

• 研究简报 •

ZrO₂ 球的准气相反应合成

张 辉^{*,a} 刘莲云^a 安振涛^b 张登君^b 唐 清^b

(^a 北京交通大学理学院 北京 100044)

(^b 中国科学院过程工程研究所新材料组 北京 100080)

摘要 提出了一种工艺简单、成本低廉的准气相反应合成 ZrO₂ 球的新方法. 通过对产物的 SEM 观测表明: 该方法制备的 ZrO₂ 粒子为较好的球形, 球表面光滑; 其平均粒径 1.71 μm, 标准偏差 0.49 μm; 球有三种结构: 均匀致密结构、核心疏松外层致密结构和空心结构; 经 600 °C 煅烧后, XRD 分析确定 ZrO₂ 球的相组成主要为立方相.

关键词 ZrO₂ 球; 准气相反应法; 合成; 表征

Synthesis of ZrO₂ Spheres by Quasi-gaseous State Reaction

ZHANG, Hui^{*,a} LIU, Lian-Yun^a AN, Zhen-Tao^b ZHANG, Deng-Jun^b TANG, Qing^b

(^a School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

(^b New Materials Group, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A novel, simple and inexpensive quasi-gaseous state reaction method for synthesizing ZrO₂ spheres has been developed in our recent work. SEM characterization shows that fairly spherical ZrO₂ particles with smooth surface and average diameter of 1.71 μm with the standard deviation of 0.49 μm, have been obtained by using the new process. The spheres prepared have three types of structure: the homogeneous and dense structure, the structure with a loose core and dense shell, and the hollow structure. XRD measurement demonstrates that the phase composition of ZrO₂ spheres after calcining at 600 °C is major *c*-ZrO₂.

Keywords ZrO₂ sphere; quasi-gaseous state reaction method; synthesis; characterization

亚微米胶体粒子的三维有序组装体, 由于其在可见光波长范围内, 具有优异的长程周期性, 因而成为很有前途的三维光带隙材料(光子晶体)之一^[1~4]. 目前, 应用颗粒组装技术所制备的光子晶体大多限制在 SiO₂ 和聚苯乙烯人工 opal 及其衍生物. 这是由于 SiO₂ 和聚苯乙烯这两种材料的单分散球比较容易获得^[5]. 然而这两种材料的折射系数较小(聚苯乙烯: 1.59; SiO₂: 1.45), 所获得的光带隙效果并不理想. 到目前为止, 仅有几个小组组合出了高折射率材料的单分散球, 并实现了球的晶化排列^[6]. ZrO₂ 材料由于在可见、近红外波段具有较低的光

吸收和相对高的折射率(2.13~2.20), 是另一种很有前途的组装光子晶体的候选材料. 但是, 通过诸如喷雾热解^[7]、醇盐水解^[8]、加热醇水盐溶液^[9]等方法所制备的球形 ZrO₂ 粒子还不是单分散的, 还不能用来组装光子晶体. 本文提出了一个工艺简单、成本低廉的准气相反应合成 ZrO₂ 球的新方法, 旨在探索合成纳米及亚微米级单分散 ZrO₂ 球的新途径, 为组装高品质的 ZrO₂ opal 光子晶体奠定基础. 此外, 通过该工艺制备的 ZrO₂(或加入稳定剂的 ZrO₂)球形粒子, 在高性能结构陶瓷、氧传感器、催化剂载体等领域也将有着潜在的应用.

* E-mail: zhanghui14305@sohu.com

Received October 25, 2004; revised December 4, 2004; accepted February 25, 2005.

国家自然科学基金(No. 59974026)、北京交通大学科技基金(No. 2003LSM003)资助项目.

1 实验

1.1 实验药品与装置

实验所使用的化学药品有 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (工业纯), NH_3 气 (工业纯), 无水乙醇 (分析纯) 和蒸馏水. 所采用的实验装置为一套自制的 ZrO_2 球前驱物合成设备, 如图 1 所示. 该设备主要由雾化器、反应器、颗粒收集器及真空装置四部分组成.

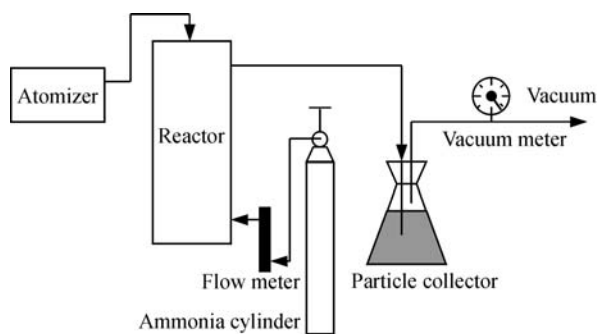


图 1 ZrO_2 球前驱物合成装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the production system for zirconia sphere precursor

1.2 合成方法

配制适量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 过滤除去杂质. 将该溶液倒入超声雾化器中, 并使之雾化. 开启真空装置, 对系统抽真空, 这样 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液雾滴就进入到反应器中. 开启 NH_3 气瓶, 将 NH_3 气通入反应器中, 使之与 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液雾滴发生沉淀反应. 由于系统处于负压状态, 生成的沉淀物颗粒被收集到颗粒收集器兼缓冲瓶 (收集器中装有蒸馏水) 中. 将得到的白色沉淀物颗粒— ZrO_2 球前驱物 (水合 ZrO_2 或 $\text{Zr}(\text{OH})_4$) 进行四遍水洗去 Cl^- , 两遍醇洗脱吸附水. 将洗涤后的 ZrO_2 球前驱物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下、空气中干燥 2 h. 最后在空气中煅烧, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 15 min, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2.5 h 后获得 ZrO_2 球粉末. 工艺流程如图 2 所示.

1.3 表征

使用 HITACHI H-8100 型透射电子显微镜 (TEM) 和 Cambridge Stereoscan 250 MK 2 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 ZrO_2 球前驱物及 ZrO_2 球进行尺寸检测和形貌观测. 球的平均尺寸及标准偏差通过统计样品的代表性 TEM 或 SEM 照片上的 100 个颗粒而获得.

使用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行产物的物相分析. 该衍射仪采用 $\text{Cu K}\alpha 1 = 0.154\text{ nm}$ 射线, 扫描范围 (2θ) 为 $20.00^\circ \sim 90.00^\circ$, 扫描步长为 0.02° , 扫描速度为 $0.12\text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$.

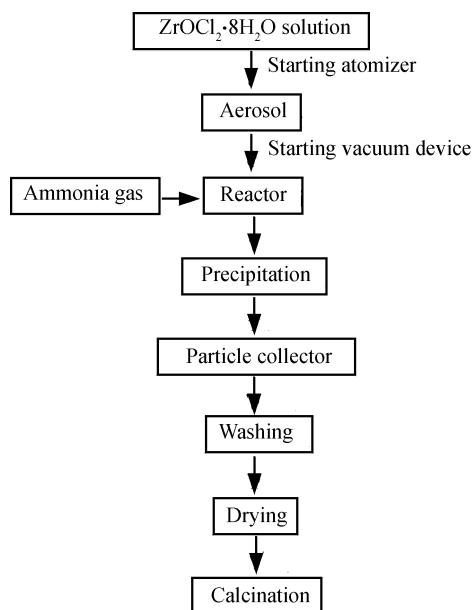


图 2 ZrO_2 球形粒子制备工艺流程图

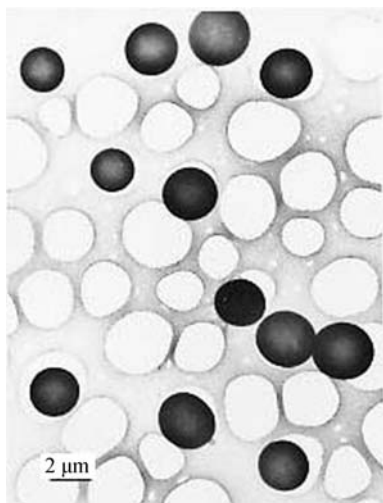
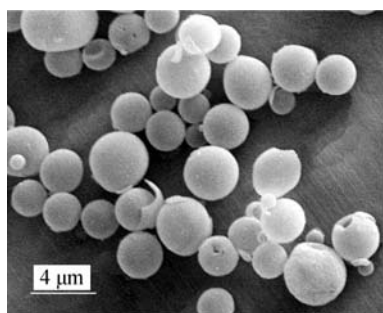
Figure 2 Flowchart of the preparation process for spherical ZrO_2 particles

使用 NETZSCH STA 449C 型热分析仪进行样品的热重/示差扫描量热 (TG/DSC) 分析. 温度范围: $40 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率: $10.0\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 在大气压下 Ar 气流速: $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品质量: 2.700 mg .

2 结果与讨论

2.1 ZrO_2 球前驱物

图 3 是合成出的 ZrO_2 球前驱物胶体粒子的代表性 TEM 照片. 从该照片中可以看出, 采用准气相反应法合成的 ZrO_2 球前驱物胶体粒子, 其形貌为较好的球形, 球的表面光滑, 这为具有良好球形的 ZrO_2 粒子的制备奠定了基础. 为了研究本工艺合成出的 ZrO_2 球前驱物在后处理过程中, 颗粒的形貌、大小、结构和相组成的变化, 本实验对 ZrO_2 球前驱物进行了干燥和煅烧. 图 4 是 ZrO_2 球前驱物胶体粒子干燥后的 SEM 像, 其平均粒径为 $2.37\text{ }\mu\text{m}$. 可以看到干燥后的 ZrO_2 球前驱物仍为球形, 但某些球已炸 (破) 裂、外层剥落或表面塌陷. 可以判断在前驱物球中存在三种结构: 均匀致密结构、核心疏松外层致密结构和空心结构. 这一结论还需要在以后的 ZrO_2 球剖面的高分辨电镜照片中进一步予以证实. 后两种结构球的出现是目前的工艺条件及合成装置使得反应器内的沉淀反应不完全造成的. 在本工艺中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 雾滴的运输、准气相反应和颗粒收集几乎同时、连续地进行, 雾滴在反应器内停留的时间很短暂, 这就使得较大的雾滴 (此种大雾滴的产生, 一方面是雾化工艺所致, 另一方面是在负压系统下, 小雾滴在运输

图3 胶态的 ZrO_2 球前驱物的 TEM 像Figure 3 TEM image of colloidal ZrO_2 sphere precursor图4 干燥后的 ZrO_2 球前驱物的 SEM 像Figure 4 SEM image of dried ZrO_2 sphere precursor

过程中凝并所致. 此种大雾滴也导致了以后大的 ZrO_2 球的生成)以及反应器上部(此处 NH_3 气的浓度稍低)的雾滴来不及沉淀完全而被收集. 后两种结构的球均属于沉淀不完全的颗粒. 因此在干燥过程中, 随着球外部的乙醇(含微量水)逐渐挥(蒸)发, 球内部的乙醇(水)溶液也逐渐挥(蒸)发, 由于空心球和核心疏松外层致密的球的内部含有较多的溶剂, 且外层致密, 使得球内部的大量气体不能顺利排出而引起球内部压力迅速升高, 最终导致球炸(破)裂或外层剥落, 表面塌陷的球也是由这两种非均匀致密结构球的干燥引起的; 而结构均匀致密的球内部含有较少的溶剂, 并且结构均匀, 使得产生的少量气体容易排出, 因而球能被很好地保留下来. 从图 4 中还可以看到, 干燥后球间已发生了团聚. 团聚体的产生主要是由于相邻粒子间由 H_2O 分子(醇洗后未脱除的)、羟基上的氢键形成的架桥作用. 随着颗粒干燥, 架桥水失去, 颗粒通过羟基间的氢键紧密结合在一起. 若继续脱水将在颗粒间形成真正的化学键($\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$)而产生硬团聚^[10]. 另外, 未洗去的 Cl^- 也会造成硬团聚.

图 5 是 ZrO_2 球前驱物粉末的 XRD 谱图, 从该谱图可以看出, ZrO_2 球前驱物中的相是无序的非晶相.

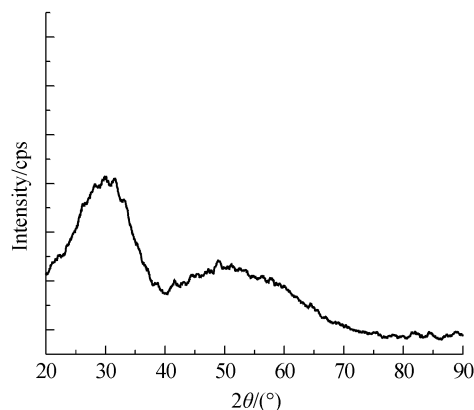
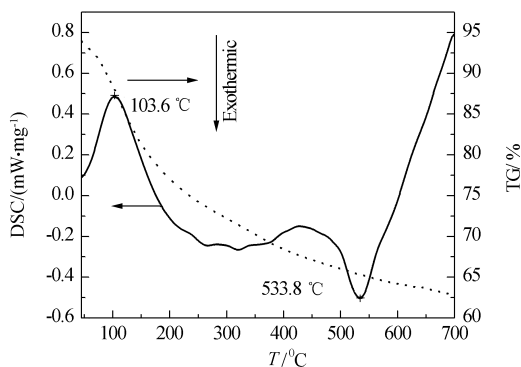
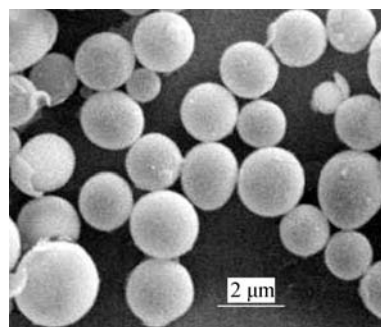
图5 ZrO_2 球前驱物粉末的 XRD 谱Figure 5 XRD pattern of ZrO_2 sphere precursor powder

图 6 是 ZrO_2 球前驱物粉末的 TG/DSC 曲线, 在 DSC 曲线上样品在 103.6°C 附近有一个吸热峰, 这主要是由于 ZrO_2 球前驱物粉末表面的乙醇(水)的挥(蒸)发造成的. 在 TG 曲线上, 对应该吸热峰样品重量显著降低, 约为 19.71%, 此后重量缓慢降低, 未再有明显的失重现象出现. 在 DSC 曲线上样品在 533.8°C 附近有一个放热峰, 这是由于 ZrO_2 的晶化放热所致; 也由此, 本实验将煅烧温度定为 600°C .

图6 ZrO_2 球前驱物粉末的 TG/DSC 曲线Figure 6 TG/DSC curves of ZrO_2 sphere precursor powder

2.2 ZrO_2 球

图 7 为煅烧后得到的 ZrO_2 球形粒子的 SEM 像. 可

图7 煅烧后的 ZrO_2 球的 SEM 像Figure 7 SEM image of ZrO_2 spheres after calcining

以看出煅烧后, ZrO_2 颗粒形貌仍为球形, 球表面仍很光滑, 没有因晶化而变得粗糙. 经统计, ZrO_2 球的平均粒径为 $1.71 \mu\text{m}$, 标准偏差 $0.49 \mu\text{m}$, 如图 8 所示. 与前驱物球相比, 煅烧后的 ZrO_2 球已发生了明显的收缩, 粒径收缩量为 27.8%, 这是前驱物球脱水分解及烧结致密化的结果.

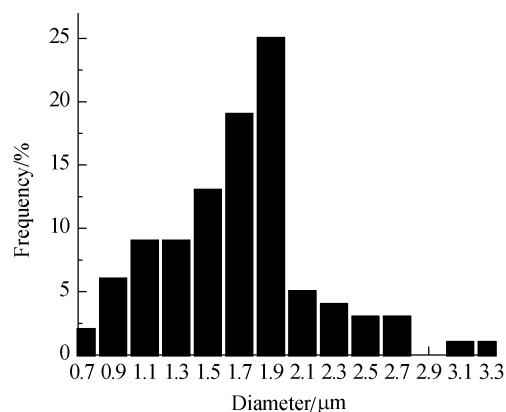


图 8 煅烧后的 ZrO_2 球的粒度分布图

Figure 8 Size distribution diagram of ZrO_2 spheres after calcining

图 9(A)为煅烧后得到的 ZrO_2 球粉末的 XRD 谱图, 经与 JCPDS 粉末衍射卡片对比可以看出, 煅烧后 ZrO_2 球的相主要为立方相 ZrO_2 , 此外还含有少量的四方相 ZrO_2 . 在图 9(A)的 XRD 谱中, 一些角如 35.164° 和 60.260° 处的峰不是典型的高斯(-洛仑兹)函数形状, 它们是立方 ZrO_2 的峰和四方 ZrO_2 的峰重叠后形成的峰, 这些峰能被明显地剥离成立方 ZrO_2 和四方 ZrO_2 两个峰, 如图 9(B)所示. 图 9(B)是使用 80%高斯函数和 20%洛仑兹函数组合起来的一个模拟函数 $A[wL(x)] + (1-w)G(x)$; 其中 $G(x)$ 指的是高斯函数, $L(x)$ 指的是洛仑兹函数)对 XRD 谱中 60.260° 角处的衍射峰形进行拟合、剥离的结果. 可以看出, 60.260° 角处的衍射峰由主要的立方相峰和少量的四方相峰叠加而成. 众所周知, 在 1170°C 以下, 纯 ZrO_2 的稳定相为单斜相; 在 1170°C 以上, 它的稳定相依次为四方相和立方相(转变温度为 2300°C). 在本实验中, 一个有趣的现象是经 600°C 煅烧后, ZrO_2 球的相不是稳定的单斜形式, 而是以高温相——立方 ZrO_2 作为主晶相存在. 这一反常现象一定是由于相变过程动力学所致. 当前驱物在 600°C 煅烧时, 生成的 ZrO_2 分子获得了足够高的动能进行晶化. 从最高能态向中间能态转变比向最稳定能态转变需要较低的活化能. 从前驱物和最终产物的结构关系上来说, 高温相比低温相结构简单、熵值高^[11], 因此高温相更接近于玻璃态的前驱物结构. 上述因素往往使得立方 ZrO_2 首先从无定形的前驱物中晶化出来, 即使在低温相区也是如

此. 所以晶化时首先得到了大量的立方相 ZrO_2 , 随着煅烧温度的升高, 四方 ZrO_2 含量将逐渐增加, 直至全部转变为单斜 ZrO_2 . 对于煅烧温度对 ZrO_2 球相变的影响, 尚待进一步研究.

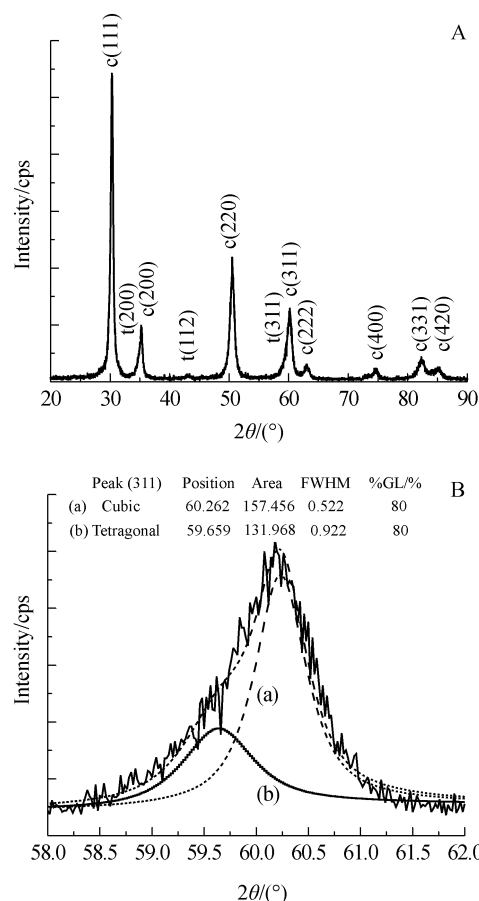


图 9 (A)煅烧后的 ZrO_2 球粉末的 XRD 谱及(B) XRD 谱中 60.260° 角处的峰形拟合图

Figure 9 (A) XRD pattern of ZrO_2 sphere powder after calcining and (B) fitting peak shape at 60.260° in XRD pattern

从上述表征结果来看, 目前合成的 ZrO_2 球前驱物胶体粒子还不是单分散的, 而且煅烧后得到的 ZrO_2 球的粒径也不是亚微米级的. 鉴于此, 目前合成的胶态 ZrO_2 球前驱物还不能用来组装成有序结构以至通过干燥、煅烧来获得 ZrO_2 opal 光子晶体. 上述存在的问题尚需要在以后的工作中, 通过深入研究与改进本工艺及其合成装置来解决.

3 结论

本文提出了一种工艺简单、成本低廉的准气相反应合成 ZrO_2 球的新方法. 使用该方法制备的 ZrO_2 粒子为较好的球形, 球表面光滑; 其平均粒径为 $1.71 \mu\text{m}$, 标准偏差为 $0.49 \mu\text{m}$; 该球有三种结构: 均匀致密结构、核心

疏松外层致密结构和空心结构; 经 600 °C 煅烧后, ZrO₂ 球的相组成主要为立方相. 有关 ZrO₂ 球的微观结构、晶粒大小和气孔率等特征仍需进行深入、细致的研究. 准气相反应法是很有前途的制备 ZrO₂ 球形粒子的新方法, 该方法亦可推广到其它材料如 TiO₂, Al₂O₃ 等球形粒子的制备.

References

- 1 Wijnhoven, J. E. G. J.; Vos, W. L. *Science* **1998**, 281, 802.
- 2 Ni, P.; Dong, P.; Cheng, B.; Li, X.; Zhang, D. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 437.
- 3 Im, S. H.; Park, O. O. *Langmuir* **2002**, 18, 9642.
- 4 Xu, L.; Tung, L. D.; Spinu, L.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Wiley, J. B. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1562.
- 5 Zhao, L.; Yu, J.-G.; Cheng, B.; Zhao, X.-J. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 562 (in Chinese).
(赵丽, 余家国, 程蓓, 赵修建, 化学学报, **2003**, 61, 562.)
- 6 Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1205.
- 7 Dai, X.; Li, Q.; Tang, Y. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 760.
- 8 Van Cantfort, O.; Michaux, B.; Pirard, R.; Pirard, J. P.; Lecloux, A. J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 207.
- 9 Wang, J.; Li, W.; Gao, L. *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, 19, 159.
- 10 Jones, S. L.; Norman, C. J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, C-190.
- 11 Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, **1976**, p. 313.

(A0410253 ZHAO, C. H.)