

溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 材料的微观结构与热稳定性研究

杨 靖 李淋钰 赵亚梅 李红玑

(西安工程大学城市规划与市政工程学院, 西安 710048)

摘 要 以无机盐五水硝酸锆 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 为前驱体,采用溶胶-凝胶法制备二氧化锆(ZrO_2)材料,借助 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、热重(TG-DTG)、能谱(EDS)、扫描电镜(SEM)和 N_2 吸附-脱附等测试方法,研究中低温焙烧对 ZrO_2 材料微观结构和热稳定性的影响。结果表明,随着焙烧温度的不断升高, ZrO_2 的晶型发生两次转化,先由无定型转化为四方相,进而变为单斜相,400℃焙烧的 ZrO_2 材料热稳定性良好,结构致密,四方相 ZrO_2 结晶度高达 88.86%,晶粒尺寸为 10.10nm,平均孔径为 3.13nm,比表面积为 24.74 m^2/g 。

关键词 溶胶-凝胶法, ZrO_2 材料, 热稳定性, 微观结构

Study on microstructure and thermal stability of ZrO_2 prepared by sol-gel method

Yang Jing Li Linyu Zhao Yamei Li Hongji

(School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University,
Xi'an 710048)

Abstract ZrO_2 was prepared by sol-gel method using inorganic salt $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as precursor. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG-DTG), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption-desorption measurement. The effects of low temperature calcination on the microstructure and thermal stability of ZrO_2 were studied. The results showed that with the increase of calcination temperature, the crystal form of ZrO_2 underwent two conversions, which were first transformed into tetragonal phase, and then into monoclinic phase. ZrO_2 material calcined at 400℃ was dense and thermally stable with a average pore size of 3.13nm and specific surface area of 24.74 m^2/g . The crystallinity of tetragonal phase ZrO_2 was up to 88.86% and the grain size of 10.10nm.

Key words sol-gel method, ZrO_2 material, thermal stability, microstructure

二氧化锆(ZrO_2)不仅具有很高的化学稳定性、机械强度和热稳定性^[1-2],而且还具有弱酸碱性^[3-4],富含表面羟基^[5]等重要特征。此外,纳米 ZrO_2 受热容易产生氧的原子空穴,对 O_2 有极强的富集作用,所以其在气体分离^[6]、渗透汽化^[7]、生物技术、新能源开发以及高温膜反应过程中有广泛的应用前景^[8-9]。徐黎明^[10]分别以硝酸锆 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4]$ 和氧氯化锆(ZrClO_4)为前驱体做了对比实验,研究证明以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 为前驱体制得的 ZrO_2 溶胶透明度更高、稳定性更好。梁新杰等^[11]以 ZrClO_4 为原料,采用水热-水解法在 150℃ 条件下反应 3h,在 1140℃ 煅烧 2h,制得纯四方相 ZrO_2 材料。Selvam 等^[12]在不

添加任何模板剂、催化剂或表面活性剂的条件下,制备纳米 ZrO_2 晶体,系统研究了制备方法对 ZrO_2 微观结构和形态的影响,认为微波燃烧法是一种快速、简单的制备方法,制得的纳米球状 ZrO_2 晶体粒度分布窄。Goharshadi 等^[13]采用微波燃烧法,以硝酸氧锆 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]$ 为前驱体制备纳米 ZrO_2 ,研究了焙烧温度对 ZrO_2 结构的影响,结果表明当焙烧温度高于 400℃ 条件下,可得到较纯的单斜相 ZrO_2 晶体。同帆等^[14]采用溶胶-凝胶法,以五水硝酸锆 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 为前驱体,制备 ZrO_2 溶胶,在制备的过程中加入了一定量的聚乙烯醇(PVA),避免胶体粒子的团聚以及改善涂膜后薄膜表面的开

基金项目:国家自然科学基金(21573171);陕西省重点研发计划(2017GY-121);陕西省教育厅自然科学基金专项基金(17JK0327)

作者简介:杨靖(1976-),女,博士,教授,主要从事膜材料的制备及分离技术的研究。

裂,并将材料在 600、800、1000 和 1200℃ 等高温条件下焙烧,研究 ZrO_2 溶胶的最佳制备工艺。由于疏水基团改性的二氧化硅(SiO_2)材料不适合在 450℃ 以上高温条件下焙烧^[15],所以研究 ZrO_2 材料在中低温条件下的结构和热稳定性十分重要。

本研究采用溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 溶胶,研究其中低温焙烧后物理·化学结构的变化、材料晶型、微观结构和热稳定性的影响规律,为后续将 ZrO_2 材料与其他材料复合提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),天津市福晨化学试剂厂;草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$,均为分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;丙三醇($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

真空干燥箱(DZF-6050 型),上海一恒科技有限公司;数显恒温水浴锅(HH-2 型),常州国华电器有限公司;程序控温箱式电阻炉(SX2-4-10 型),常州市奥联科技有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolrt 5700 型),美国 Thermo Electron 公司;X 射线衍射仪(XRD, Rigaku/D/max-2550/pc 型),日本理学公司;热重-差热分析仪(TG-DTG, TGA/SDTA 851e 型),瑞士 Mettler-Toledo 公司;能谱仪(EDS, FEG X-MAX50 型),英国牛津公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta-450-FEG + X-MAX50 型),英国牛津公司; N_2 吸附-脱附仪(ASAS 2020 Plus 型),美国 Micromeritics 公司。

1.2 ZrO_2 溶胶的制备

以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,采用溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 溶胶。往三口烧瓶加入一定量 0.6mol/L 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液,以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3:2$ 的体积配合比将 0.2mol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液逐滴加入到 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液中,采用数显恒温水浴锅(HH-2 型,常州国华电器有限公司)待水浴温度达到 50℃ 后,逐滴加入 30% (体积百分数)的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$,并强烈搅拌 3h,室温陈化 12h 后,即制得澄清透明的 ZrO_2 溶胶^[16]。

1.3 ZrO_2 材料的制备

将制得的 ZrO_2 溶胶置于培养皿中,采用真空干燥箱(DZF-6050 型,上海一恒科技有限公司)在 50℃ 真空条件下烘干,研磨至粉体,采用程序控温箱式电阻炉(SX2-4-10 型,常州市奥联科技有限公司)

以 1℃/min 的升温速率,分别升温至 200、300、350、400、500、600 和 700℃,并保温 2h,即制得不同温度焙烧的 ZrO_2 材料。

1.4 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku/D/max-2550/pc 型,日本理学公司)对样品进行测试。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolrt 5700 型,美国 Thermo Electron 公司)对样品进行测试。采用热重-差热分析仪(TG-DTG, TGA/SDTA 851e 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司)对样品进行测试。采用能谱仪(EDS, FEG X-MAX50 型,英国牛津公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta-450-FEG + X-MAX50 型,英国牛津公司)对样品的形貌进行测试。采用 N_2 吸附-脱附仪(ASAS 2020 Plus 型,美国 Micromeritics 公司)对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同温度焙烧后 ZrO_2 材料的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,50℃ 和 200℃ 焙烧的 ZrO_2 材料几乎未出现任何衍射峰,350℃ 条件下焙烧的 ZrO_2 材料已形成晶体,主要以四方相 ZrO_2 为主,这说明在 200℃ 到 350℃ 之间 ZrO_2 材料开始由无定型转化为四方相^[16],至 400℃ 条件下 ZrO_2 衍射峰变尖锐,说明此时 ZrO_2 晶体生长趋于成熟;400℃ 条件下, ZrO_2 材料的衍射峰位置与 PDF 卡片 No. 50—1089 一致,在 $2\theta = 30.270^\circ$ 处有一个很强的衍射峰,其对应的晶面指数为(011),此外,在 $2\theta = 35.255^\circ$ 、 50.377° 和 60.205° 处均出现不同强度的 ZrO_2 特征衍射峰,对应的晶面指数分别为(110)、(112)、(121)。

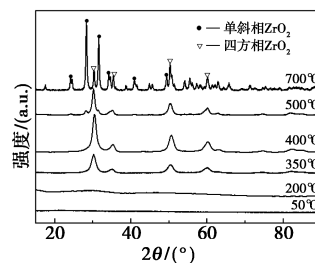


图 1 不同温度焙烧后 ZrO_2 的 XRD 谱图

根据 Scherrer 公式^[17]计算 ZrO_2 材料的平均晶粒尺寸(D)见式(1)。

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

式中, D 为平均晶粒尺寸, nm; β 为最高衍射峰的半峰宽, rad; K 为常数, 0.89; θ 为相应衍射峰所

对应衍射角的 $1/2$, rad; λ 为 X 射线的波长, 0.154056nm 。

从式(1)计算,得出: 400°C 焙烧后的 ZrO_2 材料的晶粒尺寸为 10.10nm , 结晶度为 88.86% 。

2.2 FT-IR 分析

不同温度焙烧后 ZrO_2 材料的 FT-IR 谱图见图 2。由于 ZrO_2 溶胶经 50°C 干燥后仍含有有机物及大量水分子, 水分子振动峰出现在 1383cm^{-1} 和 1634cm^{-1} 附近, 结构配位水和表面吸附水中 $\text{H}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰出现在 3400cm^{-1} 附近; 水和羟基的弯曲振动吸收区在 $1700\sim 1200\text{cm}^{-1}$ [18], 此区域内出现 1634cm^{-1} 和 1383cm^{-1} 两个较强的吸收峰, 这说明材料中有两种不同状态的 $-\text{OH}$, 随着焙烧温度的不断升高, 这两处的吸收峰都呈逐渐减弱态势; $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的振动峰出现在 1105cm^{-1} 和 1044cm^{-1} , 2930cm^{-1} 和 2880cm^{-1} 处出现了两个饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰, 这是体系中有有机物的残留引起 [19], 随着焙烧温度的升高而消失; $\text{Zr}-\text{O}$ 键的特征峰一般都在 1000cm^{-1} 以下 [20]。

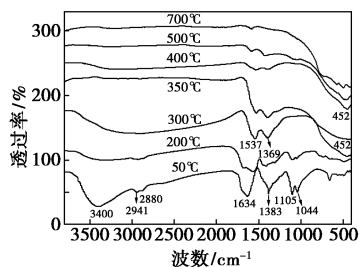


图 2 不同温度焙烧后 ZrO_2 材料的 FT-IR 谱图

2.3 TG-DTG 分析

ZrO_2 材料的 TG-DTG 曲线见图 3。从图可以看出, 位于 $60\sim 69^\circ\text{C}$ 处的失重台阶是由于 ZrO_2 材料中吸附水的挥发形成的, 其对应的热失重为 0.75% ; 在 $122\sim 208^\circ\text{C}$ 出现一个明显的失重台阶, 是由于材料中脱去了部分结合水以及丙三醇和 NO_3^- 分解所致, 热失重为 7.61% ; 在 $308\sim 359^\circ\text{C}$ 出现一个失重台阶, 对应的热失重为 9.04% , 这因 ZrOC_2O_4 受热分解, 生成大量的单质碳所致 [21]; 在 $467\sim 590^\circ\text{C}$ 之间, 热失重为 11.58% , 原因一是 ZrOC_2O_4 受热分解, 生成的单质碳会继续与空气中的 O_2 发生反应生成 CO_2 放出热量 [22], 随着温度的升高 C 含量先增加后减小; 其次因部分 ZrO_2 晶体分解所致; 在 674°C 之后, 热失重曲线几乎为一条直线, 说明在此期间 ZrO_2 材料质量几乎没有损失, 晶体形态趋于稳定。

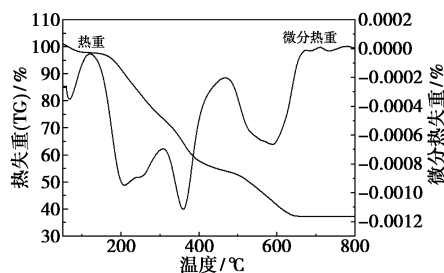


图 3 ZrO_2 材料的 TG-DTG 曲线图

不同温度焙烧后 ZrO_2 材料各元素含量见表 1。从表 1 可知, 随着焙烧温度的升高 ZrO_2 材料各元素含量会发生变化, 在焙烧温度为 400°C 条件下, ZrO_2 材料的 C 含量为 45.21% , O 含量为 42.70% , Zr 含量为 12.09% 。

表 1 不同温度焙烧后 ZrO_2 材料各元素含量

温度/ $^\circ\text{C}$	C 含量/%	O 含量/%	Zr 含量/%	N 含量/%
50	55.73	37.50	5.49	1.29
400	45.21	42.70	12.09	0
700	0	79.22	20.78	0

2.4 SEM 分析

不同温度焙烧后 ZrO_2 材料的 SEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出, 未焙烧的 ZrO_2 材料颗粒大且松散。从图 4(b)可以看出, ZrO_2 材料经 400°C 焙烧后, 随着未完全反应有机物等的分解, 其骨架结构变得更加致密, 有小颗粒晶体出现。从图 4(c)可以看出, 当焙烧温度升至 600°C 条件下, ZrO_2 材料表面已经有较大颗粒出现。从图 4(d)可以看出, 在 700°C 条件下, ZrO_2 材料表面出现大量的晶体, 颗粒形状较规则, 晶粒尺寸变大。说明 ZrO_2 材料的晶体颗粒尺寸随着温度升高而变大。

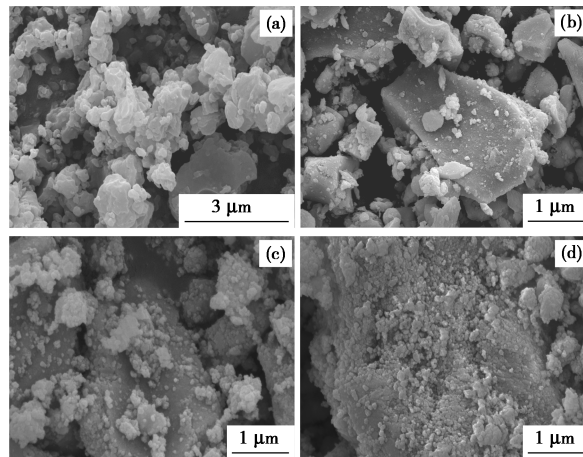


图 4 不同温度焙烧后 ZrO_2 材料的 SEM 图

[(a) 50°C ; (b) 400°C ; (c) 600°C ; (d) 700°C]

2.5 N₂ 吸附-脱附分析

不同温度焙烧后 ZrO₂ 材料的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 5。从图可以看出,根据 IPCUA 分类, ZrO₂ 材料的吸附等温线属于第Ⅳ类型,焙烧温度对 ZrO₂ 材料的孔径和比表面积有较大影响,在 50℃ 和 700℃ 热处理条件下 ZrO₂ 材料的比表面积都较小,经 400℃ 焙烧后, ZrO₂ 材料的平均孔径为 3.13nm,比表面积较未焙烧的样品相对增加,原因是草酸氧锆分解生成单质碳,单质碳与空气中的氧气反应生成 CO₂, CO₂ 逸出过程中形成孔道,使得 ZrO₂ 微观结构变疏松;但随着焙烧温度升至 700℃ 时,单质碳分解完全,此温度条件下的 ZrO₂ 晶型既有四方相又有单斜相,所以比表面积缩小是由于 ZrO₂ 发生晶型转变,使原有的多孔结构被破坏,变成了一种致密结构^[23]。

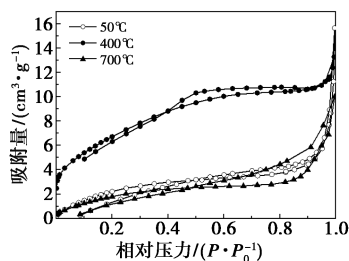


图 5 不同温度焙烧后 ZrO₂ 材料的 N₂ 吸附-脱附等温线

不同温度焙烧后 ZrO₂ 材料孔径、孔体积及比表面积见表 2。从表 2 可知,在焙烧温度为 400℃ 条件下, ZrO₂ 材料的平均孔径为 3.13nm,孔体积为 0.02cm³/g,比表面积为 24.74m²/g,尤其是比表面积在其他焙烧温度制得的 ZrO₂ 材料中是最大的。

表 2 不同温度焙烧后 ZrO₂ 材料孔径、孔体积及比表面积

温度/ ℃	平均孔径/ nm	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
50	6.76	0.02	9.31
400	3.13	0.02	24.74
700	7.27	0.01	7.46

3 结论

(1) ZrO₂ 材料经 300℃ 以上温度焙烧后,在 452cm⁻¹ 处出现较明显的四方相 Zr—O 特征峰,焙烧温度升至 700℃ 时出现单斜相 Zr—O 特征峰。

(2) ZrO₂ 材料经 400℃ 焙烧后, ZrO₂ 材料中 Zr 元素的含量达到 12.09%,结晶度达到 88.86%,晶粒尺寸为 10.10nm,平均孔径为 3.13nm,比表面积

达到 24.74m²/g。

(3) 随着焙烧温度的升高, ZrO₂ 的晶型发生两次转化,先由无定型转化为四方相,进而变为单斜相,对 ZrO₂ 材料元素的含量、晶粒尺寸、平均孔径和比表面积都有一定的影响,在焙烧温度为 400℃ 条件下,制得的 ZrO₂ 材料性能较优良。

参考文献

- [1] 汪信文,邱鸣慧,范益群.湿化学法制备氧化锆超滤膜及其表征[J].膜科学与技术,2008,28(6):30-33.
- [2] Tahmasebpour M, Babaluo A A, Aghjeh M K. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4): 773-778.
- [3] Jung K T, Bell A T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia[J]. Journal of Molecular Catalysis A: chemical, 2000, 163(1): 27-42.
- [4] 张胜红,张鸿鹏,李为臻,等. ZrO₂ 晶相对 MoO_x/ZrO₂ 催化剂结构及其甲醇选择氧化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(7): 1879-1886.
- [5] 马中义,徐润,杨成,等.不同形态 ZrO₂ 的制备及其表面性质研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(10): 1221-1225.
- [6] Kanezashi M, Yada K, Yoshioka T, et al. Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability[J]. Journal of American Chemical Society, 2009, 131(2): 414-415.
- [7] Gestel T V, Sebold D, Kruidhof H, et al. ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation; part 2. Development of ZrO₂ and TiO₂ topayers for pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 318(1/2): 413-421.
- [8] Okubo T, Nagamoto H. Low-temperature preparation of nanostructured zirconia and YSZ by sol-gel processing[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 30(3): 749-757.
- [9] Lin Y S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1): 39-55.
- [10] 徐黎明.氧化锆复合膜的制备与高温稳定性研究[D].天津,天津大学化工学院,2005.
- [11] 梁新杰,仇越秀,王洪友,等.水热-水解法制备氧化锆粉体及其表征[J].材料导报,2015,29(1):43-46.
- [12] Selvam N C S, Manikandan A, John K L, et al. Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO₂) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 389(1): 91-98.
- [13] Goharshadi E K, Hadadian M. Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles[J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 1771-1777.

(下转第 169 页)