

高比表面积纳米氧化锆的制备及应用

史丽英, 王 英

(南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210093)

摘 要:氧化锆是一种重要的催化剂及载体。它具有酸碱双功能表面性质, 尤其是它优良的耐热性能在材料领域得到了广泛应用。本文介绍了几种高比表面积纳米氧化锆的制备方法以及在各种新材料领域的应用。

关键词: 纳米; 氧化锆; 溶胶-凝胶; 沉淀

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731 (2004) 增刊-2755-06

1 引 言

二氧化锆是一种具有高熔点、高沸点、导热系数小、热膨胀系数大、耐磨性好、抗腐蚀性能优良的无机非金属材料。其纳米材料因具有比较高的比表面积而有许多重要用途, 近几年来已成为科研领域中的一个热点, 并被广泛应用于工业生产中。由它可以制备出多种功能的陶瓷元件, 在固体氧化物燃料电池^[1]、热障涂层材料、催化剂载体^[2]、润滑油添加剂^[3]、气敏性^[4]、耐磨材料等方面都有一定的应用和发展。本文将对纳米氧化锆材料的制备方法做一个简要的介绍。

2 氧化锆的物理化学性质

氧化锆为白色固体, 分子量 123.22, 熔点 2397 , 沸点 4275 , 硬度较大、常温下为绝缘体、而高温下则具有优良的导电性。氧化锆为多晶相转化的氧化物。250 以下以水合物晶体形式存在, 250~430 之间为无定形相, 430~650 之间为亚安定正方晶系。高于 650 氧化锆则以稳定的单斜晶(m-ZrO₂)存在, 密度为 5.85g/cm³, 高于 1000 时四方晶相(t-ZrO₂)逐渐形成, 直至 2370 只存在四方晶相, 密度 6.16g/cm³, 高于 2370 至沸点温度则为立方晶相(c-ZrO₂), 密度为 6.27g/cm³。ZrO₂在加热升温过程中伴随着体积收缩, 而在冷却过程中则体积膨胀。使用

时为使立方晶体在低温下稳定使其不发生体积变化, 必须进行晶型稳定化处理。常用 Y₂O₃、CaO、MgO、CeO₂ 和其它稀土氧化物作为稳定剂。这些氧化物的阳离子半径与 Zr⁴⁺相近(相差在 12%以内), 它们在 ZrO₂ 中的溶解度很大, 可以和 ZrO₂ 形成单斜、四方和立方等晶型的置换型固溶体。通过速冷避免共析分解, 以亚稳态保持到室温。速冷得到的立方固溶体不再发生相变和体积变化, 称为全稳定 ZrO₂ 写为 FSZ(Fully Stabilized Zirconia)。根据不同的应用条件, 稳定剂可以单独使用, 也可以混合使用, 从而得到具有不同性能的 ZrO₂ 产品。可由外加压力来抑制从而增加四方晶体的低温稳定性。

氧化锆的化学稳定性很高, 不溶于水、盐酸、硝酸和稀硫酸。在加热的条件下能溶于氢氟酸和浓硫酸。它对硫化物、磷化物等也是稳定的。在 300 以上与四氯化碳或光气反应生成四氯化锆。在 600 以上与氯与碳反应也生成四氯化锆。在 1400 以上被碳还原成碳化锆。它是两性氧化物, 所以在高温下可与许多金属氧化物, 氧化钙、氧化钡、氧化镁、氧化镉、氧化稀土和氧化铅等形成固溶体。在较高温度下易于与碱或碱性金属氧化物反应生成锆酸盐。许多硅化物的熔融物及矿渣等对烧结 ZrO₂ 亦不起作用。熔融碱式硅酸盐以及含有碱土金属的熔融硅酸盐, 在高温下对烧结 ZrO₂ 有侵蚀作用。氧化锆表面既具有弱酸性位也具有弱碱性位, 用硫酸进行表面改性可制备酸强度 H₀ 超过-16 的固体超强酸^[5]。最近王英^[6] 等以氧化锆做载体通过负载 KNO₃ 制备出碱强度 H⁻ 超过+26 的固体超强碱。

3 纳米氧化锆的制备方法

3.1 液相法

3.1.1 沉淀法

沉淀法^[7]是将沉淀剂和可溶性金属盐溶液混和得到水合氧化锆的沉淀。经过滤、洗涤、加热分解等

收稿日期: 2004-05-09

通讯作者: 王 英

作者简介: 史丽英 (1979 -), 南京大学化学化工学院 2002 级硕士研究生, 现从事纳米氧化锆及纳米功能材料的研究。

E-mail: shiliying20@163.com TEL:013861147120

步骤制得纳米粉体的方法。该方法简便但易造成局部浓度过高,使沉淀晶粒增长速度加快,生成粒度较粗的粒子,而且还易引入杂质。王焕英等^[8]以氧氯化锆和氨水为原料,用正向化学沉淀和反向化学沉淀两种方法制备得到纳米级的球形氧化锆,平均粒径20nm(如图1所示)。并考察了反应温度,反应浓度,pH值,煅烧温度和时间对粒径的影响。得到最佳反应条件:反应浓度为1.0mol/L,pH值为4~5,反应温度60,550 煅烧4h。并发现反向沉淀法(即金属盐溶液滴入沉淀剂溶液)制得的氧化锆粒子粒径更小,分布更均匀。由于氧化锆在加热和冷却的过程中伴随体积的变化,为了制得一些稳定晶型的氧化锆粉体,可以在其中掺杂一些与 Zr^{4+} 半径相近的金属离子,如Y、Ca、Mg、Ce和其它稀土金属离子。制备时将锆盐的水溶液和掺杂离子的盐溶液按一定比例混和,在搅拌的条件下滴入沉淀剂进行共沉淀。过滤、洗涤、高温煅烧得到掺杂的氧化锆纳米粒子。这种方法称为共沉淀法。Jagadish^[9]等用共沉淀法制备了 Y_2O_3 的氧化锆四方晶纳米粒子。

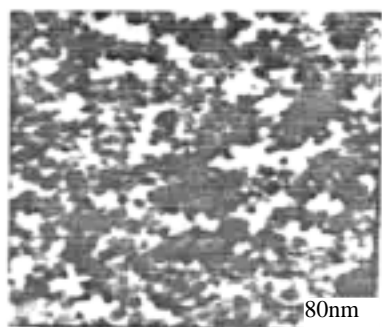


图1 纳米 ZrO_2 的TEM照片

Fig 1 TEM image of nanozirconia

用沉淀法制备纳米氧化锆有比较严重的团聚现象,为了解决这个问题可以在沉淀时加入一些表面活性剂,使其吸附在颗粒的表面,减少颗粒之间形成羟基架桥,同时也减小脱水过程中产生的毛细管力,使颗粒之间的结合强度降低,从而有效地防止颗粒之间形成硬团聚,并用无水乙醇来洗涤沉淀。或者采取冷冻干燥和真空干燥也能有效处理这个问题。王和义^[10]等人用沉淀乳化法在 $ZrOCl_2$ 溶液中加入6-次甲基四胺,使其分解产生氨气,得到沉淀。如果在沉淀中加入壬二酸二乙酯作乳化剂,将制得单斜晶型的 ZrO_2 纳米粉末,加入乙二醇作为乳化剂, ZrO_2 纳米粉末以四方晶体为主(如图2所示)。粒径在7~45nm之间。

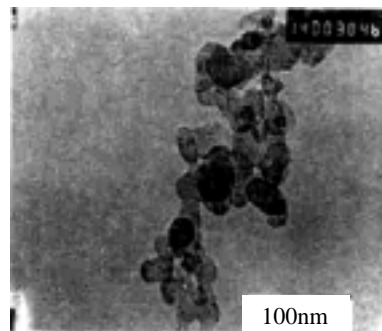


图2 乙二醇作乳化剂时氧化锆TEM图

Fig 2 TEM image of nanozirconia used glycol as emulsion

3.1.2 溶胶-凝胶法

早期的溶胶-凝胶法是用锆醇盐溶解于有机溶剂中,然后加水使醇盐水解或络合的方法形成凝胶,干燥,再进行高温煅烧处理,即可得到氧化锆的纳米粉体。由于锆醇盐比较昂贵,有机溶剂有毒,目前改进的溶胶-凝胶法是用无机盐 $ZrOCl_2$ 水溶液和一定比例的尿素混合,在高于 65 水溶液体系中,尿素不断水解生成氨气来中和体系中的盐酸,生成水合氧化锆的凝胶,用去离子水洗涤除去 Cl^- 离子后,用无水乙醇洗涤以避免团聚,再进行高温煅烧处理制得成品。或用 $ZrOCl_2$ 在沸水中水解生成水合氧化锆和盐酸,盐酸挥发使反应不断往正方向进行,生成的湿凝胶干燥后高温焙烧得到氧化锆纳米粒子。该法的最大优点是产物粒径小,分布均匀,且易于实现高纯化。谢玉群^[11]用二氯氧锆水溶液与环氧氯丙烷在 80 相互作用,制得 $ZrO(OH)_2$ 凝胶,老化,干燥后,再与 600 下焙烧得到氧化锆纳米粒子,这种氧化锆为单斜相,平均粒径为 9.6nm。尹双凤^[12]等人用碱液回流老化的方法制备出纳米二氧化锆。回流老化由氧氯化锆水解得到的水合氧化锆的水凝胶,然后与一定比例的碱溶液回流老化。结果表明,升高回流温度可以提高氧化锆的热稳定性。抑制焙烧过程中氧化锆晶粒的长大,作者在 96 下回流老化的样品在 800 焙烧后是四方相的氧化锆粒子,粒径为 5.2nm。延长老化时间可以提高氧化锆的比表面积,但在 24h 以上比表面积增加得不明显。随着 pH 值的增加纳米粒子粒径减小,比表面增大。在 KOH 中回流, pH 值从 8.5 升到 13, 600 煅烧后,比表面积由 $153m^2/g$ 升到 $295m^2/g$,由单斜和四方混合相转变为四方相,粒径由 16.3nm 减小到 6.0nm。近来,大量的研究工作集中在使用不同的模板剂在溶胶-凝胶体系中合成形貌可控的纳米氧化锆材料。Rao 等^[13] 则用碳纳米管为硬模板合成了氧

化锆纳米管。更多的工作是用离子表面活性剂,如三-羟甲基癸烷^[14]为模板剂,低温下合成中空有序的氧化锆微球和孔性氧化锆。这些纳米具有很好的热稳定性,空气中 500 °C 下焙烧仍能保持孔性结构。作者最近使用 EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P₁₂₃) 为模板,在 40 °C 溶胶-凝胶体系中用氯化锆和氨水合成出了中孔氧化锆,高温煅烧时,在 400 °C 以下能保持孔结构,400 °C 以上时,孔结构消失。实验表明,使用有机模板剂对体系的要求较高,包括前驱体及模板剂的浓度,沉淀及陈化温度等,都对氧化锆粒子的晶体结构及形貌产生极大的影响。

3.1.3 水热法

水热法^[15-18]合成的实质是把前驱物放入加热加压的水热介质中溶解,进而成核、生长,最终形成具有一定粒度和结晶形态的晶粒的过程。由于水热条件下水解反应可得到促进,使在常温常压下反应速度很慢的热学反应,在高温高压下可实现快速反应。水热法^[19]可细分为水热晶化、水热氧化、水热电埋弧、微波水热法等。水热晶化法先将 ZrOCl₂ 经水解沉淀制得 ZrO(OH)₂, 然后与一定量的水一同加入反应釜,经高温高压(100~350 °C, ~15MPa) 反应制得晶粒,再经干燥即得成品。水热氧化法将金属单质在 300 °C 生成氢氧化物,在 400 °C 时与水反应生成氧化锆和氢气。水热电埋弧法是将两块金属电极浸入电解质溶液中,在两电极间加低电压大电流使其放出电火花,从而在短时间内使系统局部产生一个高温高压的区域,这就引起了电极周围电解质流体的剧烈蒸发,并对电极金属产生浸蚀氧化作用,生成金属氧化物并沉积下来。与其它化学方法比较,水热法制备纳米 ZrO₂ 由于不需要高温焙烧等后处理工艺,避免了在这些过程中可能产生的粉体颗粒之间的硬团聚,制备工艺较为简单,制备出的粒子晶粒发育完整,晶形好且大小可控,粒子纯度高、分散性好,粒径小分布范围窄,不易引入杂质。但生产周期长,耗能大,产能小,反应条件对产物影响大。由于水热反应有可能在 100 °C 下反应,使合成更具实际应用意义,因此目前有向低温低压发展的研究趋势。苗鸿雁^[20] 人在相对低的压力下(6~10MPa) 制备出分散性良好、粒径约为 10~20nm 的氧化锆纳米粒子(如图 3 所示)。水热反应的温度升高粒径有所增加,保温时间对其影响不大。Yu^[21] 等人用 ZrO(NO₃)₂ 作原料,150 °C 水热条件下 10min 合成出 10nm 的混合无定形和四方相的氧化锆粒子,在 250 °C 水热 1h 合成出 12nm 的混合单斜相和四方相的氧化锆纳米粒子。作者近期已用水热法将氧化锆纳米粒子负

载在 SBA-15 介孔分子筛上,其比表面可高达八百多。

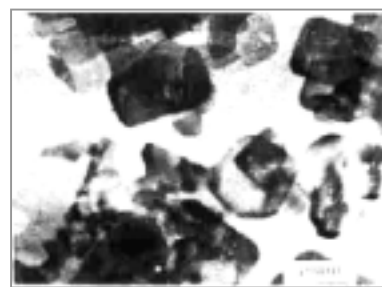


图 3 水热温度 280 °C 制备的纳米 ZrO₂ TEM 照片
Fig 3 TEM image of nanozirconia prepared at 280 °C in hydrothermal

3.1.4 反向胶团法

反向胶团法^[22,23]也称微乳液法,是制备纳米材料的有效方法,反向胶团是指由热力学上稳定分散的两种互不相溶的液体所组成的宏观上均一而微观上不均匀的液体混合物。其中分散相以液滴的形式存在于连续相中,被相界面的表面活性剂分子所稳定。以油包水型反向胶团为例,油相为连续相,相界面为表面活性剂分子所稳定的水相以微液滴的形式存在于油相中。这样溶于水中的反应物之间的化学反应也只能在微小液滴中进行,这样既能形成球形颗粒,也避免了颗粒的进一步长大。杨絮飞和黎维彬^[24] 研究了在水和环己烷和正己醇-triton-X-100 的微乳体系中,几种主要实验参数对由氯化锆制备氧化锆纳米粒子的比表面积及其颗粒大小的影响,在水/环己烷微乳体系中制备的纳米级氧化锆微粒如图 4 所示。实验结果表明,微乳体系中水与表面活性剂的摩尔比、氯化锆的浓度以及微乳沉淀反应的温度都对氧化锆的比表面积有很大影响。随着水与表面活性剂摩尔比 r_0 的减小,氧化锆的比表面积逐渐增大,对应的氧化锆粒子直径随之减小;但当 r_0 低于某一临界尺度时,氧化锆的比表面积反而减小,对应的氧化锆粒子直径增大。氯化锆的浓度对最终氧化锆微粒的比表面积的影响是不同的,在室温时,随着含锆盐浓度的增加,比表面积增大,在 33 °C 时随着含锆盐浓度的增加,比表面积减小。骆锋^[25] 等人在可溶性锆盐溶液—环己烷—聚乙二醇辛基苯醚—正戊醇的微乳液体系中制备了粒径小于 40nm 的超细分散 ZrO₂ 纳米粒子,并在微乳液方法的基础上加入了共沸蒸馏的工艺(如图 5 所示),有效地防止颗粒团聚。

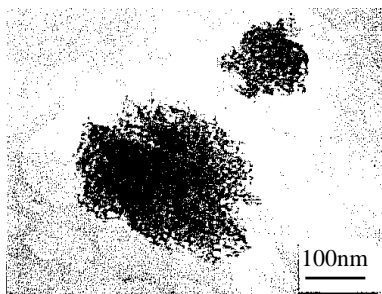


图 4 氧化锆样品的 TEM 照片
Fig 4 TEM image of nanozirconia

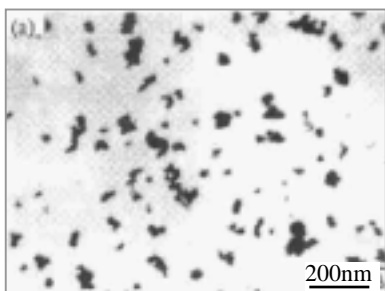


图 5 共沸蒸馏样品的 TEM
Fig 5 TEM image of nanozirconia prepared in coboiling distillation systems

3.2 气相法

3.2.1 物理气相沉积 (PVD)

用高温加热的方法将二氧化锆的固体蒸发,然后急冷,凝聚成纳米粒子。利用惰性气体改变压力,可控制所形成的粒子大小。

3.2.2 化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)

CVD 法^[26-28]是利用挥发性金属盐的蒸汽,通过化学反应生成所需化合物的方法。制备氧化锆纳米材料时,可利用 $ZrCl_4 + O_2 = ZrO_2 + Cl_2$, 或用醇盐加热、分解 $Zr(OR)_4(g) = ZrO_2 + 2ROH + 烯烃$ (式中 R 表示烷基)。也可用气相反应 $ZrCl_4 + H_2O = ZrO_2 + 4HCl$ 。用前驱体和惰性气体或惰性气体与氧气、氢气的混合气体流通过高温反应区发生反应, ZrO_2 形成时具有很高的过饱和和蒸气压,能自动凝聚形成大量的晶核,聚集成颗粒,随气流到低温区急冷后,颗粒生长聚集晶化的过程停止,即可制得纳米材料。最后利用温度梯度将粒子收集下来。CVD 法可通过选择适当的浓度、流速、温度和组成配比等工艺条件实现对纳米材料的组成、形貌、尺寸、晶相等的控制。

3.2.3 喷雾热解法

该法^[29,30]是将锆盐溶液或已形成的 $Zr(OH)_4$ 沉

淀,与可燃性液体混合,在高温时以雾化状态进行喷射燃烧,这样溶剂蒸发,溶液因过饱和而析出固相物质,进而被热分解,得到高纯度的纳米粒子。这种方法操作过程简单,反应一次完成,需要时间短,能够精确控制所合成化合物的最终组成,产物比表面积大,烧结性能好,但颗粒形状较难控制,另外,由于分解后产生的气体往往具有腐蚀性,对设备要求高。张渊明^[31]等人在 $ZrOCl_2$ 溶液中加入氨水产生沉淀,然后以乙醇或水为分散剂,利用喷雾热解法得到 ZrO_2 纳米颗粒,平均粒径 10nm 左右,而且分布较窄,对比乙醇和水这两种分散剂,前者得到的粉末分散性较好,但产率和表面活性比用水作分散剂的低。还有一些改进方法,戴遐明^[32]等将喷雾热解法改进成等离子喷雾热解法,制备出的 ZrO_2 纳米材料纯度高,而且反应的速度也有很大的提高。李报厚等人^[33]采用水热—喷雾干燥法制备出空心球形微粉,该法工艺流程短,微粉纯度高,具有较低的热导率。Djurado^[34]等人采用喷雾热解法制得 6.9~13.2nm 的氧化锆。

3.2.4 乳液燃烧法

用乳液燃烧法^[35]可制得均匀中空的氧化锆粒子。具体步骤有 3 个:乳液的制备;燃烧;粒子的收集。将前驱体与煤油和少量的乳化剂制成乳液,然后将乳液雾化,金属粒子在可燃性溶剂中很快被氧化。燃烧温度控制在 700~1000℃,粒子通过干过滤的过程收集,最后煅烧。Kazumasa Takatori 用乳液燃烧法制出的氧化锆粒径小于 1μm。乳液燃烧法能制得粒径小,分布均匀的氧化锆粒子,生产周期短。

3.3 其它方法

3.3.1 聚合诱导胶体聚集法(PICA)

聚合诱导胶体聚集法^[36]一般是把尿素和甲醛与酸性氧化锆的胶体混合,尿素、甲醛经酸性催化剂聚合。形成的低聚物在与胶体的聚集过程中吸附在胶体表面,然后再进行煅烧。采用 PICA 法制备的氧化锆微球的物理和化学稳定性高,粒径分布较窄,且具有较大的比表面积和孔隙率。PICA 法制备 ZrO_2 微球的研究目前在我国还很少,张东育^[37]对聚合诱导胶体聚集法(PICA)合成用作 HPLC 色谱柱填料基质的多孔氧化锆微球进行了初步的探索和研究。作者以氧氯化锆为原料,用 $(NH_4)_2CO_3$ 和 NaOH 调整锆溶胶的粒径大小和 pH 值,首先得到适合于 PICA 法的锆溶胶,然后加入尿素和甲醛,二者在酸性溶胶中聚合,并将胶态氧化锆颗粒包在其中,烧结后制得多孔氧化锆微球。从实验结果来看,温度、反应物浓度以及烧结的温度和时间都是影响锆球粒径的因素。

3.3.2 低温强碱合成法

黄传勇等用低温强碱合成法^[38]合成氧化锆,先按一定的比例称量分析纯的氢氧化钠和氯化锆,在搅拌磨中进行固相混合,将氯化锆逐步地加入到适当过量的氢氧化钠中进行搅拌混合。以确保氯化锆分子处于强碱环境,用去离子水洗出的搅拌料静置中发现沉淀物快速沉积。此沉淀物不溶于盐酸,而化学沉淀法制得的沉淀完全溶于盐酸中,说明在此方法中无类似水合氧化锆形成。沉淀物经过滤、水洗后置于烘箱中干燥,煅烧得氧化锆粉末。从干燥粉末的衍射环照片可以看到多晶环的存在,说明在室温下已经有晶核形成。低温强碱合成法可以直接在室温下合成氧化锆晶核,经过热处理后,使晶核长大,从而形成完整的、粒径约为7nm左右的氧化锆纳米粒子。低温强碱法具有操作简单,环境污染小,能耗低的优点,是一种绿色合成方法。

3.3.3 置换法

该法^[39]用 $ZrCl_4$ 和 Li_2O 或 CaO 或 MgO 在密封的氩气气氛中研磨,加热到400使之反应,用去离子水冲洗后再用甲醇洗涤,过滤干燥即得氧化锆纳米粒子。Dodd^[40]等人用此法制得32nm的氧化锆粒子。Bohem^[41]等人用气相置换法将 $ZrCl_4$ 气体与 Fe_2O_3 固体反应来制备 ZrO_2 。其具体步骤是,先在 $1cm \times 5cm$ (内径)的石英管中分开放置锆金属和三氧化二铁,石英管抽真空并在低压($\sim 13Pa$)下保持1h以去除固体吸附的气体,然后通入一定量的氯气,密封,反应条件为12~48h,450~950,0.1MPa,反应结束将气体放出收集样品。

4 结论

自80年代以来,随着电子和新材料工业的发展, ZrO_2 主要作为耐火材料应用已成过去,而目前以 ZrO_2 为原料的陶瓷其化学稳定性好,硬度高,耐高温,而且具有优良的导电性能,被广泛用于制造压电元件、陶瓷电容器、气敏元件、固体电解质燃料电池、陶瓷内燃机引擎等方面。它也是很好的催化剂载体,在高新技术领域中的应用异常活跃。随着科技的进步,对氧化锆纳米材料的研究正逐步深入,其制备方法也日益完善。目前使用的制备方法正如上文所述,有液相化学法、气相化学法和其它一些方法。其中使用液相化学法制备时,设备简单,操作容易,成本低廉,故得到普遍推广。而溶胶凝胶法作为一种液相化学制备法,它能制备出粒子分布均匀的氧化锆,因此成为目

前使用最广泛的方法之一。但由于液相化学法制备出的超细粒子易团聚,人们对气相化学法和其它一些方法做了初步尝试,获得了一定的成效。

参考文献:

- [1] Holtappels P, Bagger C. Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, (2): 41-48.
- [2] 李映伟,贺德华,袁余斌,等. 纳米二氧化锆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
- [3] 黄伟九,彭成允,王应芳,等. 纳米 ZrO_2 作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究.[J]. 湘潭矿业学院学报,2001,16(4):28-31.
- [4] 汤皎宁. 水热法制备 ZrO_2 纳米微晶及对乙醇和丁烷气敏性研究.[J]. 化学世界,2002,43(4):177-180.
- [5] Ben jamin U, Jozsef E, Hall W K. On the strength of solid acid.[J]. J Catal., 1991, 127,128-140.
- [6] Wang Y, Huang W Y, Chun Y, et al. Dispersion of potassium nitrate and the resulting strong basicity on zirconia.[J]. Chem Mater, 2001,13(2), 670-677.
- [7] Chuah G K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia.[J]. Catalysis Today, 1999,49:131 - 139.
- [8] 王焕英,宋秀芹. 化学沉淀法制备纳米氧化锆的研究.[J]. 河北师范大学学报,2002,(25):488-491.
- [9] Jagadish C R, Ranjan K P, et al. Pramanik Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ).[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, (20): 1289-1295.
- [10] 王和义,傅依备. 沉淀—乳化法制备二氧化锆纳米粉末技术研究.[J]. 硅酸盐学报,1999,4: 66-68.
- [11] 谢玉群. 超细 ZrO_2 粒子的制备.[J]. 材料研究学报 2000(14):45-48.
- [12] 尹双凤,徐柏庆. 碱液回流老化制备高表面积二氧化锆.[J]. 催化学报,2002(25):214-218.
- [13] Rao C N R, Satishkumar B C, Govind-araj A. Zirconia nanotube chem.[J]. Comm, 1997,1581-1582.
- [14] Antonelli D M. Hollow ordered Zirconia microcage formation by spherical micelle templating with chelating triol surfactants.[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999,28: 505-510.
- [15] Dell A G, Mascolo G. Low temperature hydrothermal synthesis of ZrO_2 -CaO solid solutions.[J]. J Mater Science, 2000,35(3):661-665.
- [16] Shigeyuki S,omiya, Tokuji Akibab Hydrothermal Zirconia Powders.[J]. Journal of the European Ceramic Society,

- (1999)19, 81-87.
- [17] Hee-Jin Noha, Dong-Seok Seob, Hwan Kimb, et al. Synthesis and crystallization of anisotropic shaped ZrO_2 nanocrystalline powders by hydrothermal process.[J]. Materials Letters, 2003, (57): 2425-2431.
- [18] Dell A G, Mascolo G H. Hydrothermal synthesis of ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution at low temperature.[J]. Eur Ceram Soc, 2000,20(2): 139-145.
- [19] 邓淑华, 温立哲, 黄慧民,等. 水热法制备纳米二氧化锆粉体.[J]. 稀有金属, 2003,(27): 486-490.
- [20] 苗鸿雁, 罗宏杰, 王秀峰,等. 低压条件下纳米氧化锆的水热结晶合成.[J]. 陶瓷工程,1998,(32):1-4.
- [21] Kolen koa Yu V, Maximova V D, Burukhinb A A, et al. Synthesis of ZrO_2 and TiO_2 nano crystalline powders by hydrothermal process.[J]. Materials Science and Engineering C, (2003)23: 1033-1038.
- [22] Tai C Y, Lee M H, Lu C H.Preparation of zirconia powder by two emulsion precipitation technique.[C]. Ind Cryst, 14th Int Symp 1999.1437-1444.
- [23] 杨传芳, 陈家镛. 用反向胶团制备稳定 ZrO_2 超细粉的研究.[J]. 无机材料学报,1997,12(5):749-753.
- [24] 杨絮飞, 黎维彬. 在水/环己烷微乳体系中制备纳米级氧化锆微粒.[J]. 物理化学学报, 2002 18(1):5-9.
- [25] 骆锋, 阮建明, 邹俭鹏, 等. 微乳法制备氧化锆纳米粉体.[J]. 硬质合金, 2003,(20):80-83.
- [26] Nubian K, Saruhan B, Kanka B S. et al. Chemical Vapor deposition of ZrO_2 and c/ZrO_2 on mullite fibers for interface in mullite /luninsilicae fiber reinforced composites.[J]. J Eur Ceram Soc, 2000,20(5): 534 544 [4].
- [27] Zhu F A, Zheng Q Q. Preparation of ZrO_2 powder by evaporative deposition of solutions.[J]. Adv Sci Technol, 1999,14:125-130.
- [28] Vladimir V S, Markus W, Horsrt H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis.[J]. J Am Ceram Soc, 2000,83(4): 729 -736.
- [29] Xia B, Lian J D, You C X. ZrO_2 nanopowders prepared by low temperature vapor phase hydrolysis.[J]. J Am Ceram Soc, 2000,83(5): 1077-1080.
- [30] Li Y, Khor K A. The effect of plasma spraying conditions on the spheroidization of zircon and alumina mixtures.[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, (80-90) 532-537.
- [31] 张渊明, 霍慧芳. ZrO_2 超细粒子的制备与表征.[J]. 暨南大学学报, 1998, 19(3):64-68.
- [32] 戴遐明, 邵义, 李庆丰, 等. 离子喷雾热解制备二氧化锆超细粉末的研究.[J]. 硅酸盐学报,1995,23(1):39-43.
- [33] 李报厚, 张登君. 氧化钇和氧化铈稳定氧化锆空心球形陶瓷粉末的研制.[J]. 功能材料,1997,28(5):518-521.
- [34] Djurado1E, Meunier E. Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis.[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998,(141) 191-198 .
- [35] Kazumasa T, Takao T, Naoyoshi W, et al. Preparation and characterization of nano-structured ceramic powders synthesized by emulsion combustion method.[J]. Journal of Nanoparticle Research, 1999,1: 197-204.L .
- [36] Francisco C, Porras L. pore structure and diffusion tortuosity of porous ZrO_2 synthesized by two different colloid-aggregation processes.[J]. J Coll Inter Sci, 1995, 170: 299-307 .
- [37] 张东育. PICA法制备多孔二氧化锆微球的初探.[J]. 锦州师范学院学报, 2002, Vol 1: 25-26.
- [38] 黄传勇, 唐子龙, 张中太. 纳米级二氧化锆粉体合成新方法.[J]. 硅酸盐学报,2000,28 (1): 11-14.
- [39] Dodd A C , Tsuzuki T, McCormick P G. Nanocrystalline zirconia powders synthesised by mechanochemical processing. [J]. Materials Science and Engineering,2001, A301, 54-58.
- [40] Dodd and A C, McCormick P G. Solid State Chemical Synthesis Of Nanoparticulate Zirconia.[J]. Acta Mater, 2001, (49): 4215-4220.
- [41] Bohem A E, Julio A G, Daniel M P. Microstructural characterrization of ZrO_2 particles prepared by reaction of gaseous $ZrCl_4$ with Fe_2O_3 .[J]. J Am Ceram Soc, 2000,83(4): 755-760.

Preparation and application of nano-zirconia with high surface area

SHI Li-ying, WANG Ying

(Department of chemistry & chemical engineering college, Nanjing university, Nanjing 210093, China)

Abstract : Zirconia is an important catalyst and support. It possesses both acid and basic properties, especially because of its excellent heat-resistance it is widely used in the field of functional materials. The present paper reviews the preparation methods of nanozirconia with high surface area and its application in the field of novel materials.

Key words : nano ; zirconia ; sol-gel ; deposition