

文章编号: 1000-324X(2007)02-0223-04

# 低 pH 值条件下纤维状 $\text{ZrO}_2$ 水合物的制备及其形成机理研究

翟林峰, 史铁钧, 王华林

(合肥工业大学 化工学院, 合肥 230009)

**摘要:** 以无机盐氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 为原料,  $\text{H}_2\text{O}_2$  为水解促进剂, 乙醇为溶剂, 低 pH 值条件下制备了纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物. 运用 FT-IR、TG、XRD 研究了  $\text{ZrO}_2$  水合物的组成、结构和热稳定性, 用光学显微镜、FESEM 对  $\text{ZrO}_2$  水合物的形貌及其形成机理进行了分析. 结果表明,  $\text{ZrO}_2$  水合物分子简式为  $\text{Zr}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 经  $80^\circ\text{C}$  干燥的  $\text{ZrO}_2$  水合物为非晶态, 随热处理温度的升高, 物相结构由亚稳四方相向单斜相转变;  $\text{ZrO}_2$  水合物是由尺寸较小的短纤维通过表面羟基的氢键作用, 按一定方式聚集而成的尺寸较大的纤维簇.

**关键词:** 氧氯化锆;  $\text{ZrO}_2$  水合物; 水解; 制备

**中图分类号:** TQ174      **文献标识码:** A

## Preparation and Formation Mechanism of Fibrous Hydrated Zirconia at Low pH Values

ZHAI Lin-Feng, SHI Tie-Jun, WANG Hua-Lin

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Hydrated zirconia was prepared at low pH values with  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  as raw material,  $\text{H}_2\text{O}_2$  as hydrolysis promoter and ethanol as solvent. FT-IR, TG and XRD were applied to study the components, structure and heat-stabilization of hydrated zirconia. Light microscope and FESEM were used to analyze the microcosmic structure of hydrated zirconia, its formation mechanism was also discussed. The results show that the molecular formula of hydrated zirconia is  $\text{Zr}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The hydrated zirconia is amorphous, and as the treating temperature rising, it will turn from metastable tetragonal phase to monoclinic phase. The hydrated zirconia is fiber cluster composed of small short fibers *via* hydrogen bonds.

**Key words** zirconia chloride; hydrated zirconia; hydrolysis; preparation

## 1 引言

$\text{ZrO}_2$  是一种用途十分广泛的陶瓷材料, 具有耐热、绝缘、耐蚀等多种优异的性能, 可作为功能材料、催化剂或催化剂载体、结构陶瓷以及固体电解质材料等<sup>[1,2]</sup>.

$\text{ZrO}_2$  水合物是  $\text{ZrO}_2$  的前驱物之一, 其制备方法和工艺条件与水合物的组成、性能和形貌有着密切的关系, 并最终影响  $\text{ZrO}_2$  的各种性质和用途<sup>[3,4]</sup>.  $\text{ZrO}_2$  水合物一般可以通过锆盐水溶液中加碱或锆醇盐中加水来促使其水解、缩聚得到, 反应体系的 pH 值通常较高, 得到的产物形貌多为球形或类似

球形<sup>[5,6]</sup>, 有关球形  $\text{ZrO}_2$  水合物的结构、性质及形成机理的研究报道较多<sup>[7,8]</sup>. 而对于纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物的研究报道较少, Amit 等<sup>[9]</sup> 用小角 X 射线衍射 (SAXS) 对  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液中得到的  $\text{ZrO}_2$  水合物进行了研究, 发现在 pH 值较低条件下, 所得  $\text{ZrO}_2$  水合物的形状为类似棒状的簇, 而形成簇的最初级结构单元是直径为  $4.0\text{\AA}$  的棒状四聚体  $\text{ZrO}_2$  水合物, 但文中未给出簇状  $\text{ZrO}_2$  水合物的具体形貌和尺寸.

本工作采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  水解产物  $\text{HCl}$ <sup>[10]</sup>, 促使其在无水乙醇溶液中水解、缩聚, 体系的 pH 值保持在 1~2, 最终得到纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合

收稿日期: 2006-05-08, 收到修改稿日期: 2006-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50373010)

作者简介: 翟林峰 (1977-), 男, 博士研究生, 讲师. E-mail: zhailf@sohu.com. 通讯联系人: 史铁钧. E-mail: stjhfut@163.com.

物. 研究了  $\text{ZrO}_2$  水合物组成、热稳定性和形貌, 探讨了  $\text{ZrO}_2$  水合物纤维状形貌的形成机理.

## 2 实验方法

### 2.1 纤维状 $\text{ZrO}_2$ 水合物的制备

取 10.0g 分析纯  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和 20mL 无水乙醇加入到 100mL 烧杯中, 搅拌并适当加热使其完全溶解. 按配比  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})=6$  量取浓度为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 40mL 无水乙醇混合, 缓慢滴加到氯化锆的醇溶液中. 滴加完毕后, 常温下陈化 5d 左右.  $50^\circ\text{C}$  下, 采用旋转蒸发仪将溶剂蒸干, 剩下的固体用  $0^\circ\text{C}$  的无水乙醇洗涤、过滤, 并于真空干燥箱内真空干燥 24h 后得白色短纤维状固体.

### 2.2 样品的表征

红外光谱仪 Bruker Vector22 FT-IR, KBr 压片; 热重分析仪 Shimadzu TGA-50, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 光学显微镜 XSP-XSZ; 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) JSM6700F; X 射线衍射分析仪 D/max- $\gamma$ B, 扫描范围  $5^\circ \sim 35^\circ$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 FT-IR 分析

图 1 是锆化合物的红外光谱图, 其中 (a)、(b)、(c) 分别是纯  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $80^\circ\text{C}$  干燥 24h 的样品和  $800^\circ\text{C}$  处理后的样品. 曲线 (a) 中  $500$  和  $744\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{Zr}-\text{O}$  振动吸收峰,  $3250$  和  $1620\text{cm}^{-1}$  附近的峰是  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  结晶水的特征吸收峰. 曲线 (c) 在  $750\text{cm}^{-1}$  为  $\text{ZrO}_2$  特征峰, 在  $3500$  和  $1620\text{cm}^{-1}$  处的微弱吸收峰是  $\text{ZrO}_2$  表面少量物理吸附水产生的. 曲线 (b) 在  $500$  和  $744\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{Zr}-\text{O}$  振动吸收峰,  $3507$ 、 $3412$ 、 $3137$  和  $1620\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为羟基特征峰, 另外, 曲线在  $1040\text{cm}^{-1}$  附近

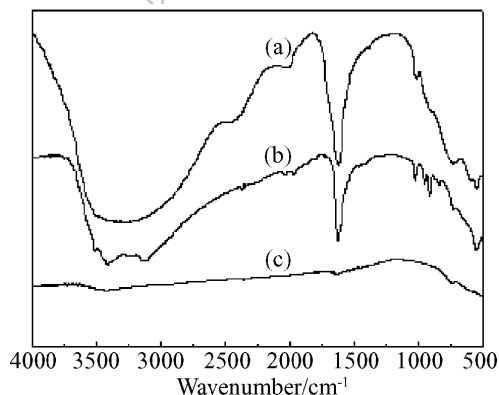


图 1 锆化合物的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of zirconium compounds

(a)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; (b) Fibrous hydrous zirconia; (c)  $\text{ZrO}_2$

没有出现  $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$  变形振动吸收峰, 说明样品的主要组成为  $\text{ZrO}_2$  的水合物, 其在  $3507$ 、 $3412$  和  $3137\text{cm}^{-1}$  三处的吸收峰可能是不同结构羟基产生红移的结果, 因此可以推断上述三处羟基特征峰分别由物理吸附水、配位水和键合羟基产生<sup>[11,12]</sup>.

### 3.2 热分析

关于  $\text{ZrO}_2$  水合物的分子结构研究比较多, 大都是通过对  $\text{ZrO}_2$  水合物的 TGA 来推测其分子结构, 其中已得到公认的有两种模型<sup>[12-17]</sup>: 一种是当  $\text{ZrO}_2$  水合物质量损失为 30% 左右时, 其分子结构简式可写为  $\text{Zr}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 其中  $(\mu\text{-OH})_2$  表示连接两个相邻 Zr 原子的 2 个羟基, 称为桥羟基,  $(\text{OH})_2$  表示只和一个 Zr 原子连接的 2 个配位羟基, 最后一项  $n\text{H}_2\text{O}$  表示一定量的配位水; 另一种是当  $\text{ZrO}_2$  水合物质量损失为 20% 左右时, 分子结构简式可写为  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . 图 2 是实验所得  $\text{ZrO}_2$  水合物的 TG 曲线,  $\text{ZrO}_2$  水合物在  $<153^\circ\text{C}$  的质量损失为 20% 左右, 主要为物理吸附水的脱除.  $>153^\circ\text{C}$  的总质量损失为 30%, 其中在  $153 \sim 374^\circ\text{C}$  范围失重 15.49%, 主要是键合相对较弱的配位水, 在  $>374^\circ\text{C}$  范围失重为 14.92%, 主要是键合羟基脱水引起. 从以上数据可以看出  $\text{ZrO}_2$  水合物的分子结

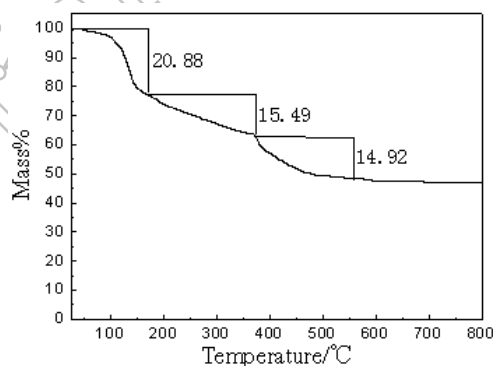


图 2  $\text{ZrO}_2$  水合物的 TG 图谱

Fig. 2 TG pattern of hydrous zirconia

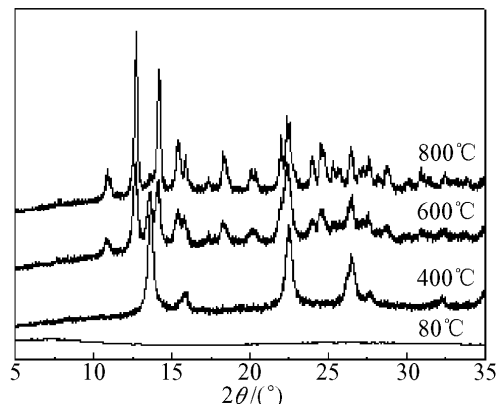


图 3 不同温度处理的  $\text{ZrO}_2$  水合物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of hydrous zirconia calcined at different temperatures

构属于第一种模型, 由于配位水和键合羟基脱除的水分占除去物理吸附水后  $\text{ZrO}_2$  水合物总质量的 38.4%, 因此  $\text{ZrO}_2$  水合物分子简式为  $\text{Zr}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.3 XRD 分析

图 3 是  $\text{ZrO}_2$  水合物经不同温度热处理后的 XRD 图谱, 由图可见, 经  $80^\circ\text{C}$  干燥的  $\text{ZrO}_2$  水合物为非晶态. 经  $400^\circ\text{C}$  焙烧后的  $\text{ZrO}_2$  水合物主要表现为四方相晶形, 经 600 和  $800^\circ\text{C}$  焙烧后, 表现为单斜相和四方相混合的多晶结构, 并随热处理温度的升高, 四方相减少, 单斜相增加. 以上现象反映了  $\text{ZrO}_2$  晶体的相变与晶粒尺寸密切相关, 即当晶粒度很小、比表面积很大时, 处于高温相的四方晶相可以在常温介稳存在<sup>[18]</sup>. 随着温度的升高,  $\text{ZrO}_2$  水合物逐渐脱除水分子转变为  $\text{ZrO}_2$  晶体时, 晶粒尺寸至少在纳米数量级, 因此  $\text{ZrO}_2$  物相中存在大量的四方相, 随着热处理温度的升高,  $\text{ZrO}_2$  晶粒逐渐增大, 物相中的四方相减少, 单斜相相对增多.

### 3.4 显微分析

图 4 是经  $80^\circ\text{C}$  干燥的  $\text{ZrO}_2$  水合物的显微照片, 其中 (a) 是  $\text{ZrO}_2$  水合物的光学显微镜照片, (b)、

(c) 分别是放大的短纤维表面和截面的 FESEM 照片. 可以看出, 实验所得的  $\text{ZrO}_2$  水合物为尺寸较均匀的短纤维, 半径为  $30\mu\text{m}$ , 长度可达  $5\text{mm}$ . 但纤维表面存在较多的缝隙, 类似许多尺寸更细小的短纤维聚集而成.

与球形  $\text{ZrO}_2$  水合物粒子的物性不同, 在较低 pH 值条件下, 采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  为水解促进剂, 制备的纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物能在无水乙醇溶液中逐渐分散并溶解. 图 5 中 (a)~(f) 是每隔 1min 上述纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物在  $0^\circ\text{C}$  无水乙醇溶液中分散形态的显微镜照片, 该分散过程从宏观上可以反映出纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物从形成并最终从反应体系中析出的过程. 图中 (f) 是显微镜所能观察到的最小尺寸短纤维, 由于  $\text{ZrO}_2$  水合物表面含有大量的羟基, 羟基的氢键作用使得这些小尺寸短纤维首先发生取向集合, 纤维逐渐增粗增长, 然后再成束, 直径变大, 如图 (e)、(d) 所示. 随着体系中溶剂的挥发, 纤维的浓度增大, 相互之间的距离越小, 集聚密度更大, 最终以尺寸较大的短纤维簇形式从溶剂中析出, 如图 (c)、(b)、(a) 所示.

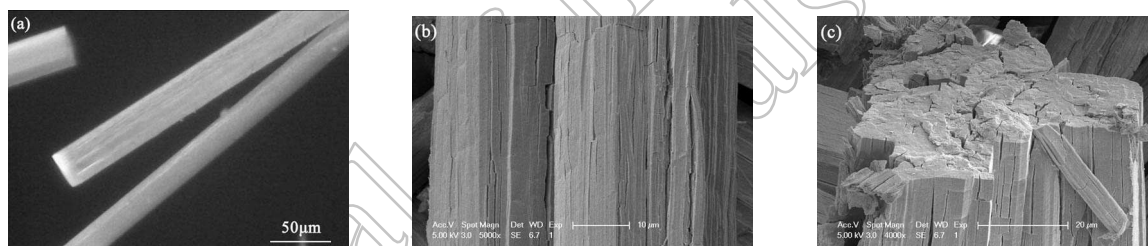


图 4 经  $80^\circ\text{C}$  干燥的  $\text{ZrO}_2$  水合物的显微结构照片

Fig. 4 Microstructure photos of hydrous zirconia heat-treated at  $80^\circ\text{C}$

(a) Microscope photo; (b) SEM photo of surface; (c) SEM photo of cross section

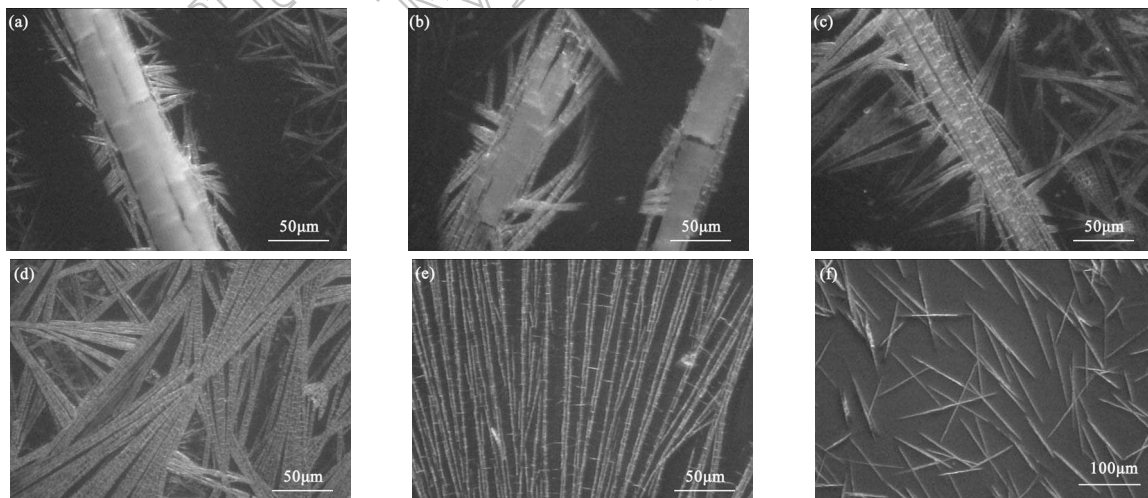


图 5 不同时间段纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物分散形态的显微镜照片

Fig. 5 Microscope photos of dispersion morphologies of fibrous hydrous zirconia at different time

(a) 1min; (b) 2min; (c) 3min; (d) 4min; (e) 5min; (f) 6min

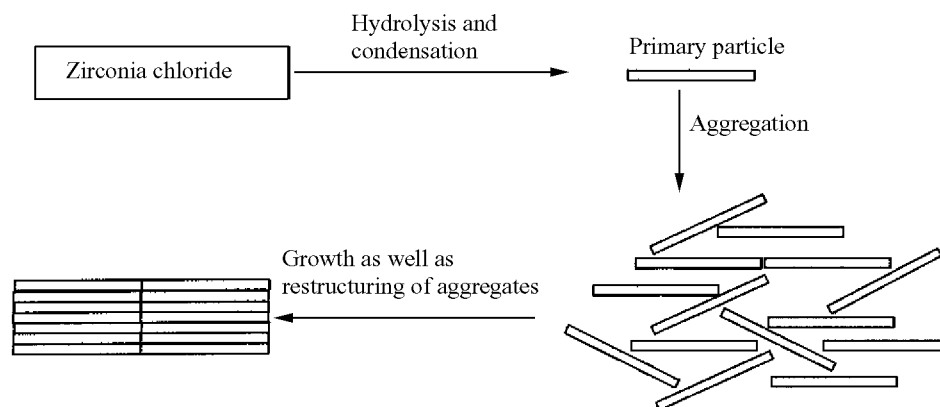
图6  $\text{ZrO}_2$  水合物形成过程示意图

Fig. 6 Schematic of the growth process of hydrous zirconia

### 3.5 纤维状 $\text{ZrO}_2$ 水合物的形成机理探讨

Amit 等<sup>[9]</sup>考察了加热温度和陈化时间对不同 pH 值条件下制备的氧氯化锆水溶液的影响,并用 SAXS 对这些溶液进行检测,以阐述  $\text{ZrO}_2$  水合物的结构和形成机理.研究发现,在 pH 值为 1.2 时,  $\text{ZrO}_2$  水合物的最初级粒子为棒状结构,其直径为  $4.0\text{\AA}$ .随着溶液 pH 值的升高,这些最初级粒子会出现较多的分枝.随着温度的升高和陈化时间的增加,这些初级粒子开始聚集,聚集体的形貌与最初级粒子一致,仍为棒状结构.为此 Amit 等提出了  $\text{ZrO}_2$  水合物形成过程的简单模型(如图 6).根据本研究结果并结合上述模型可以认为,纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物的形成主要分为两个阶段,第一阶段是化学反应过程,即锆盐的水解和缩聚过程,所形成的初级粒子为一维棒状四聚体  $\text{ZrO}_2$  水合物.第二阶段是物理过程,即初级粒子聚集成簇的过程,初级粒子首先朝一维线形方向取向生长或者产生分枝而成簇,这些簇经过陈化、重组后其三维逐渐增长,形成尺寸较小的短纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物,随着体系中溶液浓度的增加,这些小尺寸的短纤维通过继续增长或相互兼并,最终形成尺寸更大的纤维簇而从溶液中析出.

## 4 结论

以无机盐  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  为原料,通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化其水解产物 HCl 来促使水解反应顺利进行,最终得到纤维状非晶  $\text{ZrO}_2$  水合物,其分子结构简式为  $\text{Zr}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .随热处理温度的升高  $\text{ZrO}_2$  水合物的物相结构由亚稳四方相向单斜相转变.纤维状  $\text{ZrO}_2$  水合物是由尺寸较小的短纤维通过表面羟基的氢键作用按一定方式聚集而成的尺寸较大的纤维簇.

## 参考文献

- [1] 郑文裕,陈潮钿,陈仲丛 (ZHENG Wen-Yu, et al). 无机盐工业 (Inorganic Chemicals Industry), 2000, **32** (1): 18–20.
- [2] Reddy B M, Sreekanth P M, Reddy V R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **225** (1): 71–78.
- [3] Štefanić G, Musić S, Gržeta B, et al. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 1988, **59** (6): 879–885.
- [4] 王昕,李镇江,杨丰科,等 (WANG Xin, et al). 化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering), 1999, **50** (4): 519–523.
- [5] 汤皎宁,靳喜海,高谦 (TANG Jiao-Ning, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (6): 1367–1371.
- [6] 李懋强 (LI Mao-Qiang). 中国粉体技术 (China Powder Science and Technology), 2000, **6** (5): 13–18.
- [7] Matsui K, Ohgai M. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84** (10): 2303–2312.
- [8] Matsui K, Ohgai M. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83** (6): 1386–1392.
- [9] Amit S, Louis M T, Gregory B, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **194** (2): 470–481.
- [10] 周彩华,何超,胡行方,等 (ZHOU Cai-Hua, et al). 玻璃与搪瓷 (Glass and Porcelain Enamel), 2001, **29** (4): 41–44.
- [11] Guo G Y, Chen Y L, Ying W J. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **84** (2–3): 308–314.
- [12] 王大志,罗毅,杨兰,等 (WANG Da-Zhi, et al). 化学物理学报 (Chinese Journal of Chemical Physics), 2000, **13** (4): 481–486.
- [13] Jones S L, Norman C J. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, **71** (4): 190–191.
- [14] Liang J L, Jiang X, Liu G, et al. *Materials Research Bulletin*, 2003, **38** (1): 161–168.
- [15] Guo G Y, Chen Y L. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178** (5): 1675–1682.
- [16] Stanley L J, Colin J N. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, **71** (4): 190–191.
- [17] Huang C Y, Tang Z L, Zhang Z T. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84** (7): 1637–1638.
- [18] 郭祝昆,林祖纘,严东生 (KUO Zhu-Kun, et al). 高温平衡和相图,第1版.上海:上海科学技术出版社,1987. 208–213.