

DOI: 10.11973/jxgccl201606012

熔盐法合成烧绿石结构 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体

黄 仲, 李赛赛, 谭 操, 刘江昊, 鲁礼林, 张少伟, 张海军

(武汉科技大学材料与冶金学院, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 以氧化锆和氧化镧为反应原料, 以氯化钾-氯化锂为熔盐介质, 采用熔盐法制备了烧绿石结构锆酸镧($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)粉体, 研究了反应温度和熔盐含量对该粉体纯度的影响, 并分析了其显微结构。结果表明: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体除了由原料直接反应合成外, 还有部分是由 La_2O_3 与熔盐先生成中间产物 LaOCl , 该中间产物再与 ZrO_2 反应而生成; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的生成量随反应温度的升高而增加, 随熔盐含量的增加先增后减; 当熔盐与反应原料的质量比为 3:1 时, 在 1 200 °C 下反应 3 h 后可以合成纯 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的粉体, 其形貌与原料 ZrO_2 粉体的基本相似, 呈无规则颗粒状, 晶粒大小为 80~200 nm。

关键词: 烧绿石结构; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 熔盐法; 反应温度; 显微结构

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2016)06-0055-04

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powder with Pyrochlore Structure by Molten Salt Synthesis

HUANG Zhong, LI Sai-sai, TAN Cao, LIU Jiang-hao, LU Li-lin, ZHANG Shao-wei, ZHANG Hai-jun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Materials and Metallurgy,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders with pyrochlore structure were synthesized by the molten salt method with zirconium oxide and lanthanum oxide as reaction materials and with potassium chloride and lithium chloride as reaction media. The influences of reaction temperatures and molten salt content on the powder purity were investigated and the microstructures of the prepared powders was analyzed. The results show that apart from that directly prepared by the reaction materials, the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders were also synthesized by the reaction of ZrO_2 powder with intermediate product of LaOCl produced by the reaction of La_2O_3 powder with molten salts. The production of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase increased with the increase of the reaction temperature and first increased then decreased with the molten salt content increase. Pure $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powder was obtained under the condition of reaction at 1 200 °C for 3 h with the mass ratio of molten salt to reaction material of 3:1. The morphology of the prepared $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powder was similar to that of raw material ZrO_2 powder, showing an irregular particle shape with grain sizes of 80—200 nm.

Key words: pyrochlore structure; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; molten salt method; reaction temperature; microstructure

0 引 言

烧绿石结构的锆酸镧($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 缩写为 LZO)

具有高熔点(2 300 °C)、低热导率(1 000 °C 时为 $1.56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、优良的热稳定性及可吸收紫外光等特性, 广泛应用于结构陶瓷、热障涂层(TBCs)、高温超导以及光催化等领域^[1-6]。

LZO 粉体的制备方法主要有水热法^[7]、共沉淀法^[1]、燃烧法^[8]、溶胶-凝胶法^[2,9]及熔盐法^[10-11]等。其中, 熔盐法因其特有的液相反应环境, 实现了反应物在分子尺度上的均匀混合, 能有效解决固-固反应时反应物扩散路径过长的问题, 最终达到低温快速合成目标产物的目的。目前, 有关熔盐法制备 LZO

收稿日期: 2015-11-25; 修订日期: 2016-04-26

基金项目: “973”计划前期研究专项(2014CB660802); 国家自然科学基金面上资助项目(51272188, 51472184, 51472185); 湖北省自然科学基金重点资助项目(2013CFA086); 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目(2013BHE002)

作者简介: 黄仲(1990—), 男, 湖北咸宁人, 硕士研究生。

导师: 张海军教授

粉体的研究报道相对较少。Mao 等^[10]以 ZrOCl_2 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,先采用共沉淀法制备了 $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,再以 NaNO_3 - KNO_3 为熔盐介质,在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 6 h 后制备了平均粒径为 20 nm 的 LZO 粉体;Wang 等^[11]同样采用共沉淀法先制得前驱体,再以 Na_2SO_4 - K_2SO_4 为熔盐介质,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h 后合成了粒径为 60~90 nm 的 LZO 粉体。但是,上述方法均要先采用共沉淀法制备前驱体,然后再进行熔盐反应,整个制备过程较为复杂、成本相对较高。此外,Mao 等合成的 LZO 相为萤石结构,而 Wang 等合成的烧绿石结构 LZO 相的纯度不高,且结晶度低,均不利于 LZO 粉体的后续应用。为此,作者以相对廉价的氧化镧(La_2O_3)和氧化锆(ZrO_2)粉体为原料,以 KCl - LiCl 为熔盐介质,采用熔盐法合成了烧绿石结构 LZO 粉体,研究了反应温度和熔盐含量对 LZO 粉体合成过程的影响。

1 试样制备与试验方法

试验原料为 ZrO_2 粉,纯度不低于 99.0%,由国药集团化学试剂有限公司提供; La_2O_3 粉,纯度不低于 99.0%,由上海山浦化工有限公司提供; KCl ,纯度不低于 99.5%,由天津博迪化学试剂有限公司提供; LiCl ,纯度不低于 97.0%,由国药集团化学试剂有限公司提供。以 ZrO_2 与 La_2O_3 为反应原料,两者物质的量比为 2:1;由 KCl 和 LiCl 组成熔盐介质,两者物质的量比为 0.41:0.59;熔盐与反应原料的质量比($m_s:m_r$)分别为 0,1:1,3:1,5:1,按以上配比称取原料并在玛瑙研钵中混合均匀后,置于马弗炉中分别在 900,1 000,1 100,1 200 $^\circ\text{C}$ 下反应 3 h,随炉降至室温,反应产物经洗涤、过滤、干燥后备用。

采用 X'pertpro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成,利用 Rietveld 法对 XRD 谱进行全谱拟合并计算各物相的相对含量;采用 Nova400NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察显微结构。

2 试验结果与讨论

2.1 反应温度对产物的影响

由图 1 可知,当反应温度为 900 $^\circ\text{C}$,熔盐与反应原料质量比为 3:1 时,反应产物中出现了 LZO 相(JCPDS 71-2363),但主晶相仍为 ZrO_2 相(JCPDS 78-0047)和 LaOCl 相(JCPDS 89-6883);随着反应温度的升高,LZO 相的衍射峰强度增强, ZrO_2 和

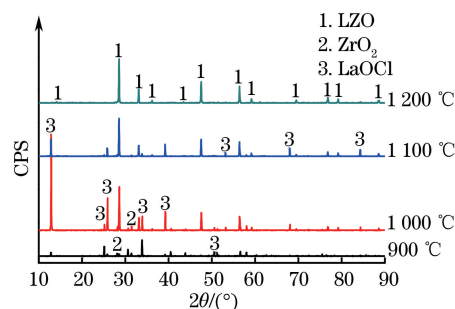


图 1 在不同温度反应 3 h 产物的 XRD 谱($m_s:m_r=3:1$)

Fig.1 XRD patterns of final products prepared at various temperatures for 3 h

LaOCl 相的衍射峰强度减弱;当反应温度达到 1 200 $^\circ\text{C}$ 时,反应产物的 XRD 谱中仅有 LZO 相的衍射峰,杂质相的衍射峰均已消失。由此可见,升高反应温度有利于 LZO 粉体的合成,这是因为温度的升高提高了反应物的溶解度,使得更多的反应原料能充分混合均匀,同时也增强了熔盐介质的流动性,使得反应原料之间的碰撞几率增大^[12-13]。

由图 2 可知,当反应温度为 900 $^\circ\text{C}$ 时,产物中 LZO 相的含量(质量分数,下同)仅为 21%,而 ZrO_2 相和 LaOCl 相的含量分别为 37%,42%;当反应温度升高至 1 000 $^\circ\text{C}$ 时,LZO 相的含量增至 63%, ZrO_2 相和 LaOCl 相的含量分别下降至 12%,25%;当反应温度升高至 1 100 $^\circ\text{C}$ 时,LZO 相的含量增至 80%,但产物中依然存在约 10% 的 ZrO_2 相和 LaOCl 相;进一步升高反应温度至 1 200 $^\circ\text{C}$,产物中 LZO 相的含量达到 100%。

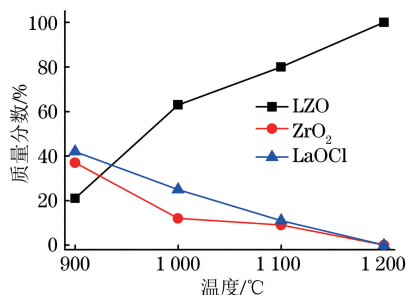
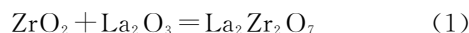


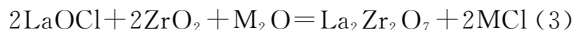
图 2 在不同温度反应 3 h 产物中各物相的相对含量($m_s:m_r=3:1$)

Fig.2 Relative phase content of final products prepared at various temperatures for 3 h

LZO 主要由 ZrO_2 和 La_2O_3 反应生成。



但由图 1 和图 2 分析可知,LZO 的合成并非完全是通过式(1)进行的,还有部分通过中间产物 LaOCl 得到,即部分 La_2O_3 会在较低反应温度下先与体系中的氯盐反应生成中间产物 LaOCl ,而后随着反应温度的升高, LaOCl 再与 ZrO_2 反应生成 LZO。



式中:M 为钾或锂元素。

2.2 熔盐含量对产物的影响

由图 3 可知,当反应体系中不添加熔盐介质时,反应产物的主晶相为 ZrO_2 和 La_2O_3 ,其 XRD 谱中只有微弱的 LZO 相的衍射峰,说明 ZrO_2 和 La_2O_3 几乎没有发生反应;当熔盐与反应原料的质量比为 1:1 时,产物的主晶相为 LZO,但依然存在着 ZrO_2 相和 La_2O_3 相,这说明添加熔盐后促进了 ZrO_2 和 La_2O_3 的反应;当熔盐与反应原料的质量比增加至 3:1 时,产物中开始出现了 LaOCl 中间相,质量比达到 5:1 时, LaOCl 相的衍射峰明显增强。

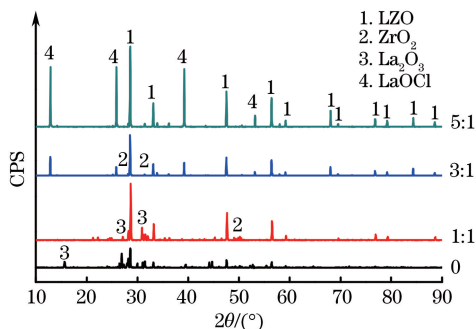


图 3 不同 $m_s:m_r$ 的原料在 1 100 °C 反应 3 h 产物的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of final products prepared at 1 100 °C for 3 h with raw materials of different $m_s:m_r$

由图 4 可知,不添加熔盐介质时,产物中 LZO 相的含量只有约 31%;当熔盐与反应原料的质量比为 1:1 时,LZO 相的含量增至 50%,表明添加熔盐介质有利于 LZO 相的合成,但同时还存在着约 28% ZrO_2 相和 22% La_2O_3 相;当质量比增至 3:1 后,LZO 相的含量增至 80%, La_2O_3 相消失,中间产物 LaOCl 物相的含量增为约 10%;质量比增至 5:1 后,LZO 相的含量降至 58%,而 LaOCl 的含量则升至 24%。

以上结果表明,适量的熔盐介质有利于 LZO

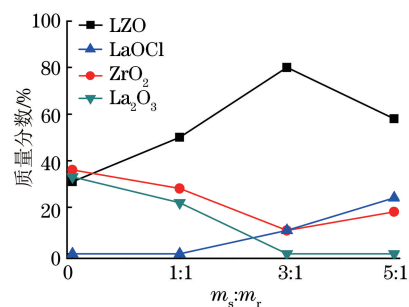


图 4 不同 $m_s:m_r$ 的原料在 1 100 °C 反应 3 h 产物中各物相的相对含量

Fig.4 Relative phase content of final products prepared at 1 100 °C for 3 h with raw materials of different $m_s:m_r$

的合成,其所提供的液相环境使一种或多种反应物能以分子或离子状态存在,继而快速反应而得到目标产物(即“溶解-反应”过程)。当熔盐含量过低时,所产生的液相量不足以使所有的反应物处于液相环境,仅局部会发生“溶解-反应”过程,因而限制了 LZO 的合成^[13],而过高的熔盐含量又会在反应体系中生成大量的 LaOCl 相,降低 LZO 的纯度。

2.3 显微结构

由图 5 可知, ZrO_2 粉体为无规则颗粒状,粒径约为 5 μm ,由大量晶粒尺寸处于纳米范围的小晶粒团聚组成; La_2O_3 粉体为无规则的海绵状团聚体,粒径约为 1 μm ;当熔盐与反应原料质量比为 3:1,在 1 200 °C 反应 3 h 后,合成的 LZO 粉体呈无规则颗粒状,晶粒大小为 80~200 nm,其形貌与 ZrO_2 粉体的原始形状基本相似。由文献[14—16]可知, La_2O_3 在 KCl 和 LiCl 组成的熔盐介质中溶解度较高,而 ZrO_2 的很低。在高温条件下,溶解于熔盐介质中的 La_2O_3 分子会扩散到几乎不溶解的 ZrO_2 颗粒的表面,通过原位反应而得到 LZO 粉体,因此产物 LZO 与原料 ZrO_2 的原始微观形貌相似,在其合成过程中“模板合成”机理起主导作用。

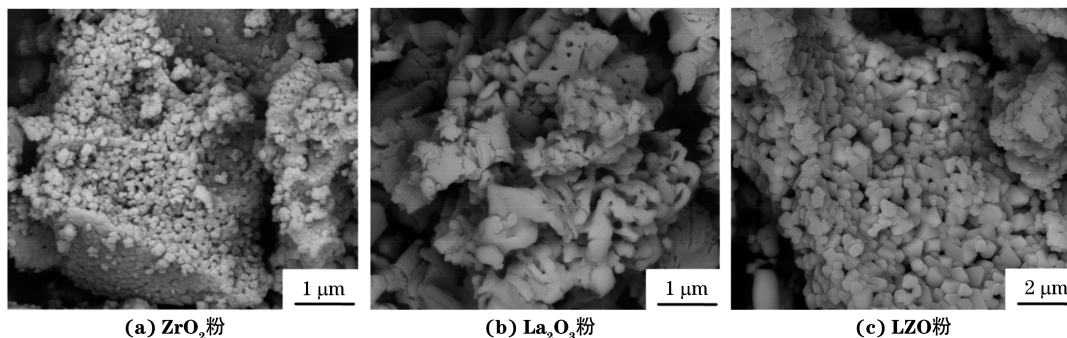


图 5 ZrO_2 、 La_2O_3 粉体以及 $m_s:m_r$ 为 3:1 的原料在 1 200 °C 反应 3 h 合成 LZO 粉体的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of ZrO_2 (a), La_2O_3 (b) and LZO powders (c) prepared at 1 200 °C for 3 h with raw materials of $m_s:m_r=3:1$

3 结 论

(1) 以 La_2O_3 和 ZrO_2 为反应原料、 KCl-LiCl 为熔盐介质,采用熔盐法成功合成了烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相除了由反应原料直接合成外,还有部分是由 La_2O_3 与熔盐反应生成中间产物 LaOCl ,该中间产物再与 ZrO_2 反应而生成。

(2) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的生成量随着反应温度的升高而增加,随着熔盐含量的增加先增后减;反应温度的升高促进了 LaOCl 中间相和 ZrO_2 的反应,过多的熔盐引入导致生成过多的中间相 LaOCl 。

(3) 当熔盐与反应原料的质量比为 3:1 时,在 1 200 °C 下反应 3 h 后可以合成纯 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体,该粉体呈无规则颗粒状,晶粒大小为 80~200 nm,其形貌与 ZrO_2 粉体的原始形状基本相似,是通过“模板合成”机理合成的。

参考文献:

- [1] VASSEN R, CAO X, TIETZ F, *et al.* Zirconates as new materials for the thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(8): 2023-2028.
- [2] WANG S X, WEI L, WANG S, *et al.* Synthesis of nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a non-alkoxide sol-gel method: from gel to crystalline powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 105-112.
- [3] HONG Q J, USHAKOV S V, NAVROTSKY A, *et al.* Combined computational and experimental investigation of the refractory properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Acta Materialia*, 2015, 84: 275-282.
- [4] GUO X, ZHANG J. First principles study of thermodynamic properties of lanthanum zirconate [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2014, 1(1): 25-34.
- [5] DI G G, MARRA F, SCHIOPPA M, *et al.* Evolution of microstructural and mechanical properties of lanthanum zirconate thermal barrier coatings at high temperature [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 268: 298-302.
- [6] TONG Y, ZHU J, LU L, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465 (1): 280-284.
- [7] CHEN D, XU R. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) powders [J]. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(3): 409-417.
- [8] ARUNA S T, SANJEEVIRAJA C, BALAJI N, *et al.* Properties of plasma sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating fabricated from powder synthesized by a single-step solution combustion method [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 219: 131-138.
- [9] RAO K K, BANU T, VITHAL M, *et al.* Preparation and characterization of bulk and nano particles of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel method [J]. *Materials Letters*, 2002, 54(2): 205-210.
- [10] MAO Y, GUO X, HUANG J Y, *et al.* Luminescent nanocrystals with $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ composition synthesized by a kinetically modified molten salt method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1204-1208.
- [11] WANG X, ZHU Y, ZHANG W. Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by molten salts method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(20): 1049-1051.
- [12] LI Z S, LEE W E, ZHANG S W. Low-temperature synthesis of CaZrO_3 powder from molten salt [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(2): 364-368.
- [13] HUANG Z, LIU J H, DENG X G, *et al.* Low temperature molten salt preparation of molybdenum nanoparticles [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 54: 315-321.
- [14] ZHANG S W, JAYASEELAN D D, BHATTACHARYA G, *et al.* Molten salt synthesis of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel powder [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(5): 1724-1726.
- [15] LI Z S, ZHANG S W, LEE W E. Molten salt synthesis of LaAlO_3 powder at low temperatures [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 3201-3205.
- [16] CHERGINETS V L, DEINEKA T G, DEMIRSKAYA O V, *et al.* Potentiometric investigation of oxide solubilities in molten KCl-NaCl eutectic: the effect of surface area of solid particles on the solubilities [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 531: 171-178.
- [15] ERDOGAN M. The effect of new ferrite content on the tensile fracture behavior of dual phase steels [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 3623-3630.
- [16] HASEGAWA K, KAWAMURA K, URABE T, *et al.* Effects of microstructure on stretch-flange-formability of 980 MPa grade cold-rolled ultra-high strength steel sheets [J]. *ISI International*, 2004, 44(3): 603-609.
- [17] 刘禹门. 铁素体珠光体钢的变形与断裂 [J]. *金属热处理学报*, 1982, 3(1): 1-10.
- [18] 黄孝瑛, 郭薇, 潘天喜, 等. 珠光体钢微观结构和断裂过程的 TEM 研究 [J]. *金属学报*, 1987, 23(3): 200-204.

(上接第 45 页)

- [10] 李龙, 丁桦, 温景林, 等. 铁素体和贝氏体复相组织低碳钢的力学特性 [J]. *材料研究学报*, 2007, 21(5): 517-522.
- [11] 王卫卫, 丁桦, 唐正友, 等. 铁素体贝氏体钢的扩孔性能 [J]. *钢铁研究学报*, 2009, 21(6): 48-52.
- [12] 蔡明晖, 丁桦, 张建苏, 等. 经济型铁素体/贝氏体高扩孔钢的组织与性能 [J]. *钢铁*, 2008, 43(8): 77-85.
- [13] 谷海容, 张建, 杨兴亮, 等. 高扩孔型铁素体/贝氏体双相钢组织性能研究 [J]. *武汉科技大学学报*, 2011, 34(6): 419-423.
- [14] 方圆, 刘雅政, 周乐育, 等. 马氏体体积分数对热轧双相钢形变位错结构和断裂的影响 [J]. *钢铁*, 2009, 44(8): 89-92.