

凝胶陈化对 ZrB_2 粉末制备的影响

杨碧云¹, 李军平², 汪庭语¹, 李锐星¹, 冯志海², 才鸿年³

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076; 3. 中国兵器装备集团公司, 北京 100089)

摘 要: 以正丙醇锆、硼酸、醋酸和 D-果糖为原料, 采用溶胶-凝胶法, 结合高温碳热还原反应制备得到了长柱状单相 ZrB_2 粉末。反应体系中, D-果糖不仅提供碳热还原反应的碳源, 同时作为化学修饰剂, 起到抑制正丙醇锆快速水解的作用。通过对比未陈化和陈化的凝胶制备得到的产物, 探讨了陈化过程对于 ZrB_2 粉末制备的影响。结果表明, 凝胶陈化有利于 ZrO_2 向 ZrB_2 的完全转化。当起始原料满足 $n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5\sim 4$, $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 7$ 时, 采用室温陈化 7 d 的凝胶在 1550°C 保温 2 h 可获得长度为 $4\sim 7\ \mu\text{m}$, 横截面等效直径约为 $1\ \mu\text{m}$, 长径比约为 $4\sim 7$, 比表面积为 $2.53\ \text{m}^2/\text{g}$, $D_{50} = 6.46\ \mu\text{m}$ 的单相长柱状 ZrB_2 粉末。

关 键 词: 陈化; 溶胶-凝胶; 合成; ZrB_2

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Effects of Gel Aging on Synthesis of ZrB_2 Powders

YANG Bi-Yun¹, LI Jun-Ping², WANG Ting-Yu¹, LI Rui-Xing¹, FENG Zhi-Hai², CAI Hong-Nian³

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China; 3. China South Industries Group Corporation, Beijing 100089, China)

Abstract: ZrB_2 particles were synthesized by a Sol-Gel method using zirconium n-propoxide, boric acid, acetic acid and D-fructose. D-Fructose acts as both a modifier and a carbon source for carbothermal reduction reaction. For comparison, both nascent state gel and aged gel were used to clarify the aging-time-dependent mechanism for ZrB_2 synthesis. As a result, a single phase ZrB_2 powder with a uniform size and shape distribution can be obtained from the aged gel with a boron and carbon to zirconium molar ratio of $3.5\sim 4$ and 7, respectively, after reduced at 1550°C for 2 h. Besides, the synthesized ZrB_2 particles exhibit prism-like morphology with average particle size of *ca.* $4\sim 7\ \mu\text{m}$ in length, $1\ \mu\text{m}$ in diameter of excircle of the cross-section and $4\sim 7$ in aspect ratio, when initial raw materials ratio $n(\text{B})/n(\text{Zr})$ is $3.5\sim 4$ and $n(\text{C})/n(\text{Zr})$ is 7. The median diameter D_{50} is $6.46\ \mu\text{m}$ and specific surface area is about $2.53\ \text{m}^2/\text{g}$. Furthermore, a complete carbothermal reduction of ZrO_2 can be achieved using the aged gel.

Key words: aging; Sol-Gel; synthesis; ZrB_2

收稿日期: 2013-10-30; 收到修改稿日期: 2013-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(51372006); 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)

National Natural Science Foundation of China (51372006); Scientific Research Starting Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education, Start-Up Fund for High-End Returned Overseas Talents (Renshet-inghan 2010, No. 411)

作者简介: 杨碧云(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: yangbiyun08@163.com

通讯作者: 李锐星, 教授. E-mail: ruixingli@yahoo.com

ZrB₂ 陶瓷具有高熔点(3250 °C)、高硬度(22 GPa)、高热导率和电导率以及优异的抗热震性能,是很有前景的超高温材料,有望在火箭发动机和超音速飞机等领域得到应用^[1-3]。

合成 ZrB₂ 陶瓷粉末的方法有很多,如固相反应法^[4]、水热法^[5]、机械合金化法^[6]以及高温自蔓延法^[7]等。然而,由于上述方法所需的温度较高或者条件较为苛刻,合成出的粉末在颗粒尺寸、纯度等方面往往不能满足科研或者生产的需要。与之相比,溶胶-凝胶法在制备过程中可生成无定形的亚稳相,反应物在分子水平均匀混合,是一种有效的低温合成陶瓷粉末的方法。迄今,许多课题组采用溶胶-凝胶法成功制备得到了不同种类的陶瓷粉末,如 TiB₂^[8]、ZrC^[9]、SiC^[10]等。但是,有关溶胶-凝胶法合成 ZrB₂ 粉末的报道还很少。Xie^[11]和 Yan^[12]等分别选用正丙醇锆和氧氯化锆作为锆源,酚醛树脂和硼酸作为碳源和硼源,通过溶胶-凝胶法制备得到球形 ZrB₂ 颗粒。此外,李运涛等^[13]采用自制的聚乙酰丙酮锆作为锆源,酚醛树脂和硼酸作为碳源和硼源,通过液相前驱体转化法也制备得到 ZrB₂ 颗粒。本课题组前期也采用不同的方法制备得到了不同形貌(等轴状、球形、链状、板状)的 ZrB₂ 颗粒^[14-16]。

本研究采用小分子有机物 D-果糖(左旋糖)作为碳源,通过溶胶-凝胶法制备颗粒形貌为长柱状的 ZrB₂ 粉末。

1 实验方法

1.1 实验原料

正丙醇锆(Zr(OPr)₄)(70wt%正丙醇溶液,上海晶纯试剂有限公司);硼酸(H₃BO₃)、D-果糖(C₆H₁₂O₆)、醋酸(AcOH)和乙醇(C₂H₅OH)(分析纯,北京化工厂)。

1.2 实验步骤

ZrB₂ 粉末的制备工艺流程图如图 1 所示。将一定量的 H₃BO₃(3.0 g)和 C₆H₁₂O₆(1.8 g)加入到连续搅拌的 C₂H₅OH(20 mL)中,并在 60 °C 保温条件下搅拌 10 min,得到无色澄清混合溶液 1。将 Zr(OPr)₄(6.0 mL)滴加到 AcOH(10.0 mL)中,得到混合溶液 2。在磁力搅拌条件下,将溶液 2 缓慢加入到溶液 1 中,得到黄色胶体。将所得湿凝胶一部分直接转移到干燥箱中 80 °C 干燥 6 h,另一部分则在室温陈化 7 d 后再进行干燥,干燥后再经研磨即可得到前驱体粉末。然后,将所得前驱体粉末置于氧化铝管式炉中,氩气保护气氛下分别在 1300 和 1550 °C 保温 2 h,得到最终粉末。

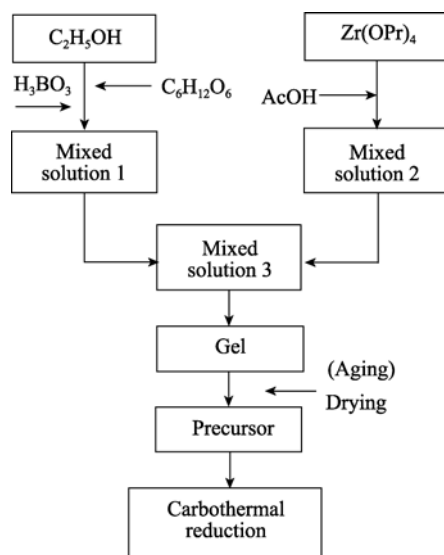


图 1 制备 ZrB₂ 粉末的工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for the synthesis of ZrB₂ powder

利用 X 射线衍射(XRD, Rigaku, D/MAX 2200 PC)分析粉体的物相组成;通过扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)表征粉体的形貌;采用激光粒度分析仪(LS Particle Size Analyzer, Beckman Coulter LS 13 320, America)分析粉体的粒度分布;通过全自动比表面积和孔径分析仪(Automated Surface Area & Pore Size Analyzer, QUADRASORB SIMP, Quantachrome, America)测定粉体的比表面积。

2 结果与讨论

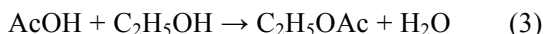
2.1 胶体的形成

在溶胶-凝胶过程中,金属无机盐或金属醇盐与适量的水混合后,发生水解-缩聚反应形成均匀的溶胶,干燥脱水后转化为凝胶。但是,金属醇盐遇水后往往迅速水解并易生成沉淀。为了抑制金属醇盐的快速水解,避免沉淀的生成,常常需要加入合适的络合剂。AcOH 是一种有效的络合剂,能够抑制金属醇盐的快速水解^[16-18]。根据文献[18],实验选用 AcOH 络合 Zr(OPr)₄, Zr(OPr)₄ 中的 OPr 基团被 AcOH 的 OAc 基团取代后,会生成一种新的螯合物 Zr(OAc)₂(OPr)₂^[18]。而这种螯合物又可以进一步与果糖发生酯交换反应^[18],生成一种多羟基化合物。值得一提的是,该体系里没有加水,但是未反应的 AcOH 与溶剂 C₂H₅OH 发生酯化反应生成水,从而有效地控制着 Zr(OAc)₂(OPr)₂ 的一系列水解反应。

$$\text{Zr(OPr)}_4 + 2\text{AcOH} \rightarrow \text{Zr(OAc)}_2(\text{OPr})_2 + 2\text{PrOH} \quad (1)$$

$$\text{PrO-Zr(OAc)}_2(\text{OPr}) + \text{HO-X-OH} \rightarrow \text{PrO-Zr(OAc)}_2\text{-O-X-OH} + \text{PrOH} \quad (2)$$

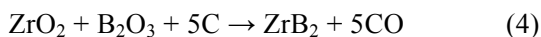
其中, X 代表 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。



$\text{Zr}(\text{OAc})_2(\text{OPr})_2$ 和 $\text{PrO-Zr}(\text{OAc})_2\text{-O-X-OH}$ 经过水解缩聚反应, 形成由 Zr-O-Zr 和 Zr-O-X-O-Zr 连接起来的三维网状结构。当所有反应完成之后, 即可得到黄色的胶体。再经干燥、研磨便可得到先驱体粉末。

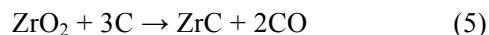
2.2 合成工艺探究

该体系生成 ZrB_2 的碳热还原反应方程式如下:



根据反应式(4), B 与 Zr 的摩尔化学计量比应该为 2, 即 $n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 2$, 但实验选用 $n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5$ 和 4, 这是因为 B_2O_3 的低熔点和高温蒸汽压的特性致使其在高温下会有所损失, 因此需适当提高硼酸的添加量。采用未陈化凝胶制得的一组不同原料配比的试样在 1550°C 保温 2 h 后的 XRD 图谱如图 2 所示。假设 D-果糖中的碳完全分解成单质碳参与反应(4), 基于该反应的化学计量比 $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 5$, 但实验结果显示, 除了 ZrB_2 以外仍残留单斜氧化锆(m-ZrO_2)和四方氧化锆(t-ZrO_2)(图 2a)。这说明 D-果糖中的碳并没有全部转化为单质碳参与碳热还原反应(4), 因此还需适当提高 D-果糖的添加量以提供充足的碳。当 $n(\text{C})/n(\text{Zr})$ 增加到 7 时, 如图 2(b)所示, t-ZrO_2 仍然存在。此时, 即使继续提高 $n(\text{B})/n(\text{Zr})$ 到 4, 仍然无法全部消除 t-ZrO_2 (见图 2c)。

根据上述结果, 将 $n(\text{C})/n(\text{Zr})$ 进一步提高到 8, 制备的 $n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5$ 和 4 两个试样的物相分析结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 此时不仅有残留的 t-ZrO_2 , 而且出现了 ZrC 。生成 ZrC 的反应方程式如下:



生成的原因是 D-果糖的添加量过高导致局部碳过量引发了反应(5)。综上所述, 使用未陈化的凝胶在 1550°C 保温 2 h 的条件下反应(4)不能进行完全, 也就无法得到单相 ZrB_2 。

鉴于此, 需要对凝胶进行陈化处理, 同样制备了 $n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5, 4, n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 7$ 的试样。图 4 给出了这两个试样在 1550°C 保温 2 h 后的 XRD 图谱。从图 4 可以看出, 当 $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 7, n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5$ 和 4 均获得了单相 ZrB_2 , 不再有残留的 t-ZrO_2 。对比图 2(b)、(c)和图 4(a)、(b), 可以发现: 采用陈化凝胶在 1550°C 保温 2 h 的条件下反应(4)可以进行完全。凝胶的陈化过程包含接枝、交联、脱水缩合、相变和结晶等过程, 这些转变会影响其物理或化学性质。对于该反应体系, 陈化过程提高了整个体系的反应活性, 有助于反应的完成。

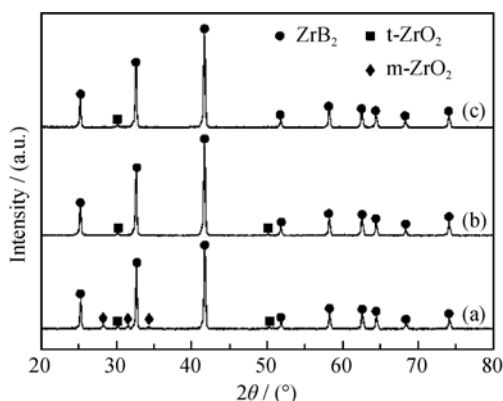


图 2 采用未陈化凝胶制备的试样在 1550°C 保温 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZrB_2 powders calcined at 1550°C for 2 h using nascent state gels

Molar ratios of (a) B/Zr = 3.5, C/Zr = 5; (b) B/Zr = 3.5, C/Zr = 7; (c) B/Zr = 4, C/Zr = 7

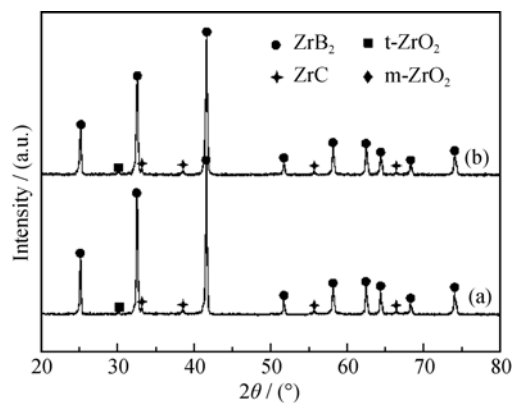


图 3 $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 8, n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5$ (a)和 (b)采用未陈化凝胶制备的试样在 1550°C 保温 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZrB_2 powders calcined at 1550°C for 2 h using nascent state gels with $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 8$ and different B/Zr molar ratios of (a) 3.5 and (b) 4

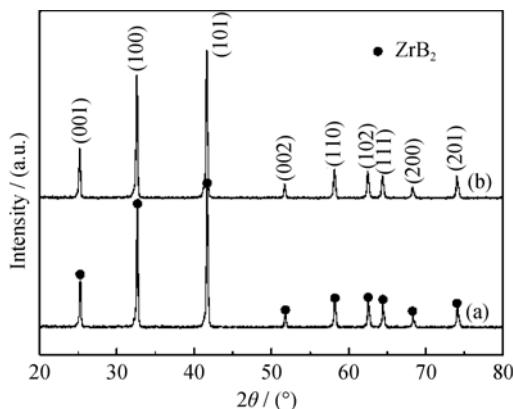


图 4 $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 7, n(\text{B})/n(\text{Zr}) = 3.5$ (a)和 (b)采用陈化凝胶制备的试样在 1550°C 保温 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZrB_2 powders calcined at 1550°C for 2 h using aged gels with $n(\text{C})/n(\text{Zr}) = 7$ and different B/Zr molar ratios of 3.5 (a) and 4 (b)

最后,实验尝试使用陈化凝胶在较低温度,即 1300 ℃ 下进行碳热还原的可能性。从图 5 可以看出,1300 ℃ 煅烧后所制得样品中 ZrB_2 的衍射峰与 1550 ℃ 相比较弱,而且存在 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 相。说明碳热还原反应(4)在 1300 ℃ 已经发生,但进行得不完全。

2.3 粉体的表征

起始原料以及合成工艺决定了粉末的最终形貌。图 6 给出了起始原料 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$, 采用陈化凝胶在 1550 ℃ 保温 2 h 得到的 ZrB_2 粉末形貌。从图 6 可以看出, ZrB_2 粉末颗粒呈长柱状, 长度为 4 ~ 7 μm , 横截面等效直径约为 1 μm , 长径比约为 4 ~ 7, 尺寸分布比较均匀。粉体有一定的团聚, 形成较大的团聚颗粒。

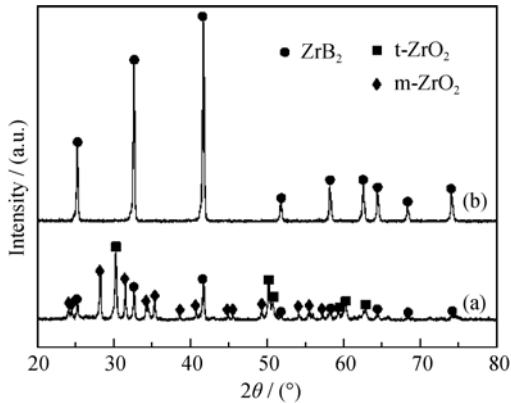


图 5 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$ 采用陈化凝胶制备的试样在(a)1300 ℃和(b)1550 ℃保温 2 h 后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of ZrB_2 powders calcined at (a) 1300 ℃ and (b) 1550 ℃ for 2 h using aged gels with molar ratios of $\text{B/Zr}=3.5$ and $\text{C/Zr}=7$

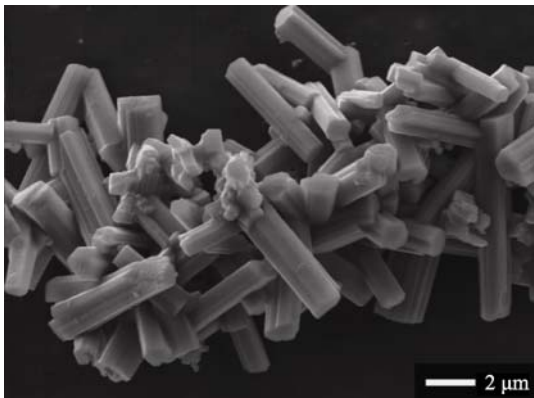


图 6 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$ 采用陈化凝胶在 1550 ℃ 保温 2 h 制备的 ZrB_2 粉末的 SEM 照片
Fig. 6 SEM image of ZrB_2 powders calcined at 1550 ℃ for 2 h using the aged gel with molar ratios of $\text{B/Zr}=3.5$ and $\text{C/Zr}=7$

图 7 为起始原料 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$, 采用陈化凝胶在 1550 ℃ 保温 2 h 制备的 ZrB_2 粉末的粒度分布图。从图 7 可以看出, ZrB_2 粉末的颗粒尺寸分布呈正态分布, 颗粒尺寸比较集中, 中位径 D_{50} 为 6.46 μm , 这与图 6 的 SEM 结果一致。

使用液氮进行比表面积测试, 所得结果如表 1 所示。结果表明, 使用未陈化凝胶得到的 ZrB_2 粉末的比表面积为 15.29 m^2/g , 而使用陈化凝胶的比表面积为 2.53 m^2/g 。这可能与陈化过程提高了反应活性, 结晶化学过程更加完全有关。

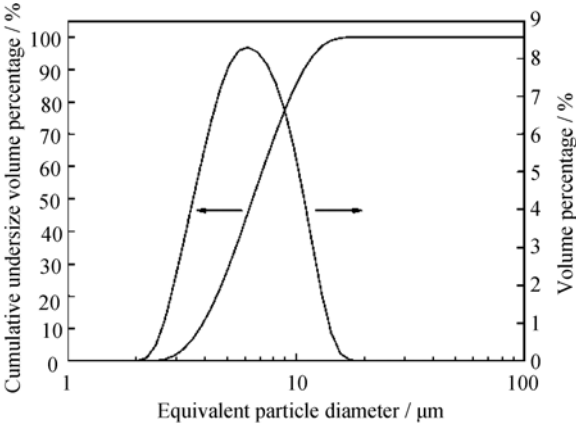


图 7 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$ 采用陈化凝胶在 1550 ℃ 保温 2 h 得到的 ZrB_2 粉末的粒度分布图
Fig. 7 Particle size distribution of ZrB_2 powders calcined at 1550 ℃ for 2 h using the aged gel with molar ratios of $\text{B/Zr}=3.5$ and $\text{C/Zr}=7$

表 1 起始原料 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$, 采用未陈化和陈化凝胶在 1550 ℃ 保温 2 h 得到的 ZrB_2 粉末的比表面积(BET)

Table1 Specific surface areas (BET) of ZrB_2 powders calcined at 1550 ℃ for 2 h using nascent state gels and aged gels with molar ratios of $\text{B/Zr}=3.5$ and $\text{C/Zr}=7$		
Sample	Gel	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
1	Nascent state	15.29
2	Aged	2.53

3 结论

在溶胶-凝胶法制备 ZrB_2 粉体过程中, 凝胶陈化有利于 ZrO_2 向 ZrB_2 的完全转化。以正丙醇锆、硼酸、醋酸和 D-果糖为原料, 采用溶胶-凝胶法, 当起始原料 $n(\text{B})/n(\text{Zr})=3.5 \sim 4$, $n(\text{C})/n(\text{Zr})=7$ 时, 采用室温陈化 7 d 的凝胶, 在 1550 ℃ 保温 2 h 后可获得颗粒形貌为长柱状, 长度为 4 ~ 7 μm , 横截面等效直径约为 1 μm , 长径比约为 4 ~ 7, 比表面积为

$2.53 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{50} = 6.46 \mu\text{m}$ 的单相 ZrB_2 粉末。

参考文献:

- [1] MORZ C. Annual mineral review: zirconium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*, 1995, **73(6)**: 141–142.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90(5)**: 1347–1364.
- [3] UPADHYA K, YANG J M, HOFFMANN W P. Materials for ultra-high temperature structural applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 1997, **76(12)**: 51–56.
- [4] QIU HUI-YU, GUO WEI-MING, ZOU JI, *et al.* ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : the effects of carbon source and reaction atmosphere. *Powder Technology*, 2012, **217(3)**: 462–466.
- [5] CHEN LU-YANG, GU YUN-LE, YANG ZE-HENG, *et al.* Preparation and some properties of nanocrystalline ZrB_2 powders. *Scripta Materialia*, 2004, **50(7)**: 959–961.
- [6] GUO SHU-QI, HU CHUN-FENG, KAGAWA Y. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(11)**: 3643–3647.
- [7] ÇAMURLU H E, MAGLIA F. Preparation of nano-size ZrB_2 powder by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29(8)**: 1501–1506.
- [8] BAČA L, STELZER N. Adapting of Sol-Gel process for preparation of TiB_2 powder from low-cost precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(5)**: 907–911.
- [9] YAN YONG-JIE, HUANG ZHENG-REN, LIU XUE-JIAN. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via Sol-Gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, **44(1)**: 81–85.
- [10] LI JIN-WANG, TIAN JIE-MO, DONG LI-MIN. Synthesis of SiC precursors by a two-step Sol-Gel process and their conversion to SiC powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(11)**: 1853–1857.
- [11] XIE YAN-LI, SANDERS JR. T H, SPEYER R F. Solution-based synthesis of submicrometer ZrB_2 and $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(5)**: 1469–1474.
- [12] YAN YONG-JIE, HUANG ZHENG-REN, DONG SHAO-MING, *et al.* New route to synthesize ultra-fine zirconium diboride powders using inorganic-organic hybrid precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(11)**: 3585–3588.
- [13] LI YUN-TAO, TAO XUE-YU, QIU WEN-FENG, *et al.* Preparation of powdered zirconium diboride by a solution precursor convention method. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2010, **37(4)**: 78–82.
- [14] LI RUI-XING, ZHANG YUN, LOU HAI-JIE, *et al.* Synthesis of ZrB_2 nanoparticles by Sol-Gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, **58(2)**: 580–585.
- [15] LI RUI-XING, LOU HAI-JIE, YIN SHU, *et al.* Nanocarbon-dependent synthesis of ZrB_2 in a binary ZrO_2 and boron system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509(34)**: 8581–8583.
- [16] ZHANG YUN, LI RUI-XING, JIANG YAN-SHAN, *et al.* Morphology evolution of ZrB_2 nanoparticles synthesized by Sol-Gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184(8)**: 2047–2052.
- [17] YI GUANG-HUA, SAYER M. An acetic acid/water based Sol-Gel PZT process I: modification of Zr and Ti alkoxides with acetic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996, **6(1)**: 65–74.
- [18] DOLLÉ M, GOSSET D, BOGICEVIC C, *et al.* Synthesis of nanosized zirconium carbide by a Sol-Gel route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27(4)**: 2061–2067.