

草酸二酰肼在铝酸镧燃烧法合成中的应用*

毛少瑜 蔡宇 刘尧 赵景泰

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 通过金属硝酸盐和草酸二酰肼氧化还原的混合物燃烧方法合成了钙钛矿型 LaAlO_3 粉末。混合物在 350°C 着火燃烧后产物为非晶态, 进一步在 500°C 和 600°C 焙烧后得到单相结晶钙钛矿相。混合物的 DSC 分析得知, 混合物的着火起始温度为 340°C 。这种软化学方法的应用使钙钛矿型 LaAlO_3 的合成温度达到了迄今为止的最低温度。

关键词 燃烧合成 铝酸镧 草酸二酰肼

1 引言

在氧化物材料合成中, 传统的陶瓷烧结合成方法往往需要很高的温度进而对设备的要求也相应提高。旧方法的种种缺点, 例如高能耗、低扩散速度、高污染性以及对于新型材料合成的盲目性都要求人们改进合成方法。近期发展起来的所谓软化学方法为固态合成提供了更多更好的选择^[1-3]。具有钙钛矿型结构的 ABO_3 化合物是一类非常重要的实用材料体系。稀土钙钛矿型氧化物已广泛应用于催化及其它功能材料等方面^[4]。铝酸镧是一种制备氧化物高温超导薄膜的常用基体材料^[5]。作为软化学合成多元稀土氧化物系列探索的一部分, 本文报道了利用草酸二酰肼与金属硝酸盐混合物燃烧法在低温条件下合成稀土铝酸盐的研究结果。

2 合成及物相分析

2.1 实验药品

所用反应物为分析纯的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($> 99\%$), 水合联氨 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%) 和草酸二乙酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (99%) 用于草酸二酰肼 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$, ODH) 的合成。

2.2 仪器设备

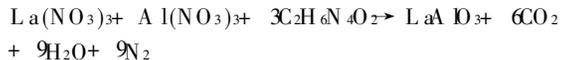
所有样品的物相分析均用 X 射线粉末衍射方法, 采用日本理学公司 RD MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪, $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ 靶, 石墨单色器。热分析采用日本岛津公司 Shimadzu DSC-50 系统, 氧化铝坩埚, 空气气氛。样品焙烧采用额定温度 1000°C 的箱式电阻炉和 KSW-4D-11 电阻炉温度控制器 (上海实验电炉厂)。

2.3 合成

(1) ODH 的制备是将 $40\text{mol N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 150mol 蒸馏水加入三颈瓶搅匀后, 调节冰浴温度 5°C 左右, 30mol 草酸二乙酯以每秒 1~2 滴的速率滴入三颈瓶。反应 4h 得到白色溶液。抽滤, 洗涤, 得白色粉末。反应式如下:



(2) LaAlO_3 的燃烧合成按 1:1 摩尔比将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于少量蒸馏水后倒入结晶皿中, 再加入三倍于 La 离子摩尔量的 ODH, 待马弗炉升温至 150°C 时将结晶皿放入。继续升温至 350°C 左右等溶液蒸干后开始着火燃烧, 在极短的反应时间 (不超过 2min) 内生成膨松的白色固体。反应式如下:



(3) XRD 和 DSC 分析所得白色固体在 450°C 焙烧 2h, XRD 分析证明是非晶态。 500°C 焙烧 10h, XRD 分析为 LaAlO_3 相和大量的非晶态相, 500°C 经过 48h 焙烧后, 非晶态相明显减少, 说明适当延长时间能够完成从非晶到晶态的转度。这样的 LaAlO_3 相粉末合成温度是迄今为止所达到的最低温度。 600°C 焙烧 24h 得到较纯净 LaAlO_3 相, 见图 1。

* 福建省自然科学基金及国家教委回国科研基金资助项目

初稿收到日期: 1997-01-04

终稿收到日期: 1997-05-19

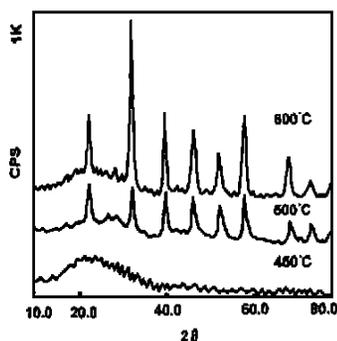


图1 燃烧后 450 C、500 C 和 600°C 焙烧产物 XRD 谱
Fig 1 XRD profiles of the products calcined at 450, 500 and 600°C

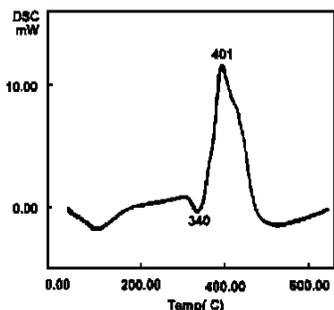


图2 混合物燃烧前 DSC 谱

Fig 2 DSC profile of the mixture before combustion.

采用 DSC 方法对 ODH 混合物燃烧前的热分解和氧化物形成及晶化过程进行了研究, 见图 2 从 DSC 图结合 XRD 结果可以推测热过程。在 DSC 图上只观察到一个很大的热效应峰, 峰的起始温度在 340°C, 应该对应于前驱体着火燃烧温度, 在 401°C 时达到最高, 由于 DSC 是在一个相对封闭的系统中进行, 因此不会有足够的氧气供样品短时间燃烧完毕, 导致氧化过程延续到 450°C 后才完成。燃烧后形成氧化物非晶, 由于需要克服势垒, 氧化物非晶的晶化过程需要一个更高的

温度, 晶化温度应介于 450°C 和 500°C 之间, 是个比较缓慢的过程。

3 结 论

我们采用金属硝酸盐和 ODH 氧化还原混合物燃烧方法成功地在 500°C 合成了钙钛矿型 LaA D₃, 在我们前面所达到的 600°C 合成基础上^[6]又降低了 100°C。这些合成温度是就我们所知迄今所能达到的最低温度。这种方法可以很好的控制化学计量比、均一性和纯度, 并且可以实现所有湿化学方法的优点诸如原子水平上的掺杂等。这种合成方法可望推广到其它具有钙钛矿结构的稀土过渡金属氧化物的合成。

感谢郭奇珍教授在 ODH 合成中的有益指导。

参 考 文 献

- 1 Stein A, Keller S W, Mallouk T E. *Science* 1993 259 1558~ 1564
- 2 Lux B C, Clark R D, Sakzari A, et al *J Am Ceram Soc* 1993 76(10): 669~ 2672
- 3 Suresh K, Patil K C. *J of Alloys and Compounds* 1994 209 203~ 206
- 4 高利珍. 材料导报, 1996 (1): 41~ 44
- 5 李宏成. 物理, 1995 24(1): 53~ 60
- 6 毛少瑜, 李咏平, 赵景泰, 周荣梅. 厦门大学学报《自然科学版》, 1996 已接受



毛少瑜(女) 福建省德化县人, 1963年6月出生。1993年毕业于瑞士日内瓦大学矿物、分析、应用化学系, 获博士学位。现在厦门大学化学系工作, 任职讲师。主要从事铁电体材料的合成及晶体结构和磁结构的测定。

Application of Oxalyl Dihydrazide in the Combustion Synthesis of LaA D₃

Mao Shaoyu Cai Yu Liu Yao Zhao Jing tai

(Dept of Chem, Xian en University, Xian en 361005 China)

ABSTRACT The LaA D₃ fine powder with perovskite structure has been synthesized by the combustion of redox mixture containing corresponding stoichiometric amount of metal nitrate La(NO₃)₃·6H₂O and A(NO₃)₃·9H₂O, and oxalyl dihydrazide C₂H₄N₄O₂ at 350°C. The powder combustion product was an amorphous. It could yields crystalline single phase perovskite after being calcined at 500°C and 600°C. DSC analysis on the mixture shows that the process of combustion starts at 340°C. The application of such so-called soft chemistry method has reached the so-far lowest synthetic temperature of the perovskite-type LaA D₃.

KEY WORDS combustion synthesis lanthanum aluminate oxalyl dihydrazide soft chemistry synthesis

《功能材料》1998, 29(1)