

文章编号: CN31-1363(2000)01-0016-05

# 醇-水溶液加热法制备纳米 $\text{ZrO}_2$ 粉体及相关过程的研究

李蔚, 高 濂, 郭景坤

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

**摘 要:** 分析了醇-水溶液加热法制备纳米  $\text{ZrO}_2$  (3Y) 粉体的过程及加热温度、时间对反应过程及最后所得粉体的影响. 研究表明: 该法制备纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体过程中发生了一系列化学反应, 这些反应使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  前驱体在  $\text{ZrO}_2$  前驱体中均匀分布,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在粉体煅烧期间逐渐渗透到  $\text{ZrO}_2$  颗粒中使之转变为四方相. 只有当加热的温度足够高使得溶液的介电常数  $< 25$  时, 沉淀才可能发生. 加热时间必须足够长, 使反应完全. 过短的加热时间致使沉淀不够完全时, 容易产生团聚.

**关 键 词:** 纳米氧化锆粉体; 醇-水溶液加热法; 制备过程

**中图分类号:** TF 123 **文献标识码:** A

## 1 引言

醇-水溶液加热法是一种较新的制备纳米  $\text{ZrO}_2$  的方法. 其基本原理是<sup>[1]</sup>: 当  $\text{ZrOCl}_2$  醇-水溶液加热时, 溶液的介电常数迅速下降, 导致溶液的溶剂化能下降、溶剂的溶解力下降, 溶液达到过饱和状态而产生沉淀. 利用这一原理, 已制得烧结性能良好的纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体<sup>[2]</sup>. 但由于这是一种较新的方法, 很多问题如制备过程的反应及温度、时间等因素的影响仍不很清楚, 有必要进一步研究.

## 2 实验

将标定好的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按 97mol%  $\text{ZrO}_2$  + 3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的比例加入乙醇-水溶液中, 加入适量 PEG 为分散剂. 将此溶液置于恒温水浴中加热至预定的温度并保温适当的时间至溶液转变为白色凝胶. 将凝胶取出, 在机械搅拌的同时, 滴入氨水直至  $\text{pH} > 9$  后, 水洗凝胶多次除去  $\text{Cl}^-$  离子, 再用醇洗 3 次脱水. 将醇洗后的凝胶在  $120^\circ\text{C}$  的烘箱中烘 12h, 最后经  $600^\circ\text{C}$  煅烧得到纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体.

另将与前等量的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在相同体积的乙醇-水溶液中, 将此溶液置于恒温水浴中加热至预定的温度, 并保温适当的时间, 以观察其间的变化.

用 pH 计测定溶液中 pH 的变化; 激光散射法测定溶液中胶粒的粒度分布; XRD 测定粉体中的相组成; TEM 测定粉体的颗粒大小. BET 测定粉体的比表面积.

收稿日期: 1998-12-31, 收到修改稿日期: 1999-03-08

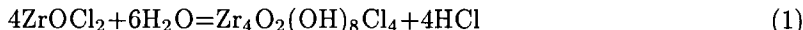
作者简介: 李蔚, 男, 1966 年生, 博士

### 3 结果与讨论

#### 3.1 沉淀反应的过程

醇 - 水溶液加热法制备纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体过程中一个重要的阶段是在溶液加热时产生凝胶状沉淀. 虽然这些沉淀的组成至今还不很清楚, 仍可对反应过程作一些分析.

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  单独在醇 - 水溶液中加热时, 沉淀会产生, 对沉淀的热分析研究表明<sup>[3]</sup>, 其化学组成为  $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_8\text{Cl}_4$ . 这表明可能是发生了以下的反应:



当  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  单独在醇 - 水溶液中加热时, 即使加热时间达 6h, 仍不会有沉淀产生. 在这一过程中, 溶液的 pH 值从 5.21 下降到 4.96, 这表明可能发生了一定的水解反应. 但由于是在酸性条件下, 这一反应受到抑制 (如果根据反应式  $\text{Y}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Y}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ , 从 pH 值的变化计算可知, 该反应仅完成了不到 0.02%), 故没有沉淀产生.

因此, 当  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  一同溶于醇 - 水溶液中加热时, 由于溶液中的 pH 值很低,  $\text{Y}^+$  的水解反应受到更强烈的抑制,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  不会发生沉淀. 所得的沉淀物的组份与  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  单独在醇 - 水溶液中加热所得的沉淀物的组份是相似的.

基于以上分析, 可对制备过程中的反应进行分析: 首先, 当醇 - 水溶液加热时, 溶液中  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  发生水解反应生成  $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_8\text{Cl}_4$  胶粒, 并逐渐聚合形成凝胶状沉淀. 在这期间,  $\text{Y}^{3+}$  自由地分散在凝胶中. 由于加热过程是均匀进行、没有外部的干扰, 这种分散是比较均匀的. 接着, 当氨水加入后,  $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_8\text{Cl}_4$  凝胶将水解完全转变成  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  凝胶, 而  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  则转变成  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , 依然均匀地分散在凝胶中. 当凝胶被烘干、煅烧时,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  脱水转变成  $\text{ZrO}_2$  粉体, 而  $\text{Y}(\text{OH})_3$  也脱水成为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 并渗入到  $\text{ZrO}_2$  颗粒中使之以四方相的形式稳定下来.

以上分析结果可从粉体的 XRD 谱的变化中间接得到证实<sup>[2]</sup>. 从粉体在不同煅烧温度下的 XRD 谱可知, 粉体的单斜相随煅烧温度的升高而减少. 这一现象与在一般的纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体中所观察到的现象相反<sup>[4]</sup>. 其原因在于醇 - 水溶液加热法中独特的反应过程. 根据上面的分析, 当  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  凝胶形成时,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  也转化为  $\text{Y}(\text{OH})_3$  并均匀分布在凝胶当中. 当凝胶烘干后煅烧时,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  转变成  $\text{ZrO}_2$  粉体, 而  $\text{Y}(\text{OH})_3$  成为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  并渗入到  $\text{ZrO}_2$  颗粒中, 煅烧温度越高, 这一渗入就越容易进行, 从而使  $\text{ZrO}_2$  颗粒更容易从单斜相转变成四方相. 因此随着煅烧温度的上升, 单斜相逐渐减少直至最终消失.

#### 3.2 加热温度对反应的影响

表 1 是在不同加热温度下醇 - 水溶液中产生沉淀所需时间. 从表 1 可知, 当加热温度过低时, 没有沉淀产生; 当加热温度逐渐升高时, 沉淀产生所需时间迅速减少, 从 90min 减至 2min 左右. 这一现象可从溶液介电常数的变化得到解释. 图 1 是乙醇 - 水溶液介电常数随温度的变化曲线<sup>[1]</sup>. 图 1 表明: 随着温度逐渐升高, 溶液的介电常数迅速减小. 由于介电常数的减小, 导致溶剂的溶剂化能下降、溶解能力下降, 溶液出现过饱和而产生沉淀. 比较表 1 和图 1 可知, 溶液产生沉淀时的介电常数在 25 左右. 这一结果与 Y.T. Moon 等人<sup>[1]</sup> 研究异丙醇 - 水溶液所得结果相似.

表 1 不同加热温度下醇-水溶液中产生沉淀所需时间

Table 1 Time for precipitation to occur in alcohol-aqueous salt solution at different temperatures

Temperature/°C	50	60	70	75	80
Time/min	~	90	30	10	2

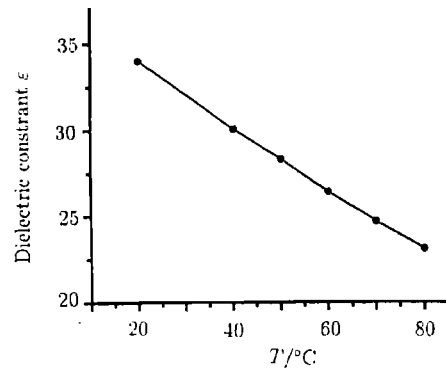


图 1 乙醇-水溶液介电常数随温度的变化曲线  
Fig. 1 Relation of dielectric constant with temperature

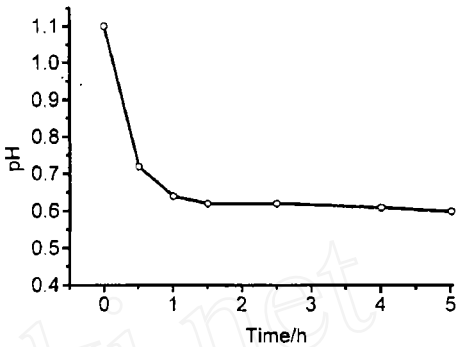


图 2 醇-水溶液加热过程中 pH 值的变化  
Fig. 2 Changing of pH during the heating period

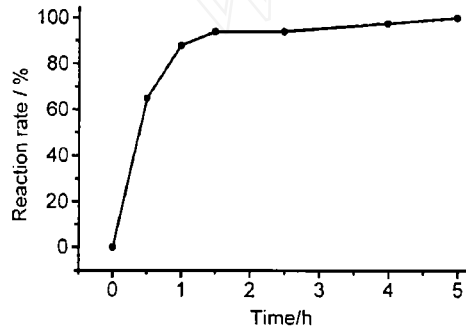


图 3 ZrOCl<sub>2</sub> 的反应率随时间的变化  
Fig. 3 Reaction ratio of ZrOCl<sub>2</sub> versus time

3.3 加热时间对反应过程及粉体的影响

图 2 是醇-水溶液加热过程中 pH 值的变化. 图 2 表明, 溶液的 pH 值在反应的前 1.5h 变化较大, 而 1.5h 后的变化较小. 这说明反应在 1.5h 后基本达到平衡. 根据图 2 所示的 pH 值的变化及 (1) 式的反应, 计算得到 ZrOCl<sub>2</sub> 的反应率如图 3 所示. 从图 3 可见, ZrOCl<sub>2</sub> 的反应率在 1.5h 后就达 94 % 以上. 这比在没有醇加入时 ZrOCl<sub>2</sub> 直接在水中加热水解的速度快得多 [5], 这主要是因为醇的加入加速了反应产物的沉淀过程的完成.

表 2 不同的加热时间所得粉体的粒径和比表面积

Table 2 Diameter and specific surface area of the powders gotten from different heating times

Heating time/h	Diameter of the particle/nm	Specific surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
1	10~15	46
5	10~15	65

表 2 是不同的加热时间所得粉体的粒径和比表面积. 从表 2 可知, 虽然加热时间对粉体颗粒的大小影响不很大, 对其比表面积却有很大的影响, 加热时间过短, 粉体的比表面积. 粉体的团聚严重. 其原因可从其反应机理得到解释: 根据 3.1 的讨论, 醇 - 水溶液加热产生沉淀的过程, 首先是发生了式 (1) 所示的反应, 然后是反应的产物聚集成胶粒的过程. 根据图 2、3 可知, 当反应加热过短时 (1h),  $\text{pH}=0.64$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  的反应率为 88% 左右, 反应不很完全. 而即使已反应的 88%  $\text{ZrOCl}_2$ , 还需要完成胶粒成核、生长和聚集的过程, 这也要一定时间. 因此在反应仅进行 1h 时, 完成沉淀过程的反应 <88%. 此时就滴入氨水, 实际上等于醇 - 水加热反应未完全又进行共沉淀反应. 由于共沉淀反应进行很快, 产生的沉淀迅速聚集, 而 PEG 分子可能未能及时将聚集体分散, 只是包裹在沉淀的聚集体上, 这就容易产生团聚. 而在反应 4h 后,  $\text{ZrOCl}_2$  的反应率已达 97% 以上, 再继续反应 1h 后, 胶粒的成核、生长和聚集的过程也有足够的时间完成. 同时, PEG 分子也能较好地将沉淀分散. 此时溶液中的  $\text{ZrOCl}_2$  的反应率已达 99.5%. 此时再加入氨水, 就不会影响沉淀的均匀性, 从而使产生的团聚体较少. 表 3 是用激光散射法测得的不同时间所得胶团的粒度. 表 3 表明, 随着反应时间的增加, 所得胶团的有效粒径减小, 粒度分布变窄, 说明随着反应时间的延长, 沉淀的分散性能变好, 这和上面分析的结果是相吻合的.

表 3 激光散射法测得的不同时间所得沉淀的粒度

Table 3 Grain size of the precipitate gotten by laser-scattering method after different reaction times

Time/h	1	3	5
Effective diameter/nm	585.9	375.2	316.1
Polydispersity	0.289	0.248	0.191

## 4 结论

1. 醇 - 水溶液加热法制备纳米  $\text{ZrO}_2(3Y)$  粉体的反应过程可根据不同沉淀的产生分为几步进行. 其结果是,  $\text{Y}(\text{OH})_3$  均匀地分布在  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  凝胶中间.
2. 只有当加热的温度足够高使得溶液的介电常数 <25 时, 沉淀才可能发生.
3. 加热时间必须足够长, 使反应完全. 过短的加热时间致使沉淀不够完全时, 容易产生团聚.

## 参考文献:

- [1] Moon Y T, Park H K, Kin D K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 2690-2694.
- [2] Li W, Gao L, Guo J K. *NanoStruct. Mater.*, 1998, **10**: 1043-1049.
- [3] Li M Q, Messing G L. *Ceramic Transaction. Vol12 Ceramic Powder Science III* 1990. 129-136.
- [4] 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. 71.
- [5] MATSUI Koji, OHGAI Michiharu. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1998, **106**: 883-887.

## Investigation of the Process of Synthesizing $\text{ZrO}_2$ Nanoparticles by Heating of Alcohol-Aqueous Salt Solutions

LI Wei, GAO Lian, GUO Jing-Kun

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

**Abstract:** The reaction mechanism and parameters that influenced the process of heating of  $\text{ZrOCl}_2$  and  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  solution with an alcohol-water mixture as a solvent to synthesize  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$  nanoparticles, the influence of the reaction temperature and time on the synthesizing process and final powder characteristics were investigated. It revealed that the reaction process could be divided into several steps according to the occurring of different kinds of precipitates. As a result,  $\text{Y}(\text{OH})_3$  distributed uniformly in the gel of  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  and then, when the calcination temperature rose, the monoclinic phase in the powder decreased. Only when the reaction temperature was high enough that the dielectric constant decreased to  $<25$ , the precipitation could happen. To avoid agglomeration, reaction time should be long enough to ensure the solution react complete.

**Key words**  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles; heating of alcohol-aqueous salt solutions; process