

一种制备 ZrO_2 纳米粉末的新方法^①

王零森 尹邦跃 张金生 樊毅 陶颖

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 首次采用 EDTA 络合物型溶胶-凝胶法制备平均粒径为 10 nm 的 ZrO_2 -8% (摩尔分数, %) 下同) Y_2O_3 纳米粉末。用 DTA/TG, XRD, BET, TEM 等方法对粉末进行了表征。研究了 pH 值、反应物浓度和 EDTA 加入量等因素对粉末比表面积的影响。

关键词 络合物 溶胶-凝胶法 ZrO_2 纳米粉末 EDTA

中图法分类号 TF123.7

自本世纪 80 年代以来, 溶胶-凝胶技术为制备高技术所需要的先进材料做出了重大贡献, 为传统产品深加工和新产品开发开辟了崭新的途径^[1]。络合物型溶胶-凝胶法近年来受到重视, 因为它除了具有一般溶胶-凝胶法的优点之外^[2, 3], 还具有设备和工艺简单^[4]、原料便宜易得^[2, 5]、容易制备多组份复合氧化物陶瓷^[5, 6]等优点。到目前为止, 用络合物型溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 粉末所采用的络合剂有柠檬酸^[7], 甘氨酸^[8]及胍^[9]。然而乙二胺四乙酸 (EDTA) 可与绝大多数金属离子形成稳定的可溶性络合物^[10, 11], 因此 EDTA 溶胶-凝胶法更有优越性, 广泛适用于研究和开发新的陶瓷复合材料, 如高 T_c 的氧化物超导材料^[3, 5]和 PbO-NiO 粉末^[12]等。文献[2]还用该方法制备了 PZT 粉末, 并称之为一种很有吸引力的新方法。本文用金属无机盐为原料, 首次用 EDTA 溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 -8% Y_2O_3 纳米粉末, 研究 pH 值与反应物浓度以及 EDTA 加入量等因素对粉末比表面积的影响。

1 试验方法

将适量 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶

入蒸馏水, 然后缓慢滴入 pH 值恒定的 EDTA 溶液中。用磁力搅拌器搅动溶液, 用 pH S-2C 型精密酸度计测定 pH 值。反应产物应为透明溶液, 要避免产生沉淀。反应完毕后, 在烘箱内 80 °C 蒸发除水; 将得到的溶胶继续在 120 °C 干燥形成凝胶; 研磨后的凝胶在马弗炉内加热至一定的温度煅烧 2 h, 即制得 ZrO_2 -8% Y_2O_3 粉末。

用 DT-40 型热分析仪测定凝胶的 DTA/TG 曲线 (10 °C/min)。用 3014-Z2 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测定粉末相结构, 并根据 Scherrer 公式 ($d = 0.89 \lambda / \beta_c \cos \theta$) 计算晶粒尺寸。用 BET 法测定粉末比表面积, 并计算当量球径 ($d_{\text{BET}} = 6000 / (\rho \cdot S_{\text{BET}})$ mm, 取 $\rho = 5.95 \text{ g/cm}^3$)。在 H800 型透射电镜 (TEM) 下观察粉末形貌和尺寸。

2 试验结果与讨论

2.1 DTA/TG 与 XRD 分析

EDTA 络合物凝胶的 DTA/TG 曲线如图 1, 可见凝胶在 375 °C 强烈地氧化燃烧, 具有放热效应; 460 °C 的强放热峰与 ZrO_2 的晶化温度相对应; 凝胶在 500 °C 基本分解完毕, 总失重

① 中南工业大学粉末冶金国家开放实验室的资助项目 收稿日期: 1997- 11- 28; 修回日期: 1998- 03- 26
王零森, 男, 59 岁, 教授, 博导

率为 86.13%。

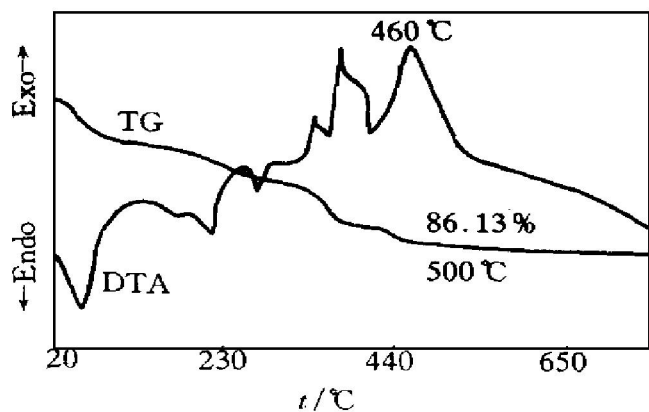


图1 EDTA 凝胶的 DTA/TG 曲线

Fig. 1 DTA/TG curves of EDTA chelate gel

XRD 分析表明, EDTA 络合物凝胶只出现 NH_4Cl 一种晶相, 见图 2。 NH_4Cl 峰经 300 °C, 2 h 处理即消失并出现非晶态 ZrO_2 宽峰; 直至 500 °C, 2 h 处理才得到结晶完全的纯立方结构的 ZrO_2 (C-ZrO_2), 与 DTA/TG 分析结果相符; 以后随着煅烧温度进一步提高, 衍射峰变尖锐, 说明晶粒已长大。对 600 °C, 2 h 煅烧粉末用 Scherrer 公式计算的晶粒尺寸为 5 nm。EDAX 法与光谱分析均表明粉末成分为 ZrO_2 -8% Y_2O_3 , 与原设计成分相符; Cl 元素含量小于 0.10% (质量分数)。

2.2 pH 值对粉末比表面积的影响

试验发现, 溶液 pH 值对络合反应影响很大。当 $\text{pH} \leq 3.20$ 时, 反应产物呈完全浑浊状态, 静置后出现分层; 当 $\text{pH} \geq 4.50$ 时得到稳定的透明溶液。对 600 °C, 2 h 煅烧粉末测定比表面积所得结果见图 3。可见, 过低或过高的 pH 值均降低粉末的比表面积。这可以解释为 pH 值对 EDTA 的酸效应^[10], 即随着 pH 值降低, EDTA 开始逐级离解, 结果络离子浓度降低, 络合物的实际稳定常数 $\lg K'_{\text{MY}}$ 减小 (如图 4 所示)。这意味着此时络合物不稳定, 容易释放出金属离子; 当 pH 值降低至使得 $\lg K'_{\text{MY}} < 6$ 时, 络合物就难以生成, 则溶液中的自由金属离子浓度增高。然而 Zr^{4+} 是极易发生水解和聚合反应的, 于是大量 Zr^{4+} 水解聚合的结果必然造成氢氧化物沉淀, 溶液变成浑浊。沉淀的

出现引起反应产物固液两相分离, 也必然破坏后续的溶胶、凝胶与粉末的成分均匀性和分散性^[5], 因此比表面积降低。过高的 pH 值, 易引起水解与团聚, 故比表面积也降低。

2.3 反应物浓度的影响

图 5 表明反应物浓度对粉末比表面积的影响在 0.6 mol/L 以下时不敏感, 而在 0.6 mol/L 以上时比表面积随浓度增加而降低。这也是因为过高的反应浓度容易出现沉淀, 金属离子在凝胶中的均匀分散性遭到破坏所致。

2.4 EDTA 加入量的影响

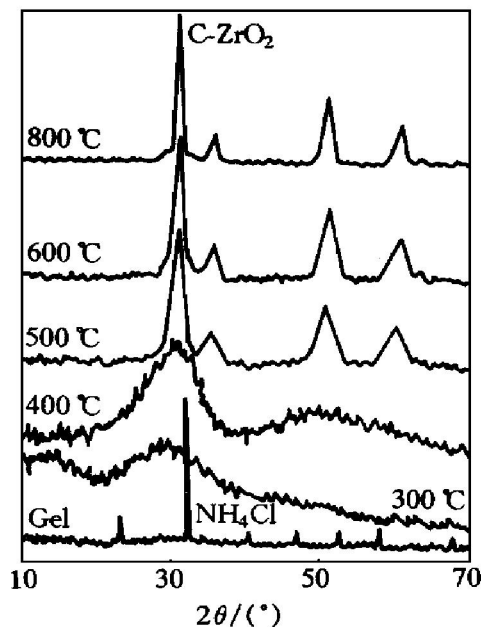


图2 EDTA 凝胶热处理后的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the powders calcined at different temperatures

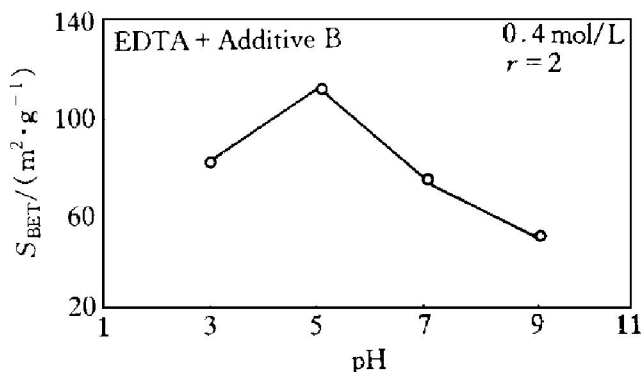


图3 pH 值对粉末比表面积的影响

Fig. 3 Effect of pH on the specific surface area of the powders calcined at 600 °C for 2 h

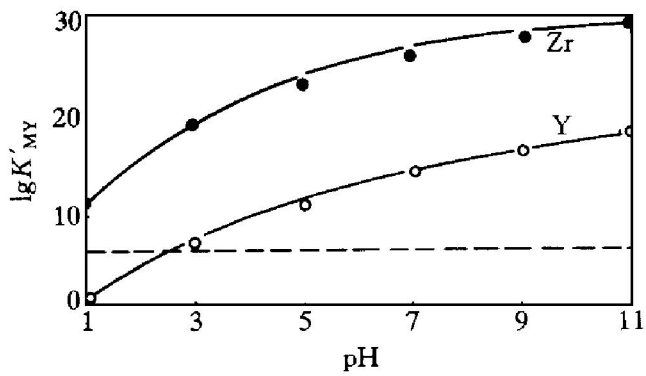
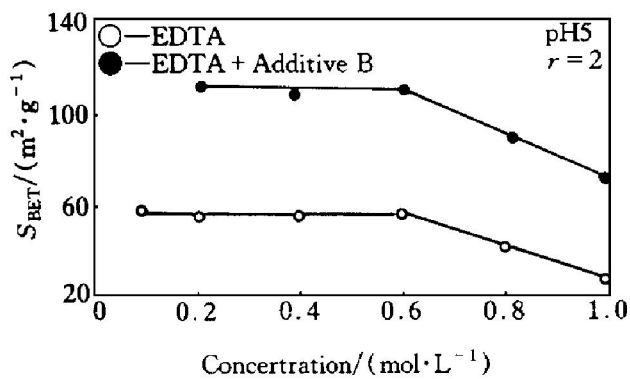
图4 pH 值对 $\lg K'_{MY}$ 的影响Fig. 4 Effect of pH on $\lg K'_{MY}$ 

图5 反应物浓度对粉末比表面积的影响

Fig. 5 Effect of concentration on the specific surface area of the powders(600 °C, 2 h)

令络合比 r 为溶液中所有金属离子浓度之和与 EDTA 浓度之比。试验发现, 当 r 由 1 增加至 3 时, 反应产物为透明溶液, 粉末比表

面积较高, 见图 6; TEM 形貌如图 7(a), 平均粒径为 10 nm, 颗粒呈球形均匀分布, 颗粒之间无团聚。但当 $r \geq 4$ 时, 反应产物浑浊分层, 粉末比表面积较低, 平均粒径 60 nm, 且存在团聚现象, 见图 7(b)。一般认为金属离子与 EDTA 的络合比为 1: 1; 但对于少数高价金属离子与 EDTA 配位时可以不是 1: 1 络合物。如 Zr^{4+} 可与 EDTA 形成 2: 1 络合物^[10]。因高价金属离子 M^{n+} 极易水解聚合, 它们在水溶液中的离子状态总是以 $M(\text{OH})_m^{(n-m)+}$ 型羟基聚合物的形成存在; 由于聚合物的组成不固定, 所需 EDTA 的量也不确定。但当 EDTA 加入量太少时, 由于大量金属离子快速水解聚合, 结果出现沉淀, 使得粉末比表面积降低。

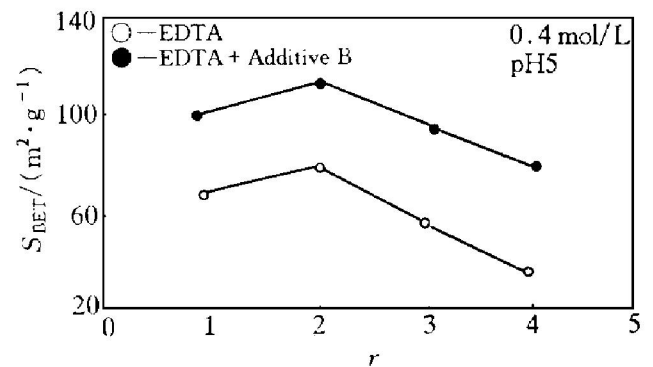
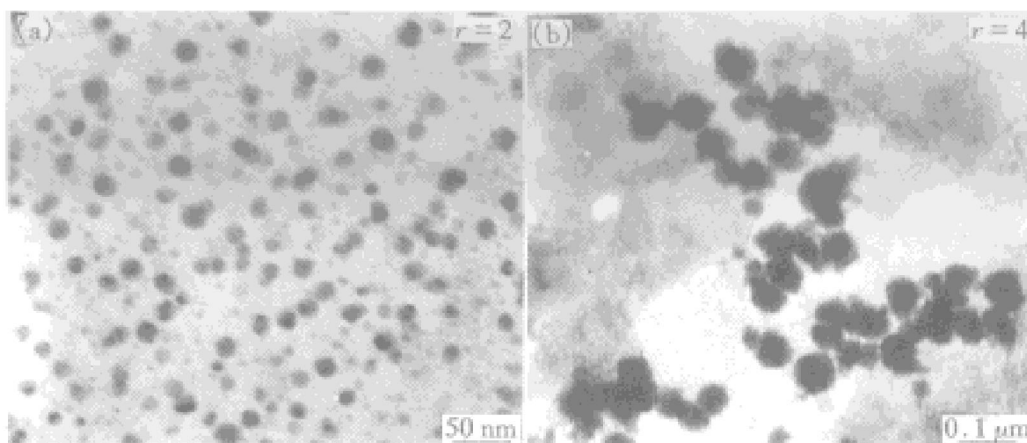
图6 络合比 r 对粉末比表面积的影响Fig. 6 Effect of r (mole ratio) on the specific surface area of the powders(600 °C, 2 h)

图7 粉末 TEM 形貌(600 °C, 2 h)

Fig. 7 TEM photographs of the powders(600 °C, 2 h)

3 结论

(1) 用 EDTA 溶胶-凝胶法制备了平均粒径 10 nm 的 ZrO_2 -8% Y_2O_3 纳米粉末。

(2) pH 值与 EDTA 加入量对粉末比表面积的影响较大, 而反应物浓度在 0.6 mol/L 以下时对比表面积基本无影响。

(3) EDTA 溶胶-凝胶法可广泛用于研究和开发新的陶瓷复合材料。

REFERENCES

- 1 Ding Zishang(丁子上) and Weng Wenjian(翁文剑). J Chinese Ceram Soc (硅酸盐学报), 1993, 21(5): 443.
- 2 Wang Hongwen, David A Hall and Frank R S. J Am Ceram Soc, 1992, 75(1): 124.
- 3 Chen Fuergho, Koo Horngshow and Tseng Tseungyuen. J Am Ceram Soc, 1992, 75(1): 96.
- 4 Nishizawa H and Katsube M. J Solid State Chem, 1997, 131(1): 43.
- 5 Fransaer J, Roos J R, Delarey L *et al.* J Appl phys, 1989, 65(8): 3277.
- 6 Kareiva A, Bryntse I, Karppinen M *et al.* J Solid State Chem, 1996, 121(2): 356.
- 7 Masatomo Yashima, Teruo Hirose, Masato Kakihana *et al.* J Am Ceram Soc, 1997, 80(1): 171.
- 8 Carter J D, Appel C C and Mogensen M. J Solid State Chem, 1996, 122(2): 407.
- 9 Shingo Hirano, Akio Kawabata, Masaru Yosinaka *et al.* J Am Ceram Soc, 1995, 78(5): 1414.
- 10 Central China University of Teacher-Training(华中师范大学). Analytical Chemistry, 2nd ed. (分析化学, 第二版). Beijing: Higher Education Press, 1986: 269.
- 11 Ci Yunxiang(慈云祥) and Zhou Tianze trans(周天泽). Coordinated Compound in Analytical Chemistry (分析化学中的配位化合物). Beijing: Beijing University Press, 1986: 124.
- 12 Myung Jin Kim and Egon Matijevic. J Am Ceram Soc, 1994, 77(7): 1950.

NANOMETER ZrO_2 POWDERS PREPARED BY A NEW METHOD

Wang Lingsen, Yin Bangyue, Zhang Jinsheng, Huan Yi and Tao Yin
Institute of Powder Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT Nanometer ZrO_2 -8(mole fraction, %) Y_2O_3 powders with the average particle size of 10 nm were prepared by the EDTA sol-gel method. DTA/TG, XRD, BET and TEM were employed to characterize the powders. The operating conditions such as pH value, concentration of solution, and quantity of EDTA were investigated in order to understand their effects on the specific surface area of the powders.

Key words complex sol-gel ZrO_2 nanometer powder EDTA

(编辑 朱忠国)