第 33 卷第 9 期
2017 年 9 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.9
1555-1560

# 熔盐法制备氧化锆纳米棒

高启蔚[1] 江伟辉*,[1,2] 刘健敏[2] 冯 果[2] 陈 婷[2] 苗立锋[2]
([1]景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院,景德镇 333403)
([2]国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心,景德镇 333001)

**摘要**:采用非水解溶胶-凝胶工艺合成氧化锆干凝胶粉,然后将干凝胶粉与熔盐混合制备氧化锆纳米棒。借助 DTA-TG、XRD、FE-SEM、TEM 等测试手段研究了氧化锆的物相转变过程,探讨了熔盐种类与用量、氟化物的添加等工艺参数对制备氧化锆纳米棒的影响。结果表明:以 $NaVO_3$ 为熔盐,用量为 1:1(熔盐与干凝胶的质量比),并且在添加氟化钠的条件下能够制备产率高,且沿[010]方向择优生长的单斜氧化锆纳米棒;氟离子一方面加速了熔盐中 $Zr^{4+}$ 离子的传质,促使氧化锆干凝胶粉的溶解,另一方面吸附在氧化锆的高能晶面上抑制该晶面的生长,两者的共同作用促进了大量氧化锆纳米棒的形成。

**关键词**:氧化锆纳米棒;非水解溶胶–凝胶工艺;熔盐;氟化物
**中图分类号**:O614.41+2 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2017)09-1555-06
**DOI**:10.11862/CJIC.2017.176

## Preparation of Zirconia Nanorods by Molten Salt Method

GAO Qi-Wei[1] JIANG Wei-Hui*,[1,2] LIU Jian-Min[2] FENG Guo[2] CHEN Ting[2] MIAO Li-Feng[2]
([1]*School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi* 333403, *China*)
([2]*National Engineering Research Center for Domestic and Building Ceramics, Jingdezhen, Jiangxi* 333001, *China*)

**Abstract:** Zirconia nanorods were prepared via molten salt route, using zirconia dry gel powder as precursor synthesized by non-hydrolytic sol-gel (NHSG) method. Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis (DTA-TG), X-ray diffraction analysis (XRD), transmission electron microscope (TEM) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) were employed to characterize the phase transformation process of zirconia, the influences of the type, amount of molten salt and the role of fluoride on the formation of zirconia nanorods. The results show that the optimized molten salt type and dosage are $NaVO_3$ and 1:1 ($m_{\text{molten salt}}$:$m_{\text{xerogel}}$ mass ratio), respectively, and the monoclinic zirconia nanorods grow preferentially along the [010] direction in the presence of sodium fluoride. It is found that the $F^-$ in the flux plays a vital role in formation of zirconia nanorods: on one hand, the fluoride ions accelerate the mass transfer of $Zr^{4+}$ ions and the dissolution of zirconia xerogel in molten salt system; on the other hand, fluoride ions adsorb on high-energy facets of the zirconia to block the growth along these facets. The interaction of two aspects promotes the formation of zirconia nanorods in large scale.

**Keywords:** zirconia nanorods; non-hydrolytic sol-gel process; molten salt; fluoride

收稿日期:2016-12-20。收修改稿日期:2017-05-11。
国家自然科学基金(No.51662016,51362014)和江西省优势科技创新团队建设计划项目(No.20133BCB24010)资助。
*通信联系人。E-mail:jwhpaper@163.com

氧化锆具有熔点高、韧性好、抗磨损、强度高、耐腐蚀以及抗氧化等一系列优异性能,可应用于制备人造骨骼[1]、燃料电池电解质[2]、传感器[3]、航空发动机组件[4]、催化剂载体[5]、过滤膜[6]和热障涂层[7]等。氧化锆纳米棒作为一种单晶纤维材料,具有完整的晶体结构,其强度接近理想晶体的理论值,还有比表面积大以及尺寸小的特点,因此氧化锆纳米棒既可应用于电化学器件[8]、湿度传感器[9]等功能材料领域,也可用于结构材料领域,如增强补韧氧化锆陶瓷材料,或利用氧化锆的膨胀系数与金属材料接近的特点,用作高温金属合金材料增强体等,应用前景十分广阔。目前,国内外制备氧化锆纳米棒的研究较少,并且制备方法主要是水热法[10]、化学气相沉积法[11]和热分解法[12]等。本文采用非水解溶胶–凝胶法制备氧化锆干凝胶粉,然后将其与特定的熔盐混合,通过添加氟化物制备氧化锆纳米棒,研究了熔盐种类,熔盐用量,氟化物的添加对氧化锆晶体一维生长的影响,并且初步探讨了氧化锆纳米棒的形成机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

无水四氯化锆($ZrCl_4$,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),无水乙醇($C_2H_5OH$,AR,国药集团化学试剂上海有限公司),氯化钾(KCl,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),氯化钠(NaCl,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),硫酸钠($Na_2SO_4$,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),偏钒酸钠($NaVO_3$,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。SZCL-2 型恒温磁力搅拌器,BL10-300B 型超声清洗仪,SHB-ⅢA 型循环水式多用真空泵,KSL1100 微型箱式炉,JA2003A 电子精密天平,GZX-DH-30X35 型电热鼓风干燥箱。

### 1.2 样品的制备

称取 7.00 g $ZrCl_4$ 溶于 30.0 mL 乙醇中配成 1.0 mol·$L^{-1}$ 的溶液,搅拌 1 h 再经 110 ℃回流 24 h 得透明氧化锆溶胶。将溶胶置于 110 ℃烘箱内干燥,然后预烧 300 ℃得干凝胶粉。将熔盐与干凝胶粉按一定质量比混合,经 900 ℃热处理 3 h,最后用去离子水反复清洗得到所需样品。

### 1.3 样品的表征

采用德国 NETZSCH STA449C 型综合热分析仪对干凝胶粉进行差热分析,测试温度范围为 RT~1 400 ℃,升温速率 10 ℃·$min^{-1}$,$O_2$ 气氛。在室温下使用丹东产 DX-B2700 型 X 射线衍射仪分析样品的物相,以石墨为单色器,探测器为正比计数器,采用 Cu 靶,$K\alpha$ (波长为 0.154 nm),辐射源工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描范围 10°~70°。运用日立 SU8010 型扫描电子显微镜观察样品的形貌,电镜电子加速电压 5 kV,二次电子成像分辨率 1.0 nm。借助日本电子 JSM-2010 型透射电镜观察样品的形貌,并通过选区电子衍射(SAED)和高分辨 HR-TEM 照片分析样品的晶体结构与生长方向,电镜电子加速电压 200 kV、线分辨率 0.14 nm、点分辨率0.23 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锆干凝胶粉的物相转变过程

图 1(a)为干凝胶粉的差热–热重曲线,图 1(b)为干凝胶粉经不同温度热处理后的 XRD 图。由图 1(a)可以看出,在 209 和 244.9 ℃附近有一个吸热峰和一个放热峰,分别由残余乙醇挥发与碳化所致。此外在 427.1、486.4 ℃处还有 2 个放热峰。图 1 (b)显

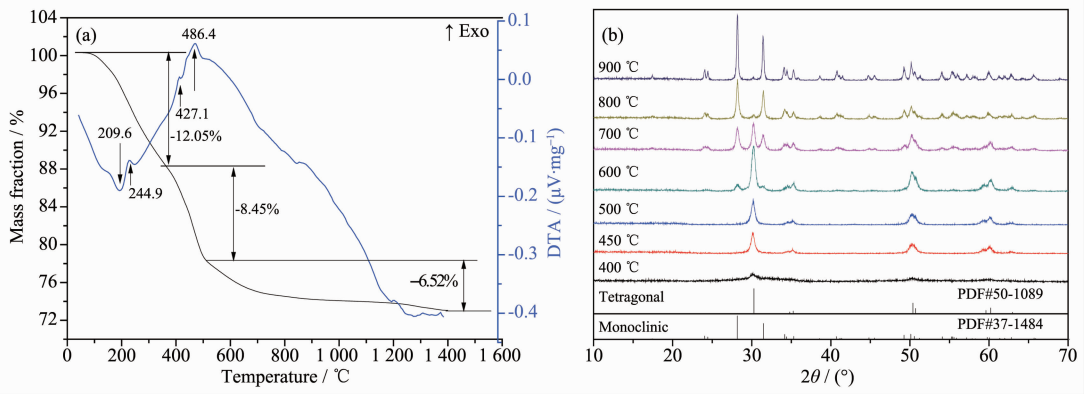



图 1 (a) 干凝胶的 DTA-TG 曲线; (b) 干凝胶经不同温度热处理后的 XRD 图

Fig.1 (a) DTA-TG curve; (b) XRD patterns of the xerogel calcined at different temperature

示,400 ℃时样品只有 1 个极其微弱的四方氧化锆晶相衍射峰。450 ℃时四方氧化锆晶相衍射峰明显增强。当温度升至 600 ℃时四方氧化锆衍射峰进一步加强，但同时也出现极微弱的单斜氧化锆衍射峰。温度为 900 ℃时只有单一的单斜氧化锆晶相衍射峰。由此可以判断,图 1(a)中 427.1 ℃处的放热峰是由四方氧化锆的晶相形成所致，而 486.4 ℃处的放热峰是由残余有机物的氧化分解所引起。

### 2.2　熔盐种类对氧化锆的合成及其形貌的影响

图 2 为干凝胶粉与不同熔盐混合所得样品的 XRD 图,其中熔盐与干凝胶粉的质量比为 1:1。图 2 结果显示，所有样品均由单斜氧化锆晶相组成;与其它熔盐相比,以 $NaVO_3$ 为熔盐所得样品的衍射峰明显提高,表明 $NaVO_3$ 促进了单斜氧化锆晶体的发育与生长。

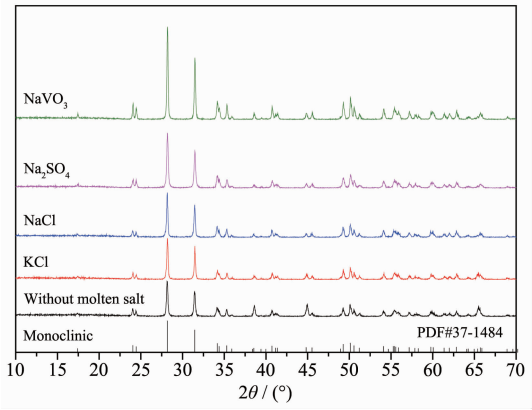



图 2　不同熔盐所制样品的 XRD 图

Fig.2　XRD patterns of samples with different molten salts

图 3 为不同熔盐所得样品的 FE-SEM 照片。可以看出，未添加熔盐及添加 KCl、NaCl、$Na_2SO_4$ 熔盐所得样品均由团聚严重的氧化锆晶体颗粒构成。当以 $NaVO_3$ 为熔盐时出现少量短棒状氧化锆晶体,并且样品的分散性有所改善。

由于液态熔盐有较高的流动性,有助于提高反应物的扩散速率,从而促进晶体的生长发育。此外,熔盐法与水溶液法类似,晶体是在非受迫的状态下自由生长,晶体的生长习性可以得到充分显示[13]。因此很多具有各向异性结构的晶体在液态熔盐中能够沿一维方向生长[14-15]。然而综合图 2 和图 3 的结果来看,只有 $NaVO_3$ 促进了氧化锆晶体的发育以及少量氧化锆晶体的一维生长。由此可以推断,虽然 $NaVO_3$ 熔盐对氧化锆干凝胶粉的溶解性比其它熔盐要好,但溶解度仍然很小,因此只能获得少量短棒状晶体,而大量未溶解的氧化锆干凝胶粉最终形成氧化锆晶体颗粒。

### 2.3　熔盐用量对氧化锆晶体形貌的影响

图 4 为不同 $NaVO_3$ 用量($NaVO_3$ 与干凝胶粉的质量比) 所得样品的 FE-SEM 照片。从图中可以看出,当熔盐用量较少,为 1:2 时,样品由氧化锆颗粒组成;当熔盐用量增加为 1:1 和 2:1 时,样品中出现少量短棒状晶体；进一步增加熔盐用量到 3:1 和 4:

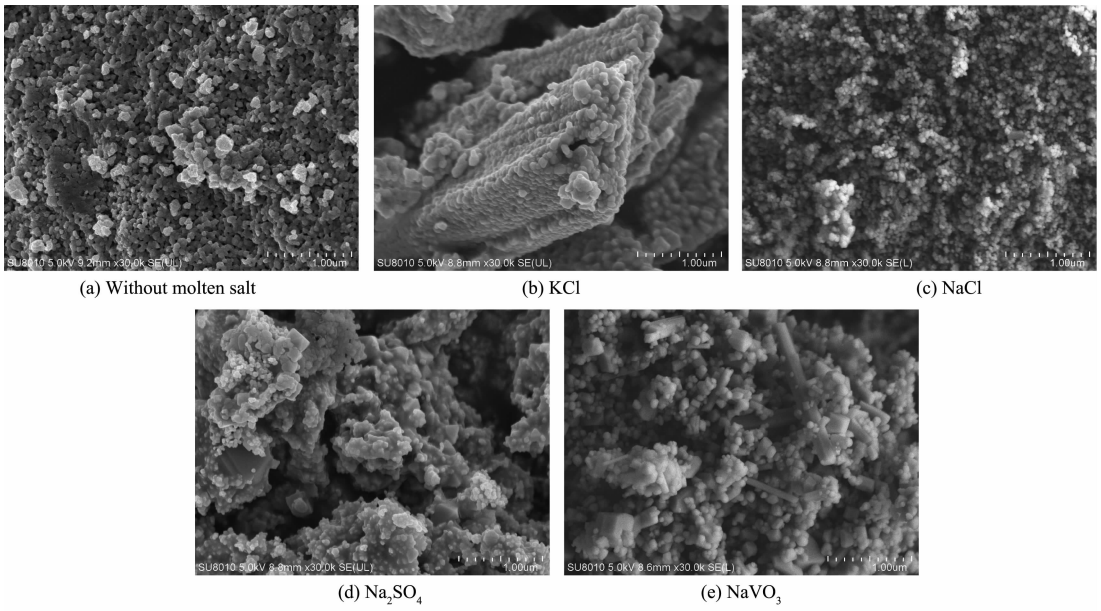



图 3　不同熔盐种类所制样品的 FE-SEM 照片

Fig.3　FE-SEM photographs of samples with different molten salts

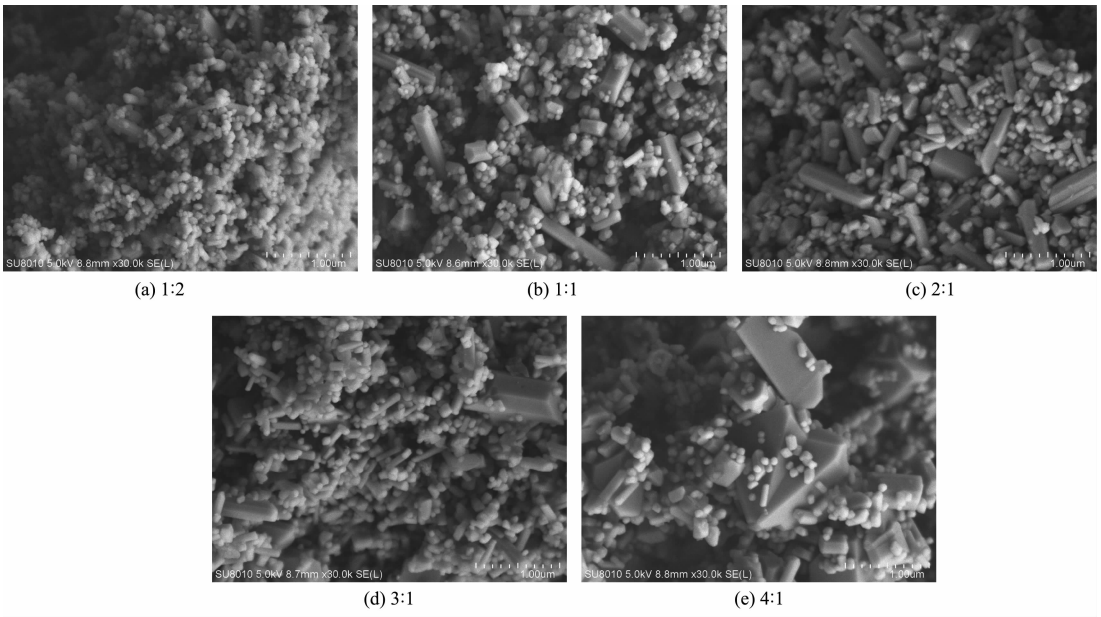



图 4 不同熔盐用量所得样品的 FE-SEM 照片

Fig.4 FE-SEM photographs of samples synthesized with various amount of molten salt (mass ratio of $NaVO_3$ to xerogel)

1,样品中短棒状晶体的数量反而在减少,并且少量晶体异常长大。

熔盐用量较少,熔盐失去溶剂的作用,因此只能得到晶体颗粒。而熔盐用量过多,导致过多液相形成,增大了反应物的扩散距离,进而影响氧化锆晶体的一维生长;另一方面,过多的液相也为少数大晶粒提供了生长空间,引起晶粒异常长大[16]。可见,通过调节 $NaVO_3$ 熔盐的用量并不能制备出产率高、质量较好的氧化锆纳米棒。这是因为,单斜氧化锆本身各向异性差别较小,再加上 $NaVO_3$ 熔盐对氧化锆干凝胶粉的溶解性较低,只有少量氧化锆溶于熔盐形成长径比较小的短棒状晶体。因此要获得产率高、长径比较大的氧化锆纳米棒,既要增大氧化锆在 $NaVO_3$ 熔盐中的溶解度,还要提高单斜氧化锆晶体在熔盐中的三维生长速率差。

### 2.4 氟化物的引入对制备氧化锆纳米棒的影响

图 5 为未添加氟化物(a);添加 KF(b)与 NaF(c)所得样品的 FE-SEM 照片,其中熔盐用量($NaVO_3$ 与干凝胶的质量比)为 1:1,氟化物添加量为 10%(氟化物与 $NaVO_3$ 的质量比)。从图 5 可以看出,与未添加氟化物相比,添加 KF 和 NaF 后氧化锆纳米棒的产率和长径比明显提高,其中 NaF 的效果最好,能够获得大量直径在 100~200 nm 范围, 平均长径比大于 12 的氧化锆纳米棒。由此可见,氟化物的引入明显促进了氧化锆晶体的一维生长。

一方面,氟化物溶于 $NaVO_3$ 熔盐后电离出 $F^-$离子和碱金属阳离子,$F^-$离子与氧化锆结合生成离子基团 $Zr_mF_n^{(n-4m)-}$(公式 **1**),然后在氧化锆的晶核表面释放出 $Zr^{4+}$离子和 $F^-$离子(公式 **2**),加速了熔盐中 $Zr^{4+}$离子的传质,促进了干凝胶粉的溶解以及氧化锆晶

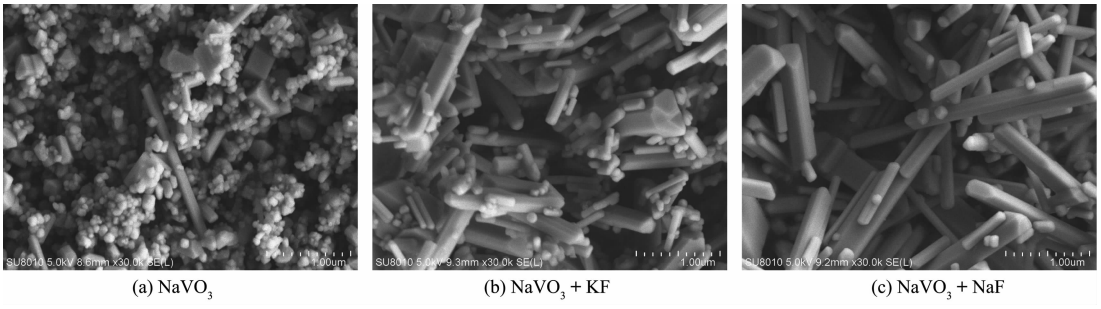



图 5 不同熔盐体系所得样品的 FE-SEM 照片

Fig.5 FE-SEM photographs of $ZrO_2$ crystals prepared in different molten salt system

体的发育生长[17-18]。另一方面,离子基团 $Zr_mF_n^{(n-4m)-}$释放出的 $F^-$离子大部分又和熔盐中的氧化锆结合生成离子基团 $Zr_mF_n^{(n-4m)-}$。由于氧化锆对 $F^-$有非常强的吸附作用[19],少部分 $F^-$离子吸附在氧化锆晶核表面能较高的晶面上,减缓了该晶面的生长速率,促使未被 $F^-$离子吸附的其它晶面不断地朝着一维方向生长,最终生成氧化锆纳米棒[20-21],图 6 为氧化锆纳米棒的生长模型图。

$$mZrO_2+nF^- \rightleftharpoons Zr_mF_n^{(n-4m)-}+2mO^{2-} \quad (1)$$

$$Zr_mF_n^{(n-4m)-} \rightleftharpoons mZr^{4+}+nF^- \quad (2)$$

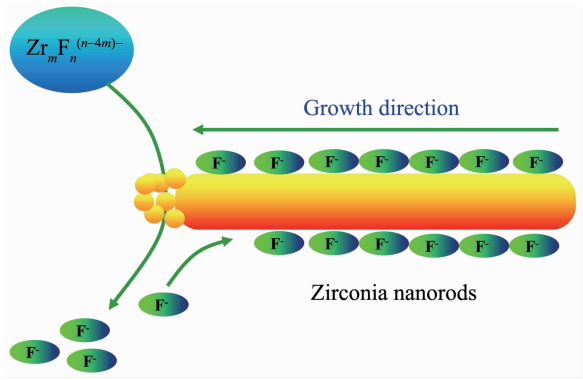



图 6　氧化锆纳米棒的生长模型图

Fig.6　Growth model of zirconia nanorods

### 2.5　氧化锆纳米棒的结构表征

图 7 为所制纳米棒的透射电镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)以及高分辨透射电镜(HR-TEM) 照片。从图 7(a)可以看出纳米棒表面光滑,无明显缺陷。选区电子衍射图谱显示清晰的衍射斑点, 表明纳米棒为单晶结构。测量衍射斑点最近邻三组晶面的 $d$ 值分别为 0.514、0.364 和 0.526 nm, 与单斜氧化锆的(010)、(110)和(100)晶面间距基本吻合(PDF#37-1484 误差在 3%范围内), 由此可以确定此纳米棒为单斜氧化锆晶体结构。综合分析图 7(a)与图 7(b),可以判定单斜氧化锆纳米棒沿[010]方向择优生长。

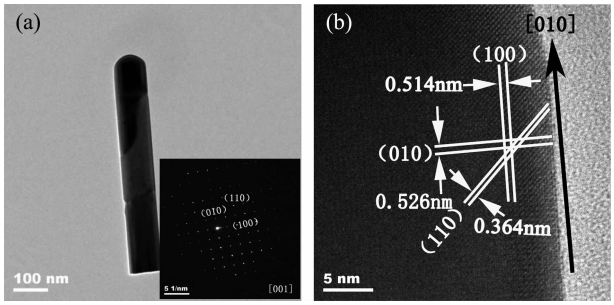



图 7　氧化锆纳米棒的(a) TEM 与 SAED 照片;(b) HR-TEM 照片

Fig.7　(a) TEM and SAED images; (b) HR-TEM image of the zirconia nanorod

单斜氧化锆纳米棒之所以沿[010]方向生长,这是与其本身的晶体结构以及 $F^-$离子的吸附有关。从图 7(a)可以看出,纳米棒的上部呈现出一个锥形结构。通过图 7(b)对晶面所作的标定,可以确定图 7(a)纳米棒的左右两个侧面是(100)晶面,与[010]轴向垂直的面为(010)晶面,而纳米棒的上部则由(110)和$(\bar{1}10)$等晶面构成。由于侧面(100)晶面为高能面,$F^-$离子易于吸附在高能面上,使得侧面的生长受到了抑制。而上部(110)和$(\bar{1}10)$等晶面能量相对较低,$F^-$离子吸附较少,因此能够快速生长。值得一提的是,虽然(010)晶面也是高能面,但其在生长初期便被(110)和$(\bar{1}10)$等晶面包覆,没有暴露在晶体表面,未能吸附 $F^-$离子,因此它将随着(110)和$(\bar{1}10)$等晶面一起生长,最终形成沿[010]方向生长的单斜氧化锆纳米棒。

## 3　结　论

(1) 热处理温度为 400 ℃时样品中出现了少量四方氧化锆晶相。随着温度的升高,氧化锆由四方相向单斜相转变;900 ℃时样品基本上由单斜氧化锆组成。(2) 以 $NaVO_3$ 为熔盐,其用量为 1:1 时能得到少量短棒状氧化锆晶体。通过调节 $NaVO_3$ 的用量并不能获得产率较高的氧化锆纳米棒。(3) 添加氟化钠能够制得产率高且沿[010]方向生长的单斜氧化锆纳米棒。一方面 $F^-$离子加速了熔盐中 $Zr^{4+}$离子的传质,促进氧化锆干凝胶的溶解以及氧化锆晶体的生长发育。另一方面,少部分 $F^-$离子吸附在表面能较高的氧化锆晶面上,促使氧化锆朝着未被吸附的晶面一维生长。

**参考文献:**

[1] HUANG Yong(黄勇), YAN Ya-Jing(严雅静), LI Gun(李滚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(6): 1105-1110

[2] Chen K F, Li N, Ai N, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(46):31729-31737

[3] Lu Y, Wang Z Y, Yuan S, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(29):11707-11714

[4] Miller R A. *J. Therm. Spray Technol.*, **1997**,**6**(1):35-42

[5] de Souza P M, Rabelo-Neto R C, Borges L E P, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(12):7385-7398

[6] Maximous N, Nakhla G, Wan W, et al. *J. Membr. Sci.*,

**2010**,**352**:222-230

[7] Vassen R, Cao X, Tietz F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, **83**(8):2023-2028

[8] Pan W Y, Liu B H, Li Z P. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**(28):15595-15603

[9] Wang Z Y, Lu Y, Yuan S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, **396**:9-15

[10]Khan S A, Fu Z, Rehman S S, et al. *Powder Technol.*, **2014**, **256**:71-74

[11]Chen C C, Cheng W Y, Lu S Y, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**(11):3664-3669

[12]Li L R, Wang W Z. *Solid State Commun.*, **2003**,**127**(9):639-643

[13]ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kun(华素坤). *Morphol. Cryst. Growth*(晶体生长形态学). Beijing: Science Press, **1999**:260-262

[14]Teshima K, Yubuta K, Shimodaira T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(2):465-469

[15]Zhang P, Liu J, Du H, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**(22):3988-3990

[16]Ji G B, Lin X H, Sun Y Y, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(21):6451-6456

[17]Afanasiev P. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**,**16**(20):1691-1692

[18]Afanasiev P, Geantet C. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**,**178-180**:1725-1752

[19]LIU Jing-Liang(刘景亮), ZONG En-Min(宗恩敏), CHEN Huan(陈欢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(6):1105-1111

[20]Yang Y, Teng F, Kan Y D, et al. *CrystEngComm*, **2016**,**18**(17):3064-3078

[21]Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*, **2008**,**453**:638-642