

固-化学反应制备纳米级氧化锆的工艺研究

黄玉萍, 黄慧民, 郑育英, 唐 韵, 江志健

(广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 采用氯化锆和草酸为原料进行低热固相反应, 从而得到草酸氧锆前驱物, 前驱物经煅烧得到纳米级 ZrO_2 粉体. 对前驱物进行了 TG-DSC 分析, 对球磨条件、焙烧条件及其对产物粒径的影响进行探讨, 并对分解产物进行 XRD 测定和 TEM 扫描. 结果表明: 产物粒度分布均匀, 无明显团聚现象, 纯度高, 得到四方相为主的纳米氧化锆粉体, 其平均粒径在 11 nm 左右.

关键词: 纳米; 氧化锆; 固-固化学反应

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2007)03-0011-04

无机非金属材料氧化锆具有许多优良的性质, 如良好的耐热性、隔热性、耐磨性、耐腐蚀性、生物相容性、化学稳定性、离子传导性^[1], 所以得到广泛研究与应用. 制备纳米级氧化锆粉体有许多方法, 如化学共沉淀法^[2]、氧化物高温焙烧法、微乳法^[3]等, 但是由于复杂的工艺, 或者由于制造成本过高、污染大而较难实现工业化, 而且往往得不到单一晶相的产品. 随着环境日益恶化以及对氧化锆的纯度要求的提高, 其他纳米氧化物的制备方法多有不足, 能耗大、污染重的现象日益突出^[4]. 本研究旨在探索出一条低成本、少污染、生产周期短、高纯度、粒度均匀的绿色化学合成方法——固相化学反应法制备高纯度纳米级氧化锆^[5].

1 实验部分

1.1 试剂

氯化锆, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 化学纯; 草酸, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, 分析纯.

1.2 前驱物的制备

用电子天平按物质的量比 1:2 分别称取 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 与 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, 并将其置于球磨罐内并搅拌均匀, 球磨罐中装载有一定量的大小球配比的锆珠作为研磨体, 在转速 90~210 r/min 球磨 0.5~3 h 将球磨罐放入恒温干燥箱中, 80℃干燥 3 h 待球磨罐降温后, 再置于球磨机中球磨 1 min, 此时便容易将物料卸出. 将前驱物轻微研磨使之分散, 装入坩埚中, 置于马弗炉加热升温, 根据热分析数据得出前驱物热分解温度在 400℃左右, 完全稳定温度在

600℃左右, 从分解温度 400~600℃间每隔 50℃分别煅烧, 得到不同温度下煅烧的 ZrO_2 粉体. 其工艺流程见图 1.

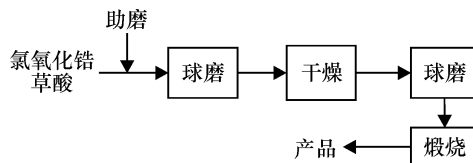
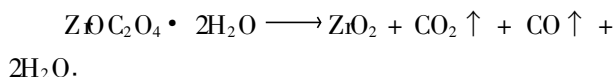
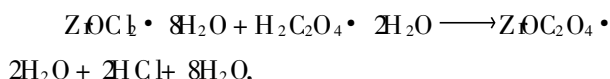


图 1 ZrO_2 的制备工艺流程图

整个化学反应过程中反应方程式为



1.3 测试方法与表征手段

1) 应用 SDT2960 热分析仪对前驱物进行差热-热重 (TG-DSC) 分析, N_2 气氛中流量为 100 mL/min, 升温速率 15℃/min.

2) 应用中国丹东 Y-4Q 型 X-射线衍射仪对样品的平均晶粒度和晶相进行表征, 辐射条件: $CuK\alpha$ 辐射, 5M 滤波片, 管压/管流 = 30 kV/30 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描范围 (2 θ): 20°~90°, 扫描速度 0.1 (°)/s. 在计算晶粒尺寸时, 扫描速度为: 0.02 (°)/s. 按下式计算:

$$D_{XRD} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: λ 为波长; β 为内标校正后的半峰宽; θ 为衍射角; K 为常数.

3) 应用 JEM-100CXIII 型透射电镜观察粒子的形貌及大小, 工作电压 100 kV. 样品预先经过无水乙醇超声波分散 40 min.

2 结果与讨论

2.1 前驱物 TG-DSC 分析

将前驱物 $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ 在氮气气氛下测得 TG 和 DSC 曲线如图 2, DSC 曲线在 80.75 °C 出现一个明显的吸热峰, TG 曲线在此也开始出现明显下降台阶, 这是颗粒表面吸附的水分散失所发生的吸热现象. 当温度升高至 200 °C 时, 吸附水和结晶水完全失去. 在 145.16~401.20 °C 失重达到 41.73 %, 在 DSC 曲线 328.70 °C 时又出现一个吸热峰, 这是草酸氧锆在分解过程所发生的吸热反应的结果. 在 558.39 °C 时 DSC 曲线出现一个凸峰 (放热峰), 而 TG 曲线没有明显变化, 这是 ZrO_2 无定型相转变成四方型晶相所引起的.

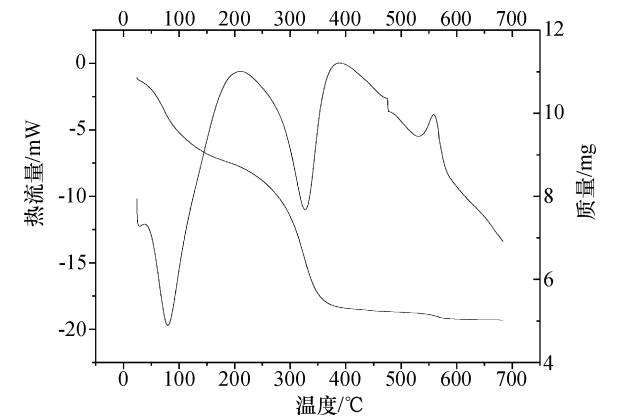


图 2 前驱体的 TG-DSC 曲线

2.2 球磨条件对产物的影响

球磨在固-固化学反应法中起着重要的作用, 不仅降低了原料的粒度, 同时由于机械化学力的作用造成原料中晶体结构缺陷增多, 从而提高各种原料相互扩散速度, 也增加烧结活性, 促进固-固化学反应的进行. 因此, 下面对球磨过程中的球磨速度、球磨时间对最终产物的影响进行了研究.

2.2.1 球磨时间的影响

在维持反应原料配比一致前提下, 改变球磨时间进行分析. 所用原料氯化锆和草酸的物质的量比是 1:2, 球料比是 10:1, 填充率是 80%; 球磨速度 150 r/min; 焙烧温度 600 °C; 焙烧时间 2 h. 分别球磨 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 h 不同球磨时间所得产物粒径变化情况如图 3 和表 1 所示.

由于氯化锆和草酸在室温下极易反应, 两者只需经过简单的混合和搅拌便能反应, 放出氯化氢

气体. 从实验结果知: 球磨反应时间在 1 h 前能显著改变产物的平均粒度, 球磨 1 h 后, 随着球磨时间的增长, 产物的平均粒径改变不明显, 在球磨 2 h 处达到最小值 11.262 nm, 但是在球磨 2.5 h 后产物平均粒径出现稍增. 分析原因是反应过程中随着球磨时间的延长, 颗粒被粉碎到一定程度后, 细化的产物又因比表面积增大, 导致自由能增加, 在强外力作用下, 细小颗粒重新聚集成大颗粒以降低表面自由能, 因而出现在产物平均粒径增大现象.

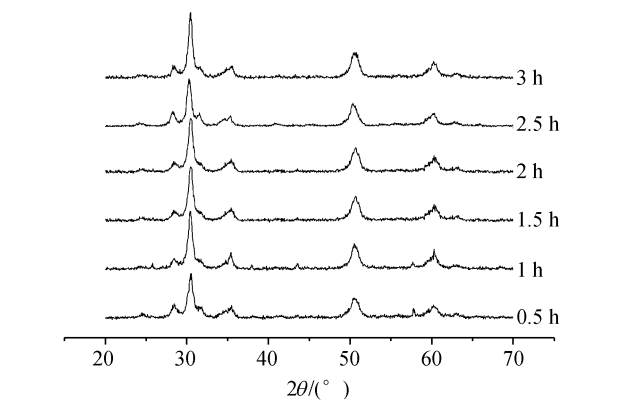


图 3 球磨时间对产物品化程度的影响

表 1 不同球磨时间所得产物品粒度

球磨时间 /h	晶粒径 /nm
0.5	12.896
1.0	11.636
1.5	11.403
2.0	11.262
2.5	11.314
3.0	11.549

2.2.2 球磨转速的影响

在反应原料配比不变的情况下, 改变球磨转速进行分析. 选择转速分别为 90, 120, 150, 180, 210 r/min 时, 球磨 2 h 所得产物 XRD 图谱见图 4. 晶粒径大小见表 2.

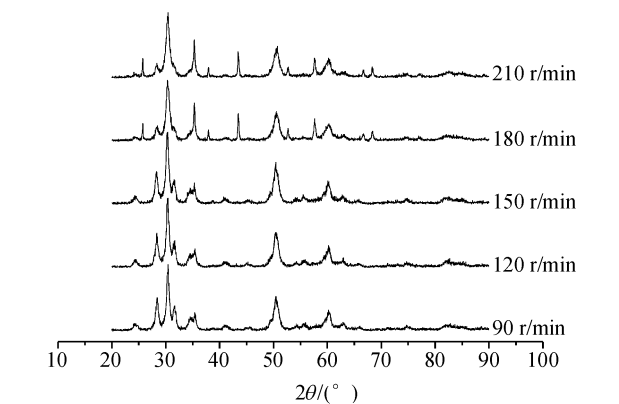


图 4 球磨转速对产物品化程度的影响

结合图 4 和表 2 分析可知, 转速从 90 r/min 提高至 150 r/min, ZrO_2 平均粒度变化较大, 以球磨转速 150 r/min 下球磨 2 h 产物的粒径达到最小为 11.488 nm. 而从球磨转速 150 r/min 提高至 210 r/min, 产物平均粒度却有所增长. 其原因是当粉末粉碎为一定程度纳米级微粒, 球磨转速升至 150 r/min 后, 因锆珠对原料进行的强烈撞击、研磨和搅拌的作用效果相差不大, 导致 ZrO_2 平均粒度变化不明显, 同时过大的转速又会使细化粉末在强外力作用下产生结合, 出现粒径增大. 所以, 从节约能源和晶粒度方面考虑, 球磨速度宜控制在 150 r/min 左右, 而并非越高越好.

表 2 不同球磨转速所得产物的晶粒度

球磨转速 / (r · min ⁻¹)	晶粒径 / nm
90	18.315
120	15.804
150	11.488
180	11.724
210	12.159

2.3 焙烧条件对产物的影响

产物的平均粒径与焙烧温度和焙烧时间紧密相连, 热分解温度高, 前驱物才会分解, 反应生成产物所需时间较短, 然而热分解温度过高容易引起粒子间的严重团聚. 因此, 对于焙烧温度、焙烧时间的控制也是研究的重点.

2.3.1 焙烧温度的影响

根据前面所述的前驱物热分解确定, 实验中选择焙烧温度从 400 ℃至 700 ℃进行研究. 所用原料氯化锆和草酸的物质的量比是 1:2 球料比是 10:1; 填充率是 80%; 球磨速度 150 r/min, 球磨时间 2 h, 焙烧时间 2 h.

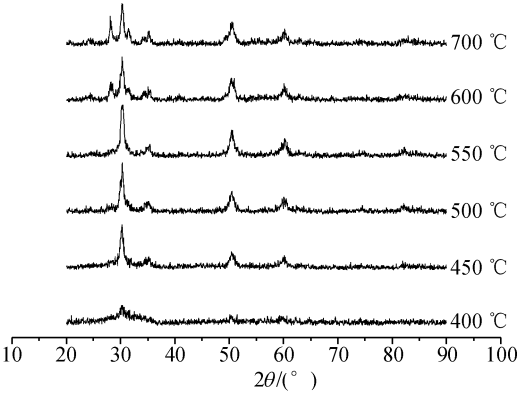


图 5 焙烧温度对产物晶化程度的影响

由图 5 可知, 当温度在 400 ℃时, 反应产物还未晶化, 而在 450 ℃焙烧的产品基本上晶化完全. 在

450~550 ℃之间通过参照四方相 ZrO_2 谱图 (JCPDS17-923), 产物基本为四方相结构, 只是含有极少量的单斜相 ZrO_2 . 而在 600 ℃时出现一个明显的杂质峰, 由此说明随着焙烧温度的提高, 单斜相的含量 ZrO_2 也相应增加. 从图 5 衍射峰形可以看出, 实验中合成的纳米材料在 550 ℃焙烧时的 X 射线衍射峰比较尖锐, 这说明产物晶化率高, 晶型较单一, 有较好的晶粒完整性.

2.3.2 焙烧时间的影响

在固定其它条件的前提下, 焙烧温度为 600 ℃, 将前驱物分别焙烧 0.5、1、2、3、4 h 时所得样品 XRD 图谱见图 6

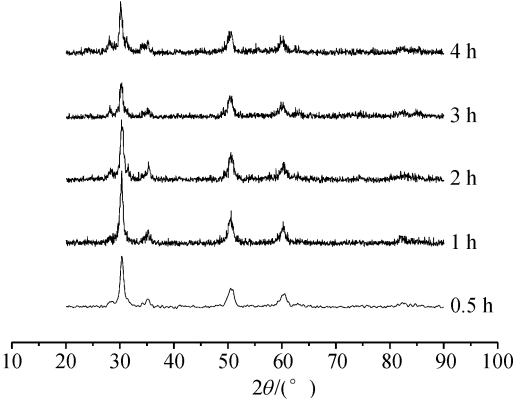


图 6 焙烧时间对产物晶化程度的影响

由图 6 可知, 当前驱物焙烧 0.5 h 后, 产物晶化基本完全, 焙烧 1 h 后所得产物的结晶度更高, 这可从峰高得到定性说明. 然而随着焙烧时间的增长, 单斜相 ZrO_2 峰也越来越明显, 这说明相同温度下随着焙烧时间的延长, 单斜相 ZrO_2 含量随之增多.

2.4 产物的 TEM 图

在球磨转速为 150 r/min, 球磨时间为 2 h, 焙烧温度为 550 ℃、焙烧时间为 1 h 条件下所得产品的 TEM 图见图 7, 从图可知, 产品分散性较好, 粒度分布均匀, 大部分粒子近似于球形, 形状比较规整, 粒径在 11 nm 左右.

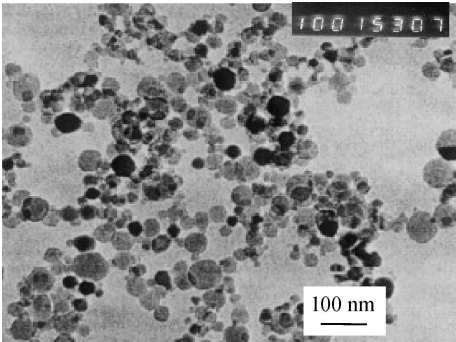


图 7 ZrO_2 的 TEM 图

3 结论

综上所述, 用机械活化固相反应法制备纳米 ZrO_2 粉体的最佳工艺条件为: 采用锆珠球磨, 球磨转速为 150 r/min, 球磨时间为 2 h, 对前驱物的焙烧温度为 550 $^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间为 1 h.

按以上工艺条件制备 ZrO_2 粉体, 并进行 X 射线衍射分析实验和用扫描电子显微镜观察粉体的形貌和粒径, 四方相的纳米氧化锆粉体其粒子呈圆球状, 平均粒径大约在 11 nm, 粒度大小分布均匀, 分散性好. 该方法制备纳米 ZrO_2 粉体不仅简便、易操作,

而且是能耗小、无污染的绿色化学合成方法.

参考文献:

- [1] 夏宇正, 朱也莉, 石淑先, 等. 纳米二氧化锆的制备及其光学性能研究 [J]. 涂料工业, 2006, 36(8): 13-16.
- [2] 冯长根, 张江山, 王亚军. 低温合成纳米级固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 502-506.
- [3] 吴文伟, 廖森, 姜求宇, 等. 室温固相反应法制备纳米氧化锆及表征 [J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 567-569.
- [4] 黄传勇, 唐子龙, 张中太. 氧化锆超细粉的绿色合成及粉末性能表征 [J]. 材料工程, 2000(8): 21-24.
- [5] 周新木, 赵光好, 谈宏宇, 等. 纳米氧化锆的固相合成及机理研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(1): 50-53.

Study on Solid State Preparation of Nanometer Zirconia

HUANG Yu-ping, HUANG Huimin, ZHENG Yu-ying, TANG Yun, JIANG Zhi-jian

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract A new method to prepare ZrO_2 nanoparticles is described. Precursors of ZrO_2 were synthesized by solid state reaction of $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ to $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Precursors were characterized by TG/DSC and the properties of zirconia were studied with aids of XRD, TEM. The effect of grinding and calcination on crystal was also investigated. The result shows that ultrafine zirconia with average particle size of 11 nm has high purity and even distribution, and the main phase of the powder is tetragonal phase.

Key words nanometer; zirconia; solid-state synthesis