文章编号:1000-5773(2008)02-0131-06

# $C/ZrO_2$ 复合纳米粉体的快速制备及其机理研究*

王作山[1,2],李凤生[1],刘玉存[2],张景林[2],刘建勋[1]

(1. 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心,江苏南京 210094;
2. 中北大学化学与环境学院,山西太原 030051)

**摘要**:采用激波等离子法制备了 $C/ZrO_2$ 纳米复合粉体。通过 X 衍射、拉曼光谱对复合粉体的晶相组成进行了分析,利用透射电镜(TEM)对复合粉体的粒度、形貌进行了表征,借助热重分析对粉体的组成进行了检测,进一步对粉体的制备机理进行了探讨。结果表明:激波等离子体法可实现 $C/ZrO_2$ 纳米复合粉体的快速制备,所制备出粉体的粒径在 10 nm 左右,复合粉体中碳为石墨相,约占总量的 63%(质量分数),氧化锆占总量的 37%,主相为四方相。

**关键词**:激波等离子;负氧平衡炸药;复合纳米粉体;$C/ZrO_2$

**中图分类号**:O389 **文献标识码**:A

## 1 引 言

纳米复合材料是指两种或两种以上的固相至少在一维以纳米级大小(1~100 nm)复合而成的复合材料。已有的研究表明,多相复合,使纳米复合材料在保留原有纳米材料优点的基础上,还因各组分具有极强的协同效应而获得了单一纳米材料所无法比拟的优越性能[1]。

石墨具有耐高温、抗热震、导热性好、弹性模量高、化学惰性、质量轻等诸多优点,因而具有重要的应用,但单纯石墨存在韧性不足,对裂纹敏感,使其因应用受到限制[2]。克服材料脆性、增加材料韧性是材料研究者的主要任务之一。提高材料韧性的手段有多种,纳米级第二相增韧颗粒已是材料增韧领域研究和发展的重点[3],利用氧化锆马氏体相变是一条行之有效的途径。氧化锆有高韧性,同时还有高温导电性、高熔点、高强度、耐腐蚀、耐磨损等许多优良性能[4],因此,通过 $C/ZrO_2$ 复合,有望制备出保留纳米石墨优点的同时,还具有较高韧性的石墨/氧化锆纳米复合材料。

本工作采用激波等离子法实现了石墨/氧化锆粉体复合纳米粉体快速制备。即以炸药 TNT 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料,利用 TNT 爆轰所形成的激波等离子场,在冲击波、超高温、超高压、强制快冷的条件下瞬间合成出小尺寸、高分散石墨/氧化锆复合纳米粉体,这一研究为石墨/金属陶瓷纳米复合粉体的制备提供了一条简单、快捷的新途径。

## 2 $C/ZrO_2$ 复合纳米粉体的快速制备及其机理研究

### 2.1 样品的制备

将负氧平衡炸药 TNT 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 以质量比 80∶28 混合均匀,压制成密度为 1.60 g/cm$^3$ 的药柱。把药柱固定在实验室自行设计的爆炸容器内,用冷却介质水加以保护,按预定的起爆方式起爆。爆轰后收集经冷却介质"淬火"后富集黑粉的混合液体,用 230 目筛滤掉大颗粒杂物(如雷管残渣及

* **收稿日期**:2007-06-05;**修回日期**:2007-10-15
**基金项目**:江苏省博士后基金(0502021C)
**作者简介**:王作山(1969—),男,博士后,副教授,主要从事超微粉体的制备及其应用研究. E-mail:zuoshanwang@sina.com

金属导线等),经过沉降真空抽滤得到黑色粉末,对黑粉用盐酸进行处理,处理后的粉体用去离子水洗至中性,进行干燥得到 $C/ZrO_2$ 复合粉体。

### 2.2 样品的表征

采用日本理学公司生产的 D/Max-ⅢB 型 X 射线衍射仪对复合粉体进行物相分析,衍射靶为 $CuK_\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm),管电压为 50 kV,管电流 150 mA,收集 $2\theta=10°\sim80°$ 的衍射峰,确定粉体的组成;采用英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw(invia)-1000 激光共焦拉曼光谱仪评估爆轰产物中碳石墨化的有序程度。室温下采用背散射方式,用 $Ar^+$ 激光器的 514.5 nm 线激光,探测器的扫描范围 100～2000 $cm^{-1}$,入射光功率 5 mW,单色仪狭缝宽 24 μm,光斑直径 1～2 μm;采用日本电子株式会社生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)检测目标粉体的形貌、粒径分布。

### 2.3 样品组成分析

采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C 型热重分析仪器对复合粉体组成含量进行分析,升温速率 10 K/min,空气流速 20 mL/min,量程 50～900 ℃,氧化铝质样品池。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 产物 XRD 分析

在水介质的保护下爆轰,负氧平衡炸药 TNT 与 $ZrOCl_2\cdot8H_2O$ 混合药柱爆轰得到黑色的爆轰产物,经酸洗、过滤、干燥可得到黑色复合粉末。其中酸洗的目的主要是去除爆轰过程中由于雷管导线所引入的金属氧化物杂质。对干燥好的产物样品进行 XRD 晶相分析,其结果如图 1 所示。

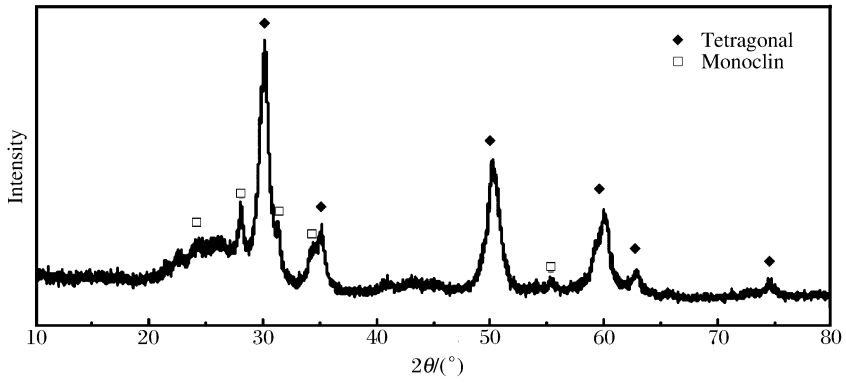



图 1 复合粉体的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of compound powder

从图 1 中可以看出,产物主峰的 $d$ 中值分别为 2.963、2.550、1.817、1.541、1.476、1.270 衍射峰的位置和强度与 JCPDS 卡上的 50～1089 号相吻合,从而证实粉体的主要组成为四方相 $ZrO_2$ 粉末,主峰的宽化比较严重,其中最强峰出现在(011)晶面,$2\theta$ 为 30.14°,半高宽为 1.080,应用 Scherer 公式计算,粉体晶粒尺寸为 9.2 nm。此外,少量的杂峰 $d$ 中值分别为 3.171、2.848、2.599、1.653 衍射峰的位置和强度与 JCPDS 卡上的 37～1484 号相吻合,说明该物相为单斜相 $ZrO_2$,该相主峰出现在(-111)面,$2\theta$ 为 28.12°,半高宽为 9.160,应用 Scherer 公式计算,粉体晶粒尺寸为 0.98 nm,此时,单斜相的粉末粒度更小。复合粉体中氧化锆的主体相为四方相,主相中伴有极少量的单斜相是由四方相降温所形成的,这是由于在不同温度下,氧化锆有 3 种晶型存在,即单斜晶系(m-$ZrO_2$)、四方晶系(t-$ZrO_2$)和立方晶系(c-$ZrO_2$),3 种晶型氧化锆的密度分别为:单斜相 5.65 g/$cm^3$,四方相 6.10 g/$cm^3$,立方相 6.27 g/$cm^3$。其晶型转化[5]如下

$$\text{m-}ZrO_2 \overset{1170\ ℃}{\rightleftharpoons} \text{t-}ZrO_2 \overset{2370\ ℃}{\rightleftharpoons} \text{c-}ZrO_2 \overset{2715\ ℃}{\rightleftharpoons} \text{液相}$$

单斜晶系与四方晶系之间的转变伴随有 3%～5%的体积变化。加热时,单斜晶转变为四方晶,体

积收缩;冷却时,四方晶转变为单斜晶,体积膨胀。激波等离子制备复合粉体过程是一个温度逐步降低的过程,较小的颗粒尺寸,较大的比表面积,使晶粒表面具有较高的表面能,处于晶粒表面层的高温亚稳态结构四方相容易转变成单斜相,少量的单斜相便由此形成,但这个过程很短,因此复合粉体中单斜的含量很少。纳米石墨典型的(002)面特征峰出现在 $2\theta$ 为 25.94°,该峰因为与单斜相氧化锆的(-111)面特征宽化峰部分重叠,从而在谱图上呈现出馒头状的连续峰,对此可进一步采用拉曼光谱对样品进行检测。

### 3.2　产物 Raman 光谱分析

XRD 谱图具有较高的背底,在 20°～30°之间出现低而宽连续的峰,对复合粉体进行拉曼光谱分析,结果如图 2 所示。

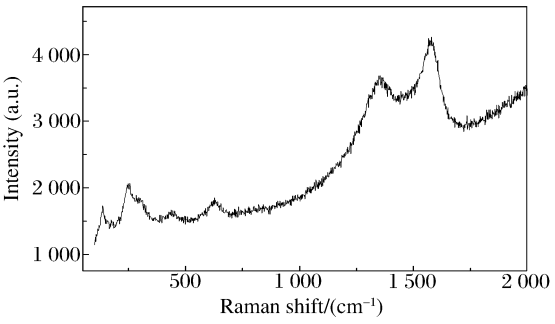



图 2　复合粉体的 Raman 光谱

Fig. 2　Raman spectrum of compound powder

从产物的拉曼谱图中可以看出,复合粉体在高波数 1 352.52 $cm^{-1}$ 和 1 578.94 $cm^{-1}$ 处出现了两个宽化 Raman 峰,它分别对应 $sp^2$ 结构的石墨的特征峰 D 峰和 G 峰,说明复合纳米粉体中的碳为石墨相。但与高纯石墨的特征峰 D 峰(1 354 $cm^{-1}$)和 G 峰(1 580 $cm^{-1}$)相比,这两个宽化峰的峰位分别出现了 1.48 和 1.06 $cm^{-1}$ 波数的偏移,这在相关的研究中也有相似的报道[6],是由纳米材料特有的尺寸效应造成的。

纳米石墨粉的晶粒尺寸可以由 Raman 峰的半高宽或峰移近似估计。Nemannich 在研究金刚石薄膜过程中,给出了晶粒的大小与 Raman 峰的半高宽的对应关系近似公式

$$\overline{\omega}L = 70\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{1}$$

式中:$L$ 为完整晶粒的大小(单位:nm),$\overline{\omega}$ 为 Raman 峰的半高宽($cm^{-1}$)。对 Raman 谱线用 Lorentz 函数进行拟合,得到的 Raman 峰的半高宽为 178.3 $cm^{-1}$,运用(1)式可计算出复合粉体中石墨的晶粒尺寸为 0.39 nm。复合纳米产物的 Raman 谱线在 1 620 $cm^{-1}$ 没有观测到任何的 Raman 峰,这说明纳米复合粉体中不存在 $sp^2$ 结构的畸变碳材料。在 1 321 $cm^{-1}$ 附近也没有明显的宽化峰,由此说明产物中的碳不存在 $sp^3$ 结构的金刚石相。

同时,在图 2 的低波数 100～700 $cm^{-1}$ 段出现连续起伏的低宽化峰,这是小尺寸四方相纳米 $ZrO_2$ 被激发形成的特征峰。常温下,亚稳态四方相氧化锆存在一个临界尺寸,当粉体粒径小于临界尺寸时,四方相氧化锆是热力学稳定的。由商群理论分析[7]四方相 $ZrO_2$ 有 6 个一级拉曼激活模,$\Gamma = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$,分别归属于 $A_{1g}$、$B_{1g}$ 和 $E_g$ 模式,在 250、319、437、630 $cm^{-1}$ 处出现了纳米四方相 $ZrO_2$ 特征震动峰,而且所有震动峰均表现为一个较宽的吸收带,也再次证明纳米复合粉体中氧化锆为四方相。此外,在拉曼图谱的最左边 137 $cm^{-1}$ 处出现一个较弱的低峰,归属为单斜相氧化锆的特征峰,这与复合粉体 X 射线衍射中检测出有单斜相氧化锆存在是相吻合的。

高纯石墨的 Raman 谱线呈对称样式,而产品的 Raman 谱线整体表现为在低波数方向上带有尾巴的非对称,这可以用声子限制模型加以解释[8]。在无限的晶体中,由于声子和入射光的动量守恒,只有布里渊区中心 $\Gamma$ 点($q=0$)附近的声子才对 Raman 光谱有贡献。而对于有限的晶体,声子被限制在晶界和缺陷的空间内,这样就造成了声子动量的不确定性,使得布里渊区中心 $\Gamma$ 点以外($q\neq 0$)对 Raman 光谱也有贡献,所以在微晶的 Raman 波谱里,出峰位置向低波数方向移动,而且在低波数一侧出现托尾,最终表现为形成非对称的 Raman 谱图。同时,非对称的形成 Raman 谱图,也反证了一次晶粒具有细小的微晶结构。结合 XRD 可知,纳米复合粉体是由石墨相碳和四方相氧化锆共同构成。

### 3.3　复合粉体的透射电镜表征

采用透射电镜(TEM)对前驱体粉末形貌及尺寸进行观察,其结果如图 3 所示。复合粉体的透射电镜表明,复合粉体大小比较均匀,结合尺寸复合粉体的 X 射线衍射图可知在 10 nm 左右。同时,从电子衍射图像可以清晰地看见衍射环和衍射点,说明纳米粉体为多晶结构,其中有少量发育良好的单晶颗粒存在。

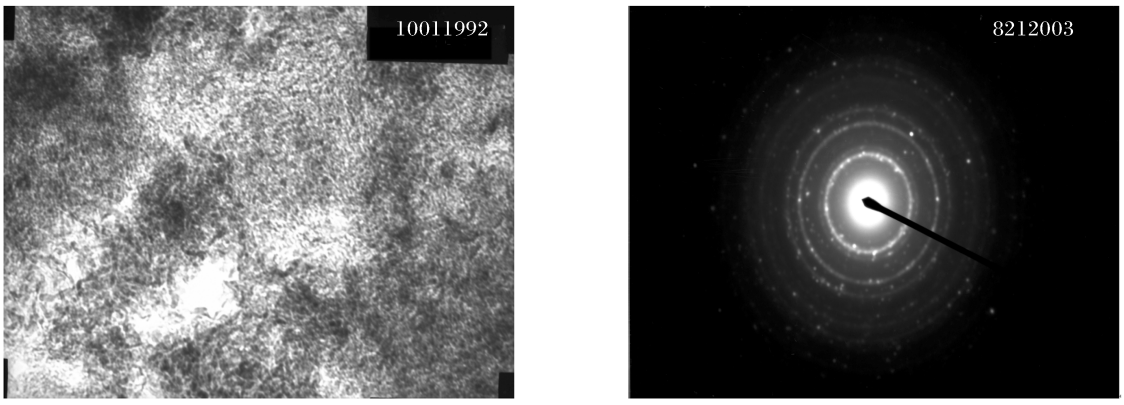



图 3 复合粉体的透射电镜图($\times 10^5$)与电子衍射图像

Fig. 3 TEM and electron diffraction micrograph of compound powder

### 3.4 纳米复合粉体的组分含量分析

利用通过碳气相氧化的可去除性,采用热分析检测复合粉体中组成的含量,结果如图 4 所示。从前驱体的 TG-DTA 曲线可以看出,在温程 23～900 ℃区间内,存在两个明显的放热峰。从室温到 230 ℃样品呈恒重,单臂天平的浮力效应以及纳米复合粉体所具有的较强的吸附性使热重曲线从1.2处起始。从 230 ℃开始 TG 曲线出现缓慢的失重,在 338 ℃左右处出现一个低温放热峰,对应 TG 曲线出现一个快速的失重过程,这是由于前驱体中存在少量的非晶化纳米碳。较小的颗粒尺寸使其具有较高的活性,因此在低温下容易被氧化,在 400 ℃之前几乎被完全氧化。从 400～508 ℃温程内 TG 曲线比较平缓,说明这一过程石墨发生了缓慢氧化,随着温度的继续升高,TA 曲线在 638 ℃出现一个高温放热峰,同时 TG 曲线陡然下降,说明纳米石墨在这段温程内发生了快速氧化反应,短时间内放出大量的热,当温度为 700 ℃时, TG 曲线呈平台趋势,表明纳米石墨被完全除去。综合 TG-DTA 曲线可知,纳米复合粉体中碳为石墨相,约占粉体总量的 63%,氧化锆主相为四方相,约占粉体总量的 37%。

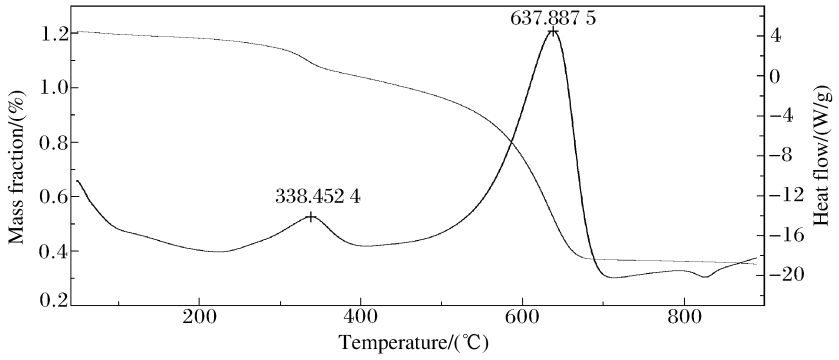



图 4 复合粉体的热分析图

Fig. 4 DTA/TG curve of compound powder

### 3.5 激波等离子制备机理研究

炸药爆轰是化学反应的最激烈形式,其反应的瞬间能使爆轰区的某一邻域内形成强冲击、超高温、超高压的等离子场。激波等离子体就是靠冲击波在试样气体中通过时,试样气体受绝热压缩产生的高温产生等离子体[9]。在起爆药柱冲击波作用下,主体炸药 TNT 瞬间爆轰,这是快速的爆炸反应,其反应方程式如下

$$2C_7H_5N_3O_6 \longrightarrow 5H_2O + 3.5CO + 1.75CO_2 + 3N_2 + 8.75C \tag{2}$$

剧烈的爆炸化学反应使爆轰区爆炸产物的初始压力可达到 18～25 GPa 以上,温度可高达 3 000～3 500 K[9],爆轰所形成的高温、高压、强冲击波可使 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 迅速分解并汽化,但与爆轰反应相

比，这是一个慢过程，其反应方程式为

$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 2HCl + 7H_2O \quad (3)$$

有水袋保护、悬挂在空中的 TNT 药柱爆炸可看作空中的点爆炸，形成的是以爆心为中心逐渐向外扩展的球形激波。在激波的传播过程中，存在着气体的粘性摩擦、热传导和热辐射等不可逆的能量损耗，随着能量的衰减，反应区温度迅速下降，爆轰产物迅速晶化形成无数的晶核，由于强冲击的扰动，使晶核处于高度分散状态，同时，超分散的自由碳原子在氧化锆微晶表面沉积，同时发生结构重组形成石墨。上述过程很短，一方面对于球形激波而言，由于传播过程中所波及的范围（体积）与距离 $R$ 的三次方成正比，因此，受压缩的气体量增加很快，其单位质量受压气体所得到的能量随波的传播减少得很快，球形激波将很快衰减为声波，相应的能量耗散过程极快[10]。另一方面水介质的强制快冷，使反应场的温度因为热传导而迅速降低，这一过程决定了目标产物的晶化时间极短，在较高的压力和温度下，氧化锆以亚稳态四方相存在。随着能量继续耗散，反应区一旦进入常温状态，团聚就将失去外界热动力，生长会立即停止，和固相加热高温转向不同，激波等离子制备纳米氧化锆是一个在高温环境下，由液态晶化析出直接成相的过程，因此这一过程时间很短，形成的晶相也成亚稳态四方结构。

准确地预测粉体的组成是对理论分析正确与否的有效验证。根据(2)式可计算出 80 g TNT 爆轰可生成 18.5 g 碳，由(3)式可以求出 28 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 生成氧化锆 10.69 g，理论计算和实际检测结果对比如表 1 所示。

**表 1　C/$ZrO_2$ 复合纳米粉体组成理论预测和实际检测的对比**

**Table 1　The predicted and measured composition of C/$ZrO_2$ nanocomposite powder**

| Compose | Theory value | Practical value | Compose | Theory value | Practical value |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbon content $w_C$/(%) | 63.1 | 63 | $ZrO_2$ content $w_{ZrO_2}$/(%) | 36.9 | 37 |

由表 1 可以看出，理论分析和实际检测结果完全吻合，说明对激波等离子制备纳米复合粉体的过程分析是准确的，同时也为该方法对复合粉体成分的调控提供了理论依据，即改变原料的组成，使复合纳米粉体中氧化锆的含量在低于 37%（质量分数）范围内可调，高于 37%时，复合粉体的颗粒大小均匀性变差，这在已有的试验中已得到初步的验证。

综上所述，整个激波等离子合成过程可以看作由两个反应共同构成，其中 TNT 爆轰反应产生的高温、高压、强冲击使 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 分解快速完成，而强制快冷和球形冲击波场快速衰减，则有效地控制了复合粉体的晶化时间，使复合粉体来不及生长，从而实现了小尺寸复合粉体的制备。在这一快速合成纳米复合粉体的过程中，TNT 不仅是等离子场形成的能量来源，同时爆轰产物纳米石墨则是复合粉体的重要组成。

## 4　结　论

（1）激波等离子技术可快速制备碳/氧化锆纳米复合粉体，复合粉体颗粒呈球形，颗粒尺寸在 10 nm 左右。

（2）晶相分析表明，纳米复合粉体中碳为石墨相，$ZrO_2$ 主相为四方相，同时含有少量的单斜相。

（3）热重分析表明，复合粉体中碳占粉体总量的 63%（质量分数），氧化锆约占 37%。

（4）改变原料组成，可在一定范围内改变复合粉体组成的配比。激波等离子制备 C/$ZrO_2$ 复合粉体为其它碳/氧化物纳米复合材料的制备提供了一条全新、快捷的途径。

## References:

[1]　Xu G C, Zhang L D. Compound Nanomaterial [M]. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company, 2003: 3-23. (in Chinese)

徐国财，张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2003：3-23.

[2] Zhou Z F. Compound Material Science [M]. Wuhan: Wuhan Industry Publishing Company, 1997: 245-254. (in Chinese)
周祖福. 复合材料学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997: 245-254.

[3] Shen Y F, Lu L C, Cheng X. Processes in Nanocomposite Ceramics with Alumina Matrix [J]. Journal of Jinan University (Sci & Tech), 2001, 16(1): 105-107. (in Chinese)
申玉芳, 芦令超, 程 新. 氧化铝基复合陶瓷的加工 [J]. 济南大学学报(自然科学版), 2001, 16(1): 105-107.

[4] Tan Q Q, Tang Z L, Zhang Z T, et al. Study on the Process and Properties of Nano-Sized Polycrystal Zirconia Powders by Co-Percipitation in Super-Alkaline Medium [J]. Rare Materials and Engineerring, 2003, 32(12): 1025-1028. (in Chinese)
谭强强, 唐子龙, 张中太, 等. 纳米四方多晶氧化锆粉末的超强碱共沉淀法制备及性能表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1025-1028.

[5] Zhang L, Fan S G. Study on Toughening Mechanism and Capability of $ZrO_2$ Ceramics [J]. Advanced Ceramics, 2002, 4: 23-26. (in Chinese)
张 林, 范仕刚. 氧化锆增韧陶瓷的研究进展 [J]. 现代陶瓷技术, 2002, 4: 23-26.

[6] Wen C, Li X. Sun D Y, et al. Raman Spectrum of Nano-Graphite Synthesized by Explosive Detonation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(1): 54-57. (in Chinese)
文 潮, 李 迅, 孙德玉, 等. 炸药爆轰法制备的纳米石墨的拉曼光谱 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 54-57.

[7] Wang D Z, Hou B H, Chen S Y, et al. Phase Structure and Size Effect of Nanometer $ZrO_2$ [J]. J Instrument Analysis, 1997, 16(5): 1-4. (in Chinese)
王大志, 侯碧辉, 陈树愈, 等. 纳米氧化锆物相和尺寸效应 [J]. 分析测试学报, 1997, 16(5): 1-4.

[8] Ager J W, Veirs D K, Rosenblatt G M. Spatially Resolved Raman Studies of Diamond films Grown by Chemical Vapor Deposition [J]. Phys Rev B, 1991, 43: 6491-6499.

[9] Zhao H Q. Plasma Chemistry and Its Application [J]. University Chemistry, 1994, 9(4): 1-8. (in Chinese)
赵化侨. 等离子化学及应用 [J]. 大学化学, 1994, 9(4): 1-8.

[10] Song Q C, Yang C H, Jin S H. Dynamite Theory [M]. Beijing: Weapon Industry Publishing Company, 1997: 194-289. (in Chinese)
松全才, 杨崇惠, 金韶华. 炸药理论 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997: 194-289.

# Rapid Preparation and Characterization of Carbon/Zirconia Nanometer Composites

WANG Zuo-Shan[1,2], LI Feng-Sheng[1], LIU Yu-Cun[2],
ZHANG Jing-Lin[2], LIU Jian-Xun[1]

(1. *National Special Superfine Powder Research Center of Engineering and Technology, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing* 210094, *China*;
2. *Powder Engineering Research Center, North China University, Taiyuan* 030051, *China*)

**Abstract**: Nanometer carbon/zirconia compound powder was synthesized via novel shock wave plasma technique. X-ray diffraction and Raman spectrum were respectively used to characterize the crystal phase composition of the compound powder. Transmission Electron Microscope was used to observe the size and appearance of the as-synthesized powder, precursor and the as-synthesized product. The composition of the compound were tested through DTA/TG analysis. The preparation mechanism was also discussed. The results indicated that the carbon/zirconia compound powder of 10 nm in diameter was synthesized via shock wave plasma technique. The components of the compound powder include 63% (mass fraction) graphite and 37% tetragonal zirconia.

**Key words**: shock wave plasma; negative-oxide balance dynamite; nanometer composites; carbon/zirconia