

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 正方晶型奈米氧化鋅的製備

計畫類別：V 個別型計畫          整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2214 - E - 002 - 062

執行期間： 89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：吳乃立 教授

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學化學工程系

中 華 民 國 90 年 9 月 20 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 正方晶型奈米氧化鋯的製備

### Synthesis of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-062

執行期間：89/08/01~90/07/31

主持人：吳乃立

台灣大學化工系教授

摘要(關鍵字：奈米晶粒,氧化鋯,溶膠凝膠法)

本研究主要是探討藉由 HMDS 去表面羥基處理，對氧化鋯粉末之影響。實驗中發現，未經 HMDS 處理的粉末，其 t-ZrO<sub>2</sub> 的含量都會隨著煨燒時間及溫度的增加而減少；而經過 HMDS 去表面羥基處理後，不論是純的或是摻雜 Yttrium 的 ZrO<sub>2</sub>，在煨燒溫度從 300 到 1100 的過程中僅產生 t-ZrO<sub>2</sub>，且在煨燒至 900 時，t-ZrO<sub>2</sub> 的平均結晶大小只有 6.5nm。此外，經過 HMDS 處理的粉末也明顯的比未經 HMDS 處理之粉末具有較高之比表面積。而藉由溫度高到足以移除由機械操作所引起之相變化來完成熱處理，且保持 t-ZrO<sub>2</sub> 的結晶不超過“臨界尺寸”，完成晶相穩定可逆性之試驗。

Abstract (keywords: nanocrystalline, zirconia, sol-gel synthesis)

This paper principally discuss how the surface hydroxyls removed by HDMS treatment or not influence the ZrO<sub>2</sub> powders. For the powders without HDMS treatment the content of t-ZrO<sub>2</sub> was found to decrease with increasing calcination time and temperature. Nevertheless, for the powders with removing surface hydroxyls by HDMS treatment, either pure or with yttrium-doping, only the t-ZrO<sub>2</sub> was produced throughout the entire calcination temperature from 300 to 1100 °C and the average crystallite size of t-ZrO<sub>2</sub> was merely 6.5nm after calcination up to 900 °C. In addition, the specific surface area of powders with HDMS treatment was larger than those without HDMS treatment. These

make it possible to test the reversibility by, after the cold work, carrying out thermal treatment at sufficiently high temperatures while maintaining the crystallite not exceeding the “critical size”.

#### 壹、緒論

氧化鋯除了具有多數陶瓷的高強度、高硬度、耐高溫、高化學安定性、高化學穩定性等優異特性，其相變韌化之行為使氧化鋯能有更多工程應用，諸如軸承、切削工具、汽車零件等[1]。此外，他可被用來作為氧氣偵測器[2]；而且在芳香羧酸氫化成對應之醛類[3]以及烷類之異構化作用應用上，相對於其他很多氧化物，諸如：Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、ZnO 等，是較好的催化劑[4,5]。它也是一種擁有極佳機械強度及碎黏性（堅韌性）結構的陶瓷物質，即所謂的“超級塑性”[6-8]。這些獨特的機制及催化特性對 t-ZrO<sub>2</sub> 而言是明顯的，但對單斜多晶體（m-ZrO<sub>2</sub>）則不然。因為小尺寸晶體以及大表面積在很多應用是較佳的微結構特性，因此，對諸如溶膠-凝膠，沈澱，水熱過程，這些允許較低煨燒及結晶溫度而言，不同的溶液合成技術已經被發展，使得這些特性更加完善。這些低溫過程所必須克服的關鍵是在煨燒過程中 t-ZrO<sub>2</sub> 的相穩定度。本實驗的研究目的是為了大量製造正方晶相氧化鋯，並且維持正方晶相氧化鋯的熱穩定。研究中探討 ZrO<sub>2</sub> 在 HMDS(hexamethyl disilazane)表面預先處理，經不同溫度煨燒後，其晶體微結構之狀態。

#### 貳、實驗

含水的 ZrO<sub>2</sub> 可透過傳統的沈澱過程

而得到。在此過程中，首先配製  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (0.03M) 的水溶液，將稀釋過的氨水緩慢加入溶液中，直至溶液之 pH=8 時，這當中並不斷的攪拌，可以發現生成白色沈澱。將白色沈澱物以去離子水重複置換清洗，徹底的洗去氯離子和銨離子，此時 pH 約等於 5。將清洗後之白色沈澱物在  $70^\circ C$  的空氣中烘乾，如此可獲得未經 HMDS 處理之 U- $ZrO_2$  含水先驅粉末。再將獲得之粉末依固定之煨燒程序熱處理，如此即可獲得各選定溫度之“U-powders”樣品。

表面前置處理是經由將先前未煨燒之含水沈澱物置入一個密閉容器內，並將 HMDS;  $(Si(CH_3)_3)_2NH$  的氫氧基去除劑，以每公克先前沈澱粉末 5 毫升的量注入，然後將容器抽真空，最後再把整個容器置於油浴中，於  $150^\circ C$  下加熱 1 小時即可完成。再將獲得之粉末依固定之煨燒程序熱處理，如此即可獲得各選定溫度之“H-powders”樣品。

實驗中所採取的「標準的煨燒過程」如圖 2.1 所示，包括在空氣中連續加熱一組母粉，以每小時增加  $100^\circ C$  的昇溫速率，並且在每次特定溫度持溫 1 小時，亦即加熱速率  $100^\circ C/hr$ ，將溫度從  $200^\circ C$  增加到  $1100^\circ C$ 。我們在每個選定溫度的最後處理階段，將少量的粉末取出驟冷，作為分析之樣品，而剩下的粉末則繼續加熱到較高的溫度。

我們使用名稱為 Mac Science Co.MXP3 的 XRD 繞射儀測量樣品的純度與結晶態。而 t- 和 m- $ZrO_2$  的平均結晶大小，則依據下面的 Debye-Scherrer 方程式，在 t(101)及 m(111)反射最大強度的半高寬分別算而得(XRD 反射是依據 JCPDS file #42-1164 及 #37-1484 分別對應 t-及 m- $ZrO_2$  而標記)。晶粒大小由 Debye-Scherrer 方程式計算得之。

當相鄰的峰重疊時，將 t- $ZrO_2$  及 m- $ZrO_2$  的峰值分解成 Lorentzian 方程式的對稱圖，而 t- $ZrO_2$  在(m- $ZrO_2$  + t- $ZrO_2$ )二混合部分的比例， $X_t$ ，則可經由下列的方程式計算而得：

$$X_t = (1-R)/(1+0.311R); R = (I_m(111) + I_m(111))/(I_t(101) + I_m(111) + I_m(111));$$
其中，I 為 XRD 峰的積分強度。

## 參、結果與討論

當遵照「標準煨燒程序」時，純的 U-powders 在煨燒至  $400^\circ C$  以上時顯示出 m- $ZrO_2$ ，且 XRD 繞射峰曲線的強度會一直隨著煨燒溫度至  $900^\circ C$  而逐漸增加，顯示結晶度不斷增進(圖一)。在  $150^\circ C$  時 HMDS 前置處理期間，HMDS 如預期氯化並與羥基反應形成 methyl siloxyls:  $2-OH + [Si(CH_3)_3]_2NH \rightarrow 2-OSi(CH_3)_3 + NH_3$  此一物質經 XRD 測量，並無產生結晶物質，但卻能有效的移除表面羥基及與羥基形成氫鍵結之水分子。如圖二所示，表面羥基和含水沈澱物所吸附的水在 Near IR 頻譜儀上的大約  $1140$ 、 $1360$  及  $1820nm$  左右證明有很強的吸收作用(曲線 1)。而經由 HMDS 在  $150^\circ C$  時的處理之樣品(曲線 2)，將這些物質移除到僅有利用 U-powders 以標準煨燒過程至溫度  $700^\circ C$  才可達到的程度(曲線 3)。

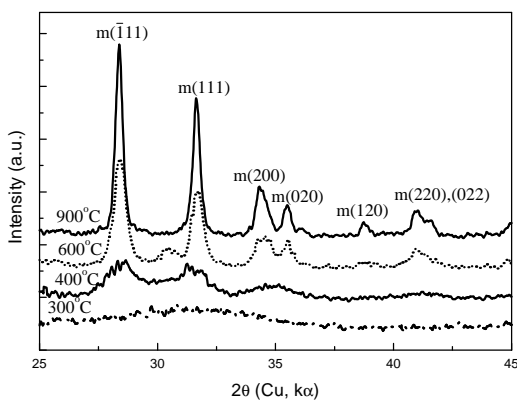
實驗發現，H-powders 的煨燒在溫度從  $300^\circ C$  到  $1100^\circ C$  的過程中，均僅產生 t- $ZrO_2$ (圖三)。H-powders 顯示出在煨燒至  $900^\circ C$  時，t- $ZrO_2$  的平均結晶大小僅有  $6.5nm$ ，與 U-powders 的  $25nm$  大不相同。我們發現結晶的生成在 H-powders 中比在 U-powders 中顯著的慢很多。而還值得注意的是，在 H-powders 中以  $1100^\circ C$  的溫度煨燒，t- $ZrO_2$  結晶的平均大小約為  $16nm$ ，且保持穩定狀態。

利用 HMDS 的前置處理影響的緩慢結晶生成，我們也對其他的過渡金屬氧化物做量測並歸納如下。在含水沈澱物的煨燒過程中，經由表面羥根的凝結反應將沈澱物的組成粒子緊密地拉在一起，將促進結晶的生成。因此，金屬氧化物晶體很容易生成比原來粒子大很多的晶體。而以無法凝結的矽氧基取代氫氧基，使得含水粒子各別結晶成適當的尺寸。此外，HMDS 在  $300^\circ C$  至  $500^\circ C$  間分解後沿著結晶邊界生成諸如  $SiO_2$  及  $ZrSiO_4$  的可能性也不容忽視，它們也可能因為太小或量太少而無法被 XRD 偵測到。雖然如此，與  $SnO_2$  的情況類似，這些次級粒子就好比是限制結晶邊界發展的「釘紮」物，反而抑制了結晶的生成。

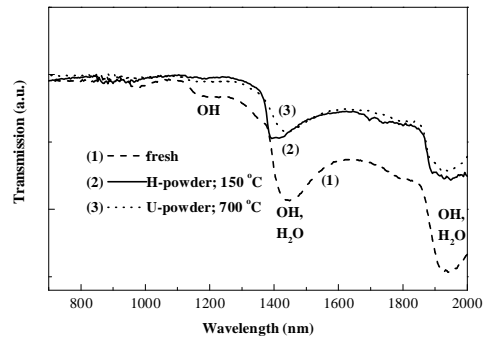
極細微結晶體的 t-到 m-轉變，可以簡單地經由在瑪瑙研鉢上的手工研磨而引發，而且轉換的程度會隨著研磨時間增

加(圖四)。t-ZrO<sub>2</sub>的(101)峰及 m-ZrO<sub>2</sub>的(111)峰在 XRD 圖上的部分重疊，以 Lorentzian 函數對稱圖來做解釋。依據 Toraya 的公式，這些峰積分強度的計算顯示出 30 分鐘研磨有 60% 轉換。藉著在空氣中於 900-1100 之間加熱，可漸漸將這些粉末的結構轉換回原來的 t-結構(圖五)。例如，在低於 t-ZrO<sub>2</sub> 的容積穩定溫度(1200 )以下，經過 30 分鐘 1000 的熱處理之後，僅剩下少於 10% 的 m 相(曲線 4)，而經過 30 分鐘 1100 的熱處理更可使晶相完全回復為 t-ZrO<sub>2</sub>，其晶粒大小增大至 18nm 左右(曲線 5)。在所有的熱處理中，取樣均被放在爐內冷卻，並沒有特別的程序來急速冷卻取樣。

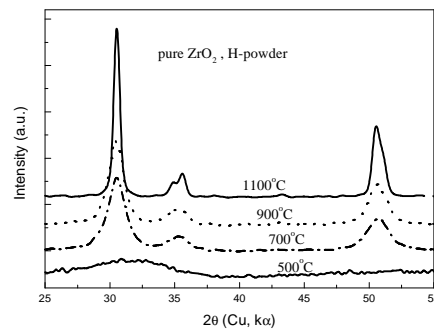
實驗中發現未經 HMDS 先前表面羥基去除之 U-powders (圖六)，隨著溫度的升高和熱處理時間的增加，其比表面積皆會隨之減少，由 300 時的約 250m<sup>2</sup>/g 降至 900 的約 20 幾 m<sup>2</sup>/g，減少的速率非常快。經過 HMDS 先前處理的 H-powders 顯現出強烈的效用 (圖七)，雖然隨著溫度的升高和熱處理時間增加，其比表面積也會隨之減少，不過和 U-powders 大不相同的是其緩慢減少，由 300 時的比表面積約 350 m<sup>2</sup>/g 降至 800 時的約 170 m<sup>2</sup>/g，而兩種不同樣品在相同熱處理溫度有相似之比表面積，比起 U-powders 在 800 時只剩不大於 30 m<sup>2</sup>/g 的比表面積大非常的多，因此較高比表面積晶體的優良性質獲保留，如此於觸媒的應用上應可有較高之效能。



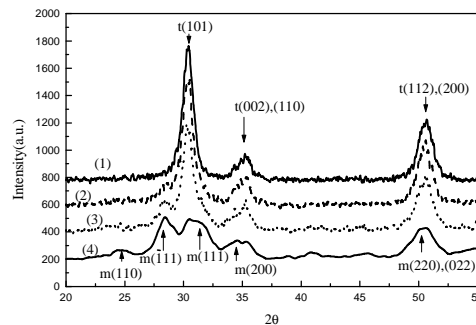
圖一 純的 U-ZrO<sub>2</sub> 於各溫度之 XRD 圖譜



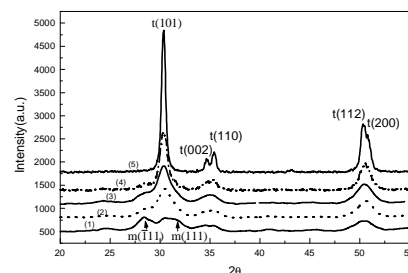
圖二 不同樣品之 Near IR 吸收頻譜圖



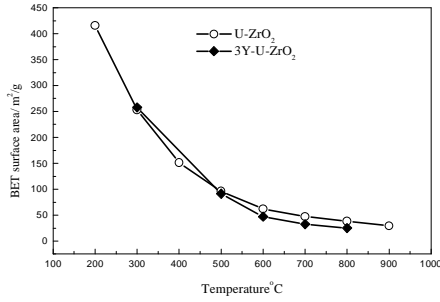
圖三 純的 H-ZrO<sub>2</sub> 粉末各溫度煅燒之 XRD 圖譜



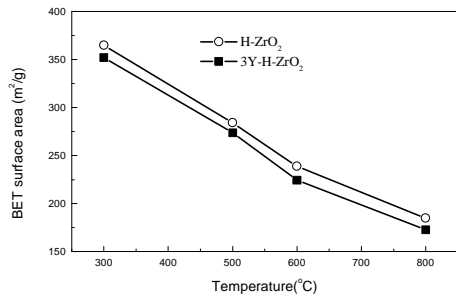
圖四 經不同研磨程度 H-ZrO<sub>2</sub> 發生相變之 XRD 圖譜(1)未研磨;(2)研磨 10min;(3)研磨 20min;(4)研磨 30min



圖五 H-powders 研磨後施以不同熱處理之 XRD 圖譜:(1)未熱處理;(2)900 燒 30min;(3)900 燒 1hr;(4)1000 燒 30min;(5)1100 燒 30min



圖六 U-ZrO<sub>2</sub> 之 BET 比表面積和溫度關係圖



圖七 H-ZrO<sub>2</sub> 之 BET 比表面積和溫度關係圖

#### 肆、參考文獻

1. H. Heuer, "Transformation Toughening in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 70[10], 689 (1987)
2. K. Kiukkola and C. Wagner, "Galvanic Cells for the Determination of the Standard Molar Free Energy of Formation of Metal Halides, Oxides, and Sulfides at Elevated Temperatures," J. Electrochem. Soc. 104[5], 308 (1957).
3. K. Tanabe and T. Yamaguchi, Catal. Today, "Acid-Base Bifunctional Catalysis by ZrO<sub>2</sub> and Its Mixed Oxides," 20, 185 (1994).
4. M. Hino and K. Arata, "Synthesis of Solid Superacid Catalyst with Acid Strength of  $H_0 < -16.04$ ," J. Chem. Soc. Chem. Commun. 851 (1980).
5. K. Arata, "Solid Superacids," Adv. Catal. 37, 165 (1990).
6. R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?" Nature 258, 703 (1975).
7. F. Wakai, S. Sakaguchi, and Y. Matsuno,

"Superplasticity of Ytria-Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals," Adv. Ceram. Mater. 1[3], 259 (1986).

8. I. W. Chen and L. A. Xue, "Development of Superplastic Structural Ceramics," J. Am. Ceram. Soc. 73[9], 2585 (1990).