

制备参数影响  $ZrO_2$  气凝胶结构特性的机理\*

王远洋 吴东 樊彦贞 孙予罕 陈诵英

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

**摘要** 探讨了胶凝顺序、老化介质和氨水浓度影响样品结构的内在机理。结果表明,  $ZrO_2$  样品形貌的不同是由于或胶凝顺序不同而引起的水解和缩聚的进程不同, 或老化介质不同而引起的老化机理不同所致。氨水浓度的影响一方面与粒子活动体积有关, 一方面与氨水中的水抑制缩聚有关, 且经过老化后使其影响更加明显。

**关键词:**  $ZrO_2$  气凝胶, 制备参数, 成胶机理, 胶体-超临界干燥法

氧化锆具有许多独特的性质, 比如同时具有氧化性和还原性; 同时具有酸性和碱性, 以及良好的热稳定性和机械稳定性等。这些性质使得氧化锆在催化、材料以及其它一些领域展现出广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。

胶体-超临界干燥法是制备  $ZrO_2$  超细颗粒的一种重要而有效的方法, 所制得的气凝胶具有高比表面积、大孔、小粒径等优良特性。制备过程中许多参数都对最终样品的性质产生较大影响<sup>[2]</sup>。溶液浓度、pH 值、老化时间、成胶温度等因素已有许多学者作了研究<sup>[3,4]</sup>, 然而胶凝顺序、老化介质以及氨水浓度对样品形貌的影响尚未见报导, 为此本文着重考察这些因素对  $ZrO_2$  结构性质的影响规律。

表1 制备参数的正交设计及比表面积

Table 1 The orthogonal design of preparation parameters

Sample No.	$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Ageing time/h	Titration order	$c_{\text{NH}_3}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
1	0.25	20	reverse	1.00	392.33
2	0.25	0	positive	1.00	382.20
3	1.00	20	positive	1.00	374.34
4	1.00	0	reverse	1.00	344.65
5	0.25	20*	positive	1.00	391.88
6	0.25	20	positive	1.00	411.60
7	0.25	0	positive	0.50	385.62
8	0.25	0	positive	5.00	373.99
9	0.25	20	positive	0.50	403.75
10	0.25	20	positive	5.00	361.48

\* Aged in ethanol, others aged in their mother liquors.

1996-11-05 收到初稿, 1997-01-06 收到修改稿。联系人: 孙予罕。\* 国家自然科学基金资助项目

## 1 实验

样品的制备采用胶体-超临界干燥法<sup>[5]</sup>, 制备参数采用如表 1(1#-4#) 所示的正交设计<sup>[6]</sup>. 其余 6 个样品 (5#-10#) 为考察老化介质及氨水浓度的影响.

首先按设计浓度配好  $ZrOCl_2$  溶液, 在搅拌下与氨水混合, 依设计参数分别采用正序 (氨水滴入  $ZrOCl_2$  溶液中) 或反序 ( $ZrOCl_2$  溶液滴入氨水中), 酸碱度由 PHS-25 酸度仪控制在  $pH=10.0 \pm 0.1$ . 不经老化或老化 20 小时后减压抽滤, 水洗至无  $Cl^-$  为止 ( $AgNO_3$  检测), 随后以乙醇置换  $ZrO_2$  凝胶中的水, 每次 100 mL, 共 5 次. 将所得  $ZrO_2$  凝胶以 100 mL 乙醇稀释, 移入高压釜中, 以  $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $260\text{ }^\circ\text{C}$  及 7.5MPa (乙醇的临界温度和压力为  $243\text{ }^\circ\text{C}$  及 6.36 MPa). 恒温恒压半小时后, 快速释放乙醇流体, 并通  $N_2$  至室温, 启釜即得  $ZrO_2$  气凝胶样品.  $ZrO_2$  气凝胶颗粒大小分布及形貌的表征于日立 H-600 型透射电镜上进行, 比表面积采用美国 ASAP 2000 型自动物理吸附仪测试.

## 2 结果与讨论

图 1 为 1#-4# 样品的电镜照片. 很显然,  $ZrO_2$  气凝胶由高度分散的、尺寸在  $2\sim 5\text{ nm}$  的团粒组成. 表 1 中所列样品的比表面积均大于  $340\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 表明所得  $ZrO_2$  为高比表面超细粉体.

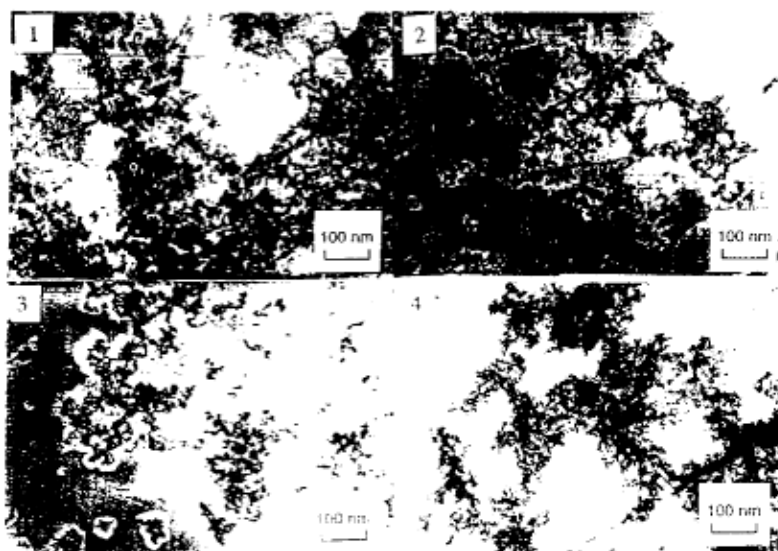


图 1 1#-4# 样品的 TEM 照片

Fig.1 The TEM graphs of samples 1#-4#

### 2.1 制备参数的正交分析

以比表面积为评价指标, 1#-4# 样品制备参数的正交分析结果如图 2 所示, 可以看出溶液浓度对  $ZrO_2$  气凝胶性质的影响较大, 老化时间次之, 胶凝顺序较小; 但从三者数量差的比较来看, 胶凝顺序的影响亦不容忽略. 图 1 中所揭示的各样品的形貌正是三种因素协同作用的结果.

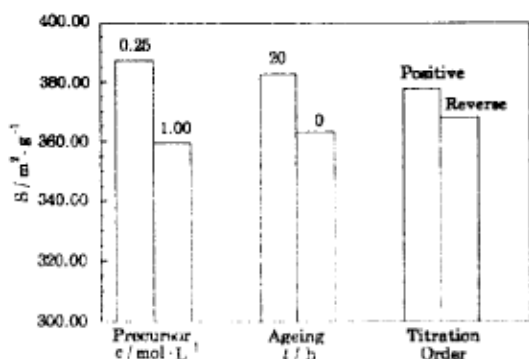
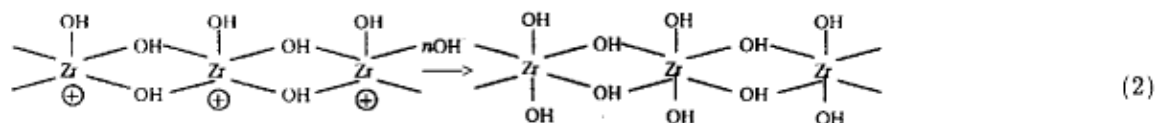
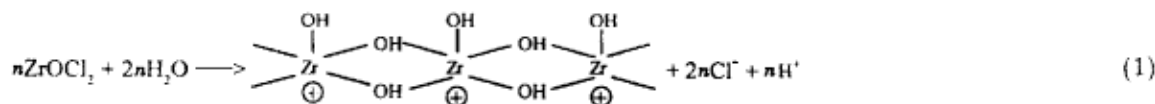


图 2 1<sup>#</sup>-4<sup>#</sup> 样品制备参数的正交分析结果

Fig.2 The orthogonal analysis results of preparation parameters for samples 1<sup>#</sup>-4<sup>#</sup>

## 2.2 胶凝顺序的影响

从图 1 中可以看出正序 (2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>) 与反序 (1<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>) 样品的形貌明显不同, 前者为片状层叠而成, 后者为粒子聚集而得。采用正序滴定, OH<sup>-</sup> 是随着氨水滴入量的不断增多, 在强烈搅拌作用下扩散至整个体系中, 从而将原溶液分割成一个个小的区域, 形成片状的胶凝物, 并在老化中进一步层叠形成凝胶。而采用反序滴定, 滴入的每滴溶液都被大量的 OH<sup>-</sup> 包围, 又由于强烈的搅拌作用使其可以分散得很均匀, 从而形成很细的粒子, 并进一步在老化过程中通过粒子聚集形成凝胶 (见图 3)。



另一方面, 胶凝顺序的不同, 使得在滴定开始时体系的酸碱环境不同, 造成局部过浓, 正序为酸性, pH=1~3, 反序为碱性, pH=11~13, 这样成胶机理亦明显不同。

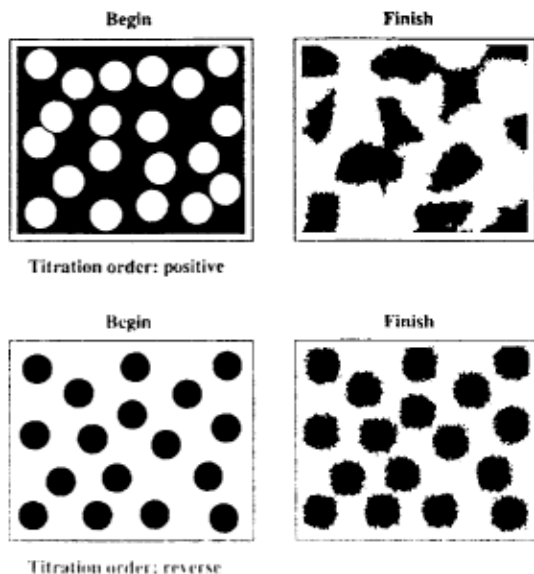


图 3 正反滴定顺序的成胶示意图

Fig.3 The schematic gelation diagram with positive or reverse titration order

很显然, (1) 式的溶剂化过程和亲电加成在  $ZrOCl_2$  水溶液中就已进行<sup>[7]</sup>, 但 (2) 式的进行程度却与胶凝顺序密切相关, 正序时滴加的氨水首先要中和溶液的酸性, 等中和完全且溶液呈碱性时 (2) 式才可发生, 这样缩聚在水解完全之前就已进行, 因而形成较低交联度的产物; 反序则不同, 溶液始终保持在碱性条件下, 因而水解反应很快完成, 缩聚的产物也因此呈现高交联度.

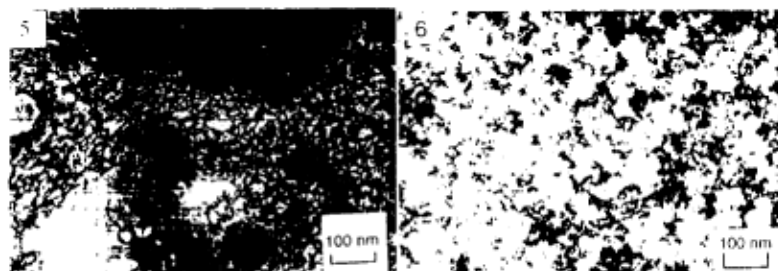


图 4 5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 样品的 TEM 照片  
Fig.4 The TEM graphs of samples 5<sup>#</sup> and 6<sup>#</sup>

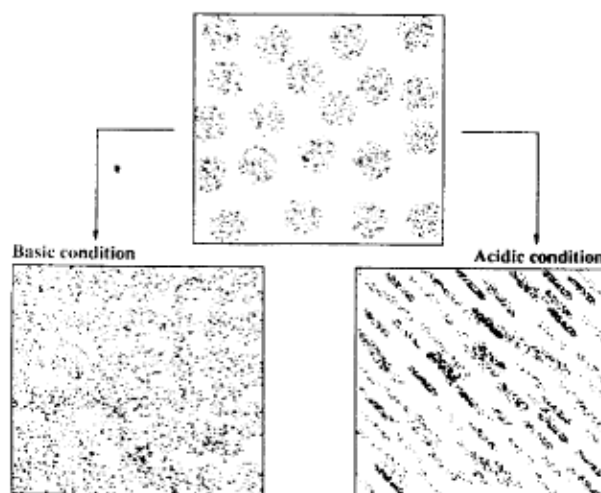


图 5 老化介质的影响示意图  
Fig.5 Schematic diagram showing the effect of ageing medium

### 2.3 老化介质的影响

从表 1 可以发现无论正序反序, 无论溶液浓稀, 延长老化时间均有利于得到高比表面的  $ZrO_2$  气凝胶<sup>[8]</sup>, 那么老化介质对最终产物的性质有无影响呢? 6<sup>#</sup> 样品为在母液中 (pH=10.0) 老化 20 小时, 5<sup>#</sup> 样品则在胶凝后随即水洗, 并进行醇水交换, 老化是在乙醇介质中 (pH=5.0) 进行的, 图 4 为其电镜照片, 可以看出二者明显不同, 6<sup>#</sup> 为非常均匀的  $ZrO_2$  气凝胶, 5<sup>#</sup> 则为一种类似珊瑚状的组织.

很显然, 在母液碱性环境中老化, 进一步缩聚是在胶粒表面上进行, 从而使体系聚集成较为松散的结构, 并形成均匀细密的织构; 而在酸性环境中老化, 由于存在部分正电荷, 一方面胶粒本身的  $\text{OH}^-$  中和形成低交联结构, 另一方面胶粒之间亦因为  $\text{OH}^-$  的中和而发生断裂, 并形成较大的孔径 (见图 5). 从图 6 两样品孔分布亦可以看出: 5# 样品的孔分布趋宽, 并向大孔位移 (50 nm), 而 6# 样品的孔径一般集中在 30 nm 左右; 与之相应, 比表面积亦呈现较大的改变 (见表 1).

#### 2.4 氨水浓度的影响

氨水浓度对  $\text{ZrO}_2$  比表面积的影响规律如图 7 所示, 可以看出, 随着氨水浓度的减小, 未老化样品的比表面积呈良好的线性关系, 而老化 20 小时后的样品在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最大值, 这说明在一定范围内较低的  $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  比率有利于高分散气凝胶的形成, 因为低浓度大量水的存在具有稀释作用, 使胶粒拥有更大的活动体积不易团聚, 同时由于水是缩聚产物之一<sup>[5]</sup>, 可以部分阻抑缩聚反应的进行, 降低交联度, 从而有助于比表面积的增大. 另一方面, 延长老化时间因氨水浓度的高低而表现为不同的行为. 氨水浓度较高, 因活动体积较小更容易使胶粒进一步长大, 从而比表面积减小; 反之, 胶粒可在较大活动体积内充分舒展使其相互碰撞而聚集长大的几率增大, 这样便表现为更大的比表面积.  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  比  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  样品比表面积较低的原因可能在于样品在低浓度下胶凝时形成较小的簇团, 同时在老化时各簇团又不能象高浓度时可充分交联成较大的网络, 而是多在簇团内缩聚从而引起比表面积略微偏低.

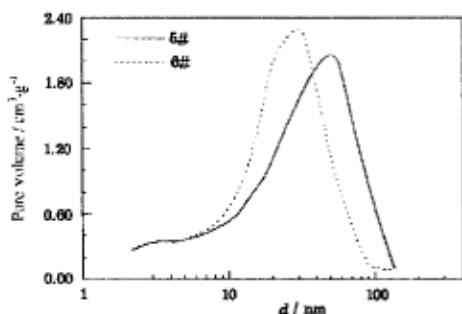


图 6 5#、6# 样品的孔分布图  
Fig.6 The pore distribution of samples 5# and 6#

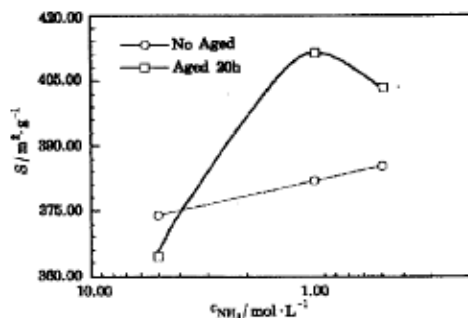


图 7 氨水浓度对比表面积的影响  
Fig.7 The effect of ammonia concentration on BET surface area

### 3 结论

- (1) 胶体 - 超临界干燥法制备的  $\text{ZrO}_2$  气凝胶具有高分散和高比表面积等特性.
- (2) 胶凝顺序不同导致水解和缩聚的进程不同, 从而使正序时形成片状层叠的低交联度结构, 而反序时导致高交联度的微粒聚集特征.
- (3) 碱性介质中老化产生均匀细密的结构, 酸性介质中老化形成珊瑚状结构.
- (4) 较低的氨水浓度和较长的老化时间有利于高比表面  $\text{ZrO}_2$  气凝胶的形成.

## 参 考 文 献

- 1 Yamaguchi T. *Catal. Today*, 1994, 20(2): 199
- 2 Brinker C J, Scherer G W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York: Academic Press, 1990
- 3 Yoldas B E. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21:1080
- 4 Ayril A, Assih T, Abenoza M, Phalippou J. *J. Mater. Sci.*, 1990, 25:1268
- 5 Wang Y Y, Gao Y B, Sun Y H, Chen S Y. *Catal. Today*, 1996, 30:171
- 6 中国科学院数学研究所统计组. 常用数理统计. 北京: 科学出版社, 1973. p.69
- 7 Sumio S. *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, New York: Wilcy, 1988. p.159
- 8 相宏伟, 钟 炳, 彭少逸等. 燃料化学学报, 1994, 22(2): 125

### **Mechanistic Study on the Effects of Preparation Parameters on the Structure Property of ZrO<sub>2</sub> Aerogels**

Wang Yuangyang Wu Dong Fan Yanzhen Sun Yuhan Chen Songying

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan 030001)

**Abstract** The mechanism for the effects of titration order, ageing medium and ammonia concentration on the properties of ZrO<sub>2</sub> aerogels has been well discussed in the present paper. Different morphologies of ZrO<sub>2</sub> aerogels obtained are due to different process of hydrolysis and condensation in different titration order, or to the ageing mechanism in different ageing medium; the effect of ammonia concentration on ZrO<sub>2</sub> texture has been related to the free volume of particles and the inhibition to condensation reaction, and ageing process enhances this effect remarkably.

**Keywords:** ZrO<sub>2</sub> aerogels, Preparation parameters, Gelation mechanism, Sol-gel route involving supercritical drying