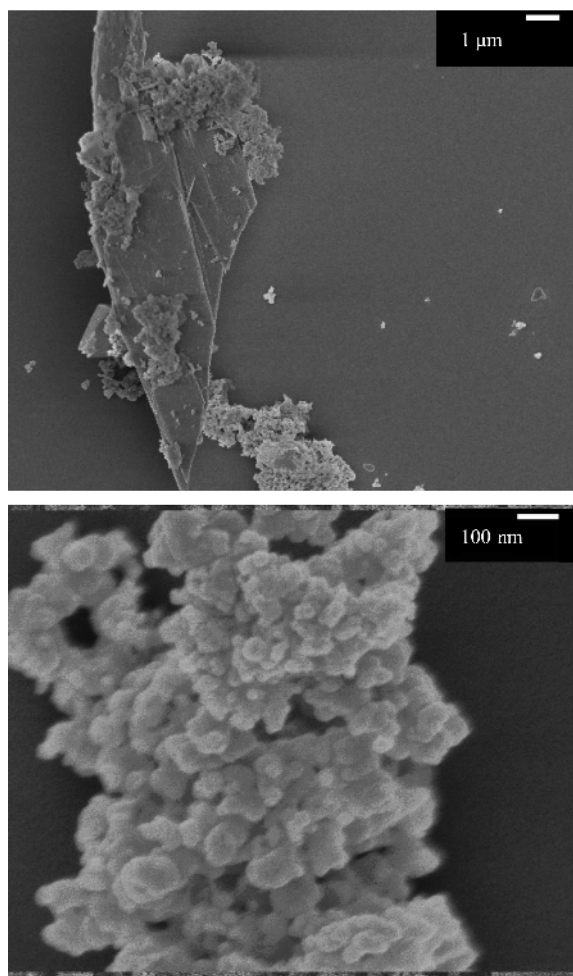


图 2 经 150 °C 水热 1 h 所得产物的扫描电镜照片 (FMR=2)

Fig.2 SEM images of products prepared hydrothermally at 150 °C for 1 h (FMR=2)

存在两种类型的碳酸根, $\text{C}(1)\text{O}_3^{2-}$ 与 $\text{C}(2)\text{O}_3^{2-}$, 其中 $\text{C}(1)\text{O}_3^{2-}$ 与稀土离子配位构成(002)平面,每个碳酸根都同时与 4 个稀土离子相连,其面网密度较大;而 $\text{C}(2)\text{O}_3^{2-}$ 在晶面(002)的法线方向上,连接上下相邻 2 个平面,每个碳酸根与上下 2 个稀土离子配位,面网密度较小。因此,主要采取 $\text{C}(1)\text{O}_3^{2-}$ 的配位方式而促使碳酸盐沿 a, b 方向生长,其中更主要是沿 b 方向生长,首先表现为一维生长特性,其次是二维生长。因此,在以往的研究报道中,多数碳酸稀土具有片状结晶外形,在结晶时间不足时可以观察到线状结晶及其由这些线状结晶连生而成的各种外形的团聚体^[6,13-14]。在本研究中,结晶体的物相类型是由反应条件决定的,在过量碳酸铵存在下,生成的是碳酸钕正盐,由于水热温度达到 150 °C,结晶应该是以水菱钕型碳酸钕为最终产物,不应该是钪石型碳酸

铈,这与实验结果相符。结晶过程经历了小颗粒溶解,再生长成水菱铈型碳酸铈大颗粒两个主要阶段。在照片中观察到的未完全转化的细颗粒沉淀说明在碳酸铵过量时的结晶转化速度不大。或者说过量碳酸铵的存在虽然可以为碳酸铈正盐的生成提供足够的碳酸根离子,但对碳酸铈结晶速度的提高贡献不大。

而当碳酸铵加量不足时,在 150 °C 下水热处理 1 h 所得的产物为碱式碳酸铈。它可以由无定型碳酸铈沉淀直接转化而来,也可以通过水菱铈型碳酸铈的水解而转变为碱式碳酸盐。因此,最终形成的碳酸铈结晶中有两种基本的晶型。一种是与碱式碳酸铈的结晶生长相关,另一种是由于水菱铈型碳酸铈向碱式碳酸盐转化过程中继承了水菱铈型碳酸铈的结晶外形所致。图 3 为 FMR=1.5 时,经 150 °C 水热处理 1 h 所得产物的电镜图,表明其结晶发育已相

当完好。它们是由尖锥长形片状结晶不规则连生的团聚体,或者是由类似于松球瓣外形的长条结晶相互连生在一起的哑铃形团聚颗粒。这些尖锥长形片状结晶或松球瓣结晶可以认为是从中心部位的连生晶核向相反的两个方向生长而形成的。可看成是长和宽为微米级,而厚度为纳米级的细晶聚集而成的一捆微纳米棒。XRD 分析结果表明这些外形的结晶对应于碱式碳酸铈的结晶。

图 4 为 FMR=1.5 时,经 110 °C 水热处理 1 h 所得产物的电镜照片。可以看出,结晶转化还不完全。虽然大多数结晶是以长条状的结晶连生而成的放射状团聚体,但仍然观察到一些直径在 100 nm 左右的细小颗粒与片状的结晶或连生体共存。说明在该条件下,结晶产物以水菱铈型碳酸铈为主,也还有一些未转化完全的细颗粒碳酸铈。因此,降低水热处理温度会明显降低结晶速度。

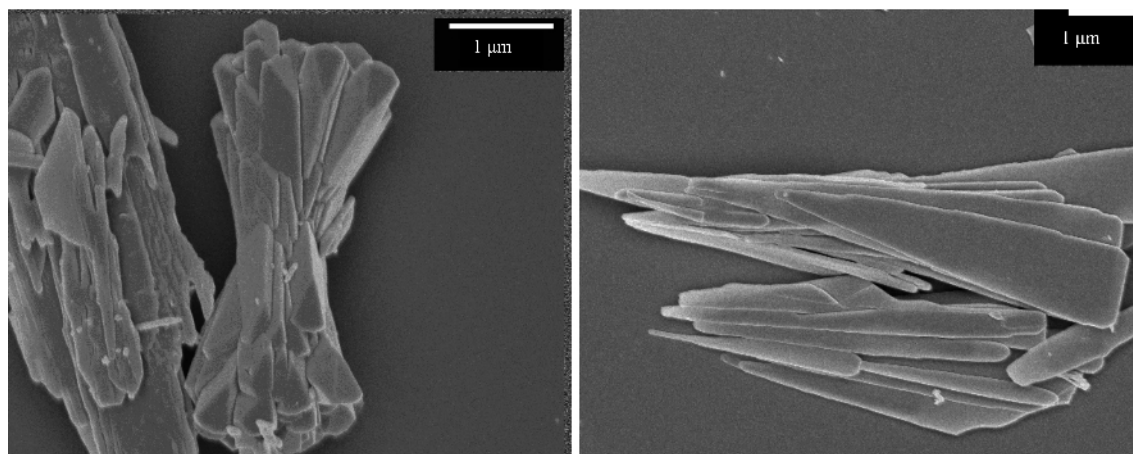


图 3 经 150 °C 水热 1 h 所得产物的扫描电镜照片(FMR=1.5)

Fig.3 SEM images of products prepared hydrothermal at 150 °C for 1 h(FMR=1.5)

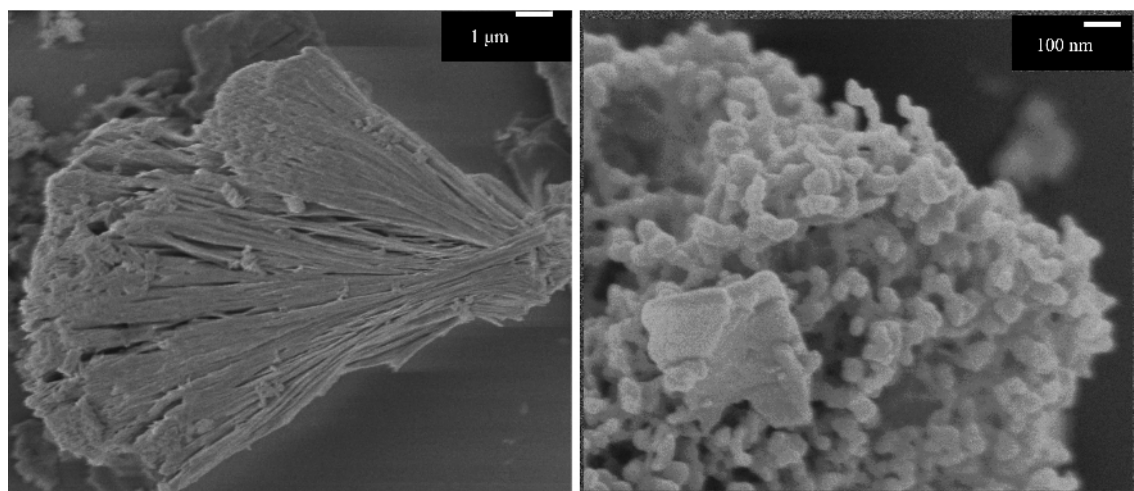


图 4 经 110 °C 水热 1 h 所得产物的扫描电镜照片(FMR=1.5)

Fig.4 SEM images of powders prepared hydrothermally at 110 °C for 1 h (FMR=1.5)

在同样的水热处理温度下延长水热处理时间至 5 h, 所得样品的电镜照片如图 5。可以发现, 细小的纳米颗粒已不见了, 所有的结晶都是由长条结晶连生的团聚体。说明结晶生长已基本完成, 而结晶的外形仍然以长条形结晶体连生的团聚体为主。从氧化物含量分析结果来看, 随着水热处理时间的延

长, 产物中氧化钕的含量增加, 且已超过了水菱钒型碳酸钕中的氧化钕含量, 说明此时已有大量的碱式碳酸钕形成, 但仍然有水菱钒型碳酸钕存在。从产物形貌与水菱钒型碳酸钕结晶形貌的类似性, 说明正交型碱式碳酸钕结晶是由水菱钒型碳酸钕结晶转化而来的。

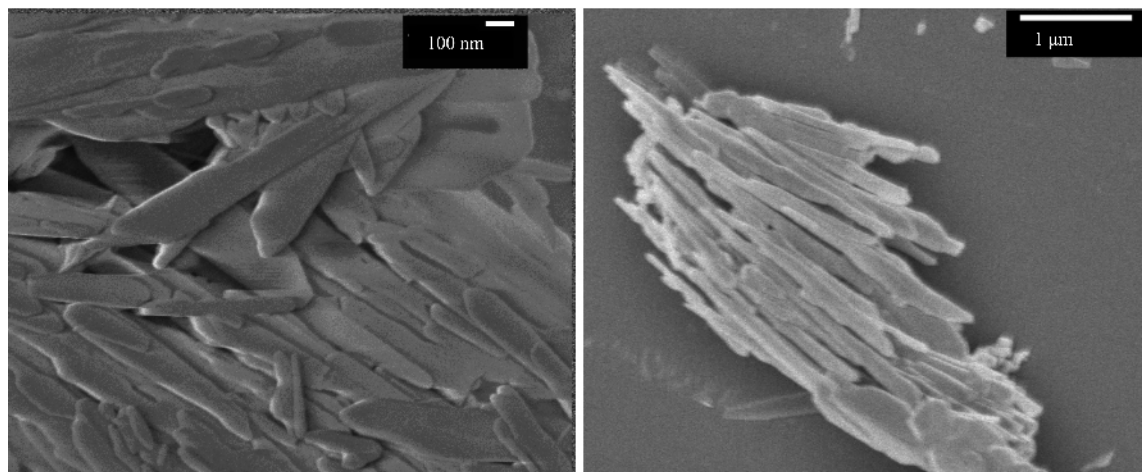


图 5 经 110 °C 水热 5 h 所得产物的扫描电镜照片(FMR=1.5)

Fig.5 SEM images of powders prepared hydrothermally at 110 °C for 5 h(FMR=1.5)

3 结 论

碳酸钕加量不过量的条件下, 无定型碳酸钕沉淀在 150 °C 下水热处理 1 h, 或在 110 °C 水热处理 5 h 均可制得氧化钕含量高的碱式碳酸钕。其形成过程可认为是通过水菱钒型碳酸钕的水解而转变来的。提高水热温度和时间有助于这一相转变过程的完成。结晶产物是由尖锥长形片状结晶或松球瓣结晶从中心部位的连生晶核向相反的两个方向生长而形成的哑铃形团聚颗粒。它们是由长和宽为微米级, 而厚度为纳米级的细晶所组成的聚集态结构。

参考文献:

- [1] LI Yong-Xiu(李永绣), HU Ping-Gui(胡平贵), HE Xiao-Bin(何小彬), *CN1141882A*
- [2] LI Yong-Xiu(李永绣), LI Min(黎 敏), HE Xiao-Bin(何小彬), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(Chin. J. Nonferrous Metals Soc.)*, **1998**, (1):165~169
- [3] LI Min(黎 敏), LI Yong-Xiu(李永绣). *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chinese Rare Earth Soc.)*, **1999**, **17**(Special Issue):112~115
- [4] LI Yong-Xiu(李永绣), HE Xiao-Bin(何小彬), HU Ping-Gui(胡平贵), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chinese. Rare Earth Soc.)*, **2000**, **18**(1):79~81
- [5] GU Zi-Ying(辜子英), LI Yong-Xiu(李永绣), HE Xiao-Bin(何小彬), et al. *Xitu(Chinese Rare Earths)*, **1997**, **17**(2):19~22
- [6] LI Yong-Xiu(李永绣), LI Min(黎 敏), HE Xiao-Bin(何小彬), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(11):1138~1141
- [7] LIU Song, MA Rong-Jun. *J. Crystal Growth*, **1999**, **203**:454~457
- [8] LENG Zhong-Yi(冷忠义), MA Ying(马 莹), XU Yan-Hui(许延辉), et al. *Xitu(Chinese Rare Earths)*, **2000**, **21**(6):26~29
- [9] YU Qing-Hua(喻庆华), LI Xian-Bo(李先柏). *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chinese Rare Earth Soc.)*, **1993**, **6**(11):171~173
- [10] LIU Song(柳 松), MA Rong-Jun(马荣峻). *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao (Chinese J. Nonferrous Metals Soc.)*, **1998**, (8):331~334
- [11] XU Jia-Sheng, XUE Dong-Feng. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(15):7750~7756
- [12] XU Jia-Sheng, XUE Dong-Feng. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, **67**(7):1427~1431
- [13] DING Jia-Wen(丁家文), LI Yong-Xiu(李永绣), HUANG Ting(黄 婷), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**:1213~1217
- [14] LI Yong-Xiu(李永绣), HUANG Ting(黄 婷), LUO Jun-Ming(罗军明), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(10):1561~1565
- [15] LI Yong-Xiu(李永绣), HU Chun-Yan(胡春燕), HUANG Ting(黄 婷), et al. *Xitu(Chinese Rare Earths)*, **2006**, **27**(1):23~26