

沉淀剂对 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 制备过程的影响

Effect of Precipitators on the Formation Process of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powder

王 璟, 白书欣, 张长瑞

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

WANG Jing, BAI Shu xin, ZHANG Chang-rui

(College of Aerospace and Materials Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 分别采用氨水和草酸铵作沉淀剂, 通过化学共沉淀法制备了单相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末。利用 DSC-TGA 和 XRD 等方法对 LZ 先驱体的煅烧分解过程、产物物相进行了分析和表征。结果表明: 氢氧化物先驱体在 400~750℃ 分解得到无定型的复合氧化物, 800℃ 保温 2.5h 即完成相转变形成单相组分的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 而草酸盐先驱体在 400~650℃ 草酸盐发生分解得到无定型氧化镧、氧化锆的混合物; 700℃ 以后, $\text{La}(\text{OH})_3$ 的分解、无定型氧化物晶化得到六方结构氧化镧与单斜相氧化锆、 Zr^{4+} 扩散到 La_2O_3 晶界生成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等三个反应同时进行。获得单相组分 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的煅烧条件至少要 1450℃, 保温 2.5h。草酸盐先驱体中镧和锆两种成分局部的分布不均匀是造成其处理温度比氨水法要高的直接原因。

关键词: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 化学共沉淀法; 氨水; 草酸铵

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0022-03

Abstract: Single phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders were synthesized by co-precipitation method using ammonia and oxalate ammonium as precipitant agent, respectively. The process and crystallography characters of these precursors were studied by means of DSC-TGA and XRD. The results show that the hydrate precursor decomposes into amorphous composites of oxides between 400~750℃ followed by crystallization of these oxides. The single phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ is formed just at 800℃ for 2.5h. And the oxalate precursor decomposes into mixture of amorphous oxides at 400~650℃; After 700℃, three reactions, such as the decomposition of $\text{La}(\text{OH})_3$, the crystallization of amorphous oxides and the solid state reaction between La_2O_3 and ZrO_2 , take place synchronously. The pure $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from oxalate precursor is not achieved until calcined at 1450℃ for 2.5h. The essence of higher heating temperature for oxalate precursor is pocketly La^{3+} and Zr^{4+} .

Key words: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; chemical co-precipitation; ammonia; oxalate ammonium

随着航空燃气轮机向高流量比、高推重比、高进口温度的方向发展, 燃烧室中的燃气温度和压力不断提高。为适应这一恶劣的工作环境, 发展了热障涂层(TBCs), 其作用是降低金属基体的实际温度、保护基体免受高温氧化等。最经典的热障涂层材料是氧化钇稳定氧化锆(YSZ), 但是 YSZ 在 1170℃ 以上容易发生相变和烧结, 已无法满足未来发展的需要。研究能替代 YSZ 在更高温度下使用的热障涂层材料是今后研究工作的重点^[1-3]。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) 熔点为 2300℃, 并具有非常高的结构稳定性、良好的抗烧结性能和较低的热导率($1.56 \sim 1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 是一种前景良好的高温热障涂层材料^[4,5]。

锆酸镧粉末可通过固相烧结反应法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法(Sol-gel)、自蔓延燃烧法、水热法等制

得^[4,6-9]。固相烧结反应法属于固相合成法, 是制备粉末最常用的方法之一。但产物中的成分容易产生偏差, 并且单相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的煅烧温度在 1450℃ 以上。水热法所需设备复杂昂贵。Sol-gel 法虽是比较理想简便易行的制备高活性超细粉体的方法, 但一般都要用到价格昂贵的醇盐, 对应用推广不利。自蔓延燃烧法步骤简单、不需要复杂设备, 可在较低的温度(900℃)下制备出单一相组成的超细 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末, 但在燃烧过程中, 材料经历了很大的温度变化, 非常高的加热和冷却速率使生成物中缺陷和非平衡相比较集中。与固相合成法相比, 化学共沉淀法的烧结温度大大降低, 烧结时间大大缩短。此外, 化学共沉淀还具有原料容易获得、粉末产量大、均匀性好、化学组成控制精确、粒度形貌可控、性能重复性优异等优点, 是制备

高性能锆酸镧粉末的最佳途径^[10]。

共沉淀法中可选用的沉淀剂种类繁多: 氨水、草酸、碳酸铵、碳酸氢铵、一水合肼、氢氧化钠和碳酸钠等^[11-16]。沉淀剂的选择对制备工艺和产物性能影响显著, 而目前用草酸铵作沉淀剂制备 LZ 的研究还未见报道。因此本工作采用化学共沉淀法, 分别选用氨水和草酸铵作沉淀剂制备出不同的镧锆前驱体, 研究不同沉淀剂对 LZ 前驱体热处理过程和煅烧温度的影响。

1 实验

采用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (工业纯)、 La_2O_3 ($\geq 99.99\%$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR)、氨水 (AR)、硝酸 (AR) 为原料。将氯化锆溶于水, 配成 Zr^{4+} 浓度为 1mol/L 的溶液; 将 La_2O_3 溶于浓硝酸, 也配成 La^{3+} 浓度为 1mol/L 的溶液; 将两种溶液按 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的组成原子配比混合溶液, 并将 pH 调至 1 左右, 搅拌均匀。将金属盐溶液逐滴加入到氨水 (1:1) 或者 0.05mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中, 不断搅拌, 立即生成沉淀。为使 La^{3+} 、 Zr^{4+} 沉淀完全, 整个过程利用氨水控制体系的 pH 值为 10.0。继续搅拌 30min 后, 抽滤, 用蒸馏水洗去沉淀中的 Cl^- , 再用无水乙醇冲洗, 将滤饼装入培养皿中, 在 120°C 干燥 12h, 经过研磨后, 装入刚玉坩锅中升温至设定的温度焙烧 2.5h, 自然冷却后取出。

采用 NETZSCH STA 449C 差式扫描量热仪测定 LZ 前驱体粉末在空气中的 TG 和 DTA 曲线, 采用氧化铝坩锅, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为室温 ~ 1300°C 。用 D/max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪对产物作相结构分析, 分析条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 工作电压 40kV , 工作电流 250mA , 扫描范围 $10^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的 DSC-TGA 分析

图 1(a) 为镧锆氢氧化物前驱体的 DSC-TGA 曲线。氢氧化物前驱体的质量损失曲线分 6 段。第 1 段低于 250°C , 伴随一个较大的吸热峰, 去吸附水是一个吸热过程, 因此该过程发生的是氢氧化物前驱体吸附水的脱去。第 2 段对应温度为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$, 放热峰不很明显。由于氯化铵的升华温度为 340°C , 因此, 这段的质量损失应该是由前驱体中未完全除去的 NH_4Cl 分解造成的。第 3, 4 段对应温度分别为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$

和 $600 \sim 800^\circ\text{C}$, 均对应一个吸热峰, 质量损失率约为 7.87% 。氢氧化物分解是一个吸热反应^[17]。因此可推断此过程对应氢氧化物前驱体失去结晶水, 分解生成无定型的氧化锆、氧化镧。第 5 段对应温度为 $800 \sim 900^\circ\text{C}$, 质量变化很小 ($< 1\%$), 但放热峰很尖锐, 峰值对应 852°C , 此过程可归结为无定形的复合氧化物晶化生成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。从曲线还可看出, 第 6 段, 也即 900°C 以后, 明显的吸热放热峰不再出现, 但是一直伴随质量损失, 这可能是由先驱体的持续脱水反应造成的。

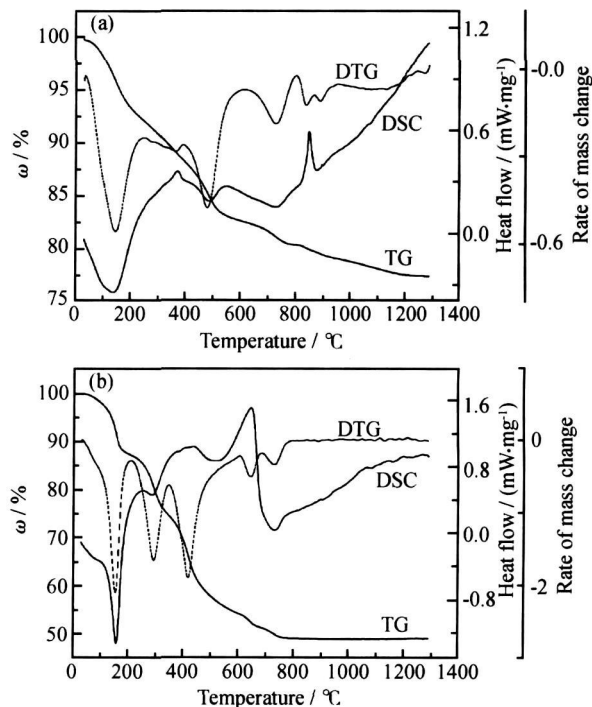


图 1 不同镧锆化合物的 DSC-TGA 曲线

(a) 氢氧化物前驱体; (b) 草酸盐前驱体

Fig. 1 DSC-TGA curves of La-Zr composites

(a) hydroxide; (b) oxalic acid

图 1(b) 为镧锆草酸盐前驱体的 DSC-TGA 曲线。草酸盐前驱体的质量损失曲线分 5 段, 前 4 段质量损失非常明显。第 1, 2 段低于 350°C , 伴随两个吸热峰, 峰位分别对应 160°C 和 288°C 。此段应为草酸盐在加热过程中, 失去吸附水造成的。第 3, 4 段分别位于 $350 \sim 520^\circ\text{C}$ 和 $520 \sim 680^\circ\text{C}$, 伴随两个放热峰, 峰位分别对应 420°C 和 646°C 。这两个放热峰对应的反应是草酸盐在升温过程中分解为 La_2O_3 、 ZrO_2 、 CO 和 CO_2 。继续升高温度, 在 733°C 附近出现一个小吸热峰, 并伴随质量损失, 现象与图 1(a) 非常类似。而前驱体 A 在该温度对应的反应是氢氧化物分解, 这说明前驱体 B 中亦含有氢氧化物。后面将作进一步分析。 800°C 之后, 直到测试结束, 样品的质量基本没有变化, 并且吸热放热效应也不明显。

2.2 煅烧产物的 XRD 分析

用氨水作沉淀剂得到的先驱体是 La 和 Zr 的氢氧化物。用草酸铵作沉淀剂得到的先驱体是草酸镧和草酸锆的混合物。图 2 所示分别为氢氧化物(图 2(a))和草酸盐(图 2(b))先驱体在不同温度下煅烧 2.5h 后所得产物的 XRD 谱。

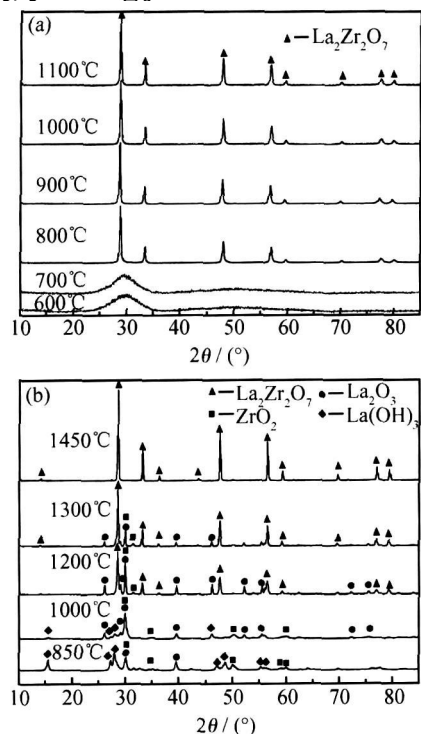


图 2 不同热处理温度下钆酸镧粉末的物相组成

(a) 氢氧化物先驱体; (b) 草酸盐先驱体

Fig. 2 XRD patterns of lanthanum zirconate ceramic

powders treated at different temperatures

(a) hydroxide; (b) oxalic acid

从图 2(a) 可以发现, 热处理后, 氢氧化物分解, 生成无定型的氧化物混合物。直到热处理温度升高到 700 °C, 微粉仍然保持这种无定型态。随着热处理温度的增加, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶相逐渐形成, 经 800 °C 以上温度煅烧后的陶瓷微粉的 XRD 曲线具有尖锐的特征峰, 说明已形成单一的烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相。XRD 显示的晶化温度略低于 DSC 测试结果, 原因可能是到差热分析的滞后效应。由图 2(a) 还可看出, 继续升高温度, 粉末结晶更完整, 密度提高, 导致衍射峰宽度随温度升高而减小, 衍射峰的强度增大。

由图 2(b) 可知, 草酸盐先驱体在低温下煅烧得到的也是无定型的氧化物。在 850 °C 煅烧 2.5h, 除小部分无定型产物晶化为 La_2O_3 , ZrO_2 之外, 还存在少量没有分解完全的 $\text{La}(\text{OH})_3$; 热处理温度升至 1000 °C, La_2O_3 , ZrO_2 含量增多, $\text{La}(\text{OH})_3$ 比例减小, 但仍未完全消失。随着热处理温度的增加, 到 1200 °C, 煅烧产

物的 XRD 曲线中已呈现明显的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的特征衍射峰, 同时氧化镧仍继续增多, 说明无定型氧化物晶化生成六方相氧化镧和单斜相氧化锆的反应与晶化产物的固相反应同时进行, 前者占主导, 另一方面也说明 LZ 是由于 Zr^{4+} 向 La_2O_3 扩散的形成的。在 1300 °C, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的衍射峰强度增大, 而氧化物含量明显减少, 说明反应开始以后者为主。固相反应一直持续到 1450 °C, 得到具有单相结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末。 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的分解、无定型氧化物的晶化、 La_2O_3 与 ZrO_2 的固相反应分别对应吸热、放热和吸热。在 1000 °C 以后, 三个反应同时进行, 且速率缓慢, 完美的解释了 DSC 曲线上热量变化不明显之现象。镧碱性较强, 需要在高 pH 下才能沉淀完全, 而草酸铵的水溶液呈弱酸性, 所以还要靠加入氨水将 pH 值调至 10。少量未沉淀的 La^{3+} 与氨水反应生成 $\text{La}(\text{OH})_3$, 进一步证实图 1(b) 中 DSC 曲线上 733 °C 吸热峰是由 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的分解造成, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的分解温度较低。

由以上结果可知, 在这两种情况下, LZ 的形成机理是不相同的。氢氧化物先驱体的反应温度如此之低可能是因为主盐在与 NH_4OH 反应时, 生成了镧锆复合氢氧化物, La, Zr 两种离子作为一种化合物中的成分共存于复合氢氧化物, 达到了 La^{3+} , Zr^{4+} 在原子水平的混合, 缩短了生成钆酸镧的反应时间, 降低了单相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的合成温度。而草酸镧和草酸锆分子较大, La^{3+} 和 Zr^{4+} 两种离子主要在固相界面上发生接触。所以在煅烧产物中 ZrO_2 的含量总是远远低于 La_2O_3 的含量。而没有达到原子水平的均匀混合。所以煅烧后得到的是 La_2O_3 和 ZrO_2 的混合物, 继续升高温度, 反应机理与传统的固相反应类似, Zr^{4+} 扩散到 La_2O_3 晶界上形成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 故生成单相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的温度高达 1450 °C。比利用氢氧化物先驱体制备单相 LZ 的煅烧温度高 650 °C。

3 结论

(1) 采用化学共沉淀法, 利用氨水或者草酸铵作沉淀剂均可制备出具有烧绿石结构的单相钆酸镧粉末, 但草酸铵法的煅烧温度比氨水法高 650 °C。

(2) 沉淀剂对反应过程和反应机理影响显著。氢氧化物先驱体煅烧时, 先分解得到无定形复合氧化物, 然后发生晶化反应直接得到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体。草酸盐先驱体煅烧时, 先分解得到氧化物的混合物, 再通过固相反应合成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体。

(3) 先驱体中离子的分布状况是造成以上差异的主要因素。

(下转第 88 页)

和降水周期,认为用量 5g/kg 可以满足实际使用要求。

(2) PAAM 树脂吸水保水性能好,用量为 1g/kg 与 3g/kg 已明显改善土壤蓄水保水能力,但还不能满足实际使用要求,超过 5g/kg 时对土壤改良效果明显下降,因此该树脂施用量的临界值应为 5g/kg。

(3) 砂质土壤自身保水能力差,但结构疏松,且表面硅烷醇极性基团与 PAAM 树脂亲和性好,两者产生协同作用,使土壤团粒结构得到显著改善,蓄水保水能力大大提高,故 PAAM 树脂更适合施用于砂质土壤中。

(4) PAAM 树脂属离子型保水剂,耐盐性差,对 0.9% NaCl 溶液的吸液倍率低,在盐碱地区施用后对土壤保水和蓄水能力提高不大,故不适用于在高盐碱地区使用。

参考文献

- [1] 王爱勤. 有机-无机复合高吸水树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 谢建军, 刘新容, 梁吉福, 等. 丙烯酸/丙烯酰胺共聚吸水树脂凝胶率及洗液性能[J]. 中南林业科技大学学报, 2007, 27(3): 54-59.
- [3] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] 吴季怀, 林建明, 魏月琳, 等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

- [5] 李法虎. 土壤物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 庄文化, 冯浩, 吴普特. 高分子保水剂农业应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 265-270.
- [7] 邵明安, 王全九, 黄明斌. 土壤物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [8] JOHNSON M S, VELTKAMP C J. Structure and functioning of water-storing agricultural polyacrylamides[J]. J Sci Food Agri, 1985, 36: 789-793.
- [9] 郑易安, 杨遼, 王爱勤. PAA-AM/SH/MT 多功能保水剂的溶胀和保水性能研究[J]. 中国农业通报, 2007, 23(4): 435-439.
- [10] 彭冲, 李发虎, 潘兴瑶. 聚丙烯酰胺施用对碱土和非碱土水传导度的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(5): 835-842.
- [11] SEPASKHAH A R, BAZRAFSHAM JAHROMI A R. Controlling run off and erosion in sloping land with polyacrylamide under a rainfall simulator[J]. Biosystems Engineering, 2006, 93(4): 469-474.

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3109)

收稿日期: 2009-04-03; 修订日期: 2009-11-16

作者简介: 谢建军(1964—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料和聚合反应工程研究, 联系地址: 中南林业科技大学林学院(410004), E-mail: xiejianjun12@sina.com

(上接第 24 页)

参考文献

- [1] CLARKE D R, PHILLIPS S R. Thermal barrier coating materials[J]. Materialstoday, 2005: 22-29.
- [2] CAO X Q, VASSEN R, STOVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1-10.
- [3] STOVER D, PRACHT G, LEHMANN H, et al. New material concepts for the next generation of plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, 13(1): 76-83.
- [4] ZHOU H M, YI D Q, YU Z M, et al. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438: 217-221.
- [5] LI J Y, DAI H, LI Q, et al. Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering resistance[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 133: 209-212.
- [6] LIAN J, WANG L M, HAIRE R G, et al. Ion beam irradiation in La₂Zr₂O₇-Ce₂Zr₂O₇ pyrochlore[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, 218: 236-243.
- [7] 谢亚红, 刘瑞泉, 李志杰, 等. Ga, Ce 双掺杂烧绿石型复合氧化物的合成及离子导电性能研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(5): 551-554.
- [8] TONG Y P, WANG Y P, YU Z X. Preparation and characterization of pyrochlore La₂Zr₂O₇ nanocrystals by stearic acid method[J]. Materials Letters, 2008, 62: 889-891.

- [9] KOMARNENI S. Hydrothermal preparation of low expansion NZP family of materials[J]. International Journal of High Technology Ceramic, 1988, 4: 31-39.
- [10] NAIR J, NAIR P, DOESBURG E B M, et al. Preparation and characterization of lanthanum zirconate[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 4517-4523.
- [11] LUTIQUE S, JAVORSK P, KOINGS R J M. Low temperature heat capacity of Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore[J]. Journal of Chemistry Thermodynamics, 2003, 35: 955-965.
- [12] 赵青, 常爱民, 简家文, 等. 改性溶胶-凝胶法制备 ZrO₂ 纳米粉及其团聚控制[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 683-686.
- [13] 李敦钊, 黄新春, 冀晓鹏, 等. 碳酸盐热分解制备纳米 YSZ 粉末及其涂层研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007, (S1): 34-37.
- [14] 杨有利, 伍光凤, 严磊, 等. 化学共沉淀法低温合成 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 多晶[J]. 热加工工艺, 2007, 36(16): 16-18.
- [15] MATSUMURA Y, YOSHINAKA M, HIROTA K, et al. Formation and sintering of La₂Zr₂O₇ by the hydrazine method[J]. Solid State Communications, 1997, 104(6): 341-345.
- [16] 刘红华, 王志义, 于爱华, 等. 共沉淀法制备纳米 Al₂O₃/TiO₂ 复合粉体[J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24(5): 419-421.
- [17] 杨波, 王志兴, 郭华军, 等. 室温固相反应-煅烧分解法制备镍锰氧化物[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1705-1710.

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2009-09-10

作者简介: 王璟(1982—), 女, 在读博士, 从事高温热结构及热防护研究, 联系地址: 湖南长沙国防科技大学航天与材料工程学院 501 教研室(410073), E-mail: jingwang@nudt.edu.cn