溶胶凝胶法制备稳定 ZrC 溶胶体系

吴天昊　孙文婷　赵彦伟　徐　林　李军平

（航天材料及工艺研究所，北京　100076）

文　摘　以正丙醇锆为锆源、蔗糖为碳源制备 ZrC 溶胶体系，研究了溶剂中水含量对体系胶粒大小、凝胶时间、干凝胶碳热还原产物的物相及粒径大小的影响。同时也对加水之后形成干凝胶的碳热还原过程及碳锆摩尔比进行了详细探讨。结果表明：当 C 与 Zr 的摩尔比（记为 C/Zr_{mol}）为 7、醋酸和水溶剂的体积比为 5∶1 时，制备出室温下可稳定存在的 ZrC 前驱体溶胶，Zeta 电位约为 18.7 mV。此干凝胶在 1 700 ℃下经碳热还原后可得到平均粒径约为 240 nm 的 ZrC 粉末。

关键词　ZrC，溶胶凝胶法，凝胶时间

中图分类号：TQ427　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.009

Preparation of Stable ZrC Sol by Sol-Gel Method

WU Tianhao　SUN Wenting　ZHAO Yanwei　XU Lin　LI Junping

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

Abstract　Stable ZrC sol was prepared by sol-gel method using zirconium n-propoxide as zirconium source and sucrose as carbon source. Additionally，the effects of water content on micellar size，gelation time，phase composition and size of xerogel carbothermal reduction powder were also discussed in this paper. Meanwhile the carbothermal reduction process of xerogel with water content and C/Zr mole ratio were also studied. The results show that when C/Zr mole ratio is 7 and the volume ratio between acetic acid and water is 5，stable ZrC precursor can be prepared at room temperature，and the Zeta potential is about 18.7mV. The ZrC powder obtained by carbothermal reduction at 1700℃ has an average size of 240nm.

Key words　ZrC，Sol-gel method，Gelation time

0　引言

随着航天科技的发展，临近空间飞行器飞行时间更长、速度更快，这对材料的耐高温性能提出了更高的要求[1]。ZrC 具有高熔点、高硬度的性能特点，是超高温陶瓷中具有重要应用的材料之一。采用 Sol-gel 法制备 ZrC，其粉体可达纳米级别，纯度较高，控制因素易调节。据文献报道，Sol-gel 法制备 ZrC 的锆源主要为正丙醇锆[2-5]和氯氧化锆[6-8]等，碳源主要为酚醛树脂以及蔗糖、果糖等小分子。近年来也出现了诸如乙酰基丙酮酸锆等[9-12]新的锆前驱体。Sol-gel 法制备 ZrC 通常选取一种或几种溶剂，将碳源溶解，并且控制锆源的水解，形成溶胶凝胶，经碳热还原后，ZrC 的粒径在 50～300 nm。

本文采用正丙醇锆作锆源，蔗糖作碳源，乙酸作为络合剂和溶剂，并且加入一定比例的水以提高溶胶的凝胶时间，对制得的溶胶凝胶及其碳热还原产物进行了表征，为 PIP 法制备碳化锆基复合材料提供技术支撑。

1　实验

1.1　实验原料

正丙醇锆 $Zr(OPr)_4$，70wt% 正丙醇溶液，蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$，分析纯，均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司；冰醋酸 AcOH 分析纯，北京蓝弋化工产品有限责任公司；去离子水 H_2O 自产。

1.2　实验过程

取 50 mL 醋酸与 0、5、10、15、20 mL 去离子水混合组成溶剂。水体积分数（φ）分别为 0，10%，20%，30% 以及 40%。

蔗糖中的碳最终会完全转化为单质碳，正丙醇锆中的锆原子为锆的唯一来源，碳原子和锆原子的摩尔

收稿日期：2017-10-17

第一作者简介：吴天昊，1994 年出生，硕士研究生，主要从事陶瓷基复合材料方面的研究。E-mail：932663736@qq.com

比(C/Zr_{mol})由此确定。取 3 g 蔗糖加入 40 mL 醋酸与 XmL 去离子水的混合液中,经油浴加热至 80℃,连续搅拌至蔗糖完全溶解,得到蔗糖溶液;另取 10 mL 的醋酸放入小烧杯,称取正丙醇锆加入其中得到正丙醇锆溶液。随后在 80℃下将正丙醇锆溶液倒入持续搅拌的蔗糖溶液中并继续油浴加热 5 min,自然冷却得到前驱体溶液或湿凝胶。

若得到前驱体溶液,则将其陈化 24 h 后,置于鼓风干燥箱中在 80℃下蒸发掉多余溶剂,得到湿凝胶。在鼓风干燥箱中 90℃下加热得到干凝胶。随后对得到的前驱体干凝胶先在氧化铝管式炉中 Ar 氛围下以 5℃/min 加热至 800℃并保温 1 h,待其冷却至室温后,在碳管炉中 Ar 氛围以 5℃/min 加热至 1 200℃,随后以 3℃/min 加热至设定温度并保温 1 h,得到黑色粉末。

采用 DSC-TGA 对得到的干凝胶进行热分析,采用 X 射线衍射对黑色粉末进行物相分析,对得到的溶胶凝胶及黑色粉末的形貌以及粒径大小使用 SEM 及动态光散射进行观测。

2 结果及讨论

2.1 含水量对前驱体的影响

AcOH 可以与 $Zr(OPr)_4$ 发生螯合,形成一种螯合物。首先在正丙醇锆溶液中发生 OAc 基团取替 OPr,反应如下所示:

$$\begin{matrix}PrO\\PrO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OPr\\OPr\end{matrix}+2AcOH\longrightarrow\begin{matrix}PrO\\AcO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OAc\\OPr\end{matrix}+2PrOH \quad (1)$$

在此体系中会反应生成 H_2O,其反应如下:

$$AcOH+PrOH\longrightarrow PrOAc+H_2O \quad (2)$$

在式(1)中产生的锆螯合物 $Zr(OAc)_2(OPr)_2$ 接下来有可能会发生以下两种竞争反应:

$$\begin{matrix}PrO\\AcO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OAc\\OPr\end{matrix}+HO-X-(OH)_7\longrightarrow\begin{matrix}PrO\\AcO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OAc\\O-X-(OH)_7\end{matrix}+PrOH \quad (3)$$

$$\begin{matrix}PrO\\AcO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OAc\\OPr\end{matrix}\xrightarrow{H_2O}\begin{matrix}PrO\\AcO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OAc\\OH\end{matrix}+PrOH\xrightarrow{H_2O}\begin{matrix}HO\\AcO\end{matrix}>Zr<\begin{matrix}OAc\\OH\end{matrix}+PrOH \quad (4)$$

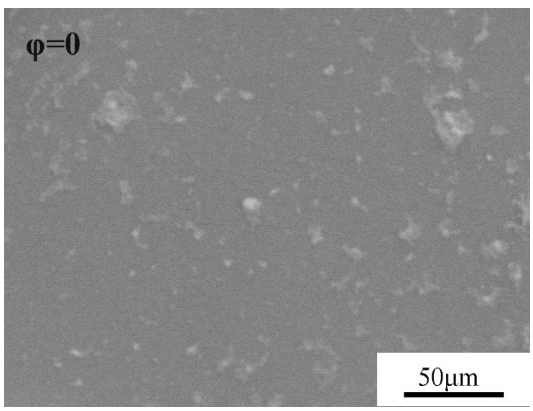
式中,X 为 $C_{12}H_{14}O_3$。

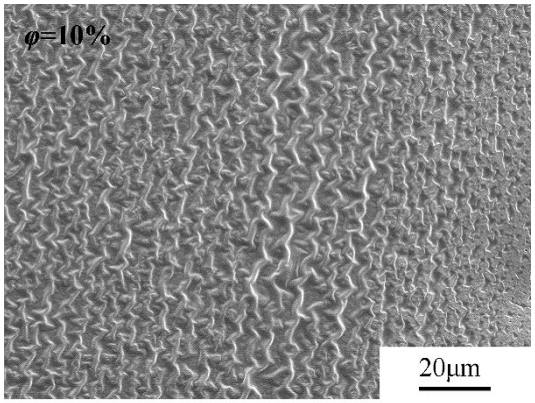
反应式中如果水较少,则式(3)反应占据主导,从而较快形成 HO—Zr—[O—X—O—Zr]$_n$—OH 溶胶,胶粒不断长大导致迅速凝胶。反之如果水如果大量存在,则式(4)反应占据主导,Zr 无法和蔗糖形成化学键,而是水解形成无机 ZrO_2 前驱体—O—Zr—O—,当溶液中组份达到一定极限时生成白色沉淀[13]。而如果水的量适中,则式(3)与式(4)竞争进行,胶体既不会像无机锆前驱体一样迅速水解,也不会像有机锆溶胶一样迅速长大,胶粒尺寸适中即 n 值大小适中,可以延长其凝胶时间。

设定 $C/Zr_{mol}=7$,实验中发现,凝胶时间随着含水量的增加而提高。当 $\varphi=0$、10% 时,将正丙醇锆溶液倒入持续搅拌的溶液蔗糖中后,体系在 1 ~ 2 s 内迅速凝胶,这是因为(3)反应占据主导、胶粒迅速长大所致;而当 $\varphi=20\%$、30% 时,可以得到稳定的、有丁达尔效应的前驱体溶液。$\varphi=20\%$ 时,丁达尔效应更为明显,制得的前驱体溶液可以在室温下保存 1 年以上而不变质。$\varphi=30\%$ 时,丁达尔效应较弱,前驱体溶液在存放至 100 ~ 150 d 时失去稳定性,产生了白色沉淀。$\varphi=40\%$ 时,体系在 2 min 内产生白色沉淀。

对得到的溶胶凝胶用 SEM 观察,结果如图 1 所示,溶胶凝胶的形态随含水量的不同而发生变化:$\varphi=0$ 时,凝胶呈现胶块状,胶粒很大,且大小不均匀;当 $\varphi=10\%$ 时,凝胶尺寸较 $\varphi=0$ 时小,其线性长大形成三维网状结构导致凝胶;当 $\varphi=20\%$ 时,溶胶主要以胶粒形式存在,虽然偶有胶体线性长大,但并不会导致体系凝胶;而当 $\varphi=30\%$ 时,溶胶粒径进一步减小,溶胶粒径均匀,平均粒径为 140 nm,并且无胶体的线性长大。

对形成的溶胶与凝胶经稀释分散后,利用动态光散射法(Dynamic Light Scattering,DLS)测定其粒径,结果如图 2 所示。可以看出,溶胶凝胶的颗粒大小随着含水量的提高先减小;当水进一步增加时,胶粒大小反而增大。





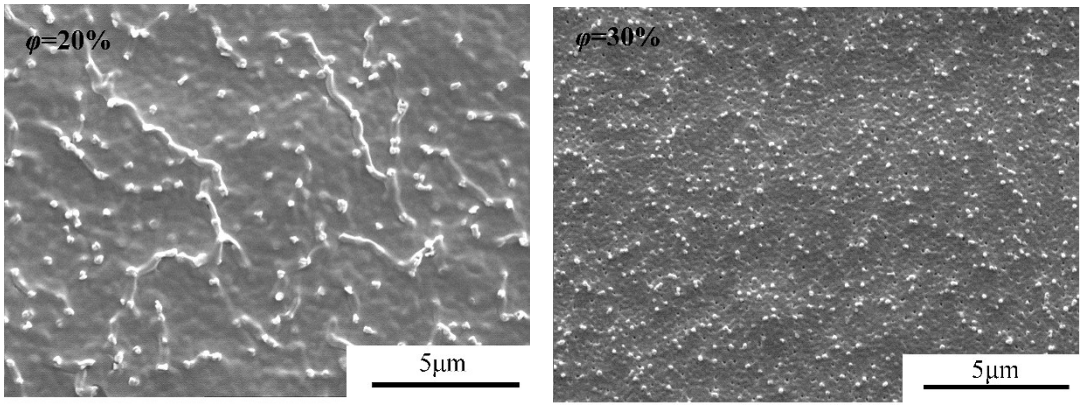


图 1　不同含水量溶胶凝胶的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of various water contentsol-gel precursor samples

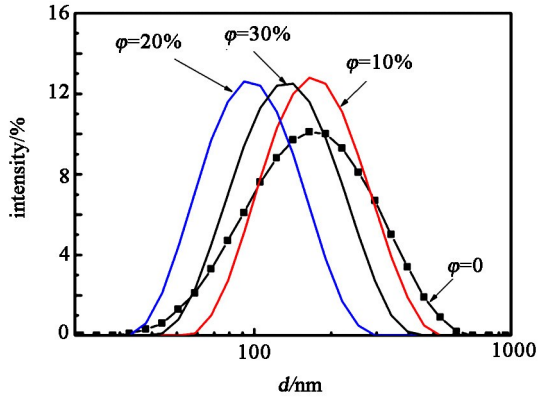


图 2　不同含水量溶胶凝胶的粒径动态光散射图谱

Fig. 2　DLS images of various water content sol-gel precursor samples

对 $\varphi=20\%$、$C/Zr_{mol}=7$ 的溶胶，经室温下陈化 1 d 后，测定其 Zeta 电位，其测试结果如图 3 所示，Zeta 电位峰主要集中在 18.7 mV，对于纳米级微粒，当其 Zeta 电位的绝对值超过 15 mV 时，可认为其存在较为稳定。

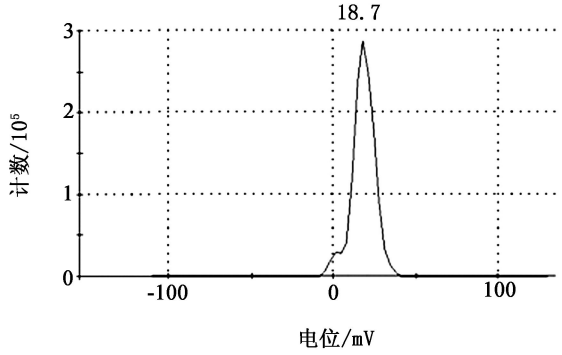


图 3　$\varphi=20\%$、$C/Zr_{mol}=7$ 的溶胶 Zeta 电位测试结果

Fig. 3　Zeta potential of sol precursor with $\varphi=20\%$ and $C/Zr_{mol}=7$

2.2　前驱体热处理分析

选取 $C/Zr_{mol}=7$，$\varphi=20\%$ 的干凝胶为例，对其从室温到 1 400℃做 DSC-TGA 测试，结果如图 4 所示。可以观察到 3 个主要失重阶段，分别是 150 ~ 240、240 ~ 550 和 1 150 ~ 1 350℃，第一个阶段可能是与锆络合的羧酸等小分子的分解逸散[14]以及前驱体中结合水的完全分解。270 ~ 550℃阶段，主要发生的反应是蔗糖的分解。而在 1 150 ~ 1 350℃，主要是 C 还原 ZrO_2，放出 CO 所致。在 DSC 曲线上也有对应的 3 个吸热峰，以 1 271℃处最为明显，与 DTG 峰值相互对应。

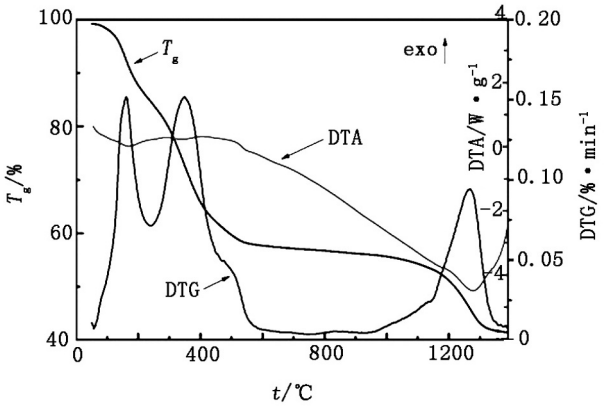


图 4　$C/Zr_{mol}=7$，$\varphi=20\%$ 时，干凝胶的 DSC-TGA 结果

Fig. 4　DSC-TGA curves of xerogel precursor with $C/Zr_{mol}=7$ and $\varphi=20\%$

选取 $\varphi=20\%$，$C/Zr_{mol}=7$ 的前驱体粉末，分别加热到 1 300、1 400、1 500、1 600、1 700℃热处理并保温 1 h，对热处理后的粉末进行 XRD 衍射分析，其 XRD 分析结果如图 5 所示。可以看出，$\varphi=20\%$，$C/Zr_{mol}=7$ 的前驱体在 1 300 ~ 1 600℃时，粉末中主要存在 t-ZrO_2(PDF#88-1007)而到 1 700℃时，粉末完全转变为 ZrC(PDF#73-0477)。这说明此前驱体粉末中的 t-ZrO_2 在 1 700℃时才可以被碳热还原为 ZrC。

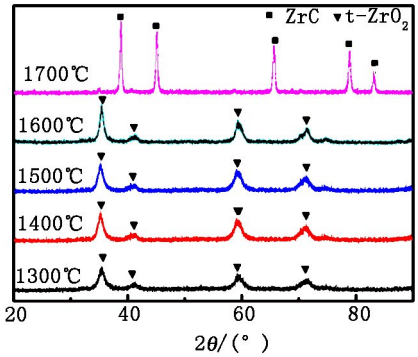


图 5　$\varphi=20\%$，$C/Zr_{mol}=7$ 的前驱体不同温度处理后的粉末 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of powder treated under different temperatureswith $\varphi=20\%$ and $C/Zr_{mol}=7$

2.3　碳锆摩尔比对粉末物相组成的影响

取 $\varphi=20\%$ 为例，$C/Zr_{mol}=5$、6、7 时，在 1 700℃保温 1 h 制备的粉体 XRD 图谱如图 6 所示。

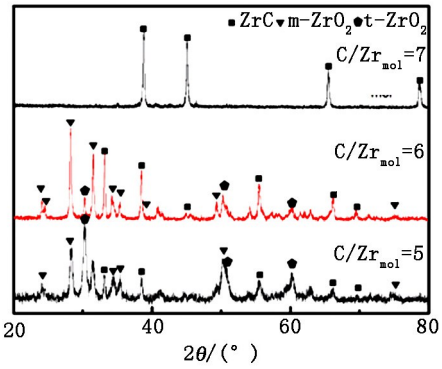


图 6　$\varphi=20\%$、$T=1\ 700$℃时不同碳锆摩尔比的 XRD 图谱

Fig. 6　XRD patterns of different C/Zr ratio powder treated under 1700℃ when $\varphi=20\%$

当 $C/Zr_{mol}=5$ 和 6 时，产物组成较为复杂，由 ZrC（PDF#73－0477）、m－ZrO_2（PDF#83－0939）、t－ZrO_2（PDF#88－1007）组成。当 $C/Zr_{mol}=7$ 时，最终的碳热还原产物为纯相 ZrC 粉末。制备纯 ZrC 相的 C/Zr_{mol} 超过了理论值 3。此实验说明在小剂量反应下，碳需要被额外多加[4]。

2.4　加水量对碳热还原产物的影响

选取 $C/Zr_{mol}=7$，当 $\varphi=0$、10%、20%、30% 时，将前驱体分别在 1 700℃处理 1 h，其 XRD 图谱如图 7 所示。可知，其碳热还原产物均为 ZrC（PDF#73－0477），加水量不会影响产物的相组成。

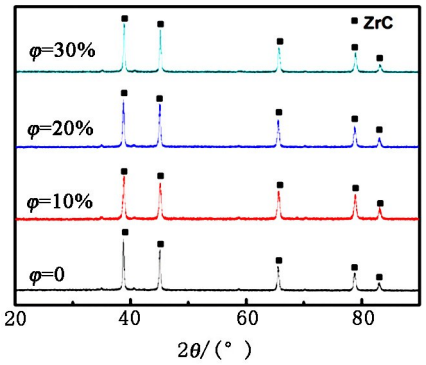


图 7　$C/Zr_{mol}=7$、$T=1\ 700$℃时不同含水量的碳热还原产物 XRD 图谱

Fig. 7　XRD patterns of powder treated under 1700℃ with different water content while $C/Zr_{mol}=7$

对经过热处理的粉末粒径利用 SEM 观察（图 8），并利用动态光散射法测定其粉体粒径，光散射强度与粒径的关系如图 9 所示。

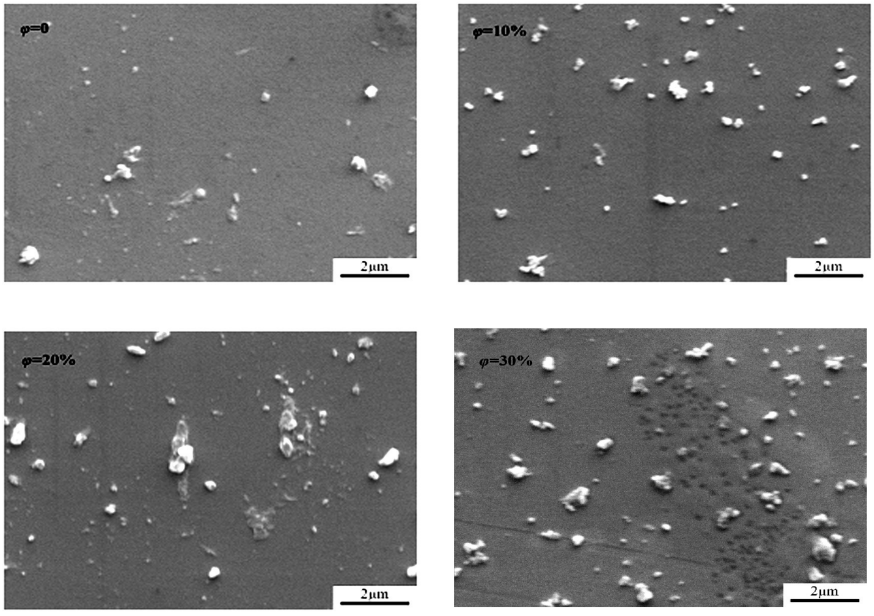


图 8　不同含水量的碳热还原产物的 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of powder treated under 1700℃ with different water content

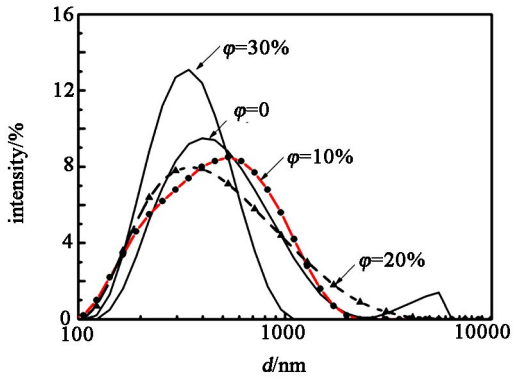


图 9　1 700℃处理后的粉末动态光散射图谱

Fig. 9　DLS images of powder treated under 1700℃ with different water content

从图 8 中可以看出,粉末粒径分布均为纳米级,相对粒径大小相差无几。,φ=20%、30%时,其粉末粒径整体较 φ=0、10%时较小。φ=0 时,其粉体较易发生团聚,导致其在 5 000 nm 附近出现一个光散射峰。φ=10%、20%、30%时,其平均粒径为 240 nm。

3　结论

以正丙醇锆为锆源、蔗糖为碳源、乙酸作为分散剂制备碳化锆前驱体,其结果如下:

(1)当 $C/Zr_{mol}=7$ 时,含水量 φ=20%,体系会保持溶胶状态,Zeta 电位约为 18.7 mV,此溶胶状态可稳定存放 1 年以上,并且制得的溶胶胶粒较小,有利于浸渍碳纤维等制备复合材料。加水较少(φ 为 0 或 10%)则会迅速凝胶,加水过多(φ=30%)时,虽然其胶粒更小,但是其在室温下保存 100 d 左右会失稳产生白色沉淀。加入 φ=40%水时,体系迅速产生白色沉淀。

(2)当 $C/Zr_{mol}=7$、T=1 700℃时,前驱体经碳热还原可以制得较纯的纳米级 ZrC 粉末。

(3)当 $C/Zr_{mol}=7$、T=1 700℃时,含水量的多少并不会改变制得粉末的物相。最终得到的 ZrC 粉末粒径随着加水量的增加而减小。当 φ=20%时,制得的 ZrC 平均粉末粒径为 240 nm。

参考文献

[1] 郭强强,冯志海,周延春. 超高温陶瓷的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2015,45(5):1-13.

[2] 刘春轩, 陈建勋, 苏哲安,等. 碳化锆陶瓷先驱体裂解机理及 PIP 法制备 C/C-ZrC 复合材料[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2014(6):1779-1784.

[3] GHELICH R, MEHDINAVAZ A R, TORKNIK F S, et al. Low temperature carbothermal reduction synthesis of ZrC nanofibers via cyclized electrospun PVP/$Zr(OPr)_4$ hybrid[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13(2):352-358.

[4] DOLLÉ M, GOSSET D, BOGICEVIC C, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(4):2061-2067.

[5] XIE J, FU Z, WANG Y, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(1):13. e1-13. e7.

[6] XUW, ZHOU Y, HUANG D, et al. Synthesis and pyrolysis evolution of glucose-derived hydrothermal precursor for nanosized zirconium carbide[J]. Ceramics International, 2016, 42(9):10655-10663.

[7] Cao Y, LIF, ZHANG H, et al. Low-temperature preparation of ZrC powders using a combined sol-gel and microwave carbothermal reduction method [J]. Journal-Ceramic Society Japan,2016, 124(11):1171-1174.

[8] YAN Y, HUANG Z, LIU X, et al. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 44(1):81-85.

[9] CUIX M, NAM Y S, LEE J Y, et al. Fabrication of zirconium carbide (ZrC) ultra-thin fibers by electrospinning [J]. Materials Letters, 2008, V62(12-13): 1961-1964.

[10] WU H, ZHANG T, LI Y. Fabrication of biomorphic ZrC/C ceramics by sol-gel and carbothermal reduction processing [J]. Ceramics International, 2015, 109(10):480-492.

[11] TAO X, QIU W, LI H, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide from preceramic polymers by the facile one-pot reaction [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(4):300-304.

[12] TAO X, WEI X Y, CHEN Q, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of new preceramic polymers for zirconium carbide[J]. Advances in Applied Ceramics, 2013, 112(5):301-305.

[13] CLEARFIELD A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(1): 161-162.

[14] 杨旭堃,刘辉,迟伟东,等. 溶胶-凝胶法制备锆先驱体改性 C/C 复合材料[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(5):42-48.