

使用木糖醇合成纳米 ZrB_2 粉末的研究

赵 月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, 空天材料与服役教育部重点实验室, 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、乙酸、硼酸和木糖醇为原料, 采用溶胶-凝胶法, 通过碳热还原反应制备了纳米 ZrB_2 粉末。在反应体系中, 木糖醇既提供反应所需的碳, 又与硼酸形成了配位化合物。通过对凝胶前驱体粉末进行傅里叶红外光谱以及热重分析, 探讨了溶胶-凝胶反应过程对碳热还原反应温度以及凝胶陈化时间的影响。结果表明, 引入木糖醇促进了反应过程的进行, 湿凝胶无需陈化处理, 并且降低了碳热还原温度。当木糖醇与正丙醇锆的摩尔配比为 1.4 时, 使用未经陈化的凝胶前驱体, 经 1450℃ 碳热还原即可获得平均直径约 50 nm 的等轴状 ZrB_2 纳米颗粒, 粉体氧含量为 1.36wt%。

关 键 词: 纳米; 木糖醇; ZrB_2 ; 溶胶-凝胶; 合成

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis of ZrB_2 Nanoparticles by Using Xylitol

ZHAO Yue¹, LI Jun-Ping², WANG Ting-Yu¹, LI Rui-Xing¹, FENG Zhi-Hai², CAI Hong-Nian³

(1. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), 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 nanoparticles were synthesized synergistically by Sol-Gel method and carbothermal reduction reaction using zirconium *n*-propoxide, acetic acid, boric acid and xylitol as starting materials. In the reaction system, xylitol acted as a carbon source for the carbothermal reduction reaction and chelated boron, leading to the formation of coordination compound through its polyhydroxy reaction with boric acid. According to the Fourier Transform infrared spectra and thermal analysis of gel precursor, the effects of sol and gel reaction processes on the carbothermal reduction reaction temperature and gelation time were discussed. The results show that the polyhydroxy compound of xylitol is beneficial to initiate reactions and gelation, which makes the threshold throughout the whole chemical processes easy to overcome. The gel does not need aging treatment and the reaction temperature is lowered. Besides, a single phase of equiaxed ZrB_2 nanoparticles could be obtained from nascent state gel calcined at 1450 °C with $n(\text{xylitol})/n(\text{zirconium } n\text{-propoxide})$ of 1.4. The average diameter and oxygen content of ZrB_2 nanoparticles are *ca.* 50 nm and 1.36wt%, respectively.

Key words: nanoparticles; xylitol; ZrB_2 ; Sol-Gel; synthesis

收稿日期: 2015-10-18; 收到修改稿日期: 2016-1-11

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 (2010, No. 411)

作者简介: 赵 月(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 412174292@qq.com

通讯作者: 李锐星, 教授. E-mail: rli@buaa.edu.cn

ZrB₂ 陶瓷具有高熔点、高强度、高硬度以及良好的阻燃性、耐热性、耐腐蚀性等特点,在高温结构陶瓷材料、复合材料、耐火材料以及核控制材料等领域引起了广泛关注,是很有前途的超高温材料之一^[1]。

ZrB₂ 陶瓷由 ZrB₂ 粉末烧结而成, ZrB₂ 粉末的合成方法有固相反应法^[2-3]、高压法^[4]、电化学法^[5]和高温自蔓延法^[6]等。Xie 等^[7]首先采用湿化学法,分别使用正丙醇锆和硼酸作为锆源和硼源,酚醛树脂作为碳源,通过液相前驱体转化制备了 ZrB₂ 粉末。溶胶-凝胶法以其合成温度低、产物纯度高,以及反应过程容易控制等特点,成为一种较为理想的湿化学合成方法^[8]。Huang 等^[9]使用氧氯化锆和硼酸分别作为锆源和硼源,酚醛树脂作为碳源,通过溶胶-凝胶法制备了 ZrB₂ 粉末。本课题组也采用溶胶-凝胶法,通过正丙醇锆、硼酸以及不同碳源,如蔗糖^[10]和 D-果糖^[11]制备了 ZrB₂ 粉末。在湿化学合成反应体系中,提供碳热还原的碳源是多样的。糖醇作为糖的衍生物以及多元醇,理论上同样可以作为碳源,而且它含有的多羟基易与硼酸形成配位化合物。因此,本工作以木糖醇作为碳源和螯合配位体,使用正丙醇锆和硼酸,通过溶胶-凝胶及碳热还原法合成了纳米 ZrB₂ 粉末。

1 实验方法

1.1 实验原料

正丙醇锆(Zr(OPr)₄, 质量比为 70%)、木糖醇(C₅H₁₂O₅)(上海晶纯试剂有限公司); 硼酸(H₃BO₃)、乙酸(AcOH)和甲醇(CH₃OH)。

1.2 实验步骤

合成 ZrB₂ 粉末的工艺流程如图 1 所示。将 2.6 g C₅H₁₂O₅ 和 2.5 g H₃BO₃ 加入到 10 mL CH₃OH 中,在 60℃ 保温条件下持续搅拌 0.5 h, 形成混合溶液 1。将 10 mL AcOH 缓慢倒入 5.7 g Zr(OPr)₄ 中,用玻璃棒搅拌均匀,得到混合溶液 2。再将溶液 2 缓慢倒入溶液 1 中,60℃ 磁力搅拌,得到无色透明的湿凝胶。将所得湿凝胶一部分直接在 80℃ 干燥 6 h, 另一部分在 35℃ 先进行一定时间的陈化处理,之后再重复上述干燥步骤。干燥研磨后得到前驱体粉末。然后,将前驱体粉末置于氧化铝管式炉中,在氩气保护气氛下 1450℃ 保温 2 h, 冷却至室温,得到最终粉末。

使用热分析仪(TG-DSC, STA449, NETZSCH)对前驱体粉末进行热分析;使用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Tensor 27, Bruker)检测前驱体粉末的结构;采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX 2200 PC, Rigaku)

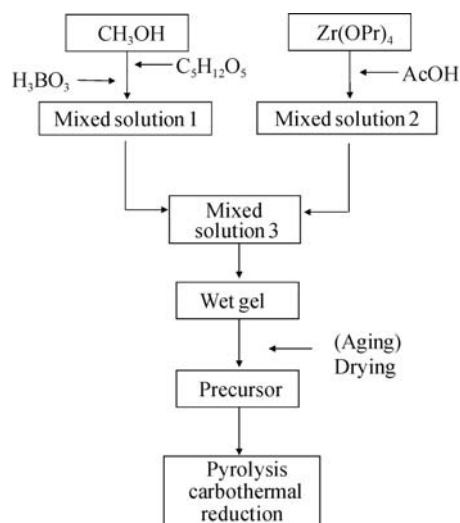


图 1 合成 ZrB₂ 粉末的工艺流程图

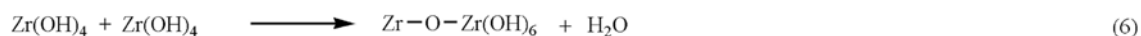
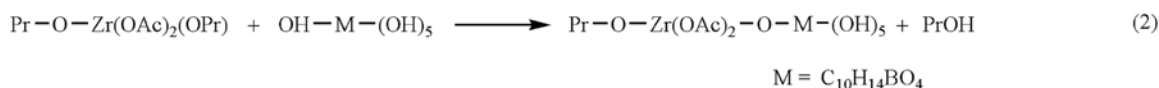
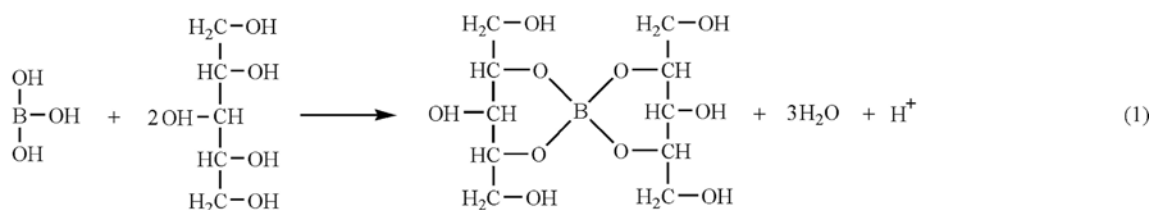
Fig. 1 General flow chart for synthesis of ZrB₂ powder

分析粉末的物相组成;采用扫描电镜(SEM, JSM-7500F, JEOL)表征粉末的形貌。

2 结果与讨论

2.1 胶体的形成

溶胶-凝胶的形成包括金属络合物的产生、酯交换以及水解缩聚等反应过程。在制备胶体的过程中,利用硼酸的缺电子性质,可以加入多羟基化合物,再通过配位反应以化学键的方式将其引入到网络结构中^[12]。在本体系中,选用木糖醇螯合硼酸,如式(1)所示,二者在溶解并形成“溶液 1”的过程中发生配位反应,硼原子由于缺少电子会结合木糖醇中的羟基而释放出质子,生成含有 C-O-B 键的 HO-M-(OH)₅ 配合物,其中, M = C₁₀H₁₄BO₄。同时,为了抑制 Zr(OPr)₄ 快速水解,需加入络合剂 AcOH^[13]形成“溶液 2”,通过 OAc 基团取代 OPr 基团形成配合物 Zr(OAc)₂(OPr)₂,从而稳定 Zr(OPr)₄。在形成“溶液 3”过程中,如式(2)所示, Zr(OAc)₂(OPr)₂ 配合物还会进一步与“溶液 1”中的配合物 HO-M-(OH)₅ 发生酯交换反应,通过烷氧基 OPr 与 HO-M-(OH)₅ 配合物中的 OH 作用生成多羟基化合物 Pr-O-Zr(OAc)₂-O-M-(OH)₅,即形成了 Zr-O-C···C-O-B 键。同时,如式(3)~(6)所示,体系中未反应的 AcOH 会与溶剂甲醇(CH₃OH)以及丙醇(PrOH)发生酯化反应生成水,从而可保持 Zr(OAc)₂(OPr)₂ 水解缩聚过程的持续进行,产生 Zr-O-Zr 键。总之,通过上述反应,最终形成了分别由化学键 Zr-O-Zr、Zr-O-C 和 Zr-O-C···C-O-B 连接起来的三维网络结构。



2.2 傅里叶红外光谱分析

为了验证上述化学反应,采用 FTIR 分析了湿凝胶经干燥后形成的前驱体,作为对比,同时分析了硼酸,如图 2 所示。通过比较图 2(a)和(b)可以发现,硼酸的 FTIR 特征峰和前驱体的特征峰位置区别很大。从图 2 可以看出,硼酸位于 2521、2259、1195、786 和 544 cm^{-1} 的峰,在图 2(b)中都消失了;而位于 3210、2361、1466 和 646 cm^{-1} 的峰,在图 2(b)中都发生了偏移。另外,图 2(b)中还在 655、1019、1102 和 1410 cm^{-1} 的位置出现了峰,其分别对应 Zr-O-Zr、Zr-O-C、Zr-O-C...C-O-B 以及 C-O-B 的特征吸收峰^[14]。上述结果说明,在制备前驱体的过程中,硼酸溶解在溶液中,并且形成了 C-O-B、Zr-O-Zr、Zr-O-C 和 Zr-O-C...C-O-B 化学键,从而验证了反应式(1)、(2)和(6)。

2.3 热分析

通过热分析,可以初步探究前驱体在加热过程中发生的热量和质量的变化,并与木糖醇作了对比。图 3 分别是木糖醇和凝胶前驱体粉末的 TG-DSC

分析曲线。观察木糖醇的 TG 曲线可以发现,失重发生在 200~400℃,总失重约为 95.6%。这是因为木糖醇的熔点(96℃)和沸点(216℃)都比较低,致使其在加热过程中大量逸出。另外,木糖醇的 DSC 曲线中出现了两个尖锐的吸热峰:第一个吸热峰位于 99℃附近,而对应的 TG 曲线几乎没有失重,这是木糖醇熔化所致;而在 368℃出现的吸热峰对应剧烈的失重,可归因于木糖醇的汽化。图 3(b)给出了前驱体粉末的 TG 和 DSC 曲线,可以看出,失重主要发生在 50~600℃,总失重约为 44.3%。低温段 50~150℃的失重约为 13.0%,主要是由于前驱体粉末中残留的部分溶剂、酯类的蒸发、以及部分-OH 的脱除所致;150~600℃的失重约为 31.3%,此过程涉及到凝胶网络结构中所含 Zr-O-C 和 Zr-O-C...C-O-B 等键的断裂。在前驱体粉末的 DSC 曲线中,82℃左右可观察到一个吸热峰,与之对应的失重为 13.0%,也主要对应于前驱体中残留溶剂等的蒸发以及部分-OH 的脱去;同样,315℃附近的吸热峰也对应于 Zr-O-C 和 Zr-O-C...C-O-B 等化学键的断裂。对比前驱体和木糖醇的 TG-DSC 曲线可以发现,木糖醇在 99℃和 368℃的吸热峰在前驱体的 DSC 曲线中没有出现,这很可能是因为木糖醇不再单独存在,而是发生了反应(1)和(2),以络合物的形式存在于体系中。通过以上热分析,进一步验证了在正丙醇锆、乙酸和硼酸合成 ZrB₂ 的体系中引入木糖醇后,形成了 Zr-O-C 和 Zr-O-C...C-O-B 等化学键。

2.4 工艺过程的探究

通过对溶胶-凝胶反应过程以及前驱体粉末 FTIR 的分析可知,添加木糖醇使得体系中形成了由 C-O-B、Zr-O-C 和 Zr-O-C...C-O-B 等化学键连接的凝胶网络结构。为了探究该体系的活性,在不

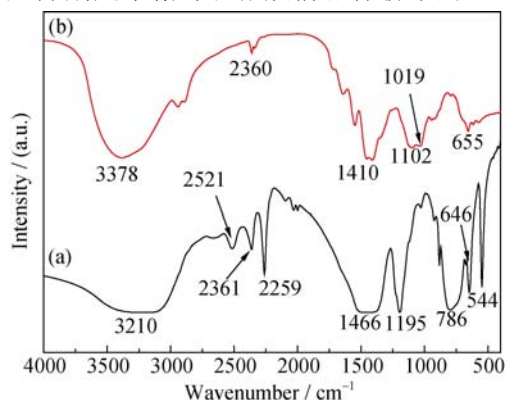


图 2 (a)硼酸和(b) n (木糖醇)/ n (正丙醇锆)=1.4 时得到的前驱体粉末傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of (a) boric acid and (b) ZrB₂ precursor powder prepared with $n(\text{Xylitol})/n(\text{Zr}(\text{OPr})_4)=1.4$

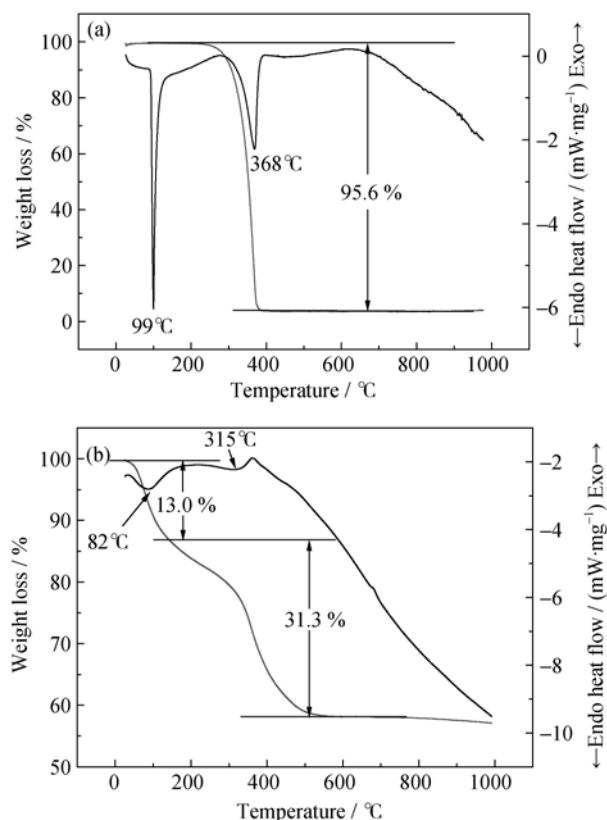


图 3 (a)木糖醇和(b) $n(\text{木糖醇})/n(\text{正丙醇锆})=1.4$ 时得到的前驱体粉末(条件: 氩气, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)的热分析 TG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DSC curves of (a) xylitol and (b) ZrB_2 precursor powder prepared with $n(\text{Xylitol})/n(\text{Zr}(\text{OPr})_4)=1.4$ under argon flow at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

同温度下煅烧前驱体, 图 4 为煅烧产物的 XRD 图谱。当煅烧温度为 1200°C 时, 煅烧产物为 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 ; 当煅烧温度升到 1300°C 时, 除了 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 衍射峰外, 开始出现了 ZrB_2 峰, 且随着煅烧温度的升高, 衍射峰强度逐渐增强, 而 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 的衍射峰强度却逐渐减弱; 当煅烧温度升到 1450°C 时, 得到了单相 ZrB_2 , 说明 1450°C 时碳热还原反应完全, 此温度低于热力学计算温度($\text{ca. } 1490^\circ\text{C}$)^[5] 以及本课题组前期的合成温度(1550°C)^[10]。JI 等^[15] 在 1450°C 通过溶胶-凝胶前驱体合成了 ZrB_2 粉末, 但多数研究报道的碳热还原温度在 1500°C 以上^[9]。碳热还原温度的降低, 可能与形成配合物及多羟基化合物等的凝胶网络结构, 即与体系中形成的 C-O-B 、 Zr-O-C 和 $\text{Zr-O-C}\cdots\text{C-O-B}$ 等化学键有关。在加热前驱体粉末的过程中, 这些化学键断裂, 原位形成小分子, 且这些新生态的小分子拥有更高的活性, 因而在相对低的温度下原位还原生成了 ZrB_2 。

木糖醇的用量与锆的用量是相关联的, 所用木糖醇与锆的用量表示为 $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ (木糖醇/正丙醇锆), 图 5 为不同 $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 制备的前驱体粉未经

1450°C 保温 2 h 产物的 XRD 图谱。当 $n(\text{X})/n(\text{Zr})=1$ 时, 除 ZrB_2 以外仍残留 t-ZrO_2 , 说明此时的碳量不足以将 ZrO_2 全部转化为 ZrB_2 ; $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 增大到 1.2, t-ZrO_2 衍射峰强度减弱; 当 $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 为 1.4 时, 获得了单相 ZrB_2 , 碳热还原反应完全。由此可见, $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 的最优摩尔配比为 1.4。

此外, 在溶胶-凝胶合成过程中经常伴随着凝胶的陈化处理, 而决定凝胶是否需要陈化处理的主要因素包括胶体水解、缩聚反应、形成新键、自发收缩、水及溶剂的变化以及含有液相的网络结构的形成等。上述图 4 和图 5 检测的 ZrB_2 粉体均是使用未经陈化的凝胶前驱体煅烧而成。为了探究陈化过程对 ZrB_2 粉末制备的影响, 对实验所得湿凝胶进行了陈化处理。图 6 给出了未经陈化与陈化 6 d 的前驱体在 1450°C 保温 2 h 产物的 XRD 图谱。从图 6(a) 可以看出, 采用未经陈化的凝胶经 1450°C 煅烧, 得到

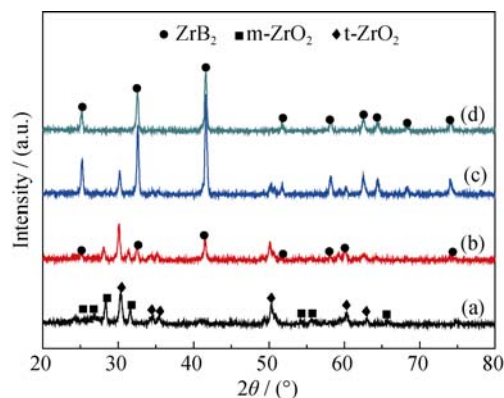


图 4 $n(\text{木糖醇})/n(\text{正丙醇锆})=1.4$ 时得到的前驱体粉末在(a) 1200°C 、(b) 1300°C 、(c) 1400°C 和(d) 1450°C 下煅烧产物的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the products calcined from precursors at (a) 1200°C , (b) 1300°C , (c) 1400°C and (d) 1450°C for 2 h with $n(\text{Xylitol})/n(\text{Zr}(\text{OPr})_4)=1.4$

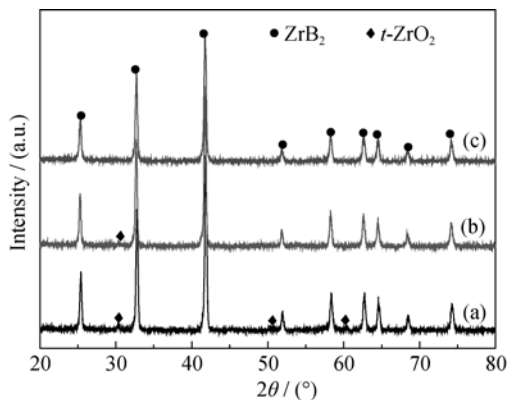


图 5 $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 分别为(a)1、(b)1.2 和(c)1.4 制备的前驱体粉末在 1450°C 保温 2 h 产物的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the products calcined from precursors at 1450°C for 2 h with $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ of (a) 1, (b) 1.2 and (c) 1.4

单相 ZrB_2 ; 而陈化 6 d, 产物中除 ZrB_2 外, 还出现了 t-ZrO_2 和 ZrC 。对比文献[16]的研究, 他们使用 D-果糖为碳源, 凝胶需要陈化 7 d, 在 1550°C 下煅烧获得了单相 ZrB_2 粉末。在本研究体系中, 木糖醇使得体系形成了 C-O-B 、 Zr-O-C 和 $\text{Zr-O-C}\cdots\text{C-O-B}$ 网络结构, 提高了组分的均匀性以及整个体系的反应活性, 使得凝胶无需陈化处理, 在 1450°C 下即可实现 ZrB_2 的完全转化。对凝胶进行陈化处理反而导致凝胶的过度老化, 不利于单相 ZrB_2 的生成。

采用最优 $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 摩尔配比 1.4, 未经陈化的前驱体粉末经 1450°C 煅烧得到的 ZrB_2 粉末形貌如图 7 所示, 可以看出, 粉末为等轴状的纳米颗粒, 平均直径约为 50 nm, 存在一定的团聚, 氧含量为 1.36wt%。

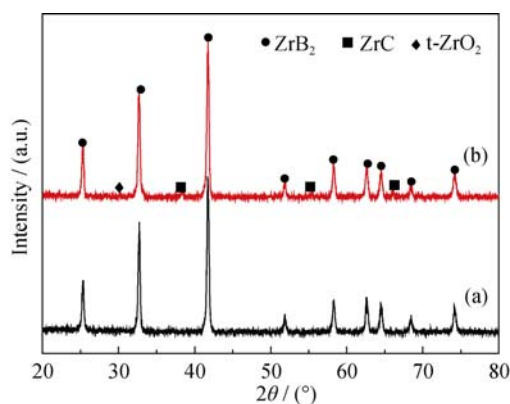


图 6 $n(\text{X})/n(\text{Zr})=1.4$ 时, (a) 未陈化与 (b) 陈化 6 d 的凝胶前驱体粉末在 1450°C 下煅烧产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the products calcined from precursors at 1450°C for 2 h using (a) nascent state gel and (b) 6 d-aged gel with $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ of 1.4

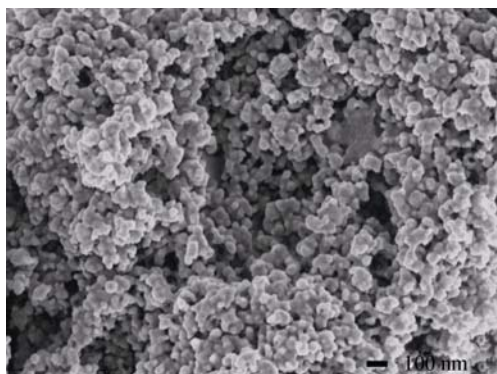


图 7 $n(\text{X})/n(\text{Zr})$ 为 1.4, 未经陈化的前驱体粉末在 1450°C 保温 2 h 得到的 ZrB_2 粉末的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of single-phase ZrB_2 powder calcined from precursors at 1450°C for 2 h with $n(\text{X})/n(\text{Zr})=1.4$

3 结论

在正丙醇锆、乙酸和硼酸合成 ZrB_2 的体系中引

入木糖醇后, 生成含有 C-O-B 化学键的 $\text{HO-M}-(\text{OH})_5$ 配合物 ($\text{M}=\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BO}_4$) 及含有 $\text{Zr-O-C}\cdots\text{C-O-B}$ 键的多羟基化合物 $\text{Pr-O-Zr}(\text{OAc})_2\text{-O-M}-(\text{OH})_5$ 。木糖醇与正丙醇锆的最佳摩尔配比为 1.4, 通过溶胶-凝胶法制备的前驱体经 1450°C 保温 2 h 合成了氧含量为 1.36wt%、平均粒径约为 50 nm 的等轴状纳米 ZrB_2 粉末。

参考文献:

- [1] WILLIAM G FAHRENHOLTZ, GREGORY E HILMAS, INNA G TALMY, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(5): 1347-1364.
- [2] QIU H Y, GUO W M, ZOU J, *et al.* ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : the effects of carbon source and reaction atmosphere. *Powder Technology*, 2014, **217**(2): 462-466.
- [3] GUO W, ZHANG G. Reaction processes and characterization of ZrB_2 powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 in vacuum. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(1): 264-267.
- [4] CHEN L, GU Y, YANG Z, *et al.* Preparation and some properties of nanocrystalline ZrB_2 powders. *Scripta Materialia*, 2004, **50**(7): 959-961.
- [5] ZHAO H, HE Y, JIN Z. Preparation of zirconium boride powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78**(9): 2534-2536.
- [6] CAMURLU 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.
- [7] XIE Y, SANDERS 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.
- [8] NIEDERBERGER M, PINNA N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and application. London: Springer-Verlag, 2009: 7-16.
- [9] YAN Y, HUANG Z, DONG S, *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.
- [10] ZHANG Y, LI R, JIANG Y, *et al.* Morphology evolution of ZrB_2 nanoparticles synthesized by Sol-Gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184**(8): 2047-2052.
- [11] YANG B, LI J, ZHAO B, *et al.* Synthesis of hexagonal-prism-like ZrB_2 by a Sol-Gel route. *Powder Technology*, 2014, **256**(2): 522-528.
- [12] BABCOCK L, PIZER R. Dynamics of boron acid complexation reactions. Formation of 1:1 boron acid-ligand complexes. *Inorganic Chemistry*, 1980, **19**(1): 56-61.
- [13] SANCHEZ C, LIVAGE J, HENRY M, *et al.* Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **100**(1): 65-76.
- [14] LI Y T, TAO X Y, QIU W F, *et al.* Preparation of powdered zirconium diboride by a solution precursor conversion method. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2010, **37**(4): 78-82.
- [15] JI G, JI H, LI M, *et al.* Synthesis of zirconium diboride nano-powders by novel complex Sol-Gel technology at low temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, **69**(1): 114-119.
- [16] YANG B, LI J, WANG T, *et al.* Effects of gel aging on synthesis of ZrB_2 powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(7): 717-721.