

磷酸盐直接共沉淀法制备 $K_{0.6}Sr_{0.7}Zr_4P_6O_{24}$ 纳米粉末

杨 辉 郭兴忠* 胡晓珍 葛曼珍

(浙江大学纳米科学与技术中心, 杭州 310027)

关键词: NZP 陶瓷 磷酸盐直接共沉淀法 KSZP 纳米粉末
分类号: O614.23+2 O614.41+2

磷酸盐陶瓷($M_1M_2Zr_4(PO_4)_6$)属于 NZP 族陶瓷,其特点是热膨胀系数可调。通过控制其组成,在一定温度范围内能得到近零膨胀的磷酸盐陶瓷材料,其在隔热、梯度材料、核废料固化、抗腐蚀剂等领域具有重要的应用价值^[1-5]。NZP 陶瓷粉末的制备方法有固相反应法、溶胶-凝胶法、化学沉淀法及水热法等^[6-9]。共沉淀法是指在含多种阳离子的溶液中加入沉淀剂(如 OH^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 等)后,使所有离子完全沉淀的方法。磷酸盐共沉淀法是近年发展起来的用于制备低膨胀系数的锆磷酸盐陶瓷粉末的制备方法,其特点是合成时无污染气体放出,合成时间较短,制备成材料时烧结性能良好^[7,10]。

目前磷酸盐共沉淀法制备 NZP 族锆磷酸盐陶瓷粉末的制备过程中,一般都是采用磷酸盐转化共沉淀过程,即让 $ZrOCl_2$ 水溶液和氨水先生成 $ZrO(OH)_2$ 沉淀,然后再转化成磷酸盐沉淀,存在一个沉淀转化平衡过程,使整个制备流程加长,而且制备得到的 NZP 粉末的颗粒尺寸在 $1.5\ \mu m$ 左右^[10]。其他制备流程得到锆磷酸盐陶瓷粉末的粒径也大多超过 $2\ \mu m$ 左右^[6,7]。将 NZP 陶瓷粉末的粒径控制在纳米尺寸范围能显著改善粉末的烧结性能,提高磷酸盐陶瓷的综合性能^[11]。目前,采用磷酸盐直接共沉淀法进行纳米级 $K_{2(1-x)}Sr_xZr_4(PO_4)_6(x=0.1\sim0.9)$ 陶瓷粉末制备的研究尚未见报道。

笔者采用磷酸盐直接共沉淀法制备 $K_{0.6}Sr_{0.7}Zr_4P_6O_{24}(x=0.7)$,简称 KSZP)粉末,利用磷酸盐水溶液($NH_4H_2PO_4$)和 $ZrOCl_2$ 水溶液直接进行激烈反应产

生磷酸盐沉淀,获得数量多而粒径小的颗粒。本文对磷酸盐直接共沉淀法制备的 KSZP 纳米粉末的制备过程、纳米粉末的粒度、结构等进行了研究及表征,同时分析了热处理温度对 KSZP 粉末的粒径、结晶及结构的影响。

1 实验部分

1.1 原料条件及制备过程

所用原料为分析纯试剂 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 水溶液、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 KNO_3 。磷酸盐直接共沉淀法制备 KSZP 粉末时,先用氨水调节 $NH_4H_2PO_4$ 的 pH 值,与 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 搅拌混合,水洗,醇洗,悬浮分散,然后加入按组成配比的 $Sr(NO_3)_2$ 和 KNO_3 的混合溶液,混合搅拌后得到稳定的悬浊浆料,浆料经 $80\ ^\circ C$ 干燥,研磨,并分别在 $580\ ^\circ C$ 、 $900\ ^\circ C$ 、 $1380\ ^\circ C$ 下进行热处理,最终得到单相 KSZP 纳米粉末。其工艺流程如图 1 所示。

1.2 测试仪器及方法

采用日本岛津 DT-30 型热分析仪对 $80\ ^\circ C$ 干燥后的 KSZP 粉末进行差热分析,升温速度 $10\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 。采用 Coulter LS230 型激光粒度分析仪分析 KSZP 纳米粉末的粒度特征,去离子水作为分散剂。采用 Rigaku D/Max-RA X 射线衍射仪对 KSZP 粉末的物相及结晶过程进行分析,X 射线源采用 $CuK\alpha$,波长 $\lambda=0.154\ 2nm$,扫描速度 $4^\circ \cdot min^{-1}$,步长 0.02° 。采用配置 PV9900 型能谱仪的 S-570 型扫描电镜对 KSZP 粉末的形貌等微观结构进行分析。

收稿日期:2003-10-22。收修改稿日期:2004-02-01。

科技部“重大基础研究 前期研究专项”资助项目(No.2003CCA01300)。

* 通讯联系人。E-mail:gxzh_zju@163.com

第一作者:杨 辉,男,41 岁,教授,博士生导师;研究方向:无机材料制备及表征。

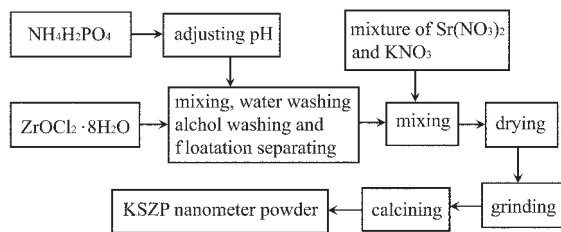


图1 KSZP 纳米粉体的制备流程

Fig.1 Synthesis flowsheet of phosphate direct co-precipitation of KSZP nanometer powder

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图2为80℃干燥后KSZP粉末的差热曲线。从图2的差热曲线看出,样品在升温过程中有3个峰值。在200℃附近出现1个峰值较小的吸热峰,主要是样品结晶水脱出所致;在570℃附近有1个峰值较大的吸热峰,主要是磷酸盐高温分解所致;在890℃出现1个峰值较小的放热峰,这是晶体形成所致。由此,确定KSZP粉末在580℃和900℃分别进行热处理。

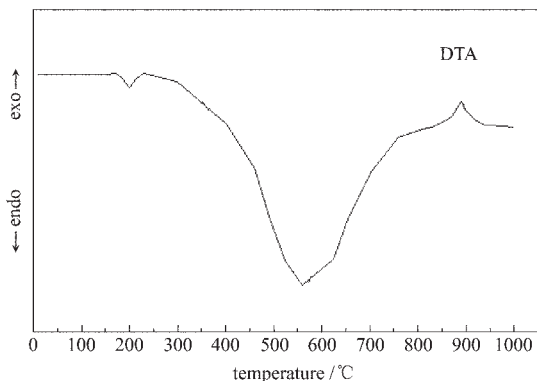


图2 80℃干燥后KSZP粉末的差热曲线

Fig.2 DTA curve of KSZP powders after dried at 80℃

2.2 XRD 分析

KSZP粉末在不同温度热处理后的X射线图谱见于图3。从图3看出,热处理温度直接影响图谱特征,随着热处理温度的升高,衍射峰的峰宽减小,峰强增加。80℃下的衍射峰峰宽大,强度小,说明粉末以无定形非晶态存在。580℃下的衍射峰峰宽仍较大,强度仍较小,粉末仍为非晶态。在900℃热处理后,衍射峰尖锐且衍射强度大,形成了较完整的晶体,但出现一些杂峰。这些杂峰主要是 K_3PO_4 和

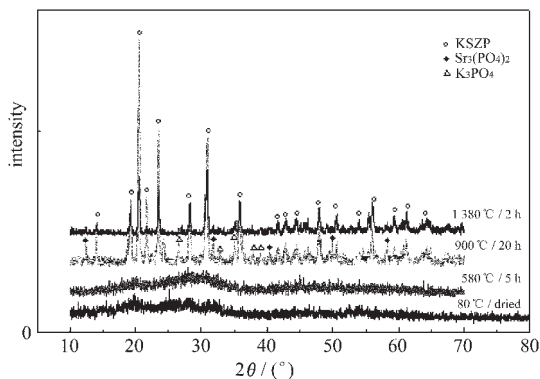


图3 不同温度热处理KSZP粉末的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the powders after heat treated at different temperatures

$Sr_3(PO_4)_2$ 的衍射峰,说明还有一些 Sr^{2+} 、 K^+ 离子尚未进入KSZP晶体内部。在烧结过程中这些离子会逐步进入晶体内部,形成单相KSZP晶体,并不会影响陶瓷烧结性能及结构,这已得到试验证明。温度升高到1380℃时晶形变得更加完整,说明 Sr^{2+} 、 K^+ 离子完全参与KSZP相组成。分析表明:共沉淀物的结晶与热处理温度有关,在一定热处理温度下,晶体形成,且结晶程度随温度升高越来越完整。1380℃热处理后的粉末物相为 $K_{0.6}Sr_{0.7}Zr_4P_6O_{24}$ 。

2.3 粒度分析

图4是经过80℃干燥、900℃和1380℃热处理的粉末样品粒度及其分布实验结果。从图4中看出,80℃干燥后KSZP粉末的颗粒尺寸主要分布在40~150nm之间,平均粒径为87nm;900℃热处理后颗粒尺寸主要分布在40~100nm之间,平均粒径为62nm,粉末均属于纳米KSZP粉末。1380℃热处理后颗粒尺寸<1μm,尺寸分布范围较宽,平均粒径为143nm。可以看出,900℃热处理的粉末比80℃干燥的粉末具有更小的粒径和更窄的分布范围,这可能是由于脱水、盐分解导致粒径下降,而此时未出现烧结团聚。1380℃热处理的粉末粒度尺寸大,分布宽,这主要是产生了烧结团聚。

从粒度分析看出,900℃热处理的粉末颗粒粒径基本达到纳米尺寸,1380℃热处理颗粒粒径在纳米尺寸范围内的比例较大,说明采用磷酸盐直接共沉淀法可以制备KSZP纳米粉末。

2.4 SEM 分析

图5为900℃和1380℃热处理后未经分散的KSZP粉末的SEM照片。从图5中看出,单一颗粒形

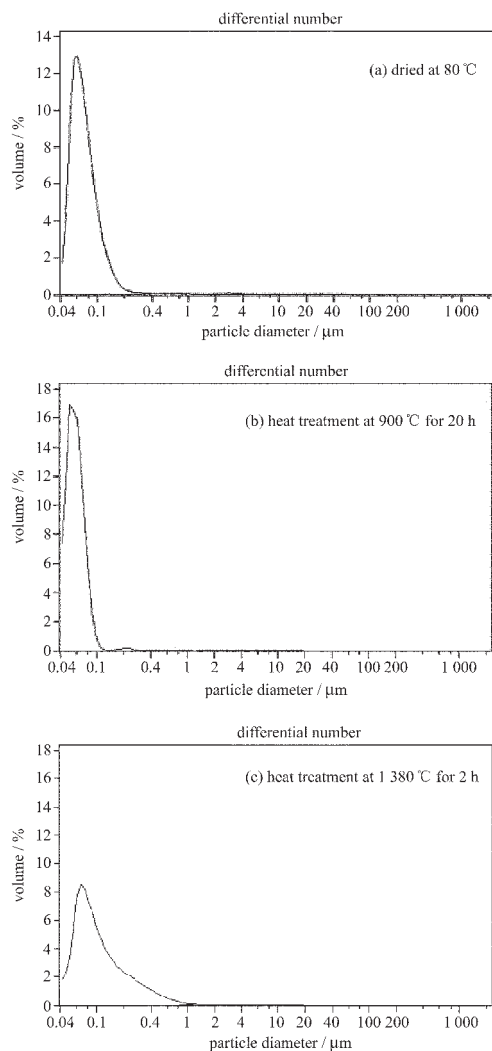


图 4 KSZP 粉末的粒径分布图

Fig.4 Particle-size distributions of KSZP powders

状基本上呈球形,其粒径尺寸大约在 75~150 nm 之间,两个温度下的粉末都存在一定的团聚,团聚体是由多个纳米颗粒二次团聚而成,呈球形或链状分布。与 1 380 °C 热处理相比,900 °C 热处理后粉末的颗粒尺寸较小,团聚较少。团聚方式有软团聚和硬团聚,软团聚可以通过超声波处理而解聚,硬团聚则一般只能通过机械力学的处理方法才能解聚。本次试验中 1 380 °C 下容易发生烧结团聚,这种团聚多为硬团聚,而 900 °C 下多为软团聚(从图 5 也可以看出)。所以,在粒度分析(一般先进行超声波分散)时,900 °C 热处理粉末粒度尺寸多在纳米尺寸范围,而 1 380 °C 时粒度尺寸大,分布宽。团聚是纳米粉体共同的特点,解决的办法之一是在合成过程中引入表面活性剂(聚乙二醇 PEG、聚丙烯亚胺 PEI),利用空



图 5 粉末的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of KSZP powders

间位阻机制,在一定程度上改善纳米粉体的团聚^[12]。

2.5 烧结及热膨胀性能分析

采用本试验制备的纳米 KSZP 粉末(热处理温度为 90 °C),加入烧结助剂 Nb_2O_5 (2%),干压成型后在 1 380 °C 下常压烧结 2 h 制备得到 KSZP 陶瓷材料。经测试分析,陶瓷材料具有较好的综合性能:体积密度为 $3.1419 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,相对密度为 94.61%,膨胀系数在 0~500 °C 内能维持较低水平 ($0.7\sim 1.86\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),平均线膨胀系数 $\alpha_{0-600}=1.4\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,抗弯强度为 91.83 MPa。

2.6 制备方法分析

在磷酸盐直接共沉淀法中,经氨水调节 pH 值后, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液与 ZrOCl_2 水溶液混合,两者反应剧烈,瞬间产生沉淀, $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的溶度积常数为 2.3×10^{-18} ,而 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 的溶度积常数为 1×10^{-132} ,故容易直接形成 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 沉淀,固相生成几率大,数量多,沉淀快速而抑制了颗粒之间相互聚集长大,从而形成颗粒尺寸小的纳米 KSZP 粉末。

在磷酸盐转化共沉淀法中,开始时 ZrOCl_2 水溶

液和氨水首先生成 $ZrO(OH)_2$ 白色沉淀,但加入 $NH_4H_2PO_4$ 水溶液后, Zr^{4+} 会与 PO_4^{3-} 离子结合生成 $Zr_3(PO_4)_4$ 沉淀,存在一个沉淀转化($ZrO(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zr_3(PO_4)_4(s)$)过程,导致制备流程较长,沉淀颗粒容易集聚长大,从而形成颗粒尺寸较大的 KSZP 粉体。

K^+ 和 Sr^{2+} 离子在共沉淀过程中主要是附聚在沉淀颗粒的表面而共同沉淀,沉淀颗粒越小,表面活性越高,越容易吸附其他离子。直接沉淀法的沉淀颗粒小、数量多,沉淀颗粒表面吸附丰富的 K^+ 和 Sr^{2+} 离子,从而更有利于在热处理过程中形成了单相 KSZP 晶体。

与磷酸盐转化共沉淀法相比,磷酸盐直接共沉淀法具有很多的优越性,如直接进行沉淀反应,无需沉淀转化,反应剧烈,颗粒表面更富含 K^+ 和 Sr^{2+} 离子,容易直接制得粒度小,粒径分布窄的 KSZP 单相粉末,而且在该方法中,没有引入 Cl^- 、 NO_3^- 等有害离子,因此该法更适宜制备纳米尺寸的单相 KSZP 粉末。

3 结 论

(1) 磷酸盐直接共沉淀法可以直接进行沉淀反应,无需沉淀转化,颗粒尺寸小,是制备纳米尺寸单相 KSZP 粉末的适宜方法。

(2) 80 °C干燥后粉末为非晶态物质,在 580 °C热处理 5 h 后仍为非晶态,900 °C热处理 20 h 后转变为 KSZP 晶体,1380 °C处理后形成更加完整的晶体;热处理温度越高,结晶越完整。

(3) 80 °C干燥后 KSZP 粉末的颗粒尺寸主要分布在 40~150 nm 之间,平均粒径为 87 nm;900 °C热处理 20 h 后颗粒尺寸主要分布在 40~100 nm 之间,平均粒径为 62 nm,粉末均属于 KSZP 纳米粉末;

1380 °C热处理后颗粒尺寸 $<1\ \mu m$,尺寸分布范围较宽,平均粒径为 143 nm;热处理后粉体颗粒形貌为球形,颗粒间存在团聚。

(4) KSZP 纳米粉末致密化后的烧结体具有较好的综合性能:相对密度为 94.61%,膨胀系数在 0~500 °C内能维持较低水平,平均线膨胀系数 $\alpha_{0-600^\circ C}=1.4\times 10^{-6}\ K^{-1}$,抗弯强度为 91.83 MPa。

参 考 文 献

- [1] Basavaraj Angadi, Jali V. M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2002**,**187**,87.
- [2] Curtis J. A., Nageswaran R. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **1997**,**18**(4),44.
- [3] Breval E., Agrawal D. K. *British Ceramic Transaction*, **1995**,**94**(1),27.
- [4] James Alamo, Roy R. *Journal of Materials Science*, **1986**,**21**, 444.
- [5] Roy R. *Agrawal Journal of American Ceramics Society*, **1984**,**67**,78.
- [6] Qta T., Jin P., Yamsi I. *Journal of Mater. Sci.*, **1989**,**24**, 4239.
- [7] ZHANG Biao(张彪), GUO Jing-Kun(郭景坤) *Guisuanyan Xuebao(Journal of the Chinese Ceramic Society)*, **1994**,**22**(3), 246.
- [8] ZHANG Biao, GUO Jing-Kun *J. of the Euro. Soc.*, **1995**,**15**, 929.
- [9] Agrawal D. K. Stubian V. S. *Mat. Res. Bull.*, **1985**,**20**,99.
- [10] YANG Jing(杨劲), LIAO Xue-Pin(廖学品) *Xiandai Jishu Taoci(Modern Technology Ceramic)*, **2002**,**1**,3.
- [11]Dean mo Liu *Materials Science and Engineering B*, **1997**, **47**,191.
- [12]LIU Yang-Qiao(刘阳桥), GAO Lian(高濂) *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2001**,**16**(4),635.

Preparation of Nanometer $K_{0.6}Sr_{0.7}Zr_4P_6O_{24}$ Powder by Phosphate Direct Co-precipitation Method

YANG Hui GUO Xing-Zhong* HU Xiao-Zhen GE Man-Zhen

(Center of Nanometer Science and Technology of Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Nanometer $K_{0.6}Sr_{0.7}Zr_4P_6O_{24}$ (KSZP) powders were synthesized from KNO_3 , $Sr(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ by direct co-precipitation method. The as-prepared precipitates and KSZP powders were characterized by thermal analysis, XRD, particle-size analyzer and SEM measurements. The results showed that the precipitates could be heat-treated at near 580 °C and 900 °C, and the crystallization of the KSZP powder product depends on treatment temperature. It was non-crystalline after dried at 80 °C, became incomplete crystalline KSZP after heat-treated at 900 °C and was single-phase KSZP after calcined at 1380 °C. The mean particle size and particle-size distribution of KSZP powder after heat-treated at 900 °C were smaller and narrower than those after dried at 80 °C and calcined at 1380 °C, and were 62 nm and 40~100 nm, respectively. The particle shape of the powder after heat-treatment was spheric, and the reuniting or agglomeration was found. Phosphate direct co-precipitation was more suitable than phosphate converse co-precipitation to synthesize nanometer single-phase KSZP powder and the sintered body with the nanometer powder possesses better integral sintering properties.

Keywords: NZP family ceramic phosphate direct co-precipitation nanometer KSZP powder