水热法制备稳定氧化锆纳米粉体

徐高峰，宋红章，杨德林

（郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部重点实验室，郑州 450001）

摘 要：目的 制备分散性好、粒径分布窄的稳定氧化锆纳米粉体。**方法** 采用水热法制备氧化锆纳米粉体，考察水热时间、pH 值、温度和有机添加剂丙三醇，对氧化锆粉体颗粒粒径、结晶度及稳定性的影响。通过 XRD 和 SEM 分析技术对不同条件下制备的样品进行表征。**结果** 结晶度随着水热反应温度的升高而提高，形核速率在 250 ℃时快速增加，粒径在 150~250 ℃出现先长大后减小的规律。反应溶液的 pH 值影响样品的结晶度，通过调节溶液 pH 值可以减小粉体颗粒之间的团聚，改善粉体的分散性。水热反应进程越充分，样品的平均粒径越大。加丙三醇后，在反应条件为 200 ℃、pH=10、*t*=12 h 时制备钇掺杂量 3%的氧化锆粉体，于 1000 ℃煅烧 12 h，得到分散性好、粒径分布窄的单立方相纳米氧化锆粉体颗粒。**结论** 通过设定水热法反应温度、pH 值、时间，可以制备粒径可控的稳定氧化锆纳米粉体，且钇掺杂可有效提高氧化锆的稳定性。加入丙三醇可以有效地改善粉体的分散性和稳定性，煅烧稳定氧化锆纳米粉体可以有效减小粉体粒径分布和提高粉体的结晶度。

关键词：氧化锆；水热法；纳米粉体；粒径；结晶度；稳定性

中图分类号：TQ134.1+2 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)09-0095-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.015

The Hdrothermal Preparation of Stable Zirconia Nano Powder

XU Gao-feng*, *SONG Hong-zhang*, *YANG De-lin

(Key Laboratory of Materials Physics of Education, School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: To study the preparation method of stable powder of zirconia, which was good dispersion and narrow size distribution. In the experiment, stable zirconia nano powder were prepared by hydrothermal hydrolysis process. The effect of hydrothermal time, pH, temperature and organic additive glycerol on the particle size, crystalline and stability of the zirconia powder were investigated experimentally. The preparation samples of nano zirconia powder under different hydrothermal conditions were characterized by using XRD and SEM analysis technology. The crystallinity rises with the increase of the hydrothermal temperature. With the increase of the hydrothermal temperature from 150 ℃ to 250 ℃, the particle diameter increases first, and then decreases because nucleation rate increases rapidly; The pH values of the reaction solution influence the crystallinity of sample. Selecting a suitable pH value can reduce reunion between powder particles and improve the dispersion of powder. The average partical size of the samples increases with reaction progresse. Zirconia powder doped with 3% Y and Glycerol prepared at 200 ℃, pH=10, *t*=12 h and then calcining them at 1000 ℃ for 12 h, has good dispersion, narrow particle size distribution, and

收稿日期：2017-03-07；修订日期：2017-07-14

Received：2017-03-07；**Revised**：2017-07-14

作者简介：徐高峰（1987—），男，硕士研究生，研究方向为结构功能陶瓷。

Biography：XU Gao-feng (1987—), Male, Master, Research focus: structure and functional ceramics.

通讯作者：杨德林（1959—），男，博士，教授，研究方向为材料物理。

Corresponding author：YANG De-lin (1959—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material physics.

a single cubic phase. The samples of nano stable zirconia powde of controllable particle size were prepared by setting the hydrothermal hydrolysis conditions, and Yttrium doped effectively improve the stability of zirconia. The addition of glycerol could improve evidently the stability and dispersion of zirconia powder, calcination stabilized zirconia nano powder could effectively reduce partical size distribution and improve the crystalline.

KEY WORDS: zirconia; hydrothermal method; nano power; partical size; crystalline; stability

纯氧化锆在常压有三种晶态：单斜（Monoclinic）氧化锆（M-ZrO_2）、四方（Tetragonal）氧化锆（T-ZrO_2）和立方（Cubic）氧化锆（C-ZrO_2）。这三种晶型存在于不同的温度范围，并可以相互转化。二氧化锆是一种十分重要的结构能陶瓷材料，具有非常优异的物理和化学性能，如高熔点（2700 ℃）和高沸点、导热系数好、耐磨性好、抗腐蚀性能优良等。二氧化锆也是唯一同时拥有酸性、碱性及氧化性、还原性的金属氧化物[1]。Y 掺杂的氧化锆在高温下还是 p 型半导体材料，这是 Y 掺杂后，为了达到电荷平衡在阴离子晶格中产生了氧缺陷[2]。因此它在许多不同的领域都有应用，比如固体氧化燃料电池（SOFC）电解质、氧传感器、飞机发动机的隔热涂层材料、催化剂载体等[3]，它已经成为了目前发展迅速的特种陶瓷的重要原料。但是，相变导致的不稳定性限制其应用。

稳定剂的加入可使不稳定的氧化锆转变为稳态或者亚稳态，这样使其获得更优异的耐热、耐腐蚀、陶瓷增韧、高温离子电导率等特点[4]。制备高纯度、粒度分布窄、化学组分均匀、分散性好的纳米氧化锆粉体，是获得高性能氧化锆，甚至是全稳定氧化锆陶瓷材料的一个基础步骤。笔者采用水热法[5-6]，以盐酸和氨水作为溶液 pH 值的调节剂，氨水为沉淀剂，在 100~250 ℃的水热反应条件下制备 Y 掺杂氧化锆粉体，详细地研究了水热时间、温度、pH 值和添加丙三醇对水热法制备的氧化锆粉体粒径及其分布、结晶度的影响。

1 实验

1.1 试剂和仪器

$ZrOCl_2·8H_2O$、$NH_3·H_2O$、$Y(NO_3)_3·6H_2O$、HNO_3等都是国产分析纯化学试剂，实际用水都是去离子水。实验采用的设备和仪器包括：DGH-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱、DGH-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱；82-2 数显恒温磁力搅拌器、CQF-50 超声清洗器；SHZ-D(III)循环水式多用真空泵；北京赛多利斯 BS210S 天平；高温高压反应釜。

1.2 样品制备

1）取 $ZrOCl_2·8H_2O$（含 36%（质量分数）ZrO_2）和 $Y(NO_3)_3·6H_2O$（含 62.7%（质量分数）$Y(NO_3)_3$），按化学计量比 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-0.5x}$（x=0、0.03、0.05、0.07、0.10、0.13）分别取 Zr 和 Y 的盐溶液。

2）用恒温磁力搅拌器搅拌混合盐溶液使其混合均匀，待均匀后，边搅拌边缓慢滴加氨水反应生成白色凝胶。

3）真空抽滤和去离子水反复洗涤氧化锆凝胶至滤液中没有 Cl^-，再用无水乙醇洗 3 次。

4）将洗涤过的钇掺杂氧化锆凝胶用去离子水溶解，继续搅拌，滴加硝酸和氨水调节水热反应前驱液的 pH 值，并继续搅拌 30 min，得到化学组分均匀的前驱液。

5）将前驱液倒入高压釜中，在鼓风干燥箱里进行水热反应，过滤反应所得产物，用去离子水反复洗涤至无 Cl^-，再用无水乙醇洗 3 次，然后在 70 ℃烘干得到粉体。

1.3 样品表征

样品的 XRD 表征选用波长为 0.154 06 nm 的 X 射线粉末衍射仪，采用 CuKα 射线，扫描电压为 40 kV，扫描电流为 40 mA，扫描范围为 10°~70°。采用日本 JEM 公司的 JSM-6700F 扫描电镜观察粉体形貌及分布情况。采用谢乐公式计算晶体的平均粒径：

$$D=\frac{K\gamma}{B\cos\theta} \tag{1}$$

式中：K 为 Scherrer 常数；B 为实测样品的衍射峰积分半高宽；θ 为衍射角度；γ 为 X 射线的波长。

2 结果与讨论

2.1 水热处理温度的影响

用水热法制备钇掺杂量为 5%的氧化锆，在 pH=10、温度为 100、150、180、200、250 ℃条件下水热 12 h，考察水热温度对产物结晶度和粒径的影响。图 1 是产物的 XRD 图，图 2 是产物的结晶度和粒径分布。

图 1 表明，100 ℃水热 5 h 的产物没有衍射峰，说明在这个温度下制备的氧化锆为非晶态，即使延长了反应时间至 12 h，仍没有晶体形成。而 150 ℃水热反应 12 h 的产物出现宽化的衍射峰，产物的衍射峰

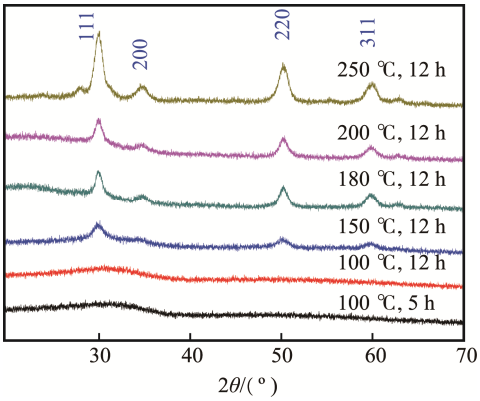


图 1　不同温度下制备的样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples at different temperatures

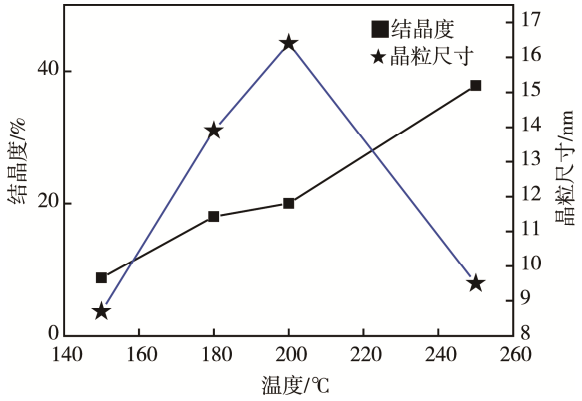


图 2　ZrO_2 样品的粒径尺度和结晶度分布

Fig.2 Grain size and crystallinity distribution of Zirconia samples

强度随着温度的升高而增强，表明随着温度的升高，样品的结晶度也在升高。这比大部分文献报道出现衍射峰时的水热温度明显降低[7-9]。

用 XRD 分析软件 JADE 5.0 计算得到，150~250 ℃下水热 12 h 后，氧化锆的结晶度分别为 8.73%、18.05%、20.20%、37.89%。从计算结果看，产物的结晶度随着水热温度的升高而提高，结果与图 1a 相符。通过谢乐公式计算出，150~250 ℃下水热 12 h 后，氧化锆的粒径分别为 8.7、13.9、16.4、9.5 nm，其分布如图 2 所示，粒径随着水热处理温度的升高先长大后变小。这是由于晶体形核速率与溶液的黏度成反比，当水热温度进一步升高时，溶液体系的黏度降低，形核速率提高，由于晶核数量多，导致溶质快速减少，不利于晶体的生长，温度为 250 ℃时，粒径反而减小。综合考虑，水热处理温度以 200 ℃比较合适。

2.2　pH 对结晶度的影响

在 200 ℃水热 12 h 的条件下，制备钇掺杂量为 5%的氧化锆，通过滴加氨水调节溶液 pH 为 6、8、10、12，考察 pH 对水热产物结晶度和形貌的影响。所得产物的 XRD 衍射图如图 3 所示，图 4 为产物的 SEM 图像。

如图 3 可知，随着 pH 值的增大，样品衍射峰增强，结晶度增大。当 6≤pH≤10 时，结晶度随着 pH 值的升高变化明显，但是 pH=10 与 pH=12 相比，样品的衍射峰强度相差很小。如图 3a 所示，pH=6 时，晶

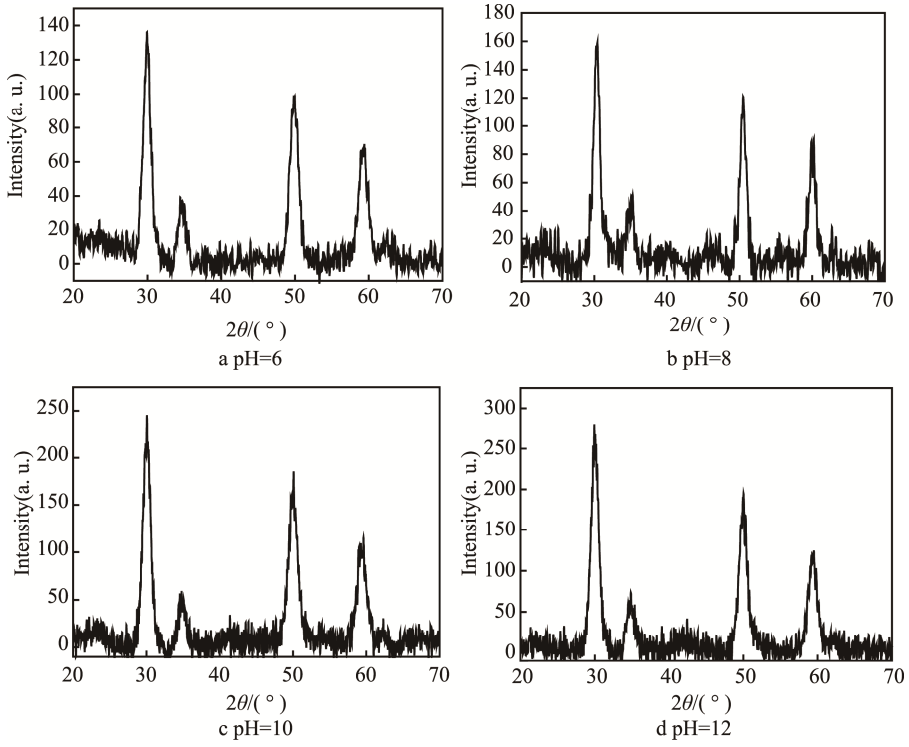
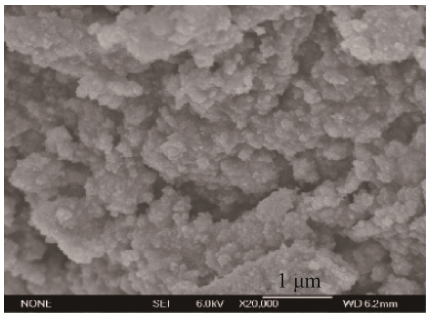
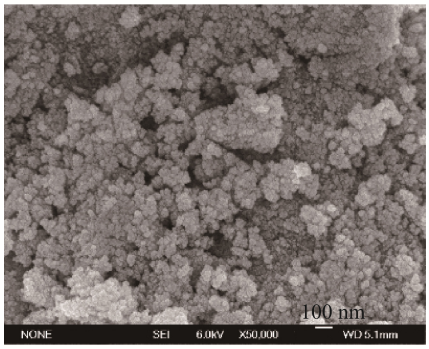


图 3　不同 pH 下制备样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the samples under different pH values



a pH=6



b pH=10

图 4　样品的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of (a) pH=6 and (b) pH=10 samples

体表面不光滑且有些生长不完全的絮状晶粒。图 3b 所示，pH=10 时，晶体表面光滑，晶粒生长较好，颗粒团聚有所改善。分析认为随着 pH 值的增大，溶液中的 OH^-过量，附着在晶体颗粒上的 OH^-足够多时，颗粒之间的静电排斥力增大，从而减少了颗粒间的团聚，为获得分散性好的纳米粉体提供了有利条件。这与一些文献报道的实验结果相同[10-11]，有所改进的是：当 pH=10 时，制备的钇稳定氧化锆产物的分散性有所提高。

2.3　水热时间对粒径的影响

在水热温度为 200 ℃，pH=10，反应时间为 8、12、24 h 的条件下，制备 Y 掺杂量 5%（摩尔分数）的氧化锆粉体。粉体 XRD 衍射花样如图 5a 所示，可以看出反应时间影响粉体的结晶度。对比图 5a 可明显看出，随着水热时间的增加，样品的衍射峰主峰增强且越来越平滑，可见二氧化锆的结晶度有所提高。

根据不同反应时间下所得的样品的衍射花样，用 XRD 分析软件 JADE 5.0 计算得到了氧化锆在不同反应时间晶体的平均粒径。由图 6 可以看出，反应时间是影响晶体生长的重要因素，随着反应时间的延长，粒径明显长大。根据 Ostwald ripening 晶体生长机制[12]，晶体表面能的减少是靠晶体吸附溶质，也可以说晶粒表面能的减小趋势是晶粒长大的驱动力，延长反应时间可以使晶体俘获更多的物质。

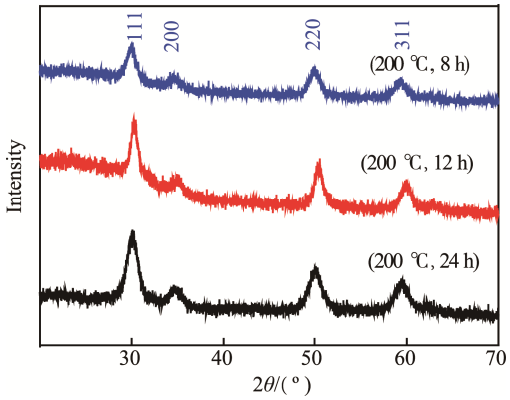


图 5　不同水热时间样品的 XRD 图谱

Fig.5 XRD figures of samples with different hydrothermal time

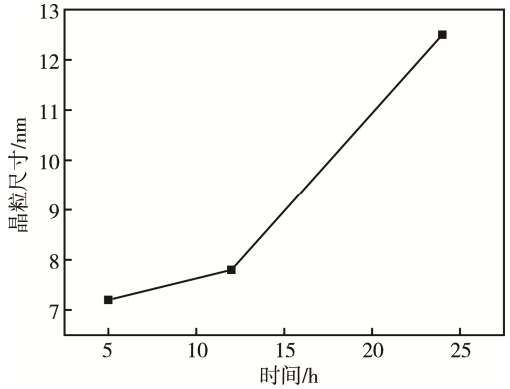


图 6　粒径随反应时间的分布

Fig.6 The distribution of grain size with the reaction time.

2.4　煅烧的影响

取 200 ℃水热 12 h 制备掺杂 3%（摩尔分数）Y 的样品，于 1000 ℃下煅烧 12 h，通过 XRD 衍射仪、扫描电镜，对煅烧前后的样品物相、形貌进行分析，并与添加丙三醇所制备的氧化锆样品煅烧后的 XRD 图谱进行对比。图 7—8 是样品的 XRD 图谱，图 9 是添加丙三醇样品的 SEM 图像。

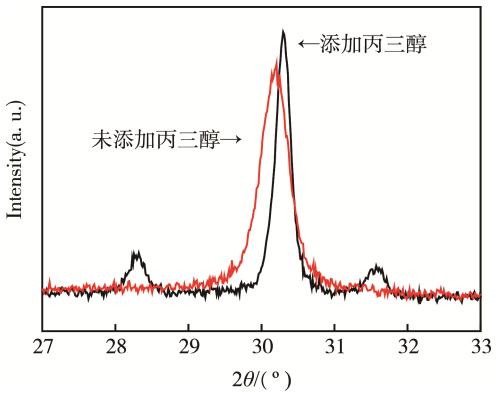


图 7　1000 ℃煅烧 12 h 后样品的 XRD 图谱

Fig.7 XRD figures of samples after calcination at 1000 ℃ for 12 h

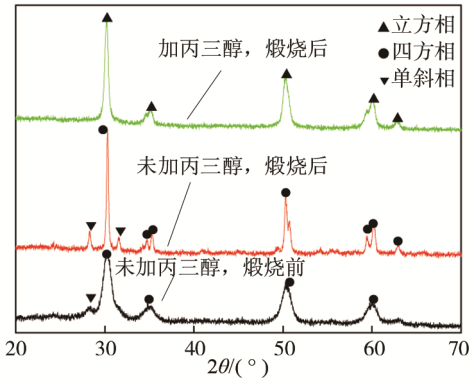
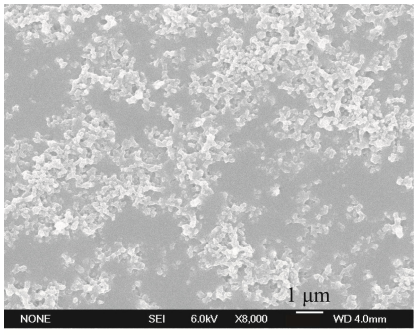
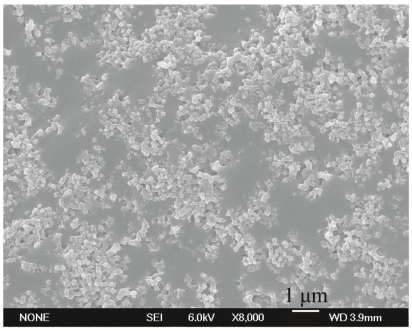


图 8　1000 ℃煅烧 10 h 前后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD figure of samples before and after calcination at 1000 ℃ for 12 h



a 煅烧前



b 煅烧后

图 9　添加丙三醇样品煅烧前后的 SEM 像

Fig.9 SEM images of samples with doped Glycerol before and after calcination: (a) before calcination; (b) after calcination at 1000 ℃ for 12 h

由图 7 可知，添加丙三醇的水热法制备的 Y 掺杂样品，在 1000 ℃煅烧后，衍射峰的位置相对没有添加丙三醇的样品的位置发生了偏移。由图 8 可知，煅烧前的 Y 掺杂氧化锆呈四方相和单斜相，在 1000 ℃煅烧 12 h 后，样品仍是单斜相和四方相且单斜相增加，而添加丙三醇的样品在煅烧后呈立方相。分析图 7 和图 8 可知，通过添加丙三醇可有效提高氧化锆的稳定性，这种方法在氧化锆的稳定性方面比一些文献报道的有所提高[13-16]。

由图 9 可知，添加丙三醇的粉末在 1000 ℃煅烧 12 h 后仍然保持较好的分散状态，获得的粉末粒径分布在 20 nm 左右。这是由于水热反应时，有机物对产物的包覆使颗粒表面羟基的作用力减弱，消除了颗粒之间的氢键作用，防止氧桥的形成导致的硬团聚。用这种方法制备的 Y 掺杂氧化锆粉末具有分散性好、粒径分布窄的优点。

3　结论

1）在本实验考察的水热温度范围内（100~250 ℃），随着温度的升高，样品的结晶度提高，颗粒尺寸先长大后变小。

2）随着 pH 的升高，样品的结晶度增大，通过调节 pH 大小可以减弱颗粒之间的团聚。当 pH=10 时可制备出分散性好、晶体生长完整的纳米氧化锆粉体。

3）随着反应时间的延长，氧化锆的平均粒径增大，氧化锆的结晶度提高，水热 12 h、200 ℃条件下制备的粉体平均粒径为 8.5 nm，且粒径分布窄。

4）添加丙三醇制备 Y 掺杂氧化锆，再在 1000 ℃煅烧，得到粒径分布窄、分散性好的单立方相钇稳定氧化锆粉末。

参考文献：

[1] SCHLICHTING K W, PADTURE N P, KLEMENS P G. Thermal Conductivity of Dense and Porous Yttriastabilized Zirconia [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(12): 3003-3010.

[2] TONSUAADU K, ZALGA A, BEGANSKIENE A, et al. Thermoanalytical Study of the YSZ Precursors Prepared by Aqueous Sol-Gel Synthesis Route[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 110(1): 77-83.

[3] SHI L, TIN K C, WONG N B. Thermal Stability of Zirconia Membranes [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(14): 3367-3374.

[4] BEKALE V M, LEGROS C, HAUT C, et al. Processing and Microstructure Characterization of Ceria-doped Yttria-stabilized Zirconia Powder and Ceramics [J]. Solid State Ionics, 2006, 177(37): 3339- 3347.

[5] 祝宝军，陶颖，张婷婷，等. 水热法合成纳米氧化锆团聚机理研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(3): 1-5.
ZHU Bao-jun , TAO Ying , ZHANG Ting-ting, et al. Study on the Agglomeration Mechanism of Nano-sized YSZ Synthesized with Hydrothermal Method [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2008, 36(3): 1-5.

[6] 苏玉长，刘赛男，陈宏艳，等. 两步水热法制备超细纳米颗粒钇稳定氧化锆[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(3): 395-400.
SU Yu-chang, LIU Sai-nan, CHEN Yan-hong, et al. Preparation of Ultra-fine Yttria-stabilized Zirconia Nanoparticles by Two-step Hydrothermal Process[J].

Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(3): 395-400.

[7] PEREZ-MAQUEDA L A, MATIJEVIĆ E. Preparation and Characterization of Nano Sized Zirconium (Hydrous) Oxide Particles [J]. Journal of Materials Research, 1997, 12(12): 3286-3292.

[8] 余鑫萌, 徐宝奎, 袁发得. 二氧化锆的稳定化及其应用[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(1): 28-32.
YU Xin-meng，XU Bao-kui, YUAN Fa-de. Stabilization of Zirconium Dioxide and Its Application [J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(1): 28-32.

[9] 代文双, 杨煜. 水热法制备氧化锆超细粉体工艺研究[J]. 辽宁科技学院学报, 2016, 18(3): 1-2.
DAI Wen-shuang, YANG Yu. Study on Preparing Ultrafine Zirconia Powder by the Hydrothermal Method [J]. Journal of Liaoning Institute of Science and Technology, 2016, 18(3): 1-2.

[10] 刘志宏, 赵立星, 刘智勇, 等. 钇稳定四方相氧化锆粉末的水热水解法制备[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1339-1349.
LIU Zhi-hong, ZHAO Li-xing, LIU Zhi-yong, et al. Preparation of Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Powders by Hydrothermal Hydrolysis[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1339-1349.

[11] 陈守刚, 尹衍升, 刘英才, 等. 反应温度和升温速度对氧化锆相转变的影响[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(4): 610-614.
CHEN Shou-gang, YIN Fan-sheng, LIU Ying-cai, et al. Effect of Reaction Temperature and Ascending Temperature Speed on the Phase Transformation of Zirconia[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2005, 34(4): 610-614.

[12] 吴红丹, 裴大婷, 张锦化, 等. 纳米晶钇稳定氧化锆的制备及表征[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(2): 9-14.
WU Hong-dan, PEI Da-ting, ZHANG Jin-hua, et al. Preparation and Characterization of Nano-crystalline Yttria Stabilized Zirconia [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(2): 9-14.

[13] 程浩. 纳米氧化锆粉体抗团聚老化性的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2009.
CHENG Hao. Research on Agglomeration Resistance and Ageing Resistance of Nano-ZrO_2 Powders [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2009.

[14] 邓淑华, 温立哲, 黄慧民, 等. 水热法制备纳米二氧化锆粉体[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 486-490.
DENG Shu-hua, WEN Li-zhe, HUANG Hui-min, et al. Preparation of Nano-sized Zirconia Powders by Hydrothermal Method [J]. Rare Metals Letters, 2003, 27(4): 486-490.

[15] 祝宝军, 陶颖, 张婷婷, 等. 水热法合成纳米氧化锆团聚机理研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(3): 1-5.
ZHU Bao-jun, TAO Ying, ZHANG Ting-ting, et al. Study on the Agglomeration Mechanism of Nano-sized YSZ Synthesized with Hydrothermal Method[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2008, 36(3): 1-5.

[16] SCOTT H G. Phase Relationships in the Zirconia-yttria System [J]. Journal of Materials Science, 1975, 10(9): 1527-1535.