

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99100053.6

[43]公开日 2000年7月12日

[11]公开号 CN 1259488A

[22]申请日 1999.1.4 [21]申请号 99100053.6

[71]申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区中关村北京大学

[72]发明人 谢有畅 夏斌 段连运 唐有祺

[74]专利代理机构 北京大学专利事务所

代理人 周政

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 表面掺杂的弱团聚的纳米氧化锆粉末的制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种表面掺杂的弱团聚的纳米氧化锆粉末的制备方法。涉及气相水解四氯化锆制备纳米氧化锆粉末,以及在其表面掺杂稳定剂,控制氧化锆的晶相。即将四氯化锆蒸汽由载气携带进入反应器,与高温水蒸气混合,发生气相水解反应,制得粒度细小,形状规整,不易团聚的纳米氧化锆粉末;将制得的纳米氧化锆粉末,在作为稳定剂的金属盐溶液中浸渍、焙烧,得到表面掺杂有其他氧化物的纳米氧化锆粉末。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种纳米氧化锆粉末的制备方法,其特征在于,所述的制备方法包括:

(1). 以四氯化锆为原料,将之加热气化,由干燥的惰性载气携带进入水解反应器,水蒸气及其载气的混合气在300-700℃均匀混合,其中,氯化锆的气相体积浓度为0.1-30%,发生水解反应后,得到含纳米氧化锆的气溶胶,该气溶胶经收集,得到粒度分布均匀,无硬团聚的纳米氧化锆粉末;

(2). 将以上制得的纳米氧化锆粉末,在用作稳定剂的金属盐溶液中浸渍,过滤,烘干,于300-800℃进行热分解,得到在氧化锆粉末表面掺杂有别的金属氧化物的纳米氧化锆粉末,此种粉末具有四方相或立方相结构;

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法中的惰性载体选自:Ar、N₂、He、O₂、CO₂或空气或者它们的混合物;

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法中的水解温度为350-650℃;

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法中的氯化锆在反应气体的混合物中的体积浓度为0.2-20%;

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法中的水蒸气由水直接气化产生或选用燃料气,包括:氢气、天然气、液化气、煤气或烃类燃烧得到的含水蒸气的高温气体;

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法中水解得到的氧化锆粉末,其平均粒径为3-30nm,粉末松堆密度,即视密度为0.05-0.08g/cm³;

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法中所用的金属盐,选自:Ca、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Zn、Al、La、Ce的醋酸、硝酸或氯化物或者它们的混合物。

说明书

表面掺杂的弱团聚的纳米氧化锆粉末的制备方法

本发明涉及表面掺杂的弱团聚的纳米氧化锆粉末的制备方法。即气相水解法制备纳米氧化锆粉末,将之用其他金属盐溶液浸渍,随后再将其热分解,制得表面掺杂的弱团聚的纳米氧化锆粉末。

氧化锆具有耐热、耐磨、及良好的化学稳定性等优点,因而在结构陶瓷、氧传感器及催化材料等方面有重要应用。例如,近年来的研究工作表明,细晶粒的氧化锆陶瓷具有断裂韧性和超塑性,是目前材料领域的研究热点之一。粒度细小且均匀、纯度高、团聚弱的粉末是获得高性能氧化锆制品的前提。

氧化锆有三种相态,即单斜相、四方相和立方相,它们各自具有不同的晶相密度和热力学稳定温区。通常情况下, ZrO_2 在室温至 $1170^\circ C$ 为单斜相, $1170-2370^\circ C$ 为四方相, $2370-2680^\circ C$ 为立方相。单斜相的密度比四方相和立方相均小。纯 ZrO_2 粉末高温(通常 $>1200^\circ C$)烧结后在冷却至室温的过程中,由于会发生高温相(四方相或立方相)向低温相(单斜相)的相转变,体积膨胀3-5%或更多,使制品开裂、破碎,得不到高强度制品。因此在氧化锆陶瓷粉末中加入稳定剂,如 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 等,形成复合氧化物粉末,将氧化锆稳定在四方相或立方相,以使烧成体在冷却过程中不致开裂破碎。另外,在氧化锆催化剂中,为了提高氧化锆载体的热稳定性以及在高温下保持其比表面积,也通过加入掺杂物稳定剂来达到目的。

目前纳米级氧化锆粉末的生产方法主要用液相法。例如已经商业化的共沉淀法,是在含锆盐及其他金属盐的溶液中加入碱液共沉淀,得到氢氧化物沉淀,然后经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到固溶体型掺杂氧化锆粉末。这种方法比较简单易行,可制得粒度小、成分较易控制的多组分纳米粉末,JP96000698有这方面的报道。此法的缺点是制备过程步骤多、流程长,而且制得的粉末团聚程度大,使得后续的烧结过程需在较高的温度下进行,不仅能耗高而且晶粒长大显著,制品中存在裂纹或空洞,影响了陶瓷的力学性能。为了控制粉末的团聚,液相法在制备粉末过程中常常采用有机溶剂洗涤、喷雾干燥、冷冻干燥、超临界干燥、共沸蒸

馏、加入表明活性剂或高聚物等手段。这些方法不仅增加了过程的复杂性及成本,而且效果尚难完全令人满意。

目前气相法生产氧化物粉末,已成功制得高质量的 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、碳黑等纳米粉末,所得产品纯度高、分散性好、操作连续。但气相法生产氧化锆粉末及掺杂有其它金属氧化物的氧化锆的报道甚少。其主要原因是目前气相法制备多元组分的复合氧化物总体上不如液相法方便,组分的可控性也相对较差,限制了由气相法直接制得多组分的氧化锆粉末。目前气相法制备氧化锆粉末的有:卤化锆的氧化,如Suyama等在*Ceramurgia Intern.*, 3(4):141, 1977发表的文章,以及德国专利DE4214724公布的方法。这种方法制备温度甚高,并存在晶粒长大明显的问题。又例如有机锆的气相热解或水解,如日本专利公开昭61-201604,得到的产物为无定型态的多孔结构,且含残炭。又例如有的专利涉及锆盐在气溶胶反应器中的雾化热解,例如中国专利公开CN1040932制备掺杂的 ZrO_2 粉末。还有的专利,如日本专利公告平5-53722,将金属锆粉喷入高温氧气流($>2000^\circ\text{C}$)中蒸发、氧化制备 ZrO_2 粉末。

为控制氧化锆的晶相,一些专利在氧化锆或氢氧化锆粉末表面包覆稳定剂氢氧化物或氧化物以生成表面包覆型复合氧化物,其专利数量远较制备固溶体型粉末为少。其方法主要是在溶液中利用沉淀反应在氧化锆或氢氧化锆表面包覆一层具有一定厚度的稳定剂氢氧化物沉淀,如US 5336521, EP 251538。这种方法会使稳定剂在氧化锆或氢氧化锆粒子表面分布的均匀性不易控制,而且使粉末团聚状态变差。

本发明针对上述缺陷,首先以四氯化锆为原料,将其蒸发,用载气带入反应器并与水蒸气混合,在 $300-700^\circ\text{C}$ 发生水解反应,迅速生成纳米氧化锆粉末。由于水解反应是在气相进行,而且温度足够使 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 脱水,因而得到的 ZrO_2 粉末粒度小,分布均匀且极少团聚。将这种纳米氧化锆粉末用金属盐溶液浸渍后,经焙烧制得表面掺杂有其它氧化物的纳米氧化锆粉末,并经X-射线衍射实验证实。在本发明中通称表面掺杂的纳米氧化锆粉末或称纳米氧化锆复合粉末。

四氯化锆的水解反应具有很大的反应平衡常数及反应速度,因此在反应热力学和动力学上对纳米氧化锆粉末的制备均是有利的。实验结果表明,用气相水解法可以容易地制得小至几个纳米的 ZrO_2 粒子,粉末的堆积密度很小,其视密度可低达四方相氧化锆理论密度的1%左右,因而团聚极少。为了稳定和控制氧化锆的晶相,本发明选用适当的金属盐溶液,浸渍所得的纳米氧化锆粉末,再经热分

解制得纳米氧化锆复合粉末。

上述水解反应生成的纳米氧化锆分散于气体中形成气溶胶。为减少产物损失以及防止环境污染,须以适当的方法进行收集。例如,用纤维或陶瓷过滤层收集,也可用高压静电除尘装置收集。除此之外,还可以利用湿法除尘的原理和方法同时完成粉末的收集和尾气的处理。这几种方法原理不同,装置各异,各有长处。通常,可以在这些装置的前面加旋风分离器或附聚器,以提高收集效率和减轻后续处理过程的负担。粉末收集后,尾气经适当处理可排空。

本发明的表面掺杂的纳米氧化锆粉末的制备方法,包括:

(1) 以四氯化锆为原料,将其气化,由干燥惰性载气携带进入水解反应器,与经预热的水蒸气在300-700℃的温度下均匀混合,其中,氯化锆的气相体积浓度为0.1-30%。发生水解反应后,得到含纳米氧化锆的气溶胶。该气溶胶经收集得到平均粒度为3-30纳米,外观蓬松、洁白,无硬团聚体的纳米氧化锆粉末。该粉末的物相根据反应条件的变化而变化,可以制得四方相为主晶相的氧化锆粉末。上述惰性载气选自Ar, N₂, He, O₂, 空气, CO₂, 以及它们的混合气体;所述的水蒸汽可以由水蒸发得到,也可以用可燃气,包括:氢气、天然气、液化气、煤气或烃类,燃烧得到的含水蒸气的高温气体。

(2) 将上面制得的纳米氧化锆粉末用金属盐溶液浸渍、过滤、烘干并于300-800℃热分解,得到表面掺杂有稳定剂金属氧化物的氧化锆粉末。该粉末具有粒度小、分布均匀、团聚弱的特点。所述的金属盐,选自:Ca、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Zn、Al、La、Ce的醋酸盐、硝酸盐或氯化物,或上述金属盐的混合物。

本发明方法的优点是:

(1) 以四氯化锆为原料,使其气体在适当温度迅速水解并被快速带出反应区,防止了氧化锆晶粒的长大和团聚。粉末粒度分布均匀,形状规整且分散性好。

(2) 将掺杂过程独立于气相制备过程,可以使稳定剂的分布及掺杂量均易于控制。

(3) 制备原料为较廉价的四氯化锆和水;氧化锆的制备过程连续,直接制得锆的氧化物,避免了氢氧化物的焙烧过程,以及由此带来的硬团聚体的形成,可得到高性能氧化锆制品。

(4) 制得的氧化锆具有大的比表面积,在掺杂过程中,稳定剂以单层分散状态均匀分布于氧化锆粒子表面,分布均匀,焙烧后容易进入氧化锆体相,从而起到稳定晶相的作用。

(5) 分散于氧化锆表面的稳定剂氧化物可以有效地提高氧化锆的抗烧结能力, 抑制晶粒长大及比表面积下降。

用以上方法制得的氧化锆粉末粒子可小至几个纳米至十几纳米, 团聚极少且无硬团聚体, 使得烧结过程可以在较低温度下均匀、快速地进行, 可得到密度高, 晶粒尺寸小, 显微结构均匀的高质量氧化锆制品。

按本专利公开的方法制备的氧化锆制品具有优良的性质, 因而在许多方面有重要应用。例如, 利用其高强度和韧性, 用于制作陶瓷剪刀等刀具, 用于工业及医疗等方面。利用其耐磨性, 可以制作轴承、喷嘴、阀门、磨料。利用其耐高温及隔热性, 期待其作为柴油发动机部件和高温燃气涡轮机材料, 以及高温炉体、发热体等。由于细晶粒的氧化锆陶瓷表现出超塑性, 在陶瓷制品的易加工性等方面期待有重要应用。

为了更清楚地说明本发明, 列举以下实施例, 但其对本发明无任何限制。

实施例所用的反应器为两根同心圆管构成, 外管内径为25mm, 内管内径为5.2mm。ZrCl₄蒸汽由内管出口(喷嘴)导入反应器; 水蒸气由内、外管间隙进入反应器。喷嘴以后的反应器部分为反应段。两股气体在内管出口处开始混合并反应, 生成ZrO₂气溶胶。反应段的外壁用电阻炉保温, 反应器内压力为常压。氧化锆气溶胶流出反应器后, 绝大部分被过滤膜收集。尾气经水洗后放空。

实施例1

四氯化锆由干燥氮气携带, 其分压为17kPa, 由内管喷嘴进入反应段。来自水蒸发器的水蒸气由氮气携带, 其分压为97kPa, 被电阻炉预热后由内、外管的间隙进入反应器。反应区温度设定为375℃, 气体空速为2300/h。其中, 内外管中的气体体积流量比为9:16。反应产物为白色、无定型结构的粉末, 比表面积(BET)为84m²/g。在电镜下观察, 其平均粒度为12nm, 粒子为球形。

实施例2

将实施例1中的水蒸气改由内管喷嘴进入反应器, 而四氯化锆蒸汽由内外管间隙导入, 内外管中的气体流量比为16:9。其它条件同实施例1。得到的产物为白色疏松的无定型粉末。在透射电镜下观察, 大部分粒子的粒度为12nm左右, 有少量较大(约20nm)的粒子出现。

实施例3

四氯化锆以干空气为载气带入反应器, 其分压为5.4kPa。另一股反应气由天

然气的燃烧产物与由水蒸发器蒸发而来的水蒸汽混合后得到,其温度为680℃。其中,水蒸气分压为90kPa。此外,它还含有3.9kPa的二氧化碳和1.9kPa的氧气,余下的为氮气。两股反应气体进入650℃反应器进行反应,气体空速为7560/h。反应产物为白色、膨松氧化锆粉末,晶粒直径为5.4nm,晶相为四方相及单斜相的混合相,其中四方相含量为85%。粒度分布均匀,粒型近似球形。

实施例4

高纯氮气和二氧化碳气以2:1的比例混合后,进入四氯化锆蒸发器,携带4kPa的蒸汽进入反应器。另一路空气携带27kPa的水蒸气进入反应器。反应气体经预热后流入520℃反应器,气体的空速为4300/h。水解反应后得到的氧化锆粉末比表面积为150m²/g,其晶粒大小为6.1nm,晶相为四方相及单斜相的混合相,其中四方相为78%。粉末的视密度约为0.06g/cm³。

实施例5

将实施例3得到的粉末分散于Mg(NO₃)₂溶液中,加热蒸发溶剂。溶剂蒸干后,放入110℃烘箱干燥20h。然后于500-700℃处理得到MgO-ZrO₂复合粉末。MgO的加量为10mol%MgO-ZrO₂。将粉末干压后,于250MPa冷等静压成型,得到直径20mm×2mm的园片试样。将试样置于无压烧结炉中,于1500℃烧结两小时,然后冷却至室温。经X射线衍射测定为立方氧化锆,其密度由Archimedes法测得为理论密度的96%。

实施例6

将实施例4得到的粉末于570℃热处理1h,然后分散在Y(NO₃)₃的溶液中,Y(NO₃)₃的加入量以Y₂O₃计,其含量为3mol%ZrO₂。然后边搅拌边加热蒸发溶剂。待溶剂蒸干后,放入110℃烘箱干燥10h。然后于400-500℃热处理得到3mol%Y₂O₃-ZrO₂复合粉末。将粉末干压,然后冷等静压240MPa成型,得到5.8×7.1×11mm³成型体。接着置于无压烧结炉中,升温至1300℃保温两小时,然后冷却至室温。抛光后的陶瓷密度测得为四方相理论密度的99%。