

掺钇锆醇盐水解 Sol-Gel 的物化过程及其机理*

彭定坤 宛传浩 杨萍华 刘瑾 孟广耀

(中国科技大学材料科学与工程系, 结构中心化学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

关键词: 醇盐, 溶胶 - 凝胶法

醇盐水解法广泛用于金属氧化物溶胶 - 凝胶的制备. 一般, 醇盐水解有二种方式, 一是通过金属醇盐的完全水解、生成沉淀、继而胶溶形成溶胶; 另一种是通过控制水解直接制得溶胶或凝胶. 其中, 由于醇盐控制水解法成胶容易, 胶凝时间可以通过控制参数进行调节, 所得胶粒细小均匀, 因此醇盐法是广为重视的溶胶制备方法之一.

目前铝、硅、钛体系的醇盐水解研究较为深入^[1-3], 而锆体系的研究相对较少. 锆醇盐最先由 Bradley 等合成^[4-6], 之后 Yoldas^[7] 研究了各种参数对溶胶形成的影响, 但其对微观机理探讨甚少. Ayral^[8] 等系统地研究了硝酸催化下正丙醇锆的水解历程, 但采用异丙醇作溶剂, 胶凝时间很短, 使实际应用受到限制, 因此有必要对稳定的锆醇盐水解体系进行研究.

本文研究在各种参数条件下硝酸钇掺入的正丙醇锆体系的控制水解情况, 探讨酸催化的 Sol-gel 形成转化的微观机理. 由于硝酸钇的掺入可能引起的共水解和盐效应, 从而对溶胶形成产生影响, 因此在各种实验条件下, 硝酸钇浓度均保持为定值.

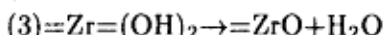
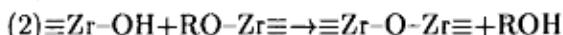
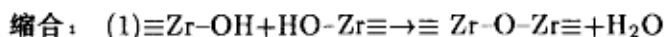
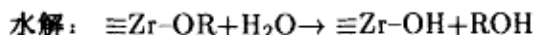
1 实验部分

以正丙醇锆、四水硝酸钇为原料, 正丙醇为水解抑制剂, 冰乙酸为酸催化剂, 进行了 Sol-gel 的制备. 全部操作过程在密封、五氧化二磷干燥的手套箱中进行. 形成溶胶后, 以 PHS-2 型酸度计 (上海第二分析仪器厂) 测定溶胶 pH 值, 监测 pH 的变化. 用美国 NICOLET 170S α FTIR 傅里叶红外光谱仪进行溶胶 - 凝胶红外光谱分析, 以获得 Sol-gel 基团结构信息. 用三界电泳仪测定胶团带电情况.

2 结果与讨论

2.1 参数条件对水解体系的影响

一般认为, 醇盐水解过程包括了水解和缩合两步. 在本体系中, 可能发生的水解 - 缩合反应为:



不难看出,醇盐水解缩合过程是一个比较复杂的反应过程,特别是加入冰乙酸后,冰乙酸有可能与醇盐反应,也可能发生酯化反应.冰乙酸的加入影响了水解与缩合的相对速率,因此首先明确冰乙酸催化下的各种参数条件对体系的影响是必要的.

2.1.1 水浓度及酸浓度的影响

醇盐控制水解的 Sol-gel 法中,水浓度是成胶关键之一.表 1 典型地表明了在一定量酸催化下水浓度对 Sol-gel 过程的影响.

表 1 水浓度对成胶情况的影响
Table 1 Influence of water concentration on Sol-gel process

No.	n_x/n_{Zr}				Phenomena
	H ₂ O	HAc	Y(NO ₃) ₃	n-C ₃ H ₇ OH	
1	0	1.6	0.1	40	solution
2	1.5	1.6	0.1	40	solution→sol→paste
3	2	1.6	0.1	40	sol→opaque gel
4	3	1.6	0.1	40	sol→opaque gel
5	4	1.6	0.1	40	sol→opaque gel
6	16	1.6	0.1	40	partly gelation

note: x=H₂O, HAc, Y(NO₃)₃

在一定量酸催化下,要形成稳定透明的溶胶-凝胶,水浓度有一定范围.在此范围内,胶凝时间随水浓度增大而缩短,太少和太多的水都使体系不稳定.水量过少,体系呈现溶液状态;水量过多,容易出现局部胶凝.

从表 1 还可以看出,当水浓度相对于酸浓度过大时,出现局部胶凝.那么可以推断,酸浓度足够大时,可以阻止局部胶凝,表 2 证明了这一点.由表 2 还可以看出,一定水浓度下,形成溶胶有一定的酸度范围.在此范围内,随着酸浓度的增加,胶凝时间延长,但过量的酸使体系极不稳定.在初期阶段冰乙酸抑制胶体的形成,而一旦形成胶体,又加速胶凝或使胶体失稳,出现沉淀. pH=2-4 的酸度对稳定胶体较为合适,而稳定时间相对较长.

表 2 酸度对胶体体系的影响
Table 2 Influence of acidity on Sol-gel process

No.	n_x/n_{Zr}				Phenomena
	HAc	H ₂ O	Y(NO ₃) ₃	n-C ₃ H ₇ OH	
1	0	4	0.1	40	partly gelation
2	1.5	4	0.1	40	sol→transparent gel→opaque gel
3	2	4	0.1	40	sol→opaque gel
4	3.2	4	0.1	40	sol→precipitation
5	6.4	4	0.1	40	solution→precipitation

2.1.2 溶剂对体系的影响

溶剂用量决定了反应物浓度及胶体浓度(质量分数).当固定 HAc、Y(NO₃)₃ 和 H₂O 的用量,按正丙醇(C₃H₇OH)与醇锆按 2:1 摩尔比混合,立即出现局部胶凝现象.当 [C₃H₇OH] 与 [Zr] 的摩尔比增大到 40:1 时,此时溶胶中 Zr 的质量分数为 4.4%,则有溶胶→透明凝胶→不透明胶的变化,而它们的摩尔比达到 80:1 时,则发生溶胶到透明凝胶的转变.显然,溶剂与反应物之间还存在着相互作用.同为极性溶剂,正丙醇体系胶凝时间较水溶剂体系大为缩短.而非极性溶剂相比,正丙醇除通过化学平衡抑制水解外,还与乙酸和水分子发生强烈的作用.

2.1.3 反应方式的影响

反应方式实质上决定了体系的反应历程,对于同一反应,不同反应方式将产生不同影响,而这一点多被大多数的研究所忽略.从下面的几种反应方式,可以看到其影响是很明显的.

如果将正丙醇与水和乙酸的混合溶液倾入醇锆之中,先形成溶胶,半小时后变成不透明凝胶;相反,若将醇锆滴入混合溶液中则立即形成透明凝胶.另外,酸引入方式不同结果也不同.比如以过量水与一定量的酸混合后,滴加到锆溶液中,通常滴入一部分就得到透明凝胶;反之以一定量的水与过量酸混合后滴入锆溶液,则产生不同的反应结果.因此,其反应方式直接影响着胶凝时间,要形成稳定的胶体,除了考虑浓度因素外,还应考虑反应方式.

由上述可见,胶体浓度是形成稳定溶胶的重要条件.当浓度较大时(大于4%、质量分数),溶胶最终难以形成透明凝胶.但是,采取适当的反应方式,使胶体粘度增加很快,胶体来不及缩合团聚成大颗粒,此时即使高浓度胶体也可形成稳定透明的大分子凝胶.这是因为 Sol-gel 转变过程在数秒内便已完成,阻止了相分离的发生^[9],这样形成的凝胶异常稳定,能一直保持透明状态.

2.2 溶胶 - 凝胶形成与转化机理

反应物之间除了醇盐水解之外,还可能有酯化反应和羧化反应,为此进行了两个系列的实验.首先将醇锆与冰乙酸按 1:1 摩尔比混合放置数日后测其傅里叶红外光谱,其谱图上, 1580cm^{-1} 处为羧酸盐 C-O 伸缩振动峰^[10],而羰基峰在醇羟基对比下显得很弱,表明冰 HAc 与醇锆反应形成了羧酸盐.在凝胶的典型 IR 谱图上烷氧基振动峰完全消失,也未出现羰基振动峰,而醇羟基振动峰异常强烈,显然在形成溶胶时与锆结合的羧基在形成凝胶时被置换,又以乙酸形式脱离体系,以此起到催化作用.

为了确定能否发生酯化反应,按 1:1 摩尔比混合冰乙酸和正丙醇测其红外谱图,在 $1160\sim 1210\text{cm}^{-1}$ 处未出现 C-O-C 振动峰,干凝胶的谱图也没有出现羰基振动峰,故在干凝胶中不可能出现乙酸丙酯,而凝胶渗出液的红外图明显地是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 谱图,因此可以肯定在反应体系中不曾发生酯化反应.

由上可知,反应物之间未曾发生酯化反应,但发生了羧化反应.除了考察水与醇锆的化学作用外,还应考虑其它分子与醇锆的作用.根据上述实验结果可以推断在反应之初,体系中的游离氢离子、冰乙酸分子、正丙醇分子、水分子都能与正丙醇锆发生作用,形成氢键.至于哪一种反应物的氢原子(离子)最终与 Zr-O 键结合形成 $\equiv\text{Zr}-\text{OH}$,则与各反应物酸性和浓度有关.当水分子进入体系,首先与 $\equiv\text{Zr}-\text{OR}(\text{H}^+)$ 反应生成 $\equiv\text{Zr}-\text{OH}$ 键,然后再夺取正丙醇分子占据的基团,最后才向冰乙酸占据的基团进攻,于是正丙醇、冰乙酸起到了同样的效应,即减缓了水解缩合的速度.

应当指出,水分子进攻能力还与各组分相对浓度有关.在水浓度较低时(相对与冰乙酸和正丙醇),水分子由于与冰乙酸、正丙醇形成氢键,进攻 $\equiv\text{Zr}-\text{OR}$ 的水分子数减少,因此在反应初期,水解慢.形成 $\equiv\text{Zr}-\text{OH}$ 键后,又被冰乙酸、正丙醇分子包围,缩合也慢,因此会有一段时间的溶液状态,随着水分子逐渐克服氢键间力,反应继续进行.由于过量反离子(H^+)的存在,破坏了双电层结构,胶粒团聚生成沉淀.这与电泳观察到的胶粒带负电的现象相符.

由于反应体系分子间至少有两种缩合方式,即羟基-羟基缩合或羟基-烷氧基缩合.在缩合反应中同样要涉及到反应物浓度,羟基浓度主要取决于水浓度,在水浓度较低时,羟基浓度低,而烷氧基浓度高,无论从反应活性或化学平衡观点看,羟基-烷氧基缩合更为可能,随着水浓度增加,羟基浓度增加,两种缩合同时进行,直到最后羟基浓度占优势,反应以羟基-羟基缩合为主.

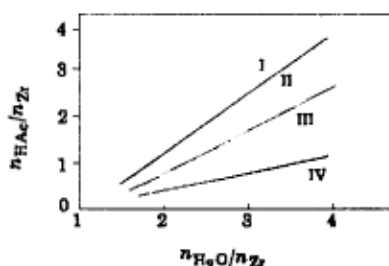


图 1 溶胶 - 凝胶相图

Fig.1 Phase diagram of Sol-gel

I Sol region, II, III metastable sol region, IV gel region

定胶体, 使胶凝时间大为延长, 且可改善胶粒结构, 为胶体成膜、制粉提供了良好条件, 这也是本文标出亚稳区意义所在。

以上考察了体系成胶及 Sol-gel 转变的微观机理, 此微观机理决定了观察到的宏观现象. 一定浓度的水要求一定的溶剂量方能形成胶体, 而此胶体又需加入一定量的酸方能稳定, 因此酸浓度是水浓度及溶剂量的函数. 由于胶体浓度一般都控制在 2% 以内, 因此酸浓度主要受制于水浓度. 根据上面机理, 随水浓度增大, 酸浓度也应增大, 方能形成稳定溶胶, 图 1 证实了这种预测。

在亚稳区, Sol 因过度缩合团聚而不稳定, 因此可以利用聚乙二醇桥联作用^[11], 稳

参 考 文 献

- 1 Anderson M A, Giesermann M J, Qunyin Xu. *Journal of Membrane Science*, 1988, 39:243
- 2 Brinker C J, Ward T L, Sehgal R, et al. *Journal of Membrane Science*, 1993, 77:165
- 3 Kueper T W, Visco S J, Jonghe L C De. *Solid States Ionics*, 1992, 1-2:251
- 4 Bradley D C, Mehrota R C, Gaur D P. *Metal Alkoxides*, New York: Academic Press, 1978. 30
- 5 Bradley D C, Wardlar W. *J. Chem. Soc.*, 1951, 73:280
- 6 Bradley D C. in "Metal-Organic Compounds", *Advances in Chemistry*, Series 23, Washington, DC: American Chemical Society, 1959. 10
- 7 Yoldas B E. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21:1080
- 8 Ayrat A, Assih T, Abenzoza M, Phalippou J. *J. Mater. Sci.*, 1990, 25:1268
- 9 Brinker C J, Keefer K D, Schaefer D W, Ashly C S. *J. Non-crystal Solid*, 1982, 48:47
- 10 中本一雄著, 黄德如, 汪仁庆译. *无机和配位化合物的红外和拉曼光谱*, 北京: 化学工业出版社, 1986. 428
- 11 周祖康, 顾锡人, 马季铭. *胶体化学基础*, 第二版, 北京: 北京大学出版社, 1991. 284

Physical Chemistry of Controlled-Hydrolysis of Propanol Zirconia Doped with Yttrium Nitrite

Peng Dingkun Wan Chuanhao Yang Pinghua Liu Jing Meng Guangyao

(Department of Material Science and Engineering, Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei 230026)

Abstract The preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) sol and the mechanisms of sol formation and sol-gel transition have been studied. The YSZ sol was prepared via controlled hydration of propanol zirconia alkoxide doped with yttrium nitrite. The sol formation process and gelling time are affected by many parameters such as water content, acetic acid content and the amount of propanol. The stability of the sol can be greatly improved by adding appropriate polymer.

Keywords: Alkoxide, Sol-gel method