

溶胶-凝胶法低温合成硅酸锆粉体

喻佑华, 尤琪, 刘建磊, 熊甜甜
(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘要: 采用溶胶-凝胶法(sol-gel)合成 ZrSiO_4 粉体, 以正硅酸乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 和氧氯化锆 $(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ 为原料, 无水乙醇和去离子水为溶剂, 氟化钠为矿化剂, 并借助XRD、SEM等测试手段分析了合成样品的晶相组成及其微观形貌。结果表明: 没有引入矿化剂的样品, 合成硅酸锆的初始温度高达1250℃以上, 当温度达到1500℃时, 硅酸锆的合成率也不是很高; 然而, 在溶胶中引入矿化剂NaF后, 前驱体热处理温度为550℃时, 粉体中开始有 ZrSiO_4 的晶相生成, 当温度升高至800℃时, 硅酸锆的晶相含量已经很高, 结晶程度很好。

关键词: 硅酸锆; 溶胶-凝胶法; 矿化剂; 氟化钠

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2015)05-0492-04

Low Temperature Synthesis of Zircon Powder by Sol-Gel Method

YU Youhua, YOU Qi, LIU Jianlei, XIONG Tiantian

(School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Zircon powders were prepared by sol-gel method at low temperature using zirconium oxychloride and tetraethoxysilane as raw materials, deionized water and ethanol as solvents, NaF as a mineralizer to promote crystallization of zircon powder. The characterization techniques such as XRD and SEM are used to analyze the phase composition and the microstructures. The results show that the original synthesis temperature of zircon is as high as 1250℃ without the introduction of any mineralizers to precursor sols, when the temperature is raised up to 1500℃, the synthesis ratio of zircon powder is not very high, however, by adding sodium fluoride as a mineralizer to the sols, the crystalline phase of zircon appears at 550℃ and the zircon powder which is calcined at the temperature of 800℃ not only has a high synthesis ratio, but also shows good crystallinity.

Key words: zircon; sol-gel method; mineralizer; sodium fluoride

0 引言

硅酸锆具有较低的热膨胀系数(从室温到1400℃为 $4.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 低热导系数(室温下为 $5.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 1000℃为 $3.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)以及高熔点(2500℃), 极好的化学稳定性^[1]和抗热震性, 并且在达到1700℃的熔解温度之前不会发生任何结构转换。因此, ZrSiO_4 可以成为优良的耐火材料、高温陶瓷颜料包裹体以及高温结构陶瓷的重要候选材料^[2, 3]。随着科学技术的飞速发展及材料性能的提高, 对于粉体粒度、纯度、团聚态的要求也越来越高, 然而存在于自然界中的 ZrSiO_4 通常含有氧化铝、三氧化二铁和二氧化钛等杂质, 导致纯度较低, 已不能满足高科技产品的需要, 所以合成高纯超细硅酸

锆粉体具有十分重要的意义。高纯度硅酸锆的合成温度高达1400℃以上, 严重地制约了其生产应用。因此, 降低硅酸锆的合成温度和缩短反应时间具有重要的工业意义。

国内外有关硅酸锆合成的研究越来越多, 如陆彩飞^[4, 5]等以氧氯化锆和硅酸钠为前驱体, 利用水热法制备出结晶性良好, 分散性好, 粒度小的纳米硅酸锆粉体, 粉体呈四方柱状或四方双锥; 周艳华^[6]等通过非水解溶胶-凝胶法在700℃下低温合成了硅酸锆粉体; 如杜春生^[7]等采用溶胶-凝胶法, 对凝胶进行水洗及醇洗, 添加晶种的样品在1100℃煅烧开始有 ZrSiO_4 生成, 至1200℃时合成率为40%。Kanno Y.^[8]等采用溶胶-凝胶工艺合成硅酸锆, 煅烧温度超过1500℃, 但合成产率仍小于

收稿日期: 2015-06-09。

修订日期: 2015-06-12。

通信联系人: 喻佑华(1964-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2015-06-09.

Revised date: 2015-06-12.

Correspondent author: YU Youhua(1964-), male, Doc., Professor.

E-mail: youhua_yu02@163.com

50%;方培育^[9]等采用水热法以氧氯化锆和硅酸乙酯为前驱体,氟化钠为矿化剂,在160–240℃下反应4 h合成了片状硅酸锆。董雪亮,滕元成^[10]等采用溶胶-凝胶法,以氧氯化锆为锆源,正硅酸乙酯为硅源,滴加氨水和盐酸调节溶液的pH=9,未引入晶种时,经1200℃热处理温度下煅烧2 h,且升温速率大于6℃/min为较佳的硅酸锆合成工艺,引入晶种可显著降低合成温度,提高合成率;江伟辉,程思^[11]等以无水四氯化锆和正硅酸乙酯为前驱体,氟化锂作矿化剂,氯化钠作分散剂,通过非水解溶胶-凝胶法于700℃热处理温度下合成了分散性较好的硅酸锆纳米粉体;朱庆霞,江伟辉^[12]等采用非水解溶胶-凝胶法,用无水四氯化锆和正硅酸乙酯作前驱体,当氟化锂作矿化剂时,硅酸锆的合成温度为650℃,然氟化镁作矿化剂时硅酸锆的合成温度在850℃以上;包启富,常启兵^[13]等采用溶胶-凝胶法,以氧氯化锆、正硅酸乙酯为起始原料制得ZrO₂-SiO₂的混合溶胶,混合溶胶经快速凝胶化在还原气氛下经1150℃热处理后可得硅酸锆粉体。本文采用溶胶-凝胶法制备硅酸锆,研究前驱体配比,煅烧温度,以及矿化剂含量等因素对合成ZrSiO₄的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

所用原料:氧氯化锆(国药集团化学试剂有限公司),正硅酸乙酯(简称TEOS,天津市大茂化学试剂厂),氟化钠(国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(上海久亿化学试剂有限公司),盐酸(国药集团化学试剂有限公司);所用仪器设备:FC-204电子天平,RHYB-4A磁力搅拌器,101A-2电热鼓风干燥箱,RX3_10-13箱式电阻炉。

1.2 试样制备

向反应容器中加入适量的Si(OC₂H₅)₄溶液,再依次加入体积比为1:1的无水乙醇和去离子水,将反应容器放在磁力搅拌器上不断搅拌2 h,并逐渐滴加盐酸调节混合溶液的pH值至pH=2左右,而后向预水解溶液中加入不同锆硅摩尔比的浓度为2 mol/L的ZrOCl₂·8H₂O溶液,之后再加入适量的氟化钠,并将温度调至50℃,恒温加热搅拌直至形成湿溶胶,将湿溶胶放入干燥箱中于100℃干燥12 h,烘干得到干凝胶,从而可获得ZrSiO₄前驱体,前驱体再经热处理可获得ZrSiO₄粉体。

1.3 性能测试

使用德国Bruker D8-Advance型X射线衍射仪(X-ray diffractometer, 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, $\lambda=0.1542$ nm,扫描范围10–80°,扫描速率0.02°/min)。用日本电子JSM-6700F场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

2.1.1 前驱体配比的影响

从图1的粉体XRD衍射图谱中的衍射峰的强度与宽度可获知,当前驱体中n(Zr)/n(Si)=1:1.2时所合成的硅酸锆晶体在相同条件下结晶度最高、晶粒最大。当锆与硅的摩尔比逐渐增大时,其所得产物的XRD衍射峰变宽,峰强变小,这就表明所生成的硅酸锆晶体的完整程度变差且晶粒随之变小。由图可知这四种不同前驱体配比下ZrSiO₄皆为主晶相,当Zr/Si摩尔比从1:1增大到1:1.2时,硅酸锆的衍射峰强度明显增强,且伴随着单斜氧化锆峰强的减弱,此时都未出现SiO₂的衍射峰,说明其此时为非晶态;当锆与硅的摩尔比继续增加到1:1.4时,ZrSiO₄的衍射峰强度开始下降,m-ZrO₂衍射峰强度继续减弱,仍未出现二氧化硅晶体衍射峰;当n(Zr)/n(Si)=1:1.5时,晶相组成开始出现变化,此时粉体中开始出现微弱的SiO₂衍射峰,表明此时的硅含量已略微过量,导致未参与反应的ZrO₂大大减少,虽有助于硅酸锆的生成,但其衍射峰强度变弱,除此之外还有极少量的m-ZrO₂。综上所述,前驱体中n(Zr)/n(Si)对ZrSiO₄合成反应影响非

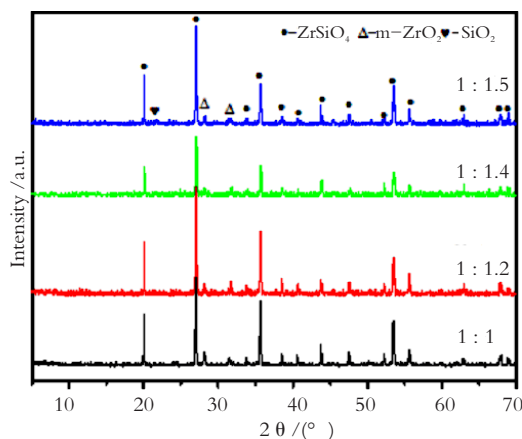


图1 不同前驱体n(Zr)/n(Si)摩尔比所得硅酸锆粉体的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of zircon powder at different n(Zr)/n(Si) molar ratios

常大, 故实验中选用适当的前驱体配比才能对硅酸锆的合成反应有利。

2.1.2 煅烧温度的影响

按照锆、硅摩尔比为 $n(\text{Zr})/n(\text{Si})=1:1.2$, 氟化钠与硅酸乙酯的摩尔比为 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.3:1$ 的比例下分别在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热处理温度下保温2 h所得产物的XRD图谱见图2。

从图2可获知, 当热处理温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 粉体中只有 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 晶相生成, 并且四方氧化锆是主晶相, 此温度下并未见二氧化硅的晶体衍射峰, 表明其此时仍为非晶态; 经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, 粉体中的晶相组成发生显著的变化, 此时开始出现 ZrSiO_4 衍射峰并且其已然成为粉体中的主晶相, 这是因为无定形的二氧化硅与氧化锆晶相开始反应生成硅酸锆, 只不过 ZrSiO_4 晶相含量不是很高, 这可能是因为煅烧温度较低的情况下, 反应速率较慢, 反应进行不完全, 最终导致硅酸锆的生成量较少, 同时伴随着 $t\text{-ZrO}_2$ 峰的略微减弱与 $m\text{-ZrO}_2$ 的略微增强; 当温度继续升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, ZrSiO_4 衍射峰强度不断增加, 伴随着 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 衍射峰强的相应减弱, 与此同时在 $2\theta=21.89^{\circ}$ 时新出现了 SiO_2 晶体衍射峰; 当煅烧温度变为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $t\text{-ZrO}_2$ 晶相全部消失, ZrSiO_4 衍射峰变得极为尖锐且强度大大增加, 此时 $m\text{-ZrO}_2$ 峰强已经很弱, 这是因为随着温度的不断升高, $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 皆与无定形 SiO_2 反应生成硅酸锆且反应进行的较为彻底; 当温度不断升高直至 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 粉体中的晶相组成相较于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时并无太大差异, 只是主晶相硅酸锆的衍射峰强略微下降。

2.1.3 矿化剂含量的影响

图3为加入不同矿化剂含量于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温2 h后的XRD图谱。矿化剂的加入量不同对硅酸锆的合成率有较大影响, 在前驱体配比为 $1:1$ 以及烧成制度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 固定不变的情况下, 研究了矿化剂NaF含量对合成硅酸锆的影响, 其中 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.1:1, 0.3:1, 0.5:1$ 。

从图3可知, 当 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.1:1$ 时, 粉体中的主晶相为 $t\text{-ZrO}_2$, 其(101)晶面所对应的衍射峰较为尖锐, 同时伴有微量的硅酸锆生成, 而且其衍射峰强度很弱, 但并未发现 SiO_2 的衍射峰, 说明此时 SiO_2 仍为非晶态物质, 故表明NaF的加入量太少, 矿化作用还未充分发挥, 导致生成的硅酸锆含量极少; 当 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.3:1$ 时, ZrSiO_4 已明显成为粉体中的主晶相, 不仅如此其衍射峰强度相较于 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.1:1$ 时已急剧增加, 其衍射峰形也极为尖锐, 随着 $t\text{-ZrO}_2$ 相的全部消失, 少量的 $m\text{-ZrO}_2$ 外, 硅酸锆几乎成为粉体中唯一晶相, 说明加入适量的NaF后, 矿化作用非常明显, 在此温度下可能发生了如下反应:



当两者比例继续增加至 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.5:1$ 时, 硅酸锆的衍射峰强反而随之减弱, 合成率也相应的减小。综上所述, 矿化剂NaF的最佳用量为 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.3:1$, 此时硅酸锆的合成效果最好。

2.2 扫描电镜分析

采用JSM-6700F场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察引入矿化剂在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

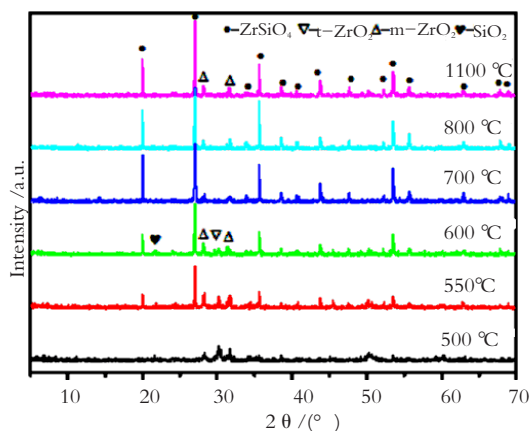


图2 不同温度下 ZrSiO_4 粉体的XRD图

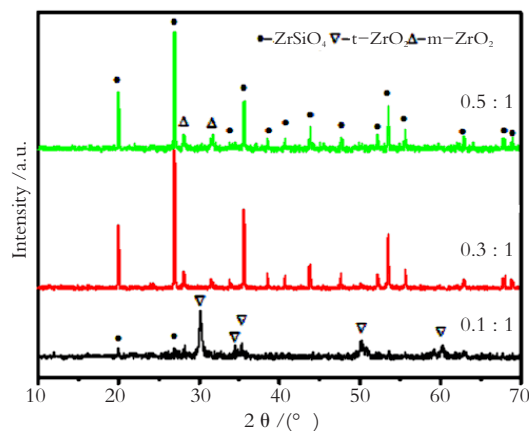


图3 不同矿化剂含量所得硅酸锆粉体的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of zircon powders with different content of mineralizer NaF

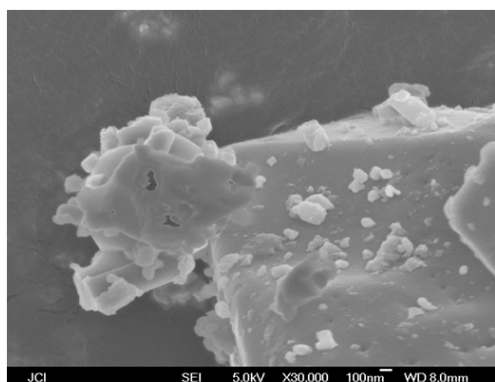


图4 引入矿化剂NaF时800 °C煅烧下SEM图像
Fig.4 SEM image of the powders calcined at 800 °C with NaF as a mineralizer

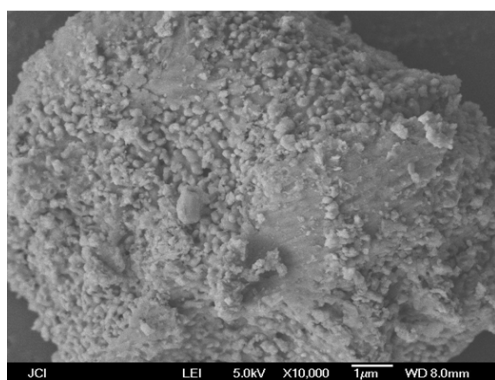


图5 未引入矿化剂时1250 °C煅烧下SEM图像
Fig.5 SEM image of the powders calcined at 1250 °C without NaF

煅烧下样品形貌,结果见图4,从图中可见发育比较完整的硅酸锆晶体,其合成粉体多为四方柱状或四方双锥状晶体,晶体尺寸约为0.2 µm左右;未引入矿化剂时,在1250 °C煅烧下观察样品形貌如图5,此时粉体多为圆球状晶粒,晶粒规整,分散性好,这与XRD的分析结果是一致的。

3 结 论

以分析纯 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 制备前驱体,引入NaF作为矿化剂,采用溶胶-凝胶法研究硅酸锆粉体的最佳合成工艺条件:当前驱体中锆硅摩尔比 $n(\text{Zr})/n(\text{Si})=1:1.2$,矿化剂含量 $n(\text{NaF}):n(\text{TEOS})=0.3:1$ 经550 °C热处理后粉体中开始生成硅酸锆晶相,当逐渐升高热处理温度至800 °C时便可得到结晶度良好且合成率高的 ZrSiO_4 粉体。

参考文献:

- [1]卢海洋,王汝成,陆现彩. 锆石的结构与化学稳定性:核废料处置的类比物研究[J]. 地球科学, 2003, 10(2): 403-407.
- [2]KUBOTA Y, YAMAMOTO S, MORI T. Changes of microstructural and high temperature strength of ceramic composite in the mullite- $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system using an in situ reaction between synthetic zircon and AlO. J. Ceram. Soc. Jpn., 1994, 102(1): 94.
- [3]SHI Y, HUANG X X, YAN D S. Preparation and characterization of highly pure fine zircon powder [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1994, 13(2): 113-119.
- [4]陆彩飞,王秀峰,苗鸿雁,等. 纳米硅酸锆的水热合成[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(7): 87-90.
- [5]陆彩飞,王秀峰,苗鸿雁,等. 水热合成纳米硅酸锆工艺因素分析[J]. 中国粉体技术, 1999, 26(5): 21-23.
- [6]江伟辉,周艳华,魏恒勇,等. 非水解溶胶-凝胶法低温合成硅酸锆粉体[J]. 中国陶瓷, 2009, 44(7): 20-22.
- [7]杜春生,葛志平,杨正方,等. 溶胶-凝胶法合成高纯锆英石粉[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(3): 346-350.
- [8]KANNON Y. Thermodynamic and crystallographic discussion of the formation and dissociation of zircon [J]. Mater. Chem., 1989, 24: 2415-2420.
- [9]方培育,吴建清. 低温水热法合成高纯的硅酸锆粉体[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 305-319.
- [10]董雪亮,滕元成,曾冲盛,等. 溶胶-凝胶法合成硅酸锆[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(6): 4-7.
- [11]江伟辉,程思,朱庆霞,等. 氯化钠抑制硅酸锆纳米粉体团聚的研究[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(4): 420-424.
- [12]朱庆霞,江伟辉,杨延辉,等. 非水解溶胶-凝胶法制备锆铁红色料影响因素的研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(1): 116-121.
- [13]包启富,常启兵,王霞,等. 溶胶-凝胶法制备包裹炭黑色料及表征[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 421-424.