

纳米 ZrO_2 的制备及表征方法

姓 名 何秀娟

专 业 化学工程与技术

学 号 2111406025

任课教师 李永峰

完成时间 年 4 月 25 日

摘要

纳米 ZrO_2 材料作为无机功能纳米材料之一大量用于制造耐火材料、研磨材料、陶瓷颜料和锆酸盐等。从结构上看,氧化锆由于其具有酸性和碱性表面中心,因而是一种理想的酸基双功能催化材料,在催化领域起重要作用,特别是具有不同的形态一维的氧化锆纳米材料已经成功地制备出来了,不同形貌的氧化锆分别具有不同的催化功能。还具有独特的相变增韧性,这使氧化锆陶瓷不仅强度高,断裂韧性也很大。同时氧化锆具有高温氧离子导电性,这一点在氧传感器中得以应用,本文主要讲述纳米 ZrO_2 的制备方法以及一些相关的表征方法,以及这些表征方法在表观形貌、内部结构和催化性能等研究中的应用。

关键词: 纳米 ZrO_2 ; 纳米棒; 制备方法; 表征技术

Abstract

ZrO₂ nano materials as one of the inorganic functional nano materials for the manufacture of a large number of refractory materials and abrasive materials, ceramic pigment and zirconate etc.. Look from the structure, zirconium oxide due to its acidic and basic surface center, which is a kind of ideal acid-base bifunctional catalytic materials, play an important role in the field of catalysis. In particular, the one-dimensional form having a different zirconia nanomaterials have been successfully prepared out, zirconia different morphologies have different catalytic functions. Zirconia transformation toughening of also has unique, this makes the zirconia ceramic not only high strength, fracture toughness is also great. At the same time, zirconium oxide has high oxygen ionic conductivity, this point in the oxygen sensor in the application, This paper focuses on the preparation of nano-ZrO₂ and some related characterization methods, and these characterization methods in the study of morphology of the internal structure and catalytic properties

Keywords: Nano ZrO₂; Nanorod ; Preparation methods; Characterization techniques

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 纳米 ZrO ₂ 的简介	1
1.2 具有一定形貌 ZrO ₂ 的研究意义	1
1.3 具有一定形貌 ZrO ₂ 的研究进展	1
第二章 纳米氧化锆的制备方法.....	2
2.1 纳米氧化锆的制备	2
2.1.1 化学沉淀法	2
2.1.2 溶胶-凝胶法(Sol-gel)	2
2.1.3 水热法	2
第三章 产物的表征技术.....	3
3.1 XRD 分析.....	3
3.1.1 XRD 的工作原理	3
3.1.2 XRD 在催化材料研究中的应用	3
3.1.2.1 物相结构分析.....	3
3.1.2.2 氧化铝的相含量估算.....	4
3.1.2.3 三氧化钨还原过程中晶相演变原位 XRD 分析.....	5
3.1.2.4 中孔材料的小角度 XRD 分析.....	6
3.2 电镜分析.....	7
3.2.1 电镜的工作原理	7
3.2.2 电镜在催化材料研究中的应用	8
3.2.2.1 催化剂粒子大小分布.....	8
3.2.2.2 金属纳米颗粒的原子结构.....	8
3.2.2.3 金属载体相互作用	8
3.2.2.4 催化剂表面结构	9
3.2.3 TEM 和 SEM 的区别	10
参考文献.....	11

第一章 绪论

1.1 纳米 ZrO_2 的简介

ZrO_2 是白色重质无定形粉末或单斜结晶、无、无味。在 1100°C 以上形成四方晶体，在 1900°C 以上形成立方晶体。一般常含有少量二氧化铅，与碳酸钠共熔生成锆酸钠，锆酸钠遇水能水解成氢氧化钠和几乎不溶于水的氢氧化锆。溶于 2 份硫酸和 1 份水的混合液中，微溶于盐酸和硝酸，慢溶于氢氟酸，几乎不溶于水。相对密度 5.85。氧化锆材料具有高硬度，高强度，高韧性，极高的耐磨性及耐化学腐蚀性等等优良的物化性能，氧化锆已经在陶瓷、耐火材料、机械、电子、光学、航空航天、生物、化学等等各种领域获得广泛的应用。熔点 2680°C 。沸点 4300°C 。折光率 2.2。半数致死量(小鼠，腹腔) 37mg/kg 。有刺激性。

1.2 具有一定形貌 ZrO_2 的研究意义

1. 氧化锆由于其具有酸性和碱性表面中心, 因而是一种理想的酸基双功能催化材料, 在催化领域起重要作用 2. 氧化锆还具有独特的相变增韧性, 这使氧化锆陶瓷不仅强度高, 断裂韧性也很大 3. 同时氧化锆具有高温氧离子导电性, 这一点在氧传感器中得以应用

1.3 具有一定形貌 ZrO_2 的研究进展

在 ZrO_2 的结构研究方面, 目前 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 等常见离子的掺杂已有较深入的研究, 对结构的影响也正在被包括第一原理计算等方法在内的理论和新型实验技术验证或精细化分析。但由于对 ZrO_2 的结构研究是实际应用的基础和理论依据, 因此对特殊或新型掺杂离子与 ZrO_2 形成的二元、多元相图的计算仍有较大发展空间。基于掺杂理论的结构稳定优化和性能之间的关系则是另一个值得关注的方向。

在力学性质与应用领域, 相变增韧、高硬陶瓷仍将是发展的主要方面, 同时开发新型的相变稳定剂的工作也已日趋成熟。其将向材料的精细合成与精确控制、陶瓷的强度提高与机理解析发展, 同时陶瓷原料的优化合成、纳米陶瓷原料的规模化生产仍存在一定的技术问题, 特别是大规模工业化生产方面, 国内的技术还有待进一步提高。

第二章 纳米氧化锆的制备方法

2.1 纳米氧化锆的制备

一般可分为物理方法(蒸发—冷凝法、机械含重化)和化学方法(化学气相法、化学沉淀法、水热法、溶胶—凝胶法、溶剂蒸发法、电解法、高温蔓延合成法等)下面介绍 ZrO_2 纳米粉末和复合纳米粉末制备经常采用化学沉淀法、溶胶—凝胶法(Sol—gel)以及水热法^[1]。

2.1.1 化学沉淀法

化学沉淀法包括共沉淀法和均相沉淀法，主要是将沉淀剂(OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})等加入到金属盐溶液中进行沉淀处理，再将沉淀物过滤、干燥、煅烧后即得纳米粉末。化学沉淀法是液相化学合成制备高纯纳米应用较广的一种方法，控制粉末的成分均匀性及防止形成硬团聚是该法的关键。

2.1.2 溶胶—凝胶法(Sol-gel)

溶胶—凝胶法(Sol—gel)是以易于水解的金属化合物(无机盐或金属醇盐)为原料，使之在某种溶剂中与水发生反应，经过水解和缩合过程逐渐凝胶化，再经干燥和煅烧到所需的氧化物纳米粉末。该法所得粉末粒度一般为几十个纳米，对于金属醇盐水解的溶胶—凝胶法，一般用有机醇作溶剂，由于水的体积分数较低，所得的粉末团聚强度也是低。但金属醇盐昂贵，加之操作复杂，使该法应用受到限制。

2.1.3 水热法

水热法是通过金属或沉淀物与溶剂介质在一定温度和压力下发生水热反应，直接合成化合物粉末如 $ZrOCl_2$ 或 $Zr(OH)_4$ 。与水在 $300^\circ C$ 以上发生水热反应生成 ZrO_2 纳米粉末。该方法的优点是避开了前驱体的煅烧过程，因而粉末中不含硬团聚，所得的粉末烧结性极佳。但水热法反应条件苛刻，且制粉成本高。

第三章 产物的表征技术

在一定形貌的 ZrO_2 纳米材料的制备中，常用的表征技术主要有 XRD 和电镜分析。其中 XRD 主要是用于分析产物的定性分析和分析产物的晶型。电镜分析主要用来观察产物的表面形貌

3.1 XRD 分析

XRD 即 X-ray diffraction，X 射线衍射，通过对材料进行 X 射线衍射，分析其衍射图谱，分析材料的成分等

3.1.1 XRD 的工作原理

X 射线是原子内层电子在高速运动电子的轰击下跃迁而产生的光辐射，主要有连续 X 射线和特征 X 射线两种。晶体可被用作 X 光的光栅，这些很大数目的原子或离子/分子所产生的相干散射将会发生光的干涉作用，从而影响散射的 X 射线的强度增强或减弱。由于大量原子散射波的叠加，互相干涉而产生最大强度的光束称为 X 射线的衍射线。满足衍射条件，可应用布拉格公式： $2d\sin\theta=n\lambda$ （见图 3.1.1）应用已知波长的 X 射线来测量 θ 角，从而计算出晶面间距 d ，这是用于 X 射线结构分析；另一个是应用已知 d 的晶体来测量 θ 角，从而计算出特征 X 射线的波长，进而可在已有资料查出试样中所含的元素。

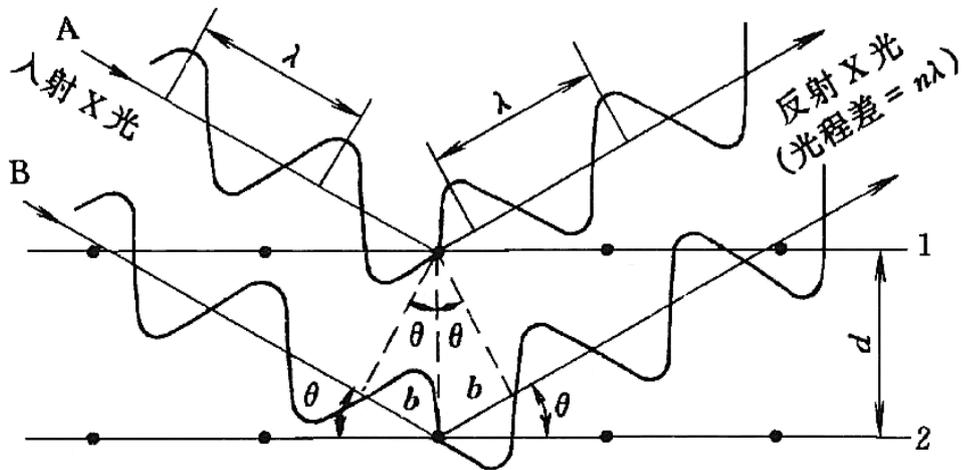


图 3.1.1

n 称为衍射级数， λ 为入射光的波长， d 为晶面距离， θ 为入射光角度

3.1.2 XRD 在催化材料研究中的应用

3.1.2.1 物相结构分析(如图 3.1.2.1)

纳米铜可用做生产微电子器件和制造多层陶瓷电容器的终端，同时可用于二氧化碳和氢合成甲醇等反应的催化剂，以及用做石油润滑剂及医药行业等

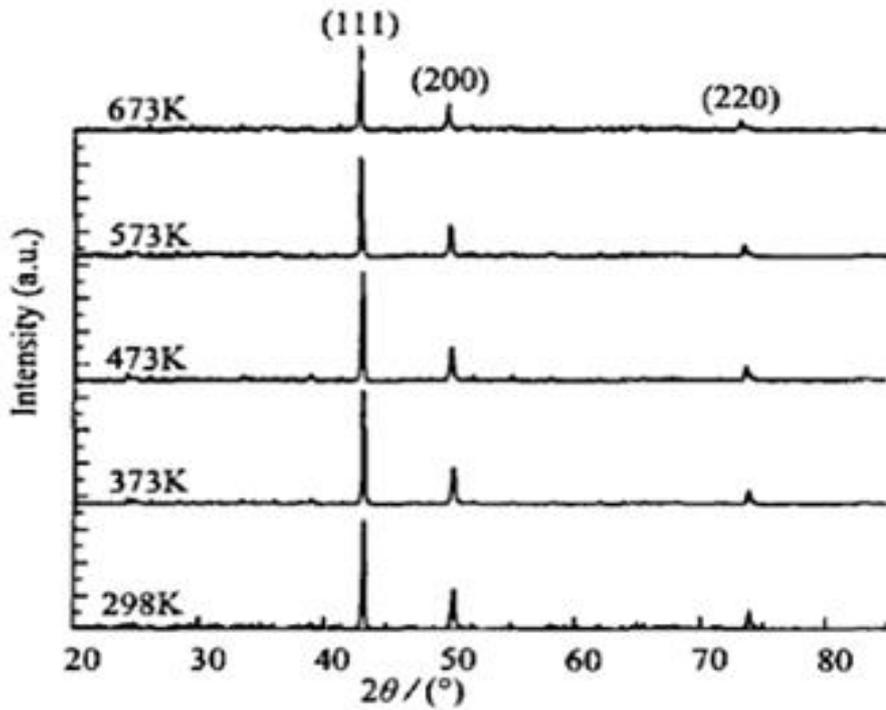
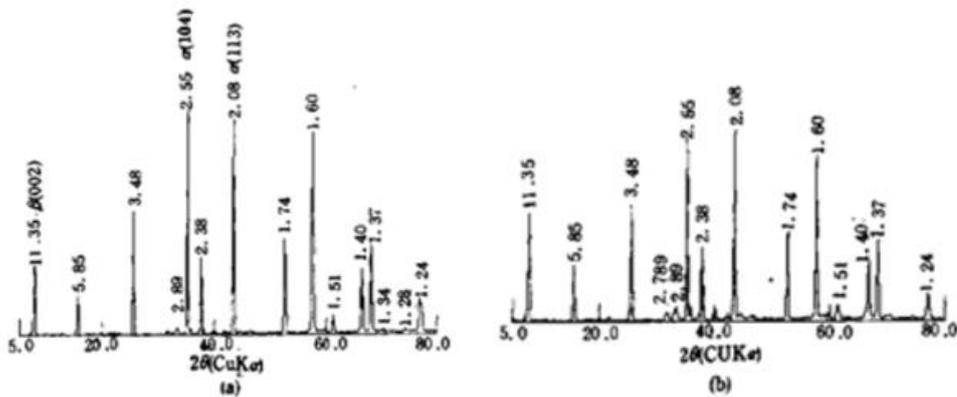


图 3.1.2.1

不同温度下 Cu 纳米线的 XRD 谱图，各谱已扣除散射背底及杂质峰，并已用入射光强作归一化处理

3.1.2.2 氧化铝的相含量估算(见图 3.1.2.2)

氧化铝(Al_2O_3)，俗称矾土，不溶于水，为两性氧化物，能溶于无机酸和碱性溶液中，有四种同素异构体，即： α -氧化铝， β -氧化铝， γ -氧化铝和 δ -氧化铝，主要有 α 型和 γ 型两种，工业上可从铝土矿中提取。将 γ 型加热至 1250°C 就全部转化为 α 型，但是当原料中含有 Na_2O 时，就会有 β - Al_2O_3 生成。



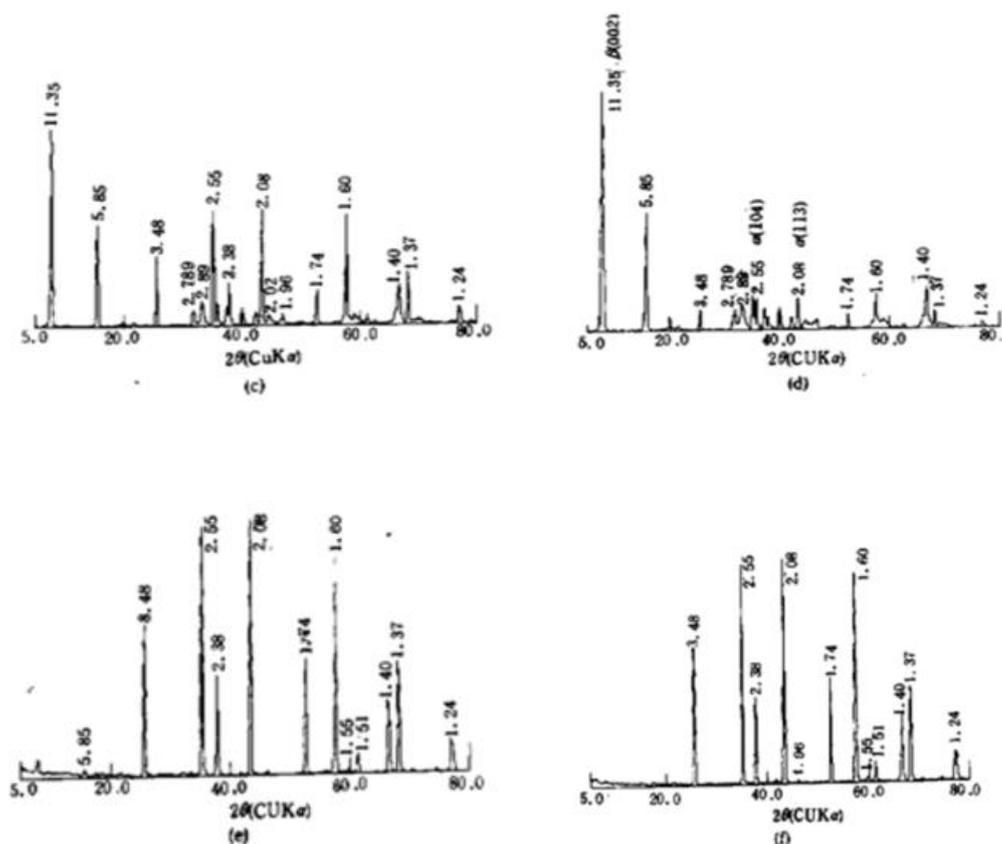


图 3.1.2.2 煅烧 Al_2O_3 粉末 XRD 图谱

图 3.1.2.2 给出的是不同 Na_2O 含量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 1250°C 煅烧 2h 后的 XRD 谱图，按照从(a)到(f)的顺序， Na_2O 含量(wt%)分别为 0.80, 1.30, 3.30, 5.30, 0.30, 0.056。影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的因素主要是晶体结构和物相的含量。为此，可利用 x 射线衍射分析结果中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的总强度和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的总强度再加上每个物相的衍射峰总强度及其几条主要的衍射峰强度之间就存在着一个固定的比例关系，可得到估算煅烧 Al_2O_3 粉末中 α 相(晶面间距 $d = 2.55, 2.08$ 的两个衍射峰)和 β (晶面间距 $d = 11.35$ 的衍射峰)含量的计算公式^[2]：

计算公式

$$\alpha \text{ 相 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 的含量} = (I_\alpha(113) + I_\alpha(104)) / (I_\alpha(113) + I_\alpha(104) + I_\beta(002))$$

$$\beta \text{ 相 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 的含量} = I_\beta(002) / (I_\alpha(113) + I_\alpha(104) + I_\beta(002))$$

3.1.2.3 三氧化钼还原过程中晶相演变原位 XRD 分析 (见以下 4 图)

三氧化钼，白色透明斜方晶体，加热时转为黄色，冷却后恢复原来颜色。不溶于水，可溶于氨水和强碱溶液，生成钼酸盐。溶于强酸生成 (MoO_2^{2+}) 和 (MoO^{4+}) 络合阳离子，与酸根可形成可溶性络合物。氧化性极弱，在高温下可被氢、碳、铝还原。用作分析试剂，制备钼合金和钼盐，可用作多种反应的催化材料组分。

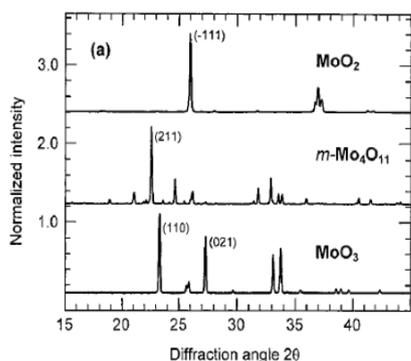


图 1 几种标准的氧化钼 ((MoO_3 , MoO_2 和 $m\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$)XRD 图谱

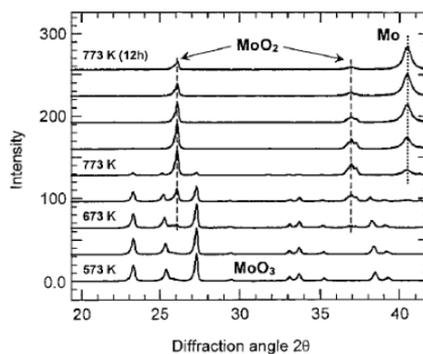


图 2 MoO_3 在 10% H_2 气氛下从 573K 到 773K 还原过程的 XRD 图谱演变

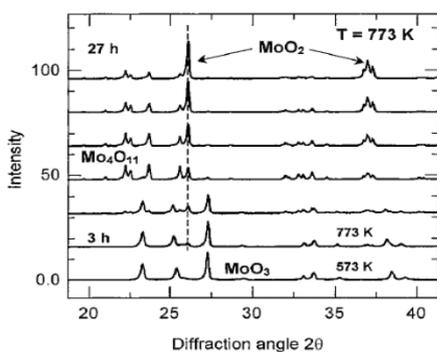


图 3 MoO_3 在 5% H_2 气氛下 773K 还原过程的 XRD 图谱演变

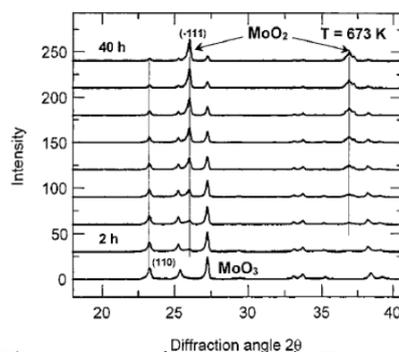


图 4 MoO_3 在 5% H_2 气氛下 673K 还原过程的 XRD 图谱演变

3.1.2.4 中孔材料的小角度 XRD 分析 (见图 3. 1. 2. 4)

氧化钙具有较强的吸附 CO_2 和 SO_2 的能力, 由于具有较强的碱性而使其成为许多反应的催化剂和催化剂载体, 多孔高比表面 CaO 在催化中占有相当重要的地位

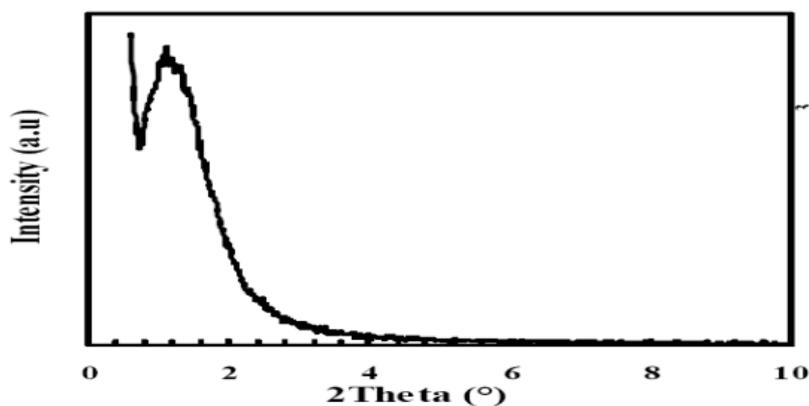


图 3. 1. 2. 4

上图显示了 CaO 的小角度 XRD 谱图, 对比 JCPDS 卡片, CaO (特征峰 $2\theta = 1.2^\circ$), 是立方晶系结构, $2\theta = 1.2\text{-}2^\circ$ 处的衍射峰表明 CaO 具有柱洞状的中孔结构。

3.2 电镜分析

在 ZrO_2 形貌中所用的电镜分析主要 SEM（扫描电子显微镜）和 TEM（透射电子显微镜）。SEM 主要是利用二次电子信号成像来观察样品的表面形态，即用极狭窄的电子束去扫描样品，通过电子束与样品的相互作用产生各种效应，其中主要是样品的二次电子发射。二次电子能够产生样品表面放大的形貌像，这个像是在样品被扫描时按时序建立起来的，即使用逐点成像的方法获得放大像。TEM 是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子与样品中的原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可以形成明暗不同的影像，影像将在放大、聚焦后在成像器件（如荧光屏、胶片、以及感光耦合组件）上显示出来。

3.2.1 电镜的工作原理（如图 3.2.1）

从电子枪阴极发出的直径 $20\text{nm}\sim 30\text{nm}$ 的电子束，受到阴阳极之间加速电压的作用，射向镜筒，经过聚光镜及物镜的会聚作用，缩小成直径约几毫米的电子探针。在物镜上部的扫描线圈的作用下，电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的检测器检测，经过放大、转换，变成电压信号，最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。显像管中的电子束在荧光屏上也作光栅状扫描，并且这种扫描运动与样品表面的电子束的扫描运动严格同步，这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像，这种图象反映了样品表面的形貌特征。第二节扫描电镜生物样品制备技术大多数生物样品都含有水分，而且比较柔软，因此，在进行扫描电镜观察前，要对样品作相应的处理。扫描电镜样品制备的主要要求是：尽可能使样品的表面结构保存好，没有变形和污染，样品干燥并且有良好导电性能。

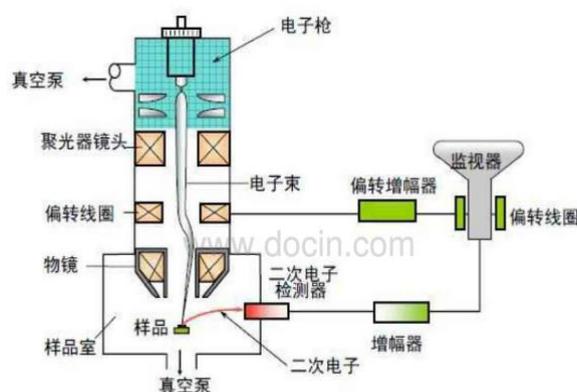


图 3.2.1

3.2.2 电镜在催化材料研究中的应用

3.2.2.1 催化剂粒子大小分布

测定催化剂粒子大小分布是理解催化剂物理和化学性质的一个重要方面，对制备更理想的高转化率的催化剂具有非常重要的意义。但是，这些信息只有对大量催化粒子大小得以准确研究后才能得到。通常，只有电子显微镜分析才能成功得到纳米粒子大小分布。

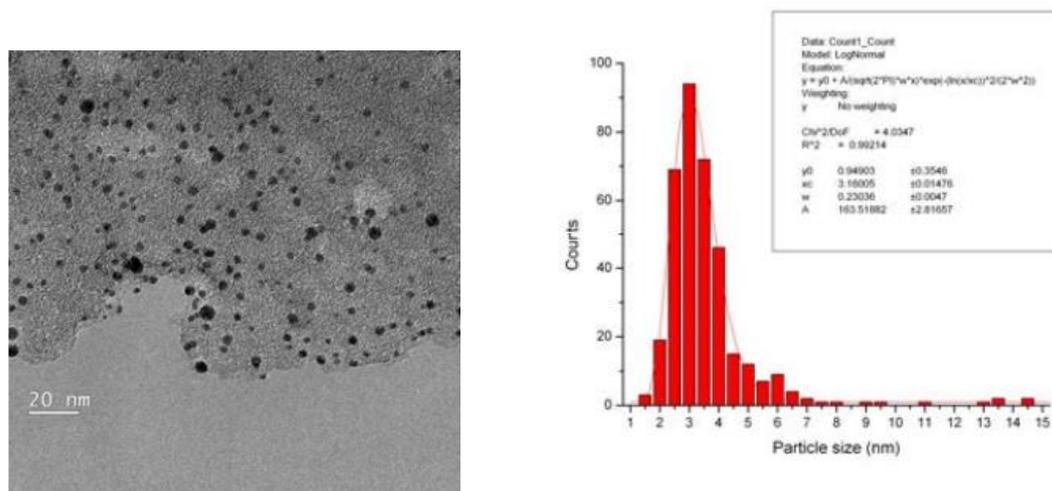


图 3.2.2.1 应用于燃料电池的活性碳上 Pt 的 TEM 照片和粒径分布

图 3.2.2.1 是用于燃料电池的负载在活性碳上的金属 Pt 的粒子电镜照片和大小分布。对于非常小的粒子，需要用高分辨电镜照片才能测量其大小。图 2-27 中所示的 Pt 粒子的大小分布是从几十张高分辨电子显微照片统计出来的。这些大量的电镜照片要照于催化剂电镜试样的不同区域，以便使其更具有代表性。如果粒子尺度大于 10 纳米，SEM 也是作催化剂形貌分析及观察统计催化剂粒子的大小分布的重要分析手段。

3.2.2.2 金属纳米颗粒的原子结构

随着催化剂颗粒的尺寸变得越来越小，表面能成为决定粒子平衡态形状和结构的一个重要因素。而金属颗粒的催化反应活性与其形状和表面的性质紧密相关。为了确定催化剂粒子形状和表面结构，必须从研究单个粒子的结构着手。上世纪七、八十年代常用电子衍射及其它成像技术（例如明场像、暗场像、弱束暗场像）来研究（一般尺寸较大）单个颗粒的结构。这些技术对研究大颗粒催化粒子依然十分有效^[3]。就小粒子而言（小于 10nm），高分辨电子显微像已经成为研究粒子原子结构的常规手段。通过高分辨像的傅立叶变换，能够得到晶面间距、晶格畸变及其对称性等信息

3.2.2.3 金属载体相互作用

在工业多相催化中，负载催化剂在某一特定反应的活性、选择性和稳定性不仅强烈依赖于金属粒子的尺寸、形状、成份和电子结构，而且还取决于金属与载体的相互作用。催化剂小粒子（银、铜、铂、钯、钌、铑和过渡金属）与载体（硅酸盐、铝酸盐、氧化铈、钛酸盐、活性碳等）之间的化学和物理作用是复杂的。这些作用会引起金属粒子的形貌、电子结构和组份上的变化从而影响其催化活性。为掌握催化反应的氧化还原循环和了解工业催化剂的失活机理，研究金属载体相互作用尤其重要。结合各种 TEM 技术（HRTEM、电子衍射、微衍射和高分辨像模拟）及 EELS 可以对粒子载体的相互作用提供根本的理解。在许多情况下，高分辨电子显微技术是研究这种粒金属-载体相互作用的唯一方法。

3.2.2.4 催化剂表面结构

银催化剂广泛地应用在多种催化反应中。透射电子显微技术可以研究给出催化剂的多晶微结构与催化反应性能的关系，以及在反应过程中银的催化活性本质等。图 3.2.2.4a, b 是用表面轮廓法拍照的银粒子典型的高分辨晶格像。从像中看出，银粒子的内部晶体结构扩展到表层，如图 3.2.2.4a 所示。表面轮廓像能清晰地照出 Ag 表层 (111) 面上的梯形结构(Terrace)。很多表面区域只是由一系列原子台阶构成。图 3.2.2.4a 中的表面轮廓像给出的非常清晰的 Ag 表面原子排布情况，就像是 Ag 粒子生长过程的一个瞬间摄影。同样的图 3.2.2.4b 中的电子显微图显示完整的 Ag (111) 面也可作 Ag 的表层，但其两边具有梯形。

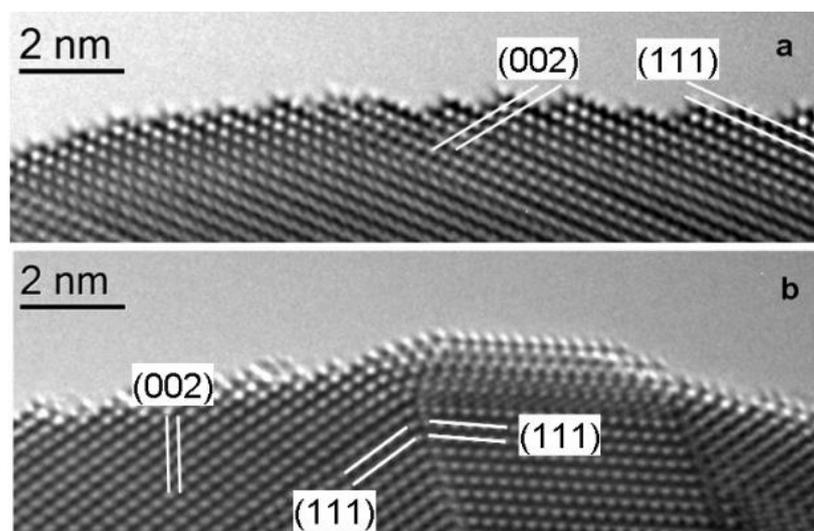


图 3.2.2.4 银粒子两个典型的高分辨表面轮廓像

3.2.3 TEM 和 SEM 的区别

1. SEM 是通过反射的方式采集信号；TEM 是通过透射的方式采集信号 2. SEM 制备简单，可直接观察样品表面或者断面；TEM 样品制备复杂精细，材料必须用专用制样设备，制备成几个微米甚至 100nm 厚度的薄片^[4] 3. SEM 获得的是材料表面或者是断面的组织形态；TEM 获得材料某个剖面的组织形态 4. SEM 分辨率低，最多只能表征由几十或者几百个原子形成的纳米相--可以叫做晶粒或者功能团。

TEM 分辨率高，可以观察原子晶格像

参考文献

- [1] 崔兰. 崔江梅. 陈小平. 李水荣. 马新宾. CUI Lan.CUI Jiang-mei.CHEN Xiao-ping.LI Shui-rong.MA Xin-bin 水热法制备 ZrO_2 及其复合粉体的研究进展[期刊论文]-化学工业与工程 2007,24(6)
- [2] 辛 勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法. 大连化学物理研究所, 2008
- [3] 殷景华, 王雅珍, 鞠刚. 功能材料概论. 哈尔滨工业大学出版社, 2002. 9
- [4] 饶晓晓, 胡树兵 纳米 ZrO_2 应用现状及前景研究[J]材料导报, 2007, 21 (8): 143 - 14