



溶胶-凝胶法合成硅酸锆

董雪亮¹, 滕元成¹, 曾冲盛², 任雪谭¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 厦门市建筑科学研究院集团股份有限公司, 福建 厦门 361004)

摘要:以正硅酸乙酯、氧氯化锆等为原料,采用溶胶-凝胶工艺合成硅酸锆粉体。借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等分析手段,研究合成工艺对 ZrSiO₄ 合成的影响。结果表明:合成 ZrSiO₄ 的主要影响因素是煅烧温度、升温速率及是否引入 ZrSiO₄ 晶种。较佳的煅烧工艺为升温速率大于 6 °C/min,1 200 °C煅烧 2 h。ZrSiO₄ 晶种剂的加入可显著降低合成 ZrSiO₄ 的温度。

关键词:硅酸锆;溶胶-凝胶;合成

中图分类号:TQ134.1² 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2010)06-0004-04

Synthesis of Zircon by Sol-Gel Method

Dong Xueliang¹, Teng Yuancheng¹,

Zeng Chongsheng², Ren Xuetao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Xiamen Academy of Building Research Group Co. Ltd., Xiamen 361004, China)

Abstract: The zircon particles were synthesized by sol-gel method, using ethyl-silicate (Si(OC₂H₅)₄) and zirconyl chloride (ZrOCl₂·8H₂O) as raw materials. The influences of sol-gel synthesis parameters on preparing zircon particles were researched by means of XRD and SEM as well. The results indicated that the sintering temperature, heating rate and introducing zircon species were the main factors. The better sintering technique of synthesizing zircon was that the heating rate was more than 6 °C/min, sintering temperature was 1 200 °C for 2 h. The crystal seeds could observably decreased the temperature of synthesizing zircon.

Key words: zircon; sol-gel method; synthesis

锆英石的主要成分是硅酸锆,具有优异的物理稳定性和化学稳定性、极好的高温力学性能和耐腐蚀性能、以及低的热膨胀系数和高的热分解温度(超过 1 700 °C)^[1-2],是高温结构陶瓷的重要候选材料^[3-4],同时作为特殊的高级耐火材料及陶瓷材料基体也已

受到国内外的普遍重视^[5]。近年来,对硅酸锆材料的制备和性能的研究已受到人们越来越多的关注。Curtis C. E.等^[6]以 ZrO₂ 和 SiO₂ 为原料,经 1 315 °C热处理后开始形成 ZrSiO₄,在 1 500 °C下煅烧,ZrSiO₄ 的产率达到 85%。Takao Itoh^[7]以氧氯化锆、硅溶胶为原料,采用沉淀法,在 1 200 °C煅烧开始形成锆英石。方培育等^[8]和陆彩飞等^[9]研究了水热法制备锆英石。杜春生等^[10]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 1 100 °C煅烧开始有 ZrSiO₄ 生成,至 1 200 °C时合成率为 40%。Kanno Y.等^[11]采用溶胶-凝胶工艺合成硅酸锆,煅烧温度超过 1 500 °C,但合成产率仍小于 50%。

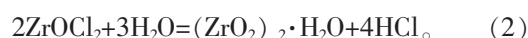
本文中采用溶胶-凝胶法合成 ZrSiO₄,研究保温时间、煅烧温度、升温速率、引入硅酸锆晶种等因素对 ZrSiO₄ 合成的影响。通过改进溶胶-凝胶工艺,在正硅酸乙酯的预水解后,调节溶液的 pH 值,使正硅酸乙酯的水解产物和氧氯化锆水溶液充分混合,以此进一步提高凝胶的均匀性,以降低煅烧温度和提高合成产率。

1 实验

1.1 原料与工艺

原料:氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、正硅酸乙酯(Si(OC₂H₅)₄)、氨水、无水乙醇和盐酸,均为分析纯。

前驱体的制备:向反应容器中加入 Si(OC₂H₅)₄ 溶液,再依次加入蒸馏水和无水乙醇,它们的体积比为 V(Si(OC₂H₅)₄):V(H₂O):V(C₂H₅OH)=1:1:1。将反应容器放在磁力搅拌器上保持 50 °C恒温加热并不断搅拌,逐滴加入氨水至 Si(OC₂H₅)₄ 充分水解产生大量絮状物,然后缓慢滴加盐酸溶液调节 pH=7。将浓度为 0.5 mol/L ZrOCl₂·8H₂O 水溶液加入反应容器中并充分混合,物质的量比为 n(ZrOCl₂·8H₂O):n(Si(OC₂H₅)₄)=1:1,逐滴滴入氨水,至 ZrOCl₂·8H₂O 充分水解产生溶胶。将溶胶在干燥箱中烘干形成干凝胶,得到合成硅酸锆的前驱体。水解反应式如下:



收稿日期:2010-01-08,修回日期:2010-03-13。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:10676030。

第一作者简介:董雪亮(1987-),男,本科生,专业方向为无机非金属材料。E-mail:dxl10954@163.com。

通信作者:滕元成(1964-),男,硕士,教授,研究方向为特种陶瓷。电话:13698138801, E-mail:tyc239@163.com。

本文中改进的工艺是在正硅酸乙酯的预水解后,通过调节溶液的 pH 值,使正硅酸乙酯的水解产物和氯化锆水溶液充分混合,以此进一步提高凝胶的均匀性,并且省略了对凝胶进行水洗、醇洗的过程,这与文献^[10-11]不同。

1.2 样品制备

按照工艺流程制备实验样品。通过改变实验的工艺参数,探讨合成温度、保温时间、加入 ZrSiO₄ 晶种及升温速率对合成 ZrSiO₄ 的影响。实验样品见表 1。

表 1 实验样品
Tab.1 Experiment samples

样品编号	T/℃	t/h	升温速率/(℃·min ⁻¹)
A1	1 100	2	10
A2	1 200	2	10
A3-1	1 300	0.5	10
A3-2	1 300	1	10
A3-3	1 300	2	10
A3-4	1 300	4	10
B1	1 100	2	10
B2	1 200	2	10
B3-1	1 300	0.5	10
B3-2	1 300	1	10
B3-3	1 300	2	10
B3-4	1 300	4	10
C1	1 300	2	2
C2	1 300	2	6

注: B 组样品加入质量分数为 3% 的 ZrSiO₄ 作为晶种。

2 分析与讨论

2.1 X 射线衍射分析

利用日本理学电机公司 D/max A 型 X 射线衍射仪,对样品进行 X 射线衍射(XRD) 分析。所有样品的分析条件相同。XRD 分析结果见图 1—5。

2.1.1 煅烧温度对合成硅酸锆的影响

图 1 为 A1、A2、A3-3 样品的 XRD 谱图。可以看出: A1 样品的主晶相为 ZrO₂ 和 SiO₂, 有少量的 ZrSiO₄ 存在, 表明在 1 100℃ 已经开始反应生成 ZrSiO₄, 由于温度较低, 合成反应很不完全。A2、A3-3 样品的主晶相为 ZrSiO₄, 存在少量未反应的 ZrO₂, 说明合成 ZrSiO₄ 的反应进行较完全。仔细比较衍射峰强度可知: 1 200、1300℃ 煅烧获得的 A2 和 A3-3 样品的晶相组成及其相对含量没有明显的差异。因此, 合成 ZrSiO₄ 的较佳温度为 1 200℃。在正硅酸乙酯的预水解后, 通过调节溶液的 pH 值, 使正硅酸乙酯的水解产物和氯化锆水溶液充分混合, 以此进一步提高凝胶的均匀性, 有利于降低 ZrSiO₄ 的合成温度, 提高纯度。与一般溶胶-凝胶法合成 ZrSiO₄ 相比, 本研究合成 ZrSiO₄ 的

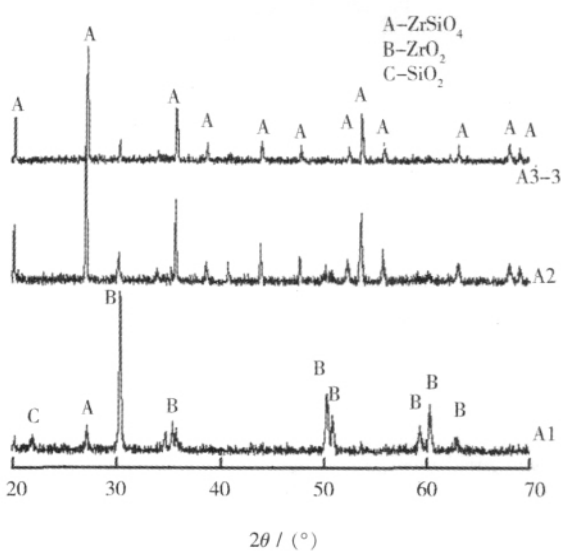


图 1 A1、A2、A3-3 样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of sample A1, A2 and A3-3

较佳温度较低, 纯度较高^[11]。比固相反应法合成 ZrSiO₄ 的较佳温度低了 300℃^[6]。

2.1.2 保温时间对合成硅酸锆的影响

图 2 为 A3-1—A3-4 样品的 XRD 谱图。可以看出: 所有样品的主晶相都是 ZrSiO₄, 同时存在少量未反应的 ZrO₂。随着保温时间的增加, 保温时间分别为 0.5、1、2 h 的 A3-1、A3-2、A3-3 样品, 其 ZrSiO₄ 衍射峰的相对强度逐渐增强; 保温时间为 2、4 h 的 A3-3 和 A3-4 样品, ZrSiO₄ 衍射峰的相对强度没有发生太大变化。结果表明: 适当延长保温时间, 有利于使合成 ZrSiO₄ 的反应进行得更完全, 从而提高合成 ZrSiO₄ 的纯度, 但过长的保温时间对合成 ZrSiO₄ 的纯度没有太大的帮助。综上所述, 合成 ZrSiO₄ 的较佳保温时间为 2 h。

2.1.3 升温速率对合成硅酸锆的影响

图 3 为 A3-3、C1、C2 样品的 XRD 谱图。由于 A3-3、C1、C2 样品升温速率的不同, ZrSiO₄ 的相对含量差异较大。与 A3-3、C2 样品相比, C1 样品 ZrSiO₄ 的

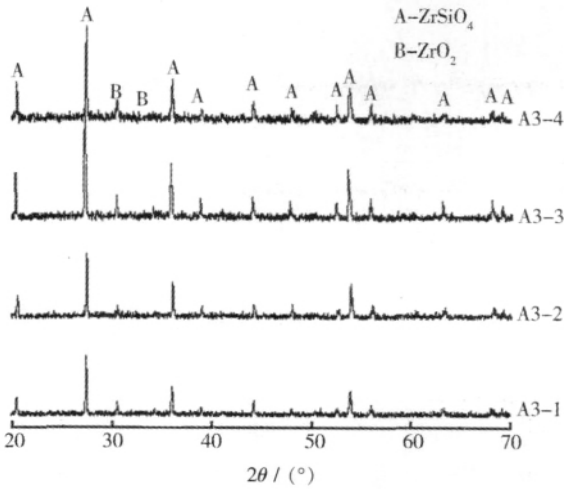


图 2 A3-1—A3-4 样品的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of sample A3-1—A3-4

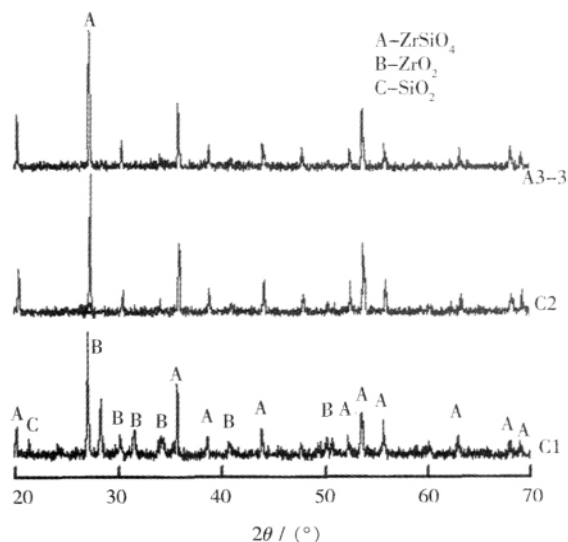


图 3 A3-3、C1、C2 样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of sample A3-3, C1, C2

相对含量较低,而 ZrO_2 和 SiO_2 的相对含量较高,而 A3-3、C2 样品的晶相组成及其相对含量没有明显不同,表明较高的升温速率有利于 ZrSiO_4 的合成。合成 ZrSiO_4 的前驱体经过高温煅烧,生成的是 ZrO_2 和 SiO_2 ,若升温速率快,达到合成 ZrSiO_4 的反应温度时, ZrO_2 和 SiO_2 的晶粒较小,结晶较差,晶格缺陷较多,反应活性好,有利于加快合成 ZrSiO_4 的反应速率,并获得较高纯度的 ZrSiO_4 。因此,较高的升温速率有利于 ZrSiO_4 的合成,较佳的升温速率大于 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.1.4 引入晶种对合成硅酸锆的影响

图 4 为 B3-1—B3-4 样品的 XRD 谱图。比较图 2 和图 4,与 A3-1—A3-4 样品对比,加入了质量分数为 3% 的 ZrSiO_4 作为晶种的 B3-1—B3-4 样品,其 ZrSiO_4 衍射峰的相对强度明显强于 A 组样品, ZrSiO_4 的相对

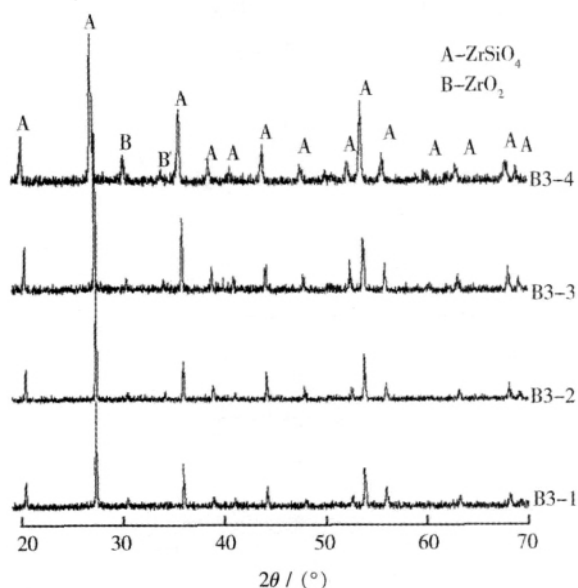


图 4 B3-1—B3-4 样品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of sample B3-1—B3-4

含量较高,尤其是 B3-1、B3-2 样品 ZrSiO_4 的相对含量远高于 A3-1、A3-2 样品,这表明 ZrSiO_4 晶种的加入对 ZrSiO_4 合成有显著影响。

图 5 为 A1、A2、B1、B2 样品的 XRD 谱图。A1 样品的主晶相为 ZrO_2 和 SiO_2 , ZrSiO_4 的相对含量很低,因此,在 1100°C 煅烧时, ZrO_2 和 SiO_2 开始反应生成 ZrSiO_4 ,但是产率很低;与 A1 样品相对应的 B1 样品,由于加入了质量分数为 3% 的 ZrSiO_4 作为晶种,其主晶相为 ZrSiO_4 ,未反应 ZrO_2 的相对含量很低,合成 ZrSiO_4 进行的较完全。对比 1200°C 煅烧获得的 A2 与 B2 样品,B2 样品 ZrSiO_4 的合成进行的更为完全。 ZrSiO_4 晶种的引入可以提供了大量的自由表面,进而诱导 ZrSiO_4 合成反应的进行,因此 ZrSiO_4 晶种的加入可以显著降低合成 ZrSiO_4 的温度,提高合成纯度。

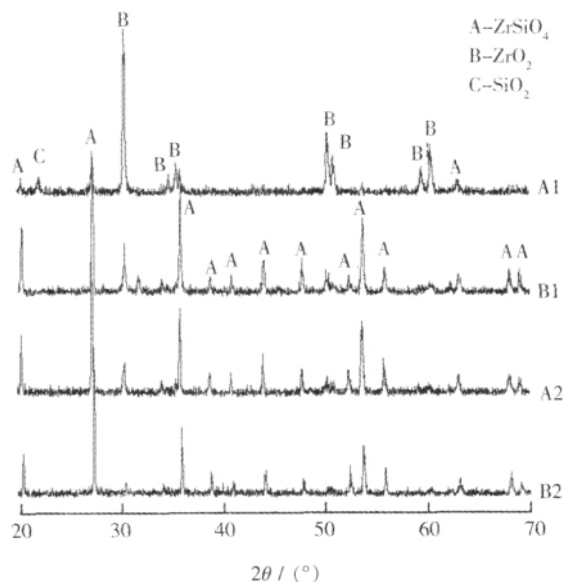


图 5 A1、A2、B1、B2 样品的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of sample A1、A2、B1、B2

2.2 扫描电镜分析

采用英国 Leica Cambridge 公司生产的 S440 型扫描电子显微镜对 B2 样品进行了扫描显微(SEM)观察,结果见图 6。合成 ZrSiO_4 为团聚的粒状或片状小

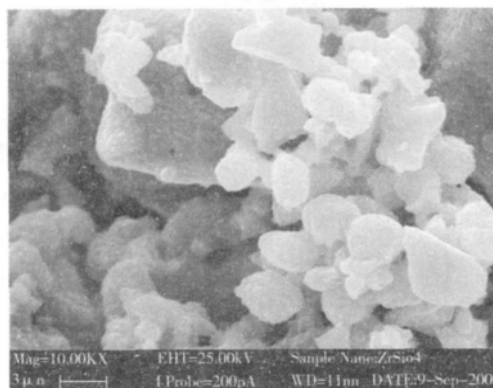


图 6 B2 样品的 SEM 图像

Fig.6 SEM image of sample B2

晶粒,团聚体在 $3\ \mu\text{m}$ 左右,这与 XRD 的分析结果是一致。

3 结论

1)采用溶胶-凝胶法可以在较低温度下合成 ZrSiO_4 ,煅烧温度、升温速率、引入晶种剂等是影响合成 ZrSiO_4 的主要因素;

2)较佳的煅烧工艺为:升温速率大于 $6\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $2\ \text{h}$;

3)添加质量分数为 3%的 ZrSiO_4 晶种,可显著降低合成 ZrSiO_4 的温度。

致谢:感谢西南科技大学大学生创新基金资助项目(SWUST-CX081002)对本课题研究的资助。

参考文献(References):

- [1] 卢海萍,王汝成,陆现彩. 锆石的结构与化学稳定性:核废料处置矿物类比物研究[J]. 地学前源,2003, 10(2): 403-407
- [2] 施鹰,黄校先,严东升. 氧化钨添加剂对 $\text{Si}(\text{w})/\text{ZrSiO}_4$ 复合陶瓷制备和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报,1998(3): 27-30
- [3] SHI Y, HUANG X X, YAN D S. Preparation and characterization of

- highly pure fine zircon powder[J]. Eur Ceram Soc, 1994, 13(2): 113-119
- [4] 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 Al_2O_3 [J]. Ceram Soc Jpn, 1994, 102(1): 94-99
- [5] MORI T, YAMAMURA H. Preparation of high-purity ZrSiO_4 powder using sol-gel processing and mechanical properties of the sintered body [J]. Am Ceram Soc, 1992, 75(9): 2 420-2 426
- [6] CURTIS C E, SOWMAN H G. Investigation of the thermal dissociation, reassociation and synthesis of zircon[J]. Am Ceram Soc, 1993, 36: 190
- [7] ITOH Takao. Formation of polycrystalline zircon (ZrSiO_4) from amorphous silica and amorphous zirconia [J]. Cryst Growth, 1992, 125: 223-228
- [8] 方培育,吴建青. 低温水热合成高纯硅酸锆粉体[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 304-314
- [9] 陆彩飞,王秀峰,苗红雁,等. 纳米硅酸锆粉体的水热合成[J]. 硅酸盐学报,2000,28(1): 87-90
- [10] 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
- [11] KANNO Y. Thermodynamic and crystallographic discussion of the formation and dissociation of zircon [J]. Mater Chem, 1989, 24: 2 415-2 420

浙江丰利通过省级企业技术中心考评

日前,浙江省经信委、省财政厅、省国税局、省地税局和杭州海关联合公布了《2010年浙江省省级企业技术中心评价结果》(浙经信技术[2010]577号)。国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司技术中心顺利通过考核,成为2010年浙江省企业技术中心。

据了解,浙江省企业技术中心每两年进行一次评价。省级企业技术中心评定不仅在企业销售规模等经济指标上设有较高门槛,更注重企业的创新能力、创新示范作用等综合水平,同时要求企业在行业中具有显著的规模优势和竞争优势。省有关部门予以省级认定,并给予相应的政策扶持。

浙江丰利早在2000年就建成了我国粉体设备行业首家省级高新技术企业研究开发中心,并在每次评价中都顺利通过。浙江丰利始终把技术中心建设作为一项战略任务来抓,努力完善公司技术创新机制和组织体系。重视企业科研工作,每年均投入销售收入的5%以上作为科研经费。坚持自主创新与引进技术相结合的科研创新体系,创造出多项独有知识产权和国内领先并达到国际先进水平的技术和产品;其中十多项被确认为国家重点新产品和国家火炬项目,列入国家重大产业技术开发专项,入选国家《重大技术装备自主创新指导目录》,代表着我国高档粉体设备的最高水平。针对国内粉碎设备标准的空白,组建了全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会超微粉碎设备工作组,首批行业标准正在起草制订中。

此次浙江丰利技术中心再次通过评价考核,不仅是对浙江丰利科技创新能力优势、较强的自主创新能力和较为完善的自主创新体系的认可,同时彰显了浙江丰利在科技投入上的气魄和企业技术创新方面的卓著业绩。

(浙江丰利咨询热线 0575-83105888;83100888;公司网址:www.zjfengli.com)

(吴宏富)