

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0837-05

化学共沉淀法制备正铌酸镧过程中杂相的形成与控制^①

张志力, 李永绣, 刘 蓓, 黄惠珍, 周 浪
(南昌大学 化学与材料学院, 南昌 330047)

[摘 要] 从多酸化学的角度, 讨论了在化学共沉淀法制备正铌酸镧(LaNbO_4) 过程中, 不同 pH 条件对产物相组成的影响。结果表明: 在酸性条件下, 由于同多酸盐的析出, 产物中有部分偏铌酸镧相 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 存在; 在碱性条件下, 由于铌酸盐的水解受到抑制, 可以制备得到相组成相对单一的正铌酸镧相; 对酸性条件下得到的无定形前驱体粉末进行碱化处理可以降低烧成正铌酸镧相中的杂相含量。

[关键词] 正铌酸镧; 化学共沉淀法; 偏铌酸镧相

[中图分类号] TQ 174

[文献标识码] A

化学共沉淀法是近年来备受关注的陶瓷粉体制备方法。相对于传统的高温固相合成方法, 化学共沉淀法的反应机理和途径较为复杂, 较难于大规模生产, 但由于它是在原子、分子水平上通过反应、成核、成长、收集和处理来获得前驱体粉末的, 因而一般具有粉末颗粒纯度高、颗粒微细、均匀以及晶化温度低、烧结活性高的优点。作者曾通过化学共沉淀法合成了正铌酸镧(LaNbO_4) 陶瓷多晶粉体^[1], 它作为一种铁弹性与相变特性特殊的稀土化合物^[2~8], 在陶瓷增韧和形状记忆效应方面的潜在应用引起我们的关注。然而实验中发现, 由于铌酸根离子在不同溶液状态下的水解, 使得化学共沉淀法制备的 LaNbO_4 产物的相组成纯度在一定程度上受到影响。

在多酸化学研究的领域, 对同多酸铌阴离子 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 的研究也一直为广大化学工作者所关注^[9]。由于铌的简单氧化物在溶液中的状态极其复杂, 依溶液性质的不同, 会发生不同程度的水解反应而形成同多酸铌阴离子, 对涉及从溶液中合成含铌化合物的过程产生严重的影响。为此, 本文作者试图从多酸化学的角度, 探讨在不同 pH 环境和多种阳离子共存的环境下, 同多酸铌阴离子的水解反应及其正盐和酸式盐析出对 LaNbO_4 相组成的影响, 寻求消除杂相形成的有效方法, 以期得到组成和粒度均匀的 LaNbO_4 陶瓷粉体。

1 实验方法

化学共沉淀法的主要步骤为: ①将 99.9% 的

Nb_2O_5 (来自九江有色金属冶炼厂) 和分析纯 K_2CO_3 按大于 1:3 的比例在 950 °C 以上温度共熔 2 h, 将共熔物溶解并过滤, 得到澄清滤液; ②将精确称量一定量的 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (来自江西省稀土研究所) 用适量 HCl 溶液溶解, 得到 LaCl_3 溶液; ③将 ①中得到的澄清滤液和 ②中稍过量 LaCl_3 溶液反应, 通过滴加硝酸调节 pH 值至 4~5 或滴加氨水调节 pH 值 9~10, 分别得到白色絮状沉淀产物, 经陈化, 过滤, 洗涤, 低温烘干, 得到白色粉末, 酸性条件下制备的粉称酸性粉, 碱性条件下制备的粉称碱性粉; ④将酸性粉重新分散在水中, 滴加氨水至 pH 9~10, 并搅拌处理若干小时后再经陈化, 过滤, 洗涤, 低温烘干, 得到白色粉末颗粒, 称为碱处理过的酸性粉。

作为对比, 同时进行了固相反应法制备 LaNbO_4 粉末, 主要步骤为: 将 Nb_2O_5 与 La_2O_3 (由 99.9% 的 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 经 800 °C 烧制而成) 按摩尔比 1:1 混合、球磨、烘干后, 在一定温度下煅烧。

实验中溶液 pH 测定用梅特勒-托利多 Delta320-SPH 计, XRD 分析用日本理学 BMX-3B 型衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$), 粒度测定用 LS601 型激光粒度仪, 差热分析采用法国 Setaram 公司 TGA92 高温综合热分析仪。

2 结果与讨论

2.1 反应机理和物相分析

图 1(a) 所示为共沉淀法制备的酸性无定形粉

① [基金项目] 江西省自然科学基金资助项目(9950030); 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开发课题资助项目(KF0001)
[收稿日期] 2001-09-02; [修订日期] 2001-11-26 [作者简介] 张志力(1968-), 女, 讲师, 博士研究生。

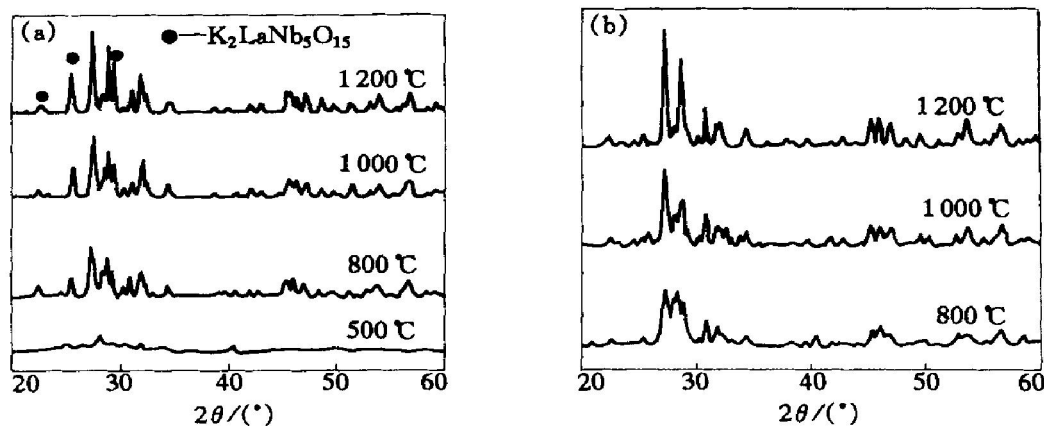


图 1 共沉淀法制备的无定形粉经 2 h 不同温度煅烧后的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectra of coprecipitation powder calcined under different temperature for 2 h

(a) —Acid powder; (b) —Alkaline powder

经 2 h 不同温度煅烧后的 X 射线衍射图谱, 图 1(b) 所示为共沉淀法制备的无定形碱性粉经 2 h 不同温度煅烧后的 X 射线衍射图谱。可以看到, 化学共沉淀法在 2 种 pH 环境中制备的粉末有所不同。在酸性条件下, 在 800 °C 以上至 1 200 °C 煅烧时, 主晶相为 LaNbO_4 的晶化结构, 但有杂相存在, 且杂相的强度随晶化温度提高而增强, 至 1 200 °C 时的杂相峰强较显著。对其中含有的杂质相的鉴定表明, 杂质相的特征峰与 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 的特征峰相符, 可初步判定杂质相为 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 。碱性粉经煅烧后则得到相对较纯的 LaNbO_4 相。

本实验中, 共沉淀法依据的主要反应机理是 K_3NbO_4 溶液与 LaCl_3 溶液的等化学计量反应。根据相图^[10], 将 Nb_2O_5 和 K_2CO_3 按大于 1:3 的比例在 950 °C 以上温度共熔, 可以生成水溶性的 K_3NbO_4 , 在 K_3NbO_4 溶液中加入 LaCl_3 溶液, 很容易发生沉淀反应(1)而得到 LaNbO_4 沉淀。然而由于铌酸根在溶液中的复杂性, 会依溶液性质的不同发生不同程度的水解反应, 在不考虑多酸根聚合和多级水解的情况下, 我们暂且用一个简化的化学方程式(2)表示 K_3NbO_4 的水解:



我们分析, 在反应溶液中, 沉淀反应(1)和水解反应(2)始终是一对相互竞争的反应。对于水解反应(2), 显然酸的加入和溶液的稀释都会有利于 K_3NbO_4 的水解, 而碱的加入则会抑制 M_3NbO_4 的水解。因此, 从动力学角度看, 很可能发生的情况是, 反应开始时沉淀反应(1)的速率是远远大于水解反应(2)的, 随着 LaCl_3 溶液的加入, K_3NbO_4 溶

液中立即有 LaNbO_4 沉淀生成, 但随溶液性质的改变, 即溶液不断被加入溶液稀释, 同时由于 LaCl_3 溶液呈酸性, 使体系碱性逐渐减弱, 导致 K_3NbO_4 水解的趋势增强, 水解反应有可能在一定程度上被促进, 从而与沉淀反应(1)相互竞争至 K_3NbO_4 全部反应完。如在此过程加入硝酸维持体系 pH 呈酸性, 水解趋势达到最强, 不可避免地有 K_3NbO_4 参与水解并有水解产物析出, 相反如加入氨水调节体系 pH 碱性, 沉淀反应(1)仍占优势, K_3NbO_4 即以生成 LaNbO_4 沉淀为主, 水解受到抑制。

基于以上分析, 在 pH 维持酸性条件下, 水解反应的趋势增强, 体系中沉淀反应和水解反应并存。但是实际情况下 K_3NbO_4 的水解并非简单如反应式(2)。根据多酸化学理论^[9, 10], 碱金属铌酸盐的水解会形成同多酸阴离子 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, 随碱性范围不同, 在 pH 9.0~13.5 之间, 还存在有 $[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]^{7-}$ 和 $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ 的五价铌的阴离子, 且 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot \text{aq}]^{8-} \rightleftharpoons [\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot \text{aq}]^{7-} \rightleftharpoons [(\text{Nb}_6\text{O}_{18} \cdot \text{aq})^{6-}]_n$ 它们之间存在着平衡, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 的正盐和酸式盐可从水溶液中结晶出来。由文献[10]可知, 它们之间相互转变的关系如图 2 所示。

这样, K_3NbO_4 从图 2 中的 M_3NbO_4 开始发生水解反应。由于溶液中有两种阳离子, 因而 M_3NbO_4 的 M 不是单一的 La^{3+} 或 K^+ , 而是 La^{3+} 和 K^+ 一起与 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot \text{aq}]^{7-}$ 或 $[(\text{Nb}_6\text{O}_{18} \cdot \text{aq})^{6-}]_n$ 结合形成正盐或酸式盐沉淀析出, 经煅烧后都变成 MNbO_3 。按价键配平, MNbO_3 可能存在的结构有 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 。

2.2 差热分析

LaNbO_4 一般有两个相, 室温下为单斜相, 在

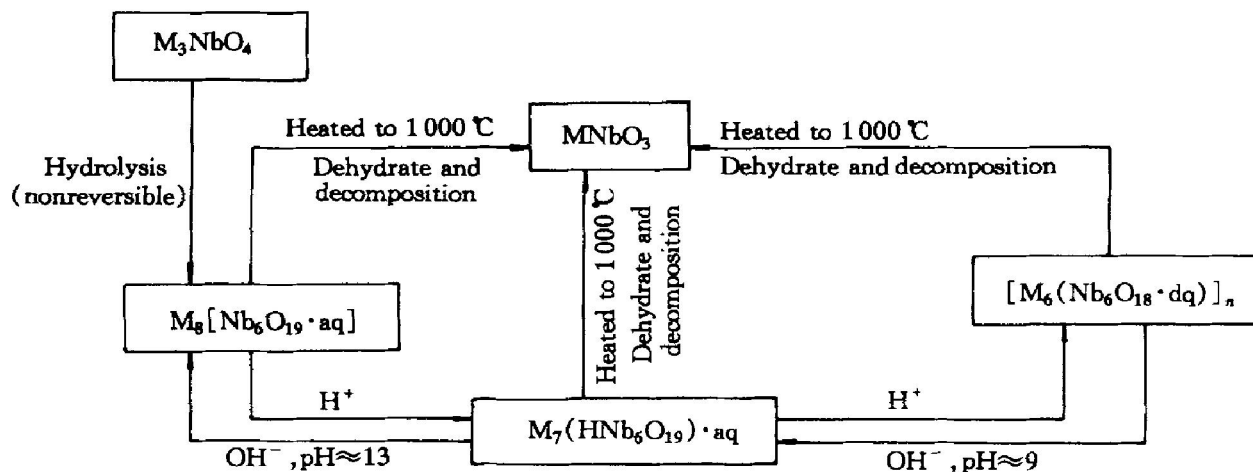
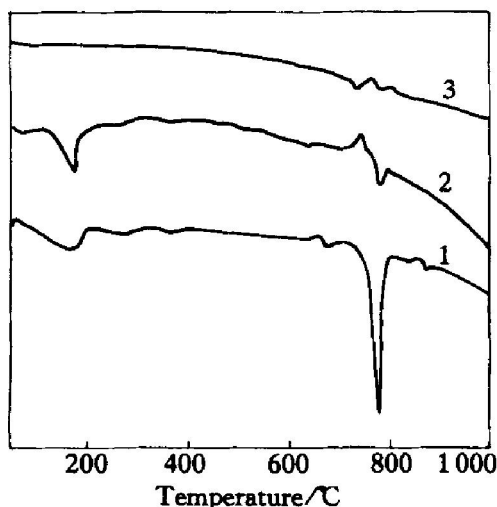


图 2 铌酸盐的相互转变

Fig. 2 Transformation of lanthanum niobate

520 °C左右会发生相变而成为四方相, 该相变已经证实为二级相变^[4], 本研究中 3 种粉末在 520 °C附近, 差热和热重曲线上均无热量和质量的变化, 这和二级相变的结论相符。图 3 所示为由不同途径制备的 LaNbO_4 无定形粉末的差热曲线图。我们发现: 共沉淀法酸性粉 1 和碱性粉 2 在 150 °C左右处都有一个伴随少量质量损失的小的吸热峰, 这是由于产物中结晶水的吸热挥发所致, 由于固相法制备粉末过程中没有水分的参与, 故曲线 3 没有此吸热峰, 亦无质量损失; 此外, 固相法制备的粉末 3 与碱性粉 2 在 720 °C附近都有一个小的放热峰, 分

图 3 由不同途径制备的 LaNbO_4 粉末的差热分析Fig. 3 DTA curves of LaNbO_4 from solid phase synthesis and coprecipitation method

- 1—Acid powder by coprecipitation;
- 2—Alkaline powder by coprecipitation;
- 3— LaNbO_4 by solid phase synthesis

别是固相法和共沉淀法粉末在此温度下的晶化放热, 文献[5]中也有类似情况。酸性粉中由于继该放热峰后随即有一个较大的吸热峰, 致使该晶化峰不明显; 最突出的是, 在酸性粉 1 中 750 °C至 780 °C有一较大的吸热峰, 我们发现, 同在 750 °C至 780 °C处, 在曲线 2 上该峰强度相应大大减小, 在曲线 3 上则没有出现, 表明该峰可能为某种物质所属, 此物质在酸性粉中较多, 在碱性粉中含量已相当少, 而在固相法制备的 LaNbO_4 粉中则没有此物质。结合前面的 XRD, 可基本断定该峰是由于共沉淀反应中水解产物 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 的相变吸热造成的。

2.3 固相反应及化学共沉淀的比较与优化处理

图 4、5 所示分别为由固相法制备的粉末和碱处理过的酸性粉经 2 h 不同温度煅烧后的 X 射线衍射图谱。固相法粉末经高温煅烧后, Nb_2O_5 和 La_2O_3 的特征峰消失, 出现 LaNbO_4 的特征峰, 无杂相存在。但该方法显而易见的缺点是晶化温度高, 不易获得 1 μm 以下的粒度, 这也是近来人们探寻液相法制备陶瓷粉体的原因之一。由于化学共沉淀法的各组分是在分子尺度上混合, 晶化所需的扩散距离比传统固相法少, 使得 LaNbO_4 煅烧温度从 1 200 °C降低至 1 000 °C左右, 并且平均粒度也大大降低($d_{50} = 0.91 \mu\text{m}$, $d_{10} = 0.87 \mu\text{m}$, $d_{90} = 1.07 \mu\text{m}$)。

尽管晶化温度得到降低, 颗粒度减小, 但由于铌酸根离子特殊的水解反应, 致使共沉淀法酸性条件制备的 LaNbO_4 相组成不纯, 通过以上分析, 如能抑制共沉淀反应中的水解反应, 应能降低酸性粉中杂相的含量。故尝试对酸性粉再加入氨水进行碱性处理, 将沉淀产物过滤、烘干并煅烧, 对该粉作

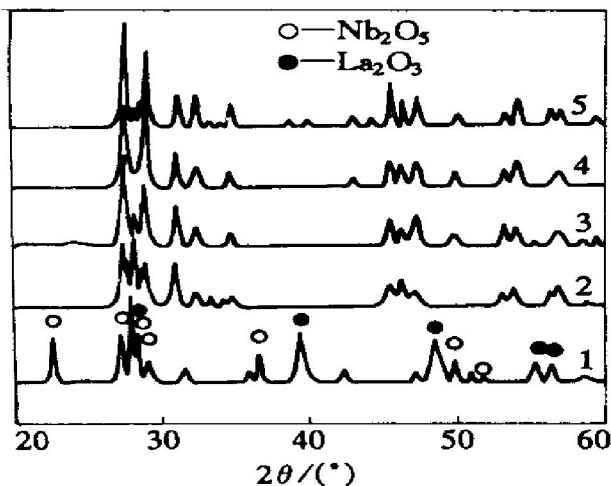


图 4 由固相反应法制备的 LaNbO_4 粉末的 X 衍射图谱

Fig. 4 XRD spectra of LaNbO_4 from solid phase synthesis calcined under different temperature for 2 h

1—No calcination; 2—Calcined under 1 000 °C;

3—Calcined under 1 100 °C; 4—Calcined under 1 200 °C;

5—Calcined under 1 300 °C;

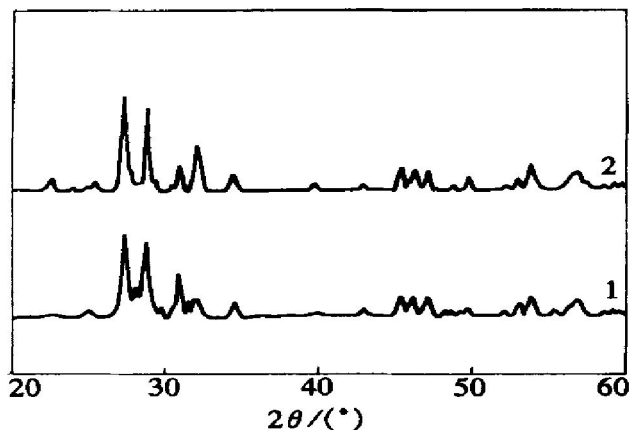


图 5 碱处理酸性粉的 LaNbO_4 粉末的 X 衍射图谱

Fig. 5 XRD spectra of acid powders treated with alkaline (pH 10)

1—Calcined under 1 000 °C; 2—Calcined under 1 200 °C

X 射线衍射图谱(见图 5)。由图发现,酸性粉中的杂相特征峰强度大大降低,表明杂质相含量减少,这一现象说明 K_3NbO_4 的水解在此情况下并非不可逆,正盐有可能重新溶解而使 MNbO_3 含量减少。其中机理虽有待进一步探讨,但不失为一条优化酸性粉的有效途径。

3 结论

采用 K_3NbO_4 和 LaCl_3 作为反应物,通过溶液共沉淀法在碱性环境下得到了非晶态的 LaNbO_4 前

驱体粉末并预烧制成多晶粉末。相对固相反应,共沉淀法制备的 LaNbO_4 粉末晶化温度降低 200 °C 左右,平均粒度也大大降低。实验同时表明,对共沉淀法在酸性条件下的制备的产物加入氨水进行碱性处理,可以抑制同多酸盐的形成以减少杂相 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 的存在,从而达到减少产物杂相含量的目的。

[REFERENCES]

- [1] 张志力,周浪,李永绣,等. 无定形正微铌酸镧前驱体粉的化学共沉淀法合成 [J]. 硅酸盐学报, 2001 (5): 484– 487.
ZHANG Zhili, ZHOU Lang, LI Yongxiu, et al. Synthesis of LaNbO_4 amorphous precursors by coprecipitation approach [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001(5): 484– 487.
- [2] Tsunekawa S, Kasuya A, Nishina Y, et al. Shape and size controls of microdomains in LaNbO_4 crystals [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A217/218: 215– 217.
- [3] Li Jian, Wayman C M. Monoclinic to tetragonal phase transformation in a ceramic rare earth orthoniobate LaNbO_4 [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(3): 803– 806.
- [4] Maschio S, Bachiorri A, Dimonte R, et al. Preparation and characterization of LaNbO_4 from amorphous precursors [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 5433– 5437.
- [5] Maschio S, Pezzotti G, Sbaizero O. Effect of LaNbO_4 addition on the mechanical properties of ceria-tetragonal zirconia polycrystal matrices [J]. Journal of European Ceramic Society, 1998, 18: 1779– 1785.
- [6] Li Jian, Huang Chao M, Xu Genbao, et al. The domain structure of LaNbO_4 in the low temperature monoclinic phase [J]. Materials Letters, 1994, 21: 105– 110.
- [7] Kelly P M, Wauchope C J. The origin of the domain structure in LaNbO_4 [J]. Materials Letters, 1996, 27: 7– 11.
- [8] Li Jian, Wayman C M. Domain boundary and domain switching in a ceramic rare earth orthoniobate LaNbO_4 [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(6): 1642– 1648.
- [9] 王恩波,胡长文,许林,等. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社.
WANG Enbo, HU Changwen, XU Lin, et al. Introduction to Poly Acid Chemistry [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1998. 282– 387.
- [10] 张青莲. 无机化学丛书, 第八卷 [M]. 北京: 科学出

版社, 1998. 282– 387.

Vol. 8 [M]. Beijing: Science Press. 1998. 282– 387.

ZHANG Qing-lian. Collection of Inorganic Chemistry,

Formation and control of byproduct produced during process of making LaNbO_4 by coprecipitation approach

ZHANG Zhi-li, LI Yong-xiu, LIU Pei, HUANG Hui-zhen, ZHOU Lang

(School of Chemistry & Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

[Abstract] Lanthanum orthoniobate (LaNbO_4) amorphous precursors are prepared by coprecipitation approach, using K_3NbO_4 and LaCl_3 as the raw reagents. From polyacid chemistry, the influence of homopolymer on the phase constitution of LaNbO_4 is investigated. The XRD patterns reveal that the hydrolization of niobate can be restrained in an alkaline system, so pure LaNbO_4 can be obtained. The DSC analysis also confirms that in an acid system, there is byproduct $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ in the product due to the hydrolization of homopolymer. The content of $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ in acid powder can be reduced by alkaline treatment.

[Key words] lanthanum orthoniobate; coprecipitation; $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$

(编辑 朱忠国)