

# 醇-水溶液加热法制备纳米氧化锆粉体\*

李蔚 高濂 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

## 摘要

本研究采用了一种新颖的粉体制备方法——醇-水溶液加热法来制备纳米  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体。实验结果表明：通过选择适当的条件，该方法可制得粒径小、团聚少的纳米  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体。与通常的共沉淀法相比，该方法制得的粉体因形成一种“包裹”结构，使得单斜相含量随煅烧温度的升高而减少，从而更有利于烧结。

关键词 醇-水溶液加热法， $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体

分类号 TF 123

## 1 引言

$\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的四方相  $\text{ZrO}_2$  陶瓷 (Y-TZP) 因具有很高的室温强度和断裂韧性而引起人们的广泛关注。在制备过程中，为使 Y-TZP 具有良好的烧结性能和微观结构，要求使用的  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体组份分布均匀、颗粒细且分布窄、团聚度低。目前已发展了不少湿化学方法制备  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体，如共沉淀法、醇盐水解法、水热法等。这些方法各有其优点，但也存在很多不足，如共沉淀法往往很难控制各组分均匀沉淀，醇盐水解法要用到价格昂贵的醇盐、水热法设备复杂等。因此人们还在探索新的合成方法，如乳浊液法<sup>[1]</sup>等等。

$\text{ZrOCl}_2$  的醇-水溶液在加热时，溶液的介电常数会明显下降，从而使得  $\text{ZrOCl}_2$  在该溶液中的溶解度下降而产生沉淀。这一特性已被用于制备单分散球形  $\text{ZrO}_2$  粉体<sup>[2]</sup>。同样，也可利用这一特性，制备性能优良的纳米  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体。

## 2 实验方法

### 2.1 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 粉体的制备

采用普通无机盐  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为反应前驱体，按  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量为 3mol% 配成  $\text{ZrOCl}_2$  为 1M 的混合溶液。按醇水比为 5:1 加入无水乙醇，并加入适量的 PEG 为分散剂。将配好的醇-水溶液置于恒温水浴中缓慢加热至  $75^\circ\text{C}$ ，溶液很快转变为不透明。保温适当时间后，溶液转变成白色凝胶状沉淀。将沉淀取出，在机械搅拌的同时滴加氨水至  $\text{PH}>9$  后陈化 12h，然后用蒸馏水反复洗涤凝胶至无  $\text{Cl}^-$  (用 3 M  $\text{AgNO}_3$  检验)，再用无水乙醇洗 3 遍后烘干，最后煅烧得到  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体，其工艺流程图见图 1。

\* 1998-01-08 收到初稿，1998-02-23 收到修改稿

## 2.2 参数测定

用透射电镜 (TEM) 观察粉体的形貌和尺寸, 用  $N_2$  吸附法 (BET) 测定粉体的比表面积, 用 X 射线衍射法 (XRD) 测定粉体的相组成, 用 Archimede 法测定坯体的密度, 用扫描电镜观察坯体颗粒的形貌和尺寸。

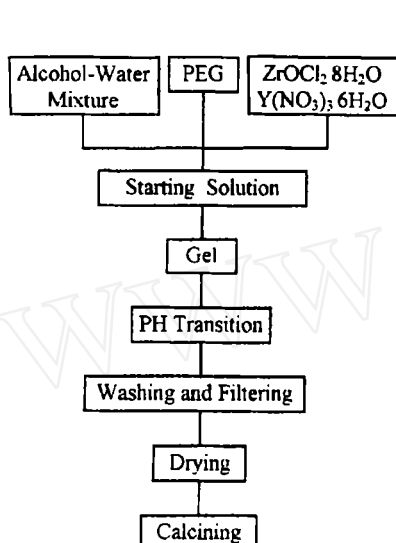


图 1 粉体合成工艺流程

Fig. 1 Flow diagram for synthesizing powder by heating of alcohol-aqueous salt solutions

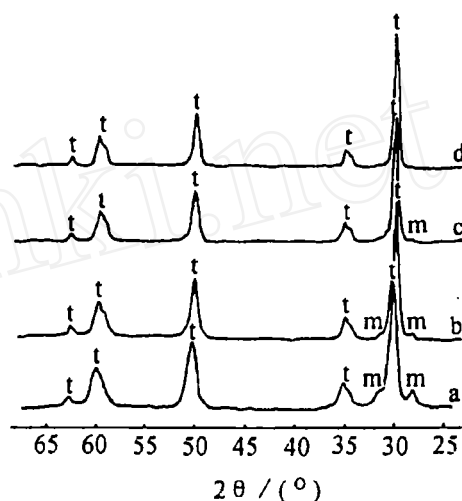


图 2 在不同温度下煅烧的粉体的 XRD 谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the powder calcined under different temperatures

Calcining condition—a: 600°C, 2h; b: 750°C, 2h; c: 800°C, 2h; d: 900°C, 2h.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 粉体的 XRD 分析

图 2 是  $ZrO_2(Y_2O_3)$  粉体不同温度下的 X 射线衍射谱。由此图可知, 用醇-水溶液加热法所得粉体在 600°C 煅烧后主要为四方相, 另有少量单斜相。随着煅烧温度的提高, 粉体中的单斜相逐渐减少, 在 900°C 时基本上全部为四方相。这一现象表明, 醇-水溶液加热法与通常的共沉淀法不同。通常共沉淀法<sup>[3~5]</sup>所得粉体的单斜相含量往往随煅烧温度提高而明显增加。有人认为, 这种单斜相随煅烧温度的提高而增加是由于温度提高后颗粒长大, 从而引起四方相转变为单斜相的结果。但有实验表明<sup>[5]</sup>, 由均匀沉淀法所得粉体中的单斜相远低于由共沉淀法所得。这表明: 单斜相随温度升高而增多的原因似乎更在于共沉淀法使  $Y_2O_3$  在  $ZrO_2$  中分布不均匀。而醇-水溶液加热法则不同。首先由  $ZrOCl_2$  产生的沉淀是在加热过程中均匀进行的; 其次实验表明,  $Y(NO_3)_3$  在醇-水溶液加热过程中不产生沉淀。因此我们认为, 当最后滴加氨水时,  $Y(OH)_3$  是均匀地沉淀在  $Zr(OH)_4$  凝胶上, 形成一种类似于 Tatsuya Okubo 等人<sup>[6]</sup>报道的“包裹”结构。这样, 当粉体煅烧时,  $Y_2O_3$  均匀地渗入  $ZrO_2$  晶粒中, 使单斜相逐渐全部转变为四方相。

当粉体在更高温度烧结时, 所有单斜相都要转变为四方相并引起坯体的收缩。如果粉

体中的单斜相含量因煅烧温度升高而增多, 要转变的单斜相量就多, 收缩量也大. 而实验表明<sup>[5]</sup>, 这一过程是不利于烧结的. 因此, 人们常采用一些措施来控制单斜相的形成和增加. 如有人对共沉淀所得凝胶进行水热处理<sup>[4,5]</sup>, 取得良好的效果. 而利用醇-水溶液加热法, 可有效地避免煅烧阶段单斜相的增加, 这说明此法有其独特的优点.

### 3.2 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 粉体的微观表征

图 3 是  $600^\circ\text{C}$ 、2h 条件下煅烧粉体的 TEM 照片. 从图可知, 粉体颗粒大小为  $12\sim 14\text{nm}$  左右, 且分布较均匀. 粉体的 BET 值为  $65.64\text{m}^2/\text{g}$ , 根据公式:  $A_s = 3/r \cdot \rho(A_s$  为 BET 值,  $r$  为相应球形颗粒的半径,  $\rho$  为晶粒的理论密度), 求得相应的球形颗粒为  $15.0\text{nm}$ . 另从 XRD 图可知粉体的晶粒为  $10\text{nm}$  左右. 根据以上的数据可认为粉体中基本无硬团聚体存在.

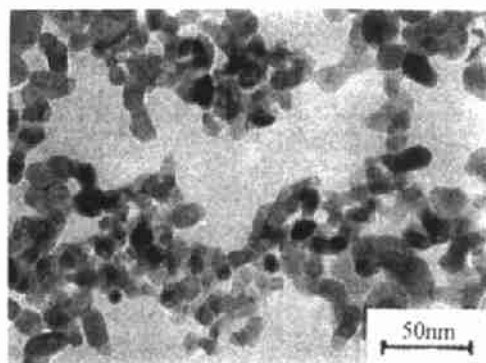


图 3 粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photomicrograph of the powder

### 3.3 表面活性剂对粉体的影响

实验表明, 表面活性剂对粉体颗粒大小无明显影响, 在  $600^\circ\text{C}$ 、2h 条件下煅烧, 所得粉体的粒径 (由 TEM 观察) 都为  $10\sim 15\text{nm}$  左右. 但表面活性剂对粉体的 BET 值有明显影响. 当无表面活性剂存在时, 粉体的 BET 值为  $53.55\text{m}^2/\text{g}$ , 而加入适量 PEG 时, BET 值提高到  $65.64\text{m}^2/\text{g}$ , 这可能是由于在沉淀过程中, PEG 大分子吸附在沉淀粒子的表面, 削弱了粒子间的吸引力, 从而大大减小了粉体的团聚.

### 3.4 醇-水比对粉体的影响

表 1 是不同醇-水比的条件下所得粉体的粒径及比表面积. 当醇-水比过低时 (2:1), 在我们的实验条件下未观察到有明显沉淀产生. 但在将该溶液加热较长时间后 ( $>5\text{h}$ ), 溶液的颜色略微转白. 这说明醇-水比过低时 (2:1), 由于溶液的介电常数下降不多, 反应速度极慢. 当醇-水比大于 5:1 时, 所得粉体的粒径及比表面积都无明显区别. 故在以后的实验中采用醇-水比为 5:1.

表 1 不同醇-水比所得粉体的粒径和比表面积

Table 1 Particle size and surface area of  $\text{ZrO}_2$  synthesized under different alcohol-water rate

Alcohol-water rate	2:1	5:1	10:1
Particle size/nm	—	$10\sim 15$	$10\sim 15$
Surface area/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	—	53.55	50

### 3.5 烧结行为

将煅烧的粉体经  $40\text{MPa}$  干压后,  $300\text{MPa}$  冷等静压成型. 然后进行无压烧结. 烧结制度为: 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $1250^\circ\text{C}$ , 保温 2h 后自然冷却. 最后得到致密的坯体, 相对密度达 98.2% (取理论密度  $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ ), 晶粒仅  $150\text{nm}$ .

## 4 结论

1. 用本法制备的纳米  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  粉体颗粒小、无硬团聚, 粉体中的单斜相随煅烧温度的升高而减少.
2. 当醇-水比过低时, 反应速度极慢; 但当醇-水比超过一定值时, 所得粉体无明显区别.
3. 加入一定量的 PEG, 能大大降低粉体的团聚度.
4. 粉体烧结行为的初步研究表明, 用这种方法制备的粉体具有良好的烧结性能.

## 参 考 文 献

- 1 Gao Lian, Qiao Haichao, Qiu Haibo, *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 437-440
- 2 Young Tae Moon, Hong Kyu Park, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, **78** (10): 2690-2694
- 3 徐跃萍. 博士论文, Y - TZP 陶瓷超细粉末的制备、烧结动力学及显微结构的研究. 上海硅酸盐研究所, 1991
- 4 Ingrid Haase, Li Yi, Eva-Marie Nicht, *et al.* *Ceramics International*, 1992, **18**: 343-351
- 5 Lin Jyung-Dong, Duh Jenq-Gong. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (1): 92-98
- 6 Tatsuya Okubo, Hidetoshi Nagamoto. *J. Mat. Sci.*, 1995, **30**: 749-757

## Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanoparticles by Heating of Alcohol-Aqueous Salt Solutions

LI Wei GAO Lian GUO Jing-Kun

(State Key Lab of High Performance & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics,  
Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

A novel method which involved the heating of a  $\text{ZrOCl}_2$  and  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  solution with an alcohol-water mixture as a solvent was used to synthesize the nanoparticles of  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ . By choosing the composition of the solvent mixture and adding appropriate dispersant, weakly agglomerated powders of  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$  with the average particle size of 11~15nm can be obtained. Contrast with the ordinary trend of the powder synthesized by coprecipitation, the monoclinic phase in this powder decreases when the calcination temperature rising from 600°C to 900°C, the mechanism of this phenomenon was investigated. High-density and fine-particle Y-TZP ceramics were obtained by pressureless sintering.

**Key words** heating of alcohol-aqueous salt solutions,  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ , nanoparticles