

不同锆源对聚丙烯酰胺凝胶法 制备氧化锆纳米粉体的影响

刘婷¹, 陈伟东^{1,2}, 鞠红民¹, 闫淑芳¹, 马文^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要:采用聚丙烯酰胺凝胶法, 分别以氧氯化锆、硫酸锆和硝酸氧锆为锆源制备ZrO₂纳米粉体, 利用热重-差热同步分析仪(TG-DSC)、X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分别对凝胶的热分解过程及氧化锆粉体的物相组成和形貌进行分析和表征, 研究了不同锆源对聚丙烯酰胺凝胶法所制备的ZrO₂纳米粉体相转变、物相组成及粉体形貌的影响。结果表明, 锆盐影响聚丙烯酰胺凝胶的热分解完全的温度, 以硝酸氧锆为前驱体制得的凝胶热分解完全的温度最低, 约为530℃, 以硫酸锆和氧氯化锆为前驱体制得的凝胶热分解完全的温度分别为573和580℃。锆盐影响氧化锆的晶化温度, 但氧化锆的相转变过程相似, 均是由无定型氧化锆转变为四方相氧化锆, 并在900℃时完全转变为单斜相氧化锆。氧化锆的晶化温度越高, 平均粒径越小, 团聚程度越高, 以上述3种锆源为前驱体均可制备出近似球形的ZrO₂纳米粉体, 粉体粒径分布在52~97.4 nm范围内。

关键词:聚丙烯酰胺凝胶法; 氧化锆; 纳米粉体

中图法分类号: TQ174.75^{+8.11}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2044-04

ZrO₂纳米粉体因具有优异的物理化学性能, 如熔点高, 热导率低, 热稳定性好以及高温离子电导率高等性质被广泛应用于热障涂层, 固体燃料电池, 催化剂, 致密陶瓷等领域^[1-3]。在先进陶瓷技术领域中, 起始粉体的尺寸对最终陶瓷产品的烧结性能和应用性能影响较大^[4], 所以ZrO₂纳米粉体的合成显得至关重要。常用的制备ZrO₂纳米粉体的方法较多, 如水热合成法^[5]、微乳液法^[6,7]、共沉淀法以及溶胶-凝胶法等^[8-10]。其中, 聚丙烯酰胺凝胶法作为一种改进的溶胶-凝胶法具有成本低廉, 操作简单, 粉体成分可调等优点^[11], 在制备纳米粉体材料方面表现出极大的优势。已有研究表明, 采用聚丙烯酰胺凝胶法可制备出颗粒细小, 粉体粒径分布均匀, 相纯度高的ZrO₂纳米粉体^[12]。络合剂种类, 单体与交联剂比例, 前驱体溶液的pH值以及干凝胶的热处理温度等因素对聚丙烯酰胺凝胶法所制备的纳米粉体的性能均存在较大的影响^[13]。此外, 凝胶前驱体的合成及制备过程仍是影响纳米粉体相纯度, 形貌特征以及粒径分布的重要因素^[14]。因此, 有必要针对不同锆源展开前驱体对ZrO₂纳米粉体合成过程及性能影响的对比研究。

鉴于此, 本实验采用聚丙烯酰胺凝胶法, 分别以氧氯化锆、硫酸锆和硝酸氧锆作为前驱体, 对比研究锆源种类对凝胶的热分解过程的影响, 并探寻前驱体种类变换后所制得ZrO₂纳米粉体的相组成、形貌特征及粒径分布的规律, 期望对聚丙烯酰胺凝胶法制备ZrO₂纳米粉体材料提供技术参考。

1 实验

将ZrOCl₂·8H₂O、Zr(SO₄)₂·4H₂O和ZrO(NO₃)₂·2H₂O分别配制成浓度为0.3 mol/L的溶液, 然后将丙烯酰胺(acrylamide, AM)和亚甲基双丙烯酰(N,N'-methylene bis acrylamide, MBAM)加入到溶液中(AM与MBAM的摩尔比为22:1), 在25℃下搅拌均匀至透明。随后加入引发剂过硫酸铵(ammonium persulfate, APS)和催化剂四甲基乙二胺(N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamide, TEMED), 将所得溶液升温至60℃后保温1 h得到凝胶前驱体。将凝胶在80℃下干燥24 h, 研磨成粉。最后将干凝胶粉置于马弗炉中, 于不同温度下恒温煅烧4 h(空气气氛), 随炉冷却至室温得到ZrO₂纳米粉体, 各样品(S1, S2, S3)化学组成如表1所示。

收稿日期: 2018-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(51164023, 51364026); 内蒙古自然科学基金(2016MS0505); 内蒙古工业大学科学研究项目(X201410)
作者简介: 刘婷, 女, 1992年生, 硕士生, 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575752, E-mail: liuting_imut@163.com

表 1 凝胶前驱体的化学组成

Table 1 Starting composition of different gel samples (g/L)

Sample	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	APS	TEMED	AM	MBAM
S1	96.675	-	-	0.581	0.581	193.531	19.080
S2	-	106.617	-	0.581	0.581	193.531	19.080
S3	-	-	80.178	0.581	0.581	193.531	19.080

采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449F3 型热重-差热同步分析仪测量凝胶的 TG-DSC 曲线, 测试气氛为空气, 测试温度范围为 30~1000 °C, 升温速率为 5 °C/min; 利用 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪(XRD)对粉体进行物相分析; 使用德国 Zeiss 的 Sigma500 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察粉体形貌。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

以不同锆源为原料制得干凝胶的 TG-DSC 曲线如图 1 所示。从图 1a 中可以看出, 凝胶前驱体的热分解是一个分步进行的过程, 每种样品的热分解过程均可分为 3 个阶段。第 1 阶段失重发生在室温到 210 °C 范围内, 3 种凝胶的失重率变化缓慢, 其失重量均为 10% 左右。主要为凝胶中的水分子蒸发所致^[14]。第 2 阶段失重发生在 210~460 °C 范围内, 3 种凝胶的失重率变化较第 1 阶段明显, 失重量为 40% 左右。该阶段凝胶

的质量损失是由于体系内有机小分子的氧化分解^[15], 其中以硝酸氧锆为锆源的聚合物凝胶在 210~300 °C 范围内失重率变化较快, 在 272 °C 存在微弱的放热峰(图 1b)。在 460~580 °C 之间发生了第 3 阶段失重, 该温度范围内失重率变化最大, 失重量为 40% 左右。这一失重过程中主要是残余有机物和聚丙烯酰胺骨架的氧化分解^[14]。以硝酸氧锆为锆源的凝胶热分解完全的温度最低, 约为 530 °C, 以硫酸锆和氯化锆为锆源的凝胶热分解完全的温度较高, 约为 573 和 580 °C。这一热分解温度的不同, 主要是由于阴离子(NO₃⁻, SO₄²⁻ 和 Cl⁻)在形成凝胶过程中微观结构不同所致^[14]。由图 1b 可以看出, 样品 S1、S2 和 S3 分别在 536、527 和 497 °C 处出现放热峰, 且温度高于 600 °C 时未出现放热峰。结合 TG 曲线可知, 有机物已完全分解, ZrO₂ 主相已经生成。因此, 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备 ZrO₂ 纳米粉体的热处理温度须高于 530 °C, 但低于传统方法的热处理温度^[16]。采用聚丙烯酰胺凝胶法制备纳米粉体在凝胶制备过程中, 含有锆盐的微溶液被分隔在凝胶网状空穴中, 所形成的锆盐粒子粒径减小, 比表面积增加, 热分解活化能降低, 热分解温度降低^[17]。

2.2 XRD 分析

图 2 所示为不同锆源制备 ZrO₂ 纳米粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 锆源对氧化锆的晶化温度影响较大。以氧氯化锆为前驱体时氧化锆的晶化温度最低, 在 400 °C 时即可发现 t-ZrO₂ 的衍射峰。随着温度升高至 600 °C, 出现 m-ZrO₂。进一步升高温度至 900 °C, 全部转化为 m-ZrO₂(如图 2a 所示)。以硫酸锆为前驱体时氧化锆的晶化温度较高, 在 400 °C 未发现明显的晶态峰。图谱在小角度区域出现微弱的 t-ZrO₂ 的衍射峰, 表明此时氧化锆主要以无定型形式存在。当热处理温度升高至 500 °C 时, 图谱中开始出现 t-ZrO₂ 的衍射峰。进一步升高温度至 600 °C 开始出现 m-ZrO₂。热处理温度达到 900 °C 时全部转化为 m-ZrO₂(如图 2b 所示)。以硝酸氧锆为前驱体时氧化锆的晶化温度最高, 在 400 °C 仍表现为非晶态的馒头峰。当热处理温度升高至 500 °C 时, XRD 图谱中才出现明显的 t-ZrO₂ 衍射峰。进一步升高温度至 600 °C, t-ZrO₂ 开始向 m-ZrO₂ 转变, 热处理温度达到 900 °C 时全部转化为 m-ZrO₂(如图 2c 所示)。通过对比可以发现, 锆

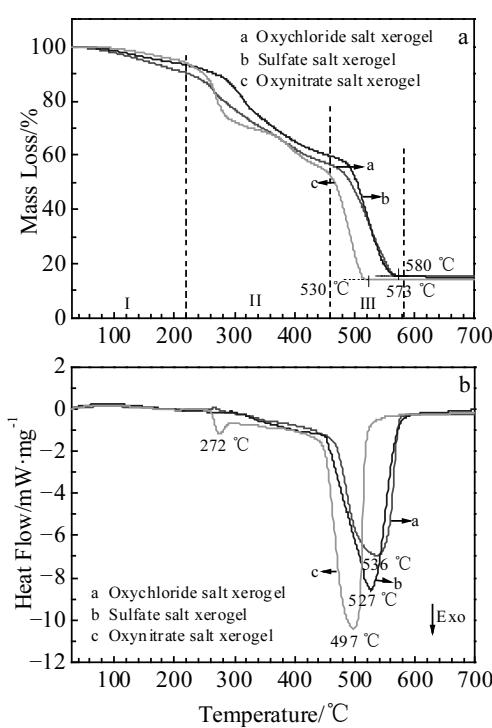


图 1 不同锆源干凝胶的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG (a)-DSC (b) curves of xerogel powders from different zirconium salts

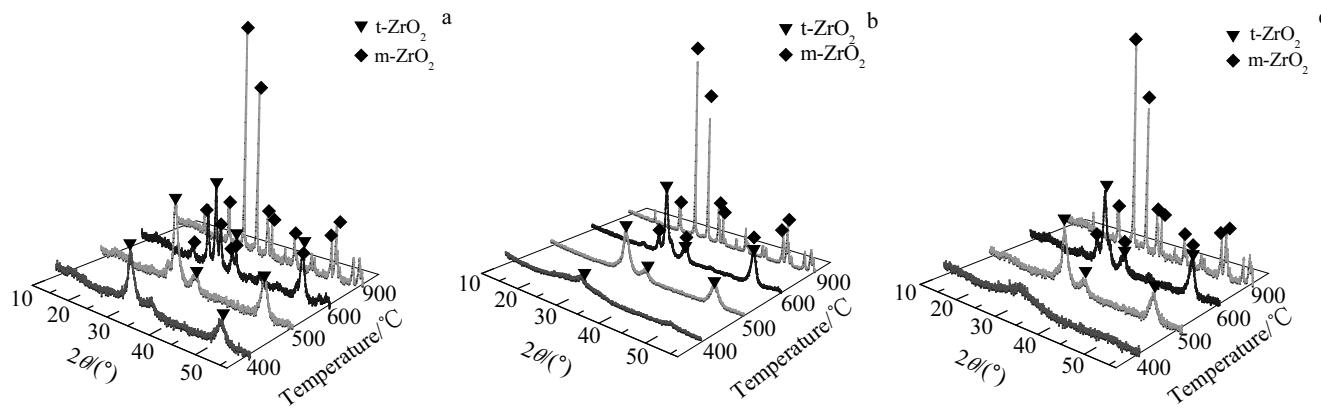
图 2 不同锆源制备 ZrO₂ 纳米粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of zirconia nanopowders prepared from different zirconium salts: (a) zirconium oxychloride, (b) zirconium sulfate, and (c) zirconium oxynitrate

源可以影响氧化锆的晶化温度,但 3 种样品的相转变过程相似,均是从无定型氧化锆转变为 t-ZrO₂ 最终转变为 m-ZrO₂。选择单斜相中晶面指数分别为 (111) 和 (111) 的衍射峰,根据 Scherrer 公式进行计算可确定 m-ZrO₂ 的平均晶粒尺寸,如表 2 所示。由表 2 可知,以硝酸氧锆为锆源制得的氧化锆平均晶粒尺寸最小,氧氯化锆居中,硫酸锆最大,晶化温度影响氧化锆的平均晶粒尺寸。

锆盐种类很可能会影响热处理后所得氧化锆粉体的尺寸和表面能,而这些性质又会影响氧化锆的稳定性^[18]。当凝胶中存在 Cl⁻时,ZrO₂ 的临界晶粒尺寸减小^[19],使其可以在更低的热处理温度下发生结晶。氧空位作为一种点缺陷能够抑制 t-ZrO₂ 到 m-ZrO₂ 的马氏体相变^[20],随着反应体系中氯化物含量增加,氧空位密度急剧减少^[21],进而不再抑制氧化锆从四方相向单斜相的转变。因此,以氧氯化锆为锆源时,凝胶中 Cl⁻ 的存在降低了氧化锆的晶化温度并加快了 t-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 的转变。当凝胶中存在 SO₄²⁻ 时,SO₄²⁻ 能够延迟氧化锆的结晶并影响 t-ZrO₂ 的稳定性^[22],因此,以硫酸锆为锆源的凝胶经 400 °C 热处理所得粉体的 XRD 图谱中出现了非晶态的馒头峰。而以硝酸氧锆为锆源时,凝胶中的 NO₃⁻ 作为点缺陷可以抑制 t-ZrO₂ 到 m-ZrO₂ 的马氏体相变^[20],进而抑制了氧化锆晶粒成核

和 m-ZrO₂ 的生长。因此,凝胶中存在 NO₃⁻ 时,氧化锆的晶化温度最高,平均晶粒尺寸最小。

2.3 SEM 分析

图 3 为不同锆源的干凝胶经 900 °C 热处理所得粉体的颗粒形貌。从图中可以看出,由不同的凝胶前驱体所制得的 ZrO₂ 粉体均近似呈球形。以氧氯化锆为前驱体制得的 ZrO₂ 颗粒尺寸最大,且颗粒间明显存在团聚;以硫酸锆为前驱体制得的 ZrO₂ 颗粒尺寸略微减小,出现少量的团聚体;而以硝酸氧锆为前驱体制得的 ZrO₂ 颗粒尺寸最小,团聚程度较为严重,团聚体大多呈片状。利用 Nano Measurer 软件统计 3 种不同样品的粒径分布情况,其结果如图 4 所示。从图中可知,3 种不同的干凝胶经 900 °C 热处理所得 m-ZrO₂ 的平均粒径分别为 97.4, 65.75 和 52 nm。以氧氯化锆为前驱体制得的 ZrO₂ 粉体粒径主要分布在 79~97.4 nm 之间,粒径分布较窄,而其它 2 种样品粒径分布较为分散。

从图 3 可以看出,以上述 3 种锆源为前驱体均可制得近似球形的 ZrO₂ 纳米粉体。由于纳米颗粒具有较大的表面活性,使得样品在制备过程中难以均匀分散开,导致粉体的团聚现象严重^[23]。结合 XRD 分析可知,以硝酸氧锆作为锆源制备的 ZrO₂ 的晶化温度最高,平均晶粒尺寸比同温度下其他 2 种样品的平均晶

表 2 不同锆源的干凝胶经 900 °C 热处理所得 ZrO₂ 纳米粉体的平均晶粒尺寸、晶面间距和物相组成
Table 2 Average crystallite size, phase interplanar spacing value and phase composition of ZrO₂ nanopowders prepared by calcining different zirconium xerogels at 900 °C

Zirconium salt	Average crystallite size/nm	Phase interplanar spacing value/ $\times 10^{-1}$ nm		Phase composition
		(111)	(111)	
ZrOCl ₂	35.066	3.1714	2.8497	m-ZrO ₂
Zr(SO ₄) ₂	38.825	3.1621	2.8404	m-ZrO ₂
ZrO(NO ₃) ₂	33.182	3.1677	2.8423	m-ZrO ₂

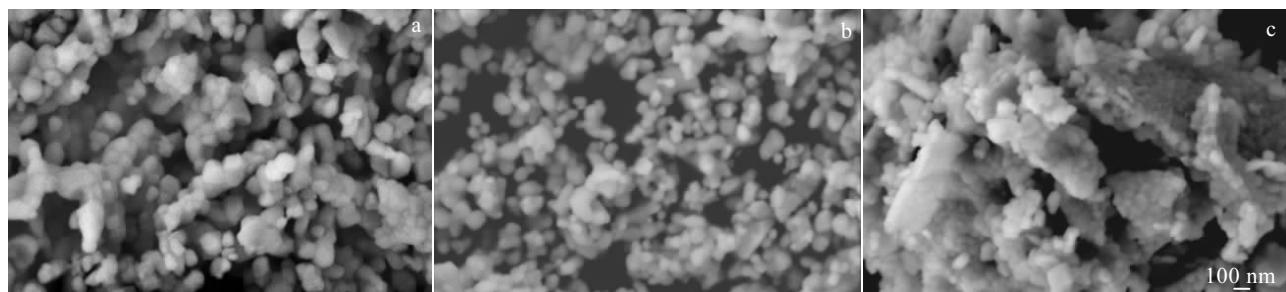


图3 不同锆源的干凝胶经 900 °C 热处理所得粉体的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of powders prepared by calcining different zirconium xerogels at 900 °C: (a) zirconium oxychloride, (b) zirconium sulfate, and (c) zirconium oxynitrate

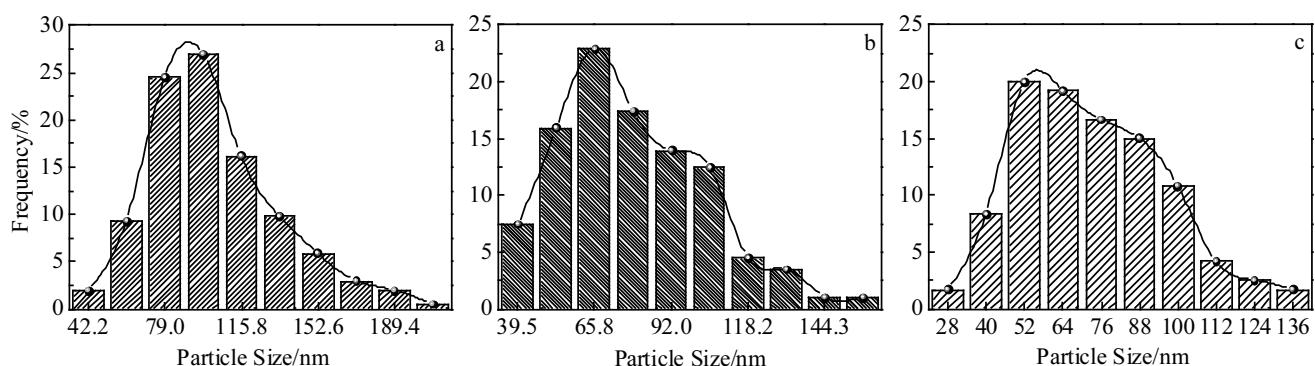
图4 900 °C热处理所得ZrO₂粉体的粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of ZrO₂ powders prepared by calcining xerogels at 900 °C: (a) zirconium oxychloride, (b) zirconium sulfate, and (c) zirconium oxynitrate

粒尺寸更小，所以其表面能更高，导致在高温烧结条件下粉体容易由多个晶粒堆叠而成，形成团聚体。在凝胶化过程中，凝胶总是具有空间多向性，很难精确地控制单体与单体以及单体与交联剂之间的反应，因此，凝胶中的空穴随机生成，很可能会产生一些较大的空穴，进而制得的纳米粉体粒径分布无规则，且粉体中存在粒径较大的颗粒^[11]。可见，要制备出颗粒尺寸小、团聚少、粒径分布较窄的纳米粉体还面临着许多挑战，有效控制凝胶的网状结构是解决这一问题的关键，需要进一步深入研究。

3 结 论

1) 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备 ZrO₂ 纳米粉体的热处理温度较传统直接煅烧法低。锆盐影响聚丙烯酰胺凝胶的热分解完全温度，以硝酸氧锆为前驱体制得的凝胶热分解完全温度最低，约为 530 °C，以硫酸锆和氧氯化锆为前驱体制得的凝胶热分解完全温度分别为 573 和 580 °C。

2) 氧化锆的晶化温度依据前驱体锆盐而存在差

异，晶化温度的高低次序为：硝酸氧锆>硫酸锆>氧氯化锆；但氧化锆在加热过程中的相转变过程相似，均是由无定型氧化锆转变为四方相氧化锆，并在 900 °C 时完全转变为单斜相氧化锆。

3) 锆盐种类对氧化锆粉体的形貌无显著影响，均可制得近似球形的 ZrO₂ 纳米粉体，粉体粒径分布在 52~97.4 nm 范围内。以氧氯化锆为锆盐制得的氧化锆粉体粒径分布较窄，团聚程度最小。

参考文献 References

- [1] Khajavi P, Babaloo A A, Tavakoli A et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2013, 53(1): 164
- [2] Tan Qiangqiang(谭强强), Tang Zilong(唐子龙), Zhang Zhongtai (张中太) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2003, 32(12): 1025
- [3] Xu Liling(徐黎岭), Cui Shuo(崔硕), Wu Li'ang(吴立昂) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(S2): 501
- [4] Amirshaghaghi A, Kokabi M, Keschtkar H A. *Synthesis and*

- Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*[J], 2010, 40(9): 576
- [5] Li Fei, Li Yanhuai, Sun Zhongxiao et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(4): 899
- [6] Ma Tian(马 天), Huang Yong(黄 勇), Yang Jinlong(杨金龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 1127
- [7] Sanchez-Dominguez M, Liotta L F, Di Carlo G et al. *Catalysis Today*[J], 2010, 158(1-2): 35
- [8] Wang J A, Valenzuela M A, Salmones J et al. *Catalysis Today*[J], 2001, 68(1-3): 21
- [9] Ramachandran M, Subadevi R, Liu W R et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2018, 18(1): 368
- [10] Zhao Zhilong(赵志龙), Xue Qunhu(薛群虎), Zhao Liang(赵亮) et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2017, 46(3): 468
- [11] Wang Xiaofeng, Wang Richu, Peng Chaoqun et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2011, 57(2): 115
- [12] Ejtemaei M, Tavakoli A, Charchi N et al. *Advanced Powder Technology*[J], 2014, 25(3): 840
- [13] Wang S F, Lv H B, Zhou X S et al. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*[J], 2014, 6(9): 758
- [14] Wang S F, Sun G Z, Fang L M et al. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 12 849
- [15] Yang Hua(杨 华), Lin Guanjun(林贯军), Xian Tao(县 涛) et al. *Nanotechnology and Precision Engineering*(纳米技术与精密工程)[J], 2012, 10(1): 46
- [16] Deng Shuhua(邓淑华), Zheng Wenyu(郑文裕), Fang Yangsheng(方阳升) et al. *Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 1999, 19(5): 21
- [17] Wang Xiaofeng(王小锋), Wang Richu(王日初), Peng Chaoqun(彭超群) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2010, 24(6): 572
- [18] Tahmasebpour M, Babaloo A A, Aghjeh M K R. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(4): 773
- [19] Garvie R C. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1978, 82(2): 218
- [20] Southon P. *Thesis for Doctorate*[D]. Sydney: Sydney University of Technology, 2000
- [21] Karapetrova E, Platzer R, Gardner J A et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2001, 84(1): 65
- [22] Heshmatpour F, Aghakhanpour R B. *Advanced Powder Technology*[J], 2012, 23(1): 80
- [23] Wang Weipeng(王伟鹏), Yang Hua(杨 华), Xian Tao(县 涛) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2011, 27(6): 1071

Effect of Zirconium Salts on Preparation of Zirconia Nanopowders via Polyacrylamide Gel Route

Liu Ting¹, Chen Weidong^{1,2}, Ju Hongmin¹, Yan Shufang¹, Ma Wen^{1,2}

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Zirconia nanopowders were prepared via polyacrylamide gel route with different zirconium salts, including $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry analysis (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the thermal decomposition process of xerogel, phase composition and morphologies of zirconia nanopowders. The influences of different zirconium salt on the phase transformation, phase compositions and morphologies of the as-prepared zirconia nanopowders prepared by polyacrylamide gel route were studied. The results demonstrate that zirconium salt affects thermo-decomposing temperature of polyacrylamide gel. When the precursor is zirconium oxynitrate, the thermo-decomposing temperature of xerogel is the lowest which is around 530 °C. When precursors are zirconium sulfate and zirconium oxychloride, the thermo-decomposing temperatures of xerogels are 573 and 580 °C, respectively. Zirconium salt affects the crystallization temperature of zirconia, but the phase transformation of zirconia is similar, which transforms from amorphous to tetragonal and completely converts to monoclinic at 900 °C. The higher the crystallization temperature of zirconia, the smaller the mean particle size, and the more the particle agglomeration. The nearly spherical zirconia nanopowders can be prepared and the particle size distribution is within the range of 52~97.4 nm with the above three zirconium salts as precursors.

Key words: polyacrylamide gel route; zirconia; nanopowders

Corresponding author: Chen Weidong, Ph. D., Professor, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: weidongch@163.com