

正、反向共沉淀法对 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子表观活化能的影响

韩 锋¹ 马伟民^{*1} 马 雷^{1,2} 孙 杨¹ 史树君¹ 李晓龙¹ 管仁国²

(¹ 沈阳化工大学材料科学与工程学院 沈阳市先进陶瓷制备技术及应用重点实验室, 沈阳 110142)

(² 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 以氨水作为沉淀剂, 采用正、反向共沉淀法制备 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子。利用 XRD、SEM、TEM、TG-DTA 等测试手段表征了样品物相及形貌; 研究其制备过程中合成动力学和晶粒生长动力学, 采用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算正、反向沉淀粒子在主要反应阶段的表观活化能。结果表明: 反向沉淀的滴定速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、母盐溶液初始浓度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应体系温度 273 K 、pH 值 11、煅烧温度为 1173 K 、保温 2 h 的条件下获得的样品形貌近球形、无团聚现象、一次粒径约 60 nm 。 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 前驱体的分解过程分为 3 个阶段, 正、反向粒子各阶段平均表观活化能分别为: 71.2 、 97.8 、 $183.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 45.37 、 84.34 、 $152.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 晶粒生长活化能分别为 19.02 和 $11.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 后者比前者的晶粒生长活化能降低了 $7.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反向共沉淀制备工艺优于正向共沉淀法。

关键词: $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子; 正、反向共沉淀法; 微观形貌; 合成动力学; 表观活化能

中图分类号: TB383; TQ422 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)04-0811-10

DOI: 10.11862/CJIC.2014.089

Effect of the NSC and RSC Co-precipitation Methods on Apparent Activation Energy of $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanopowders

HAN Feng¹ MA Wei-Min^{*1} MA Lei^{1,2} SUN Yang¹ SHI Shu-Jun¹ LI Xiao-Long¹ GUAN Ren-Guo²

(*Key Laboratory for Advanced Ceramics and Application of Shenyang, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*)

(*School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China*)

Abstract: The $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles were prepared by using NSC and RSC co-precipitation method with ammonia as precipitant agent. XRD, SEM, TEM and TG-DTA were applied to analysis the crystallization and morphology of the samples. Synthesis kinetics of the preparation process and dynamics of grain growth were studied, and the apparent activation energy was calculated respectively by using Doyle-Ozawa method and the Kissinger method. The results show that the samples topography near spherical, there are no agglomeration and the mean particle size is about 60 nm . They were obtained under the conditions of titration rate, $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, initial concentration of resolution, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, system temperature 273 K and calcination at 1173 K for 2 h by RSC. The average apparent activation energy of the particles, obtained by NSC, were 71.2 , 97.8 and $183.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in each stage and the RSCs were 45.37 , 84.34 and $152.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; the grain growth activation energy of them were 19.02 and $11.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively, the latter decreases $7.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ than the former. Reverse co-precipitation preparation technology is better than that of positive co-precipitation method.

Key words: $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticle; NSC and RSC co-precipitation method; micro-morphology; synthesis dynamics; apparent activation energy

收稿日期: 2013-08-30。收修改稿日期: 2013-10-31。

沈阳市先进陶瓷制备技术及应用重点实验室建设项目 (No:F12-259-1-00) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: maweimin56@163.com

0 引言

稀土 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料具有熔点高、热膨胀系数大、相对低的传导温度、高辐射稳定性和优良的离子导电性等特性,在热障涂层、高温固体电解质和固化核废料等领域得到广泛应用^[1-10],已成为当今的研究热点。近期 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体制备的文献报道主要有固相反应法^[11]和燃烧法^[12]。但分别存在合成温度高、较难控制主晶相合成温度、易引起团聚、粒度不均匀等问题。常用的共沉淀法制备粉体工艺可以使多种金属阳离子同时沉淀下来,达到原子或分子级别的均匀混合,且能实现精确化学计量比。该方法制备的无机粉体成本低,工艺简单,适合工业化的批量生产。为了从理论上完善共沉淀法制备工艺,对其进行热动力学分析。近年来,卢靖、黄剑锋等以 TiCl_3 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料用水热法制备出 CoTiO_3 微晶并对其进行了结晶动力学分析得出了相关的活化能,通过 CoTiO_3 的成核活化能和表观生长活化能分析了晶体的生长机理和生长规律^[13]。Otero 和 Martinez 研究了聚吡咯氧化的活化能对聚合物薄膜厚度、结构及功能的影响^[14]。司伟等计算了纳米晶荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的活化能等动力学参数和分析了晶粒成核生长行为^[15]。

活化能的降低可有效地促进反应进行;工艺方法不同会对粉体的活化能和形貌造成影响^[16]。因此,研究活化能对改进共沉淀制备工艺具有实际意义。关于通过研究粉体合成动力学优选共沉淀制备工艺的文献未见报道。

本工作采用正、反向共沉淀法制备 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体,研究 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体的合成动力学和晶粒生长动力学。用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算合成过程中各主要反应阶段的表观活化能、反应级数、频率因子等动力学参数,得到各反应阶段的速率方程,给出 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体的晶粒生长活化能;通过对比不同制备方法获得纳米粒子表观活化能和晶粒生长活化能的差异,为粉体制备工艺的改善提供理论依据。

1 实验部分

实验原料: Pr_6O_{11} (99.00%)、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.00%),无水乙醇、十二烷基苯磺酸钠、氨水和硝酸等均为分析纯试剂,去离子水为二次蒸馏水。

实验方法: 按精确化学计量比称取 Pr_6O_{11}

(99.00%) 溶解于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中得到 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。再将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.00%)溶于过量氨水中,充分反应得到白色絮状沉淀物,用无水乙醇和去离子水清洗多次,除去 Cl^- 离子,然后溶于过量 HNO_3 中,得到 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。将两种溶液混合作为母盐溶液,加去离子水使溶液中阳离子浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,并加入 1wt% 的分散剂(十二烷基苯磺酸钠)。

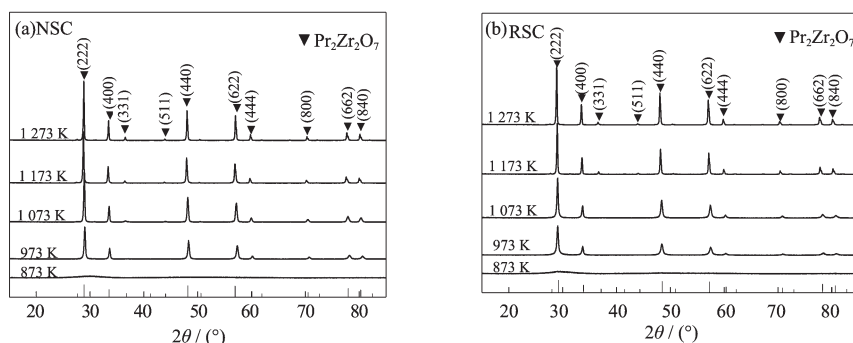
共沉淀法分为正向滴定法(NSC)和反向滴定法(RSC);正向滴定法是将沉淀剂滴加到母盐溶液中,而反向滴定法是把母盐溶液滴加到沉淀剂中。以氨水为沉淀剂,分别采用正、反向共沉淀法滴定,滴定速率 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应体系温度 273 K。将氨水经蠕动泵滴入母盐溶液中(正向滴定法)获得绿色絮状沉淀物,搅拌时效 24 h。(反向滴定法是将配好的母盐溶液经蠕动泵滴入氨水中。)然后用去离子水清洗多次,除去杂质离子,再用无水乙醇清洗 3 次。把过滤后的沉淀物置于 353 K 烘箱中干燥 24 h。经研磨过 200 目筛后装入坩埚,分别在 873、973、1073、1173、1273 K 下煅烧 2 h,即得 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体。

测试方法: 采用日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析样品物相变化;用德国 NET ZSCH STA 449C 型差热/热重分析仪(thermogravimetric-differential thermal analysis, DTA/TG),升温速率分别为 5、10、15、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$,气氛为空气的条件下分析加热过程中样品的结晶化过程;由 HITACHI S-3400N 型扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察样品形貌及粒径大小。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相分析

如图 1(a)、(b)所示为先驱沉淀物在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图,由图 1(a)、(b)可知,两者先驱沉淀物的分解和结晶化过程基本相同。先驱体在 873 K 时同为非晶态物质,从 973~1173 K 为 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体的结晶化过程,在 973 K 时,主晶相的衍射峰出现,半峰宽较宽,属于先驱体结晶转变阶段。随着温度升高,半峰宽变窄,对应衍射角的其它晶面衍射峰逐渐变强,至 1173 K 时晶型发育完整,结晶化完全。图中(331)和(511)晶面为烧绿石结构的特征峰,所得产物与标准 PDF 卡片 19-1021 完全一致,为面心立方的烧绿石结构化合物。



(a) XRD patterns of NSC; (b) XRD patterns of RSC

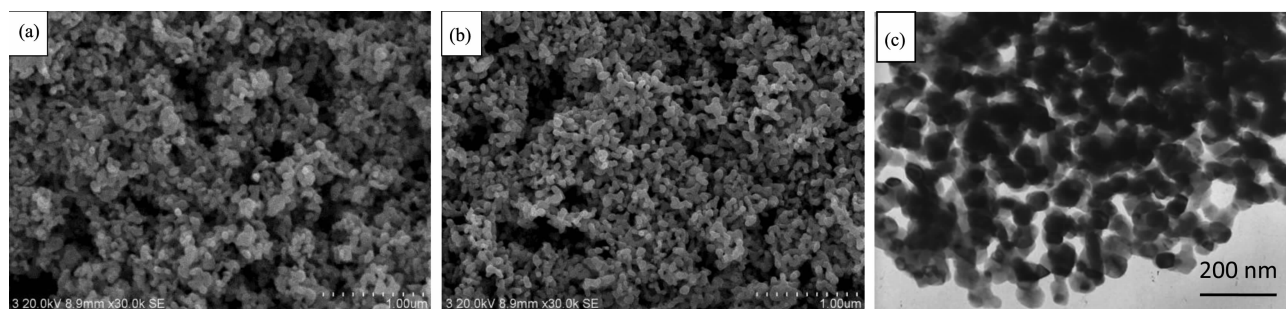
图1 先驱沉淀物在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the precursor precipitates calcinated at different temperatures for 2 h

2.2 粉体的形貌表征

图 2 (a)和(b)分别为正、反向滴定的先驱沉淀物经 1 173 K 煅烧 2 h 的 SEM 形貌;图 2(c)为反向滴定的先驱沉淀物经 1 173 K 煅烧 2 h 的 TEM 形貌。观察图 2(a)可知,正向滴定法(NSC)得到的粉体颗粒形貌不规则,且粉体团聚严重。而反向滴定法(RSC)获得的粉体形貌近似球形,清晰可见,分散性良好,尺寸均匀(见图 2(b)),一次粒径约 60 nm(见图 2(c))。这是因为前者合成过程中,当沉淀剂滴加到母盐溶液的瞬间,母盐溶液中的金属阳离子相对过量,导致粒子的成核速率远大于生长速率,粉体的形核与生

长没有完全分开,引起制备的粉体粒径不均而存在团聚现象^[17]。此外,新生成的沉淀粒子活性较高,多个小颗粒通过表面吸附或氢键作用聚结在一起也易导致团聚^[18]。而后者合成过程中,过量的 NH_4^+ 吸附在晶核表面,当有效的控制 NH_4^+ 浓度和分散速率时,能起到驱动先驱体分子级的成核,有利于近球形晶核的形成,且在一定程度上抑制晶核生长^[19]。通过调节体系中溶质的相对过饱和度可以控制成核速率,当成核与晶粒生长过程滞后时,便于已经形成的晶核同步生长,从而得到尺寸分布均匀的单分散先驱沉淀物^[20]。



(a) SEM image of the precipitate prepared by NSC; (b) SEM image of the precipitate prepared by RSC; (c) TEM image of the precipitate prepared by RSC

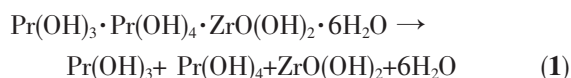
图2 先驱沉淀物经 1 173 K 煅烧 2 h 的 SEM 和 TEM 形貌

Fig.2 SEM and TEM images of precursor precipitates sintered at 1 173 K for 2 h

2.3 正向滴定法(NSC)法制备 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子动力学分析

如图 3 所示在不同升温速率下正向滴定法(NSC)法先驱体样品分解的 DTA 和 TG 曲线。由 DTA 图可知先驱体分解过程出现 3 个吸热峰。由 TG 曲线得知,相同温度下不同升温速率样品的失重率大致相同。以升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的曲线为例,第

一个吸热峰所在的范围为 288~595 K,对应热重曲线的失重率为 16.32%;第二个吸热峰所在的范围为 595~810 K,对应失重率为 8.20%;第三个吸热峰所在的范围为 810~1 098 K,对应失重率为 4.35%;总质量损失率为 28.87%。3 个阶段的反应过程如下:



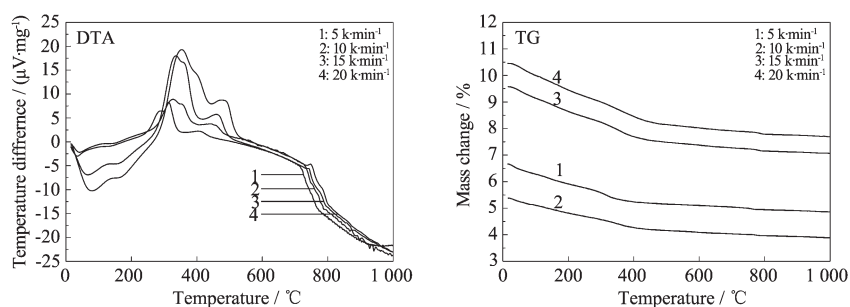
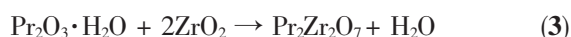
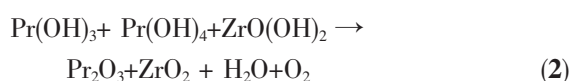


图 3 不同升温速率下前驱体的 DTA 和 TG 曲线(NSC)

Fig.3 DTA and TG curves of precursor at different heating rates(NSC)



第一阶段失重是由于前驱体中结晶水的析出,理论失重率为 16.62%;第二阶段随着温度的升高,从 608 K 开始失重速率明显增大,并且在 DTA 曲线上随之出现一个较大的吸热峰,表明在此阶段同时沉淀下来的氢氧化物的发生了分解反应,即镨和锆的氢氧化物分解成为相对应的无定形态氧化物,理论失重率为 9.22%,分解后的水分子随即被 Pr_2O_3 分子吸附,得到 $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;第三阶段存在一个小放热峰和不明显的吸热峰,同时对应 TG 曲线上一段明显的失重,说明该阶段同时进行了 $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱去吸附水反应和 Pr_2O_3 和 ZrO_2 合成 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 反应,该阶段理论失重率为 4.52%。结果表明 3 个吸热峰实测失重率与理论失重率符合良好。

利用 Doyle-Ozawa 法^[21-22]和 Kissinger^[23]法分别计算合成样品的表观活化能。用 Doyle-Ozawa 公式:

$$\lg \beta_1 + 0.456 \, 7E/(RT_1) = \lg \beta_2 + 0.456 \, 7E/(RT_2) = \lg \beta_3 \dots \lg \beta_n = \text{常数} \quad (4)$$

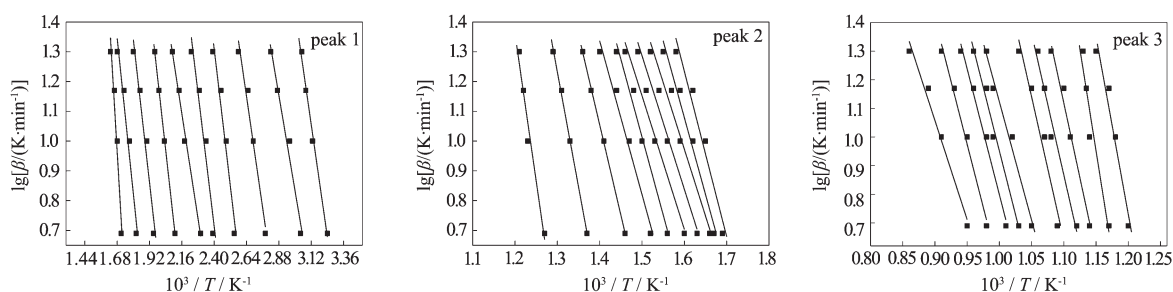
其中 E 为反应的活化能, β_i 为升温速率, R 为气体常数,在一定的反应转化率 α 下,作出每个峰的 $\lg \beta \sim 1/T$ 图,通过各直线的斜率 $-0.456 \, 7E/R$ 计算各个反应阶段的表观活化能。表 1 列出上述 3 个吸热峰在不同升温速率下相同反应转化率所对应的温度情况,其中转化率 α 是通过 TG 测试中实测的失重质量的数据作图后得到。

图 4 是 Doyle-Ozawa 法求吸热峰活化能的 $\lg \beta \sim 1/T$ 图,每个图中的直线从左到右对应的转化率分别为 10%~100%;图中的点与表 1 中的数据对应,分别对相同转化率下 4 个点进行线性拟合。表 2 是由图 4 中各直线斜率求得不同反应转化率下活化能及

表 1 3 个吸热峰对应不同升温速率及不同反应转化率下的温度(NSC)

Table 1 Temperatures of the three endothermic peaks at various conversions and different heating rates(NSC)

α / %	β / (K·min ⁻¹)											
	5			10			15			20		
	T / K											
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10	308.6	590.7	833.3	319.5	606.1	848	324.2	616.8	852.8	328.2	632.9	869.6
20	328.8	597.2	854.7	337.7	616.9	877.2	348.2	626.9	880.6	353.7	646.8	877.3
30	344.1	602.7	877.2	371.5	628.8	909.1	377.3	636.6	905.3	387.7	659	925.9
40	392.2	613.6	892.9	401.6	639.9	925.9	408.8	648.2	935.1	418.2	670.6	938.4
50	145.9	626.5	917.4	427.7	652.8	935.1	437.5	651.6	952.4	448.6	682.6	970.8
60	434.7	639.1	952.4	458.6	666.9	974	468.3	675.8	1012.3	479.5	695.8	1013.7
70	486.1	658.2	970.9	492.8	681.1	1010.1	503.2	694.7	1020.4	515.9	713.6	1041.7
80	511.8	694.7	990.7	526.5	707.3	1056.8	540.9	723.4	1056.5	557.6	735	1060
90	549.4	729.9	1020.4	564.4	754.3	1064.2	577.1	763.3	1075.3	593.6	776.8	1095.2
100	583.8	787.4	1052.6	595.9	811.7	1098.9	603.8	814.6	1123.6	613.5	823.2	1115.4

图4 Doyle-Ozawa 法求吸热峰的活化能的 $\lg\beta \sim 1/T$ 图(NSC)Fig.4 $\lg\beta \sim 1/T$ plots for E of the endothermic peak using Doyle-Ozawa method (NSC)表2 每个峰不同转化率 α 对应的活化能 E 及相关系数 r (NSC)Table 2 Activation energies E and linear related coefficients (r) of the endothermic peaks at different conversions (α) of each peak (NSC)

$\alpha / \%$	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_1	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_2	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_3
10	57.31	0.989 6	101.1	0.941 7	225.74	0.933 9
20	58.65	0.962 5	93.93	0.969 2	258.5	0.953 4
30	63.13	0.950 2	91.65	0.961	191.15	0.973 3
40	69.87	0.940 7	91.65	0.961	180.22	0.956 4
50	68.03	0.963 5	91.65	0.961	182.05	0.938 1
60	63.38	0.988 7	95.12	0.973 3	151.1	0.974 2
70	96.4	0.924 8	93.93	0.969 2	133.07	0.986 2
80	72.82	0.938 2	110.35	0.999 4	160.2	0.984 5
90	79.17	0.941 7	140.43	0.997 7	160.2	0.984 5
100	99.75	0.940 7	149.85	0.956 3	127.43	0.973 7
average	72.85		105.97		177	

其相关系数。由表2可知,各个吸热峰随反应转化率的不同,其表观活化能不同,取其平均值,3个吸热峰的表观活化能依次为72.85、105.97和177.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据 Kissinger 法^[23]的公式:

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(1/T_m) = -E/R \quad (5)$$

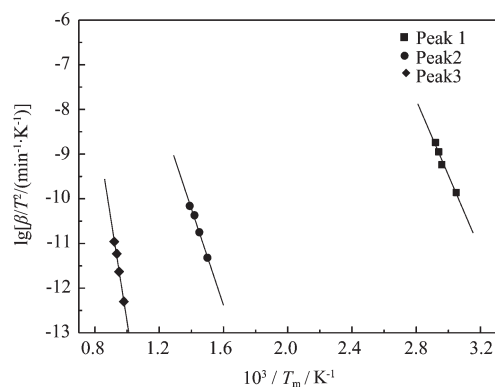
式中, T_m 为峰值温度。由式(5)可知 $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 呈直线关系。以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图,通过斜率 $(-E/R)$ 求反应的活化能。图5为各吸热峰的 $\ln(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ 图,回归直线方程,给出相关系数。由直线斜率 $(-E/R)$ 可求得反应的活化能,与反应级数无关。Kissinger 指出,反应级数 n 可以由峰形的形状因子 I 求得, I 值是根据 DTA 曲线每个峰具体的峰形作图得来的。

$$n = 1.26I^{1/2} \text{ 或 } I = 0.63n^2 \quad (6)$$

由计算 E 和 n 值,可以利用式(7)求出频率因子 A 。

$$E/(RT_m^2) = A/\beta \cdot \exp[-E/(RT_m)] \quad (7)$$

如图5所示,按3个图的直线斜率分别计算3个吸热峰的表观活化能;依据 Kissinger 关于峰型因子的

图5 各个吸热峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ 图(NSC)Fig.5 Relationship for $\ln(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ at different heating rates of every peak(NSC)

定义求得不同升温速率下的形状因子;用式(6)求得反应级数 n ,并用式(7)计算频率因子 A (见表 3)。由表 3 可知 3 个吸热峰反应过程的表现活化能平均值分别为 69.7、89.8、189.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

分别利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算每个峰的表现活化能,取其平均值,可得各峰的平均表现活化能,如表 4 所示。按非等温过程求取动力学参数后,进一步判断反应机制。Satanva 认为^[24]:假设在无限小的时间间隔内,非等温过程看成是等温过程,

则等温过程的通式表示反应速率。根据质量作用定律、Arrhenius 公式和表 4, 3 个峰的速率方程分别为:

第一吸热峰的速率方程:

$$d\alpha/dt = 5.26 \times 10^{10} e^{-71.200/(RT)} \cdot (1-\alpha)^{1.01} \quad (8)$$

第二吸热峰的速率方程:

$$d\alpha/dt = 1.65 \times 10^6 e^{-97.800/(RT)} \cdot (1-\alpha)^{1.07} \quad (9)$$

第三吸热峰的速率方程:

$$d\alpha/dt = 5.99 \times 10^8 e^{-183.200/(RT)} \cdot (1-\alpha)^{1.18} \quad (10)$$

表 3 不同升温速率下的峰值温度 T_m 、峰形指数 I 、反应级数(n)、频率因子 A 及活化能 E (NSC)

Table 3 Peak maximum temperature (T_m), peak shape index (I), activation energy (E), reaction order (n), and frequency factor (A) at different heating rates(NSC)

$\beta /$ ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	Peak number											
	No.1				No.2				No.3			
	T_m / K	I	n	A	T_m / K	I	n	A	T_m / K	I	n	A
5	327.8	0.639	1.01	4.99×10^{10}	666.6	0.746	1.09	1.32×10^6	1020.4	0.855	1.16	5.5×10^8
10	337.8	0.654	1.02	4.41×10^{10}	682.6	0.736	1.08	1.73×10^6	992.6	0.843	1.15	8.75×10^8
15	340.1	0.648	1.01	5.52×10^{10}	689.7	0.724	1.07	2.16×10^6	1075.2	0.926	1.21	4.76×10^8
20	342.5	0.64	1.01	6.1×10^{10}	719.4	0.725	1.07	1.38×10^6	1086.9	0.931	1.22	4.94×10^8
average			1.01	5.26×10^{10}			1.07	1.65×10^6			1.18	5.99×10^8
	$E=69.7; k=-8.3; r=0.966\ 7$				$E=89.8; k=-10.8; r=0.986\ 2$				$E=189.5; k=-22.8; r=0.992\ 1$			

表 4 由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算每个峰的表现活化能(NSC)

Table 4 Activation energies calculated using Doyle-Ozawa method and Kissinger method(NSC)

Method	$E_1 / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_2 / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_3 / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Doyle-Ozawa	72.8	105.9	177
Kissinger	69.7	89.8	189.5
Average	71.2	97.8	183.2

2.4 反向滴定法(RSC)法制备 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子动力学分析

反向滴定法合成 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体的表现活化能及其动力学相关参数的计算方法同上,其相应的数据和结果如下:

如图 6 所示反向滴定条件下获得的前驱体在不同升温速率下的 DTA 和 TG 曲线。其中 TG 图谱中升温速率为 $20\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的曲线与其他 3 条曲线中间有一段距离,是由差热实验时坩埚内粉体的初始用量不同所致,对计算结果无影响。从曲线的形状来看,相同温度下不同升温速率样品的失重率比较接近。表 5 是图 6 中的 3 个吸热峰在不同升温速率下相同反应转化率所对应的温度情况。图 7 是根据表

5 中的数据采用 Doyle-Ozawa 法拟合得到的求吸热峰的活化能的 $\lg\beta \sim 1/T$ 图,每个图中的直线从左到右对应的转化率分别为 10%~100%。表 6 给出了每个峰不同转化率 α 对应的活化能 E 及相关系数 r 。

图 8 是采用 Kissinger 法得到各个吸热峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ 图。由图 8 中 3 个图的直线斜率分别计算 3 个吸热峰的表现活化能;依据 Kissinger 关于峰型因子的定义求得不同升温速率下的形状因子;用式(6)求得反应级数 n ,并用式(7)计算频率因子 A ,计算结果如表 7 所示。分别利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算表现活化能结果如表 8 所示。取两者平均值的 3 个吸热峰平均表现活化能分别为 45.37、84.34、152.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。按非等

温过程求取动力学参数判断反应机制。假设在无限小时时间间隔内,非等温过程看成等温过程,则等温过程的通式表示反应速率。根据质量作用定律、Arrhenius 公式和表 7,3 个峰的速率方程分别为:

第一吸热峰的速率方程:

$$d\alpha/dt = 7.18 \times 10^5 e^{-45.370 0/(RT)} \cdot (1-\alpha)^{1.03} \quad (11)$$

第二吸热峰的速率方程:

$$d\alpha/dt = 7.62 \times 10^5 e^{-84.340 0/(RT)} \cdot (1-\alpha)^{1.08} \quad (12)$$

第三吸热峰的速率方程:

$$d\alpha/dt = 1.99 \times 10^7 e^{-152.160 0/(RT)} \cdot (1-\alpha)^{1.20} \quad (13)$$

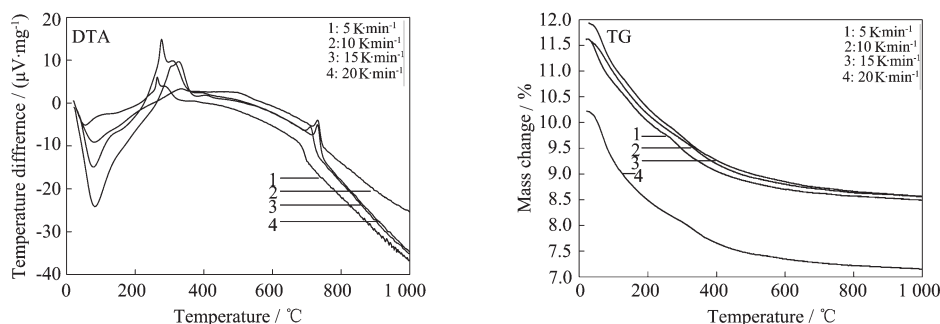


图 6 不同升温速率下前驱体的 DTA 和 TG 曲线(RSC)

Fig.6 DTA and TG curves of precursor at different heating rates(RSC)

表 5 3 个吸热峰对应不同升温速率及不同反应转化率下的温度(RSC)

Table 5 Temperatures of the three endothermic peaks at various conversions and different heating rates (RSC)

α / %	β / (K·min ⁻¹)											
	5			10			15			20		
	T / K											
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10	316.2	550.4	750.7	326.3	568.7	774.9	328.6	574.2	792.5	337	587.5	798.7
20	326.4	562.7	775.1	338	576.7	795.6	342	588.5	816.4	350.1	601.3	828.4
30	340	571.2	799.5	352.2	591.8	825.6	354.8	602.5	836.7	365.3	615.8	859.8
40	354.3	583	821.4	367.5	606.2	856.4	372.7	620.4	867.1	384.6	627.2	889.5
50	372.4	601.3	844.1	387	621.5	876.2	395.6	635.1	890.3	404.3	648.5	919.4
60	395	615.8	868.3	412.4	639.1	896	424.2	651.7	932.8	430	669.4	953.5
70	420.6	635.6	897.2	441.6	657	939.5	446.2	679.2	962.2	453.2	688.5	977.6
80	438.5	655.3	923.6	463.1	682.6	976.8	471.6	704.5	992.3	478.4	718.6	1013.3
90	462.1	679.2	958.3	485.6	708.5	1016.4	494.4	724.7	1030.7	504.7	744.7	1050.2
100	486.7	703.8	999.5	514.1	734.2	1051.8	528.1	758	1071	531.3	770	1085.8

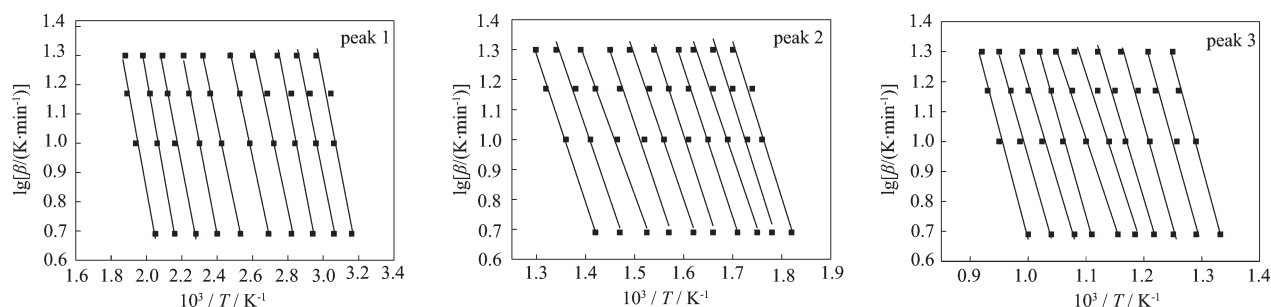


图 7 Doyle-Ozawa 法求吸热峰的活化能的 $\lg\beta \sim 1/T$ 图(RSC)

Fig.7 $\lg\beta \sim 1/T$ plots for E of the endothermic peak using Doyle-Ozawa method (RSC)

表 6 每个峰不同转化率 α 对应的活化能 E 及相关系数 $r(\text{RSC})$

Table 6 Activation energies E and linear related coefficients (r) of the endothermic peaks at different conversions (α) of each peak(RSC)

$\alpha / \%$	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_1	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_2	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_3
10	56.91	0.920 3	95.15	0.973 4	129.64	0.986 6
20	54.39	0.965 7	93.93	0.969 2	126.40	0.966 5
30	57.08	0.983 4	87.18	0.984 2	125.02	0.975 3
40	51.82	0.952 7	90.59	0.995 7	116.88	0.983
50	51.82	0.997 5	91.92	0.985	108.35	0.948 5
60	51.93	0.998 9	87.18	0.984 2	105.47	0.995 2
70	57.18	0.995 3	88.56	0.976 2	124.07	0.994 8
80	57.03	0.973 4	81.53	0.992 6	118.01	0.970 7
90	62.04	0.994 8	87.16	0.9845	123.65	0.981 8
100	60.62	0.950 9	89.65	0.995 7	133.66	0.973 7
average	56.08		89.28		121.12	

表 7 不同升温速率下的峰值温度 T_m 、峰形指数 I 、反应级数(n)、频率因子 A 及活化能 $E(\text{RSC})$

Table 7 Peak maximum temperature (T_m), peak shape index (I), activation energy (E), react ion order (n), and frequency factor (A) at different heating rates(RSC)

$\beta /$ ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	peak number											
	No.1				No.2				No.3			
	T_m / K	I	n	A	T_m / K	I	n	A	T_m / K	I	n	A
5	327.3	0.674	1.03	7.01×10^5	612.5	0.726	1.07	7.52×10^5	972.5	0.927	1.21	1.44×10^7
10	339.2	0.668	1.02	7.73×10^5	681.8	0.758	1.09	2.45×10^5	987	0.844	1.15	2.12×10^7
15	351	0.672	1.03	6.67×10^5	641.6	0.725	1.07	1.01×10^6	1003.6	0.933	1.22	2.21×10^7
20	355.4	0.686	1.04	7.30×10^5	651.8	0.749	1.09	1.04×10^6	1021.6	0.955	1.23	2.11×10^7
average		0.675	1.03	7.18×10^5		0.739	1.08	7.62×10^5		0.915	1.20	1.99×10^7
	$E=40.65; k=-4.89; r=0.992\ 3$				$E=79.4; k=-9.55; r=0.984\ 3$				$E=152.16; k=-22.1; r=0.974\ 5$			

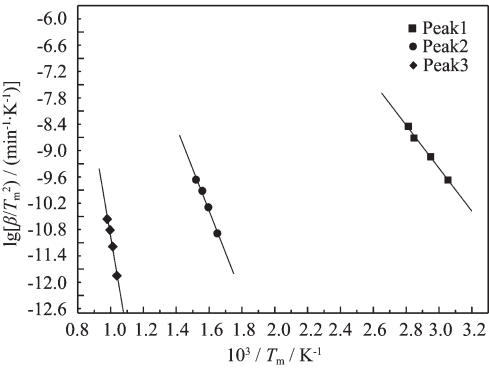


图 8 各个吸热峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ 图(RSC)

Fig.8 Relationship for $\lg(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ at different heating rates of every peak(RSC)

2.5 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子的晶粒生长活化能

依据不同煅烧温度下 XRD 图数据,分析不同煅

烧温度对晶粒尺寸的影响,作出 $\ln D \sim 1/T$ 图 (见图 9)。从图 9 中直线斜率 $-E/R$ 计算得到 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒生长的活化能。

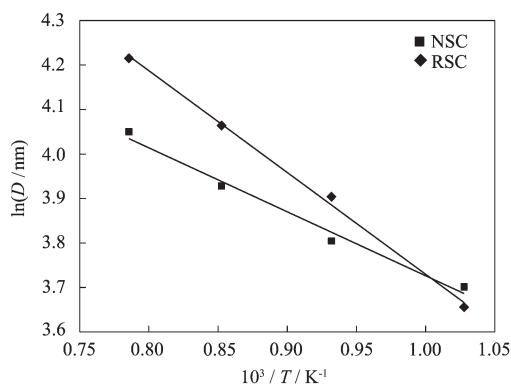
图 9 所示反向滴定法(RSC)获得线性斜率明显低于正向滴定法(NSC)的斜率;分别获得样品的晶粒生长活化能为 $E_{\text{NSC}}=19.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{RSC}}=11.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。纳米 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体具有很低的晶粒生长活化能,这是因为晶格中存在氧空位,随着温度增加,氧空位容易向纳米晶粒表面扩散,而表面空位的存在,导致晶粒表面能的增加,从而增大纳米晶粒间的吸引力,导致晶粒生长活化能的降低。

此外,Guo 等^[25]对氧化钪掺杂的氧化锆纳米晶粒进行了研究,发现随纳米晶粒尺寸降低,表面氧空位增多的现象。表明纳米尺寸效应本身引起的小颗粒表面氧空位的增多进一步降低了晶粒生长活化能。

表 8 由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算每个峰的表观活化能(RSC)

Table 8 Activation energies calculated using Doyle-Ozawa method and Kissinger method(RSC)

Method	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Doyle-Ozawa	56.08	89.28	121.12
Kissinger	40.65	79.4	183.74
Average	45.37	84.34	152.16

图 9 样品的 $\ln D \sim 1/T$ 关系图Fig.9 Relationship between $\ln D$ and $1/T$ for sample

平均表观活化能在一定程度上反映了各阶段反应的难易程度。由动力学分析可知,在 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的合成过程中第三个吸热峰的表观活化能最大,说明该阶段相对较难发生。因此应在该阶段适当增加保温时间以提供更多的能量来确保反应发生完全。对比正、反向方式下粉体合成各阶段的表观活化能和晶粒生长活化能可知(见表 9),后者均明显小于前者,说明反向条件下合成的样品以及晶粒生长需要能量更少,易在较低温度下获得 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体。此外,由图 2 所示反向法得到的粉体分散性良好,形貌近似球形。与正向滴定法相比,反向法更有利于 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子的合成。

表 9 不同滴定方式的表观活化能和晶粒生长活化能

Table 9 Apparent activation energy and grain growth activation energy obtained under different titration method

	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{grain growth}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
NSC	71.2	97.8	183.2	22.62
RSC	45.37	84.34	152.16	11.2

3 结 论

(1) 以氨水为沉淀剂,在滴定速率 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,母盐溶液初始浓度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应体系温度 273 K , pH 值 11, 时效时间 24 h , 1173 K 煅烧并保温 2 h 条件下,通过正、反向滴定法分别获得 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体。反向滴定法获得样品形貌优于正向法,其形貌近球形,无团聚现象,一次粒径约 60 nm 。

(2) 由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法得出正向滴定法(NSC)和反向滴定法(RSC)对应 DTA 曲线各阶段吸热峰的表观活化能,前者平均表观活化能分别为: 71.2 、 97.8 和 $183.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 后者的平均表观活化能分别为: 45.37 、 84.34 和 $152.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 后者明显小于前者;说明反向滴定法(RSC)条件下减少了粉体合成能量,有利于较低温度获得 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粉体。

(3) 正向滴定法(NSC)和反向滴定法(RSC)获得

$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子晶粒生长活化能分别为 $19.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $11.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。比较可知,后者的活化能降低了 $7.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;表明合成 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的最佳工艺为反向滴定法。

参考文献:

- [1] XIANG Jian-Ying(项建英), CHEN Shu-Hai(陈树海), HUANG Ji-Hua(黄继华), et al. *Acta Metall Sin.*(金属学报), **2012**,**48**(8): 965-970
- [2] GONG Wen-Biao(宫文彪), LI Yu-Peng(李于朋), LIU Wei(刘威) et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2010**,**25**(8): 860-864
- [3] ZHANG Hong-Song(张红松), HU Ren-Xi(胡仁喜), XU Qiang(徐强), et al. *Rare Met. Mater. Eng.* (稀有金属材料与工程), **2009**,**38**(2):735-738
- [4] ZHU Zheng-Quan(朱正权), HUANG Yong-Zhang(黄永章), LI Xing-Yan(李兴彦). *Metall. Funct. Mater.* (金属工程材

- 料), **2011**,**18**(2):79-82
- [5] Doménech A, Montoya N, Alarcón J. *J. Solid State Electrochem.* **2012**,**16**:963-975
- [6] GAO Shuai (郜 帅). *Thesis for the Doctorate of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学硕士论文), **2010**.
- [7] Kharton V V, Naumovich E N, Vecher A A. *J. Solid State Electrochem.*, **1999**,**3**:61-81
- [8] LIU Zhan- Guo(刘占国). *Thesis for the Doctorate of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学博士论文), **2009**.
- [9] LU Xi-Rui(卢 喜 瑞), DONG Fa-Qin(董 发 勤), HU Song(胡 淞), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), **2012**,**61**(15)1-8
- [10] LI Quan(李权), MA Wei-Min(马伟民), MA Lei(马雷), et al. *J. Synth. Cryst.* (人工晶体学报), **2013**,**42**(1): 2-77
- [11] Dhas N A, Patil K C. *J. Mater. Chem.*, **1993**,**3**(12):1289-1294
- [12] Matsuhira K, Sekine C, Paulsen C, et al. *J. Physics: Conf. Series* 145(2009) 012031
- [13] LU Jing(卢靖), HUANG Jian-Feng(黄剑锋), CAO Li-Yun(曹丽云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(1):69-74
- [14] Otero T F, Martinez J G. *J. Solid State Electrochem.* **2011**,**15**:1169-1178
- [15] SI Wei(司伟), GAO Hong(高宏), WANG Jing(王晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(8):1443-1449
- [16] XIAO Jin(肖劲), DENG Song-Yun(邓松云), WU Sheng-Hui(吴胜辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(3):464-468
- [17] GUO Yi-Fen(郭易芬), MA Wei-Min(马伟民), WEN Lei(闻雷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(5):880-885
- [18] LI Yu- Ling(李玉玲), MA Wei- Min(马伟民), WEN Lei(闻雷), et al. *Acta Metall Sin.*(金属学报), **2011**,**47**(1):95-101
- [19] Ji Y M, Jiang D Y, Shi J L. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:868-871
- [20] Ji Y M, Jiang D Y, Shi J L. *Mater. Res. Bull.*, **2005**,**40**:553-559
- [21] RUAN Yan- Li(阮艳莉), TANG Zhi-Yuan(唐致远). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2008**,**24**(5):873-879
- [22] ZHU Hong-Yan(朱红艳), MA Wei-Min(马伟民), WEN Lei(闻雷), et al. *Acta Metall Sin.*(金属学报), **2012**,**48**(6):671-677
- [23] TIAN Yan-Wen(田彦文), GAO Hong(高虹), ZHAI Yu-Chun(翟玉春), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2000**,**15**(6):1050-1054
- [24] ZHOU Hong(周红), ZENG Wen-Ming(曾文明), CHEN Qi-Yuan(陈启元). *Chin. J. Nonferrous. Met.* (中国有色金属学报), **1993**,**3**(2):40-43
- [25] Guo X, Zhang Z L. *Acta Mater.*, **2003**,**51**:2539-2547