尿素为沉淀剂水热法制备稳定 $Y = Ce = ZrO_2$ 纳米粉体^{*}

吴其胜

(盐城工学院材料工程系,江苏盐城 224003)

摘 要:以尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀 – 水热法成功地制备了 $2 \mod \% Y_2 O_3 - 5.5 \mod \% CeO_2$ 稳定的纳米四方相 ZrO_2 。研究了溶液的浓度、水浴时间、水热时间对 ZrO_2 粉体的晶型和形貌 的影响。结果表明在一定工艺条件下可制备平均粒径在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 粒度分布窄,分散性好的 纳米稳定 $Y_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2$ 粉体。

关键词 ZrO₂;水热法;共沉淀;纳米粉体 中图分类号:TQ174 文献标识码:A

以 ZrO, 为原料的陶瓷化学稳定性好,硬度 高 耐高温 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。ZrO,表面具 有弱酸、弱碱双功能特性 既可作为催化剂也可作 为催化剂载体来使用^[1]。制备这些材料的关键是 如何控制 ZrO, 粉体的纯度、粒度、晶型及其分散 性。制备 ZrO,纳米粉体的方法很多,如溶胶 – 凝 胶法^[2-3]、共沉淀法^[4]、水热法^[5]、醇水加热法^[6], 这些方法各有其特点。均匀沉淀法通过易缓慢水 解的物质如尿素 CO(NH₂),来控制粒子的生长速 度,可避免浓度不均,得到粒度均匀,粒径分布较 窄的颗粒。水热法采用水溶液作为反应体系 通 过高温高压将反应体系加热至临界温度 加速离 子反应和促进水解反应,在水溶液或蒸汽流体中 制备氧化物,所得纳米颗粒纯度高,分散性好,晶 型好。本研究结合水热法和均匀沉淀法的优点, 以制备分散性好、粒度分布窄的纳米稳定 ZrO, 粉 体。

1 实验方法

1.1 实验过程

(1)将氧氯化锆、硝酸锶、硝酸钇溶于水,按摩

文章编号:1671-5322(2004)01-0001-04

尔比 92.5:5.5:2. 混合后 ,得到一定浓度的锆盐水 溶液 尿素与氧氯化锆的体积比为 4:1, 加 0.5% 的聚乙二醇 然后在 100 ℃水浴加热。(2)尿素在 水浴条件下开始缓慢水解,水解产物与锆离子反 应生成碱式碳酸锆沉淀 即凝胶。(3)将凝胶用磁 力搅拌一段时间后,用去离子水洗至无氯离子(用 AgNO,指示),用超声波分散 10 min。(4)在压蒸 釜中进行水热反应 凝胶水热时 碱式碳酸锆分解 成二氧化锆、水和二氧化碳,Ce⁴⁺、Y³⁺以CeO₂、 Y₂O₃ 渗入 ZrO₂ 颗粒中使之以四方相的形式稳定 下来。(5)二氧化锆经过无水乙醇脱水3次烘箱 烘干,即得到白色疏松的 ZrO, 粉体。实验过程 中,溶液的初始pH值为2.5左右,随着反应进一 步进行,溶液液体粘稠、微浊,pH值上升,白色沉 淀逐渐增加。实验结束时,沉淀呈絮状,pH值为 5 左右。表1 为实验制备条件。

1.2 样品的性能表征

用红外光谱仪(傅立叶红外光谱仪)测定前驱体的键型及官能团;采用JEM – 200cx型透射电子显微镜分析粉体颗粒的形貌。以国产Y – 500型XRD进行物相结构分析粉体晶粒尺寸采用X射线衍射仪法测定,步进扫描,步长0.005°,以硅粉为标准物测定仪器因素引起的衍射峰宽化。狭缝

% 收稿日期 2003-10-22 基金项目 江苏省高校自然科学研究基金资助项目(03KJB430146) 作者简介为实其胜(1965-),男,江苏盐城市人,盐城工学院材料工程系副教授,博士,从事粉体制备及其应用研究。

表1 氧化锆粉体制备条件

Table 1 The process condition for preparing ZrO_2 in this experiment

实验序号	$\operatorname{ZrOCl}_2 \cdot 8H_2 \operatorname{O/mol} \cdot L^{-1}$	尿素/mol·L⁻¹	水浴时间/h	水热时间/h	水热温度∕℃	晶粒大小/nm
а	0.2	0.31	2.5	3	200	4.62
b	0.2	0.31	2.5	6	200	5.51
с	0.2	0.31	2.5	10	200	5.73
d	0.5	0.31	2.5	6	200	5.40
е	0.2	0.31	5	6	200	4.73

参数:发散狭缝 1°,散射狭缝 1°,接收狭缝 0.2 mm。以四方相 ZrO₂ 的(111)面,应用 Scherrer 公 式计算晶粒尺寸^[8]。

 $D = K\lambda (\beta . \cos \theta)$

式中 *D* 为晶粒尺寸(nm);β 为积分半高宽度(rad);θ 为衍射角(°);λ 为 X 射线波长 0.154178nm,K = 1, 计算结果如表 1。

2 结果和讨论

2.1 前驱体的制备

图 1 给出了反应中生成的中间产物(前驱体) 的红外光谱图,从图中曲线可以发现,前驱体分别 在波数为 1629.58 cm⁻¹和 1 384.66 cm⁻¹处出现吸 收峰,这是由于 CO₃²⁻ 的晶格振动引起的红外吸 收,在 3400~3600 cm⁻¹左右的范围出现吸收峰, 即前驱体中含有结构水(羟基水)和 OH⁻ 的振动 引起的。这是由于尿素在水浴条件下发生缓慢水 解。

 $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3H_2O$



Fig. 1 The FT – IR spectra of intermediate products

水解产物与锆离子反应生成碱式碳酸锆沉 淀,即白色凝胶。

 $2Z_1^{4+} + CO_3^{2-} + 4OH^- + H_2O \longrightarrow Z_n^{4}CO_3 Z_n^{4}OH_4 H_2O \downarrow$

2.2 粉体的相组成

图 2 为各种条件下制备的氧化锆粉体的 XRD 图 从图中市数据出 ZrOCl₂ 浓度为 0.2mol/L 条件 下,制备的 ZrO₂ 均为四方相,这表明,溶液在一定 浓度条件下,Y₂O₃ 和 CeO₂ 能够均匀地渗入到 ZrO₂ 颗粒中,从而使 ZrO₂ 很容易从单斜相转变为 四方相。ZrOCl₂ 浓度为 0.5mol/L_x 水热时间为 6 h (图 2 ,d)含有部分单斜相,这可能是由于当浓度 较高时 稳定剂离子 Y³⁺,Ce⁴⁺ 难以均匀地与 Zr⁴⁺ 混合,从而影响稳定效果。另外,Y₂O₃、CeO₂ 共稳 定的 ZrO₂ 粉体由于其能够有效改进 YZP 的低温 时效恶化倾向,具有更广泛的应用价值^[7]。



图 2 各种条件下制备的氧化锆粉体的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the ZrO₂ powder preparing in various condition

2.3 错盐浓度对粉体的影响

图 3 为 ZrOCl₂ 的溶液浓度分别为 0.2mol/L、 0.5mol/L 制得的 ZrO₂ 粉体形貌。可见 ,ZrOCl₂ 的 浓度为 0.5mol/L 时 ZrO₂ 粉体中明显含有团聚现 象,而浓度为 0.2mol/L 时 ,粉体的分散性好。因 此采用均匀沉淀 – 水热法制备纳米 ZrO₂ 时 , ZrOCl₂ 的浓度一般控制在 0.2mol/L 左右。浓度太 低,水洗工作量,成本太高,浓度太高,凝胶的布朗 运动加剧,碰撞几率增大,胶粒子间生成团聚的可 能性增大,凝胶的均匀性变差,粉体易产生团聚。 制得的 ZrO₂ 粉体的粒度为 10~20 nm。实验过程 观察到,与 0.2mol/L 溶液相比,浓度为 0.5mol/L 溶液水解出现白色凝胶时间早 15 min。另外从图 2 和表 1 可知 ,ZrOCl₂ 的浓度对粉体的晶型和晶 粒尺寸的影响不大。



(a)0.2mol/L



(b)0.5mol/L
图 3 不同的 ZrOCl₂ 浓度制备的 ZrO₂ 粉体的 TEM 图
Fig. 3 The TEM of ZrO₂ in different
concentration of ZrOCl₂ solution

2.4 水浴时间对粉体的影响

为进一步优化工艺条件,本研究考察了水浴 时间对粉体的影响,溶液浓度0.2mol/L、水热时间 6 h 水浴时间分别为 2.5 h 和 5 h 的 TEM 图分别 如图 3(a)和图 4。制备条件如表 1(实验序号 b, e)。可见水浴时间对粉体的粒度及分散性的影 响 随着水浴时间的延长 粉体的分散性提高 团 聚少 粉体为 5~10 nm ,且颗粒均齐。这是由于 随着水浴时间的延长,Y³⁺,Ce⁴⁺能够很好嵌入到 ZrO₂颗粒中,有利于稳定晶型,同时还有利于凝 胶分散性的提高。从图 2 中可知,水浴时间对晶 型有一定的影响,当水浴时间为2.5 h,ZrO,粉体 中含有微量的单斜相,晶粒尺寸为 5.51 nm,而当 水浴时间为5h时 ZrO2 粉体中未见单斜相,X衍 射峰的强度基本相同,但样品 e 的峰宽较大,晶粒 尺寸为 4.73 nm 说明水浴时间的增加 晶粒尺寸 减小。

2.5 水热时间对粉体性能的影响

保持其他制备条件不变,只改变水热时间,水 热时间对 ZrO₂ 超细粉的影响如图 5 及图 3(a)。 可见 随着水热脑间的延长,颗粒越趋于完整,分



图 4 水浴时间为 5h 的 TEM 图

Fig.4 TEM of ZrO₂ boiled at 100 ℃ for 5 h 散性提高。因此适当延长水热时间对纳米 ZrO₂ 的形成及分散度的提高均是有利的 ,本实验中 ,当 水热温度为 200 ℃ ,水热温度为 6 h 为宜。另外 , 水热 3 ~ 6 h ,X – 射线的强度有一定程度的增加 , 晶粒尺寸由 4.62 nm 增加至 5.51 ;而水热 6 ~ 10 h ,X – 射线的强度基本不变 ,晶粒尺寸由 5.51 nm 仅增加到 5.73 nm ,变化不大 ,这说明水热 6 h , ZrO₂ 晶体生长已基本完成。这是因为白色凝胶 在蒸压釜发生的是水热分解反应 :

 $Z_{n}(CO_{3})Z_{n}(OH)_{4}H_{2}O \longrightarrow ZrO_{2} + H_{2}O + CO_{2}$

(3)



(a)Hydrothermal for 3 h

(b)Hydrothermal for 10 h 图 5 不同水热时间制备的粉体的 TEM 图 Fig.5 TEM of ZrO, preparing

in different Hydrothermal time

水热反应主要包括两个过程(1)成核(2)颗粒生 长。水热晶化后,水解反应包括小颗粒的溶解和 大颗粒的生长,因此,水热时间越长,粒径增大且 趋于均匀。

3 结论

1、以尿素为沉淀剂、氧氯化锆为原料,当溶液 的浓度0.2mol/L、水浴时间2~5h、水热时间6h 时,可制备分散性良好、粒度为10~20nm的纳米 二氧化锆粉体。

2、本研究结合了均匀沉淀法和水热法的优

点,工艺过程易于控制,制备的粉体粒径小、分布 窄,晶型稳定,纯度高。

3、采用 2% Y₂O₃ 和 5.5% CeO₂ 作为稳定剂, 能够制备晶型稳定的四方相 ZrO₂,并由于其能够 有效改进 YZP 的低温时效恶化倾向,具有更广泛 的应用价值。

参考文献:

[1] 江东亮.精细陶瓷材料[M].北京:中国物资出版社,1987.

[2] 章天金 彭芳明.溶胶 – 凝胶工艺合成 ZrO2 超微粉末的研究 J].无机材料学报,1996,11(5):63 – 68.

[3] Oleg Vaslkiv, Yoshio Sakka. Synthesis and Colloidal of Zirconia Nanopowder J J J Am Ceram Soc, 2001, 84(11) 2489 - 2491.

[4] 施剑林.草酸盐沉淀法制备 ZrO₂ 粉末 J].无机材料学报,1992,7(1).7-12.

[5] 陈代荣 徐如人,乙二醇甲醚 – 水溶液作介质水热法合成四方相 ZrO₂·3% Y₂O₃ 纳米鼠 J].高等学校化学学报,1998, 19(1):1-4.

[6]李蔚,高濂,郭景坤.醇水溶液加热法制备纳米 ZrO2 粉体及相关问题研究 J],无机材料学报,2000,15(1):16-20.

[7] 徐秀芝,卫平仲,共沉淀制取(Y2O3.CeO2)-ZrO2 超细粉的研究[J] 稀土,1996,17(1) 53-56.

[8]杨淑珍,周和平.无机非金属材料测试实验[M].武汉,武汉工业大学出版社,1990.

Hydrothermal Synthesis of Stabilized Y – Ce – ZrO₂ Nano – Powder Using Urea as Precipitation Agent

WU Qi-sheng

(Department of Material Engineering of Yancheng Institute of Technology Jiangsu , Yancheng 224003 , China)

Abstract Nanosized tetragonal 2 mol% Y_2O_3 and 5.5 mol% CeO₂ doped ZrO₂ powder was prepared by using a homogeneous precipitation and Hydrothermal Synthesis method from ZrOCl₂ as the starting materials and urea as precipitation agent. It was studied that influents of solution concentration, boiled time and hydrothermal time on the crystalline type and morphology of ZrO₂. The results indicated that well – dispersed and narrow distribution $Y_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2$ powder with particle size $10 \sim 20$ nm could be obtained with given process condition.

Keywords ZrO₂; Hydrothermal Synthesis; Co – precipitation; nanopowder