

水热-凝胶法 ZrO_2 气凝胶的制备与表征

钟亮¹ 陈晓红¹ 宋怀河¹ 胡子君² 孙陈诚²

(1 北京化工大学,化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 以硝酸氧锆为锆源,尿素为凝胶促进剂,通过水热凝胶法结合超临界乙醇干燥,可成功制备出具有良好纳米三维网络结构的 ZrO_2 气凝胶。采用透射电镜(TEM)、比表面积及孔隙度分析仪(BET),X射线衍射仪等测试手段对其结构进行了表征与测试。结果表明, ZrO_2 气凝胶主要由无定型和四方晶相组成,其比表面积为 $445 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径主要分布在 $5 \sim 7 \text{ nm}$ 和 $30 \sim 40 \text{ nm}$ 两处。

关键词 ZrO_2 , 气凝胶, 超临界干燥, 比表面积

中图分类号: TQ32

DOI: 10.3969/j.issn1007-2330.2014.01.014

Synthesis and Characterization of Zirconia Aerogels by Hydrothermal-Gel Method

ZHONG Liang¹ CHEN Xiaohong¹ SONG Huaihe¹ HU Zijun² SUN Chencheng²

(1 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Zirconia aerogels, which process good nano-network structure, were prepared by hydrothermal-gel method using zirconium oxynitrate as precursor and carbamide as gelation accelerator, followed by supercritical fluid drying. The structure of the porous zirconia aerogels was investigated by the measurement of pore size distribution, TEM, BET, and XRD. The results show that the as-prepared zirconia aerogels with a high specific surface area of $445 \text{ m}^2/\text{g}$ consist of the amorphous and tetragonal phase. The pore size distributions of as-prepared aerogels have two significant maxima: 5 to 7 nm and 30 to 40 nm .

Key words Zirconia, Aerogel, Supercritical fluid drying, Specific surface area

0 引言

ZrO_2 气凝胶是气凝胶中重要的组成部分,由于其密度低、热导率低、比表面积大、孔隙率高等独特的结构和性质,可以广泛应用于催化剂^[1-2]、催化剂载体^[3-4]、隔热材料等领域,从而引起了研究人员的广泛关注。

水热法的高温高压过程中,反应前驱体可以在较短时间内形成完整的三维网络结构,而且得到凝胶粒径和孔结构更加均匀有序,减少了干燥过程中凝胶内部的应力不均匀性,从而有利于保持凝胶骨骼结构和孔隙结构的完整。为了减少由于毛细管作用力造成结构坍塌, ZrO_2 湿凝胶的干燥一般采用超临界干燥。

张蓉艳等^[5]以碱性锆溶胶为前驱体,利用水热合成法结合微波干燥箱,得到了骨架结构完整的 ZrO_2 气凝胶,平均孔径为 20 nm ,热导率为 $15 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。程虎民等^[6]以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为前驱体,以尿素为均匀沉淀剂,得到了晶态短程有序的纳米 ZrO_2 。

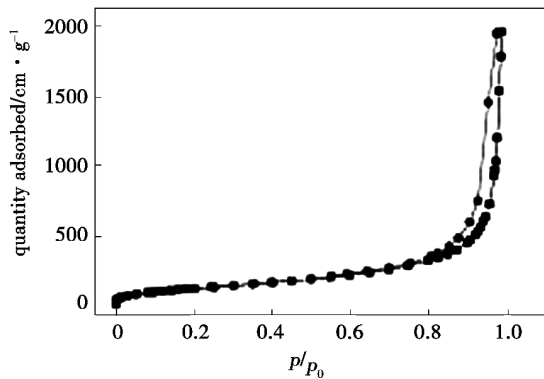
本文采用硝酸氧锆为锆源,尿素为凝胶促进剂,通过水热凝胶法结合超临界乙醇干燥,制备出了具有良好纳米三维网络结构的 ZrO_2 气凝胶,并对制得的样品微观结构进行了表征,另外还对 ZrO_2 气凝胶进行了一定热处理,并讨论了不同处理温度对其晶相转变的影响。

1 实验

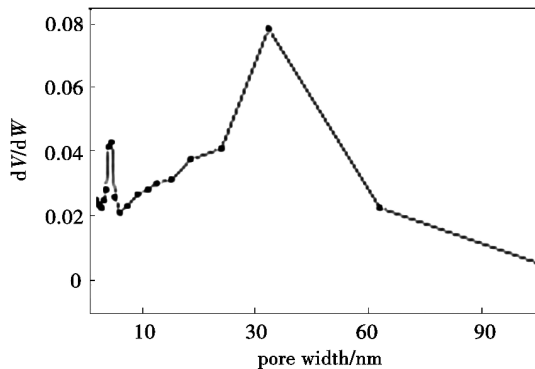
收稿日期:2013-10-30

作者简介:钟亮,1986年出生,博士研究生,主要从事纳米材料的研究。E-mail:zh1-3@163.com

通讯作者:陈晓红,E-mail:chenxh@mail.buct.edu.cn



(a) 吸附等温线



(b) BJH 孔径分布

图3 ZrO₂ 气凝胶的吸附等温线(77 K)和 BJH 孔径分布图

Fig. 3 Typical adsorption/desorption isotherms of nitrogen physisorption on as-prepared zirconia aerogel at 77 K

2.4 ZrO₂ 气凝胶晶相结构分析

为了考察随着温度的提高 ZrO₂ 气凝胶晶型的变化,对其进行了不同温度的热处理,升温速率为 5℃/min,保温时间为 2 h。图 4 是 ZrO₂ 气凝胶不同温度热处理 3 h 后的 XRD 谱图。从图中可以看出经超临界干燥后的样品峰宽而弥散,主要是无定型和少量的四方晶相^[8],500℃ 处理 2 h 后晶型没有明显的变化,仍处于无定型状态和少量四方晶相。但经过 1 000℃ 热处理 2 h 后,ZrO₂ 气凝胶的晶型发生明显的变化,典型的四方晶相 XRD 峰出现,且峰型尖锐,结晶程度好,同时出现了单斜晶相。这些现象说明在乙醇超临界干燥过程中,得到的 ZrO₂ 气凝胶并没有形成室温下的稳定相单斜晶相,而是直接转变成了亚稳态的四方晶相,500℃ 处理也并没有形成单斜晶相。因此水热-凝胶法是一种有效的制备亚稳态四方晶相 ZrO₂ 的方法。

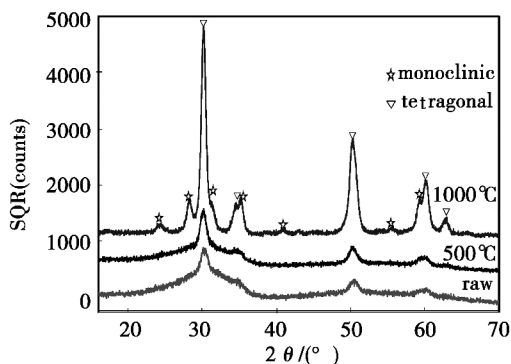


图4 ZrO₂ 气凝胶不同温度煅烧 3 h 的 XRD 图

Fig. 4 Influence of calcination temperature on phase composition of zirconia aerogel

3 结论

采用硝酸氧锆为锆源,尿素为凝胶促进剂,通过水热凝胶法结合超临界乙醇干燥,制备出了具有良好纳米三维网络结构的 ZrO₂ 气凝胶,主要由无定型和四方晶相组成,其比表面积为 445 m²/g,孔径主要分布在 5~7 nm 和 30~40 nm 两处。

参考文献

- [1] 李映伟,贺德华,袁于斌. 纳米 ZrO₂ 催化剂上一氧化碳加氢合成异丁烯[J]. 催化学报,2002,23(2):185-190
- [2] Su Caili, Li Junrong, He Dehua, et al. Synthesis of isobutene from synthesis gas over nano-size Zirconia catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 202: 81-89
- [3] Hertz Audrey, Corre Yves-Marie. Yttria stabilized zirconia synthesis in supercritical CO₂: understanding of particle formation mechanisms in CO/co-solvent systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30: 1691-1698
- [4] Ren. Copper and Silver-Zirconia aerogels: preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide[J]. Journal of Catalysis, 1998, 179: 515-527
- [5] 张蓉艳,金承黎. 一种水热合成低成本快速制备气凝胶的方法[P]. CN 101456569A, 2008-07-22
- [6] 程虎民,马玉荣. 水热均匀沉淀法合成中孔 ZrO₂[J]. 物理化学学报, 2003, 19(4): 326-328
- [7] Clearfield A. Structural aspects of zirconium chemistry [J]. Rev. Pure Appl. Chem., 1964, 14: 91-108
- [8] 梁丽萍,侯相林,吴东. 超临界 CO₂ 流体干燥合成 ZrO₂ 气凝胶及其表征[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(5): 552-555

(编辑 吴坚)