

无团聚 c-ZrO₂ 微粉的软化学合成

刘胜峰 吴春艳 韩效钊

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 以氯化锆为原料, 利用高分子网络凝胶法制备出了粒径为 15nm 左右的 ZrO₂ 微粉。制备方法简单, 所得微粉为单一立方晶系, 粒度均匀, 无团聚。

关键词 二氧化锆 纳米氧化物 高分子网络凝胶法 软化学

Soft Chemistry Synthesis of Non-aggregation c-ZrO₂ Fine Powders

Liu Shengfeng, Wu Chunyan, Han Xiaozhao

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Superfine ZrO₂ powders have been prepared by polymer-net gel process from starting material ZrOCl₂. The process is quite simple and the obtained powders are of single cubic phases with small particle size (15nm *ca.*), without any aggregation.

Key words Zirconium dioxide, Nano-oxide, Polymer-net gel process, Soft chemistry

二氧化锆由于具有优异的力学性能、耐高温性能和高温电导性能, 在高温结构材料、高温燃料电池、高温光学元件、氧敏元件等方面有着广泛的应用^[1]。制备二氧化锆的方法很多, 除常规的共沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐水解法、水热法外, 还有共沸蒸馏法^[2]、低温强碱合成法^[3]、反向胶团法^[4]、超临界干燥法^[5]等。但室温下稳定的制备产物中大多存在单斜相^[4,5], 而单斜相的存在不利于瓷体的烧结, 为此人们常采取一定的措施控制单斜相的形成和增加。笔者以 CaO 为稳定剂, 利用高分子网络凝胶法^[6,7]制备出了单一立方晶系的二氧化锆微粉, 平均粒径为 15nm。

1 实验

1.1 二氧化锆微粉的制备

取适量 0.1mol · L⁻¹ 的 ZrOCl₂ 水溶液, 加入 3.5(mol)% 的 Ca(NO₃)₂ 作为稳定剂, 加 10g 柠檬酸, 用 NH₃ · H₂O 调节 pH 至中性, 加入丙烯酰胺单体, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺网络剂及过硫酸铵引发剂, 水浴加热至凝胶形成。将所得凝胶真空干燥 48h(得到 A 凝胶), 此时 ZrOCl₂ 已转化为 ZrO(OH)₂, 于管式炉中煅烧除去有机物并分解 ZrO(OH)₂, 即可获得疏松的白色 ZrO₂ 微粉。另以等量蒸馏水取代 ZrOCl₂ 水溶液, 重复上述步骤, 得到 B 凝胶, 以作参比。

1.2 样品的表征

用 WCT-2A 型微机差热天平对凝胶进行 DTA/TG 分析, 表征其热分解行为, 样品物相分析在 Rigaku D/max-rB 型粉末衍射仪上进行(CuKα, λ=0.154nm), 形貌及粒径分析在 HITACHI H-800 型透射电镜上进行。

刘胜峰 男, 42 岁, 教授, 主要从事功能无机氧化物和金属间化合物的研究。

教育部留学回国人员科研启动基金资助

2002-12-20 收稿, 2003-03-25 修回

2 结果与讨论

图 1 为 0~688°C 的温度区间内两凝胶的 DTA/TG 曲线(5°C/min)。由图可见, B 凝胶的 TG 曲线主要表现为缓慢的连续失重曲线, DTA 曲线上没有明显吸、放热情况; 而 A 凝胶在 450~530°C 之间有一个明显的放热峰, 峰顶温度为 485°C, 对应 TG 曲线上失重急剧, 反应终止温度也从 B 凝胶的 650°C 降低至 530°C。为确定该放热峰的属性, 将 A 凝胶分别在 350°C 和 450°C 煅烧 3h, 然后绘制其 X 射线衍射图谱。

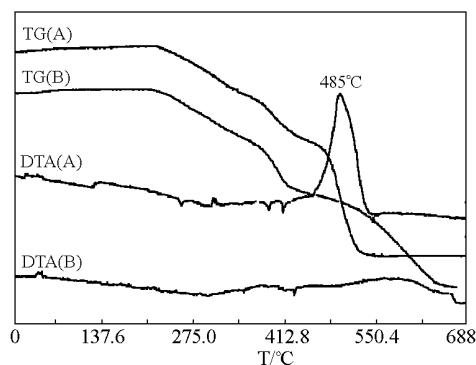


图 1 凝胶的 DTA/TG 曲线
Fig.1 DTA/TG patterns of the gel

图 2 为煅烧前的凝胶及不同煅烧温度下所得微粉的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 煅烧前凝胶的 X 射线衍射图谱(a 曲线)为典型的“馒头峰”, 此时主要为无定形的有机物, 随着煅烧温度的升高, 有机物不断燃烧, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 也逐渐分解, 在 350°C 煅烧 3h 后(b 曲线), 产物仍主要为无定形, 但立方相 ZrO_2 的(111)晶面已开始出现, (220)、(311)等晶面也隐约可见, 而在 450°C 煅烧 3h 后(c 曲线), 有机物燃烧完全, 各衍射峰的 d 值和强度均与 JCPDS 卡片(27-977)上立方晶系 ZrO_2 一致, 表明产物为单一的立方晶系 ZrO_2 。图中各衍射峰已有明显宽化, 表明产物晶粒尺寸较小, 由 Scherrer 公式^[8]算得(111)晶面的晶粒尺寸为 12nm。综合以上分析可知, 煅烧过程中有机物的燃烧是一个持续、缓慢的过程, 450~530°C 之间的放热峰与 ZrO_2 的晶化有关, 对应 TG 曲线上的急剧失重可能是由于 ZrO_2 的晶化时较大的放热加速了有机物的燃烧。

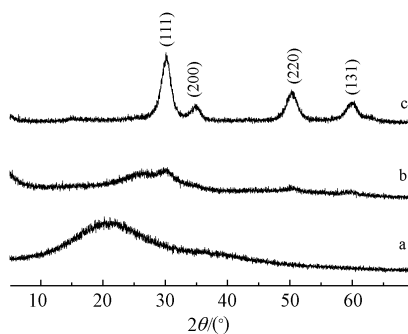


图 2 凝胶和微粉的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of gel and fine powders
(a) gel before calcined (b) 350°C for 3h (c) 450°C for 3h

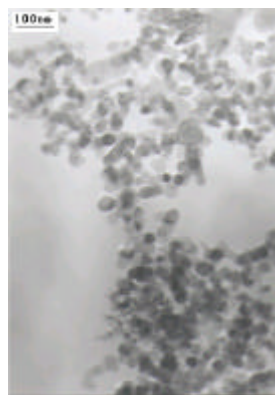


图 3 微粉的 TEM 照片
Fig. 3 TEM picture of the fine powder

图 3 为微粉的透射电镜照片。由图可见所得微粉大致为球形颗粒, 分布相当均匀, 无明显团聚, 粒径分布范围为 10~22nm, 平均粒径为 15nm。

3 结论

(1) 利用高分子网络凝胶法可以制备出单一无团聚的立方晶系 $\text{ZrO}_2(3.5(\text{mol})\% \text{CaO})$ 微粉, 产物平均粒径为 15nm。实验中, 有机物的燃烧是一个持续、缓慢的过程, 450~530°C 之间的放热峰与 ZrO_2 的晶化有关, 其晶化时较大的放热可能加速有机物的燃烧, 降低反应的终止温度。

(2) 高分子网络凝胶法以廉价的无机盐溶液为原料, 工艺简单, 操作方便, 易于推广, 适于超细氧化物、特别是多元氧化物纳米材料的制备。

致谢: 本院理化中心唐述培教授在本论文撰写过程曾给予指导性建议, 并提供大量帮助, 在此表示感谢!

参考文献

- [1] 刘光华. 现代材料化学. 上海科学技术出版社, 2000: 498~504.
- [2] 酒金婷, 葛 钊, 张涑戎 等. 无机材料学报, 2001, 16(5): 867~871.
- [3] 黄传勇, 唐子龙, 张中太. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 11~14.
- [4] 杨传芳, 陈家镛. 金属学报, 1994, 30(12): B527~531.
- [5] 刘 源, 钟 炳, 彭少逸 等. 物理化学学报, 1995, 11(9): 781~784.
- [6] 刘胜峰, 吕俊芳, 林建华 等. 化学通报, 2000, 63(10): 34~35.
- [7] 刘胜峰, 吕俊芳, 林建华 等. 化学通报, 1998, 61(7): 33~34.
- [8] Wagner C N J, Aqua E N. X-Ray Anal., 1964, 4: 46~51.