

湿化学法制备纳米粉的热力学条件

赵麦群* 陈宇航 仝建锋 刘剑 符长镭

(西安理工大学材料学院, 西安 710048)

摘要: 阐明了湿化学法制备纳米粉的热力学条件以及如何借助于材料的腐蚀状态图(E-pH图)确定沉淀成胶条件。实验结果证明,这种方法具有简单、直观、快捷等优点,不但可以方便地确定单组分沉淀成胶条件,而且对多组分共沉淀条件的确定具有更显著的优越性。

关键词: 湿化学法;溶胶凝胶;沉淀;纳米粉末;热力学条件

1 前言

纳米粉末是指粒子尺度为1~100nm的粉末材料^{[1][2]}。纳米陶瓷材料、纳米复合材料,被认为是21世纪陶瓷研究的一个主要方向^[3]。由于纳米材料具有奇特的力学、电学、磁学、热学和化学性能等,目前已受到世界各国科学家的高度重视。我国著名科学家钱学森指出:“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段技术发展的重点,会是一次革命,从而将引起21世纪又一次产业革命”^[4]。

要获得纳米材料,首先,必须制备出纳米级粉末。传统的粉末制备方法已不能满足要求,必须要有新的制备方法。现在已发展起来的物理和化学方法有十几种,其中利用湿化学法制备纳米粉是目前公认的具有发展前途的制粉方法,也是实验室常用的手段。这是由于湿化学法具有所得粉末的纯度高、成分可控、组成均匀、颗粒形状统一、粒度分布窄、不需要后处理等优点^[5]。就化学法制备纳米粉末而言,进一步研究制备过程中纳米粉末的形成、生长及各种外部条件的影响,研

究各种纳米粉末在化学制备过程中的团聚体形成机理等将成为获得纳米级粉末的关键^[6]。有关纳米粉末制备的报道很多^[7,8],制备条件不完全相同,却很少论及这些条件的热力学依据。为此,本文通过实验研究和综合分析,提出了湿化学法制备过程中形成溶胶、凝胶的热力学条件。由此不但可方便的选择成胶和沉淀条件,而且也可方便地判断多组分共沉淀的可能性,对湿化学法制备纳米粉具有指导意义。

2 材料在溶液中的存在形式与其热力学条件

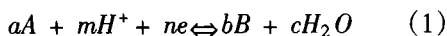
探讨材料在溶液中的存在形式及其对应的热力学条件,必须从材料和溶液两方面进行考察,这正是材料腐蚀科学研究的思路。据此,考察了材料的E-pH图,它是在水溶液中借助于热力学确定两个独立变量,用材料的电位和溶液pH值来确定材料的状态。E-pH图反映了材料以离子态、氧化物态、酸根态或纯金属态存在的条件。迄今,几乎常

* 赵麦群,男,1960年生,西安理工大学材料科学与工程学院任教,副教授,在职博士,主要从事粉体方面的研究

收稿日期:1999-01-06

见金属材料的 E - pH 图都可从有关资料中查到^[10]。其机理是:

若在水溶液中发生了如下化学反应



式中: B—反应物(还原态);

A 与 H^+ —反应生成物(氧化态)。

其反应自由能变化

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_A^a \cdot a_{H^+}^m}{a_B^b \cdot a_{H_2O}^c} \quad (2)$$

式中: a_i ($i = A, B, H_2O, H^+$) 组分 i 的活度。

将 $a_{H_2O} = 1$, $-\log a_{H^+} = \text{pH}$, $\Delta G^0 = RT \ln K$, $\Delta G = nFE$ 代入(2)得

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_{H^+}^m}{a_B^b} \quad (3)$$

当温度 $T = 298\text{K}(25^\circ\text{C})$ 时:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \text{m pH} + \frac{0.059}{n} \cdot [a \log a_A - b \log a_B] \quad (4)$$

E^0 可利用平衡常数 K 值或反应的标准化学位 μ^0 值查表求得。因此, 可用 E - pH 的关系表示(1)式的反应。如果将 E - pH 关系在直角坐标系中作图, 得到以 $-0.059\text{m}/n$ 为斜率的直线。由于 m 、 n 及 E^0 值的不同, 这些直线将 E - pH 平面划分成许多大小不等的区域。每条直线表示材料两种状态间的界限, 是稳定的平衡条件; 每个区域面积代表各材料状态稳定存在的电位、pH 值范围。平行于 pH 轴的线是只涉及电子的纯电化学反应, 平行于 E 轴的线是只涉及氢离子的纯化学反应, 斜线是既有电子也有氢离子参加的综合反应。E - pH 图中反映氧化分解和还原的平衡线是一族线, 这是由于各种平衡都与溶液中离子浓度有关。线族中每条线旁的数字表示其离子浓度的对数值, 因规定平衡浓度小于 10^{-6} 克离子/升为不溶物的极限浓度, 故线旁常注有 0、-2、-4、-6 等字样。

一般材料的电位可由标准电位结合能斯特方程求出^[11], 以此化学位在 E - pH 图上作平行于 pH 轴的直线并与离子、氧化物或氢氧化物界线相交, 交点对应的 pH 值即为该材料在 25°C 和 1atm 条件下沉淀或成胶的热力学条件。据此, 我们分别制出了 Al_2O_3 、 ZrO_2 等单组分和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 双组分的纳米粉。

3 试验原材料及仪器设备

3.1 原材料

(1) 氯氧化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 化学纯, ZrO_2 含量 $\geq 35\%$, 白色针状结晶粉末, 极易溶于水及酒精, 其水溶液呈酸性。产地为焦作市化工总厂。

(2) 三氧化二钇 (Y_2O_3), 分析纯, 白色粉末, 不溶于水, 溶于酸。

(3) 结晶氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 化学纯, 白色晶体粉末, 溶于水。西安试剂厂生产。

(4) 氯化铵 (NH_4Cl), 化学纯, 白色晶体粉末, 溶于水。西安试剂厂生产。

(5) 盐酸 (HCl), 分析纯, 36%。西安试剂厂生产。

(6) 氨水 (NH_4OH), 分析纯, 西安试剂厂生产。

(7) 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 分析纯, 西安试剂厂生产。

(8) 去离子水 (H_2O), 自制。

3.2 试验仪器

(1) pH S - 2C 型精密酸度计, 上海电磁仪器厂生产。

(2) 恒温水浴槽, 自制。

(3) JB90 - D 型强力搅拌机, 上海标准模型厂制造。

(4) 2X - 0.5 型旋片式真空泵, 南京真空泵厂生产。

3.3 试验流程图及装置图

试验过程的流程如下:

确定纳米粉材料 → 制成含该材料离子的

水溶液→用该材料的 E - pH 图确定沉淀的 pH 范围→将分散剂 NH_4Cl 溶入去离子水中并用氨水、盐酸调整水溶液至沉淀的 pH 值→含该材料离子的水溶液向具有恒定 pH 值

沉淀液中雾化→凝胶→水洗、过滤、乙醇脱水→煅烧→研磨→纳米粉。

试验装置如图 1 所示。



图 1 试验装置图

4 试验结果与分析

4.1 Al_2O_3 纳米粉的制备

铝的 E - pH 图如图 2 所示。铝的标准电位为 -1.66V ，平衡电位为 -0.6 ，根据 E - pH 图，铝若只以溶液形式存在，E 必然大于 -1.64V 。所以铝从离子态到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 pH 最小值是 2， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全转化成 AlO_2^- ，可溶态的 pH 最大值是 14.65，故铝离子沉淀的 pH 范围为 2~14.65，而且铝离子完全沉淀的 pH 范围为 4~8.5。根据这个原理，选定了三个 pH 值的沉淀液进行沉淀试验。将结晶氯化铝溶于去离子水中制成过饱和水溶液，在室温和强烈搅拌条件下以雾化方式喷入 pH 值分别为 2、5、8 的沉淀液中。结果，pH = 2 的沉淀液沉淀最慢，旋转了 112 小时在烧杯底部只有少量絮状沉淀物；pH = 5 的沉淀液沉淀较快，2 小时胶凝过程基本完成，除了烧杯上部有 2~3cm 清液外，下面全是无色、透明的凝胶；pH = 8 的沉淀液沉淀最快，1~2 分钟内沉淀成胶，而且上面清液很少。

用 pH = 8 的沉淀液所制得的凝胶，经酒精脱水，烘箱干燥 (120°C)，再在 600°C 箱式炉中煅烧脱水，然后用研钵或球磨机研磨，最后于 1200°C 煅烧 1 小时，使其发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变，最终获得 Al_2O_3 纳米粉。图 3 是其透射电子显微照片，最大粒径为 30nm，粒度分布均匀。

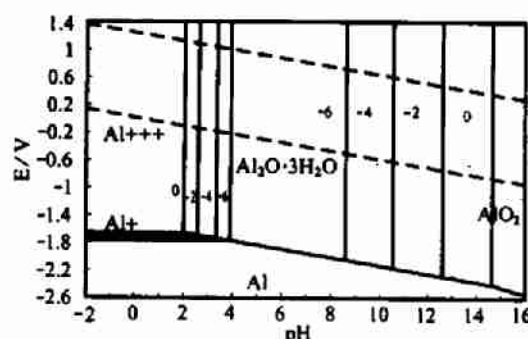


图 2 Al-H₂O 系电位-pH 平衡图, 25℃

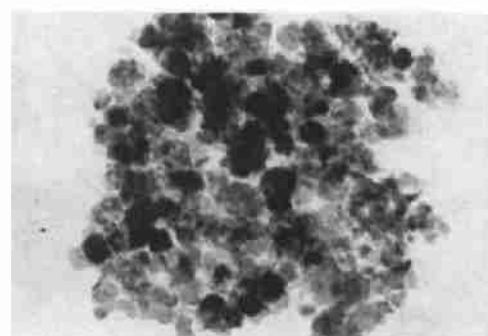


图 3 Al_2O_3 纳米粉的形貌 140000 \times

4.2 ZrO_2 纳米粉的制备

Zr 的 E - pH 图如图 4 所示。Zr 的标准电极电位 $E_{\text{Zr}}^0 = -1.53\text{V}$ ，根据 E - pH 图，锆在水溶液中如只以离子形式存在， E_{Zr} 应大于 1.65V 。故锆沉淀的最小 pH 值为 0.76， ZrO_2 完全转化成可溶性的 HZrO_3 的最大 pH

值为 16, 锆完全沉淀的 pH 范围为 3.8 ~ 12.8。

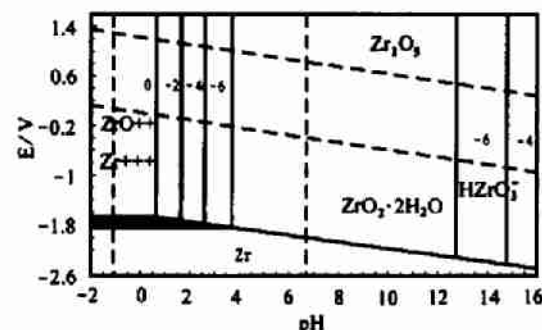


图4 Zr-H₂O 系电位 - pH 平衡图

将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水配成过饱和溶液, 然后用氨水调整沉淀液至 $\text{pH} = 8.5$, 并加入一定量的分散剂 NH_4Cl , pH 由酸度计来检测。在 25℃ 强烈搅拌下将氢氧化锆过饱和和液雾化其中, 2 小时完全沉淀成胶。

将上述凝胶用布氏漏斗真空过滤, 酒精脱水, 低温 ($\leq 120^\circ\text{C}$) 干燥, 600°C 煅烧 2 小时, 在球磨机中研磨 8 小时, 磨球为 $\Phi 10$ 氧化锆球其透射电子显微镜照片如图 5 所示。可见制备的 ZrO_2 纳米粉形状为类球形, 粒度均匀, 最大粒径为 37nm。

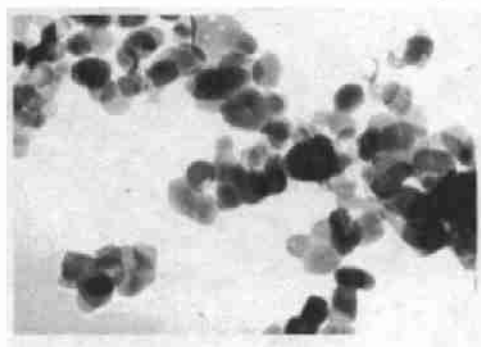


图5 ZrO_2 纳米粉的形貌 140000 ×

4.3 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 共沉淀制取复合纳米粉

氧化钇是很好的相稳定剂, 广泛用于纳米粉的制备。图 6 是钇的 E - pH 图, 钇以离

子态存在, 其电位大于 -2.4V , 钇从离子态向氢氧化物沉淀转化的最小 pH 值为 6.5, 完全沉淀的最小 pH 值为 8.7。由此可见, 要使氧化钇和其它氧化物共沉淀, pH 值必须大于或等于 8.5。

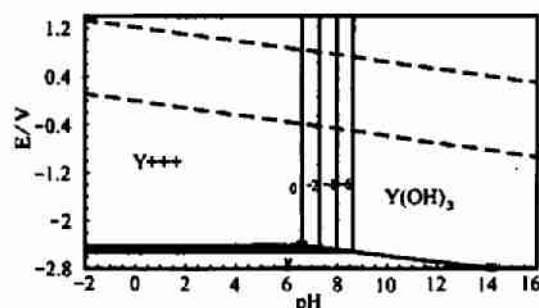


图6 Y - H₂O 系电位 - pH 平衡图, 25℃

结合 Al_2O_3 和 ZrO_2 的沉淀条件, 可以得出 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 共沉淀的最佳 pH 值范围是 8 ~ 9, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 共沉淀的最佳 pH 值范围是 8.5 ~ 12.8。

将 Y_2O_3 和适量稀盐酸在加热搅拌条件下制得无色透明的 YCl_3 水溶液, 再将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 YCl_3 按 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 或 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔分数为 0.5% 的成分要求配成 1mol/l 的混合溶液, 再在混和溶液中加入一定量的分散剂 NH_4Cl , 然后将此混和溶液均匀地喷入 pH 为最佳共沉淀条件的沉淀液中, 并剧烈搅拌使反应均匀进行制得凝胶, 凝胶经清洗、脱水、干燥、预煅烧 ($500^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$)、研磨、煅烧, 最终获得复合纳米粉。图 7、图 8 分别是所制得 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉的透射电子显微照片, 粒度小于 35nm 的纳米粉。并且从形貌上看, 复合粉的粒度小于单组分粉。

4.4 结果分析

从以上实验结果可以看出, pH 值是影响沉淀成胶的关键参数, 且这一参数可完全由材料的 E - pH 图来确定。共沉淀就是寻找各组分完全沉淀的共同 pH 值范围, 作为共沉淀的最佳热力学条件。

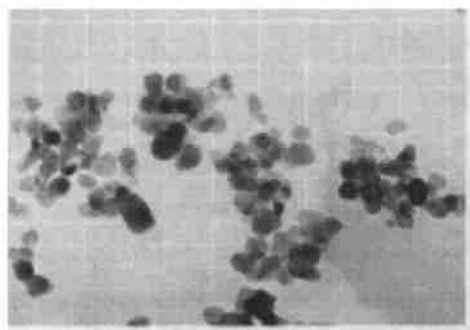


图7 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 纳米复合粉
的形貌 140000 \times

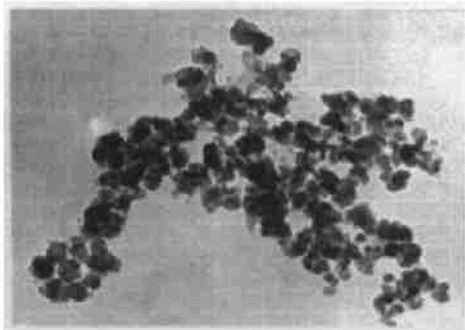


图8 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉
的形貌 140000 \times

若 pH 值不在此范围,将会出现不同时间沉淀或某种组分沉淀不完全的现象,如果出现第一种情况,所获得的纳米复合粉只是一种机械混合物,而没有界面关系。因为均匀沉淀的胶体网络结构固定了不同组分的随机位置,这种凝胶在干燥和煅烧过程中依然保留了其相对位置,且由氢氧化物向氧化物转变也是一个形核长大过程,可以互成非均匀核心,这样其界面性质与机械混合物有很大的差异。如果出现第二种情况,所获得的纳米复合粉将偏离所设定的复合粉的成分要求。

以往在湿化学制粉中都是用实验的方法来确定 pH 值参数^[12],现在用 E-pH 图这种热力学工具,给出了沉淀成胶条件一个较直观、明确的解释。材料的电位也是一个重要参数,它由材料本身的性质及溶液中离子浓

度决定,一般可定量确定它的范围。所以利用 E-pH 图可方便地确定沉淀的 pH 值条件。

此外,利用 E-pH 图可以判断能否制成复合纳米粉。需复合的组分必须有共同的沉淀成胶区,才可进行共沉淀,否则将不能进行。这对于需要严格控制成分的复合纳米粉制造,具有指导意义。常用材料的 E-pH 图可从有关资料中查阅^[12],借助 E-pH 图可省去大量的探索性实验,节约人力和物力。

5 结论

1) 湿化学法制备纳米粉的沉淀成胶过程的热力学条件可借助于 E-pH 图确定。

2) 多元复合纳米粉制备中,可用 E-pH 图预先判断共沉淀的可能性及选择共沉淀成胶的条件。

参考文献

- 1 田明原,施尔畏. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末. 无机材料学报, 1998, 13(2): 129-136.
- 2 王文中,李良荣. 纳米材料的性能、制备和开发应用. 材料导报, 1994, 6: 8-10.
- 3 郭景坤,徐跃萍. 纳米陶瓷及其进展. 硅酸盐学报, 1992, 20(3): 286-291.
- 4 邱惠中. 纳米材料及其在航天领域中的应用. 宇航材料工艺, 1996, 2: 7-10.
- 5 陈千禧. 用溶胶-凝胶工艺研制陶瓷材料的现状及发展趋势. 材料研究学报, 1998, 22, Suppl: 7-11.
- 6 郭景坤,冯楚德. 纳米陶瓷的最近进展. 材料研究学报, 1995, 9(5): 412-418.
- 7 高家化,沈志坚. 陶瓷基纳米复合材料. 复合材料学报, 1994, 11(3): 1-6.
- 8 郑斯桐,杨佩玉. 异丙醇铝加水分解. 硅酸盐导报, 1992, 6: 29-32.
- 9 Y. P. Xu, J. K. Gao. Preparation of agglomerate free nanometer ZrO_2 (3mol% Y_2O_3) ceramic powder. J Europ Ceram Soc.
- 10 杨照珍等. 金属腐蚀电化学热力学—电位-pH图及应用. 北京:化学工业出版社, 1991.
- 11 张承中. 金属的腐蚀与保护. 北京:冶金工业出版社, 1985.
- 12 朱宣惠. $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$ 均匀超细粉末的制备工艺.

THE THERMODYNAMIC REQUIREMENT FOR PRODUCING NANOMETER POWDERS BY HYDRO - CHEMICAL METHOD

Zhao Maiqun Chen Yuhang Tong Jianfeng Liu Jian Fu Changpu

(College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract: This paper described the thermodynamic condition of hydro - chemical method for making nanometer powders, and how to use corrosion figure (E - pH figure) to choose the conditions of gel formation. The experimental results show that this method is a simple, intuited and convenient method. It is not only useful in single phase system but also in multiple phase co - deposit system.

Key words: Hydro - chemical method; Sol - gel; precipitation; Nanometer powder; Thermodynamic Requirement

亚温热处理是解决粉末冶金模具淬裂的有效方法

用含锰、铬较高的 45 钢制造粉末冶金模具,尤其是当模具尺寸相差较大、厚度相差悬殊时,按照正常的热处理工艺操作,模具容易发生淬裂。用改变冷却介质的方法效果不是十分理想。如果用低于正常淬火温度的亚温热处理,可以保证模具不淬裂。例如对材料为 C0.4% ~ 0.5%、Mn0.75% ~ 0.85%、Cr0.15% ~ 0.25% 的模具,可采用淬火温度由 820℃ ~ 840℃ 降到 755℃ ~ 775℃,回火温度 300℃ ~ 350℃,冷却介质 15% NaOH 水溶液的热处理工艺。

(山东莱州粉末冶金总厂技术科吕浩 供稿)

更正启事

本刊 1999 年第 1、2 期“海安县通扬吸附工程设备有限公司”的广告彩页中,左图下的说明文字应为“PSA 制氮装置,氮气纯度 99.5% ~ 99.9%,规模 10 ~ 3000m³/h。”(误为“氮气纯化装置,纯度可达 99.9995%,规模 10 ~ 3000m³/h”)。右图下的说明文字应为“氮气纯化装置,纯度可达 99.9995%,规模 10 ~ 3000m³/h。”(误为“PSA 制氮装置,氮气纯度 99.5% ~ 99.9%,规模 10 ~ 3000m³/h”)。特此更正,并向读者致歉。