

湿化学法合成纳米 ZrB_2 粉末

张 云¹ 李锐星^{*,1} 姜沿杉¹ 赵 斌¹ 李军平² 冯志海²

(¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

(² 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 本文利用 $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系中碳热还原的基本原理, 分别使用正丙醇锆($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、硼酸(H_3BO_3)和蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)为原料, 采用溶胶-凝胶法合成了 ZrB_2 纳米粉末。在实验设计过程中, 首先使用化学修饰剂乙酰丙酮(acac)修饰 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 目的是防止 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 的快速水解; 其次, 选用蔗糖作为碳源, 是考虑到蔗糖热解时可以完全分解为碳, 这样可以准确计算热解过程碳的生成量。结果表明: 当起始原料 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 、热解温度为 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 通过溶胶-凝胶法可以成功合成单相 ZrB_2 纳米粉末。分布均匀的颗粒形貌呈等轴状, 平均尺寸约 50 nm。

关键词: 纳米颗粒; 合成; 溶胶-凝胶; ZrB_2

中图分类号: TQ031

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1788-05

Synthesis of ZrB_2 Powder by Wet Chemical Method

ZHANG Yun¹ LI Rui-Xing^{*,1} JIANG Yan-Shan¹ ZHAO Bin¹ LI Jun-Ping² FENG Zhi-Hai²

(¹Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(²Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Zirconium diboride (ZrB_2) nanoparticles were synthesized by sol-gel method using zirconium n-propoxide ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), boric acid (H_3BO_3), and sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Additionally, acetylacetone (acac) was used as chemical modifier to stabilize $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ which hydrolyzes easily. Here, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ was used since it can be completely decomposed to carbon. Thus, carbon might be accounted precisely for the carbothermal reduction reaction. A single phase ZrB_2 could be obtained with a molar ratio of $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ for the starting materials at 1 550 $^{\circ}\text{C}$ and the average grain size of ZrB_2 nanoparticles was ca. 50 nm. The photomicrograph revealed a spherical shape morphology of the ZrB_2 nanoparticles with an uniform size distribution.

Key words: nanoparticles; synthesis; sol-gel; ZrB_2

0 引 言

随着宇航、航空、原子能、冶炼等现代技术的发展, 对在高温环境服役下的材料性能要求越来越高, 以适应苛刻的使用条件。作为超高温材料家族的一员, 近年来, 人们越来越多的关注过渡金属的硼化物, 特别是 ZrB_2 , 是最有希望获得应用的材料之一,

因为其同时具备高熔点、高硬度、高抗热震性能、高电导率和高热导率等特性, 因此成为火箭发动机、超声波飞机、耐火材料以及核控制等极端超高温服役条件下零部件的候选材料^[1-5]。但是, ZrB_2 陶瓷材料的烧结性能却受到原始粉末特性的严重制约, 例如粉末颗粒尺寸、纯度等。

目前合成二硼化锆粉末主要有以下几种方法:

收稿日期: 2011-03-04。收修改稿日期: 2011-04-16。

国家自然科学基金(No.50974007); 国家人力资源和社会保障部 2010 年度高层次留学人才回国工作资助(人社厅函 2010, No.411); 北京航空航天大学新进教师条件建设 (No.280101) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ruixingli@yahoo.com

(1)固相合成法^[6]; (2)电化学合成法^[7]; (3)机械化学合成法^[8]; (4)自蔓延高温燃烧合成法^[9]。然而,上述合成方法一般是在高温或比较苛刻的条件下完成,且生产周期长,合成的粉末通常颗粒尺寸、纯度或者产量不能完全满足科研、生产的需要。与上述传统方法相比,溶胶-凝胶方法是比较有潜力的合成方法之一,因为采用此方法合成的粉末不仅颗粒尺寸细,而且纯度高,同时合成条件比较温和。最近,许多研究小组采用溶胶-凝胶法合成了各种超细陶瓷粉末,例如 TiB_2 ^[10]、 ZrC ^[11]和 SiC ^[12]等。尽管如此,目前关于采用溶胶-凝胶法合成 ZrB_2 粉末的文献还不是很多^[13-14]。

本文采用溶胶-凝胶法合成了纳米 ZrB_2 粉末,分别以 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 H_3BO_3 和蔗糖作为 Zr、B 和碳的来源。我们在实验中分别对起始原料的 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}$ 比、acac 防止 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 快速水解以及形成 ZrO_2 溶胶的机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

正丙醇锆($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)(70wt%正丙醇溶液,上海晶纯试剂有限公司);硼酸(H_3BO_3)、蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、醋酸(AcOH)、甲醇(CH_3OH)和乙酰丙酮(acac)(分析纯,北京蓝弋化工产品有限责任公司)。

1.2 实验步骤

溶胶-凝胶法制备 ZrB_2 粉末的工艺流程图如图1所示,根据参考文献^[15]合成 ZrO_2 溶胶:在室温下,将 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (6.3 mL)溶解在连续搅拌中的 CH_3OH (25 mL)和 acac(1.2 mL)的混合溶液中;然后将蒸馏

水(4 mL)缓慢滴入上述溶液中并连续搅拌 0.5 h,即形成黄色的 ZrO_2 溶胶,该溶胶为溶液 1。在另外一个烧杯中,将 H_3BO_3 (2.5 g)和 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (2.9 g)溶解在连续搅拌的 AcOH (45 mL)中,然后加热到 80 °C,保温 0.5 h,即形成 H_3BO_3 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的混合溶液,该溶液为溶液 2。紧接着待溶液 2 冷却至室温,将溶液 1 缓慢倒入持续搅拌的溶液 2 中,从而形成溶液 3。将溶液 3 在持续搅拌的情况下从室温升至 65 °C,保温 4 h。最后将保温结束后的溶液 3 在 120 °C 下真空干燥 3 h,冷却后手工研磨得到前驱体粉末。

接下来,将上面得到的前驱体在氧化铝管式炉中、氩气保护气氛中从室温以 5 °C·min⁻¹ 的速率升至 800 °C,再将升温速度放慢到 3 °C·min⁻¹ 升至 1 200 °C,并保温 2 h;紧接着以 2 °C·min⁻¹ 的速率升温至 1 550 °C并保温 2 h;然后再以 5 °C·min⁻¹ 的速率降温至室温。最后,得到一种深灰色粉末。为了比较,分别合成了起始原料 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}$ 比分别为 2.0、2.3 和 2.5 的试样。

前驱体粉末的热分析通过北京恒久仪器有限公司的 TG-DTA 热分析仪测定;粉体的物相组成用 XRD 衍射仪分析(Rigaku, D/MAX 2200 PC);元素含量采用美国 PC600 红外分析仪测定;形貌用 JEOL JSM-6700F JAPAN 扫描电镜和 JEOL JEM-2100F 透射电子显微镜表征;粉体的粒径通过 Debye-Scherrer 方程(1)计算:

$$D_{hkl} = 0.9\lambda / (\beta_{hkl} \cos \theta) \quad (1)$$

D_{hkl} 是垂直于(hkl)晶面方向上晶粒的平均厚度, λ 是 Cu K α 射线辐射的波长, β_{hkl} 是半峰宽, θ 是布拉格衍射角。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的形成过程

众所周知,金属醇盐可以自发地与水发生反应,在不断地水解和缩合反应之后形成沉淀。但在前人的研究中,有文献报道 acac 可以作为化学修饰剂防止金属醇盐的快速水解^[15-17]。因此根据参考文献^[15]本文采用 acac 修饰 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 防止它快速水解, acac 的主要作用就是与 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 发生螯合,形成一种螯合物,即乙酰丙酮锆($\text{Zr}(\text{acac})_2$)。 $\text{Zr}(\text{acac})_2$ 是一种可溶性锆有机前驱体,在以下进行的反应中,该前驱体可以控制水解和缩合反应,因为 $\text{Zr}(\text{acac})_2$ 与 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 相比,抵抗水解的能力更强^[18]。

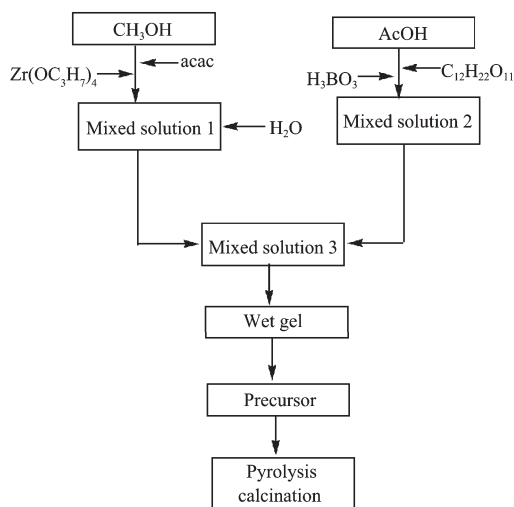
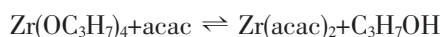
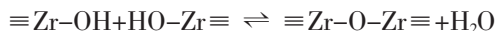
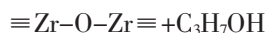
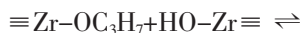
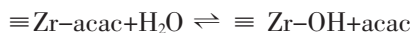
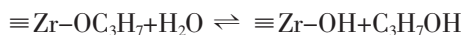


图1 溶胶-凝胶法制备 ZrB_2 粉末的工艺流程图

Fig.1 General flow diagram for synthesis of ZrB_2 powder



经上述一系列反应完成之后,即可形成黄色的 ZrO_2 溶胶。然后,再与 H_3BO_3 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 和 AcOH 混合形成湿凝胶,该湿凝胶经过干燥和研磨即可得到前驱体粉末。

2.2 前驱体的热分析

首先,通过 TG-DTA 分析初步掌握前驱体在氩气保护气氛中加热过程中的变化情况。如图 2 所示,从 TG 曲线可以看出:在 150~530 $^{\circ}\text{C}$ 之间存在明显的重量损失。进一步分析表明,250 $^{\circ}\text{C}$ 左右约有 6.0% 的失重,250~530 $^{\circ}\text{C}$ 约有 27% 的失重。

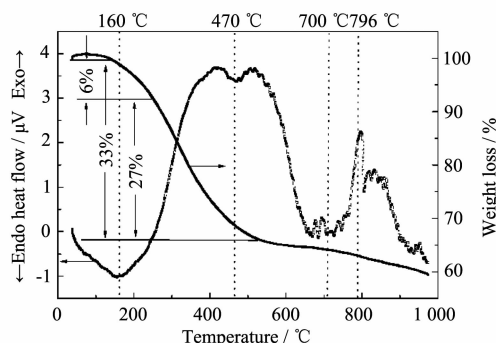


图 2 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 前驱体粉末的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA thermal analysis curve for ZrB_2 precursor with a molar ratio of $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$

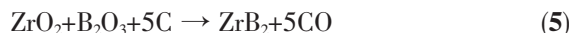
在详细讨论重量损失之前,首先需要说明的是:尽管在湿凝胶干燥过程中,如反应式(2)所示, H_3BO_3 已经分解为偏硼酸(HBO_2)和水,但 HBO_2 对后续过程的影响是不能被忽视的。随着温度的不断上升, HBO_2 的分解反应发生在 150~250 $^{\circ}\text{C}$ 之间,由反应式(3)可计算出其理论失重为 5.1%;通过文献^[19]可知 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 将 ZrO_2 包裹在内形成了复杂的有机体,导致 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的分解温度要比理论分解温度高,因此在本实验中 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的分解在 250~530 $^{\circ}\text{C}$ 之间,由于 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的完全分解,根据反应式(4)可知其理论失重为 25.9%。因此,在 150~530 $^{\circ}\text{C}$ 之间, HBO_2 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的分解反应累计理论总失重为 31%,这与图 2 所给出的实际总失重 33% 非常接近。当温度超

过 530 $^{\circ}\text{C}$ 后,失重现象明显放缓,说明 HBO_2 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的分解反应基本代表了前驱体粉末在加热过程中所发生的主要失重反应。

另外,从图 2 所示的 DTA 曲线上可以看到,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个明显的吸热峰,这可能是由于前驱体粉末中化合水的脱除和 HBO_2 的分解所致;在 470 $^{\circ}\text{C}$ 左右也出现了一个吸热峰,这可能是由于蔗糖的分解所引发;在 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右存在一个拐点,可能是由部分残留的 $\text{Zr}(\text{acac})_2$ 分解为无定形的 ZrO_2 、以及无定形的 ZrO_2 逐渐结晶,两者之间的相互作用所引起^[19-20];此外,796 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰可能是由于 ZrO_2 结晶所致^[16]。

2.3 温度和 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}$ 比的影响

首先,针对本文的反应体系,应该发生如下化学反应:



基于上述 TG-DTA 的分析结果,对于不同热解温度的最终产物,通过 XRD 进行了分析。图 3 给出了起始原料 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 、2.0、2.5 和前驱体热解前后的 XRD 图。很明显,120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 3 h 的前驱体粉末的 XRD 图不存在任何衍射峰,是典型的非晶体。当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 时,随着热解温度的逐渐升高,前驱体粉末在晶化的同时发生了碳热还原反应。

首先,在 1110 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h,晶相主要是 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 。基于 TG-DTA 的分析,前驱体在 1110 $^{\circ}\text{C}$ 左右已经完全转化为 ZrO_2 、 B_2O_3 和碳,而在 XRD 图中却没有 B_2O_3 和碳的特征峰。也就是说,1110 $^{\circ}\text{C}$ 时,式(5)所示反应还未发生。随着温度的升高,在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h,从图 3 可以看出 ZrB_2 的衍射峰强度逐渐增强, $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的衍射峰强度

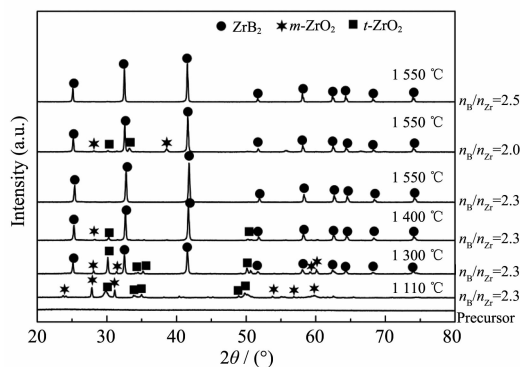


图 3 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 、2.0 和 2.5 的前驱体热解前后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the precursors with $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 、2.0 and 2.5 before and after pyrolysis

逐渐减弱。最后,在 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后得到了单相的 ZrB_2 ,这说明在 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 下, $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 时碳热还原反应(5)十分完全,不再有残留的 ZrO_2 。另外,如图 3 所示中最顶端分别为 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.0$ 和 2.5 在 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 后的 XRD 图。可见,当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.0$ 时,除 ZrB_2 相外,仍然存在 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 相;当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.5$ 时只存在单相的 ZrB_2 。

因此本文采用 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$,而不是基于反应(5)的化学计量比 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.0$,这是由 B_2O_3 的基本性质决定的,其熔点低、蒸汽压高,因此高温下容易挥发^[20],这样再看图 3 中当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.0$ 时,残留 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 是因为 B_2O_3 挥发,致使反应(5)中的反应物不足、反应不能完全进行。

因此,对于本实验,当起始原料 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 时在本实验中是最佳,反应才能完全进行,并形成单相 ZrB_2 。通过化学分析法测出样品中氧的含量为 3.4%。另外,根据以 Debye-Scherrer 方程设计的 Jade5 软件,通过(101),(100)和(001)3 个衍射峰的半峰宽的平均值计算,得到 ZrB_2 颗粒的平均粒径为 50 nm。

2.4 粉体的形貌

通常,颗粒的形貌可以综合反映合成方法和工艺路线。图 4 和图 5 分别给出了 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 热解 2 h,起始原料为 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 时合成的 ZrB_2 粉末的 SEM 和 TEM 照片。SEM 照片显示粉末颗粒呈等轴状,且颗粒尺寸分布比较均匀,EDS 分析 B/Zr(原子比) ≈ 1.98 。从 SEM 和 TEM 照片可看出,粉末颗粒存在团聚现象。从 TEM 照片可以直观地观察到:绝大多数颗粒的尺寸小于 50 nm。

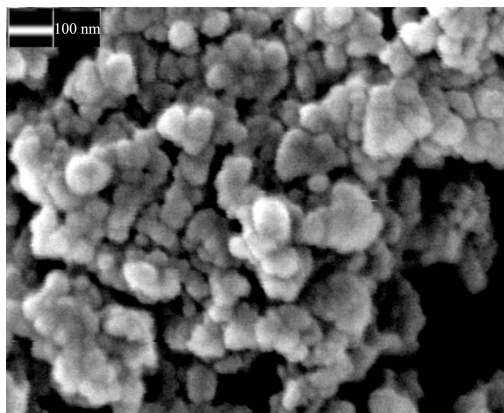


图 4 前驱体 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 经 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 热解 2 h 粉末的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of ZrB_2 nanoparticles pyrolyzed at $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ for 2 h with a molar ratio of $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$

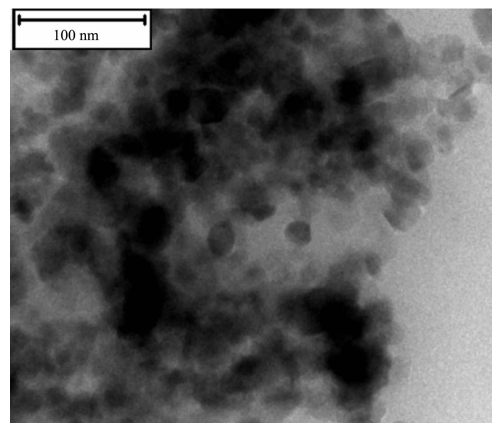


图 5 前驱体 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$ 经 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 热解 2 h 粉末的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of ZrB_2 nanoparticles pyrolyzed at $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ for 2 h with a molar ratio of $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3$

3 结 论

采用溶胶-凝胶方法,只有当起始原料 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}=2.3\sim 2.5$,并且热解温度为 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 、保温 2 h 时,才能够合成单相 ZrB_2 粉末,其形貌为等轴状,粒子尺寸分布均匀,平均粒径为 50 nm。当起始原料 $n_{\text{B}}/n_{\text{Zr}}<2.3$,或者热解温度低于 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 时,均为 ZrB_2 和 ZrO_2 双相。

参考文献:

- [1] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**,**87**(6):1170-1172
- [2] Monteverde F, Guicciardi S, Bellosi A. *Mater. Sci. Eng.: A*, **2003**,**346**(1/2):310-319
- [3] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. *J. Mater. Sci.*, **2004**,**39**(19):5887-5904
- [4] Mishra S K, Das S, Ramchandrarao P. *J. Mater. Res.*, **2001**, **17**(11):2809-2814
- [5] XIONG Jin-song(熊金松), WANG Xi-Tang(王玺堂). *J. Wuhan Univ. Sci. Tech. (Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2006**,**29**(3):229-232
- [6] MA Cheng-Liang(马成良), FENG Jian-Qiu(封鉴秋), ZANG Dong-Ying(臧东营), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, (*Guisuanyan Tongbao*), **2008**,**27**(3):622-625
- [7] Zhao H, He Y, Jin Z Z. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**,**78**(9): 2534-2536
- [8] Setoudeh N, Welham N J. *J. Alloys Compd.*, **2006**,**420**(1/2): 225-228
- [9] Erdem C H, Amurlu, Filippo M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**,

- 29**(8):1501-1506
- [10]Zhang H J, Li F L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**,**45**(2):205-211
- [11]Yan Y J, Huang Z R, Liu X J, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**,**44**(1):81-85
- [12]Li J W, Tian J, Dong L M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**,**20**(11):1853-1857
- [13]Yan Y J, Huang Z R, Dong S M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**,**89**(11):3585-3588
- [14]Xie Y L, Thomas H, Sanders J R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**,**91**(5):1469-1474
- [15]Press H, Berger L M, Szulzewsky. *Carbon*, **1996**,**34**(1):109-119
- [16]Zhan Z Q, Zeng H C. *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**,**243**(1):26-38
- [17]Sanchez C, Livage J, Henry M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**,**100**(1/2/3):65-76
- [18]Jain A, Sacks M D, Wang C A, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2003**,**24**(A):41-49
- [19]Press H, Berger L M, Schultze D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**, **19**(2):195-206
- [20]Bokhimi X, Morales A, Novaro O, et al. *J. Solid State Chem.*, **1998**,**135**(1):28-35
- [21]Fahrenholtz W G. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**,**88**(12):3509-3512