

CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物的制备及协同抛光性能

胡建东¹ 李永绣^{*,1,2} 程昌明¹ 柴明霞^{1,3} 冯晓平¹ 周雪珍¹ 辜子英^{1,2}

(¹ 南昌大学稀土与微纳功能材料研究中心, 南昌 330047)

(² 南昌大学化学系, 南昌 330047)

(³ 青海大学化工学院应用化学系, 西宁 810016)

关键词: 抛光; CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物; 相组成; 颗粒形貌

中图分类号: O614.33; TF123.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)07-1354-05

Preparation and Synergetic Polishing of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide

HU Jian-Dong¹ LI Yong-Xiu^{*,1,2} CHENG Chang-Ming¹ CHAI Ming-Xia^{1,3}

FENG Xiao-Ping¹ ZHOU Xue-Zhen¹ GU Zi-Ying^{1,2}

(¹Research Center for Rare Earths & Nano/Micro Functional Materials, Nanchang University, Nanchang 330047)

(²Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047)

(³Department of Application Chemistry, Qinghai University, Xining 810016)

Abstract: Sub-micrometer ultra fine CeO₂-ZrO₂ mixed oxides have been prepared by milling solid cerium carbonate and zirconium oxy-chloride with ammonia and followed by filtering, drying and calcining procedures. The effects of Ce/Zr molar ratio, milling time and calcining temperature on the phase composition, particle size and morphology, surface charge, as well as the polishing property were investigated. The results show that the mixed oxide calcined at 1 000 °C is composed of cubic ceria doped with zirconium and tetragonal zirconia doped with cerium, and the phase composition varies with calcination temperature and the Ce/Zr molar ratio. The monoclinic zirconia is observed when decreasing calcination temperature and shortening milling time, demonstrating that milling and calcining can force the phase transformation from monoclinic zirconia to cerium stabilized tetragonal zirconia and zirconium doped cubic ceria solid solutions. The removal rate for the optical glass polishing varies with Ce/Zr molar ratio. A synergetic polishing effect is found when Ce/Zr molar ratio below 4, and the optimal Ce/Zr molar ratio is 1:1. At the same time, the cubic ceria content, density, particle size and surface charge all increase when calcination temperature increasing from 800 °C to 1 100 °C. However, the particle morphology changes from disperse quasi-sphere to irregular aggregation and the maximal removal rate for optical glass polishing lies at 1 000 °C. These facts show that the polishing property of the synthesized ceria-zirconia mixed oxide is affected by the particle physical characteristics comprehensively.

Key words: polishing, CeO₂-ZrO₂ mixed oxide, particle physical characteristics

收稿日期: 2006-03-26。收修改稿日期: 2006-05-09。

国家自然科学基金(No.59764001, No.201610002)和江西省自然科学基金(No.02007, No.Q97001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxli@ncu.edu.cn

第一作者: 胡建东, 男, 36 岁, 博士研究生; 研究方向: 稀土化学与材料。

由于铈锆复合氧化物在催化^[1-3]、燃料电池^[4]、陶瓷^[5]等领域具有广泛的应用而受到国内外学者的普遍关注。有关其合成方法和应用性能的研究也已相当广泛,但大多数是采用化学法和高温固相反应法来合成,而且主要是针对催化和陶瓷应用目标来开展的^[6,7]。事实上,氧化锆和氧化铈两种氧化物均可用于光学玻璃的抛光,尤其是氧化铈基抛光粉在阴极射线管玻璃、光学玻璃、液晶显示器玻璃和电脑光盘抛光方面的应用,对于推动相关技术的发展起着十分重要的作用^[8-9]。随着超高密度集成电路的发展,对表面平整化所用抛光或研磨材料的要求越来越高,因此,如何制备切削速度快、被抛表面精度高、生产成本低、外观漂亮的新型抛光材料是当前半导体和微电子领域的重点研究内容之一。

影响氧化物抛光性能的主要因素包括组成、结构、颗粒度、表面电性和化学活性^[10-14]。这些特性一方面可通过合成条件的改变和制备过程的优化来加以调控,另一方面也可以通过多种氧化物的合理复配来调节^[15]。本工作在前文^[16-23]研究工作的基础上,从提高抛光性能的目标出发,以氯化氧化锆、水合碳酸铈及氨水为原料,用湿固相机械化学反应法制备CeO₂-ZrO₂超细粉,研究了制备条件对铈锆复合氧化物的组成、结构及其它物理性能的影响及其与抛光性能之间的关系。证明CeO₂与ZrO₂的相互固熔可以提高抛光效果,具有显著的协同抛光作用。

1 实验部分

1.1 超细铈锆复合氧化物的制备

按设定的Ce/Zr物质的量之比,如10:0,8:2,6.5:3.5,5:5,3:7,2:8,0:10,取水合二氯化氧化锆(江西晶安高科技公司)和水合碳酸铈(江西金世纪新材料有限公司),与稍过量的浓氨水搅拌混合成浆状,装入尼龙罐中,按料球比1:5加入玛瑙球,在行星式球磨机上以一定转速球磨一定时间后取出,经压滤、洗涤、烘干后得到相应的水合铈锆氧化物前驱体,在设定温度下焙烧一定时间即得铈锆复合氧化物Ce_xZr_{1-x}O₂(*x*分别为:1.0,0.8,0.65,0.5,0.3,0.2,0)超细粉。样品物相用D8 ADVANCE(德国BLUKER-axs公司)X-射线衍射仪,以铜靶($\lambda=0.15406$ nm)作辐射源测定;粉体粒度和粒度分布用珠海欧美克LS-601激光粒度仪测量;煅烧产物的形貌分析是将样品超声分散于乙醇溶液中,然后滴加到干净的适当大小的硅片上凉干,用导电胶贴在Hitachi JEOL

JSM-6330F扫描电镜的样品台上观察;粉体表面电荷用微电泳仪(上海中晨)测定,测定温度为15℃,悬浮液pH=7。松装密度的测定是将约10 g氧化铈锆粉未经一干燥漏斗自然流入一已称重的量筒中,准确称量和读取体积数据,用氧化铈的实际重量除以体积数即可求得样品的松装密度。

1.2 抛 光

取复合氧化铈抛光粉50 g,加入1700 mL去离子水,再加入10 g六偏磷酸钠(分析纯)作分散剂,调配成中性抛光浆液,经超声分散15 min后用UNIPOL802自动精密研磨抛光机(沈阳科晶)对光学玻璃(F1、K9)进行抛光。抛光加工设备的结构示意图如图1。具体方法是:将已准确称量的三块已平整化的圆形平面玻璃用胶粘合在载料块上,并倒扣在贴有聚氨酯抛光垫的铸铁研磨抛光盘上,采用搅拌循环泵将抛光浆液给料于抛光盘上进行抛光,抛光机轴转速100 r·min⁻¹,压力为660 N·cm⁻¹,室温约为15℃,抛光时间为1 h。抛光结束后,将载料块加热到粘胶熔化,取出玻璃,用酒精溶洗玻璃表面残存的粘胶,干燥后称重,用差减法测定抛蚀量,计算单位玻璃表面的抛蚀量,并将其换算成单位时间的切削厚度,以此来表征抛光粉的抛光速率。

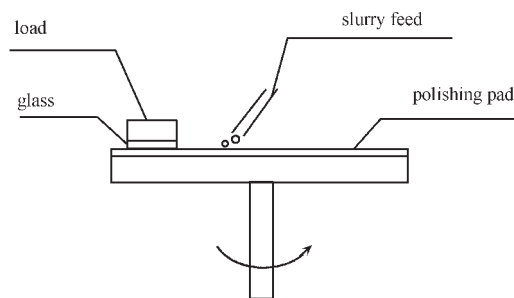


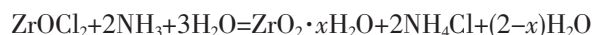
图1 抛光加工设备结构示意图

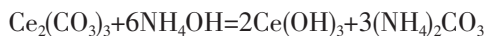
Fig.1 Schematic outline of polishing process

2 结果与讨论

2.1 前驱体的机械化学反应法制备

将氯化氧化锆、水合碳酸铈及氨水共混球磨,所得悬浊浆料分散性好、过滤快、易于洗涤。过滤洗涤后可得到暗白色的滤饼,表明沉淀物中的铈只有部分被氧化,而大多数仍然是以Ce(OH)₃与水合氧化锆共存。由于反应混合物是在密闭的玛瑙罐中进行球磨,氯化氧化锆和碳酸铈与氨水的机械化学反应可表示为:



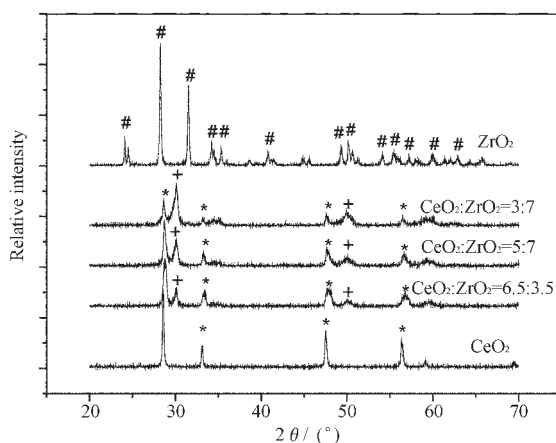


氢氧化锆是易溶物质,易于与氨水反应产生沉淀物,但形成的沉淀对原料物质的包裹严重。而球磨则可以消除这种包裹,促进反应的继续进行。碳酸铈与氨水发生反应,形成氢氧化铈,属于由一种难溶物向另一种难溶物的转化,其动力学因素是影响反应速度的主要因素之一。粉末状的碳酸铈在玛瑙球的高速撞击下切削成微小的颗粒,可以从热力学和动力学两个方面强化碳酸铈与氨水反应,并使产物立即与形成的氢氧化锆共混,得到均匀的铈锆复合氢氧化物。滤饼经干燥后,可得淡黄色的复合氧化物前驱体,表明 Ce^{3+} 在干燥过程中可被空气中的氧气氧化为 Ce^{4+} 离子,形成水合氧化铈。前文^[7]的研究结果表明,前驱体二次粒子的粒径随球磨时间的增加而减小,到 4 h 后趋于稳定,而且经球磨所得前驱体干燥产物的 X-射线衍射图没有明显峰出现,说明生成的前驱体是无定形的。当铈锆比例较小时(如 Ce/Zr 物质的量之比=16/84),球磨 4 h 后干燥的前驱体在 400 °C、600 °C、800 °C 下煅烧 2 h 后所得的铈锆复合氧化物均以氧化铈稳定的四方相氧化锆固溶体存在。

2.2 Ce/Zr 物质的量之比、煅烧温度和球磨时间对铈锆复合氧化物相组成的影响

以不同 Ce/Zr 物质的量之比配料,球磨反应前驱体经 1 000 °C 煅烧 2 h 所得铈锆复合氧化物的 XRD 衍射图如图 2。结果表明:它们主要由掺有氧化锆的立方萤石型氧化铈和掺有氧化铈的四方相氧化锆固溶体组成。其相比比例随复合氧化物中铈锆物质的量之比的变化而变化。图中结果还表明:该温度下煅烧的纯氧化铈和氧化锆分别为立方萤石型和单斜相结构,随着 Zr^{4+} 离子比例的逐渐升高, Zr^{4+} 可以进入 CeO_2 晶格中取代 Ce^{4+} 格位形成掺有氧化锆的立方萤石型氧化铈固溶体。由于 Zr^{4+} 离子半径(0.084 nm)小于 Ce^{4+} 离子半径(0.097 nm),所以发生取代后晶体发生变形,晶格参数 a 减小,立方相氧化铈的特征衍射峰($2\theta=48.50^\circ$)也随之向高角度方向移动。另一方面, Ce^{4+} 也可以进入 ZrO_2 晶格中取代 Zr^{4+} 格位形成掺有氧化铈的四方相氧化锆固溶体,表明铈进入氧化锆晶格有利于热稳定性好的四方相氧化锆的形成。因此,随着 Zr^{4+} 离子比例的逐渐升高,以氧化铈为主的立方相含量减少,而以氧化锆为主的四方相含量增加。

与此同时,我们还进行了另外一组试验。按铈锆



Notes: # : monoclinic ZrO_2 ,

* : cubic CeO_2 or $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$,

+ : tetragonal $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$

图 2 不同 Ce/Zr 物质的量之比的复合氧化物的 XRD 图(球磨 4 h 后于 1 000 °C 煅烧 2 h)

Fig.2 XRD patterns of Ceria-Zirconia mixed oxide with different molar ratios of Ce/Zr (milling 4 h and then Calcining at 1 000 °C for 2 h)

物质的量之比 1:1 配料,球磨时间降至 2 h,煅烧时间缩短为 90 min。所得氧化物的 XRD 如图 3 所示。由图可见,在较低温度下,除立方萤石型氧化铈外,还有较多的单斜相 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 复合氧化物存在。随着煅烧温度的升高,单斜相的含量降低,立方相氧化铈含量增加,且其晶胞参数 a 下降,证明在煅烧过程中锆可以向氧化铈晶格中迁移。到 1 100 °C 时,单斜相消失,而出现了四方相的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 复合氧化物。

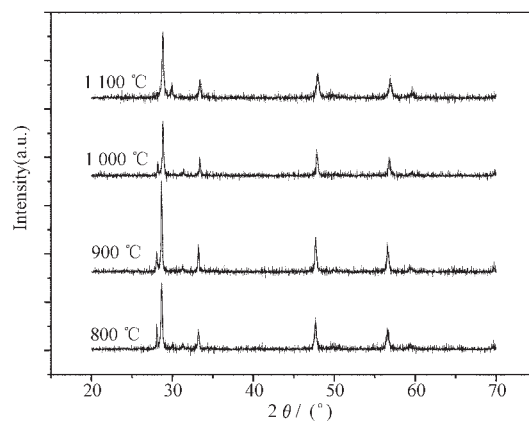


图 3 不同温度下煅烧 1.5 h 所得铈锆复合氧化物的 XRD 图(Ce/Zr 物质的量之比=1:1, 球磨时间=2 h)

Fig.3 XRD patterns of Ceria-Zirconia mixed oxide calcined at different temperatures for 1.5 h (molar ratio of Ce/Zr =1:1, milling time=2 h)

与图 2 的结果相比较可以看出,延长球磨和煅烧时间都有助于掺有氧化锆的立方萤石型氧化铈和掺有氧化铈的四方相氧化锆的形成。其中球磨时间对于避免单斜相的形成起关键作用,因为球磨时间的不足将直接影响到铈锆化合物的混合均匀程度和颗粒大小,进而影响到固溶体的形成。

2.3 抛光性能评价

取经 900 °C 煅烧 2 h 后得到的铈锆复合氧化物 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x 分别为:1.0,0.8,0.65,0.5,0.3,0.2,0) 分别对冕玻璃(K9)、火石玻璃(F1)进行抛光,其结果如图 4 所示。结果表明:随着铈锆复合氧化物中铈含量的逐渐升高,对玻璃的抛蚀率呈类抛物线变化,当 Ce_xZr_{1-x}O₂ 中 x 值小于 0.8 时,复合氧化物的抛光速率大于由单一的氧化铈和氧化锆抛光速率值连线上

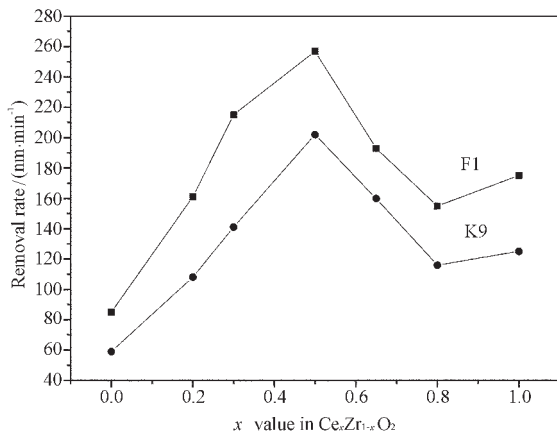


图 4 铈锆复合氧化物 Ce_xZr_{1-x}O₂ 中 x 值对光学玻璃抛蚀速率的影响

Fig.4 Effect of x value in Ce_xZr_{1-x}O₂ Ceria-Zirconia mixed oxide on the removal rate for optical glass polishing

对应比例的抛光速率值,表现出显著的协同效应,其中 $x=0.5$ 时对两种玻璃的抛蚀速率最大。

经不同温度煅烧 1.5 h 后制备的铈锆复合氧化物 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ($x=0.5$) 对玻璃的抛光结果如图 5。可以看出前驱体煅烧温度对铈锆复合氧化物的抛蚀速率有很大影响,而且对不同玻璃的抛蚀速率呈类似的变化趋势。即:随着温度的升高,抛蚀速率成峰形变化,在 900 °C 和 1 000 °C 时有较高的抛蚀速率。

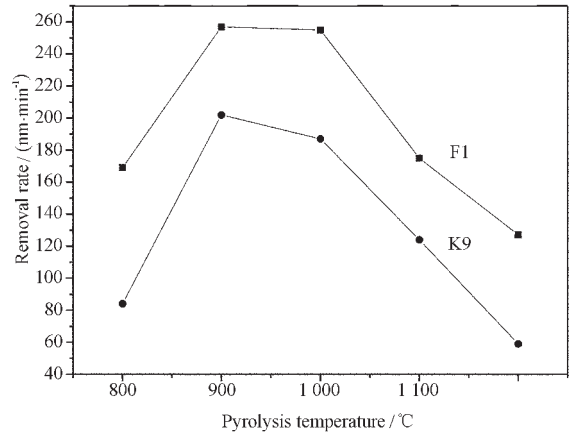
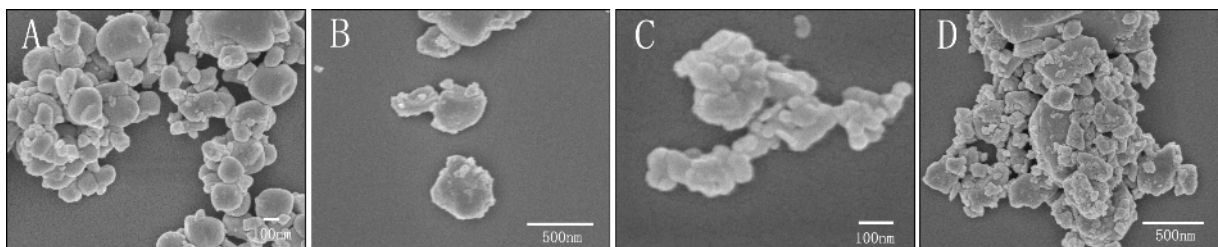


图 5 不同温度煅烧所得铈锆复合氧化物对光学玻璃抛蚀速率的影响

Fig.5 Effect of Ceria-Zirconia mixed oxides calcined at different temperatures on the removal rate for optical glass polishing

2.4 温度对铈锆复合氧化物的物理性能和抛光速率的影响

与图 3 中所对应的不同温度下煅烧的复合氧化物的扫描电镜图见图 6,对应的颗粒大小、表面电位、松装密度等物理参数及抛光速率数据见表 1。



A: 800 °C; B: 900 °C; C: 1000 °C; D: 1100 °C

图 6 不同温度下煅烧所得铈锆复合氧化物的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of Ceria-Zirconia mixed oxides Calcined at different temperatures

从图 6 和表 1 的结果可以看出:800 °C 和 900 °C 煅烧的铈锆复合氧化物粉体为类球形的亚微米级颗粒,且分散性好,中位粒径为 520 nm。而 1000 °C

煅烧的样品尽管仍然观察到类球形的颗粒,但存在明显的团聚,中位粒径增大到 740 nm。当煅烧温度提高到 1100 °C 时,已观察不到类球形的细小颗粒,

表 1 煅烧温度对复合氧化物抛光和物理性能的影响

Table 1 Effects of pyrolysis temperature on the polishing and physical properties of ceria-zirconia mixed oxides

Pyrolysis temperature / °C	120	800	900	1 000	1 100
Density of loose packing / (g·mL ⁻¹)	0.93	1.91	2.08	2.37	2.50
Content of Fluorite type Ceria-Zirconia / %		46.2	58.8	63.1	7.79
Particle size D_{50} / μm	0.52	0.52	0.52	0.74	0.84
ξ potential / mV		-90.08	-69.42	-46.06	-44.25
Removal rate / (nm·min ⁻¹)		205.3	243.4	268.4	217.2

而是颗粒更大的不规则团聚体,中位粒径增大到 840 nm。与此同时,随着煅烧温度的升高,复合氧化物的密度、立方相含量、中位粒径、均呈增大趋势、而表面 ZETA 电位的绝对值下降,抛光速率则在 1 000 °C 时呈最大值。

3 结 论

以碳酸铈、氯化锆和氨水为原料,采用机械固相化学反应法制备出了亚微米级超细 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物,并用于光学玻璃的化学机械抛光。结果表明:当铈锆物质的量比为 1:1,煅烧温度为 1 100 °C 时,所得复合氧化物具有最好的抛光效果,表现出明显的协同抛光性能。该复合物由以氧化铈为主的立方相和以氧化锆为主的四方相组成;同时还证明:强化球磨和煅烧可促进单斜相氧化锆向四方相氧化铈稳定的氧化锆固熔体和立方相掺锆氧化铈固熔体的相转变,随着煅烧温度的升高,复合氧化物的密度、立方相含量、中位粒径等均呈增大趋势,而表面 ξ 电位的绝对值下降,粉体颗粒由分散性好的类球形向不规则团聚体转变,抛光速率则在 1 000 °C 度时呈最大值。

参考文献:

- [1] Matsumoto S. *Catalysis Today*, **2004**,**90**:183~190
- [2] Hea H, Dai H X, Au C T. *Catalysis Today*, **2004**,**90**:245~254
- [3] Kaspar J, Fornasiero P. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**171**:19~29
- [4] Lee D S, Kim W S, Choi S H, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:33~39
- [5] Lee J H, Yoon S M, Kim B K, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,**144**:175~184
- [6] Wu X D, Fan J, Ran R, et al. *J. Alloys and Compounds*, **2005**,**395**:135~140
- [7] LIU Mei(刘 梅), HE Hong(何 洪), DAI Hong-Xing(戴洪兴). *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earths)*, **2004**,**22**(Special Issue):1~6
- [8] LI Yong-Xiu(李永绣), ZHOU Xin-Mu(周新木), GU Zi-Ying(辜子英), et al. *Xitu(Chin. Rare Earths)*, **2002**,**23**(5):71~74
- [9] Yuan J L, Lu B H, Lin X, et al. *J. Mater. Proc. Technology*, **2002**,**129**:171~175
- [10] Kang H G, Katoh T, Kim S J, et al. *Jap. J. Appl. Phys., Part 2*, **2004**,**43**(3A):L365~L368
- [11] Zhu H L, Niesz D E, Greenhut V A, et al. *J. Mater. Res.*, **2005**,**20**(2):504~520
- [12] Zhuang Y, King D, Kido T, et al. *Jap. J. Appl. Phys., Part 1*, **2005**,**44**(1A):30~33
- [13] Kim S K, Yoon P W, Paik U, et al. *Jap. J. Appl. Phys., Part 1*, **2004**,**43**(11A):7427~7433
- [14] Suphantharida P, Osseo-Asare K. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(10):G658~G662
- [15] Hegdea S, Babu S V. *Electrochem. & Solid State Lett.*, **2004**,**7**(12):G316~G318
- [16] XU Zhao-Di(徐招第), ZHOU Xin-Mu(周新木), LI Yong-Xiu(李永绣). *Gongneng Cailiao(Functional Materials)*, **2004**,**35**(3):363~365
- [17] Cheng C M, Li Y X, Zhou X Z, et al. *J. Rare Earths*, **2004**,**22**(6):771~775
- [18] Li Y X, Zhou X Z, Wang Z Q, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(1~2):245~248
- [19] Li Y X, Zhou X Z, Wang Y. *J. Rare Earths*, **2002**,**(5)**:141~145
- [20] GU Zi-Yin(辜子英), HU Ping-Gui(胡平贵), LI Yong-Xiu(李永绣), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(Chin. J. Non-ferrous Metals)*, **2003**,**13**(3):787~791
- [21] Li Y X, Chen W F, Cheng C M, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(1):48~52
- [22] ZHOU Xue-Zhen(周雪珍), CHENG Chang-Ming(程昌明), HU Jian-Dong(胡建东), et al. *Xitu(Chinese Rare Earths)*, **2006**,**27**(1):1~4
- [23] LI Yong-Xiu(李永绣), CHENG Chang-Ming(程昌明), HU Jian-Dong(胡建东), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(4):733~737