

文章编号: 1006-9941(2011)01-0089-05

爆炸法制备纳米氧化锆及其表征

侯毅峰¹, 刘玉存¹, 王作山², 刘 锋¹, 张美静¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215000)

摘 要: 采用爆炸法制备了粒径为 11.5 ~ 16.55 nm 纳米多晶氧化锆粉末。借助热重分析(TG-DTA)、煅烧试验研究了气相氧化温度对最终粉体性能的影响, 通过 X 射线衍射、拉曼光谱、透射电镜(TEM)等手段对前驱体和产品进行了表征。结果表明, 改变氧化温度可实现对粉体晶相组成的控制, 该法大大缩短了晶体高温生长时间从而有效抑制了纳米粉体团聚, 所制备的粉末为分散性良好的纳米四方/单斜氧化锆多晶。

关键词: 无机非金属材料; 爆炸法; 纳米氧化锆; 粉体; 团聚控制

中图分类号: TJ55; O389

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.021

1 引 言

氧化锆由于具有高熔点、高强度、高韧性、耐腐蚀、耐磨损和优异的高温导电性等优良性能, 因此它在氧传感器、固体电解质、切削刀具、耐火材料等高新技术领域的应用日益广泛^[1-7]; 另外, 氧化锆的化学稳定性很好, 而且是唯一具有表面酸性位和碱性位的过渡金属氧化物, 同时还有优良的离子交换性能及表面富集的氧缺位, 因而在催化领域具有广泛的用途, 它既可以单独作为催化剂使用, 也可以作为载体或助剂^[8]。大量研究表明, 随着氧化锆粉末粒径的减小, 许多性能更为优越, 因此纳米氧化锆粉末的制备一直是国内外研究的热点。制备纳米氧化锆粉末的方法很多, 如化学共沉法、溶胶凝胶法、水热合成法、化学气相沉积等。其中, 液相的化学共沉法工艺过程虽然简单, 但制备过程不易控制而导致粉末粒度大小不均和分布宽化等缺点; 反胶束法制备的粉体分散性虽好, 但其工艺比较复杂、成本高, 难于扩大生产, 而且为控制团聚, 部分研究者在制备过程中加入少量的氧化钇^[9-10], 因此粉体的纯度很难保证, 所以有必要探索制备纳米氧化锆的新方法。

等离子体技术在制备纳米材料领域的研究异常活跃, 等离子体产生的方法和途径多种多样, 涉及许多微观过程、物理效应和实验方法^[11]。在等离子化学领域

中常用产生等离子体的方法主要有气体放电法、光电离、离子束电离、火焰等离子体和炸药爆炸等, 其中炸药爆炸是靠冲击波在试样气体中通过时, 试样气体受绝热压缩产生的高温产生等离子体。目前, 前四种类型的等离子技术的应用研究较为活跃, 而利用炸药爆炸技术进行材料合成的有关报道相对较少。

本工作在已有研究的基础上^[12], 采用爆炸法合成了高分散的纳米氧化锆粉体。即以炸药 TNT 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料, 利用 TNT 爆轰所形成的爆炸场, 在冲击波、超高温、超高压、强制快冷的条件下瞬间合成出纳米氧化锆和纳米碳的混合物, 再通过气相氧化除去产物中的纳米碳, 便获得纯度高、粒度分布窄的纳米氧化锆粉体。爆炸法制备纳米氧化锆为纳米氧化物的快速合成提供了一条全新的途径。

2 实验部分

2.1 样品的制备

爆炸发生装置为实验室自制, 实验装置如图 1 所示。将 TNT 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 以质量比 80 : 20 混合均匀, 压制成密度为 $1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的药柱。把药柱固定在实验室自行设计的爆炸容器内, 用冷却介质水加以保护, 按预定的起爆方式起爆。爆轰后收集经冷却介质“淬火”后富集黑粉的混合液体, 用 230 目筛滤掉大颗粒杂物(如雷管残渣及金属导线等), 经过沉降真空抽滤得到黑色粉末, 对黑粉用盐酸进行处理, 处理后的粉体用去离子水洗至中性, 进行干燥得到前驱体, 进一步采用气相氧化除去前驱体中的超微碳。

收稿日期: 2009-10-12; 修回日期: 2010-07-27

作者简介: 侯毅峰(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事燃烧及爆炸检测与控制技术的研究。e-mail: hyfhouyifeng@163.com

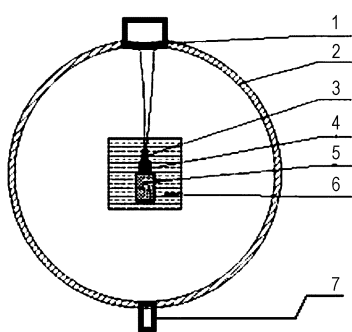


图1 爆炸合成装置示意图

1—合成器装药入口, 2—球形合成器, 3—雷管, 4—起爆药柱, 5—主装药柱, 6—水袋, 7—合成器产品收集口

Fig.1 Sketch map of shock wave plasma synthesis equipment

1—charge port, 2—synthesis reactor, 3—detonator, 4—primary explosive column, 5—main grain loading, 6—water bag, 7—product collection port

采用德国 NETZSCH 公司生产 STA449C 型热重分析仪器对前驱体过程进行热重分析, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 量程 $50 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$, 氧化铝质样品池, 确定气相氧化的温度范围, 进一步通过实验研究气相氧化温度对粉体性能的影响。

2.2 样品的表征

采用日本理学公司生产的 D/Max-III B 型 X 射线衍射仪进行纳米粉体物相分析, 衍射靶为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电压为 50 kV , 管电流 150 mA , 收集 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 的衍射峰, 确定粉体的组成。

采用英国 Renishaw 公司生产 Renishaw (invia)-1000 激光共焦拉曼光谱仪评估爆轰产物中碳石墨化的有序程度。室温下采用背散射方式, 用 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 线激光, 探测器的扫描范围 $100 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, 入射光功率 5 mW , 单色仪狭缝宽 $24 \text{ }\mu\text{m}$, 光斑直径 $1 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ 。

采用日本电子株式会社生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 检测目标粉体的形貌、粒径分布。

3 结果与讨论

3.1 前驱体的成分分析

将干燥好的黑色前驱体粉末采用 X 射线衍射进行成分分析, 其结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 产物主峰的 d 值分别为 2.963 、 2.550 、 1.817 、 1.541 、 1.476 、 1.270 衍射峰的位置和强度与 JCPDS 卡上的 50-1089 号相吻合, 从而

证实粉体的主要组成为四方相 ZrO_2 粉末, 主峰的宽化比较严重, 其中最强峰出现在 (011) 晶面, 2θ 为 30.14° , 半高宽为 1.080 , 应用 Scherer 公式计算, 粉体晶粒尺寸 9.2 nm 。此外, 少量的杂峰 d 值分别为 3.171 、 2.848 、 2.599 、 1.653 衍射峰的位置和强度与 JCPDS 卡上的 37-1484 号相吻合, 说明该物相为单斜相 ZrO_2 , 该相主峰出现在 (-111) 面, 2θ 为 28.12° , 半高宽为 9.160 , 应用 Scherer 公式计算, 粉体晶粒尺寸 0.98 nm , 单斜相的粉末粒度更小。晶粒尺寸很小, 峰形很弱, 说明前驱体中单斜相含量极少。XRD 谱图具有较高的背底, 在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 之间出现低而宽连续的峰状鼓包, 这是产物中氧化锆宽化峰与爆轰所产生的晶化不完全的超细碳的特征峰叠加所导致, 进一步对样品进行拉曼光谱分析, 结果如图 3 所示。

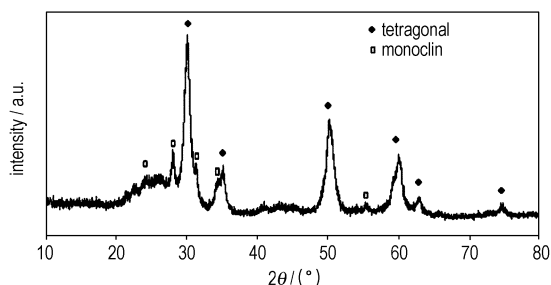


图2 前驱体的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction of the precursor

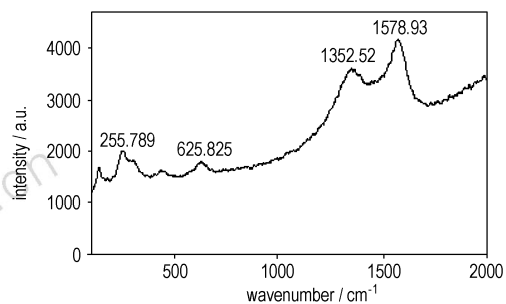


图3 前驱体的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectrum of the precursor

从图 3 中可以看出, 在高波数 1352.52 cm^{-1} 和 1578.94 cm^{-1} 处出现了两个宽化峰, 其中波数 1352.52 cm^{-1} 归属石墨的特征峰 D 峰, 为石墨微晶边界效应引起的畸变碳原子的 A_{1g} 振动形成, 波数 1578.94 cm^{-1} 归属石墨的特征峰 G 峰, 为石墨晶格中原子平面层的 E_{2g} 模振动形成, 说明前驱体中的碳为石墨相, 但这两个宽化峰的峰位与高纯石墨 D 峰 (1354.6 cm^{-1} 和 G 峰 (1578.94 cm^{-1}) 相比, 均有较小的向低波数偏移, 其原因可能是纳米石墨的尺寸效应所致。

从 G 峰型的宽化程度可以看出,爆轰所形成的石墨层间无序化程度很高,D 峰的严重宽化进一步证明该石墨几乎丧失了长程有序。结合前驱体 X 射线衍射图谱在 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 之间出现低而宽连续峰状鼓包分析可知,前驱体中的超细碳为晶化不完全的类石墨相。

同时,在图 3 的低波数 $100 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 段也出现连续起伏的低宽化峰,这是多晶纳米 ZrO_2 被激发形成的特征峰。由商群理论分析^[13]四方相 ZrO_2 有六个一级拉曼激活模, $\Gamma = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, 分别归属于 A_{1g} 、 B_{1g} 和 E_g 模式,在 255 cm^{-1} 、 321 cm^{-1} 、 440 cm^{-1} 、 632 cm^{-1} 处出现了纳米四方相 ZrO_2 特征振动峰,而且所有振动峰均表现为一个较宽的吸收带,这与文献[8]报道基本一致,也再次证明前驱体中纳米氧化锆为四方相。

3.2 前驱体热重分析

由前面分析可知,前驱体为纳米 ZrO_2 和类石墨纳米碳共同组成,通过气相氧化可以使前驱体中的纳米碳去除。实验对前驱体进行热重分析,了解煅烧温度对气相氧化过程的影响,结果如图 4 所示。

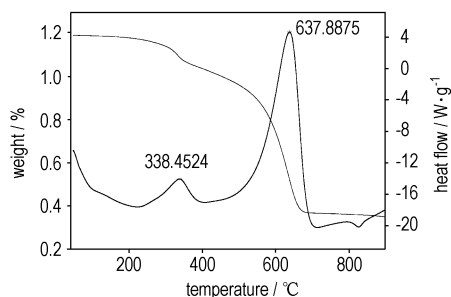


图 4 前驱体的热重分析

Fig. 4 TG-DTA curves of the precursor

从前驱体的 TG-DTA 曲线可以看出,在温程 $23 \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内,存在两个明显的放热峰。从室温到 $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品呈恒重,从 $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始 TG 曲线出现缓慢失重,在 $338 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右处出现一个低温放热峰,对应 TG 曲线出现一个快速的失重过程,这是由于前驱体中存在少量的非晶化纳米碳,较小的颗粒尺寸,使其具有较高的活性,因此在低温下容易被氧化,在 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前几乎被完全氧化。在 $400 \sim 508 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温程内 TG 曲线出现缓慢下降,说明这一过程石墨发生了缓慢氧化,随着温度的继续升高,DTA 曲线在 $638 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现一个高温放热峰,同时 TG 曲线陡然下降,说明纳米石墨在这段温程内发生了快速氧化反应,短时间内放出大量的热,当温度为 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, TG 曲线呈平台趋势,表明纳米石墨

被完全除去。综合 TG-DTA 曲线可以说明,前驱体中纳米石墨的快速氧化区在 $600 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 这为气相氧化温度的选取提供了依据。

3.3 气相氧化温度对粉体成分的影响

采用气相氧化法去除前驱体中的碳。结合热重分析,煅烧温度选择 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 将前驱体在空气氛围下煅烧 1 h,得到的目标产物,借助 X 射线衍射仪对不同温度下制备出的样品进行物相分析,结果如图 5 所示。

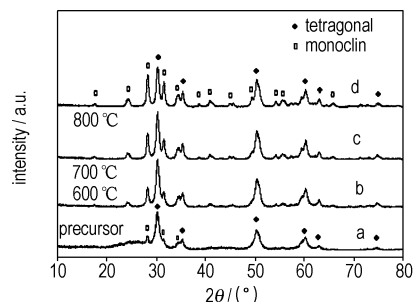


图 5 不同煅烧温度产品的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction of the as-synthesized ZrO_2 under different calcination temperatures

与前驱体(图 5 中曲线 a)不同,图 5 中曲线 b 在 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 之间的类石墨峰完全消失,这说明在有氧条件下煅烧,可以通过气相氧化将碳从混合粒子中很好地去除,煅烧后样品的 X 射线衍射表明产物为多晶,主相为四方 ZrO_2 ,还有少量的单斜相 ZrO_2 ;当煅烧温度升高到 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产物单斜相的衍射峰逐渐增强,单斜相主峰与四方相主峰强度的相对值增大,说明随着煅烧温度的升高,最终产物中四方相所占的比例在逐渐减小,而单斜相所占比例逐渐增大,煅烧过程中存在四方相向单斜项转化的过程,其转化温度小于常规晶体间转化的 $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 5 中 a、b、c、d 四条衍射曲线最强(311)衍射峰对应的半高宽分别为 1.08, 0.88, 0.72, 0.64, 应用 Scherrer 公式计算,前驱体以及在 $600, 700, 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 等不同煅烧条件下所得到样品的颗粒尺寸分别为 9.2, 11.5, 14.45, 16.55 nm。这一结果表明, $600 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,煅烧前后纳米粉体的颗粒尺寸变化不大。由此可见,煅烧温度对最终粉体的组成有较大的影响,而对目标产物的颗粒尺寸影响不大。利用透射电镜对不同温度下得到的样品进行形貌和尺寸观察,结果如图 6 所示。

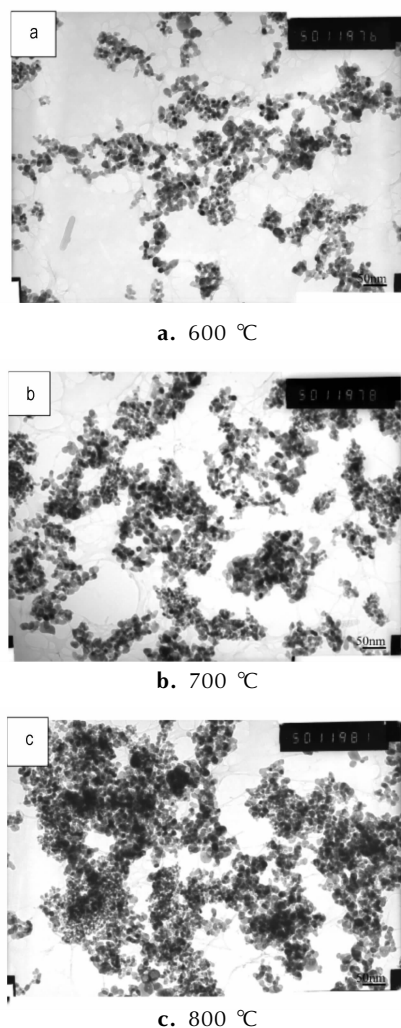


图6 纳米 ZrO_2 的 TEM ($\times 50000$)

Fig. 6 TEM micrographs of the as-synthesized ZrO_2

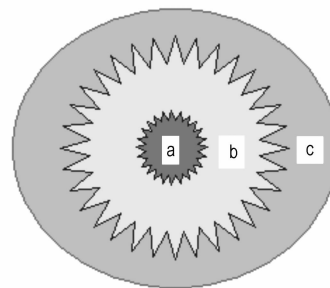
从图6可以看出,不同温度煅烧得到产品的颗粒尺寸变化不大,没有明显的团聚,但分散性略有不同,600 °C煅烧样品的分散性最好,平均粒径在14 nm左右,这和X射线衍射的分析结果基本相吻合。

3.4 爆炸合成纳米氧化锆粉体机理的探讨

爆炸是通过高能量物质爆轰所形成强冲击波对气态物质瞬间压缩所形成,爆炸场随着爆轰产物快速飞散发生着有序演变,其演变过程如图7所示。

在起爆药柱冲击波作用下,主体炸药TNT瞬间爆轰,爆炸产物的初始压力可达到18~25 GPa以上,温度可高达3000~3500 K^[14],爆轰产生大量的气态物质与强大的冲击波可以使 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 迅速分解并立即转变成等离子态,该区域为等离子区,如图7中区域a所示。在这一区域内,C、H、O、N和Zr以离子碎片向外飞散,但随着体积的膨胀,冲击波能量的衰减

等离子场温度迅速下降,爆轰产物进入溅合区,如图7中区域b所示。



a—plasma zone, b—splash zone, c—crystallization zone

图7 爆炸场有序演变示意图

Fig. 7 Sketch map of shock wave plasma change

在溅合区b, C、H、O、N、Cl和Zr等离子碎片发生选择溅合。Zr、O生成 ZrO_2 , H、Cl结合生成HCl, H、O结合成 H_2O , C和O溅合生成CO和 CO_2 ,还有一部分游离碳原子或原子团在反应区中经扩散碰撞凝聚,溅合后的爆轰产物继续向外飞散,温度进一步下降,进入晶化区,如图7中区域c所示。

在晶化区c内,飞入晶化区的液态物质由于温度急剧降低,迅速晶化形成无数的晶核,由于强冲击的扰动,使晶核处于高度分散状态,同时,水介质的强制快冷导致目标产物的晶化时间极短,晶核的生长时间得到有效控制,粉体继续飞散,很快进入常温区,一旦进入常温区,团聚就失去外界热动力,生长会立即停止。

从爆炸场的快速有序演变不难看出,爆轰产物在等离子区和溅合区以气态或液态形式存在,在强冲击波的强扰动下不会团聚,团聚只可能发生在晶化区域,但水保护所形成的强制快冷作用促使晶化温度到常温的这一降温过程很快完成,这一典型的快速“淬火”过程,使晶化区域很窄,晶化时间极短,因此有效地控制晶体的生长时间,达到了控制晶体团聚的目的。此外,负氧平衡炸药爆轰后所产生大量的超微碳,在强冲击波作用下呈高度弥散,对晶化过程中晶核的凝并发挥着一定的阻隔作用,限制了晶化区晶核的凝并团聚,而且在后处理过程中也起到了一定的阻聚作用,不同温度下煅烧前后,纳米粉体的颗粒尺寸变化不大也正说明了这一点。

4 结论

(1) 爆炸技术制备出的前驱体为超微碳和纳米 ZrO_2 的混合粒子,呈球形颗粒,颗粒尺寸在10 nm左

右, ZrO_2 的主体相为四方相。

(2) 气相氧化可有效地去除前驱体中纳米碳, 不同的煅烧温度对最终产物的相组成影响较大, 而对颗粒的尺寸影响较小, 600 ~ 800 °C 条件下, 得到的最终粉体粒径范围在 11.5 ~ 16.55 nm, 为四方相和单斜相的混晶, 通过调整煅烧温度, 可以改变最终粉体的晶相组成。

(3) 强制快冷使爆炸场在有序演变的过程中实现了对粉体生长时间的控制, 从而达到了对超微粉体高温制备过程中团聚的控制。

参考文献:

- [1] 俞建长, 胡胜伟. 高分散氧化锆纳米晶体的合成与表征[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 162-166.
YU Jian-chang, HU Sheng-wei. Synthesis and characterization of high dispersive zirconia nanocrystallites [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(2): 162-166.
- [2] Richard H J Hannik, Patrick M Kelly, Barry C Muddle. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics [J]. *Journal of the American Society*, 2000, 83(3): 461-487.
- [3] 吴电勇, 孙洪巍, 胡行, 等. 微乳液法制备纳米氧化锆粉体的研究[J]. 材料导报, 2009, 23(z1): 185-187.
WU Dian-yong, SUN Hong-wei, HU Xing, et al. Study on preparation of nano-zirconia by microemulsion [J]. *Materials Review*, 2009, 23(z1): 185-187.
- [4] 郭江涛, 马铁成, 曹英杰, 等. 微乳液-燃烧法制备纳米氧化锆的机理研究[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(2): 134-138.
GUO Jiang-tao, MA Tie-cheng, CAO Ying-jie, et al. Preparation of nano zirconia from microemulsion-combustion route [J]. *Journal of Dalian Institute of Light Industry*, 2009, 28(2): 134-138.
- [5] 路顺, 林健, 陈江翠. 氧化锆氧传感器的研究进展[J]. 仪表技术与传感器, 2007(3): 1-3.
LU Shun, LIN Jian, CHEN Jiang-cui. Progress of research on zirconia oxygen sensor [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2007(3): 1-3.
- [6] 黄新春, 李敦飏, 冀晓鹏, 等. 液固凝胶反应法制备超细氧化锆粉体[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(增刊): 31-33.
HUANG Xin-chun, LI Dun-fang, JI Xiao-juan, et al. Preparation
- of ultra-fine zirconium dioxide powders by polymer network method [J]. *Nonferrous Metals*, 2006 (Supplement): 31-33.
- [7] Ma T, Huang Y, Yang J L, et al. Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densification behavior [J]. *Materials and Design*, 2004, 25(6): 515-519.
- [8] 刘欣梅, 阎子峰, G Q Lu. 介孔纳米二氧化锆的微观结构及其应用[J]. 科学通报, 2004, 49(6): 522-527.
LIU Xin-mei, YAN Zi-feng, G Q Lu. Mesoporous nano-zirconia microstructure and its application [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(6): 522-527.
- [9] 王壮志, 罗毅, 杨兰, 等. 非晶氧化锆水合物红外研究[J]. 化学物理学报, 2000, 13(4): 481-486.
WANG Da-zhi, LUO Yi, YANG Lan, et al. Study on amorphous hydrous zirconia by infrared spectrum [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2000, 13(4): 481-486.
- [10] 谭强强, 唐子龙, 张中太, 等. 纳米四方多晶氧化锆粉末的超强碱共沉淀法制备及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1025-1028.
TAN Qiang-qiang, TANG Zi-long, ZHANG Zhong-tai, et al. Study on the process and properties of nano-sized polycrystal zirconia powders by co-precipitation in super-alkaline medium [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(12): 1025-1028.
- [11] 赵化侨. 等离子体化学及其应用[J]. 大学化学, 1994, 9(4): 1-6.
ZHAO Hua-qiao. Plasma chemistry and its applications [J]. *University Chemistry*, 1994, 9(4): 1-6.
- [12] 郑敏, 王作山. 爆炸法合成纳米 $\alpha-Fe_2O_3$ [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 930-938.
ZHENG Min, WANG Zuo-shan. Synthesis of $\alpha-Fe_2O_3$ nanopowder by explosive method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(8): 930-938.
- [13] 王壮志, 侯碧辉, 陈树榆, 等. 纳米氧化锆的物相与尺寸效应[J]. 分析测试学报, 1997, 16(5): 1-4.
WANG Da-zhi, HOU Bi-hui, CHEN Shu-yu, et al. Phase structure and size effect of nanometer ZrO_2 [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1997, 16(5): 1-4.
- [14] 文潮, 金志浩, 关锦清, 等. 炸药爆轰法制备纳米石墨粉[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(6): 628-631.
WEN Chao, JIN Zhi-hao, GUAN Jin-qing, et al. Nano-graphite synthesized by explosive detonation [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(6): 628-631.

Preparation and Characterization of Nanometer Zirconia via Explosive Detonation Technique

HOU Yi-feng¹, LIU Yu-cun¹, WANG Zuo-shan², LIU Feng¹, ZHANG Mei-jing¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North China University, Taiyuan 030051, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215000, China)

Abstract: Nanometer polycrystal zirconia powder of 11.5-16.5 nm was prepared by explosive detonation technique. The effects of gas oxidation temperature on the properties of the as-synthesized powder were studied by thermogravimetry (TG), differential analysis (DTA) and calcination experiment. X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the precursor and the as-synthesized product, respectively. The crystal phase composition of zirconia can be controlled through adjusting calcination temperature. The agglomeration problem of product was controlled through shortening growth time.

Key words: inorganic non-metallic materials; explosive detonation; nano-zirconia; powder; agglomeration control

CLC number: TJ55; O389

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.021