

## 尿素法制备纳米氮化锆粉体

马西飞, 康 庄, 黄 晓, 张国军

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 利用尿素为固体氮源, 通过尿素分子与  $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  无机锆盐发生络合反应得到 Z-U 和 ZO-U 两种 ZrN 陶瓷的前驱体, 两种前驱体在较低温度下热裂解都可以得到 ZrN 陶瓷粉体。使用 FT-IR 对前驱体分子进行了结构分析, 采用 TG-DTA 跟踪了前驱体的热裂解过程, 并通过 XRD 和 SEM 对最终热裂解获得的 ZrN 产物进行了表征, 探讨了不同锆源制备前驱体的热裂解反应历程及其对产物 ZrN 的影响。结果显示: 结晶水的存在对络合反应有较大影响, 从而造成两种前驱体分子结构上存在较大差异; 尽管热裂解反应历程相似, 由于前驱体分子结构不同, 获得的 ZrN 粉体在纯度和形貌上存在较大差异; Z-U 前驱体更容易得到纯度高的 ZrN 纳米粉体。

**关 键 词:** 氮化锆; 尿素; 纳米粉体

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A

## Synthesis of ZrN Nanopowder via Soft Urea Pathway

MA Xi-Fei, KANG Zhuang, HUANG Xiao, ZHANG Guo-Jun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** High pure ZrN nanopowder was synthesized from Z-U or ZO-U precursors by using  $\text{ZrCl}_4$  and  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  as zirconium source, urea as solid N source. The preceramic precursors characterized by FT-IR were prepared via coordination between zirconium ions and urea molecules. Both precursors were further pyrolyzed at relatively low temperatures to yield ZrN. XRD and SEM techniques were used to examine the microstructures of the ceramic powders, while TG-DTA was used to study the pyrolysis process. It appears that the crystal water has strong effect on the coordination chemistry of Zr ions, resulting in obvious differences in molecular structures of two precursors. Such structural differences have strong effects on purity and morphologies of the as-prepared ZrN nanopowder. Apparently, the Z-U precursor from  $\text{ZrCl}_4$  is more liable to acquire high pure ZrN nanopowder.

**Key words:** ZrN; urea; nanopowder

氮化锆(ZrN)具有高硬度、高熔点、高电导率、化学稳定性和热稳定好等特点, 是很好的耐磨耐熔材料。在机械切削加工工业中, 它已广泛应用于切削刀具以提高耐磨性, 延长刀具的使用寿命<sup>[1-2]</sup>。由于锆原子具有较小的中子吸收截面, 在新型核燃料保护外壳中氮化锆也有潜在的应用价值<sup>[3-4]</sup>。另外, 氮化锆还可以用于 AION 材料的增韧<sup>[5-6]</sup>, 制作耐火

材料<sup>[7]</sup>、传感器<sup>[8]</sup>、Josephson 结构电子器件、低温温度计、金属基晶体管<sup>[9]</sup>、金属栅极以及电接触层<sup>[10-11]</sup>等。

ZrN 的合成方法主要分为物理法和化学法。物理法主要有物理气相沉积和磁控溅射<sup>[12-13]</sup>。与物理方法相比较, 化学方法更加多样化, 更易实现规模化生产。化学法主要包括  $\text{ZrO}_2$  碳热还原氮化法<sup>[8, 14]</sup>、

收稿日期: 2014-05-19; 收到修改稿日期: 2014-06-23

基金项目: 中国科学院百人计划; 教育部留学归国人员科研启动基金

Hundred Talent Program of CAS; Project-sponsored by SRF for ROCs, SEM

作者简介: 马西飞(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: maxifei@126.com

通讯作者: 黄 晓, 教授. E-mail: xiaohuang@mail.sic.ac.cn; 张国军, 教授. E-mail: gjzhang@mail.sic.ac.cn

微波等离子体法<sup>[15]</sup>、机械合金化法<sup>[16]</sup>、高温自蔓延法<sup>[17]</sup>和锆导线爆炸法<sup>[18]</sup>等。化学方法主要以金属、金属氧化物或者合适的金属化合物作为锆源,以气体作为氮源,例如使用  $N_2$  可以在  $1600^\circ\text{C}$  左右,在碳黑、石墨或金属  $Mg$  等还原剂存在下实现氮化<sup>[19]</sup>,但该反应的最大缺点是反应温度高、时间长、难以获得细的粉体。另一种常见的气体氮源是  $NH_3$ ,氮化反应在  $1000^\circ\text{C}$  左右即可进行<sup>[20]</sup>,该反应的缺点是使用大量刺激性气体,过程比较危险,对实验设备要求比较苛刻。1995 年,Podsiadlo 首次使用尿素作为氮源合成金属氮化物获得成功<sup>[21]</sup>。此后,尿素被认为是一种价廉、安全的氮源而被广泛应用在氮化物的合成中<sup>[22-23]</sup>。但目前采用尿素作为固体氮源合成超高温氮化物陶瓷,如氮化锆粉体的工作尚未见报道。本工作以尿素为氮源,在较低温度下合成了高纯度纳米氮化锆粉体,并分析了不同锆源对前驱体的分子结构差异以及对  $ZrN$  制备的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 前驱体的制备及表征

将一定量的  $ZrCl_4$  或  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  分别溶解在两倍质量的无水乙醇中,室温搅拌 2 h 使无机锆盐醇解从而得到澄清的醇锆溶液。然后加入适当量的尿素(尿素与锆的摩尔比为 4),搅拌 1 h 后得到透明的溶液。将该溶液通过旋转蒸发浓缩后,转入  $80^\circ\text{C}$  烘箱中固化后获得两种前驱体。由  $ZrCl_4$  得到的前驱体称为 Z-U,由  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  得到的前驱体称为 ZO-U。

将所得到的 Z-U 和 ZO-U 粉体与  $KBr$  压片后,用 FT-IR(Thermo Nicolet Nexus)进行表征。

### 1.2 前驱体的陶瓷化及表征

将 Z-U 或 ZO-U 转入氧化铝坩埚中,在氮气气氛下分别在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  和  $1400^\circ\text{C}$  进行热裂解反应,保温时间均为 2 h。

用 XRD(Rigaku D/Max-2200,  $Cu K\alpha$  靶)表征所得粉末的晶体结构,用 SEM(日立 S-4800)观察粉体的形貌,并通过 TG-DTA(Netzsch STA 449 F3)曲线监测前驱体的反应历程。

## 2 结果与讨论

图 1 为尿素、Z-U 和 ZO-U 的红外光谱图,  $2800\text{ cm}^{-1}$  波数以上是各种 O-H、N-H 和 C-H 的吸收范围。由于体系的复杂性或可能存在的氢键作用,该范围红外吸收宽而且复杂,但仍可以看出 Z-U 在  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

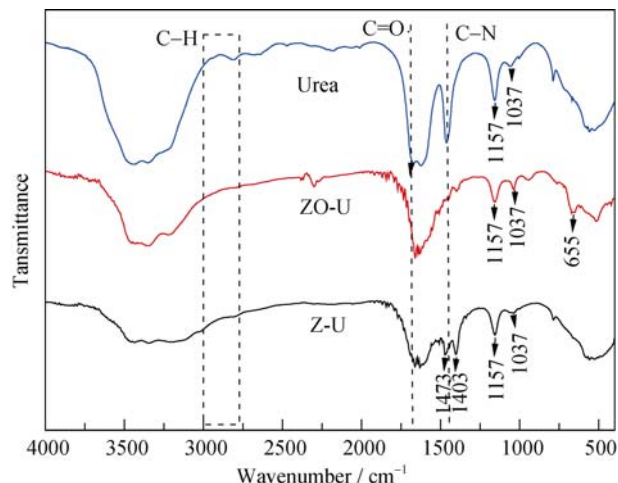


图 1 尿素、Z-U 和 ZO-U 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of urea, Z-U and ZO-U

存在 C-H 间的伸缩振动吸收,这应来自  $ZrCl_4$  醇解后乙醇中的甲基和亚甲基的吸收<sup>[24]</sup>,而 ZO-U 没有这一吸收,这说明  $ZrCl_4$  在反应中发生显著醇解,而  $ZrOCl_2$  没有。Z-U 在  $1403\text{ cm}^{-1}$  存在 C-H 弯曲振动<sup>[25]</sup>,而 ZO-U 则无此吸收,这进一步证明了上述现象。由于 1 mol  $ZrOCl_2$  中包含 8 mol 的结晶水,结晶水释放后很有可能使  $ZrOCl_2$  发生水解而非醇解。与 Z-U 相比,ZO-U 在  $655\text{ cm}^{-1}$  处可以清楚地观察到  $Zr-O-Zr$  的吸收<sup>[25]</sup>。这是由于水解产物更易缩合,在浓缩和干燥过程中生成  $Zr-O-Zr$  键。显然,用不同锆源制备的前驱体在分子结构上存在明显的差异,这会对产物产生很大的影响。

进一步比较  $1670\text{ cm}^{-1}$  附近来自尿素的羰基吸收,可以看到与尿素相比,Z-U 和 ZO-U 中的羰基吸收波长明显红移。这是由于锆离子和 C=O 中的氧配位降低了氧的电子云密度,从而削弱了 C=O 键的强度。另一个明显的变化是尿素和 Z-U 都显著存在  $1470\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰,这是来自 C-N 键的不对称伸缩振动<sup>[26]</sup>,该吸收在 ZO-U 中几乎消失。

结合红外吸收谱图和对氯化锆、氯氧锆溶胶-凝胶过程的分析<sup>[27]</sup>,如图 2 所示,氨基氢与 ZO-U 中的 O 形成氢键,可以抑制 N-C-N 的不对称伸缩振动。但 Z-U 中不存在这种现象。这一假想还需后续进一步的实验和计算来加以证明。

图 3 为 Z-U 和 ZO-U 前驱体的 TG 和 DTA 曲线,显示 Z-U 和 ZO-U 热分解和反应历程非常相似。在  $200\sim 400^\circ\text{C}$  范围,尿素发生分解缩聚过程<sup>[28]</sup>;在  $820^\circ\text{C}$  左右,二者开始氮化。Z-U 的 DTA 曲线在  $500^\circ\text{C}$  的小峰对应乙基降解<sup>[29]</sup>,这与红外谱图推测 Z-U 发生醇解的结论是相吻合的。

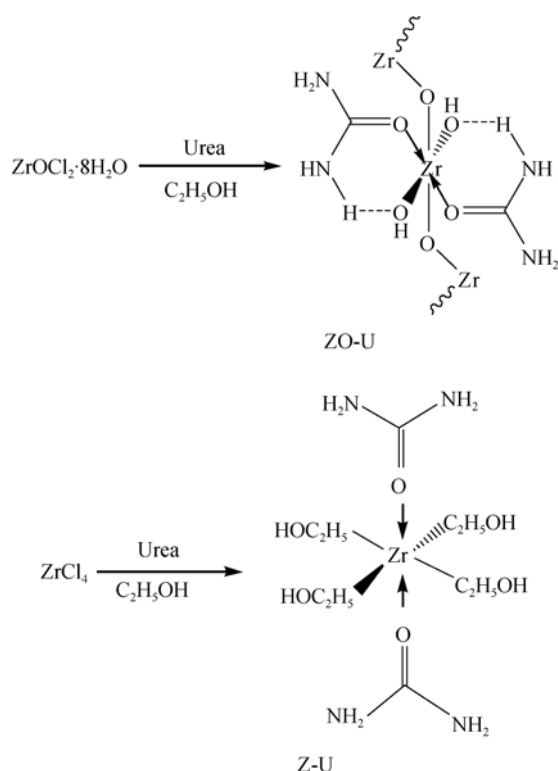


图 2 ZO-U 与 Z-U 可能存在的分子结构示意图  
Fig. 2 Proposed molecular structure of ZO-U and Z-U

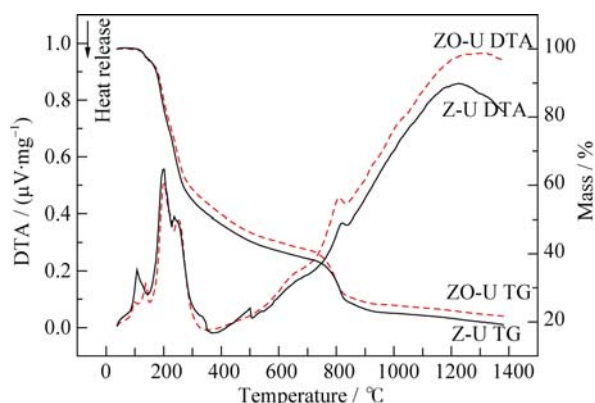


图 3 Z-U 和 ZO-U 前驱体的 TG 和 DTA 曲线  
Fig. 3 TG and DTA curves of the Z-U and ZO-U precursors

图 4 是不同前驱体在不同温度下热裂解产物的 XRD 图谱, 由图 4 中可以看出, Z-U 样品经 1000℃ 裂解主要得到  $\text{ZrO}_2$  相, 提高热解温度,  $\text{ZrO}_2$  相逐渐减少, 经 1400℃ 裂解后可以得到纯相  $\text{ZrN}$ 。而 ZO-U 样品经 1400℃ 裂解后仍存在明显的  $\text{ZrO}_2$  相。进一步提高尿素与氯氧锆的摩尔比至 6, 经 1400℃ 裂解后, 虽然  $\text{ZrO}_2$  相随之减少, 但仍未能得到纯相的  $\text{ZrN}$ 。由于反应历程非常接近, Z-U 和 ZO-U 的热裂解产物的差异是由前驱体的结构不同造成的。

图 5 是不同前驱体在 1400℃ 热裂解产物的 SEM 照片, 从图 5 可以看出, Z-U 前驱体与 ZO-U 前驱体裂解产物在形貌上有着很大的区别。Z-U 前驱体裂解

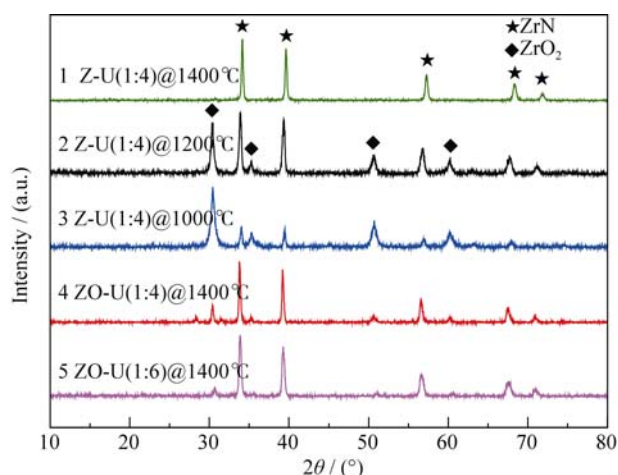


图 4 不同前驱体在不同温度下热裂解产物的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of the products from different precursors pyrolyzed at different temperatures  
From top to bottom: products of Z-U pyrolyzed at 1400℃, 1200℃, 1000℃ and ZO-U pyrolyzed at 1400℃ in  $\text{N}_2$  for 2 h, respectively

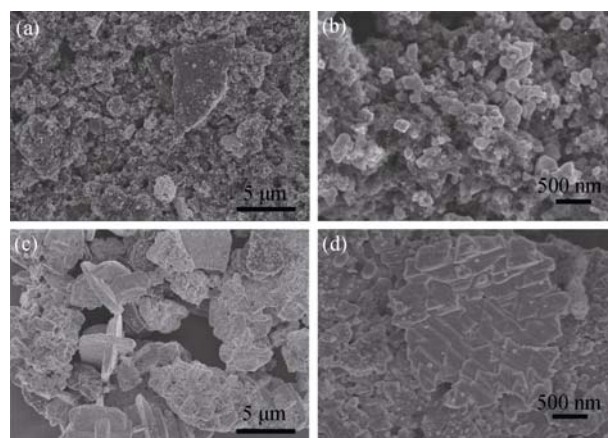


图 5 不同前驱体在 1400℃ 热裂解产物的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of the products from different precursors pyrolyzed at 1400℃  
(a, b) from Z-U; (c, d) from ZO-U

得到近球形的纳米粉体, 其粒子大小在几十到 100 nm 左右。ZO-U 前驱体裂解产物的尺寸要大得多, 而且大多团聚成板状物。仔细观察图 5(d)可以看出 ZO-U 前驱体裂解产物呈短棒状, 棒长在 500 nm 到几微米。有文献采用  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  为起始物经过溶胶-凝胶反应可以得到短棒状的  $\text{ZrO}_2$ <sup>[30]</sup>。因此, 在 ZO-U 前驱体中也可能生成了棒状 Zr 的水解产物, 在后续的氮化反应中成为模板将棒状形貌传递给反应产物。

### 3 结论

1) 通过尿素与无机锆盐络合反应制备了两种前驱体 Z-U 和 ZO-U, 经高温热裂解反应得到了相应的  $\text{ZrN}$  陶瓷粉体。与传统工艺相比, 以尿素为固体氮源,

更为经济安全, 氮化温度相对较低, 反应时间较短。

2) Z-U 与 ZO-U 热裂解反应的历程几乎一致, 但是裂解产物在纯度和形貌上有较大差异。以  $\text{ZrCl}_4$  为起始物可获得呈近球形纯相 ZrN 纳米粉体; 而以  $\text{ZrOCl}_2$  为起始物, 得到的粉体粒子较大, 呈短棒状, 并进一步团聚成板状, 还存在少量  $\text{ZrO}_2$ 。

3) 由于结晶水的存在,  $\text{ZrOCl}_2$  通过水解, 而  $\text{ZrCl}_4$  则是通过醇解得到前驱体。水解和醇解的不同导致前驱体的结构发生明显改变, 还最终影响产物的纯度和形貌。

## 参考文献:

- [1] SUN F H, ZHANG Z M, CHEN M, *et al.* Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co-cemented tungsten carbide tools. *Diam. Relat. Mater.*, 2003, **12**(3/7): 711–718.
- [2] ADACHI J, KUROSAKI K. Thermal and electrical properties of zirconium nitride. *J. Alloys Compd.*, 2005, **399**(1/2): 242–244.
- [3] TANG Y, ZHANG G J, XUE J X, *et al.* Densification and mechanical properties of hot-pressed ZrN ceramics doped with Zr or Ti. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(7): 1363–1371.
- [4] STREIT M, INGOLD F, POUCHON M, *et al.* Zirconium nitride as inert matrix for fast systems. *J. Nucl. Mater.*, 2003, **319**(1): 51–58.
- [5] ZHAO X J, CHEN D L, RUB H Q, *et al.* Zirconium nitride nano-particulate reinforced Alon composites: fabrication, mechanical properties and toughening mechanisms. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(5): 883–892.
- [6] ZHANG N, ZHAO X J. Thermal shock behavior of nano-sized ZrN particulate reinforced AlON composites. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(1): 367–375.
- [7] ANDRIEVSKI R A. Nanomaterials based on high-melting carbides, nitrides and borides. *Usp. Khim.*, 2005, **74**(12): 1163–1175.
- [8] OYAMA S T, YU C C, RAMANTHAN S. Transition metal bimetallic oxycarbides: synthesis, characterization, and activity studies. *J. Catal.*, 1999, **184**(2): 535–549.
- [9] WU D, ZHANG Z, FU W, *et al.* Structure, electrical and chemical properties of zirconium nitride films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. A*, 1997, **64**(6): 593–595.
- [10] ALEXANDER A M, HARGREAVES J S J. Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**(11): 4388–4401.
- [11] CHEN H Y, WANG L P, BAI J M, *et al.* In situ XRD studies of ZnO/GaN mixtures at high pressure and high temperature: synthesis of Zn-Rich  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(4): 1809–1814.
- [12] SCHAAF P, KAHLE M, CARPENE E. Reactive laser synthesis of carbides and nitrides. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**(1-4): 607–615.
- [13] VISSOKOV G, TSVATANOV T. On the plasma-chemical synthesis of nanopowders. *Plasma Sci. Technol.*, 2003, **5**(6): 2039–2050.
- [14] FU B, GAO L.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  Melilitite-type ceramics—preparation, composition, and structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **8**(4): 696–699.
- [15] CHAU L H K, KAO C C. Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders. *J. Mater. Lett.*, 2007, **61**(14): 1583–1587.
- [16] SHEERIF E, ESKANADARANY M, ASHOUR A H. Mechanically induced gas-solid reaction for the synthesis of nanocrystalline ZrN powders and their subsequent consolidations. *J. Alloys Compd.*, 2000, **313**(1/2): 224–234.
- [17] YI H C, MOORE J J. Review self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder- compacted materials. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1990, **25**(2): 1159–1168.
- [18] REDDY R S, KAMARAJ M. Generation and characterization of zirconium nitride nanoparticles by wire explosion process. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(7): 5507–5512.
- [19] YAMAMURA H, EMOTO S. Factors affecting the formation rate of ZrN by the carbothermal nitridation method. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 1998, **106**(7): 650–653.
- [20] ORHAN E F, TESSIER F, MARCHAND R. Synthesis and energetics of yellow TaON. *Solid State Sci.*, 2002, **4**(8): 1071–1076.
- [21] PODSIADLO S. Stages of the synthesis of gallium nitride with the use of urea. *Thermochim. Acta*, 1995, **256**(2): 367–373.
- [22] GIORDANO C, ANTONIRTTI M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by Sol-Gel chemistry. *Nano Today*, 2011, **6**(4): 366–380.
- [23] YAO W, MAKOWSKI P, GIORDANO C, *et al.* Synthesis of early transition metal carbide and nitride nanoparticles through the urea route and their use as alkylation catalysts. *J. Chem. Eur.*, 2009, **15**(44): 11999–12004.
- [24] WADE G Jr. Organic Chemistry, 4th Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1979.
- [25] SRIVASTAVA A. Low-temperature preparation of tetragonal zirconia. *Mater. Lett.*, 1987, **5**(3): 111–115.
- [26] STEWART J E. Infrared absorption spectra of urea, thiourea, and some thiourea-alkali halide complexes. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**(2): 248–254.
- [27] SANTOS V, ZENI M, BERGMANN C P. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by Sol-Gel process. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2008, **17**(1/2): 62–70.
- [28] QIU Y, GAO L. Synthesis of nanocrystalline CrN from  $\text{Cr}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}_3$  coordination compound. *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38**(9): 1551–1557.
- [29] ZAHARESCU M, JITIANU A. Composition and thermal stability of  $\text{SiO}_2$ -based hybrid materials TEOS-MTEOS system. *Therm. Anal. Calorim.*, 2003, **71**(2): 421–428.
- [30] YANG H Z, SHI T J, ZHAI L F, *et al.* Electrostatic spinnability of silica sol and morphologies of its electrospun product. *J. Inorg. Chem.*, 2006, **21**(5): 1273–1277.