

文章编号:1671—6833(2004) 04—0037—04

共沉淀制备 Y_2O_3/ZrO_2 超细粉体

张海军¹, 王桂红², 贾全利¹, 韩 非¹, 李素平¹

(1. 郑州大学高温材料研究所,河南 郑州 450052;2. 郑州大学化学系,河南 郑州 450052)

摘 要:以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、浓氨水等为起始原料,通过共沉淀工艺制备了 Y_2O_3/ZrO_2 超细粉体.研究了 ZrO_2 晶种用量、前驱体反应温度、反应物浓度、反应体系 pH 值、分散剂用量、陈化温度、热处理温度等工艺条件对合成 Y_2O_3/ZrO_2 超细粉的影响.结果表明:实验条件下制备的粉体的晶粒度在 15nm 左右,二次粒径在 100nm 左右; Y_2O_3/ZrO_2 超细粉的开始生成温度在 400℃ 左右.

关键词: Y_2O_3/ZrO_2 ; 超细粉体; 共沉淀; 晶种

中图分类号: TQ 175 **文献标识码:** A

0 引言

Y_2O_3/ZrO_2 粉体是重要的陶瓷原料,其应用十分广泛,既可以用来制备刀具、模具、阀门、轴承、发动机衬里等结构部件,还可制备多种功能材料元件如氧传感器、高温固体燃料电池、压电陶瓷、铁电陶瓷等. Y_2O_3/ZrO_2 超细粉的常规制备方法有:①共沉淀法,该法适用于制备各种不同化学配比的复合粉末,易于微量元素添加,且无需昂贵原料,是最常用的方法之一^[1~4].②溶胶—凝胶法,该法能得到颗粒细小、粒度分布窄且分散性能好的粉体,但该法生产能力小,制备周期长,需要昂贵的金属醇盐为原料,不利于工业生产^[5~8].③反胶团法,该法制得的 Y_2O_3/ZrO_2 粉体分散性能好,粒度分布窄,但生产过程复杂,成本较高^[9~11].④水热分解法,该法原料简单,但所得粉体粒度分布较宽,生产周期长,产量较小^[12~14].作者以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、浓氨水等为起始原料,通过共沉淀工艺制备了 Y_2O_3/ZrO_2 超细粉体,并研究了 ZrO_2 晶种用量、前驱体反应温度、反应物浓度、反应体系 pH、分散剂用量、陈化温度等工艺条件对合成 Y_2O_3/ZrO_2 超细粉的影响.

1 实验部分

实验条件见表 1.

表 1 实验条件
Tab. 1 Conditions of specimens

编号	晶种质量分数 / %	反应温度 / ℃	浓度 / (ml · L ⁻¹)	pH 值	DBS 质量分数 / %	陈化时间、温度
1#	0	20	0.8	10.0	0	—
2#	1	20	0.8	10.0	0	—
3#	0.5	20	0.8	10.0	0	—
4#	0.25	20	0.8	10.0	0	—
5#	0.5	30	0.8	10.0	0	—
6#	0.5	45	0.8	10.0	0	—
7#	0.5	80	0.8	10.0	0	—
8#	0.5	45	0.5	10.0	0	—
9#	0.5	45	0.05	10.0	0	—
10#	0.5	45	2	10.0	0	—
11#	0.5	45	0.5	12.0	0	—
12#	0.5	45	0.5	14.0	0	—
13#	0.5	45	0.5	10.0	0	—
14#	0.5	45	0.5	10.0	2	—
15#	0.5	45	0.5	10.0	1.5	—
16#	0.5	45	0.5	10.0	1	—
17#	0.5	45	0.5	10.0	0.5	—
18#	0.5	45	0.5	10.0	0	24h / 常温
19#	0.5	45	0.5	10.0	0	24h / 45℃
20#	0.5	45	0.5	10.0	0	24h / 70℃
21#	0.5	45	0.5	10.0	0	24h / 90℃

实验用的化学试剂有 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、浓氨水、无水乙醇、十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 等.按比例配制 $ZrOCl_2/Y(NO_3)_3$ 混合溶液 (Y_2O_3 含量为 3%),加入适量的表面活性剂,在高

收稿日期:2004—08—06;修订日期:2004—09—11

基金项目:教育部重点实验室开放研究课题资助

作者简介:张海军(1970—),男,河南省洛阳市人,郑州大学副教授,博士,主要从事无机非金属材料与特种耐火材料的研究.

速搅拌的条件下向溶液中缓慢滴加浓氨水, 所得沉淀陈化、抽滤、洗涤后得到 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 前驱体, 前驱体室温干燥后, 再于 $350\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧处理得到 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 超细粉体, 具体实验条件如表 1 所示. 采用 Philips X'pert Pro 型 X 射线衍射仪分析纳米粉体的相组成, 采用 Philips Profile Fit 软件扣除衍射峰中的 $\text{K}\alpha_2$ 并计算试样各晶面衍射峰的半峰宽, 采用 Scherrer 公式计算其晶粒大小, 采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察粉体的显微形貌.

2 实验结果与分析

图 1 为 $350\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 前驱体所得粉体的 XRD 图谱. 结果表明, $350\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 热处理后, 所得 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体仍为非晶, 热处理温度在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时即可以得到结晶状况良好的四方相氧化锆.

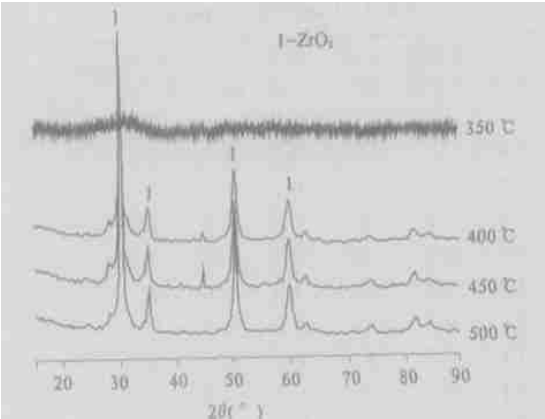


图 1 不同热处理温度下 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the specimen annealed at different temperature

图 2 为 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随 ZrO_2 晶种用量的变化关系. 结果表明, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度基本随 ZrO_2 晶种加入量的增加而减小. 这是因为, 在发生沉淀形成胶粒过程中, 形核与长大两个过程是影响胶粒大小的两个因素. 根据非均相成核理论, 当反应体系中引入少量 ZrO_2 微粉做为晶种时, 溶液中出现大量晶核, 迅速降低溶液的过饱和度, 抑制胶粒的二次成核及粒子生长, 有利于生成粒径较小的粒子. 反之当溶液内的晶核较少时, 晶核的生长就较快, 所得 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的粒径也较大.

图 3 为 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随体系反应温度的变化关系. 结果表明: 随着反应温度的升高, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度有减小的趋势, 但总体变化不大.

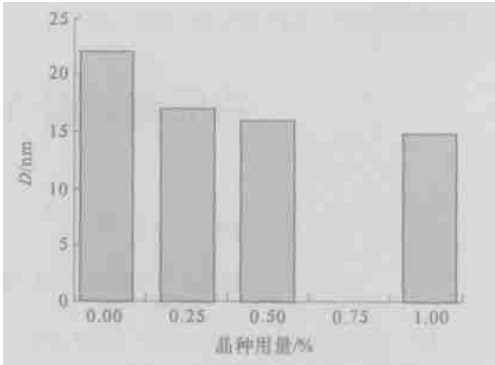


图 2 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随 ZrO_2 晶种用量的变化关系
Fig. 2 Relationship between apparent crystallite size of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ powder and content of ZrO_2 crystal seeds

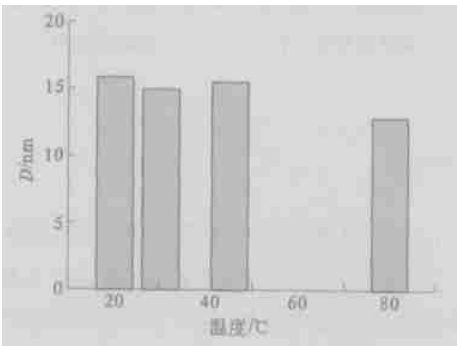


图 3 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随反应温度的变化关系
Fig. 3 Relationship between apparent crystallite size of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ powder and reaction temperature

通常反应物的浓度对沉淀工艺制备微细粉的影响较大. 在一定反应条件下, 增加反应物浓度, 即增加了反应体系中沉淀离子的过饱和比, 有利于沉淀粒子的超细化. 但当反应物浓度过高时, 体系的粘度就会增加, 粒子间因 Van der Waals 力和表面张力的作用, 相互碰撞的几率增加, 促使团聚现象产生, 从而使得粒子的粒径增大. 图 4 的结果表明, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度基本随反应物浓度的增加而增加.

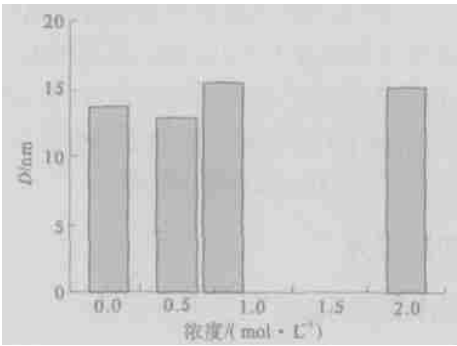


图 4 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随反应物浓度的变化关系
Fig. 4 Relationship between apparent crystallite size of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ powder and reactant concentration

由图 5 可以看出,实验条件下,pH 值在 10~14 之间增加时, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度呈下降趋势.这可以解释为:当 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后,一般认为发生聚合反应,锆主要以四聚体络合离子 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 形式存在.在加入氨水形成沉淀的过程中,随着体系 pH 值的增大,聚合度增大,进而形成多聚体络合离子,沉淀物实际上为多聚体络离子的团聚体.当体系的 pH 值较小时,沉淀物的聚合度较小,结构强度也相对较弱,在沉淀及干燥过程中,原生粒子之间会发生团聚;因而形成的粒子粒径较大;当体系 pH 值较大时,沉淀物由高聚体组成,体积膨大而疏松,粒子间相互联接成强度较大的三维网络状结构,因而在干燥过程中,使产品粉体较好地保持了原有粒子的性能,所以随 pH 值的增大,超细粒子的粒径呈减小趋势.

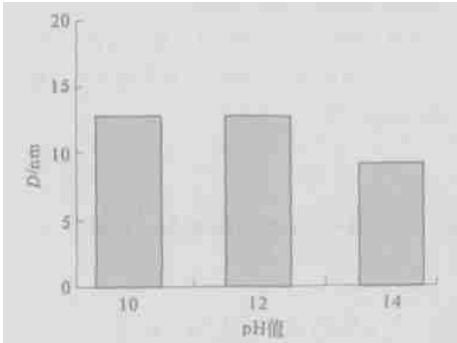


图 5 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随 pH 值的变化关系
Fig.5 Relationship between apparent crystallite size of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ powder and pH

图 6 的结果表明,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)的加入可以降低 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度,实验范围内,DBS 用量为 2% 时 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度值最小.这是由于经分散剂处理过的湿凝胶,胶粒周围将形成一层薄的有机膜,并产生由有机聚合链引起的斥力,同时由于颗粒间双电层的重叠作用,使胶粒间相互排斥,减小了颗粒尺寸.

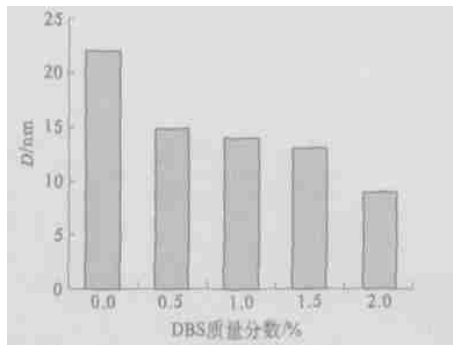


图 6 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随 DBS 用量的变化关系
Fig.6 Relationship between apparent crystallite size of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ powder and content of DBS

图 7 的结果表明,凝胶前驱体的陈化温度升高, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 超细粉的晶粒度变小,实验条件下,90℃ 的陈化温度较好.图 8 为合成 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 超细粉的显微结构形貌,其粒径在 100nm 左右,表明有团聚现象发生.

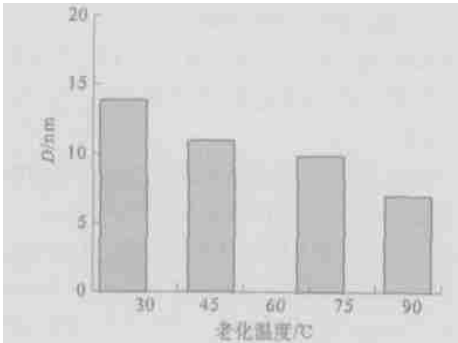


图 7 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粉体的晶粒度随老化温度的变化关系
Fig.7 Relationship between apparent crystallite size of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ powder and aging temperature



图 8 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 超细粉显微结构形貌 (500℃/2h)
Fig.8 SEM photograph of ZrO_2 ultrafine powder calcined at 500℃ for 2h

3 结论

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓氨水等为起始原料,利用化学共沉淀法制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 超细粉体.实验条件下,合成 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 超细粉的较佳工艺条件为: ZrO_2 晶种用量 0.5%;反应温度 45℃;反应物浓度 0.5ml/L;老化温度 90℃;pH 值 10.00;DBS 用量 2%.

参考文献:

[1] AVILA D M, MUCCIOLO E N S. Influence of some variables of the precipitation process on the structural characteristics of the fine zirconia powders[J]. Thermochim Acta, 1995, 256: 391~396.
[2] BENEDETTI A, FAGHERAZZI F G, PINNA S Polizzi. Structural properties of ultra fine zirconia powders obtained by precipitation methods[J]. J. Mater Sci., 1990, 25(2B).

1473~1478.

[3] HAASE L ,YI E M ,NCHT H et al .Preparation and characterization of ultrafine zirconia powder[J] .Ceram Int . , 1992, 18; 343~351.

[4] 王焕英,宋秀芹,陈汝芬.以尿素为沉淀剂制备纳米氧化锆的研究[J].河北师范大学学报(自然科学版),2004,28(2):162~165.

[5] 曾燮榕,杨 峥.溶胶法合成 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 纳米晶超微粉研究[J].西北工业大学学报,1995,13(3):355~358.

[6] 唐超群,吴新明.YSZ 超细粉末的溶胶-凝胶法制备[J].材料科学与工程,1997,5(2):49~52.

[7] JORAND Y,TAHA M J ,MSSIAEN M et al .Compaction and Sintering Behaviour of Sol-Gel Powders[J] Journal of the European Ceramic Society , 1995,15(5):469~477 .

[8] MUCCILLO E N S , SOUZ E C C , MUCILLA R . Synthesis of reactive neodymia doped zirconia powders by the sol gel technique[J] Journal of Alloys and Compounds , 2002,344;175~178.

[9] HUANG Yong , MA Tian ,YANG Jinlong et al Preparation of spherical ultrafine zirconia powder in microemulsion system and its dispersibility[J] .Ceramics International , 2004,30;675~681.

[10] MA Tian , HUANG Yong , YANG Jinlong , et al Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densication behavior[J] . Materials and Design , 2004,25;515~519.

[11] CLIFFORD Y Tai , LEE Mei hwa , WU Yu chun . Control of zirconia particle size by using two emulsion precipitation technique[J] .Chemical Engineering Science , 2001, 56; 2389~2398.

[12] 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 $ZrO_2 \cdot 3\%Y_2O_3$ 纳米晶[J].高等化学学报,1998,19(1):1~4.

[13] SHIGEYUKI Soniya , TOKUJI Akiba .Hydrothermal Zirconia Powders : A Bibliography[J] Journal of the European Ceramic Society , 1999, 19;81~87.

[14] 梁丽萍,高荫本,陈诵英,等.制备条件对 ZrO_2 超细粒子尺寸及分布的影响[J].材料科学与工程,1997,15(1):33~38.

Preparation of Y_2O_3/ZrO_2 Ultrafine Powder by Co precipitation Method

ZHANG Hai jun¹, WANG Gui hong², JIA Quan li¹, HAN Fei¹, LI Su ping¹

(¹.Research Institute of Hgh Temperature Ceramics ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450052,China ;².Department of Chemistry , Zhengzhou University ,Zhengzhou 450052,China)

Abstract : Ultrafine Y_2O_3/ZrO_2 powder is prepared with $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ammonia as starting materials by co precipitation method . The effects of ZrO_2 crystal seeds , reaction temperature , reactant concentration , pH values , content of active agent (DBS) , aging temperature and annealing temperature on the preparation of Y_2O_3/ZrO_2 ultrafine powder are studied . The results show that Y_2O_3/ZrO_2 ultrafine powder with apparent crystallite size about 15nm and second particle diameter of 100nm can be prepared , the inceptive formation temperature of the Y_2O_3/ZrO_2 powder is at about 400 ℃ .

Keywords : Y_2O_3/ZrO_2 ; ultrafine powder ; co precipitation ; crystal seed