

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1269 - 07

球形氧化锆及氧化锆/镍复合粉体的制备^①

赵清杰^{1, 2}, 陈启元¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041)

摘要: 采用化学沉淀法分别制备球形氧化锆及镍/氧化锆复合微球粉体。考察加料速度、加料方式和反应器结构等因素对粒径分布、结晶状态及形貌的影响, 初步得到优化工艺条件, 并在优化条件下制得粒径分布均匀的球形氧化锆粉体和镍包裹氧化锆复合粉体。利用扫描电镜、能谱及 X 射线衍射仪分别对前驱体及热处理产物的形貌和物相进行分析, 利用激光粒度分析仪检测球形氧化锆前驱体的粒径分布。研究表明, 采用化学沉淀法, 通过优化制备工艺条件, 可以制备粒径分布较均匀的球形氧化锆粉体; 利用非均相化学沉淀包裹技术制备的金属镍包裹氧化锆微球粉体, 球形氧化锆颗粒表面作为异相成核的场所, 通过控制颗粒浓度、加料速度以及添加表面活性剂等工艺条件, 可以调控包裹层厚度、表面均匀度以及表面裂纹等。

关键词: 球形氧化锆; 镍/氧化锆复合粉; 化学沉淀法

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

Preparation of spherical zirconia and Ni-coated zirconia composite powders

ZHAO Qing-jie^{1, 2}, CHEN Qi-yuan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhengzhou Research Institute of CHALCO, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: The spherical zirconia and Ni-coated zirconia composite powders were synthesized by the chemical precipitation method. The processing factors, such as adding rate and manner of reactants feeding, the structure of the reactor on the particle size distribution, particle growth and morphologies were analyzed. The spherical zirconia and nickel coated zirconia powders with a suitable particle size distribution were prepared at the optimized conditions. The morphology and structure of $Zr(OH)_4$, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ -coated precursors and resultant powders derived from calcination of these precursors were characterized by SEM, EDS and XRD. The particles size distribution of zirconia precursors were measured by laser particle analyzer. The results show that, by the way of optimizing preparation condition, the spherical zirconia powders with suitable particle size distribution are prepared using chemical precipitation method. Using heterogeneous chemical precipitation coating technique, the spherical nickel coated zirconia powders are prepared and the heterogeneous nucleation can be done on the surface of spherical zirconia powders. The thickness of coated layer, homogeneous degree and crack of surface can be controlled by the way of controlling powder concentration, adding rate of reactants feeding and adding surface active agent.

Key words: spherical zirconia; Ni-coated zirconia composite powders; chemical precipitation method

氧化锆是一种十分重要的结构和功能材料, 它具有非常优异的物理和化学性能, 不但是制造结构

陶瓷、功能陶瓷和电子传感器等高技术产品的重要原料, 而且还是一种颇具特色的催化剂和催化剂载

① 收稿日期: 2005 - 12 - 19; 修订日期: 2006 - 04 - 03

通讯作者: 赵清杰, 教授; 电话: 0371-68918237; E-mail: zqj@chalco.cn

体。尤其当氧化锆与过渡金属复合后，集合了陶瓷和过渡金属的双重特性，使氧化锆的应用变得更加广泛，如在固体氧化物燃料电池中，须在电极与钇稳定氧化锆(YSZ)电解质界面处形成多孔的金属Ni/YSZ过渡层来克服热循环中金属与电解质的分离^[1]。因此，对氧化锆及其与过渡金属复合材料的制备和应用的研究一直是有关材料工作者的研究热点。

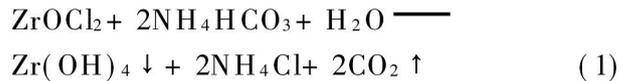
目前，制备氧化锆粉体的方法主要有溶胶凝胶法^[2, 3]、微乳液法^[4]、喷雾热解法^[5]和化学沉淀法^[6]等。其中，自1975年Haberkorn等^[7]采用化学沉淀法合成出高性能的氧化锆粉体以来，这种方法以其制备工艺简单、产率高及性能良好等优点逐渐成为获取精细氧化锆陶瓷粉体的主要手段。化学沉淀法的基本过程是非平衡的化学沉淀反应，沉淀生成的微粒粒径在1μm左右时，才有可能在重力的作用下形成沉淀物。就此而言，化学沉淀法合成技术对获得粉体粒径尺寸存在亚微米级下限。在沉淀反应中，由形成的晶核自由长大成微米级粒子的可能性极小，最大几率常常是靠细小的粒子在多种微观力的作用下聚集成大的二次颗粒，即二次团聚体。尽管细小粒子的二次聚集是热力学趋势，但这种聚集往往是一种无序的团聚，即生成的二次粒子通常为形貌、大小均不规则的粒子，这种粒子在实际应用中并不能发挥其应有的性能。球形粉体具有流动性好，易分散，各向反应特性相同，烧结过程中晶粒生长一致，显微结构均匀等一系列优点^[8, 9]。但上述制备方法较少能制备出均匀的球形氧化锆粉体。因此，本文作者尝试以球形氧化锆、氧化锆/镍体系为研究对象，通过控制沉淀反应过程参数，对化学沉淀法制备球形氧化锆及氧化锆/镍复合球形粉体材料进行了研究。

1 实验

1.1 球形氧化锆粉体的制备

本研究采用连续反应的化学沉淀法来制备球形氧化锆粉体，即通过调整加料速度和反应器结构来控制沉淀结晶速度，从而控制形貌和粒径分布，制备流程如图1所示。首先，配制0.2 mol/L 氧氯化锆溶液(ZrOCl₂·8H₂O, AR, 江苏宜兴新兴铝业公司)和0.4 mol/L 碳酸氢铵溶液(NH₄HCO₃, AR, 中国铝业股份公司郑州研究院提供)。然后，将两溶液通过计量泵按一定速度缓

慢加入到连续搅拌反应器，溶液在激烈的搅拌下发生如下反应：



体系pH值控制在4~5之间，在室温下连续反应70 h，反应生成的沉淀产物经多次洗涤过滤，在鼓风干燥箱内于80℃干燥10~12 h，即得到球形氢氧化锆前驱体。将此前驱体在空气气氛下于500℃下焙烧2 h，得到球形四方相氧化锆粉体。

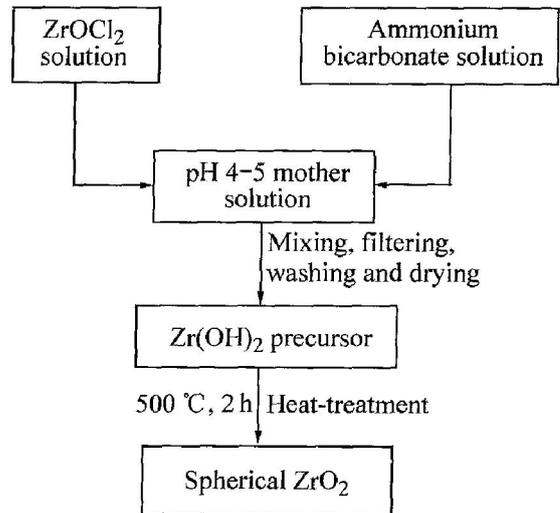
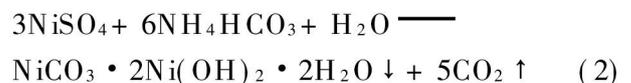


图1 球形氧化锆粉体的制备流程图

Fig. 1 Flow chart for preparation of spherical zirconia powders

1.2 金属镍/氧化锆复合微球的制备

以制备的球形氧化锆ZrO₂为包裹核心，以硫酸镍和碳酸氢铵为原料，制备Ni/ZrO₂复合微球粉体，制备流程如图2所示。首先配制0.5 mol/L 硫酸镍溶液(NiSO₄·6H₂O, AR, 上海绿原化工)和1.0 mol/L 碳酸氢铵溶液。向pH值为8的母液(由氢氧化钠调节)中加入10~15 g/L的球形氧化锆ZrO₂粉体及表面活性剂2~5 mL/L(反应桶和硫酸镍中同时加入)，在机械搅拌下将硫酸镍溶液和碳酸氢铵溶液通过计量泵连续缓慢滴加到连续搅拌反应器中，在悬浮液发生如下反应：



为了尽量减少镍盐的流失，通过调节碳酸氢铵流量控制溶液pH值保持在8左右。加料完成后继续搅拌30 min以上，将沉淀物过滤、多次洗涤，在鼓风干燥箱中60~80℃下干燥10~12 h，即得到碱式碳酸镍(NCH)包裹球形ZrO₂复合微粉。将复合粉体在N₂与H₂(N₂与H₂体积比为4:1，氢气

流量为 40 mL/min) 混合气体中于 500 °C 还原 2 h 即得到 Ni 包裹球形 ZrO₂ 复合微粉。

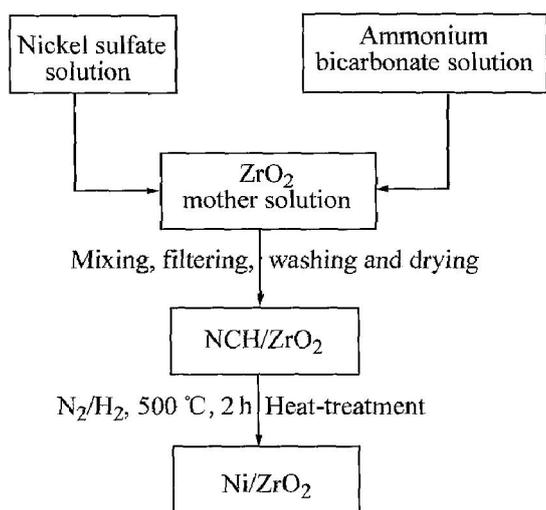


图 2 Ni/ZrO₂ 复合微粉制备流程图

Fig. 2 Flow chart for preparation of Ni/ZrO₂ spherical composite powders

1.3 测试与表征

采用日本 Jeol 公司 JSM-2800LV 扫描电子显微镜、日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪表征产物的形貌和物相组成, 采用法国激光工业公司 CILAS 1064 激光粒度分析仪测定颗粒的粒径大小和分布。

2 结果与讨论

2.1 球形氧化锆的制备

氧化锆前驱体氢氧化锆的合成过程实际上包括反应结晶和非均相沉淀两个过程, 具体包括溶液混合、反应结晶、异相成核和聚集长大等步骤。而在整个过程中, 溶液过饱和度的控制是最主要的控制因素。根据反应结晶理论和非均相沉淀理论^[9], 溶质过饱和度必须大于临界晶核溶解所需的临界值 C_s , 才会产生晶核。当晶核累积到一定程度时, 过饱和度又必须大于非均相成核临界值 C_{hetero} , 并小于均相成核所需的临界值 C_{homo} , 即使溶质过饱和度维持在非均相沉淀区域内, 才能使新生晶核结晶在已生晶核的表面, 并长大成粒径均匀的大粒子。因此, 调整溶液浓度、加料速度和加料方式是控制过饱和度的主要手段。就加料方式而言, 可采用将锆盐溶液以一定速度加入到沉淀剂溶液中, 或者将沉淀剂溶液加入到锆盐溶液中。但这两种方式并不能

理想地控制过饱和度, 因为当一种溶液加入到另一种溶液中时, 由于母反应液较高的反应离子浓度, 会使溶质在达到局部瞬间过饱和时结晶, 不利于控制结晶速度。因此, 本研究采用将两种溶液同时通过计量泵缓慢加入到反应器中, 将更容易通过过饱和度控制结晶速度, 从而实现对形貌、聚集状态进行控制。

图 3 所示为不同加料速度和不同浓度对颗粒粒径分布的影响。由图 3 可见, 在加料速度 (6 mL/min) 相同的条件下, 锆盐浓度升高, 前驱体粒径分布变窄, 且颗粒粒径变大; 而在锆盐浓度 (0.2 mol/L) 相同的条件下, 加料速度提高后, 粒径分布变宽, 其颗粒粒径变小。

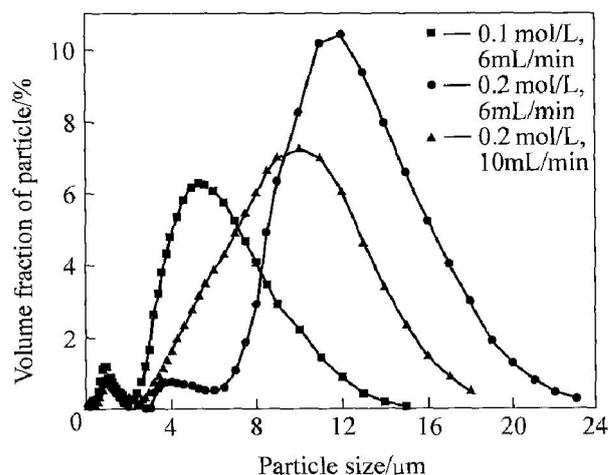


图 3 锆盐浓度和加料速度对前驱体颗粒粒径分布的影响

Fig. 3 Effects of concentration and adding rate of zirconium salt on precursor particle size distribution

同时, 本研究采用了连续搅拌反应器, 反应器内主要包括搅拌桨、导流桶和隔板等, 这种设置既可以控制反应溶液的流动路径, 减缓结晶速度, 又可以将长大的粒子及时流出反应器, 控制反应器中的颗粒浓度, 从而控制非均相沉淀反应过程。图 4 所示为当锆盐浓度为 0.2 mol/L、加料速度为 6 mL/min 及 pH 为 4~5 条件下连续加料不同时间所得前驱体颗粒的粒径分布图。由图 4 可知, 随着反应时间的延长, 颗粒逐渐变大, 粒径分布逐渐变宽。在反应初期, 体系过饱和度较高, Zr(OH)₄ 晶核生成速率远大于生长速率, 生成的晶核由于较高的比表面能而迅速团聚成一次粒子, 一次粒子发生碰撞团聚, 形成粒径更大的氢氧化锆颗粒, 这一阶段颗粒粒径分布较集中, 粒径较小。随着反应时间的延长, 不断流入反应器的反应物溶液除一部分形

成 $Zr(OH)_4$ 晶核外,其余均参与异相成核生长,导致粒径分布逐渐变宽。

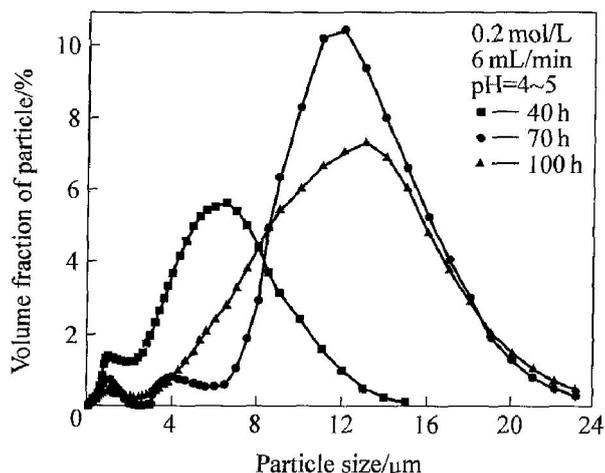


图4 反应时间对前驱体颗粒粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on precursor particle size distribution

实验结果表明,当锆盐浓度和加料速度分别为 0.2 mol/L 和 6 mL/min 时,反应时间 70 h,加料方式为同时缓慢滴加方式制得的前驱体颗粒粒度均匀,分散性好,粒径分布主要集中在 8~20 μm。图 5 所示为制备的前驱体经过 500 °C 焙烧后的形貌图。由图 5 可见,粒子分散性良好,分布较均匀,粒径为 5~18 μm,呈球形。图 6 所示为 ZrO_2 及 Ni/ZrO_2 复合材料的 X 射线衍射谱。由图 6 可见,经 500 °C 焙烧 2 h 后,已基本形成单一的四方相氧化锆(ICSD: 50-1089)。

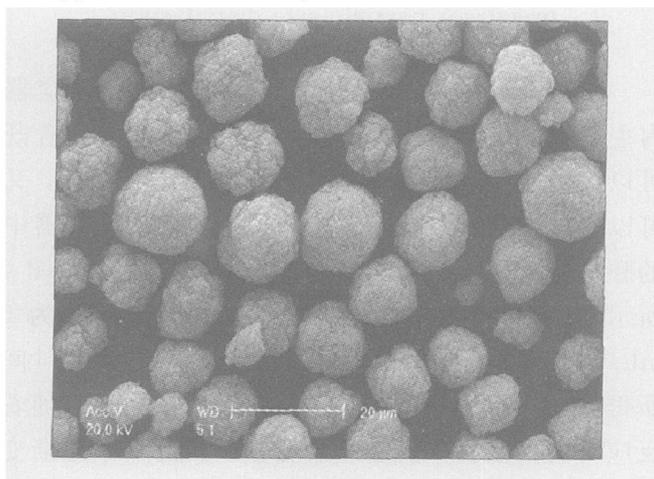


图5 前驱体经 500 °C 焙烧后球形氧化锆形貌

Fig. 5 Morphology of spherical ZrO_2 after precursor sintered at 500 °C

2.2 金属镍/氧化锆复合微球的制备

壳/核结构复合材料是一类新兴的复合材料,结合了壳层和核心物质的双重特性,并产生一些如

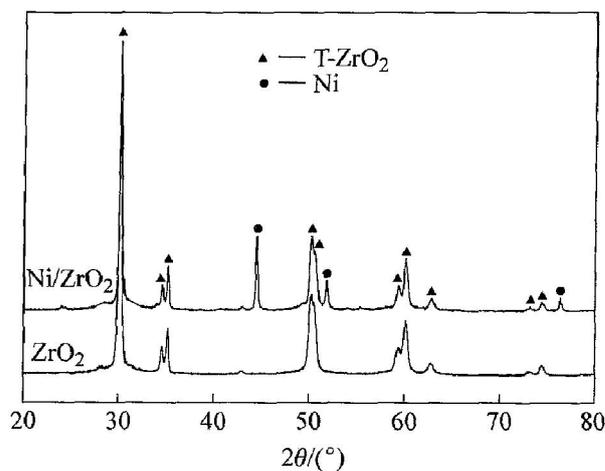


图6 ZrO_2 及 Ni/ZrO_2 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of ZrO_2 and Ni/ZrO_2 composite

光、电、磁等新的性质,近年来备受关注。包裹技术是制备壳/核结构复合材料的有效方法。化学镀^[10]和溶胶-凝胶法^[11]是目前使用较为成功的制备包裹粉体的方法,但存在制备工艺流程复杂、难控制及成本高等缺点。而利用非均相沉淀包裹技术来制备金属包裹氧化铝结构复合粉体,如沈湘黔等^[12, 13]利用该法制备了 Fe/Al_2O_3 、 Ni/Al_2O_3 及 $FeNi/Al_2O_3$ 包裹结构球形粉体,不仅克服了上述缺点,并已初步证明是制备包裹材料的有效方法。本研究以球形氧化锆为包裹核心,采用非均相沉淀-热还原法制备金属镍包裹氧化锆复合微球。

前驱体碱式碳酸镍(NCH)包裹氧化锆事实上类似于氢氧化锆长大过程,即非均相成核长大过程,但不同的结晶体系也存在许多不同之处。根据非均相沉淀理论^[9, 14],在悬浮体系中,表面异相成核制备复合粒子需要控制过程中许多种影响因素。图 7 所示为不同条件下 NOH 包裹 ZrO_2 粉体的形貌。由于范德华力 ZrO_2 容易与新生的 NCH 晶核形成牢固的团聚体而很难再分散,如在无表面活性剂情况下,部分粒子已团聚成大颗粒(图 7(a)),故通过添加表面活性剂(PEG)使被包覆的粒子 ZrO_2 在液相中始终保持稳定的分散性,自身不产生团聚。其次,根据 Jonghe 等^[15]关于异相成核的观点,只有沉淀反应物(溶质)的过饱和浓度小于均相成核所需的临界值 C_{homo} 并大于临界晶核溶解所需的临界值 C_s ,才能保证溶质离子在固相表面发生异相成核,否则将产生游离沉淀物或沉淀溶解,如在过高的过饱和度情况下,除了被包裹粒子外,还产生了许多游离态的粒子(图 7(b))。因而在 NCH/ ZrO_2 包裹反应过程中有必要控制反应物的过饱和浓度处

于 NCH 非均相成核区域内。在 NCH 包裹 ZrO_2 微粉制备过程中, 将两种反应物通过计量泵同时缓慢地滴加到反应器中, 通过对溶液 pH 值及 Ni 离子浓度的控制而实现对反应物过饱和浓度的控制, 并在机械搅拌作用下湍流扩散和颗粒表面磨擦使新形成的 NCH 晶粒细小、均匀。同时, 本研究首先在溶液中加入微观表面粗糙的 ZrO_2 球形微粉, 为 NCH 提供了容易降低新相表面自由能的结晶场所, 有利于 NCH 晶粒在 ZrO_2 上的沉淀和聚集生长。因此通过控制适当的 ZrO_2 浓度, 以保证反应在足够的异相成核区域中进行, 实现均匀完整的包裹。在其他条件一定的情况下, NCH 包裹层的厚度随反应时间的延长而增加, NCH 包裹层或金属镍包裹层的厚度可以通过调节溶质加入量而实现控制。但随着包裹厚度的增加存在开裂的趋势(图 7(c)), 通过增加表面活性剂可以在一定程度上缓解 NCH 包裹层的表面张力, 从而抑制包裹层的开裂。

在 NCH 包裹 ZrO_2 颗粒过程中, 表面活性剂 (PEG) 也起了重要作用^[16]。通常情况下, 固态微细粉体在水溶液中存在时, 颗粒表面容易吸附大量的

吸附水、配位水, 桥—OH 和非桥—OH 等, 容易使粒子在溶液中产生软团聚, 因此需要加入一些高分子表面活性剂来减小这一作用。PEG 分子式为 $HO-(CH_2CH_2O)_n-H$, 只含有醚基和羟基两种亲水基团, 而无疏水基, 其分子链在水溶液中呈蛇形。大分子链上大量醚键(—O—)与 ZrO_2 表面的—OH 基形成氢键包覆于粒子表面, 在颗粒表面形成一层大分子亲水保护膜, 使颗粒表面的水化斥力作用范围大大增加, 起到空间位阻效应, 抑制同类粒子之间的团聚。同时, 吸附在 ZrO_2 表面的 PEG 分子有可能会降低 ZrO_2 的表面自由能, 使新生 NCH 晶核更容易沉积在 ZrO_2 表面, 促进了包裹。但同时由于在新生成的部分, NCH 晶核表面也同样会被 PEG 包覆, 且随着包裹厚度的增加, 新相粒子受母粒子 ZrO_2 的影响逐渐减小, 新形成的 NCH 粒子之间开始变得疏松(图 7(d)), 从而缓解了颗粒包裹层的表面张力, 避免出现裂纹。

通过以上分析可知, 在优化制备 NCH 包裹 ZrO_2 工艺条件(ZrO_2 浓度 15 g/L, 加料速度 5 mL/min, 表面活性剂 5 mL/L) 下获得了 NCH 包裹

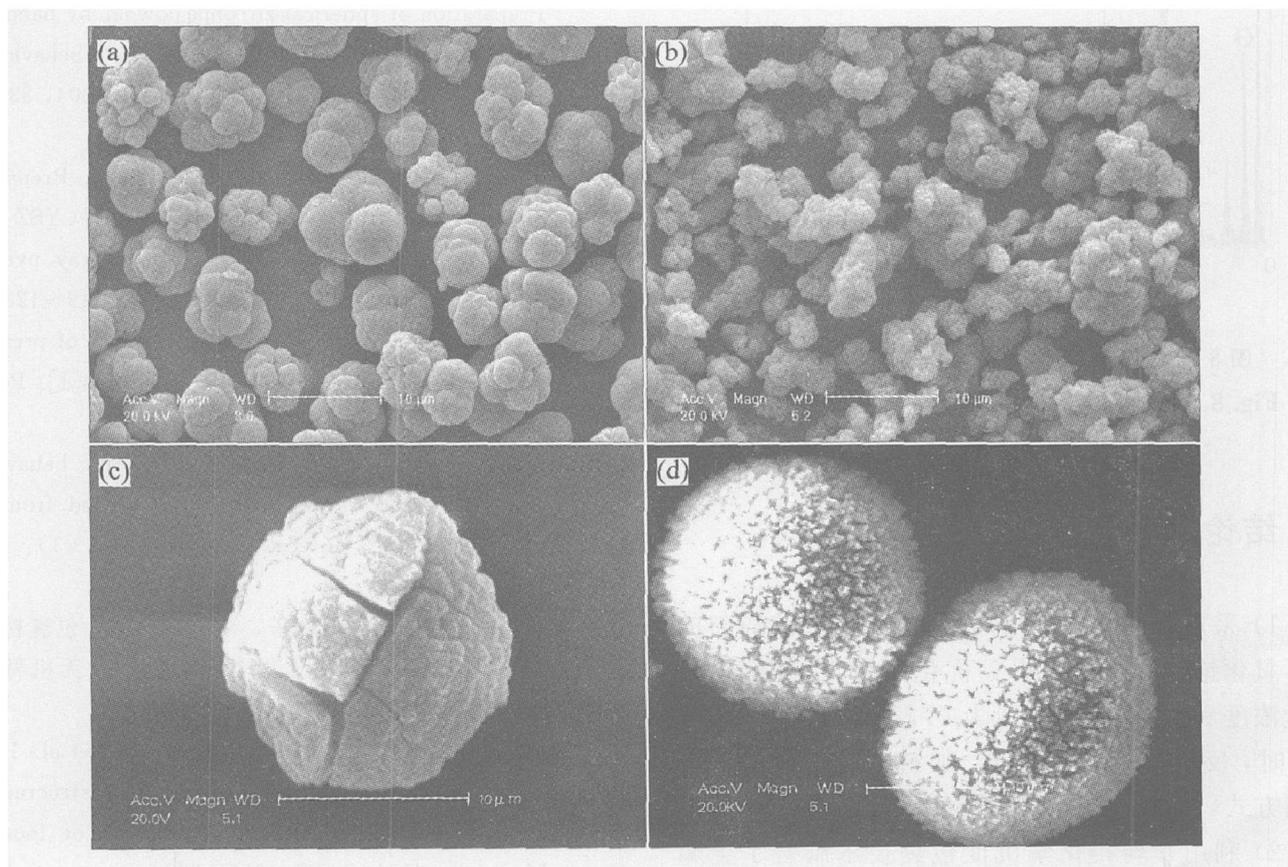


图 7 不同条件下 NCH 包裹 ZrO_2 粉体的形貌

Fig. 7 Morphologies of NCH-coated ZrO_2 powders

(a) —Without PEG; (b) —High supersaturation; (c) —Thick coatings; (d) —High content of PEG

ZrO₂前驱体。并根据金属镍的还原规律^[12, 13], 经 500 °C氢气还原 2 h。图 8 所示为热处理后 Ni/ZrO₂ 复合微球的特征粒子形貌和能谱图。由图 8 可见, 粒子表面较均匀致密, 颗粒细小, 且除了锆原子能谱外, 出现了较强的镍原子谱峰, 说明表层粒子已存在大量镍原子。由图 6 相应产物的 EDS 能谱可以看出, 前驱体粉体经 500 °C氢气还原 2 h 后, NCH 已完全转变为金属镍相。

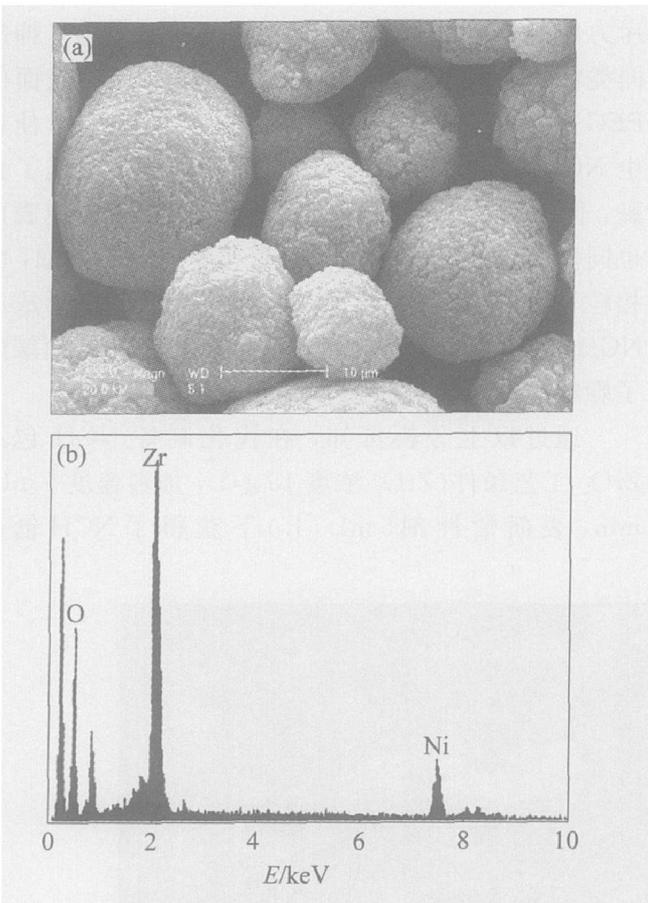


图 8 Ni/ZrO₂ 复合微球的形貌和 EDS 能谱
Fig. 8 Morphology and EDS spectrum of typical Ni-coated ZrO₂ particles

3 结论

1) 采用化学沉淀法制备了粒径分布较均匀的球形氧化锆粉体, 初步得到优化制备工艺条件为: 锆盐浓度和加料速度分别为 0.2 mol/L 和 6 mL/min 时, 反应时间大于 70 h, 加料方式为同时缓慢滴加方式, 反应器采用连续搅拌反应器。

2) 利用非均相化学沉淀包裹技术制备了金属镍包裹氧化锆微球粉体, 球形氧化锆颗粒表面作为异相成核的场所, 通过控制颗粒浓度、加料速度以及添加表面活性剂等工艺条件, 可以调控包裹层厚度、表面均匀度以及表面裂纹等, 并在优化条件

(氧化锆浓度 15 g/L, 加料速度 5 mL/min, 表面活性剂 5 mL/L) 下获得了较为理想的包裹结构复合粉体。

REFERENCES

[1] 卢瑶, 赵同广, 李道学, 等. 纳米氧化锆的液相制备方法及其应用[J]. 现代技术陶瓷, 2004, 30(4): 32-35.
LU Yao, ZHAO Tong-guang, LI Dao-xue, et al. Preparation and its application of nano zirconia by the liquid-phase method[J]. Advanced Ceramics, 2004, 30(4): 32-35.

[2] LI M Q. Making spherical zirconia particles from inorganic zirconium aqueous sols[J]. Powder Technology, 2003, 137(1): 95-98.

[3] Sharygin L M. Preparation of globular zirconium(IV) hydroxide by sol-gel process[J]. J Applied Chemistry, 2002, 75(9): 1394-1398.

[4] 马天, 黄勇, 杨金龙, 等. 纳米微乳液法制备球形氧化锆粉体及其致密化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(11): 1127-1131.
MA Tian, HUANG Yong, YANG Jin-long, et al. Preparation of spherical zirconia powder by nano-reactor of microemulsion and its densification behavior[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(11): 1127-1131.

[5] Yuan F L, Chen C H, Kelder E M, et al. Preparation of zirconia and yttria-stabilized zirconia (YSZ) fine powders by flame-assisted ultrasonic spray pyrolysis[J]. Solid State Ionics, 1998, 109(1): 119-123.

[6] Oliveira A P, Torem M L. The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis[J]. Powder Technology, 2001, 119(2): 181-192.

[7] Hakerko K, Ciesla A, Pron A. Sintering behavior of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels[J]. Ceramurgia International, 1975, 1(3): 111-116.

[8] 卢金山, 高濂, 归林华, 等. Al₂O₃/Ni 包裹粉体的制备、烧结行为及其显微结构研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(2): 277-282.
LU Jin-shan, GAO Lian, GUI Lin-hua, et al. Preparation, sintering behavior and microstructure of Al₂O₃-coated Ni powders[J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(2): 277-282.

[9] Chang S M, Lee M, Kim W S. Preparation of large monodispersed spherical silica particles using seed particle growth[J]. J Colloid and Interface Science, 2005, 286(4): 536-542.

- [10] Kima S S, Kim S T, Ahn J M, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density [J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 271(1): 39 - 45.
- [11] Bhattacharya P, Chattopadhyay K. Nano Al_2O_3 -Pb and SiO_2 -Pb cermets by sol-gel technique and the phase transformation study of the embedded Pb particles [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 12(8): 1077 - 1080.
- [12] SHEN Xiang-qian, JING Mao-xiang, LI Wang-xing, et al. Fabrication of Fe, Ni and FeNi-coated Al_2O_3 core-shell microspheres by heterogeneous precipitation [J]. *Powder Technology*, 2005, 160(3): 229 - 233.
- [13] 景茂祥, 沈湘黔, 李东红, 等. 金属 Ni、FeNi 包裹氧化铝复合微粉的制备 [J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2005, 26(6): 501 - 505.
- JING Mao-xiang, SHEN Xiang-qian, LI Dong-hong, et al. Preparation of Ni and FeNi-coated Al_2O_3 composite micro-powders [J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2005, 26(6): 501 - 505.
- [14] 彭美勋. 球形氢氧化镍的微结构形成机理与电化学性能 [D]. 长沙: 中南大学, 2004. 54 - 61.
- PENG Meixun. Formation mechanism of the microstructures and the electrochemical performance for spherical nickel hydroxide [D]. Changsha: Central South University, 2004. 54 - 61.
- [15] Kopolnek D, De Jonghe L C. Particulate composites from coated powders [J]. *J Euro Ceram Soc*, 1991, 7(6): 345 - 351.
- [16] 贾晓林, 钟香崇. 聚乙二醇在 MgAl_2O_4 前驱体表面的吸附及改性作用 [J]. *中国粉体技术*, 2004, 10(5): 12 - 15.
- JIA Xiao-lin, ZHONG Xiang-chong. Effect of PEG on absorption state and surface modification of MgAl_2O_4 precursor [J]. *China Powder Science and Technology*, 2004, 10(5): 12 - 15.

(编辑 李艳红)