



水热法合成纳米氧化铪及碳/氧化铪核壳结构纳米复合粉体的研究

赵学国* 汪永清 张晓珍 吴也凡 周健儿

(景德镇陶瓷学院国家日用及建筑陶瓷工程技术中心, 景德镇 333001)

关键词: 纳米氧化铪; 纳米碳; 碳/氧化铪纳米粉体

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0311-05

Hydrothermal Synthesis of HfO_2 Nanoparticles and C/ HfO_2 Nanopowders with Core-shell Structure

ZHAO Xue-Guo* WANG Yong-Qing ZHANG Xiao-Zhen WU Ye-Fang ZHOU Jian-Er

(National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001)

Abstract: Nano-sized HfO_2 , C and C/ HfO_2 powders obtained through hydrothermal process have been investigated by XRD, TEM and FTIR, and Different precursors, namely Hafnium(II) oleate and Hafnium(II) hydroxide derived from homogeneous precipitation method, have been chosen for the synthesis of nanometric HfO_2 via hydrothermal process. The results indicate that using the former material as the precursor under identically hydrothermal process can yield finer HfO_2 nanoparticles, compared to using the latter. Nano-sized Carbon of about 100 nm with square morphology and narrow size distribution can be obtained through hydrothermal reaction of sucrose solution at 200 °C for 6 h. The addition of as-synthesised Carbon nanoparticles into the hydrothermal process of HfO_2 powder can produce C/ HfO_2 composite powders with core-shell structure.

Key words: HfO_2 nanoparticles; nano-sized carbon; C/ HfO_2 nanopowder

纳米技术是近几十年来材料科学的一个重要发展方向。由于纳米材料异于体相材料的特性能,如巨大的比表面积、显著的量子尺寸效应和表面效应等,在新材料领域,如先进陶瓷材料、复合材料和催化材料等方面获得了广泛的应用。有关其制备、表征及应用研究在科技论文中已有大量报道。目前基于化学原理合成纳米材料的方法主要有沉淀法^[1,2]、溶胶凝胶法^[3,4]、低温合成法^[5]及水热法^[6]等。而有关纳米氧化铪粉体的制备在文献中鲜有报道^[7,8]。氧化铪是一种优良的快离子导体材料,在电子材料、燃料电池等领域有着十分重要的应用^[9]。核壳材料是一种杂化材料,由中心的核以及包覆在外部的壳组成。核壳材料

因其组成、大小和结构排列的不同而具有一些特殊的物理化学特性,如优异的催化性能等,近年来备受材料学家的关注^[10,11]。本文采用水热法合成了纳米氧化铪及碳/氧化铪纳米复合粉体,其主要工作包括:(1)以有机沉淀剂物油酸铪和均相沉淀法所制备的氢氧化亚铪作为反应前驱体,在相同的水热条件下合成出球形超细氧化铪,同时对两种不同前驱体所制备的氧化铪粉体进行了研究;(2)将蔗糖水溶液在 200 °C 下进行水热反应制得纳米碳,对纳米碳的形成进行了初步分析;(3)将上述合成的纳米碳加入水热合成纳米氧化铪反应体系中制备出碳/氧化铪纳米复合粉体并对该复相结构粉体的形成进行了探讨。

收稿日期:2007-09-20。收修改稿日期:2007-11-29。

江西省景德镇陶瓷学院博士资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaoxueguo601@163.com

第一作者:赵学国,男,32岁,博士,高级工程师;研究方向:无机功能材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。氯化亚铪 ($\text{HfCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (北京化学试剂有限公司); 油酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Na}$) (丹东化学试剂厂); 六次亚甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) (上海汉飞化学试剂有限公司); 蔗糖 ($\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$) (浙江迪耳化工有限公司); 内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜(由中国科技大学提供)。

1.2 样品表征

样品的结构表征采用日本理学 DMAX-RB X 射线粉末衍射仪(XRD)完成, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 靶电压 40 kV, 电流 40 mA, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 石墨单色器滤波, 扫描范围 (2θ) $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。粉末样品压片后进行衍射分析, 采用闪烁计数器控制衍射线强度。采用日本 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)研究样品形貌, 阴极 LaB_6 , 加速电压 200 kV。采用 Nicolet 7000-C 型傅立叶红外光谱仪(波数 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1})对样品进行结构分析, 试样采用高纯 KBr 与粉末样品压片进行红外光谱测试。

1.3 实验过程

1.3.1 纳米氧化铪水热合成

1.3.1.1 采用油酸铪作为反应前驱体进行水热反应

将 120 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化亚铪水溶液缓缓加入到 120 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 油酸钠水溶液, 待沉淀反应完全后, 继续搅拌 20 min, 并将溶液 pH 值调至 5。然后将 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 240 mL 油酸铪沉淀溶液移至内衬聚四氟乙烯的反应釜内。将反应釜放入 230°C 烘箱内反应 12 h。自然冷却到室温, 过滤, 用蒸馏水和无水乙醇多次洗涤后, 于 80°C 干燥得到白色的 HfO_2 粉体, 样品编号为 A。

1.3.1.2 采用均相沉淀法制备水热反应前驱体 $\text{Hf}(\text{OH})_2$ 进行水热反应

将 120 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化亚铪 ($\text{HfCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 缓缓滴加至 120 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六次亚基四胺(HTM) ($n_{\text{HTM}}/n_{\text{Hf}^{2+}}=2$), 溶液中开始出现胶状沉淀, 然后将溶液移至高压釜中于 230°C 反应 12 h, 反应生成的沉淀经离心分离、超声洗涤、干燥得到 HfO_2 粉体。将所制得的样品编号为 B。

1.3.2 纳米碳粒子的合成

将 240 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液移至反应釜中于 160°C 、 180°C 、 200°C 进行水热反应。反应结束后

自然冷却至室温, 将所得的溶液进行离心分离得到纳米碳。将 $200^\circ\text{C}/6 \text{ h}$ 所合成的纳米碳样品记为 C。

1.3.3 纳米碳/氧化铪复相粒子的合成

将 1.3.2 中所合成的适量的纳米碳加入到 1.3.1.2 中氯化亚铪溶液中, 在经 10 min 超声分散处理后, 按 1.3.1.2 中合成方法可制得碳/氧化铪复相粉体, 粉体编号为 D。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化铪粉体的合成

2.1.1 实验过程中发生的化学反应及水热前驱体的选择

在高温高压状态下, 水的性质将发生变化, 如密度变小、溶度积升高等。因此一些在常温下不溶于水的物质, 在高温水的作用下也能发生化学反应。实验中样品 A 采用油酸铪作为水热前驱体, 间接将表面活性剂引入水热反应体系。在制备过程中主要反应如下反应。



反应初期所合成的油酸亚铪以固体沉淀物形式出现(式 1), 在随后的水热反应中固态的油酸亚铪发生水解反应, 间接形成氢氧化铪(式 2), 经水热反应最终形成氧化铪(式 3)。

制备样品 B 时选用六次亚甲基四胺(HTM)作为均相沉淀剂, 在一定的温度下它可与水反应缓缓放出 OH^- , 并与溶液中 Hf^{2+} 的形成 $\text{Hf}(\text{OH})_2$ 沉淀。该沉淀经水热反应最终形成 HfO_2 。

2.1.2 水热前驱体对反应产物的影响

图 1 为不同水热反应前驱体在恒温 230°C 反应 12 h 制得 HfO_2 粉体的 XRD 图。a, b 分别为样品 A

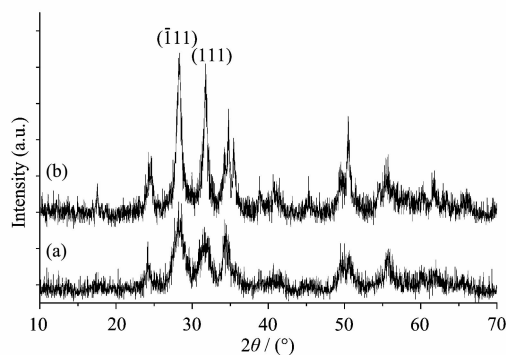


图 1 合成 HfO_2 粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of HfO_2 nanoparticles

和 B XRD 图,图中 $2\theta=28.42^\circ$ 为单斜相 $\text{HfO}_2(111)$ 晶面衍射峰。从 a,b 可以明显观察到,样品的粉末衍射峰均出现了强烈的宽化现象,表明实验中所合的两种 HfO_2 粉体均十分细小,采用谢乐(Scherrer)公式: $D=k\lambda/(B\cos\theta)$ 可计算出此时样品 A,B 氧化铪的晶粒平均尺寸分别约为 12、30 nm(以两晶面(111)、(111)进行计算,取平均值)。

图2 为样品 A、B TEM 显微照片。从图中可观察到,(1)样品 A 中单斜相氧化铪粉体粒度约为 10 nm,呈近球形且粒径分布较窄;(2)采用均相沉淀法合成的氢氧化亚铪前驱体在经水热反应后,其产物粒径约为 25 nm,近球形,粒径分布较集中,且无团聚。这表明,在相同的水热条件下分别采用油酸铪和均相沉淀法合成的氢氧化亚铪作水热反应前驱体时,其产物粒径存在明显的差异,其形成原因分析如下:

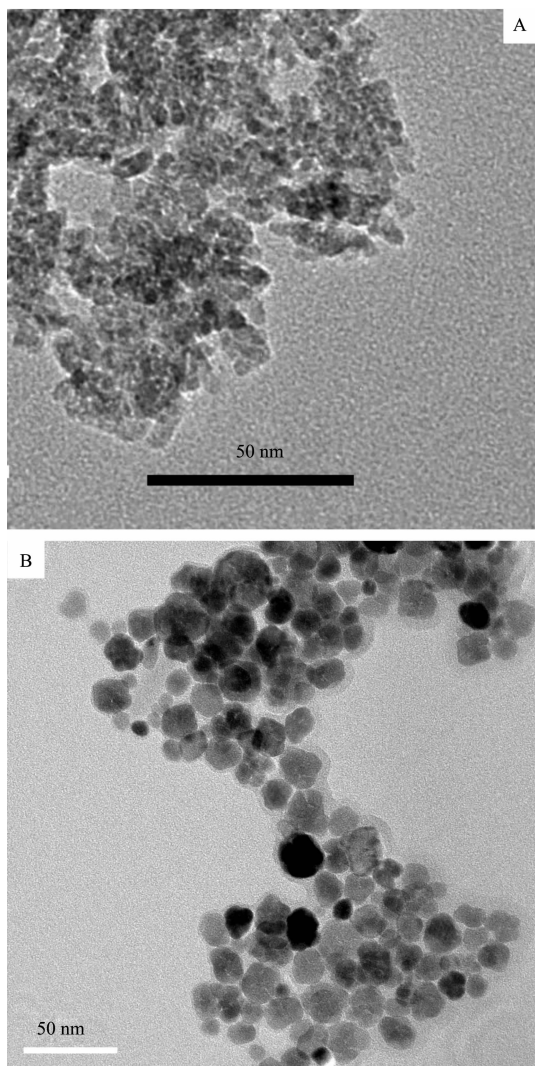


图2 样品 A、B TEM 显微照片

Fig.2 TEM images for sample A and B

粉体的晶粒粒度主要由该晶体的内部结构决定,同时受外界条件的影响。水热过程中晶粒的形成过程包括成核和生长两个过程。晶粒的成核过程是由生长基元的形成过程和配位多面体之间脱水形成晶核的过程组成,主要取决于溶液的过饱和度。过饱和度越大,瞬间形成的晶核就越多,其产物粒径分布也较均匀。根据文献^[12,13]可知,水热工艺具备上述优势。而晶粒的生长受到溶液中阳离子浓度和负离子配位多面体向晶核表面的扩散速率影响。样品 A 采用油酸铪作为水热反应前驱体,反应过程中形成的油酸为表面活性剂。当它存在于水热反应溶液中时,易吸附于反应中形成的氧化铪纳米晶的表面,它一方面可降低氧化铪纳米晶的表面能,另一方面在氧化铪纳米晶表面形成一层疏水保护膜,直接阻碍了溶液中生长基元或生长基团向氧化铪纳米晶表面的扩散,限制了纳米晶的长大,因此水热合成的纳米晶十分细小,仅为 10 nm 左右。而样品 B 采用均相沉淀法所制备的氢氧化亚铪作水热反应前驱体,溶液中未引入表面活性剂,因此水热反应过程中,氧化铪纳米晶生长较充分,晶粒较大,为 25 nm 左右。

2.2 纳米碳的合成

选用蔗糖作为水热合成纳米碳的反应前驱体。所合成的纳米碳采用粉末衍射测试时未见衍射峰,说明所合成的纳米碳为无定形。其颗粒形貌如图 3 所示。

图 3 为纳米碳的 TEM 照片,其中上图为单个纳米碳颗粒形貌,下图为纳米碳的显微图片。从图中可观察到,200 $^\circ\text{C}$ /6 h 水热反应中形成的纳米碳呈四边形,粒径约为 100 nm,分布较为集中。

在不同的反应温度下,即 160、180、200 $^\circ\text{C}$ 对蔗糖水溶液进行水热反应。结果表明:当水热反应温度为 160 $^\circ\text{C}$ 时,无论反应时间多长,均未出现纳米碳,反应溶液呈黄色;但当水热反应温度升至 180 $^\circ\text{C}$ 时,反应 4 h,溶液中就出现少量的纳米碳,同时溶液呈现棕红色;当反应温度升至 200 $^\circ\text{C}$ 时,反应 6 h,可收集到大量的纳米碳,其炭化率达到 30% 左右;继续延长反应时间至 12 h,可发现大量的黑色碳粉末沉积在反应釜釜底,其转化率可达到 50%。因此,采用蔗糖溶液合成纳米碳时其水热反应温度需达到 180 $^\circ\text{C}$ 左右。究其原因可能是在较高的水热温度下,溶液中可生成较多的 H^+ ,促进蔗糖分子的水解,水解后产生的葡萄糖分子发生复杂的化学反应,最终形成了纳米碳。

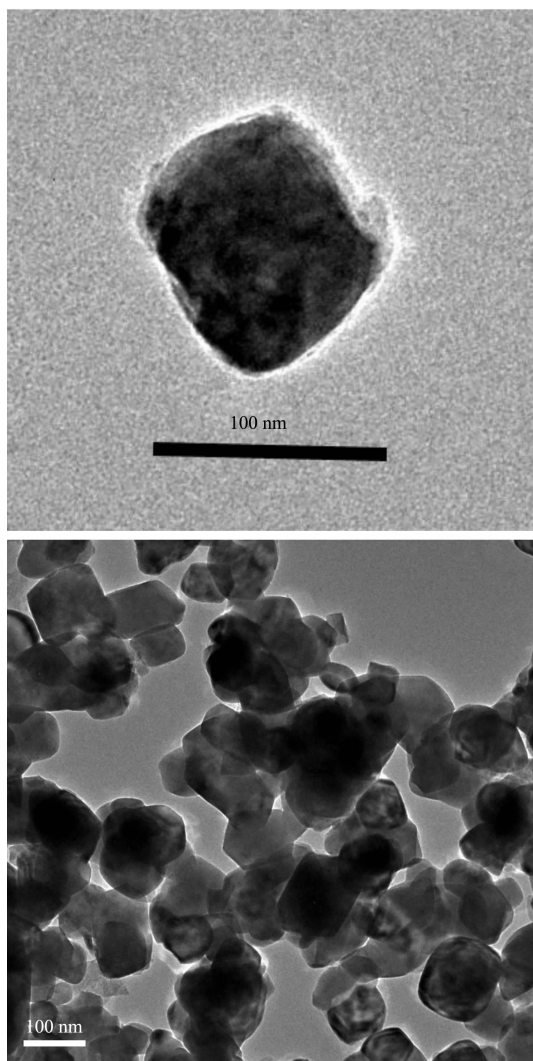


图 3 样品 C 的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrograph of sample C

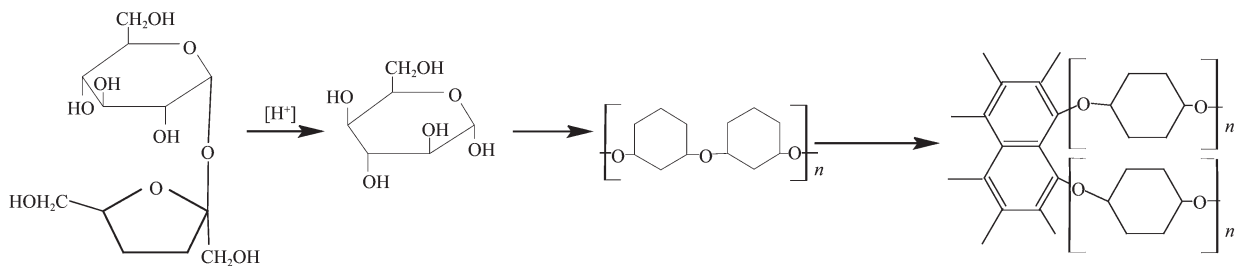


图 5 纳米碳的形成过程示意图

Fig.5 Schematic illustration of carbon nanoparticle

2.3 复相粒子 C/HfO₂ 的合成

2.3.1 XRD 分析

样品 D 的 XRD 分析结果与样品 B 完全相同, 未出现杂峰。所合的 C/HfO₂ 复相纳米粒子中氧化铪以单斜相形式存在, 而碳则以无定形形式存在。

对所合成的纳米碳进行的傅立叶红外分析结果如图 4 所示。图中位于 3 366 cm⁻¹、2 930 cm⁻¹、1 208 cm⁻¹ 吸收峰分别为 OH、C-H、C-C 键振动峰, 说明, 所合成的纳米碳表面还残存有有机组份, 如羟基; 位于 1 704 cm⁻¹、1 302 cm⁻¹ 吸收峰分别为 C=O、C-O 键振动峰, 同时样品中还出现了苯环骨架振动峰(1 615 cm⁻¹、1 512 cm⁻¹ 吸收峰), 这表明蔗糖分子在水热过程中发生了明显的分子间脱水反应和芳构化反应。根据实验观察和红外光谱分析, 实验中所合成的纳米碳可能是按下述方式形成的: (1) 蔗糖分子在水热条件下首先水解为葡萄糖和果糖; (2) 水解产物葡萄糖分子间发生脱水反应, 形成芳香族棕红色化合物或多糖; (3) 当反应温度和脱水产物的浓度达到一临界值时, 由于脱水产物间发生强烈的脱水反应, 溶液中“爆发性”形成大量纳米碳核胚, 即发生碳化现象。此时溶液中残留的脱水化合物可扩散至纳米碳核胚表面, 促进了纳米碳粒子的形成, 其形成过程示意图(图 5)如下。

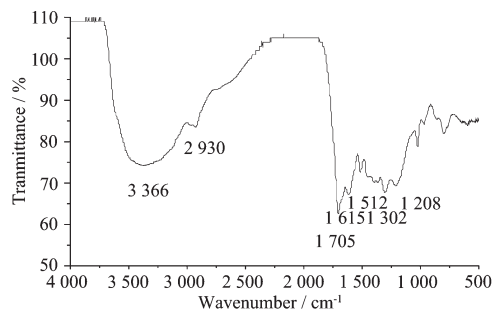


图 4 样品 D 傅立叶红外光谱图

Fig.4 FTIR spectrum of sample D

2.3.2 TEM 分析

样品 D 的颗粒形貌图如图 6 所示。左图为单个复合粉体的形貌图, 右图为复合粉体颗粒形貌图。从图中可以看出, HfO₂ 纳米晶较均匀在披覆在纳米碳颗粒表面, 呈现出核壳复相结构物征, 颗粒呈四方

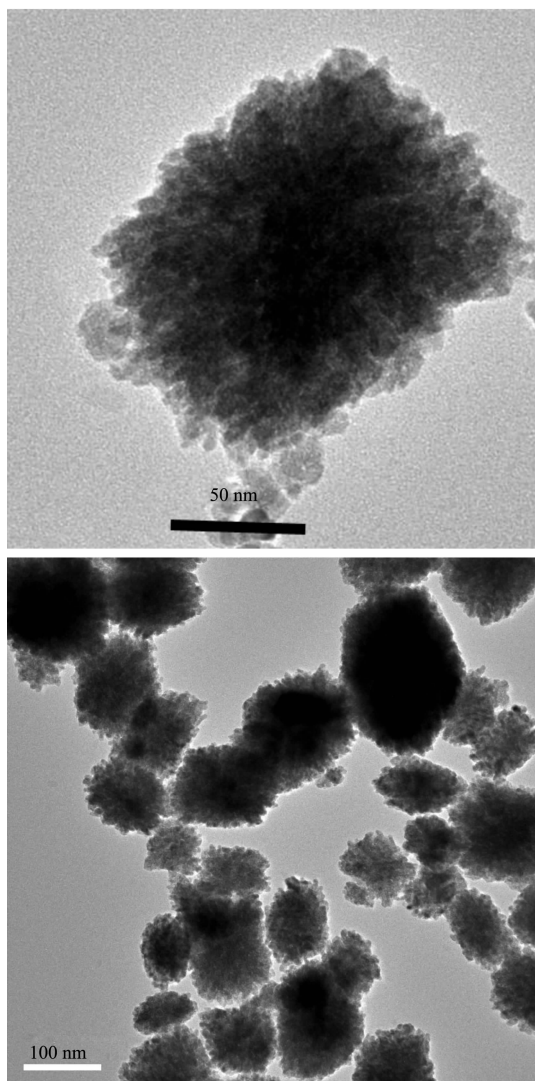


图 6 样品 D 的 TEM 照片

Fig.6 TEM micrograph of sample D

型。形成该结构的原因可能是,一方面纳米碳颗粒细小,比表面积大,为其它异相粒子在其表面成核提供界面,即降低了异相粒子的成核位垒;另一方面纳米碳表面带有很多功能团,如大量的羟基和羰基,氧化物极易吸附在这些功能团上。

3 结 论

选用两种不同的方法制备水热反应前驱体,于 230 °C 下水热反应 12 h, 均制备出了超细氧化铪粉体。与采用均相沉淀法所制备 $\text{Hf}(\text{OH})_2$ 反应前驱体相比, 采用油酸铪作水热前驱体水热合成的纳米氧化铪更为细小。蔗糖水溶液在 200 °C/6 h 水热条件下可合成出四方形、粒径约为 100 nm 纳米碳, 且分布较为均匀。将纳米碳加入纳米氧化铪水热体系水热反应可制备出具有核壳结构碳/氧化铪纳米复相粉体。

参考文献:

- [1] Wang Y D, Ma C L, Sun X D, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,**5**:751~755
- [2] Zhang Z L, Guo L, Wang W D, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**: 803~805
- [3] Wu Z G, Zhao Y X, Xu L P et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, **330**:274~277
- [4] Markus N, Michael H B, Galen D S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(46):13642~13643
- [5] Xin F, Yu J B, Bo L, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:3558~3560
- [6] Zhang J, Ohara S, Umetsu M, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**: 203~206
- [7] Tilloca G. *J. Mater. Sci.*, **1995**,**30**:1884~1889
- [8] Meskin P E, Sharikov Y F, Ivanov V K, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**104**:439~443
- [9] WANG Chang-Zhen(王常珍). *Solid Solutions and Chemical Sensors*(固体电解质和化学传感器). Beijing: Metallurgical Industry Press, **1998**.95~100
- [10] Stella M M, James P N, Louis C B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:8518~8522
- [11] Menzel H, Mowery M D, Cai M, et al. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**: 131~134
- [12] Alan R K, Daniel A N, Michael S, et al. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**:837~892
- [13] Koji T, Valery P, Makoto K, et al. *Angew. Chem.*, **2006**,**118**: 2438~2441