

以炭黑为还原剂制备硅酸锆晶须的研究

王三海¹, 江伟辉^{1,2}, 冯 果¹, 刘健敏¹, 苗立锋¹, 王洪达¹

(1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333000; 2. 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

摘 要: 以无水四氯化锆为锆源, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 氟化锂为矿化剂, 乙醇为溶剂, 炭黑为还原剂, 采用非水解溶胶-凝胶法在 700 °C 制备得到硅酸锆晶须, 借助 TG-DTA、XRD 和 TEM 等测试手段研究了炭黑加入方式及用量对硅酸锆合成与形貌的影响。结果表明: 炭黑以悬浮液形式加入有助于硅酸锆的一维择优生长; 炭黑用量为 6wt% 时能获得直径为 30~90 nm, 长径比为 6~15, 沿[001]方向择优生长的硅酸锆晶须。炭黑与氧反应形成二氧化碳和一氧化碳, 炭黑加入方式及用量能够调控反应体系的氧分压。降低氧分压有利于形成更多的气相 SiF₄, 这是促进 ZrSiO₄ 一维定向生长的基础, 但氧分压过低又妨碍 ZrSiO₄ 晶体的合成。因此, 适当氧分压有利于 ZrSiO₄ 晶须的生长。

关 键 词: 非水解溶胶-凝胶法; 炭黑; 硅酸锆; 晶须

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of Zircon Whisker Using Carbon Black as Reducing Agent

WANG San-Hai¹, JIANG Wei-Hui^{1,2}, FENG Guo¹, LIU Jian-Min¹, MIAO Li-Feng¹, WANG Hong-Da¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, China; 2. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: Zircon whisker was synthesized at 700 °C *via* non-hydrolytic Sol-Gel method using anhydrous zirconium tetrachloride (ZrCl₄) as zirconium source, tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon source, lithium fluoride (LiF) as mineralizer, ethanol as solvent and carbon black as reducing agent. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction analysis (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were employed to characterize the influences of adding ways and amount of carbon black on the synthesis and morphology of zircon whisker. The results show that the carbon black added in form of suspension is favorable to the one-dimension growth of zircon. When 6wt% carbon black is added, optimized zircon whiskers are achieved along the growth direction of [001], which diameter and aspect ratio are in the range of 30~90 nm and 6~15, respectively. Because of carbon black reacting with oxygen to form carbon dioxide and monoxide, the adding way and amount of carbon black efficiently regulate the oxygen partial pressure in the reaction system. Reducing oxygen partial pressure can form more SiF₄ gas, which is the basis of one-dimensional direction growth of zircon. However, excessively low oxygen partial pressure is against the ZrSiO₄ formation. Therefore, appropriate oxygen partial pressure can promote the growth of zircon whisker.

Key words: zircon; whisker; non-hydrolytic Sol-Gel method; carbon black

收稿日期: 2013-11-26; 收到修改稿日期: 2014-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(51162013, 51362014); 江西省主要学科科学技术带头人培养计划(20113BCB22009)

National Natural Science Foundation of China(51162013, 51362014); Major Discipline Academic and Technical Leader Training Plan Project of Jiangxi Province(20113BCB22009)

作者简介: 王三海(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail:wangsanhai0@sina.com

通讯作者: 江伟辉, 教授. E-mail:jwhjiang@163.com

晶须是一种纤维状的单晶体, 直径非常小, 原子排列高度有序, 不存在大晶体中常见的缺陷(空位、孪晶或晶界等), 其强度接近完整晶体的理论值^[1], 因此晶须的制备与应用受到世界各国的高度重视。但是, 目前已实现工业化应用的晶须只有碳化硅^[2-3]、氮化硅^[4]、氧化铝^[5]、钛酸钾^[6]、氮化钛^[7]、硼酸铝^[8]和莫来石^[9-11]等少数几个品种, 而应用最广泛的碳化硅、氮化硅等非氧化物晶须价格昂贵且高温抗氧化性能差, 因此开发各种具有优异性能的晶须新材料及其制备新技术是材料学研究的一个重要方向。

硅酸锆不但具有熔点高(2500℃)、热导率低(室温下为 5.1 W/(m·℃), 1000℃为 3.5 W/(m·℃))和热膨胀系数(α)小(α 在 25~1400℃为 $4.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)等优点^[12-13], 而且化学及相稳定性好、抗氧化能力强。硅酸锆的机械强度在 1400℃高温下也不衰减, 具有比莫来石和氧化铝更好的抗热震性, 其临界热震温差 ΔT_c 达 280℃, 远高于莫来石(200℃)和氧化铝(150℃), 特别适合于在高温以及温度急剧变化的恶劣环境下使用^[14]。因此, 将硅酸锆制备成晶须, 能够充分发挥硅酸锆的优势, 使其成为一种新型耐高温、抗热震、高温强度大、化学稳定性好、抗氧化能力强的复合材料增强体。

虽然硅酸锆晶须具有非常好的应用前景, 但国内外至今还未见硅酸锆晶须的制备报道。在前期采用非水解溶胶-凝胶法低温合成硅酸锆粉体的基础上^[15], 本工作通过添加炭黑来调控硅酸锆晶体的生长形貌, 制得硅酸锆晶须, 研究了炭黑加入方式及用量对硅酸锆合成与一维择优生长的影响, 并对其显微结构进行了表征。

1 实验方法

1.1 样品制备

在手套箱中将 8 mL TEOS 加入到 100 mL 锥形瓶中, 然后依次加入无水 LiF 和无水 ZrCl_4 (用量分别按摩尔比计算: $\text{Li}:\text{Si} = 0.3$, $\text{Si}:\text{Zr} = 1.2:1$)。待混合均匀后, 按照前驱体浓度 1 mol/L 添加溶剂乙醇, 并继续搅拌, 再经 110℃油浴回流 24 h, 得到硅酸锆前驱体溶胶。

将 30 mL 乙醇倒入烧杯中, 加入聚乙烯醇缩丁醛(PVB), 不断搅拌, 待 PVB 溶解之后, 加入炭黑, 均匀搅拌, 得到炭黑悬浮液。将炭黑悬浮液缓慢加入硅酸锆前驱体溶胶中, 得到冻状凝胶, 再在 100℃干燥后, 得到硅酸锆干凝胶, 然后经 700℃热处理 30 min 获得最终产物。

1.2 样品表征

采用 NETZSC HSTA449C 综合热分析仪对凝胶粉体进行热分析(DTA - TG); 使用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction meter, XRD)对样品进行物相分析(Cu 靶, K_α 辐射, 管压为 40 kV, 管电流为 30 mA, $\lambda = 0.154$ nm, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率 $0.02^\circ/\text{min}$); 用 JEM-2010 型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察样品形貌, 并通过选区电子衍射与高分辨像分析晶须的取向生长。

2 结果与讨论

2.1 硅酸锆干凝胶热处理过程中的物相变化

为了分析添加炭黑后所得 ZrSiO_4 干凝胶在热处理过程中的物相转变过程, 首先对干凝胶进行 DTA-TG 测试, 见图 1, 其中测试气氛为空气, PVB 用量为 5wt%(占乙醇质量百分比, 下同), 炭黑用量为 3wt%。在此基础上, 对干凝胶经不同温度热处理所得样品进行 XRD 测试, 见图 2。

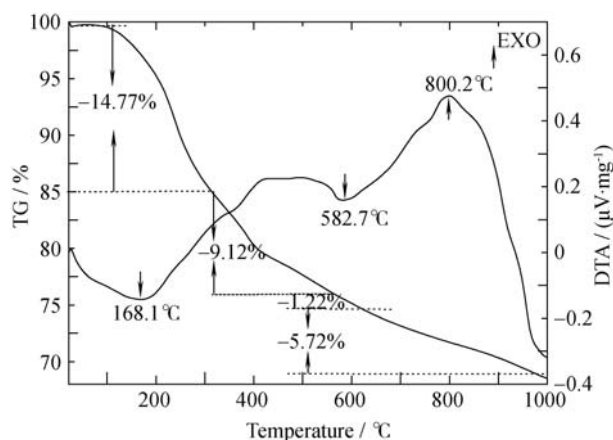


图 1 添加炭黑所制干凝胶的 DTA-TG 曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of xerogel prepared by adding carbon black

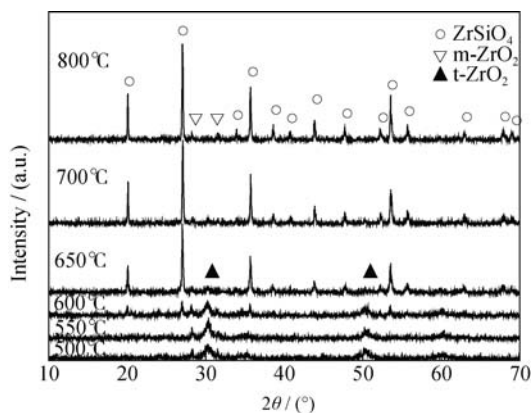


图 2 不同热处理温度所制样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples annealed at different temperatures

图 1 显示 DTA 曲线在 168.1 °C 附近出现明显的吸热峰, 对应的 TG 曲线在室温~300 °C 范围内有 14.77% 的失重, 这是由部分残余有机物的分解、前驱体缩聚反应产生的卤代烷气体以及有机溶剂的挥发所致。图 2 显示热处理温度为 500 °C 时, 样品的 XRD 图谱中出现较弱的四方氧化锆(t-ZrO₂)与单斜氧化锆(m-ZrO₂)衍射峰; 热处理温度提高到 550 °C 时, 样品的 XRD 图谱中 t-ZrO₂ 与 m-ZrO₂ 衍射峰均有所增强, 但没有新的物相形成。由此可以推断, 图 1 中 DTA 曲线在 300~550 °C 之间较宽的放热峰是由无定型 ZrO₂ 析晶形成 t-ZrO₂ 与 m-ZrO₂ 晶相以及部分炭黑氧化所引起的。当热处理温度升高到 600 °C 时, 样品的 XRD 图谱中出现微弱的 ZrSiO₄ 衍射峰; 而将热处理温度进一步提高到 650 °C, ZrSiO₄ 衍射峰强度明显提高, t-ZrO₂ 与 m-ZrO₂ 衍射峰极其微弱。由此说明图 1 中 DTA 曲线中 582.7 °C 处的吸热峰是由 ZrSiO₄ 晶相的形成所致。另外, 800 °C 热处理样品的硅酸锆衍射峰虽然比 700 °C 和 650 °C 热处理样品的有所加强, 但没有新相产生, 由此可以推断 DTA 曲线中 800.2 °C 附近较宽的放热峰与炭黑的进一步氧化有关。

2.2 炭黑添加方式对硅酸锆生长形貌的影响

图 3 为炭黑以悬浮液的形式加入硅酸锆溶胶内(a)或者炭黑与硅酸锆干凝胶直接混合(b)所得样品的 TEM 照片, 其中 PVB 用量为 5wt%, 炭黑用量为 3 wt%。从图 3 可以看出, 炭黑以悬浮液的形式加入所得的样品中出现少量直径为 40~100 nm, 长径比为 3~5 的短棒状晶体, 同时在短棒状晶体附近有较多的硅酸锆颗粒(见图 3(a))。而将炭黑与干凝胶直接混合所得的样品(见图 3 (b))基本由硅酸锆颗粒组成, 很难观察到短棒状晶体。由此可见: 以悬浮液形式向硅酸锆溶胶中加入炭黑有助于硅酸锆晶体的一维择优生长。硅酸锆凝胶在加热过程中发生了以下化学反应:

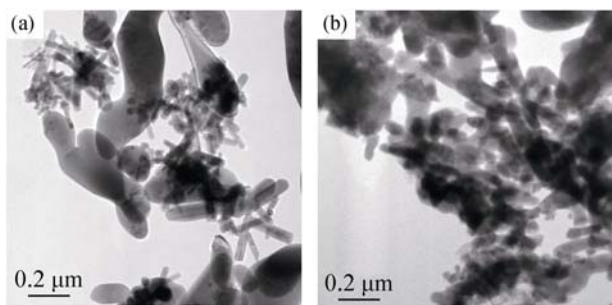
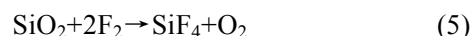
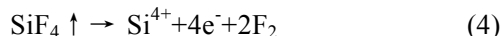
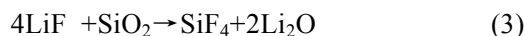


图 3 不同炭黑添加方式所得样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of samples prepared by adding carbon black with different ways

(a) In form of suspension; (b) Mixed with xerogel directly



炭黑与氧反应形成二氧化碳和一氧化碳(见反应(1)与反应(2)), 由此调控体系的氧分压。减小氧分压有利于反应向右进行产生更多的气相 SiF₄(见反应(5)), 这是促进 ZrSiO₄ 一维定向生长的基础, 但降低氧分压又妨碍 ZrSiO₄ 晶体的合成(见反应(6))。因此, 适当氧分压有利于 ZrSiO₄ 晶须的生长。炭黑以悬浮液的形式加入到硅酸锆溶胶内, 炭黑表面会形成硅酸锆凝胶保护层, 使得炭黑在高温下不会迅速氧化, 确保反应体系能维持适中的氧分压, 从而有助于硅酸锆的一维择优生长。而将炭黑与硅酸锆干凝胶直接混合, 炭黑表面没有保护层, 它在高温下与氧气剧烈反应而消耗大量的氧气, 导致体系氧分压过低, 不利于反应(6)的进行, 致使硅酸锆晶体难以一维生长。

2.3 炭黑添加量对硅酸锆生长形貌的影响

图 4 给出炭黑添加量分别为 0 (a)、3wt%(b)、6 wt%(c)和 9wt%(d)时所制备样品的 TEM 照片, 其中 PVB 用量为 5wt%, 炭黑以悬浮液的形式加入硅酸锆溶胶中。从图 4 可以看出, 没有添加炭黑时, 样品由无规则形状的硅酸锆颗粒组成; 当加入 3wt% 炭黑时, 出现少量直径为 40~100 nm, 长径比为 3~5 的短棒状晶体, 并在短棒状晶体附近存在较多的硅酸锆颗粒; 当炭黑添加量增加到 6wt% 时, 样品中主要由大量直径为 30~90 nm, 长径比为 6~15 的硅酸锆晶须组成, 并含有少量的硅酸锆颗粒; 炭黑添加量进一步增加到 9wt% 时, 硅酸锆晶须的数量却明显减少, 样品中还夹杂着大量的硅酸锆颗粒。由此可见, 适量的炭黑有助于硅酸锆晶须的一维生长, 而过多或过少的炭黑都不利于制备硅酸锆晶须。究其原因, 炭黑过少时, 体系氧分压过大, 不利于 SiF₄ 生成(见反应(5)), 这就抑制了硅酸锆的一维生长; 而炭黑过多则会使氧分压过小, 这又会影响硅酸锆的合成(见反应(6)), 同样不利于硅酸锆晶须的生长。只有当炭黑适量(6wt%)时, 氧分压大小适中, 有助于硅酸锆晶须的一维择优生长。不过, 由于通常使用的炭黑具有一定的颗粒分布, 加之炭黑与硅酸锆干凝胶粉混合难以达到理想的均匀性, 造成反应体系内局部的氧分压不一致, 导致在形成硅酸锆晶须的同时也产生了少量的硅酸锆颗粒。

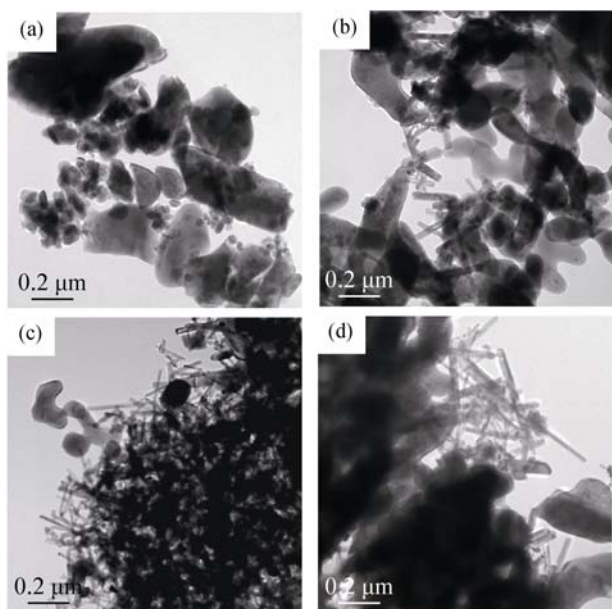


图 4 不同炭黑含量制备样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photographs of samples prepared at different carbon black contents

(a) 0; (b) 3wt%; (c) 6wt%; (d) 9wt%

2.4 硅酸锆晶须的结构表征

图 5 给出硅酸锆晶须的 TEM 照片、选区电子衍射花样(SAED)及高分辨透射电镜(HRTEM)照片。从图 5(a)可以明显看出, 硅酸锆晶须表面光洁、轮廓清晰、发育良好、直晶率较高。通过对图 5 (a)中电子衍射花样的标定可以证明硅酸锆晶须为单晶结构, 经计算得出其晶胞参数为: $a = b = 0.6612 \text{ nm}$, $c = 0.5993 \text{ nm}$, 与硅酸锆(PDF#06-0266)的晶胞参数一致。此外, 从图 5(a)还可以得知硅酸锆晶须的晶带轴为 $[010]$, 再结合图 5(b)的高分辨 HRTEM 照片对 (101) 及 $(10\bar{1})$ 晶面的标定, 可以确定硅酸锆晶须的生长方向平行于 $[001]$, 即沿 c 轴择优生长。

3 结论

实验以炭黑为还原剂, 采用非水解溶胶-凝胶

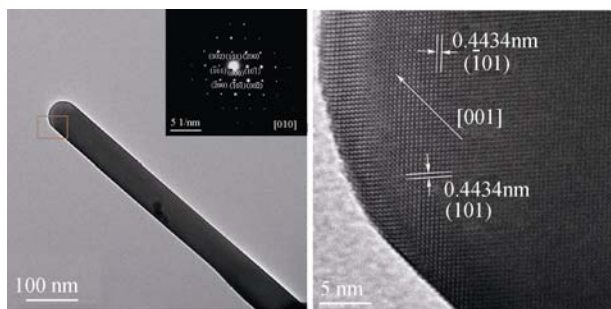


图 5 硅酸锆晶须的(a)TEM 和(b) HRTEM 照片

Fig. 5 (a) and HRTEM (b) images of zircon whisker
Inset in Fig. 5 (a) is the corresponding SAED pattern

法在 700°C 制备出硅酸锆晶须。研究表明: 炭黑以悬浮液的形式加入有助于硅酸锆的一维择优生长。当炭黑添加量为 6 wt% 时可获得直径为 30~90 nm, 长径比为 6~15, 沿 $[001]$ 方向择优生长的硅酸锆晶须, 添加过多或过少的炭黑均会影响硅酸锆晶须的生长。炭黑作为还原剂调控反应过程中的氧分压大小, 是能否制备硅酸锆晶须的关键。

参考文献:

- [1] 李武. 无机晶须. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-2.
- [2] LI S, ZHANG Y, HAN J, *et al.* Fabrication and characterization of SiC whisker reinforced reaction bonded SiC composite. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(1): 449-455.
- [3] FU Q G, LI H J, SHI X H, *et al.* Microstructure and growth mechanism of SiC whiskers on carbon/carbon composites prepared by CVD. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(19): 2593-2597.
- [4] ZHU X W, SAKKA Y, SUZUKI T S. The c -axis texturing of seeded Si_3N_4 with b - Si_3N_4 whiskers by slip casting in a rotating magnetic field. *Acta Mater.*, 2010, **58**(1): 146-161.
- [5] LI J, LI W, NAI X Y, *et al.* Synthesis and formation of alumina whiskers from hydrothermal solution. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**(1): 177-181.
- [6] BAO N Z, SHEN L M, FENG X, *et al.* High quality and yield in potassium titanate whiskers synthesized by calcination from hydrous titania. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (3): 326-330.
- [7] KRISHNARAO R V, SUBRAHMANYAM J, YADAGIRI M. Formation of TiN whiskers through carbothermal reduction of TiO_2 . *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(8): 1693-1699.
- [8] KIM S W, LEE S G, KIM J K, *et al.* Synthesis of aluminum borate whiskers via flux method with and without microwaves. *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(4): 1445-1447.
- [9] ZHANG J, WU H, ZHANG S, *et al.* Preparation of mullite whiskers and their enhancement effect on ceramic matrix composites. *J. Wuhan Univ. Technol-Mat. Sci. Edit.*, 2013, **28**(3): 471-475.
- [10] JIANG W H, PENG Y F, LIU J M, *et al.* Preparation of mullite whisker via non-hydrolytic Sol-Gel route. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(5): 532-536.
- [11] 江伟辉, 彭永烽, 刘健敏, 等. 一种非水解溶胶-凝胶工艺制备莫来石晶须的方法. 中国: CN101498049. 2009.08.05.
- [12] SHOYAMA M, MATSUMOTO N, HASHIMOTO T, *et al.* Sol-Gel synthesis of zircon—effect of addition of lithium ions. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(19): 4821-4828.
- [13] TARTAJ P. Zircon formation from nanosized powders obtained by a reverse micelle process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(1): 222-224.
- [14] MORI T, YAMAMURA H, KOBAYASHI H, *et al.* Preparation of high-purity sZrSiO_4 powder using Sol-Gel processing and mechanical properties of the sintered body. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(9): 2420-2426.
- [15] JIANG W H, ZHANG T, ZHU Q X, *et al.* Effect of non-hydrolytic gelation process on synthesis of zircon at low temperature. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(3): 383-386.