

常压水热合成纳米氧化锆工艺研究

吉晓莉, 力国民, 王 浩, 万伟伟

(武汉理工大学硅酸盐教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和氨水为主要原料, 利用常压水热工艺制备出纳米氧化锆粉体, 系统研究了氧氯化锆浓度、pH、反应温度及时间对产物品型、粒度的影响, 得出制备氧化锆纳米粉体的最佳工艺条件。并结合 X 射线衍射分析、透射电镜等方法对样品进行表征。结果表明, 所制得的氧化锆样品为纳米氧化锆粉体, 且粒度较均匀、分散性好, 平均粒径约为 7 nm。

关键词:氧化锆; 常压水热工艺; 纳米粉体

中图分类号: TB381

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0066-03

Study on technology of nano-sized zirconia prepared by hydrothermal method under normal pressures

Ji Xiao-li, Li Guo-min, Wang Hao, Wan Wei-wei

(Key Lab for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Using $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $CO(NH_2)_2$ as raw materials, the nano-sized ZrO_2 powder is prepared by hydrothermal technology under normal pressures. The influence of concentration of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, pH value, the temperature and the time of the reaction on the crystal forms and the size of products are studied. XRD and TEM are used to characterize the samples. The results show that the nano-sized zirconia powders have good homogeneity and no hard agglomerates. The average size is 7 nm.

Key words: zirconia; hydrothermal technology under normal pressures; nano-sized powder

ZrO_2 是一种十分重要的结构和功能材料, 具有优异的物理和化学性能, 比如高熔点 ($2700^\circ C$) 和高沸点, 导热系数小, 热膨胀系数大。而纳米 ZrO_2 由于颗粒尺寸的减小导致其在光学、力学及电磁学等方面的性能异于常规材料, 因此在工业合成、催化剂、催化剂载体、特种陶瓷等方面有较大的应用价值^[1-3]。

纳米 ZrO_2 粉体制备方法常用的有化学共沉淀法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]和水热法^[6-7]。其中水热法制备工艺简单, 可以直接从水介质中得到结晶氧化物, 避免高温煅烧工艺, 可有效地防止粉末团聚^[8]。目前多用有压水热工艺制备纳米 ZrO_2 粉体, 采用常压水热法制备纳米 ZrO_2 粉体则少见报道。由于常压水热法对设备的要求不高, 无需高温高压环境, 在较低的温度范围即可反应, 是一种工艺操作简单、成本更低的纳米材料合成方法。笔者以价格低廉的无机盐为起始原料, 探讨了常压水热法合成纳米 ZrO_2 粉体中工艺参数对其性能的影响, 得出常压水热法制备氧化锆纳米粉体的工艺条件。

1 实验部分

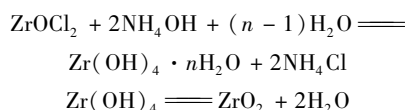
1.1 主要试剂与仪器

氧氯化锆 ($\geq 99\%$), 上海帝阳有限责任公司;

氢氧化钠 ($\geq 96\%$), 天津市化学试剂三厂; 氨水 ($\approx 26\%$), 信阳市化学试剂厂; 硝酸银溶液 (0.1 mol/L), 自制; 无水乙醇 ($\geq 99.7\%$) 和过氧化氢 ($\geq 30\%$), 均购自国药集团化学试剂有限公司。PHS-3C 型精密 pH 计; LXJ-II 型离心沉淀机; 日本 D/MAX-RB 型自动转靶 X 射线衍射仪 (XRD); 日本 JEOL 公司 JEM-2100F STEM/EDS 型透射电子显微镜 (TEM)。

1.2 实验方法及测试手段

将 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于蒸馏水, 加入分散剂聚乙二醇, 搅拌, 配制成一定浓度的溶液; 氨水滴定并不断搅拌至 Zr^{4+} 全部沉淀; 离心洗涤至无 Cl^- , 加入矿化剂调节前驱体溶液的 pH, 然后将前驱体溶液置于三口烧瓶中。为了保证溶液整体均匀受热, 在三口烧瓶中放入搅拌子并置于加热套内, 设定磁力搅拌器的温度、时间以及搅拌速度进行水热合成; 最后对产物进行离心洗涤, 接着在 $60^\circ C$ 下烘干、研磨、测试。本实验中发生的化学反应主要有:



氧化锆晶粒的尺寸可由下面的 Scherrer 公式得到:

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

式中, $K = 0.89$ (Scherrer 常数), $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ (X射线波长), β 为衍射峰的半峰宽(弧度), θ 为衍射峰对应的角度, D 为平均粒径。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

水热温度是影响二氧化锆粉体晶化的重要因素。根据杨群保^[9]的晶体成核驱动力关系式,水热体系中的成核驱动力与反应温度成正比,温度升高,驱动力增大。另外升高水热温度可以使反应前驱物微粒在水热介质中的溶解度增大,加快溶质的输运,促进水解和缩聚反应从而生成相应的配位多聚体,最终二氧化锆粉体从无定形体转变为晶体。

本实验中考虑到反应溶液的沸点和水热反应所需温度的特点,因此在保证溶液不沸腾的情况下温度控制在 95℃ 左右。

2.2 pH 的影响

图 1 是不同 pH 下水热合成产物的 XRD 谱图,当反应的 pH 在 8 ~ 13 时,产物的 XRD 谱图中只有在 30° 左右有 1 个矮而宽的峰,无特征峰出现,可以判断产物没有晶化,大多为无定形态粉末;随着 pH 增大到 14,产物发育完整晶化趋于完全,其曲线的峰值、峰位与单斜相和四方相氧化锆的特征峰相对应,并无杂质相存在,说明产物以单斜相和四方相氧化锆的方式存在,且四方相居多。

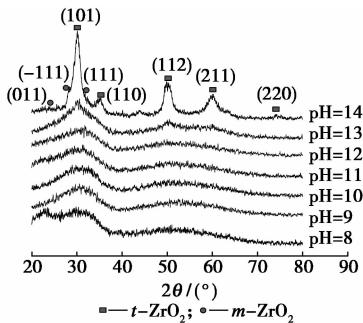


图 1 不同 pH 下产物的 XRD 谱图

在整个反应过程中, pH 较低时, Zr^{4+} 周围的配位体主要是水分子,锆配位单体之间的聚合主要为 $Zr-OH$ 自身的聚合。随着 NaOH 浓度的增大, Zr^{4+} 周围完全被 OH^- 所取代,而且次近邻的水分子配位体也被 OH^- 所代替,溶液中形成了锆配位单体。锆配位单体之间的聚合完全是 $Zr-OH$ 之间的聚合,

同时考虑到反应温度不高,反应溶液中的离子扩散速度慢,完全聚合需要的时间要延长。而随着矿化剂 NaOH 浓度和羟基含量的增大, OH^- 浓度的增大弥补了反应动力学上的不足,对水热反应中的“原位结晶”而言,即加快晶粒生长基元的“羟聚”和“氧桥合”反应,促进晶体生长,提高粉体的晶化度^[10-11]。

2.3 反应时间的影响

将 pH 控制为 14, 改变水热反应时间进行对比。产物的 XRD 图如图 2 所示,在 95℃ 下常压水热 2、3、5、7 天,都可以得到氧化锆晶体。其中反应 2 天产物的主晶面(111)是斜锆石的特征峰,即产物发育不完整,有一定量的斜锆石存在;随着反应时间的延长, XRD 谱图更平滑,产物品化度提高,结晶趋于完整,不存在斜锆石相,所得二氧化锆粉体以四方相为主,但仍有微弱的单斜相特征峰。

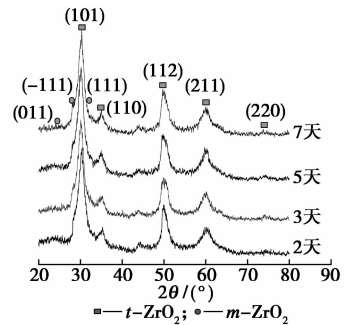


图 2 不同时间下合成产物的 XRD 谱图

体系中反应前驱体主要采用“原位结晶”的方式形成晶核并结晶长大,根据反应动力学规律,随着反应时间的延长,反应物的晶化度不断提高,当结晶方式中的相关反应动力学速度变慢或者晶化反应逐渐达到平衡后,即使继续延长水热时间也无法进一步促进产物品化^[12]。所以反应时间超过一定范围,继续增加水热时间对提高二氧化锆粉体的晶化度意义不大,表 1 给出了不同反应时间下产物的粒径大小比较,随着反应时间的延长,粒径有减小的趋势,但效果并不明显,进一步证实了上述观点,因此确定最佳反应时间为 3 天。

表 1 反应时间对产物品粒尺寸的影响

反应时间/天	2	3	5	7
产物品粒尺寸/nm	6.9	6.4	6.0	5.6

2.4 反应物浓度的影响

改变前驱体的浓度为 0.3、0.4、0.5 mol/L (见

图 3), 随着水热前驱体中 Zr^{4+} 浓度的增大, 产物 XRD 谱图的峰形趋于完整平滑, 说明随着前驱物浓度的增大, 产物 ZrO_2 的晶化度也随之提高, 这一性质有利于提高 ZrO_2 的产量。

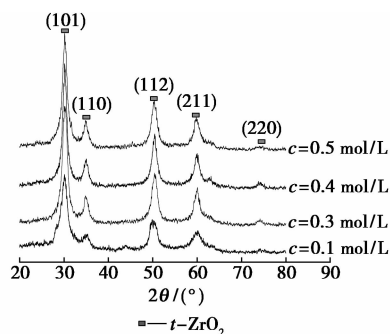


图 3 不同浓度下产物的 XRD 谱图

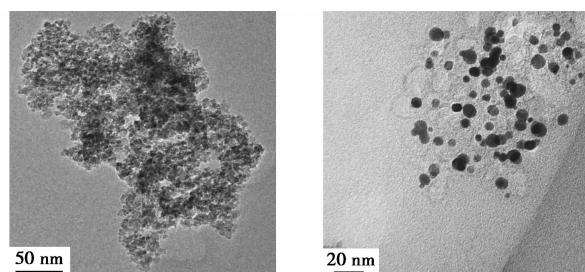
随着水热前驱体中 Zr^{4+} 浓度的增大, 二氧化锆晶体的晶化度有所提高, 样品的平均晶粒尺寸也随之增大(见表 2)。说明前驱物浓度的增加, 提高了晶体的生长速率, 有利于产物的晶化。因为当反应物浓度较低时, 水热体系的过饱和度较小, 不利于生成大量晶核, 随着前驱体反应物浓度的增大, 超过临界成核浓度后就开始析晶, 继续增大反应物浓度, 晶体长大或发生聚集现象, 制备出的二氧化锆晶粒平均尺寸变大^[13]。

表 2 前驱体浓度对产物晶粒尺寸的影响

前驱体浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.1	0.3	0.4	0.5
产物晶粒尺寸/nm	6.4	6.7	7.0	7.6

2.5 纳米氧化锆粉体的透射电镜分析

透射电镜观察结果如图 4 所示, 其中图 4(a) 是前驱体浓度为 0.5 mol/L 制备的纳米粉体的 TEM 照片, 图 4(b) 是前驱体浓度为 0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L 混合制备的纳米粉体的 TEM 照片。在 $\text{pH} = 14$ 、水热温度为 95°C 、反应 3 天的条件下, 产物 ZrO_2



(a) 前驱体浓度为 0.5 mol/L 制备的纳米粉
(b) 不同前驱体浓度制备的纳米粉

图 4 纳米氧化锆粉体的 TEM 照片

的晶粒较完整, 这一特点在观测过程中所呈现的电子衍射环得以证实。同时粉体颗粒大小均匀, 均为球形, 粒子平均尺寸为 7 nm 左右, 与 X 射线衍射的计算结果基本一致, 微小差异主要是由于样品制备、视场选择及测量误差所致。

3 结语

以氧氯化锆为原料, 采用常压水热工艺, 在 $\text{pH} = 14$ 、水热温度 95°C 、反应 3 天的条件下制备出纳米 ZrO_2 粉体。产物颗粒大小均匀, 且为球形, 平均粒径在 7 nm 左右。前驱体的浓度对结果影响甚微, 因此这一性质有利于提高氧化锆粉体的产量。

参考文献

- [1] 陈洪龄. 纳米氧化锆制备及晶型控制的水热法研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- [2] Tani E, Yoshimura M. Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions[J]. Am Ceram Soc, 1983, 66(1): 11-14.
- [3] Dell' Agli G, Esposito S, Mascolo G, et al. Films by slurry coating of nanometric YSZ(8 mol% Y_2O_3) powders synthesized by low-temperature hydrothermal treatment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 2017-2021.
- [4] 孙向涛, 孙都成. 电解均匀沉淀法制备超细二氧化锆粉体及其机理[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(1): 134-136.
- [5] 汪永清, 常启兵, 周健儿, 等. 可控溶胶-凝胶法制备纳米 ZrO_2 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(4): 1012-1017.
- [6] 黄逸诗, 邓淑华, 黄慧民, 等. 一步水热法制备超细二氧化锆工艺过程探索[J]. 无机盐工业, 2005, 37(7): 15-17.
- [7] Kholam Y B, Deshpande A S, Patil A J, et al. Synthesis of yttrium stabilized cubic-zirconium (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(2): 235-241.
- [8] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 89-92.
- [9] 杨群保. $K_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ 系各向异性晶粒的水热合成研究[M]. 上海: 上海出版社, 2002: 115-117.
- [10] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 水热反应条件二氧化锆同质变体的形成[J]. 中国科学: E 辑, 2001, 31(4): 289-295.
- [11] 李汶军, 施尔畏, 殷之文. 配位多面体生长机理模型与晶体的生长习性[J]. 中国科学: E 辑, 2001, 31(6): 487-495.
- [12] 尹衍生, 陈守刚, 刘英才. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及生长动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 101-129.
- [13] Eiji T, Masahiro Y, Shigeyuki S. Hydrothermal preparation of ultrafine monoclinic ZrO_2 powder[J]. Communication of the Am Ceram Soc, 1981, 65(12): 181. ■