

非晶氧化锆水合物红外研究*

王大志**, 罗毅, 杨兰, 姚琨, 修向前, 王正, 汤洪高

(中国科学技术大学 合肥 230026)

袁望治

(贵州工业大学基础部 贵阳 550003)

摘要: 用红外吸收光谱(IR)结合X射线衍射(XRD)、差热(DTA)和热失重分析(TG)详细研究了氧化锆前驱物(溶胶凝胶法制得的非晶态氧化锆水合物)的结构,实验结果表明在非晶态氧化锆水合物中有三种不同的近程结构,它表现为不同条件下制得的非晶氧化锆水合物的红外吸收谱在 $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 水和羟基的弯曲振动吸收区出现 1633 、 1551 、 1400 和 1340 cm^{-1} 四个不同的羟基吸收峰,这表明样品中有三种不同近邻结构的羟基,根据实验结果我们提出了相应的非晶氧化锆水合物的近邻结构模型,造成这种结构差异的原因是制备过程中溶胶-凝胶反应的羟基浓度的不同。非晶态氧化锆水合物晶化后生成具有不同晶体结构的纳米氧化锆的主要原因是由于它们的不同近邻结构。

关键词: 红外分析; 非晶材料结构; 纳米氧化锆

中图分类号: O751

文献标识码: A

1 引言

高技术对于高质量氧敏感元件、高温氧离子导体、氧分离膜、超细颗粒过滤膜、高温工程结构材料的需求大大推动了对高质量氧化锆粉体的研究^[1, 2]。制备氧化锆粉体的方法很多,其中溶胶凝胶法因为反应条件温和、产物晶粒细微(可达几或几十纳米)、尺寸均匀、易控制等优点,很适于工业生产。实验表明凝胶反应的pH值对氧化锆粉体的结构有重大的影响^[3, 4]。氧化锆有三种对称性不同的晶体结构,按相稳定存在的温度范围排序为:室温至 $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ 为单斜相、 $1170 \sim 2370 \text{ }^\circ\text{C}$ 为四方相、高于 $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ 为立方相。氧化锆前驱物在低于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧时可以得到室温下稳定的单斜相、四方相或立方相纳米氧化锆。这些晶型的差异对最终氧化锆陶瓷的结构和性能有重大的影响。多年来人们作了大量的工作,对高对称性亚稳相存在的条件作了详细的研究,并提出了多种解释^[5-9],如表面能,纳米尺寸效应、杂质作用等,但缺少动力学解释。我们用IR、XRD、TG、DTA方法详细研究了各种不同pH值条件下生成的氧化锆水合物的微结构,实验结果表明根据反应时pH值不同,溶胶凝胶法生成的非晶态氧化锆水合物中锆原子有3种不同的近邻结构,这些近程结构的形成驱动力是凝胶反应时溶液的羟基浓

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-01-28; 修回日期: 1999-12-22。

度,而这些近程结构的差异决定了最终晶化产物纳米氧化锆的晶相。

2 实验

2.1 材料制备

氧化锆水合物是用分析纯氯氧锆溶解于蒸馏水中,滴入分析纯氢氧化钠(或氨水)溶液,控制 pH 值,得到凝胶,用蒸馏水清洗产物,除去其中的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- ,在烘箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 72 h 烘干,然后部分样品经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理,表 1 给出各样品的制备条件和相结构。

表 1 各样品的制备条件和物相

Table 1 Preparation conditions of the samples and their phases

Sample	Alkali	pH	Temperature of treatment/ $^\circ\text{C}$	Time of treatment/h	Crystalline phase
A1	NaOH	13	60	72	Amorphous
B1	NaOH	13	200	10	Amorphous
C1	NaOH	13	500	10	Cubic
A2	NH_4OH	8	60	72	Amorphous
B2	NH_4OH	8	200	10	Amorphous
C2	NH_4OH	8	500	10	Monoclinic and tetragonal
A21	NaOH	8	60	72	Amorphous
B21	NaOH	8	200	10	Amorphous
C21	NaOH	8	500	10	Monoclinic and tetragonal
A3	NH_4OH	4	60	72	Amorphous
B3	NH_4OH	4	200	10	Amorphous
C3	NH_4OH	4	500	10	Tetragonal

2.2 试样测试

样品的红外吸收谱是由 KBr 粉末压片法在富立叶变换红外光谱仪 FTIR (Model 170DX) 上测得的。样品的物相分析是由多晶衍射粉末衍射法在转靶 X 射线衍射仪 Geigerflex D/MAX- γA 上测得的。差热分析(DTA)是用上海天平仪器厂的 CRY-2 型差热分析仪升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下测得的。样品的热失重分析(TG)是在上海天平仪器厂的 WRT-3 型热重分析仪测得的,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3 结果与讨论

XRD 分析表明,所有的 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下温度处理得到的样品均为非晶态。经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 10 h 制得的样品 C1 为纳米立方相氧化锆, C2 为单斜相和四方相纳米氧化锆混合体, C3 为四方相纳米氧化锆,这表明 pH 值直接影响前驱物脱水晶化后制得的氧化锆晶体的结构。

热重分析中 A1 样品从室温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 共失重 30%,按 $\text{Zr}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 计算可得 $x=4$,因此分子式可写为 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其分子结构应为四个羟基按正四面体分布, Zr 原子位于四面体的中心,配位水按立方对称分布,而分子无序排布。

表 2 给出了各样品的红外吸收光谱中羟基振动的吸收峰。

图 1 的 A1 曲线是样品 A1 的红外吸收谱。其中 3428 cm^{-1} 是水和羟基的伸缩振动吸收, $1700\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 是水和羟基的弯曲振动吸收区,在此区中 A1 表现出 1649 、 1564 、 1340 cm^{-1} 三

表2 各样品的红外吸收光谱中羟基弯曲振动的吸收峰 (cm^{-1})Table 2 The hydroxyl bending absorption peak positions in IR of the samples (cm^{-1})

Sample	Adsorption water	Coordinated water	Bridging hydroxyl	Coordinated hydroxyl
A1	1649	1564		1340
B1	1633	1551		1342
C1	1620			1355
A2	1622	1521	1393	1340
B2	1620		1404	
C2	1628		1400	
A21	1628	1568		1337
B21	1628	1555	1508, 1390	1354
C21	1619	1559	1458	1334
A3	1622			1365
B3	1620		1401	
C3	1632		1403	

个强的吸收峰。这表明在 A1 样品中有三种不同状态的羟基。

这里首先需要在这三个吸收峰的归属进行分类。1649 cm^{-1} 吸收是本实验中所有样品都有的(表 2), 且与自由水分子弯曲振动频率相近, 它应为物理吸附水的红外吸收。溶胶凝胶法制备的氧化锆前驱体通常是纳米粉体, 比表面很大, 吸附能力强, 吸附量多。大量的物理吸附水产生强的 1649 cm^{-1} 吸收峰。

图 1 中 A1 曲线的 1564 cm^{-1} 吸收峰应是在分子中有确定位置、确定数量、和其它原子有弱键力作用的配位水。配位水通过氢键和锆原子结合, 降低了自身羟基的氢氧原子之间的结合力, 造成配位水吸收峰较吸附水吸收峰 1649 cm^{-1} 红移了 85 cm^{-1} 。考虑到样品制备时反应条件 $\text{pH}=13$, 反应溶液中羟基浓度很高, 故余下的 1340 cm^{-1} 应是配位羟基的吸收峰。高羟基浓度使锆原子周围羟基作立方对称分布, 这样的结构分析和上述的样品热失重分析吻合。

图 1 中曲线 B1 是 A1 样品经 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 10 h 后的红外吸收谱。和 A1 样品一样 B1 样品有明显的 3405、1633、1551 和 1342 cm^{-1} 吸收, 其中吸附水, 配位水的伸缩振动和弯曲振动吸收峰均表现出红移。说明在大量脱水后的样品中吸附水, 配位水和锆原子的结合力增强, 羟基内氢氧原子相互作用减弱, 键长增长。B1 样品的配位羟基弯曲振动吸收峰 1342 cm^{-1} 基本和 A1 样品相同。这表明大量脱水并没有改变配位羟基和锆原子的结合状况。同时这也表明在 200 $^{\circ}\text{C}$ 10 h 热处理后非晶氧化锆水合物的配位羟基和配位水仍有部分保留。

C1 样品的 XRD 分析表明其物相结构是立方相氧化锆, 图 1 中 C1 曲线是 A1 样品经 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 10 h 后的 IR 谱。其中 3437 cm^{-1} 吸收锐化, 吸附水的弯曲振动吸收 1628 cm^{-1} 也很尖锐

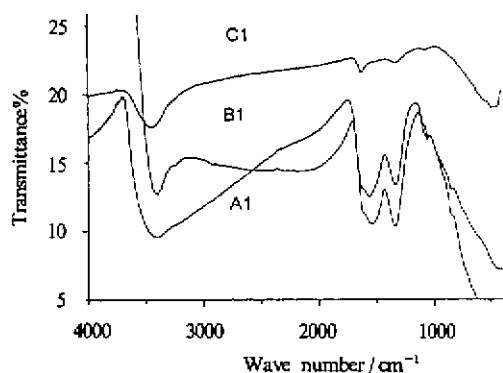


图 1 在 $\text{pH}=13$ 条件下制备得到的样品的 IR 谱
Fig. 1 The IR spectra of samples prepared in sol-gel reaction $\text{pH}=13$

配位水的 1551 cm^{-1} 吸收消失。这说明非晶氧化锆水合物 A1 样品脱水晶化为立方相氧化锆时配位水全部脱去, 红外谱中配位羟基吸收峰 1335 cm^{-1} 仍然存在, 这说明 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生成的立方氧化锆晶体中仍存在一些配位羟基, 它们以羟基原子基团为单元无序分散在立方氧化锆晶体中所以没有影响 XRD 的结果。C1 样品的热重曲线表明它在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后仍然有一个连续的失重过程, 它们都证明了这些配位羟基的残留。这些羟基分散在氧化锆中形成羟基掺杂, 对于稳定立方结构有重要作用, 对于其物理性质会有大的影响。

图 2 是用 NH_4OH 作沉淀剂 $\text{pH}=8$ 样品的红外吸收谱, 其中 A2 曲线中有 1622 cm^{-1} 的吸附水吸收峰和 1521 cm^{-1} 的配位水吸收峰, 在 1340 cm^{-1} 有一个肩峰, 对应于配位羟基弯曲振动吸收, 与 $\text{pH}=13$ 的样品比较, 它多了一个强的 1393 cm^{-1} 吸收, 文献 [5] 提出有些氧化锆水合物的分子式可写为 $\text{Zr}_4(\alpha\text{-OH})_8(\beta\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 其中 $(\alpha\text{-OH})_8$ 表示连接两个相邻 Zr 原子的 8 个羟基, 称为桥羟基, $(\beta\text{-OH})_8$ 表示只和一个 Zr 原子连接的 8 个配位羟基, $(\text{H}_2\text{O})_8$ 表示 8 个配位水, 最后一项 $x\text{H}_2\text{O}$ 表示一定量的吸附水, x 随样品环境温度和湿度而变化。其分子结构可由图 3 表示。该分子是 Zr 的四聚体, 其中 4 个锆原子排列成为一个扭曲的四方形。锆原子相互之间有两对桥羟基联结。它可称为含水聚四锆氧化物。我们认为 C1 样品的 1393 cm^{-1} 吸收是这种桥羟基的弯曲振动红外吸收。C1 样品的热失重结果测定其分子式应为 $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

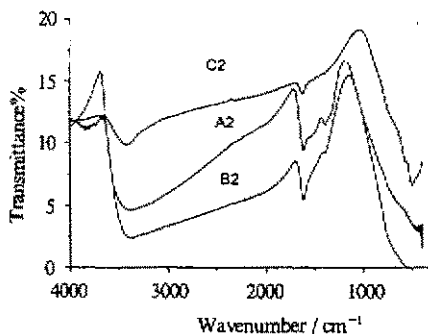


图 2 用 NH_4OH 作沉淀剂 $\text{pH}=8$ 的样品的 IR 谱

Fig. 2 The IR spectra of samples prepared in sol-gel reaction $\text{pH}=8$

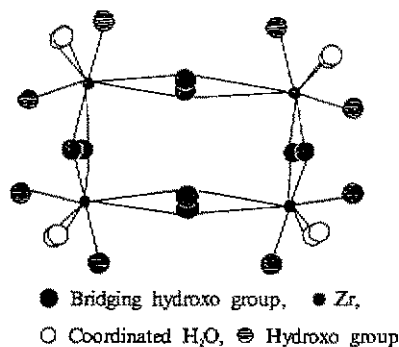


图 3 含水聚四锆氧化物的分子结构示意图

Fig. 3 The molecular structure for amorphous hydrous ZrO_2

A2 样品经 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 h 热处理后得到样品 B2, 其配位水吸收峰 1521 cm^{-1} 和配位羟基 1340 cm^{-1} 完全消失, 1393 cm^{-1} 的桥羟基有部分残留, 这说明桥羟基与锆的结合稳定性高于配位羟基。

A2 经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 h 处理制备得到的样品 C2 的 XRD 分析表明它是四方和单斜相氧化锆混合晶体。其红外吸收谱中很弱的 1400 cm^{-1} 肩部说明晶体中仍残留有桥羟基。这说明 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理制得的氧化锆晶体中存在弥散的桥羟基点缺陷。

使用 NaOH 作沉淀剂时, 反应酸碱度 $\text{pH}=8$, 温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 80 h 的条件下制得的样品 A21 的红外吸收谱与上述 A2 样品不同 (见图 4), 其吸附水峰和配位水峰均有兰移, 配位羟基吸收 1337 cm^{-1} 大大加强, 而桥羟基吸收 1400 cm^{-1} 完全消失。这说明在 NaOH 作沉淀剂的情况下, 由于钠离子的作用, 所得产物和 A1 样品一样是单锆水合物。但 A21 样品经 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 h 热处

理后,和 A2 样品不同 $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 红外吸收谱出现一些精细结构,有 1628 、 1555 、 1508 、 1390 、 1354 cm^{-1} 等吸收峰。这些新出现的吸收峰说明在升温脱水过程中,样品分子中的水、氧和羟基重新分布,分子对称性降低。

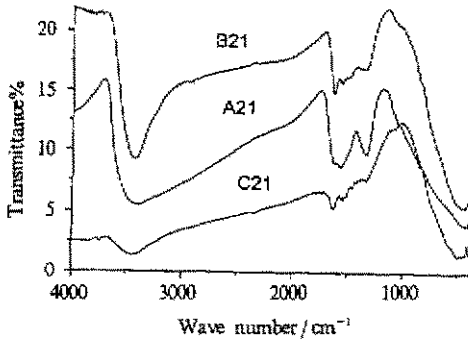


图4 用 NaOH 作沉淀剂, pH=8 条件下的 IR 谱
Fig. 4 The IR spectra of samples prepared in sol-gel reaction pH=8

$200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 h 热处理后的样品 B3,其配位羟基吸收转变为桥羟基 1401 cm^{-1} (图5B3)。 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 h 热处理后的样品 C3, XRD 分析表明是四方相氧化锆多晶,其红外吸收谱只剩下 1632 cm^{-1} 的吸附水吸收峰和桥羟基 1403 cm^{-1} 的一个小的肩峰,意味着存在少量桥羟基。这是氧化锆晶体中存在羟基掺杂的又一证据。根据热失重测定其分子式应为 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

氧化锆有三种对称性不同的晶体结构,按相稳定存在的温度范围排序:室温 $\sim 1170 \text{ }^{\circ}\text{C}$:单斜相; $1170 \sim 2370 \text{ }^{\circ}\text{C}$:四方相;高于 $2370 \text{ }^{\circ}\text{C}$:立方相。但是氧化锆前驱物低于 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热处理时一定条件下可以得到室温下稳定的四方相或立方相氧化锆。这种晶型的差异对最终氧化锆陶瓷的结构和性能有重大的影响。我们的实验结果表明通常制得的氧化锆前驱物—氧化锆水合物非晶粉体随制备条件不同可以有多种不同的近程结构,这些近程结构的形成驱动力是凝胶反应时溶液的 pH 值以及溶胶中阳离子的性质。pH 值决定了溶胶聚合反应时的羟基浓度以及羟基在锆离子周围的配位情况,从而影响生成的凝胶的近程结构。这些近程结构的差异决定了最终晶化产物的晶相。

4 结论

我们的实验结果表明,非晶氧化锆水合物随制备条件 pH 值不同可以制得具有不同近邻结构的产物。在非晶氧化锆水合物中我们找到了三种不同近邻结构,它们构成三种不同的物相。由于是非晶它们之间的结构差别用 X 射线衍射无法区分,但可以用红外吸收谱测定出来。三种物相性质方面的差异研究正在进行之中。

经 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的样品 C21,其 XRD 分析表明和 C2 一样是四方和单斜氧化锆混合多晶体,但红外谱图中配位水、配位羟基和桥羟基吸收仍存在,这说明 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理制得的氧化锆多晶中也存在弥散的羟基点缺陷,这些缺陷场的局域结构有配位羟基、配位水和桥羟基三种。

图5中 A3 是用 NH_4OH 作沉淀剂,反应酸度 pH=4 制得的 A3 样品的红外吸收谱。 $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 区间只出现了 1622 cm^{-1} 吸附水吸收峰和 1365 cm^{-1} 配位羟基吸收峰。经

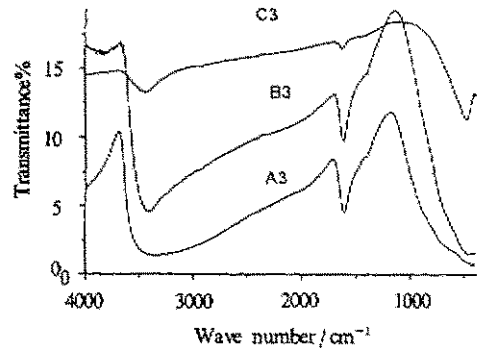


图5 用 NH_4OH 作沉淀剂 pH=4 的样品的红外吸收谱
Fig. 5 The IR spectra of samples prepared in sol-gel reaction pH=4

参 考 文 献

- [1] Sheppard L M. *Met. Prog.*, 1987, 131(4): 53
- [2] Johnson D W Jr. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1981, 60: 221
- [3] Wang Dazhi (王大志), Hou Bihui (侯碧辉), Chen Shuyu (陈树楦), et al. *Chinese Journal of Analyses and Measurement* (分析测试学报), 1997, 16(5): 1
- [4] Garvie R C. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82: 218
- [5] Stanley L J, Colin J N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 71(4): C190
- [6] Maria I O, Jose S M, Serna J, Jovier S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 68(3): 135

Study on Amorphous Hydrous Zirconia by Infrared Spectrum*

Wang Dazhi^{**}, Luo Yi, Yang Lan, Yao Kun,
Xiu Xiangqian, Wang Zheng, Tang Honggao
(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Yuan Wangzhi

(Guizhou Technology University, Guiyang 550003)

Abstract The structures of precursor of zirconia (a kind of amorphous hydrous zirconia prepared by sol-gel) were studied by infrared spectrum (IR), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and weight loss (TG) in detail. The results indicated that there are three different near structures in amorphous hydrous zirconia. The different near structures can be found by infrared adsorption spectrum. In the band of $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, there are four absorption peaks for hydroxyl bending vibration. They are 1633 , 1551 , 1400 and 1340 cm^{-1} respectively. We suggest that the 1633 cm^{-1} belonged to physical adsorbed H_2O , the 1564 cm^{-1} belonged to coordinated H_2O , the 1400 cm^{-1} belonged to bridging hydroxyl group, and the 1340 cm^{-1} belonged to coordinated hydroxyl group. It indicates that there are four different hydroxyl groups in these amorphous hydrous zirconia, and three different near structures. We suggested three modals for them. The cause of formation of these different structures is the difference of pH values in their preparation sol-gel reaction. The reason of formation different crystalline phases of zirconia from amorphous hydrous zirconia prepared in different pH value is the different near structures of them.

Key words Infrared spectrum, Structure of amorphous material, Nano zirconia

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.