

碳热还原协同溶胶-凝胶法合成纳米 ZrB_2 粉末

李锐星¹, 张云¹, 赵斌¹, 姜沿杉¹, 李军平², 冯志海²

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

(2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)



李锐星

摘要: 利用 $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ 反应体系碳热还原的基本原理, 分别使用正丙醇锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、硼酸 (H_3BO_3) 和蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 为原料, 采用溶胶-凝胶-碳热还原法合成了二硼化锆 (ZrB_2) 纳米粉末。我们首先使用络合剂醋酸 (AcOH) 修饰 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 以防止 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 的快速水解; 其次, 选用蔗糖作为碳源, 是考虑到蔗糖热解时可以完全分解为碳, 这样可以准确计算热解过程碳的生成量。此外, 研究了凝胶温度对 ZrB_2 纳米粉末形貌的影响。结果表明: 当起始原料 B/Zr (mol.) = 2.3、热解温度为 1550 °C 时, 通过碳热还原协同溶胶-凝胶法成功合成了单相 ZrB_2 纳米粉末; 当凝胶温度分别为 65、75 和 85 °C 时, ZrB_2 纳米粉末形貌从球状演变为链状, 最后生长为棒状, 生长机理为定向吸附。

关键词: ZrB_2 ; 纳米颗粒; 合成; 溶胶-凝胶; 碳热还原

中图分类号: TF123.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)07-0059-05

Carbothermal Reduction Acted Synergistically with Sol-Gel Method to Synthesize ZrB_2 Nanoparticles

LI Ruixing¹, ZHANG Yun¹, ZHAO Bin¹, JIANG Yanshan¹, LI Junping², FENG Zhihai²

(1. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Carbothermal reduction acted synergistically with sol-gel method to synthesize zirconium diboride (ZrB_2) Nanoparticles was conducted using zirconium n-propoxide ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$), boric acid (H_3BO_3), sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), and acetic acid (AcOH). Here, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ was selected since it can be completely decomposed to carbon. Thus, carbon might be accounted precisely for the carbothermal reduction reaction. We investigated the influence of the gelation temperature on the morphology of ZrB_2 particles. Increasing the gelation temperature, the particle shapes changed from sphere-like particles at 65 °C to particles chains at 75 °C, and then rod-like particles at 85 °C. An in-depth HRTEM observation revealed that the nanoparticles of ZrB_2 were gradually fused together to evolve into a particle chain, finally into a rod-like shape. These morphologies related to the gelation temperature and obeyed the “oriented attachment mechanism” of crystallography.

Key words: Sol-gel; carbothermal reduction; synthesis; nanoparticles; zirconium diboride

1 前言

随着宇航、航空、原子能等现代技术的发展, 对在超高温环境服役下的材料性能要求越来越高, 以适应苛刻的使用条件。作为最有希望获得应用的材料之一,

ZrB_2 同时具备高熔点、高硬度、高抗热震性能、高电导率和高热导率等特性, 因此成为火箭发动机、超音速飞机、耐火材料以及核控制等极端服役条件下零部件的候选材料之一^[1-6]。在采用溶胶-凝胶法研制 ZrB_2 粉末方面, 我们查到的国外关于溶胶-凝胶和碳热还原法合成二硼化锆粉末的报道中, 使用原料多达 7 种、合成过程由两条流程路线组成, 国内相关报道的合成路线为一条, 但上述文献都使用酚醛树脂作为碳热还原的碳源^[7-8]。

本文选择使用正丙醇锆、硼酸和蔗糖分别作为锆

收稿日期: 2012-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NSFC50974007); 人力资源和社会保障部高层次留学人才回国工作资助 (Renshetinghan 2010, No. 411)

第一作者及通信作者: 李锐星, 女, 1962 年生, 教授, 博士生导师

源、硼源和碳源, 醋酸作络合剂, 合成 ZrB_2 。将蔗糖作为碳源, 是因为蔗糖可完全热解为碳, 这样碳的加入量更准确。

2 实验

2.1 实验原料

正丙醇锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) (质量比为 70% 正丙醇溶液, 上海晶纯试剂有限公司); 硼酸 (H_3BO_3)、蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 和醋酸 (AcOH) (分析纯, 北京蓝弋化工产品有限责任公司)。

2.2 实验过程

如图 1 所示, 将 2.4 g H_3BO_3 和 2.5 g $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 溶于连续搅拌的 AcOH (35 ml) 中, 然后加热到 80 °C 保温 0.5 h, 形成混合“溶液 1”。待溶液 1 冷却至室温后加入 5.7 g $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 形成“溶液 2”; 再将“溶液 2”在持续搅拌的情况下从室温升至 65 °C 保温 3 h。最后将保温结束后的溶液 2 在 120 °C 下真空干燥 3 h, 冷却后手工研磨得到前驱体粉末。将该前驱体粉末在氧化铝管式炉中、Ar 气保护下, 从室温以 5 °C/min 升至 800 °C, 再以 3 °C/min 升至 1 200 °C 并保温 2 h; 然后以 2 °C/min 升至 1 550 °C 并保温 2 h; 最后以 5 °C/min 降温至室温, 获得深灰色粉末。

热分析使用北京恒久仪器有限公司生产的 TG-DTA 热分析仪; 物相分析使用 D/MAX 2200 PC 衍射仪; 形貌观测使用 JEOL JSM-6700F 扫描电镜和 JEOL JEM-2100F 透射电镜; 晶粒直径通过 Debye-Scherrer 方程 (1) 计算:

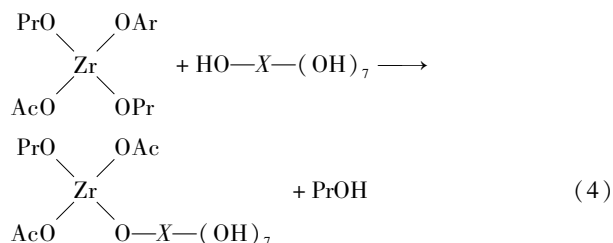
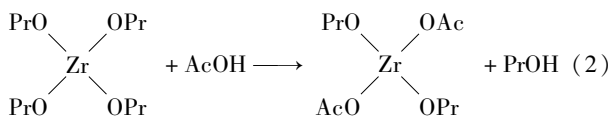
$$D_{hkl} = K\lambda / (\beta_{hkl} \cos\theta) \quad (1)$$

式中: D_{hkl} 是垂直于 (hkl) 晶面方向上晶粒的平均粒度, λ 是 $\text{Cu } K_\alpha$ 辐射的波长, β_{hkl} 是半峰宽, θ 是布拉格衍射角, 常数 K 取 0.9 ~ 1.0。

3 结果与讨论

3.1 前驱体的形成过程

AcOH 可稳定 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 同时与 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 形成螯合物醋酸锆, 其控制着接下来的水解和缩合反应。反应 (2) ~ (5) 结束后, 完成溶胶、凝胶直至前驱体的形成过程。



反应中 X 是 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。

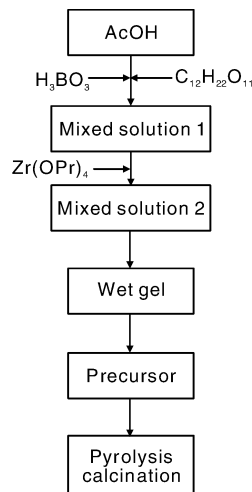
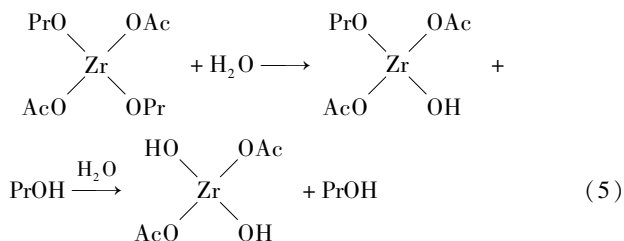
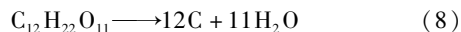
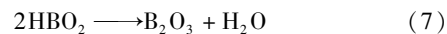


图 1 制备 ZrB_2 粉末的工艺流程图

Fig. 1 General flow diagram for synthesis of ZrB_2 powder

3.2 前驱体的热分析

首先, 通过热分析初步探索前驱体在加热过程中热量和质量的变化。如图 2 所示, 从 TG 曲线可以看出: 在 150 ~ 530 °C 之间存在明显的质量损失, 即 250 °C 左右约有 6.0 % 的损失, 250 ~ 530 °C 约有 27 % 的损失。



反应式 (6) 的分解温度为 95 °C, 所以 H_3BO_3 在湿凝胶 120 °C 干燥过程中已经分解, 而 HBO_2 的分解反应发生在 100 ~ 240 °C 之间, 由式 (7) 可算出其质量的理论损失为 6.1 %; 由文献 [9] 可知, 在溶胶 - 凝胶过程中, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 包覆在 ZrO_2 外侧, 形成复杂的有机结构, 从而使得 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的分解温度升高。本实验中 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

的分解在 $240 \sim 550^\circ\text{C}$ 之间, 根据反应式(8)可知, 质量的理论损失为 29.7% 。因此, 反应(7)和(8)累计质量理论总损失为 35.8% , 这与图2所给出的实验总损失 33% 非常接近。当温度超过 550°C 后, 质量损失明显放缓, 说明前驱体粉末在加热过程中质量的损失主要由 HBO_2 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的分解所致。

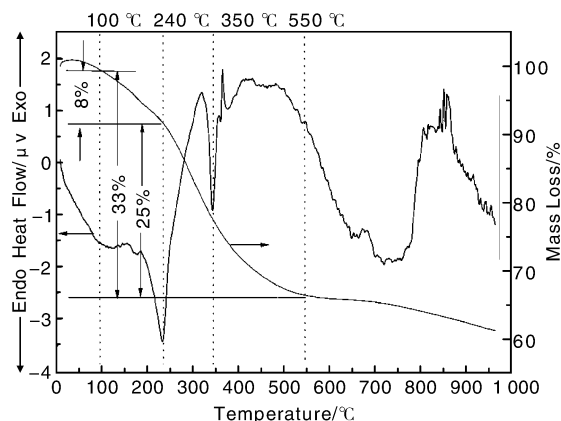


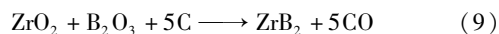
图2 凝胶前驱体粉末的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA thermal analysis curve for ZrB_2 precursor with a molar ratio of B/Zr (mol.) = 2.3

此外, 从图2的 DTA 曲线可以发现, 在 240°C 左右有一个明显的吸热峰, 这可能是由于前驱体粉末中化水的脱除和 HBO_2 的分解所致; 在 350°C 左右又出现了一个吸热峰, 这可能是由于蔗糖的分解所致; 而 $650 \sim 780^\circ\text{C}$ 的峰可能是由于 ZrO_2 由无定形相变为 $t\text{-ZrO}_2$ 。

3.3 煅烧温度对产物相组成的影响

就本实验的反应体系, 可能会发生如下碳热还原反应:



基于图2的结果, 我们对不同煅烧温度的产物进行了 XRD 分析。图3为前驱体煅烧前后的 XRD 图谱。很明显, 120°C 干燥 3 h 的前驱体粉末为非晶态。随着煅烧温度的逐渐升高, 前驱体在晶化的同时发生了碳热还原反应。首先, 在 1110°C 下保温 2 h, 晶相为 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$, 根据图2的结果, 这时前驱体已经完全转化为 ZrO_2 、 B_2O_3 和碳, 但图3b没有 B_2O_3 和碳的特征峰, 此外, 也没有 ZrB_2 , 说明第1, 由于 B_2O_3 和碳此时为无定形, 所以没有 B_2O_3 和碳峰; 第2, 1110°C 时, 反应(9)还未发生。温度升到 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$, 从图3(c, d)可以发现 ZrB_2 的衍射峰强度逐渐增强, 而 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的衍射峰强度逐渐减弱。最后, 在 1550°C 保温 2 h 后获得单相 ZrB_2 , 这说明 1550°C 时, 碳热还原反应完全。

另外, 使用以 Debye-Scherrer 方程设计的 Jade5 软

件, 通过(101), (100)和(001)3个衍射峰的半峰宽的平均值计算, 得到 ZrB_2 的平均晶粒直径为 62 nm 。

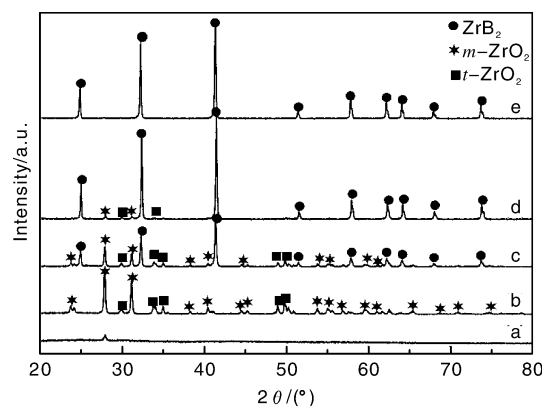


图3 前驱体煅烧前后的 XRD 图谱: (a) 120°C , (b) 1100°C , (c) 1300°C , (d) 1400°C , (e) 1550°C

Fig. 3 XRD patterns of powder with B/Zr (mol.) = 2.3 before and after calcination: (a) 120°C , (b) 1100°C , (c) 1300°C , (d) 1400°C , and (e) 1550°C

3.4 凝胶温度对 ZrB_2 粉末颗粒形貌的影响

众所周知, 凝胶温度对晶核的形成和生长起着重要作用。图4为凝胶温度分别为 65°C , 75°C , 85°C 时形成的前驱体经 1550°C 保温 2 h 热解、碳热还原后试样的 XRD 图谱。从图中可以看出, 上述条件获得的最终粉末均为单相 ZrB_2 。

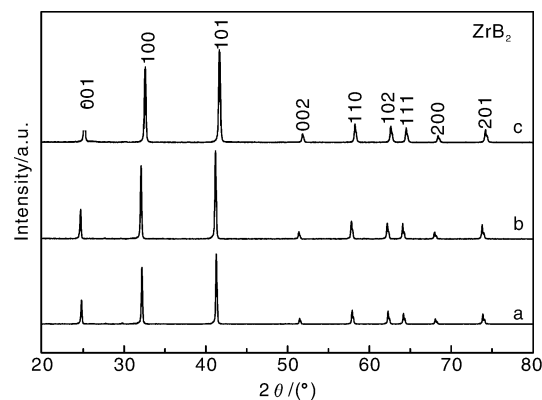


图4 不同凝胶温度制备的前驱体经 1550°C 保温 2 h 热解、碳热还原后试样的 XRD 图谱: (a) 65°C , (b) 75°C , (c) 85°C

Fig. 4 XRD patterns of the powder reduced carbothermally at 1550°C for 2 h using precursors prepared with various gelation temperatures: (a) 65°C , (b) 75°C , and (c) 85°C

图5是在 65°C 、 75°C 、 85°C 凝胶温度下制备的前驱体经 1550°C 保温 2 h 热解、碳热还原后 ZrB_2 粉末的 SEM 照片。从中可看出, 粉末颗粒分别呈球形、链状和棒状。

为了探讨形貌演变的原因, 我们用 HRTEM 进行研究, 结果见图6。结合图5b和图6a, 当凝胶温度为

75 °C 时, 多个球按一维方向熔焊为链状。通过对图 6a 中箭头所指处的 HRTEM 观测(图 6b)发现, 图 6a 所示的链状结构是一个典型的多晶结构, 从图 6b 中放大的方框处(图 6b 中下部), 可以清晰地看到两个晶粒之间存在着刃型位错(Edge Dislocation)。

结合图 5c 和图 6c, 当凝胶温度升至 85 °C 时, 相邻的晶粒逐渐融合, 并最终演变成表面不再具有球形凸起的链接特征, 发育为棒状结构。但由图 6c 可见, 这些棒状结构仍然不是单晶, 晶界处的晶面还不完全平行, 存在着一系列的刃型位错, 见图 6d。从图 6b 和 d 可发现, 无论是链状还是棒状, 晶面间距都是 0.35 nm。

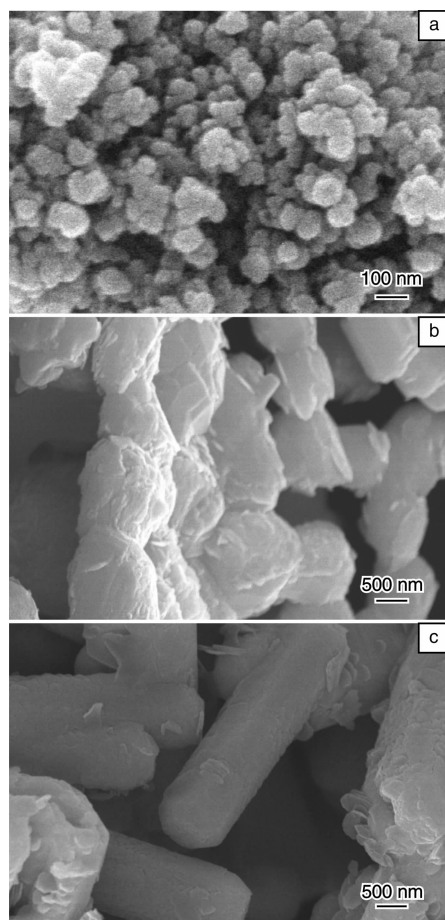


图 5 不同凝胶温度制备的前驱体经 1 550 °C 保温 2 h 热解、碳热还原后制备的 ZrB_2 粉末的 SEM 照片: (a) 65 °C, (b) 75 °C, (c) 85 °C

Fig. 5 SEM images of ZrB_2 powder reduced carbothermally at 1 550 °C for 2 h using precursor prepared with various gelation temperatures: (a) 65 °C, (b) 75 °C, and (c) 85 °C

上述形貌形成、演变的过程完全符合 Banfield 提出的定向吸附理论^[10], 即相邻颗粒趋于分享共同的空间取向, 原本相互独立的颗粒通过定向吸附连接在一起, 相邻颗粒间形成的新的化学键取代了原来单一颗粒表面

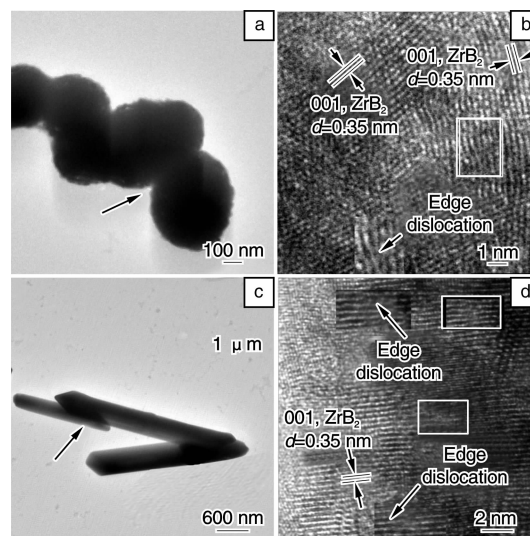


图 6 不同凝胶温度(a 为 75 °C, c 为 85 °C)前驱体经 1 550 °C 保温 2 h 热解、碳热还原后 ZrB_2 粉末的 TEM 照片(a)和(c), (b)和(d)分别为(a)和(c)中箭头所指部位的 HRTEM 照片

Fig. 6 TEM images of ZrB_2 powder reduced carbothermally at 1 550 °C for 2 h using precursors with various gelation temperatures: (a) 75 °C and (c) 85 °C, (b) HRTEM image of ZrB_2 particle chain marked with arrow in (a), and (d) HRTEM images of rod-like ZrB_2 marked with arrow in (c)

的不饱和键, 从而使总能量降低。即: 纳米颗粒首先定向吸附, 然后相邻颗粒沿一维方向逐渐连接、融合, 最终形成一维 ZrB_2 。

4 结 论

采用碳热还原协同溶胶-凝胶法, 经 1 550 °C 保温 2 h, 成功合成纳米 ZrB_2 粉末。当凝胶温度分别为 65、75、85 °C 时, ZrB_2 粉体的形貌从球形演变为链状, 最后成为棒状, 生长机理遵从定向吸附原理。

参考文献 References

- [1] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2004, 87 (6): 1 170 - 1 172.
- [2] Zhang Xinghong(张幸红), Hu Ping(胡平), Han Jiecai(韩杰才), et al. 超高温陶瓷材料抗热冲击性能及抗氧化性能研究[J]. *Materials China*, 2011, 30(1): 27 - 31.
- [3] Chen Zhiyuan(陈志远), Liu Junhao(刘俊昊), Zhou Guozhi(刘国志). 钛氧化物熔盐电脱氧工艺用氯化物熔盐的选择[J]. *Materials China*, 2012, 31(1): 44 - 49.
- [4] Monteverde F, Guicclardi S, Bellosi A. Advances in Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Diboride Based Ceramics[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 346

- (1/2): 310–319.
- [5] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-Based Materials Selection for 2 000 °C + Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience[J]. *Journal of Materials and Science*, 2004, 39[19]: 5 887–5 904.
- [6] Mishra S K, Das S, Ramchandrarao P. Microstructure Evolution during Sintering of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Produced ZrB_2 Powder[J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17[11]: 2 809–2 814.
- [7] Xie Y L, Thomas H S, Robert F S. Solution-Based Synthesis of Submicrometer ZrB_2 and ZrB_2 -TaB₂ [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2008, 91(5): 1 469–1 474.
- [8] Li Yuntao(李运涛), Tao Xueyu(陶雪钰), Qiu Wenfeng(邱文峰), et al. 液相前驱体转化法制备 ZrB_2 粉末[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Edition)*(北京化工大学学报(自然版)), 2010, 37(4): 78–82.
- [9] Press H, Berger L M, Schultze D. Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors[J]. *Journal of European Ceramic Society*, 1999, 19(2): 195–206.
- [10] Penn R L, Banfield J F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals [J]. *Science*, 1998, 281: 969–971.

科学家首次用光改变人造超分子手性

据物理学家组织网 2012 年 7 月 11 日报道,美国科学家首次研制出一种人造分子,可用一束光改变其手性,这种分子可应用于包括生物医学研究、国土安全和超高速通讯在内的太赫兹技术领域,相关研究发表在《自然·通讯》杂志上。

手性分子是化学中结构上镜像对称而又不能完全重合的分子。该类分子具有迥然不同的左手或右手倾向,能用太赫兹电磁射线观察、甚至改变分子的手性是科学家们孜孜以求的目标。

该研究的领导者、劳伦斯伯克利国家实验室材料科学分部的张翔(音译)表示:“我们能改变天然材料的手性,但改变过程缓慢同时也会改变材料的结构,而我们新制造出的人造分子的手性却能以光速进行切换。”

张翔团队用由纳米大小的金条经过加工制成的太赫兹“超材料”,制造出了一种精巧的人造手性分子,接着将其同具有光活性的硅媒介结合,再使用一束外部光对该“超分子”进行光致激发,结果观察到了以圆偏振发射太赫兹光的形式表现出来的手性变化。而且,这种光致激发也使科学家们能对这种手性切换和太赫兹光的圆偏振进行动态控制。张翔表示:“以前使用光电刺激只能打开或关闭‘超材料’的手性,但现在,我们能用光开关改变这种太赫兹‘超分子’的手性。”

张翔解释道,新的“超分子”包含有一对手性相反的三维超原子。他们在每个超原子内的不同地方放置了一块硅板。最终,硅板破坏了镜像对称并让超分子具有了手性。硅板也承担了能在光致激发下改变超分子手性的光电开关的功能。他表示:“我们的系统依赖于两个手性不同的超原子的‘联姻’,在特定频率范围内,其中一个超原子起作用,而另外一个不具有活性。如果设计合理,这两个超原子会对同样的外部刺激做出相反的反应,不活跃的超原子会开始起作用,而起作用的超原子则会失去活性,这就使超分子的手性发生了变化。”

太赫兹电磁射线也称为 T 射线,位于分子振动的频率范围内,这使其成为理想的非侵入式工具,可用来分析有机物和无机物的化学组成,改变超分子的手性并控制太赫兹光的圆偏振可被用于探测有毒易爆的化学品,或用于无线通讯以及高速数据处理系统中。因为包括 DNA、RNA 和蛋白质在内的大多数生物分子都具有手性,新研究也能让医学研究者和制药人士受益。

另一名研究人员安托瓦妮特·泰勒表示,他们的光切换手性太赫兹超分子的设计原理并不局限于改变手性,也可用来动态地改变其他电磁属性。

(来源:中国科技网)