

# 温度对纳米氧化锆粉体结构的影响

杨志琴, 杨 飞, 刘 荣

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 以  $ZrOC l_2 \cdot 8H_2O$  为原料, 加入 3% 的  $Y_2O_3$  为稳定剂, 采用湿化学法制备出稳定的纳米  $ZrO_2$  粉体, 分别在 200℃、400℃、600℃、800℃ 和 900℃ 下煅烧, 研究煅烧温度对纳米  $ZrO_2$  粉体的物相组成、粒径大小、比表面积及粉体分布特征的影响, 并讨论了分散时间对纳米粉体团聚现象的影响. 研究结果表明: 当温度从 200℃ 升至 900℃, 粉体经历了由无定形向四方相、单斜相晶体的转变, 对应相变温度分别是 400℃、800℃; 随着煅烧温度的不断升高,  $ZrO_2$  粉体的粒径不断增大, 比表面积不断减小; 分散时间的延长可以减少纳米  $ZrO_2$  粉体中颗粒之间的软团聚, 改善颗粒分布的均匀性.

[关键词] 共沉淀法, 纳米氧化锆, 四方相氧化锆

[中图分类号] TB383 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010)01-0049-05

## The Influence of Temperature on Zirconia Nanoparticles

Yang Zhiqin Yang Fei Liu Rong

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

**Abstract** Using  $ZrOC l_2 \cdot 8H_2O$  as the main raw material with the added 3% of  $Y_2O_3$  as stabilizing agent, the nanometer-size  $ZrO_2$  powder was prepared by the co-precipitation method. The  $ZrO_2$  powder were calcinated at 200℃, 400℃, 600℃, 800℃ and 900℃, respectively to study the influence of temperature on phase composition, grain size, specific surface area and distribution characteristics; then the  $ZrO_2$  powder was dispersed at various time to observe the agglomerated states. It was found that several phase transformation took place when heated from 200℃ to 900℃. At 400℃, the  $ZrO_2$  powder transformed from amorphous to tetragonal. At 800℃, monoclinic phase was found. As the temperature rising, the grain size of  $ZrO_2$  powder increased, and the specific surface area decreased. More dispersing time made the agglomerated substance decreasing and the particle well-distributed.

**Key words** co-precipitation method, zirconia nanoparticles,  $ZrO_2$

众所周知, 催化剂催化性能的优劣取决于表面活性位的位置和数目的多少, 同时活性位的表面迁移不仅对催化过程本身而且对催化剂的再生能力也有重要影响.  $ZrO_2$  的化学稳定性好, 是唯一同时具有表面酸性位和碱性位的过渡金属氧化物, 同时还具有优良的氧离子迁移性, 因而在催化领域它既可以单独作为催化剂使用也可以用作载体或助剂. 而纳米级的  $ZrO_2$  由于粒子尺寸小, 其比表面积大大增加, 使  $ZrO_2$  的催化性能大大提高. 因此, 纳米  $ZrO_2$  作为一种颇有特色的催化剂载体及催化剂近年来受到了研究者的特别关注.

纳米  $ZrO_2$  催化剂, 在催化氢化、FT 反应催化、聚合和氧化反应催化及超强酸催化剂方面, 均获得了广泛的应用研究. Maehashi 和 Maruya 等<sup>[1, 2]</sup>发现  $ZrO_2$  是性能优良的异构合成催化剂, 能够选择性地催化合成异丁烯. 刘源等<sup>[3]</sup>研究了用超临界干燥法制得的超细  $ZrO_2$  为载体, 浸渍铜后得到的  $CuO/ZrO_2$  催化剂对  $CO/H_2$  合成甲醇呈现出良好的催化活性和选择性. 朱江<sup>[4]</sup>使用纳米  $ZrO_2$  粉末取代常规的混合催化剂 ( $K_2SO_4:CuSO_4:Se$ ) 进行农产品中蛋白质的测定研究,  $ZrO_2$  纳米粉末在植物氮的消煮过程中具有良好的催化作用, 其变异系数小, 精密度高, 回收率在 95% ~ 105% 之间, 为蛋白质测定提供了更好的测定方法. 以纳米级  $ZrO_2$  超细粉代替常规催化剂用于土壤固氮, 实验证明纳米  $ZrO_2$  超细粉具有催化作用, 且测定结

收稿日期: 2009-09-15  
基金项目: 江苏省教育厅基金 (200811ZTSJ0125).  
通讯联系人: 刘 荣, 博士, 副教授, 研究方向: 材料制备及加工工艺. E-mail: liurongk@163.com

果良好<sup>[5]</sup>.

$ZrO_2$  有单斜相、四方相、立方相 3 种晶相结构: 通常  $1170^{\circ}\text{C}$  以下为单斜相 ( $m\text{-}ZrO_2$ ),  $1170^{\circ}\text{C} \sim 2370^{\circ}\text{C}$  为四方相 ( $t\text{-}ZrO_2$ ),  $2370^{\circ}\text{C} \sim 2680^{\circ}\text{C}$  为立方相 ( $c\text{-}ZrO_2$ ). 而  $ZrO_2$  的反应活性、反应选择性等催化性能与催化剂的晶相结构密切相关. 据大量研究报道, 四方相  $ZrO_2$  的催化活性高于其它晶相结构的催化活性. 李元等<sup>[6]</sup> 研究发现, 四方相  $ZrO_2$  较单斜相  $ZrO_2$  对于 CO 加氢反应, 有更高的异丁烯选择性. 因此, 本文通过共沉淀法制备出  $Zr(\text{OH})_4$  前驱体, 经煅烧获得纳米级  $ZrO_2$  粉体, 主要分析煅烧温度对纳米  $ZrO_2$  粉体晶相结构、晶粒大小和分布、粉体比表面积的影响, 制备出稳定性好、比表面积高、晶相结构稳定的单一四方相  $ZrO_2$  纳米粉体, 为后续费托合成反应作催化剂材料准备.

## 1 实验

实验用主要原料为氧氯化锆 ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , 分析纯), 氧化钇 ( $Y_2O_3$ , 99.99%), 硝酸 (分析纯), 聚乙二醇 (PEG4000 化学纯), 无水乙醇 (分析纯), 氨水 (分析纯).

采用共沉淀法制备纳米  $ZrO_2$ , 其工艺流程如图 1 所示.

采用  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为原料, 加入 3% 的  $Y_2O_3$  为稳定剂, 配成 0.3 mol/L 的溶液. 为减少团聚体的产生, 加入了 2% 的分散剂 PEG4000<sup>[7]</sup>. 在快速搅拌条件下, 将 2 mol/L 的氨水溶液以 1 ml/min 的速率缓慢滴入  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  溶液中, 直至 pH = 9 沉淀物经水洗、醇洗后,  $100^{\circ}\text{C}$  烘干 12 h, 将烘干的滤饼研磨得到白色前驱体粉末, 最后分别在  $200^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$  下煅烧 2 h 得到白色样品粉末.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

利用 DX2500 型 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射分析<sup>[8,9]</sup>. 测试条件为 Cu 靶, 扫描范围为  $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ , 采集步长为  $0.05^{\circ}$ . 各温度下测得的 XRD 图谱如图 2 所示.

从图中可以看出, 当  $ZrO_2$  粉体在  $200^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 h 后, 在  $2\theta$  约  $30^{\circ}$  附近出现一个馒头峰, 没有衍射峰出现, 说明在该温度下样品为无定形的非晶态相;  $400^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 h 后, XRD 图谱出现了衍射峰, 通过与  $ZrO_2$  晶体的 XRD 标准图谱相对照, 证实这些峰全部来源于四方相结构, 说明  $ZrO_2$  粉体在  $400^{\circ}\text{C}$  下煅烧后开始生成四方相的  $ZrO_2$  晶体;  $600^{\circ}\text{C}$  时, 四方相的衍射峰有明显增强, 并且 XRD 图谱出现的衍射峰仍然全部来源于四方相结构, 这说明在  $600^{\circ}\text{C}$  时,  $ZrO_2$  四方相结构更加完美;  $800^{\circ}\text{C}$  时, 四方相结构的衍射峰进一步增强, 同时出现了微弱的单斜相衍射峰, 可见从  $800^{\circ}\text{C}$  开始,  $ZrO_2$  晶体开始出现相变;  $900^{\circ}\text{C}$  时, 四方相和单斜相的衍射峰都有所增强, 但是单斜相增强的幅度不太明显. 总的来说, 纳米  $ZrO_2$  在  $800^{\circ}\text{C}$  以下为四方相结构,  $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  的温度区域内为四方相和单斜相的混合相结构.

前文显示当温度  $\geq 1170^{\circ}\text{C}$  时,  $ZrO_2$  才开始由单斜相转化为四方相, 而由共沉淀法制备的前驱体在  $400^{\circ}\text{C}$  下煅烧就已经完全是四方相. 郭源源等<sup>[10]</sup> 的研究表明: 共沉淀法制备的四方相  $ZrO_2$  的稳定存在是由前驱体结构和聚合的形态决定的. 本实验中,  $Y^{3+}$  进入  $ZrO_2$  晶格主要是发生在前驱体的形成过程,  $Y^{3+}$  均匀分布在  $ZrO_2$  晶格中, 使  $ZrO_2$  以稳定四方相存在. 另一方面, 煅烧能起到使前驱体晶化的作用, 而升高

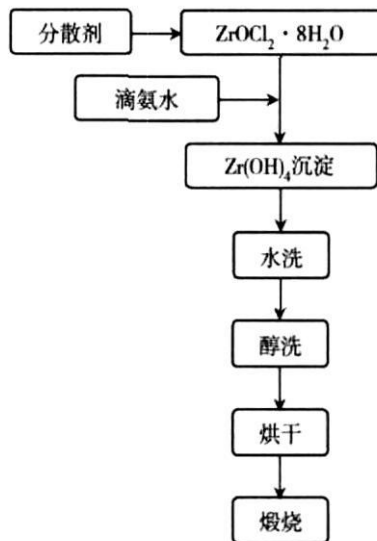


图 1 制备  $ZrO_2$  的工艺流程图

Fig.1 The flow chart of preparing  $ZrO_2$

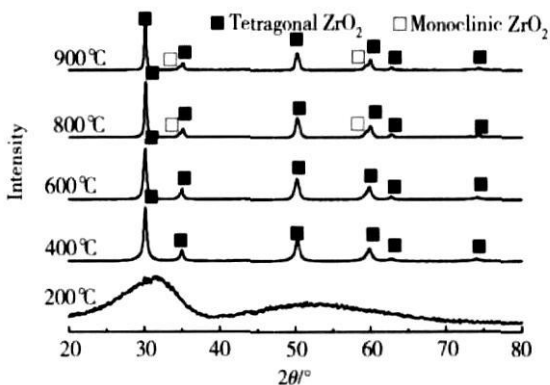


图 2 不同煅烧温度下纳米  $ZrO_2$  粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of  $ZrO_2$  nanoparticles calcined various temperature

煅烧温度也能促进  $Y^{3+}$  在  $ZrO_2$  晶格中的固溶扩散,使  $Y^{3+}$  在  $ZrO_2$  晶格中分布更加均匀,从而稳定  $ZrO_2$  粉体晶相的组成.

综上可知, 400℃、600℃煅烧得到的  $ZrO_2$  粉体都为单一的四方相,但 600℃的  $ZrO_2$  晶相较 400℃的更加稳定,符合所需的要求.

根据 Scherrer公式计算晶粒尺寸  $D$ :

$$D = k\lambda/B_{1/2} \cos\theta \tag{1}$$

式中,  $D$  为平均晶粒尺寸 /nm;  $k$  为 Scherrer常数,一般取 0.89;  $\lambda$  为入射线波长 /nm,取 0.154 05 nm;  $B_{1/2}$  为衍射峰的半高宽;  $\theta$  为布拉格角  $^\circ$ . 计算结果如下表 1 所示.

由此可见,制备出的  $ZrO_2$  粉体粒径均为纳米级的,且随着煅烧温度的升高,粒径逐渐增大. 在 400℃时,样品的平均粒径为 14.8 nm; 在 900℃时,样品的平均粒径最大为 118.6 nm.

2.2 透射电镜分析

为研究纳米  $ZrO_2$  的粒径分布和团聚情况,采用 JXA-2010型透射电镜对  $ZrO_2$  粉体进行了分析. 分别观察了不同的煅烧温度以及不同的分散时间对  $ZrO_2$  粉体粒径的影响<sup>[11]</sup>.

2.2.1 不同温度下的 TEM 图对比

图 3是分别在 400℃、600℃、800℃和 900℃下煅烧后,经 30 min分散得到的  $ZrO_2$  粉体的 TEM 图. 从图中可以看出,各温度下制得的  $ZrO_2$  粉体粒径大小较均匀,大多是近似的球形,无明显的团聚现象,分散性良好. 在 400℃下煅烧得到的  $ZrO_2$  粉体平均粒径约为 25 nm; 在 600℃下平均粒径约为 50 nm; 800℃下平均粒径约为 70 nm; 900℃下粉体平均粒径在 100 nm 以上. 可见随着煅烧温度的提高,  $ZrO_2$  粉体的平均粒径逐渐增大,且观测得到的  $ZrO_2$  粒径与 XRD理论计算得到的粒径在同一数量级.

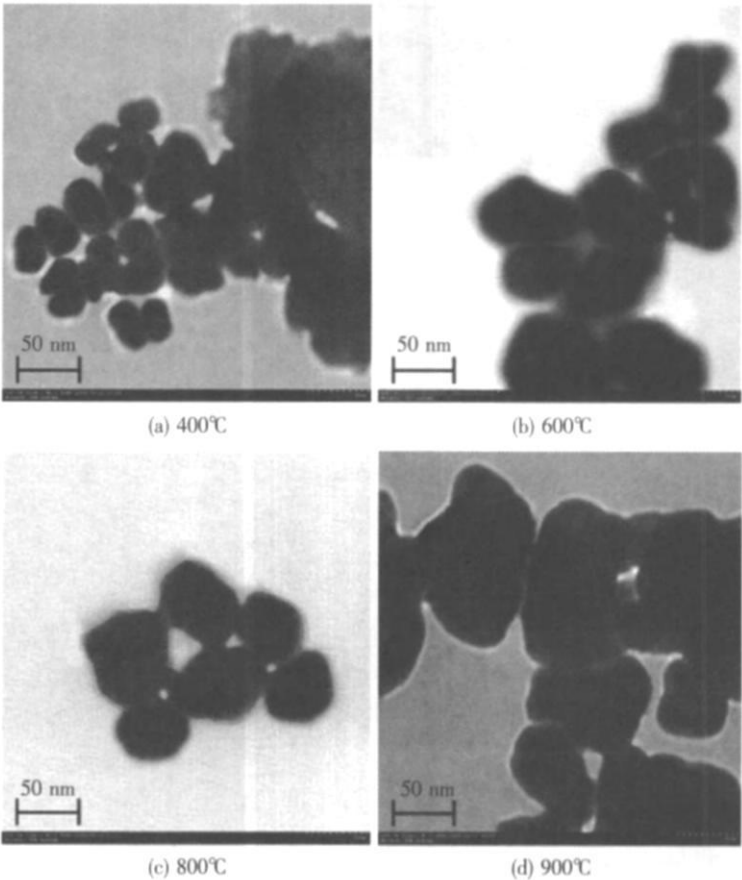


图 3 不同煅烧温度下  $ZrO_2$  粉体的 TEM 图

Fig.3 TEM images of  $ZrO_2$  powder calcinated various temperature

表 1 不同煅烧温度下  $ZrO_2$  晶粒的平均粒径

Table 1 Average grain size of  $ZrO_2$  nanoparticles calcinated various temperature

$T/^\circ C$	$D/nm$
400	14.8
600	36.8
800	70.8
900	118.6

2.2.2 不同分散时间的 TEM 图对比

图 4 分别是 600℃下煅烧得到的纳米  $ZrO_2$  粉体在未分散、分散 15 min 和分散 30 min 后测得的 TEM 图. 由图中可以看出不同分散时间对  $ZrO_2$  粉体的颗粒团聚性有较大影响. 在未分散时, 粉体团簇颗粒较大, 粒径在 100 nm 以上; 分散 15 min 后, 粉体团簇颗粒有所减小, 粒径约为 70 nm; 分散 30 min 后, 粉体的粒径进一步减小, 大小在 50 nm 左右. 说明经本实验方法制备的纳米  $ZrO_2$  粉体未经分散处理时, 颗粒间存在大量的软团聚, 直接影响了纳米粉体的粒径大小, 同时也可以从 TEM 图中看出, 随着分散时间的延长, 纳米粉体的分布均匀性也不断得到改善. 由此可以得出, 延长分散时间可以对  $ZrO_2$  纳米粒子进行表面改性, 从而达到防止软团聚的目的.

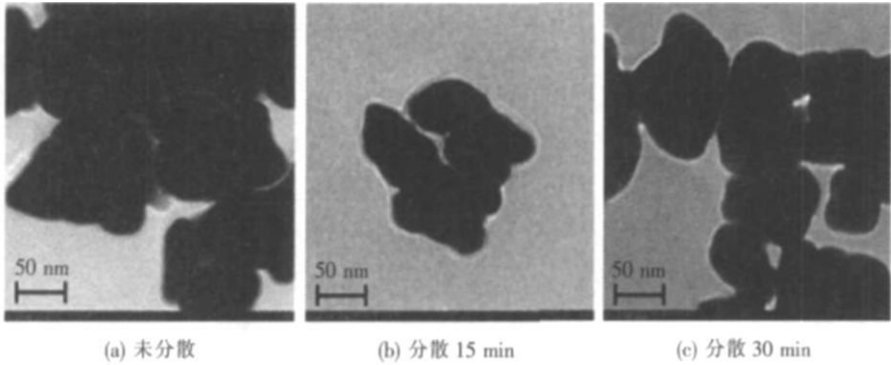


图 4 不同分散时间下  $ZrO_2$  粉体的 TEM 图  
Fig.4 TEM images of  $ZrO_2$  powder dispersed various time

2.3 比表面积分析

采用 NOVA1000e 型比表面积分析仪, 将不同温度下煅烧制得的  $ZrO_2$  粉体在 350℃处理 2 h 后进行氮气吸/脱附测定, 测得其比表面积.

粉体颗粒直径  $d$  与其重量比表面积  $S$  的关系为 (理论模型为球形) <sup>[12]</sup>:

$$d = 6/\rho S, \tag{2}$$

式中,  $d$  为颗粒直径 / $\mu m$ ;  $S$  为质量比表面积 /( $m^2/g$ );  $\rho$  为颗粒密度 /( $g/cm^3$ );  $ZrO_2$  粉体的密度为  $5.85 g/cm^3$ .

根据公式 (2) 可以换算得到  $ZrO_2$  粉体的粒径. 换算如表 2 所示.

由此可见, 随着煅烧温度的升高,  $ZrO_2$  粉体的粒径逐渐增大, 比表面积逐渐减小. 当粒径为 11.1 nm 时, 比表面积为  $92.29 m^2/g$  当粒径为 116.2 nm 时, 比表面积为  $8.83 m^2/g$  BET 的测试结果与 XRD 和 TEM 的测试结果相符, 所得的粒径大小都在同一数量级.

综合考虑  $ZrO_2$  粉体的晶相稳定性、粒径大小, 比表面积大小, 选定 600℃为最佳煅烧温度, 此时,  $ZrO_2$  粉体的粒径为 26.63 nm 时, 比表面积为  $38.5 m^2/g$  晶型为稳定的四方相结构, 具有好的催化性能.

3 结论

- (1) 当温度从 200℃升至 900℃, 粉体经历了由无定形向四方相、单斜相晶体的转变, 对应相变温度分别是 400℃、800℃.
- (2)  $ZrO_2$  粉体在 400℃时煅烧后粒径均在 25 nm 以下, 而 900℃时平均粒径最大, 在 100 nm 以上.
- (3) 随着煅烧温度的升高,  $ZrO_2$  粉体的比表面积逐渐减小, 400℃时比表面积最大为  $92.29 m^2/g$  900℃时最小为  $8.83 m^2/g$
- (4) 综合考虑  $ZrO_2$  粉体的晶相稳定性、粒径大小, 选定 600℃为最佳煅烧温度, 此时,  $ZrO_2$  粉体的粒径为 26.63 nm 时, 比表面积为  $38.5 m^2/g$  晶型为稳定的四方相结构.

## [参考文献] (References)

- [1] Maehashi T, Manuya K, Domen K, et al. Synthesis and electrochemical decontamination of platinum-palladium nano particles prepared by water-in-oil microemulsion [J]. J Electrochem Soc, 1984(5): 747
- [2] Manuya K, Maehashi T, Haraoka T, et al. Synthesis and crystallization of an isotropic shaped  $ZrO_2$  nanocrystalline powders by hydrothermal process [J]. Mater Lett, 1988, 61(3): 667.
- [3] 刘源, 钟炳, 王琴, 等. 氧化铜/氧化锆甲醇合成催化剂的性能研究 [J]. 催化学报, 1995, 16(6): 442-446  
Liu Yuan, Zhong Bing, Wang Qin, et al. Study of  $CuO/ZrO_2$  catalysis for methanol synthesis from  $CO/H_2$  [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1995, 16(6): 442-446 (in Chinese)
- [4] 朱江, 周俊, 刘琪, 等. 纳米  $ZrO_2$  粉末在植物蛋白质测定中的催化作用 [J]. 食品科技, 2005(6): 75-77  
Zhu Jiang, Zhou Jun, Liu Tian, et al. Catalysis of nanometer powder of  $ZrO_2$  in the protein determination of primary products [J]. Food Science and Technology, 2005(6): 75-77 (in Chinese)
- [5] 李燕, 朱江, 陈祖耀.  $ZrO_2$  纳米粉的制备及其催化作用 [J]. 安徽建筑工业学院学报, 1998, 6(3): 53-54  
Li Yan, Zhu Jiang, Chen Zuyao. Preparation of nanometer  $ZrO_2$  powder and its catalysis [J]. Journal of Anhui Institute of Architecture, 1998, 6(3): 53-54 (in Chinese)
- [6] 李元, 殷元骐, 高润雄, 等. 单斜及四方晶相  $ZrO_2$  催化  $CO$  加氢反应性能的比较 [J]. 分子催化, 1999, 13(3): 186-192  
Li Yuan, Yin Yuanqi, Gao Runxiong, et al. Comparison of  $CO$  hydrogenation on monoclinic and tetragonal  $ZrO_2$  catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1999, 13(3): 186-192 (in Chinese)
- [7] 张海民. 醇-水溶液法制备  $ZrO_2$  纳米粉及其性能研究 [D]. 内蒙古: 内蒙古大学理工学院, 2006, 7-10  
Zhang Haimin. The study of the preparation and the make of  $ZrO_2(3Y)$  by the mellow-watery solution [D]. Huhahaote Inner Mongolia University Institute of Technology, 2006, 7-10 (in Chinese)
- [8] 许红亮, 卢红霞, 王海龙, 等. 四方相氧化锆粉体制备工艺研究 [J]. 中国陶瓷, 2008, 44(6): 43-44  
Xu Hongliang, Lu Hongxia, Wang Haibing, et al. Preparation of tetragonal zirconia's powder [J]. China Ceramics, 2008, 44(6): 43-44 (in Chinese)
- [9] 张渊明, 霍慧芳, 庞先杰, 等.  $ZrO_2$  超细粒子的制备与表征 [J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 1998, 19(3): 64-68  
Zhang Yuanning, Huo Huifang, Pang Xianjie, et al. The preparation and characterization of ultrafine  $ZrO_2$  [J]. Journal of Jinan University: Natural Science Edition, 1998, 19(3): 64-68 (in Chinese)
- [10] 郭源源, 吴基球.  $CeO_2 - Y_2O_3$  共稳定纳米四方多晶氧化锆粉体的制备与研究 [J]. 中国陶瓷, 2007, 43(5): 3-6  
Guo Yuanyuan, Wu Jiqiu. Preparation and study of TZP nano-powder doped by ceria/yttria multi-stabilizer [J]. China Ceramics, 2007, 43(5): 3-6 (in Chinese)
- [11] 谭强强, 唐子龙, 张中太, 等. 纳米四方多晶氧化锆粉末的超强碱共沉淀法制备及性能表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1025-1028  
Tan Qiangqiang, Tang Zilong, Zhang Zhongtai, et al. Study on the process and properties of nano-sized polycrystal zirconia powders by co-precipitation in super-alkaline medium [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(12): 1025-1028 (in Chinese)
- [12] 刘桂珍, 周建. 纳米  $ZrO_2$  的应用及粒度测量分析 [J]. 国外建材科技, 2007, 28(6): 13-16  
Liu Guizhen, Zhou Jian. Application of nanometer  $ZrO_2$  and measuring analysis of its particle size [J]. Science and Technology of Overseas Building Materials, 2007, 28(6): 13-16 (in Chinese)

[责任编辑: 刘健]