

新型多孔氧化物球形粉末的雾化反应法制备

张 辉,徐 泓,王金秀,颜鲁婷,戴春爱
(北京交通大学,理学院化学系,北京 100044)

摘 要:采用新颖的雾化反应法制备出新型多孔 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 、 Al_2O_3 、 SnO_2 球形粉末。通过对产物表征表明:目前制备的上述氧化物粉末颗粒平均粒径 $D_{\text{oxides}} < 3 \mu\text{m}$,颗粒球形度好,球表面光滑。球形颗粒有三种显微结构:均匀多孔结构;核心疏松;外层致密多孔结构;空心多孔结构。煅烧后多孔氧化物球形粉末的比表面积温度分别为, $\text{c-ZrO}_2(700^\circ\text{C})$: $\sim 31.0 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{t-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)(600^\circ\text{C})$: $\sim 34.9 \text{ m}^2/\text{g}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1200^\circ\text{C})$: $\sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

关键词:多孔氧化物球形粉末;雾化反应法;制备

中图分类号:O614.3+1;O657

文献标识码:A

文章编号:1006-7086(2012)03-0134-08

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2012.03.002

PREPARATIONS OF NEW POROUS OXIDES SPHERICAL POWDERS BY SPRAY REACTION TECHNIQUE

ZHANG Hui, XU Hong, WAN Jin-xiu, YAN Lu-ting, DAI Chun-ai

(Department of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: New porous ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 、 Al_2O_3 、 SnO_2 and SnO_2 spherical powders were prepared by novel spray reaction method. SEM, TEM/HRTEM, BET surface area, and XRD characterizations show that the average diameters of the obtained porous oxides powders are $< 3 \mu\text{m}$, and particles are fairly spherical morphology with smooth surface. The spherical oxides particles possess three kinds of microstructures: homogeneous porous structure, porous structure with a loose core and dense shell, and hollow porous structure. After calcinations BET surface areas of porous oxides powders are $\text{c-ZrO}_2(700^\circ\text{C})$: $\sim 31.0 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{t-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)(600^\circ\text{C})$: $\sim 34.9 \text{ m}^2/\text{g}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1200^\circ\text{C})$: $\sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively.

Key words: spherical porous oxides powders; spray reaction technique; preparations

1 引 言

氧化物粉体材料在空间技术等领域得到了广泛的应用,如高速航天飞机的速度超过 25 马赫时,飞行器表面温度高达 2000°C ,为了保护飞行器表面不被破坏,通常在金属表面涂覆一层耐高温 ZrO_2 陶瓷。 ZrO_2 陶瓷涂层是一种应用于航空航天等系统中高温部件的热防护涂层或热障涂层(Thermal Barrier Coatings),具有隔热、耐腐蚀等作用^[1]。聚酰亚胺薄膜(Kapton)是一种空间聚合物材料,在低地轨道空间环境中会由于原子氧侵蚀而造成质损和各种性能的退化,氧化物薄膜如 Al_2O_3 等是最常用的原子氧防护层^[2],透明 Al_2O_3 涂层还具有特定的光学性能。氧化物半导体如 SnO_2 、 ZnO 等在复合隐身方面有着巨大的军事应用价值,掺杂氧化物半导体材料在可见光波段可以有高透过率,红外波段可以有高反射率、低发射率,雷达波段可以有高吸收率、低反射率,因此利用掺杂半导体材料可以实现雷达/红外复合隐身。在红外隐身技术中,通过在涂料中加入 SnO_2 等半导体材料,还可达到可见光、红外、激光复合隐身的功能^[3]。

多孔氧化物球形粉末的流动性和隔热性能等明显优于实心不规则形状的粉末,多孔氧化物球形颗粒的制造方法有多种,如模板法^[4-5],Sol-gel 法^[6],和浆料喷雾造粒法^[7]等。本课题组提出了一个简单的雾化反

收稿日期:2012-03-06.

基金项目:本文获得北京市自然科学基金(No. 2073032)、北京交通大学大学生创新性实验计划(No. 1170029)的资助。

作者简介:张辉(1967-),女,吉林省松原市人,副教授,从事多孔氧化物粉体制备与应用研究。

应法制备多孔氧化物球形粉末的新工艺^[8],该工艺不使用任何模板剂和结构稳定剂,可直接制备出具有新型孔结构的氧化物球形粉体,如 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 、 Al_2O_3 、 SnO_2 等。采用雾化反应法制备出上述多孔氧化物球形粉末,并对它们的大小、形貌、相组成、显微结构、和比表面积进行了表征。

2 实验

2.1 实验药品与装置

实验用的化学试剂有 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (自制)、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、高纯 NH_3 气 (工业纯)、无水乙醇 (分析纯)。采用的实验装置为一套自制的雾化反应法合成装置,如图 1 所示。

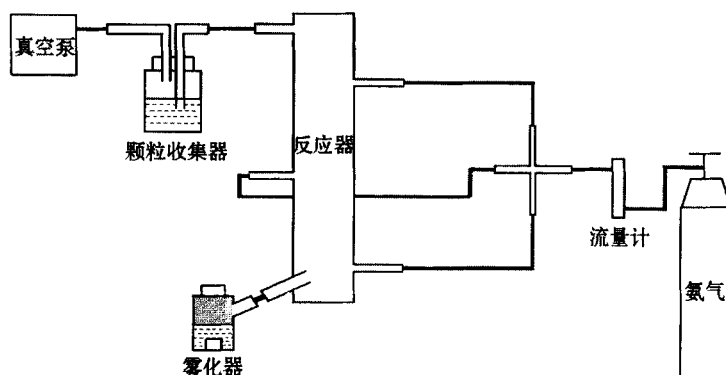


图1 氧化物前驱物颗粒合成装置示意图

2.2 多孔氧化物球形粉末制备方法

配制适量的金属盐水溶液,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,这样金属盐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,使之与金属盐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中。将不同氧化物的前驱物球形颗粒进行洗涤、干燥和煅烧后,即得到多孔氧化物球形粉末。

2.3 表征

用 Cambridge Stereoscan 250 MK 2 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 ZrO_2 球形颗粒进行尺寸检测和形貌观测。颗粒的平均尺寸通过统计样品的代表性 SEM 照片上的 200 个球形颗粒而获得。

用 JEOL JEM2010 型透射电子显微镜 (TEM)/高分辨电子显微镜 (HRTEM) 对 ZrO_2 球剖面进行显微结构观测,加速电压 200kV。

用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行 ZrO_2 球形粉末物相分析。用 $\text{Cu K}\alpha 1 = 0.154 \text{ nm}$ 射线,扫描范围 $(2\theta): 20.00^\circ \sim 90.00^\circ$,扫描步长: 0.02° ,扫描速度: 0.12 s/step 。

用 Hitachi S-4800 SEM 和 Hitachi H-7650 TEM 对 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 、 Al_2O_3 、 SnO_2 颗粒进行粒径检测和形貌观测。颗粒的平均尺寸通过统计样品的代表性 SEM 照片上的 200 个颗粒而获得。

用 D8 Advance XRD 进行 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 、 Al_2O_3 、 SnO_2 球形粉末的物相分析。采用 $\text{Cu K}\alpha 1 = 0.154 \text{ nm}$ 射线,扫描范围 $(2\theta): 20.00^\circ \sim 80.00^\circ$ 或 $10.00^\circ \sim 90.00^\circ$,扫描步长: 0.02° ,扫描速度: $1^\circ/\text{min}$ 。

用 Quantachrome Instruments NOVA 4200 e 型比表面仪进行多孔氧化物球形粉末的 N_2 吸附—脱附测试,样品在 N_2 气流中、 200°C 下处理 2 h。

3 结果与讨论

3.1 ZrO_2 球形粉末

3.1.1 形貌和大小

图 2 为 700°C 煅烧后 ZrO_2 颗粒的 SEM 像,可以看到 ZrO_2 颗粒球形度好,其平均粒径约 $1.7 \mu\text{m}$,但某些

球已破裂或外层剥落。可以预测 ZrO_2 球形颗粒有三种结构:均匀多孔结构,核心疏松、外层致密多孔结构,和空心多孔结构。后两种结构球的存在是反应器内某些雾滴的沉淀反应不完全造成的。在本工艺中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 雾滴的流动、雾滴与气相间的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,小雾滴在流动过程中凝并所致。此种大雾滴导致了大粒径 ZrO_2 球形颗粒的生成)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,因此在干燥和煅烧过程中,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—这两种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,最终导致球炸裂或外层剥落;而结构均匀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顺利排出,球能被很好地保持下来。从图 2 中还可以看到,球间已发生了团聚。团聚体的产生主要是由于相邻粒子间的 H_2O 分子(醇洗后未脱除的)和颗粒表面羟基上的氢键形成的架桥作用。随着颗粒干燥和煅烧,架桥水失去,颗粒通过羟基间的氢键紧密结合在一起,或脱水在颗粒间形成真正的化学键(Zr-O-Zr)而产生硬团聚^[9]。另外,未洗去的 Cl^- 也会造成硬团聚。

3.1.2 显微结构

图 3 是工艺制备的 ZrO_2 球形颗粒剖面的代表性 TEM 像,可以看到球内部具有三种典型结构即:均匀多孔结构,核心疏松、外层致密多孔结构,和空心多孔结构,这证实了前面的预测结果。

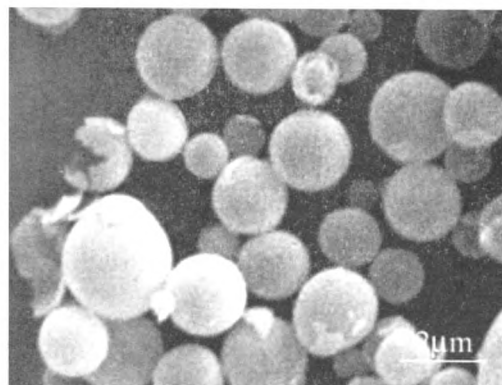


图 2 700+°C 煅烧后 ZrO_2 球形颗粒的 SEM 像

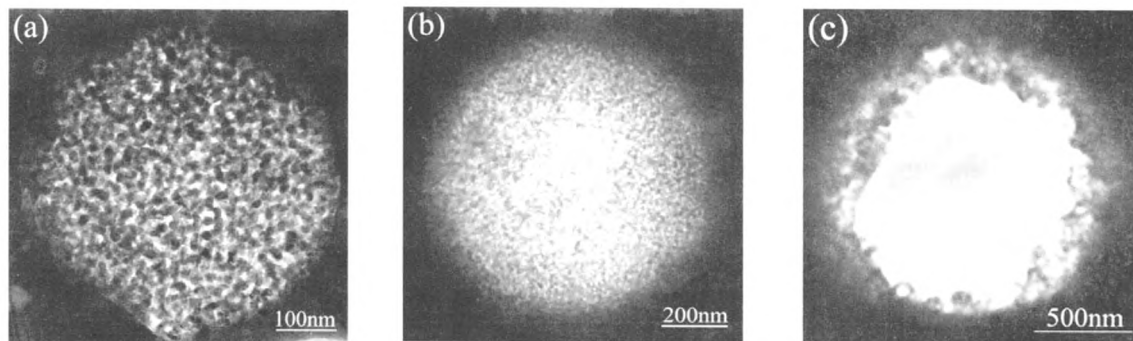


图 3 ZrO_2 球三种典型显微结构的 TEM 像

(a) 均匀多孔结构; (b) 核心疏松、外层致密多孔结构; (c) 空心多孔结构

图 4 是 700 °C 煅烧后,具有均匀多孔结构的 ZrO_2 球形颗粒内部显微结构的 HRTEM 像,可以清楚地看到 ZrO_2 球是由花生样的纳米晶粒/颗粒搭建起来的多孔结构,晶粒/颗粒短轴方向的平均尺寸约 10 nm。700 °C 煅烧后具有三种内部显微结构的多孔 ZrO_2 球形颗粒的比表面积为 $\sim 31.0 \text{ m}^2/\text{g}$,如图 5 所示。

图 6 为 700 °C 煅烧后得到的 ZrO_2 球形粉末的 XRD 谱图,经与 JCPDS 粉末衍射卡片对比可以看出,700 °C 煅烧后 ZrO_2 球形粉末的相主要为立方相 $\text{ZrO}_2(\text{c-ZrO}_2)$,此外还含有少量的四方相 $\text{ZrO}_2(\text{t-ZrO}_2)$ 。众所周知,在 1 170 °C 以下,纯 ZrO_2 的稳定相为单斜相(m-ZrO_2);在 1 170 °C 以上,它的稳定相依次为四方相和立方相(转变温度为 2 300 °C)。在本实验中,一个有趣的现象是经 700 °C 煅烧后, ZrO_2 球形粉末的相不是稳定的单斜形式,而是以高温相— c-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 700 °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^[10],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 c-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。

3.2 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 球形粉末

3.2.1 形貌和大小

由于 ZrO_2 材料多用于高温环境,高温下 ZrO_2 会由于相变导致材料体积膨胀,进而破裂。因此本工作也制备了 Y_2O_3 掺杂稳定的 ZrO_2 球形粉末颗粒($ZrO_2(Y_2O_3)$),二组份摩尔比为 3/97。600 $^{\circ}C$ 煅烧后得到的 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 颗粒平均粒径约 2.5 μm ,颗粒球形度依然很好,没有因 Y_2O_3 的添加而受到影响,其形貌如图 7 所示。

3.2.2 显微结构

从图 7 中可看到 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 球形颗粒中存在表面剥落的球和破裂球,故可推测 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 球也应具有类似 ZrO_2 球的三种内部显微结构。该多孔 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 球形颗粒的比表面积为 $\sim 34.4 m^2/g$,如图 8 所示。600 $^{\circ}C$ 煅烧后 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 球形粉末的相组成为 t- ZrO_2 ,含微量 m- ZrO_2 ,见图 9。

3.3 Al_2O_3 球形粉末

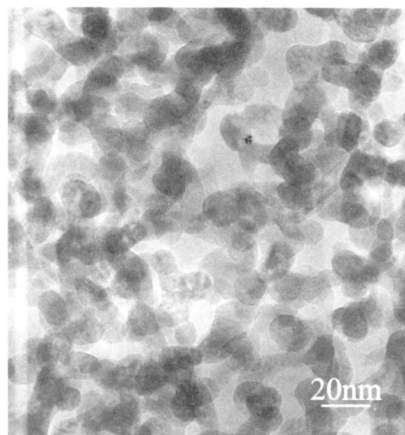


图 4 700 $^{\circ}C$ 煅烧后 ZrO_2 球形颗粒内部晶粒/颗粒的 HRTEM 像

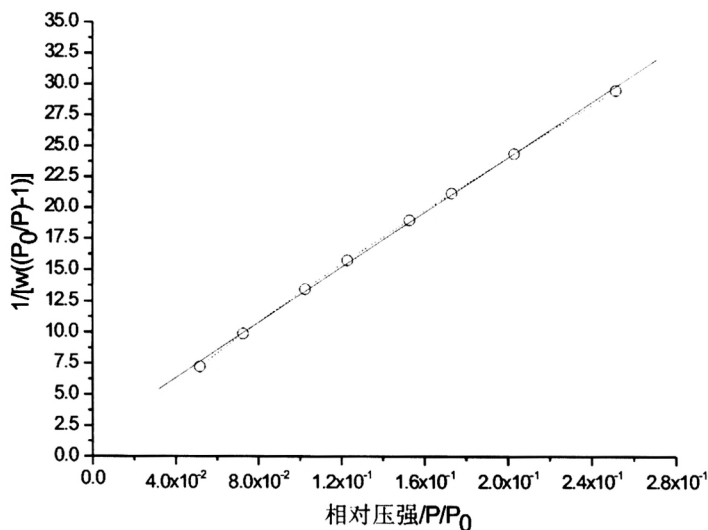


图 5 700 $^{\circ}C$ 煅烧后 ZrO_2 球形粉末的多点 BET 图

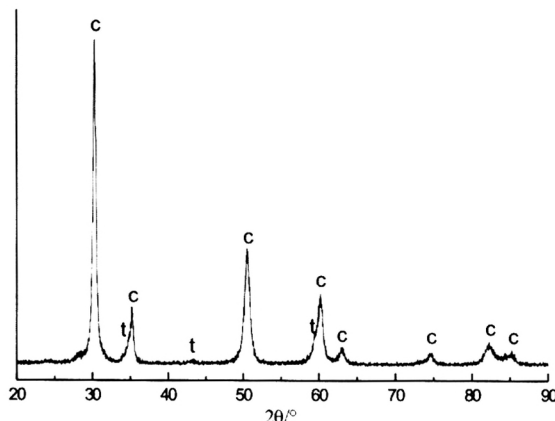


图 6 700 $^{\circ}C$ 煅烧后 ZrO_2 球形粉末的 XRD 谱

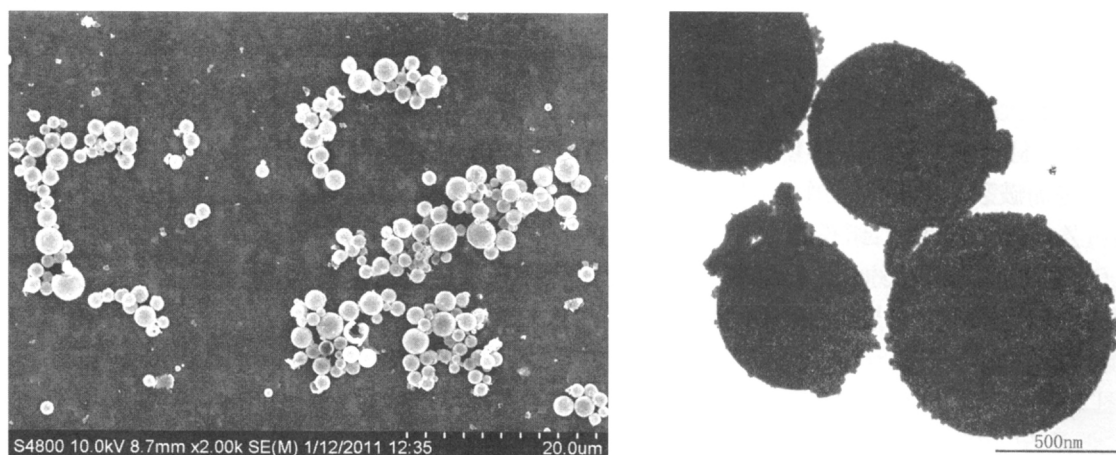


图 7 600 °C 煅烧后 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 球形颗粒的 (a) SEM 和 (b) TEM 像

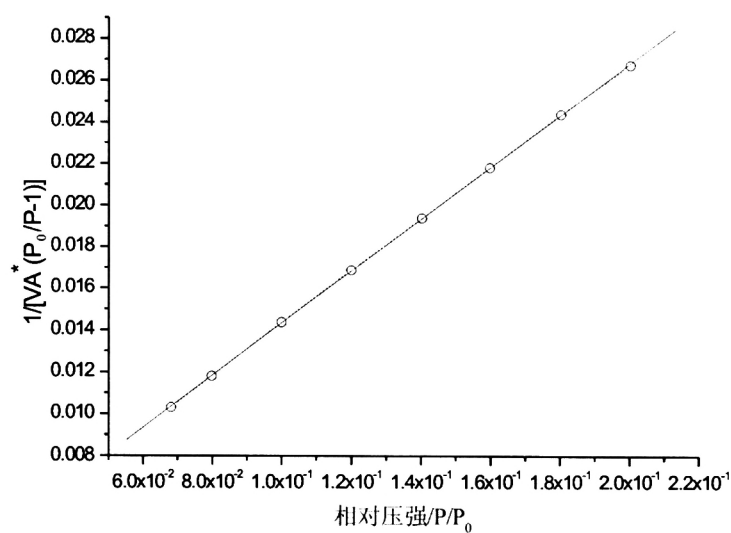


图 8 600 °C 煅烧后 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 球形粉末的多点 BET 图

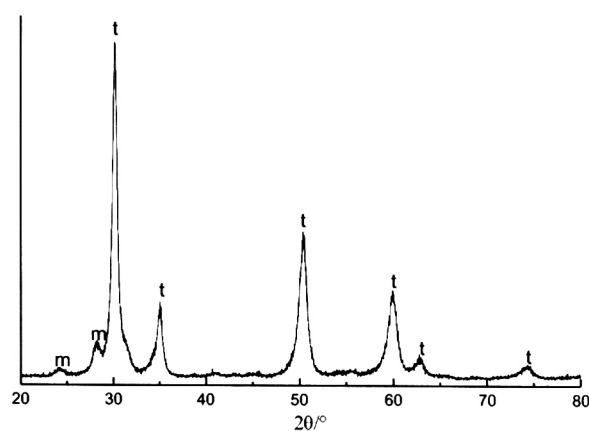


图 9 600 °C 煅烧后 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 球形粉末的 XRD 谱图

3.3.1 形貌和大小

图 10 为 1 200 °C 煅烧后 Al_2O_3 球形颗粒的 SEM 像,从图中可知, Al_2O_3 颗粒球形度较好,球表面很光滑,

但球形颗粒破裂较严重,说明非均匀多孔结构的球较多。经统计 Al_2O_3 球形颗粒的平均粒径为 $2.68\ \mu\text{m}$ 。

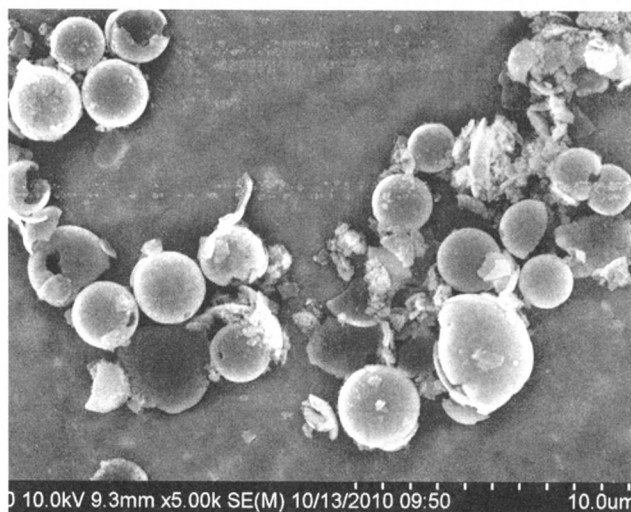


图 10 1200 °C 煅烧后 Al_2O_3 球形颗粒的 SEM 像

3.3.2 显微结构

目前只得到了 Al_2O_3 前驱物球形颗粒剖面的 SEM 像,如图 11 所示,可以看到 Al_2O_3 前驱物球具有类似 ZrO_2 球的三种显微结构。尽管本工作还未获得 Al_2O_3 球形颗粒剖面的 SEM 或 TEM 像, Al_2O_3 球的内部显微结构仍能从图 10 中球的表面剥落和破裂情况来判断,结合图 11 可以推测出, Al_2O_3 微球应具有和 ZrO_2 球相似的三种显微结构,即均匀多孔结构,核心疏松、外层致密的多孔结构,和空心多孔结构。1200 °C 煅烧后这种多孔 Al_2O_3 球形颗粒的 BET 比表面积从图 12 中可知为 $\sim 170\ \text{m}^2/\text{g}$ 。1200 °C 煅烧后 Al_2O_3 球形粉末的相组成主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,如图 13 所示。

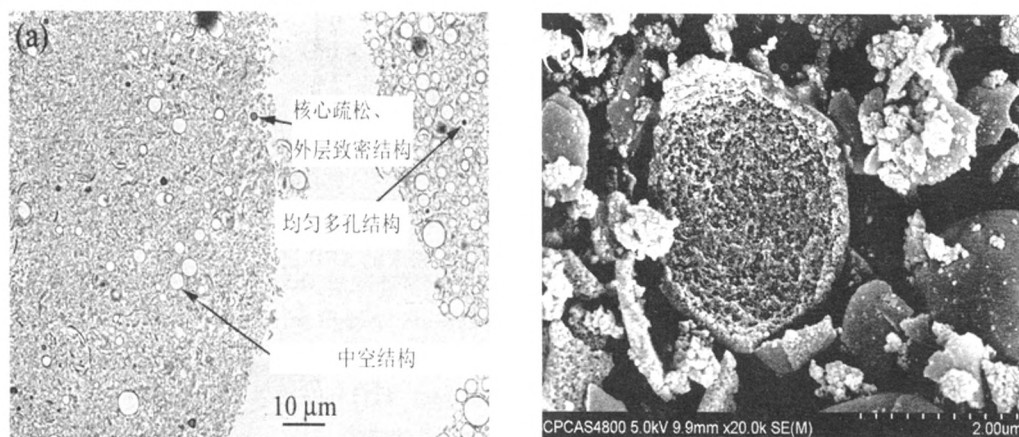


图 11 Al_2O_3 前驱物球形颗粒剖面的 SEM 图

(a) 三种结构球的剖面:均匀多孔结构,核心疏松、外层致密的多孔结构,空心多孔结构;(b) 均匀多孔结构球的剖面

3.4 SnO_2 球形粉末

3.4.1 形貌和大小

图 14 为 500 °C 煅烧后 SnO_2 球形颗粒的 SEM 和 TEM 像,从图中可知, SnO_2 颗粒球形度良好,球表面较光滑,但球形颗粒破裂严重,说明很多前驱物球未沉淀完全。经统计 SnO_2 球形颗粒的平均粒径约 $2.95\ \mu\text{m}$ 。从 SnO_2 球形颗粒的 SEM 和 TEM 像及本工艺特点可以推测, SnO_2 微球也具有和 ZrO_2 球类似的三种显微结构,即均匀多孔结构,核心疏松、外层致密的多孔结构,和空心多孔结构。这种多孔的 SnO_2 球形颗粒的比表面积目前还未进行测试。500 °C 煅烧后 SnO_2 球形粉末的相组成主要为 t-SnO_2 ,如图 15 所示。

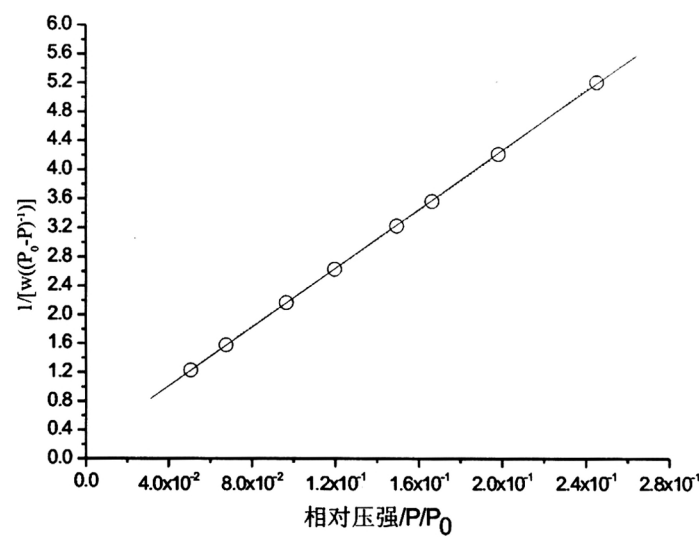


图 12 1 200 °C 煅烧后 Al_2O_3 球形颗粒的多点 BET 图

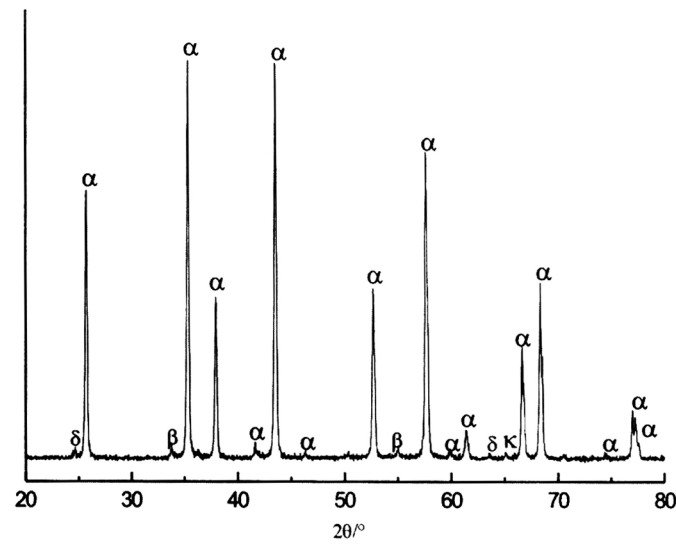


图 13 1 200 °C 煅烧后 Al_2O_3 球形粉末的 XRD 谱图

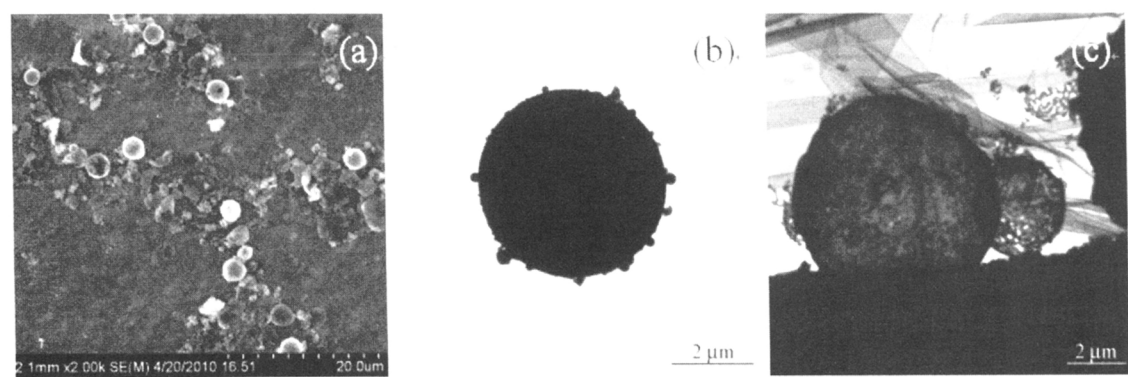


图 14 500 °C 煅烧后 SnO_2 球形颗粒的 (a) SEM 和 (b) (c) TEM 像

4 结 论

雾化反应法是一种新颖的制备多孔氧化物球形粉末颗粒的技术。采用该技术已制备出新型多孔 ZrO_2 、 ZrO_2 (Y_2O_3)、 Al_2O_3 、 SnO_2 球形粉末。目前制备的上述氧化物粉末颗粒平均粒径 $D_{\text{oxides}} < 3 \mu\text{m}$, 颗粒球形度好, 球表面光滑。球形颗粒中有三种显微结构: 均匀多孔结构, 核心疏松、外层致密多孔结构, 和空心多孔结构, 其中均匀多孔结构的 ZrO_2 球是由花生样纳米晶粒/颗粒搭建起来的孔结构, 晶粒/颗粒短轴方向的平均尺寸约 10 nm。煅烧后多孔氧化物球形粉末的比表面积温度分别为, c- ZrO_2 (700 $^{\circ}\text{C}$): $\sim 31.0 \text{ m}^2/\text{g}$, t- ZrO_2 (Y_2O_3) (600 $^{\circ}\text{C}$): $\sim 34.9 \text{ m}^2/\text{g}$, α - Al_2O_3 (1 200 $^{\circ}\text{C}$): $\sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

上述多孔氧化物粉体材料有望用作高温发动机热端部件的热障涂层, 空间表面材料抗原子氧和紫外侵蚀的防护涂层, 以及高性能复合隐身材料。

参考文献:

- [1] 闵桂荣, 郭舜. 航天器热控制[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 高燕. SILAR 法沉积超薄 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合膜工艺与组织结构研究[D]. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2009.
- [3] 赵印中, 许旻, 李林, 王洁冰, 吴春华, 何延春. 掺杂氧化物半导体在复合隐身方面的研究进展[J]. 真空与低温, 2009, 15(3): 178 ~ 184.
- [4] 王涛, 周建华, 王道军, 孙盾, 狄志勇, 何建平. 有序介孔 C- Al_2O_3 纳米复合材料的合成及其红外发射率[J]. 物理化学学报, 2009, 25(10): 2155 ~ 2160.
- [5] 陈航榕, 施剑林, 张文华, 严东生. 高比表面积有序多孔氧化锆的合成与表征[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1123 ~ 1126.
- [6] HASHIDZUME A, FUJIMOTO T, MASAOKA M, SANADA Y, SATO T. Preparation and Catalytic Activity of Porous Alumina by the Sol-Gel Process in the Presence of Saccharides[J]. Kobunshi Ronbunshu, 2010, 67(5): 312 ~ 317.
- [7] 李报厚, 张登君, 张冠东, 唐清. 氧化钇和氧化铈稳定氧化锆空心球形陶瓷粉末的研制[J]. 功能材料, 1997, 28(5): 518 ~ 521.
- [8] 张辉, 刘莲云, 安振涛, 张登君, 唐清. ZrO_2 球的准气相反应合成[J]. 化学学报, 2005, 63(12): 1131 ~ 1135.
- [9] JONES L, NORMAN C J. Dehydration of Hydrous Zirconia with Methanol[J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(4): C-190 ~ C-191.
- [10] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to Ceramics[M]. New York: John Wiley & Sons, 1976.

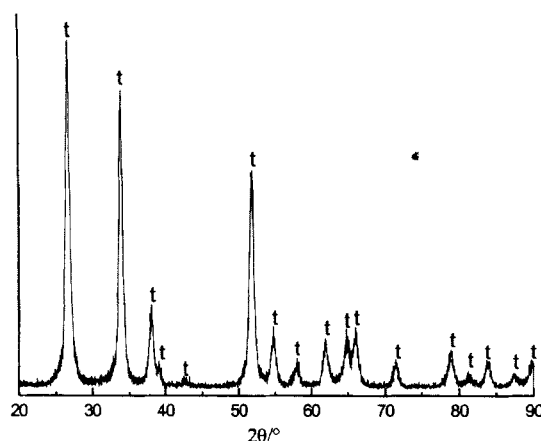


图 15 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后 SnO_2 球形粉末的 XRD 谱图

欢迎订阅本刊,
欢迎刊登广告。

新型多孔氧化物球形粉末的雾化反应法制备

作者: [张辉](#), [徐泓](#), [万金秀](#), [颜鲁婷](#), [戴春爱](#), [ZHANG Hui](#), [XU Hong](#), [WAN Jin-xiu](#), [YAN Lu-ting](#),
[DAI Chun-ai](#)
作者单位: [北京交通大学, 理学院化学系, 北京100044](#)
刊名: [真空与低温](#)
英文刊名: [Vacuum and Cryogenics](#)
年, 卷(期): 2012, 18(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zkydw201203002.aspx