



钇稳定四方相氧化锆粉末的水热水解法制备

刘志宏, 赵立星, 刘智勇, 李玉虎, 李启厚

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 采用水热水解法制备粒径可控的钇稳定四方相氧化锆(Y-TZP)粉末, 考察水热时间、温度和 H^+ 浓度对 Y-TZP 前驱体粉末颗粒粒径及其分布的影响。结果表明: 水热水解法制备的 Y-TZP 前驱体粉末为单斜相, 分散性好, 颗粒粒径为 50~300 nm; 水解水热反应进程越充分, 前驱体颗粒平均粒径越大, 陈化导致其粒径分布变宽。在实验的浓度(0.485 mol/L $ZrOCl_2$ 、0.03 mol/L YCl_3)和温度(130~150 $^{\circ}C$)范围内, 升高温度, 前驱体颗粒平均粒径从 186.2 nm 降低为 94.1 nm, 且其分布变窄; H^+ 浓度对前驱体颗粒平均粒径影响明显, 提高 H^+ 浓度, 前驱体颗粒的平均粒径先增大后减小。水热水解法制备的 Y-TZP 前驱体滴氨掺钇后, 于 1000 $^{\circ}C$ 煅烧 1 h 得到钇稳定四方相氧化锆(Y-TZP)粉末, 粒径约为 120 nm, 且其分布较窄。

关键词: 氧化锆; Y-TZP 前驱体; 水热水解; 粒径; 分布

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

氧化锆是一种用途广泛的陶瓷材料, 具有立方、四方和单斜 3 种晶体结构, 它们分别在 2643 K 以上、1443~2643 K 之间和小于 1443 K 温度范围内稳定; 氧化锆四方相转化为单斜相的相变, 伴随有 5% 的剪切应力产生及 8% 的体积膨胀^[1]。因此, 纯氧化锆陶瓷在烧结降温中, 会因这一相变产生体积膨胀, 导致其断裂韧性较差^[1]。研究发现, 适量掺杂 Y^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ce^{4+} 等阳离子, 可使氧化锆在室温下仍保持四方相或立方相, 从而解决氧化锆陶瓷烧结冷却中体积膨胀的问题^[2]。钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷力学性能优越, 长期以来, 其制备技术一直是研究的热点^[2~8]。

目前, 湿化学法制备钇稳定氧化锆粉末的方法有沉淀法^[3~5]、溶胶-凝胶法^[6]、沉淀-水热法^[8~10]、水解法^[11~15]等多种, 其中, 后两种方法已得到较广泛的商业应用^[12]。沉淀法制备的水合氧化锆粒径较小, 其粒径及分布调控有限, 含水量和比表面能较高, 在洗涤、干燥及煅烧过程中易形成硬团聚。溶胶-凝胶法能耗低, 产物化学成分均一, 但工艺复杂且原料成本高, 难以实现工业化。沉淀-水热法是将沉淀法制备的水合氧化锆再经水热处理, 提高粉末的分散性和结晶度, 但粉末形貌变化不大, 仍具有较高的比表面能, 易团聚。水解法又分为常压水解法^[13~15]和水热水解法^[11~12]。常压水解法是在常压、温度低于 100 $^{\circ}C$ 的条件下, 通过无机锆盐溶液水解沉淀制备氧化锆粉末。

该法粉末形貌易于控制, 但反应耗时过长, 往往超过 70 h, 不利于工业生产^[13]。提高温度可显著缩短水解时间^[13]。水热水解法是在温度大于 100 $^{\circ}C$ 的水热条件下, 使无机锆盐溶液自发水解, 制备氧化锆粉末的方法, 该法既克服常压水解法反应耗时过长的不足, 又保留其形貌易于控制的优点。

目前, 氧化锆粉末的常压水解法制备及其粒径控制, 国外已有报道^[13]。但关于水热水解法的报道较少^[11~12], 特别是对粉末粒径及其分布与水热水解条件之间的关系, 仍缺乏深入的研究, 这极大制约着钇稳定氧化锆粉末制备技术水平的提升。

本文作者以 $ZrOCl_2$ 和 YCl_3 为原料, 采用水热水解法, 分别以盐酸和氨水为溶液 pH 值调节剂、氨水为沉淀剂, 在 130~150 $^{\circ}C$ 水热条件下制备 Y-TZP 前驱体粉末, 系统研究水热时间、温度、 H^+ 浓度等对 Y-TZP 前驱体的粒径及其分布的影响, 研究结果对高性能钇稳定氧化锆粉末的工业化生产具有指导意义。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为氯化氧化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 淄博环拓化工有限公司生产)、氯化钇($YCl_3 \cdot 6H_2O$, 上海阿拉丁生

化科技股份有限公司生产)、盐酸(HCl, 衡阳凯信化工试剂有限公司生产)、氨水(NH₃, 国药集团化学试剂有限公司生产)和硝酸银(AgNO₃, 国药集团化学试剂有限公司生产), 除氯化锆为化学纯外, 其余均为分析纯试剂; 实验用水为自制去离子水。

1.2 样品制备

1) 将 ZrOCl₂·8H₂O 和 YCl₃·6H₂O 按摩尔比 97:6 的比例溶解, 其中 ZrOCl₂ 浓度为 0.97 mol/L, YCl₃ 浓度为 0.06 mol/L。溶液稀释一倍后, 在 130~150 °C 温度范围内水热 6~18 h 后自然冷却, 得到白色稳定悬浮液。离心水洗 3~5 遍, 直至用 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 溶液检测不到氯离子, 再用乙醇洗涤数次, 离心后放在烘箱中经 60 °C 干燥 8 h, 得到白色粉末, 研磨并分析。

2) 取上述配制溶液 50 mL, 分别加入不同浓度的氨水和 HCl 溶液 50 mL, 于 130 °C 水热 18 h 后自然冷却, 同步步骤 1 洗涤干燥, 研磨并分析。

3) 取部分 130 °C 水热 12 h 后的白色稳定悬浮液, 在 30 °C 恒温搅拌下以 1 mL/min 滴入 10% 氨水(质量分数)至 pH=9, 静置陈化一昼夜后, 同步步骤 1 洗涤干燥, 于 1000 °C 下煅烧 1 h 后研磨并分析。

水热水解法制备 Y-TZP 流程如图 1 所示。

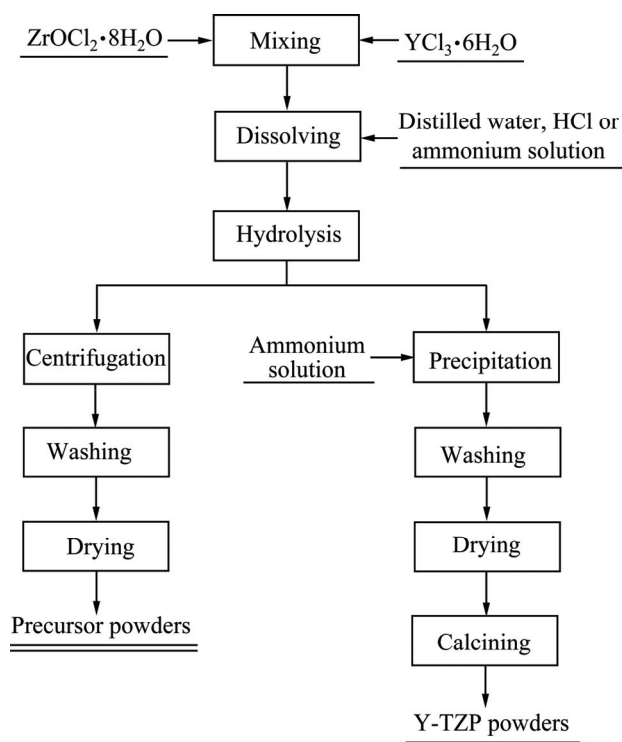


图 1 水热水解法制备 Y-TZP 流程图

Fig. 1 Schematic diagram for producing Y-TZP powders by hydrothermal hydrolysis process

1.3 粉末表征

采用场发射扫描电镜(JSM-2100F)观察颗粒形貌、粒径及分散状态; 采用 XRD (Rigaku-TTRIII型 X 射线衍射仪, Cu 靶, K_α, λ=0.154 06 nm) 分析样品物相; 采用 ICP-AES 对锆和钇的沉淀率进行分析计算; 采用 BET 测试仪测定煅烧前后样品的 N₂ 等温吸脱附曲线并进行分析。

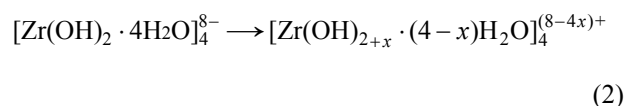
2 结果与讨论

2.1 水解沉淀法制备氧化锆形核与生长机理

氯化锆在溶液中水解方程式为



一般认为 ZrOCl₂ 溶于水后, ZrO²⁺ 离子在水溶液中以四配合物 [Zr(OH)₂·4H₂O]₄⁸⁺ 形式存在, 在每个 [Zr(OH)₂·4H₂O]₄⁸⁺ 中锆原子按正方形排列, 每个锆原子通过 4 个桥羟基和 4 个水分子呈同等配位, 升高温度, [Zr(OH)₂·4H₂O]₄⁸⁺ 通过脱质子化过程从配合水中释放 H⁺, 生成具有外羟基的四配合物^[13] [Zr(OH)_{2+x}·(4-x)H₂O]₄^{(8-4x)+}, 这是一个较快的过程^[14], 反应如下:



具有外羟基的 [Zr(OH)_{2+x}·(4-x)H₂O]₄^{(8-4x)+} 之间会通过聚合形成聚合物, 随着水解的进行, 聚合物浓度达到临界值后均相爆发形核, [Zr(OH)_{2+x}·(4-x)H₂O]₄^{(8-4x)+} 则在晶核表面附着生长, 晶核长大形成起始颗粒, 起始颗粒又通过聚合作用, 形成表观颗粒^[15]。根据 HOGG 等^[16] 的 Homocoagulation 和 Heterocoagulation 模型计算, 起始颗粒的聚集分均相聚集和非均相聚集两种方式, 而 BLEIER 等^[17] 研究发现, 在较高的 ZrOCl₂ 浓度下, 通过水解反应制备的氧化锆前驱体表观颗粒主要由非均相聚集形成的。图 2 所示为通过水热水解沉淀法制备的 Y-TZP 前驱体的 SEM 像。由图 2 可以看出, Y-TZP 为细小颗粒团聚体。

2.2 水热时间的影响

配置 0.485 mol/L ZrOCl₂+0.03 mol/L YCl₃ 溶液 100 mL, 装入密闭的高压釜中, 分别于 130 °C 水热 6、9、12、18 h, 考察水热时间对 Zr 和 Y 的沉淀率及 Y-TZP 前驱体形貌的影响, 表 1 所列为不同水热水解条件下

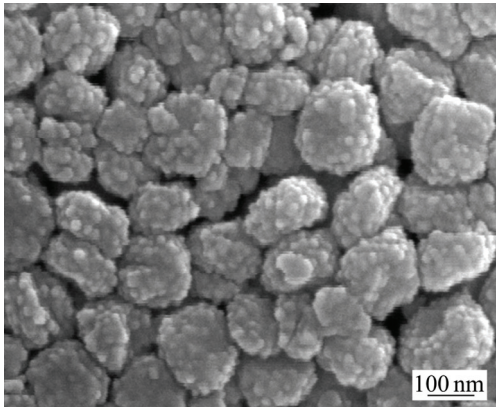


图 2 水热水解沉淀法制备的氧化锆高倍率 SEM 像

Fig. 2 SEM image of zirconia prepared by hydrothermal hydrolysis process

溶液中 Zr 和 Y 的沉淀率。图 3 所示为产物的 SEM 像及粒径分布图。

图 3 中左列为水热不同时间后样品的 SEM 像, 右列为随机统计图片中 150~200 个颗粒(不说明则为表观颗粒,下同)粒径后得到的粒径分布图,其中 d 为平均粒径。结合表 1 和图 3 可以看出,通过水热水解沉淀法制备的 Y-TZP 前驱体颗粒为不规则球形,分散性好,反应 6 h 和 9 h 后,Zr 的沉淀率从 76.1%升高为 94.2%,粉末的平均粒径从 131.4 nm 变为 185.2 nm,说明水热水解反应进行得愈充分,颗粒尺寸愈大^[14]。水解 9 h、12 h 和 18 h 后,Zr 的沉淀率在 94%以上,且粒径变化不明显,但粒径分布逐渐变宽。这是由于反应结束后,随着水热时间的延长,在 0.96 mol 的盐酸中,Y-TZP 前驱体发生了 Ostwald 陈化,导致大颗粒增多的同时均一性变差。表 1 中水热后 Y 的沉淀率很

小,考虑到氧化锆的物理吸附,130 ℃水热时, Y^{3+} 在 0.96 mol/L 的盐酸溶液中基本不会发生水解沉淀反应。

2.3 水热温度的影响

配置 0.485 mol/L $ZrOCl_2$ +0.03 mol/L YCl_3 溶液 100 mL,装入密闭的高压釜中,分别于 130、140 和 150 ℃水热 12 h,考察水热温度对 Y-TZP 前驱体形貌及晶粒尺寸的影响。图 4 所示为产物的 XRD 谱。图 5 所示为产物的 SEM 像及粒径分布。

图 4 的 XRD 谱扫描范围为 22°~28°,扫描速率 1 (°)/s,步长 0.01°。图中显示,不同温度下制备的样品均为单斜相,且随着温度的改变,峰形并没有明显变化,呈单斜相。对图 3 中[111]晶面峰进行拟合并用谢乐公式进行计算:

$$D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta} \tag{3}$$

式中: K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为实测样品衍射峰积分半高宽度; θ 为衍射角; γ 为 X 射线波长。

通过谢乐公式计算出 130~150 ℃温度下水热 12 h 后氧化锆的晶粒尺寸分别为 2.53、2.51、2.49 nm。前驱体表观颗粒为起始颗粒通过聚集形成的,因此,通过谢乐公式对[11 $\bar{1}$]晶面峰进行拟合计算得到的晶粒尺寸反应了起始颗粒的尺寸大小^[18]。从计算结果来看,不同温度下水热 12 h 后起始颗粒尺寸基本不变,这是由于起始颗粒的形核活化能 E_1 和晶核生长活化能 E_G 近似相等,虽然温度升高,但起始颗粒的形核与长大速率比值不变,宏观上则表现为起始颗粒尺寸不变^[19]。

表 1 不同水热水解条件下 Zr 和 Y 的沉淀率

Table 1 Precipitation rate of Zr and Y under different hydrothermal hydrolysis conditions

Temperature/ ℃	Reaction time/ h	Concentration of H ⁺ / (mol·L ⁻¹)	Precipitation rate of Zr/ %	Precipitation rate of Y/ %
130	6	0.97	76.1	3.8
130	9	0.97	94.2	2.4
130	12	0.97	98.3	2.2
130	18	0.97	>99	2.5
140	12	0.97	>99	8.5
150	12	0.97	>99	15.3
130	18	0.73	>99	5.0
130	18	0.85	>99	1.8
130	18	1.09	98.7	1.6
130	18	1.21	>99	2.1

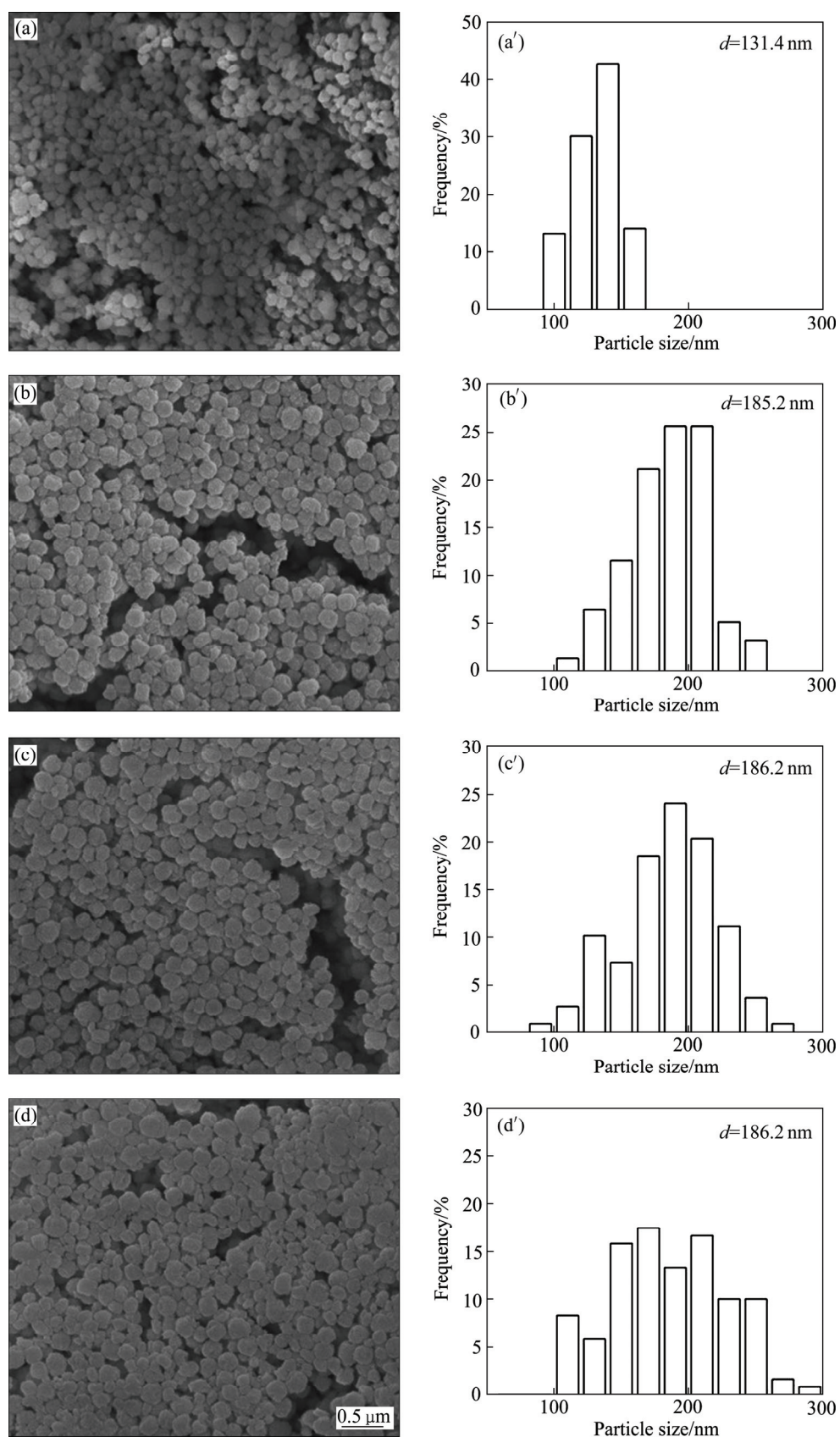


图 3 130 °C 下水热不同时间后样品 SEM 像及粒径分布

Fig. 3 SEM images((a)–(d)) and particle-size distributions((a')–(d')) of samples prepared by hydrothermal process at 130 °C for different times: (a), (a') 6 h; (b), (b') 9 h; (c), (c') 12 h; (d), (d') 18 h

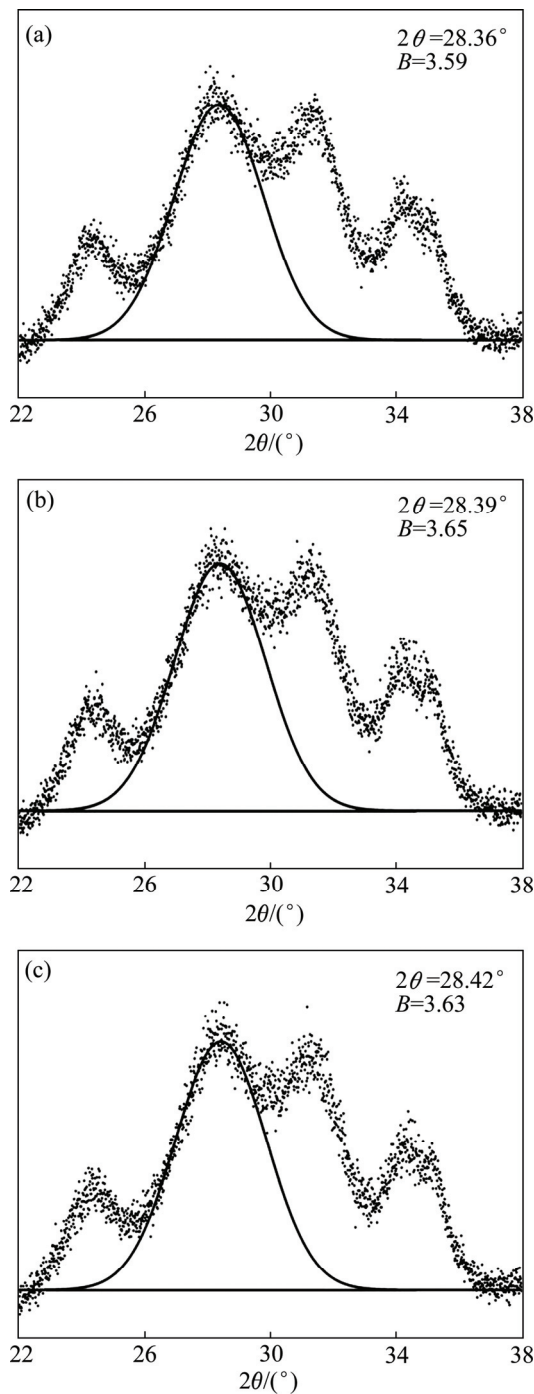


图 4 不同温度水热 12h 后样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples prepared by hydrothermal process at different temperatures for 12 h: (a) 130 °C; (b) 140 °C; (c) 150 °C

图 5 中, 随着温度的升高, Y-TZP 前驱体表观颗粒平均粒径从 186.2 nm 减小为 94.1 nm, 同时粒径分布变窄, 这是由于随着温度的升高, 前驱体起始颗粒的热运动及静电排斥力随之改变, 使其发生聚集的势能壁垒发生变化, 从而影响表观颗粒粒径, 这在 3.4

中会做进一步阐述。同时, 前驱体在低温下结晶度较差, 较容易发生溶解再结晶行为^[8], 而随着反应温度的升高, 已生成的 Y-TZP 前驱体结晶度较高, 不容易再发生溶解再结晶行为, 因此会较好地保留均相环境下制备粉末的均一性。同时表 1 显示, 升高温度有利于提高水热水解过程中 Y 的沉淀率。

2.4 H⁺浓度的影响

取 4 份 0.97 mol/L ZrOCl₂+0.06 mol/L YCl₃ 溶液 50 mL, 分别加入 0.48 mol/L、0.24 mol/L 的氨水和 0.24 mol/L 和 0.48 mol/L 的 HCl 溶液各 50 mL, 于 130 °C 水热 18 h, 反应结束后溶液中的 H⁺浓度分别为 0.73、0.85、1.09 和 1.21 mol/L, 对比无添加盐酸和氨水的样品($c(\text{H}^+) = 0.97 \text{ mol/L}$), 考察 H⁺浓度对 Y-TZP 前驱体形貌及晶粒尺寸的影响。表 2 所列为对各样品 XRD 谱中 [11 $\bar{1}$] 如 2.2 节中拟合后得到的晶粒尺寸, 图 6 所示为产物的 SEM 像及粒径分布图。

表 2 不同 H⁺浓度下制备样品 XRD 谱 [11 $\bar{1}$] 峰的拟合结果

Table 2 Fitting results of [11 $\bar{1}$] peak in XRD patterns of samples prepared by hydrothermal process with different concentrations of H⁺

Concentration of H ⁺ /(mol·L ⁻¹)	Peak angle/(°)	Integral half-width/rad	Crystallite size/nm
0.73	14.11	3.26	2.79
0.85	14.12	3.45	2.64
0.97	14.19	3.56	2.56
1.09	14.24	4.10	2.22
1.21	14.21	4.12	2.21

在 ZrOCl₂ 水解过程中, 杂质离子中对 Y-TZP 前驱体粒径影响的首要因素是 H⁺而不是 Cl⁻^[13]。溶液的 pH 值会在起始阶段快速降低到最低值, 并一直保持到水解结束^[14], 且 HCl 最终浓度与根据式(1)完全水解后所生成的盐酸浓度一致^[13], 因此, 在水解形核及生长过程中, 溶液中 H⁺浓度是一定的。结合表 2 和图 5 可知, 随着 H⁺浓度的增加, Y-TZP 前驱体的起始颗粒尺寸逐渐减小, 而表观颗粒尺寸呈先增大后减小的趋势。同时, 表观颗粒平均尺寸越小, 粒径分布越窄, 而当盐酸浓度较高时, 晶粒尺寸变化不大。表 1 中, 当 H⁺浓度在 0.85 mol/L 以上时, Y 的沉淀率基本不变且很小, 而当浓度降低为 0.73 mol/L 时, 则升高到 5%, 说明 pH 的变化对 Y 的沉淀率有一定的影响。

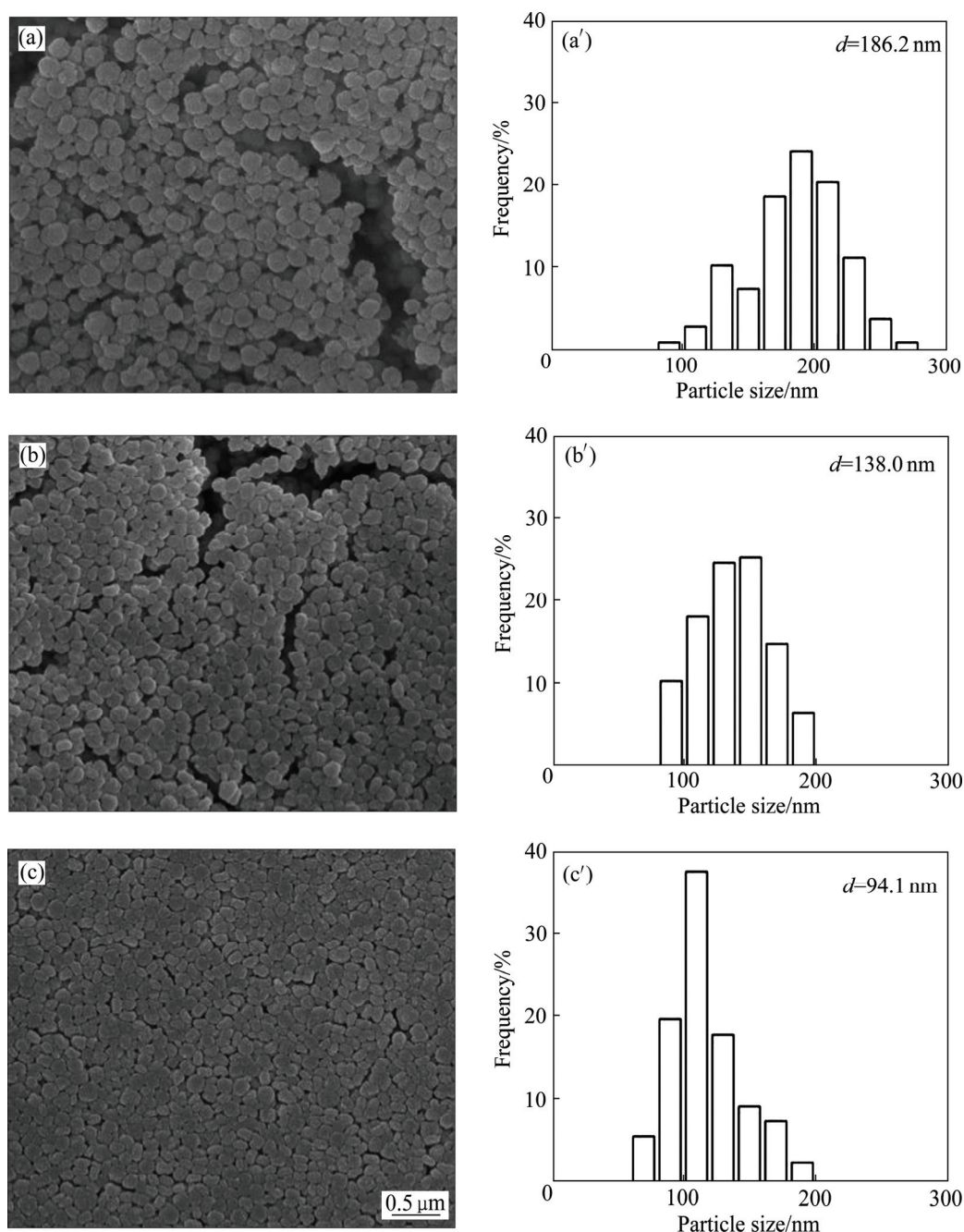


图 5 不同温度下水热 12 h 后样品的 SEM 像及粒径分布

Fig. 5 SEM images((a)–(c)) and particle-size distributions((a')–(c')) of samples prepared by hydrothermal process at different temperatures for 12 h: (a), (a') 130 °C; (b), (b') 140 °C; (c), (c') 150 °C

为了定性地分析 H^+ 浓度对 Y-TZP 前驱体形核及生长过程及影响因素, 引入 HOGG 等^[16]推导的 Homocoagulation 和 Heterocoagulation 模型。首先, 两个球形颗粒间的范德华力 F_a 和双电层静电排斥力 F_r 分别用式(4)和(5)表示:

$$F_a = -\frac{AD_1D_2}{12(D_1 + D_2)H_0} \quad (4)$$

式中: A 为 Hamaker 常数; D_1 和 D_2 为两个颗粒的直径; H_0 为两个颗粒表面间的最短距离。

$$F_r = \frac{\varepsilon D_1 D_2 (\Psi_1^2 + \Psi_2^2)}{8(D_1 + D_2)} \times \left\{ \frac{2\Psi_1\Psi_2}{(\Psi_1^2 + \Psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right] + \ln[1 - \exp(-2\kappa H_0)] \right\} \quad (5)$$

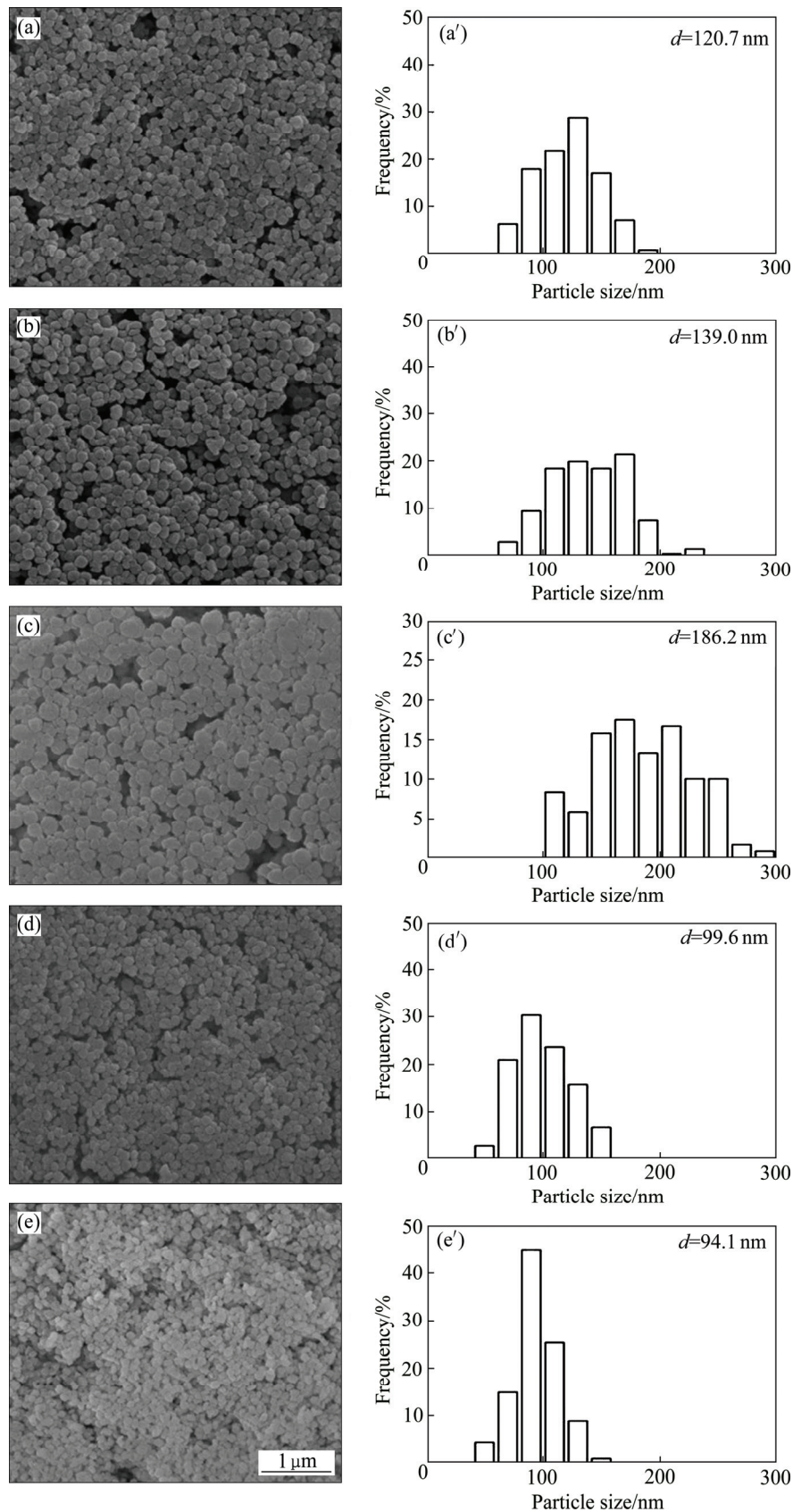


图 6 不同 H^+ 浓度下制备样品的 SEM 像及粒径分布

Fig. 6 SEM images((a)–(e)) and particle-size distributions((a')–(e')) of samples prepared by hydrothermal process at different H^+ concentrations: (a), (a') 0.73 mol/L; (b), (b') 0.85 mol/L; (c), (c') 0.97 mol/L; (d), (d') 1.09 mol/L; (e), (e') 1.27 mol/L

式中: ε 为悬浮介质的介电常数; κ 为德拜-休克尔相互长度参数; Ψ_1 和 Ψ_2 分别为两个颗粒的表面电势(静电)。

$$\kappa = \left(\frac{8\pi c e^2 z^2}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中: e 、 T 、 k 分别代表基本电荷、绝对温度和玻尔兹曼常数; c 和 z 分别为数密度和电荷数。

通常计算两个颗粒间的相互作用力, 必须要估算表面势能。颗粒的表面势能由溶液中决定电位离子的浓度来决定。在无机氧化物中, H^+ 和 OH^- 都是决定电位离子, 表面电势(Ψ_i)可以用能斯特方程来表示:

$$\Psi_i = \frac{2.303kT}{e} (pH_{0i} - pH) \quad (7)$$

式中: pH_{0i} 为颗粒 i 的等电点(PSC)的 pH 值。两个颗粒间的总作用力(F_t)可以用静电斥力(F_r)和范德华力(F_a)的和来计算, 如式(8)所示:

$$F_t = F_a + F_r \quad (8)$$

BLEIR 等^[17]曾报道氧化锆前驱体表观颗粒的形成机制, 他们发现表观颗粒主要是通过起始颗粒与大颗粒之间的非均相聚集(Heterocoagulation)形成的, 由此推断影响表观颗粒尺寸的是起始颗粒与最终表观颗粒之间的势能壁垒。假设 D_1 和 D_2 分别为起始颗粒和表观颗粒尺寸, 由实验结果可知 $D_2 \gg D_1$, 即 $D_1 + D_2 \approx D_2$, 则由式(8)可知颗粒的表面电势与颗粒尺寸无关, 即 $\Psi_1 = \Psi_2$, 因此, 由式(4)、(5)和(8)可推出式(9)。

$$F_t = \left\{ \frac{\varepsilon \Psi_1^2}{2} \times \ln[1 + \exp(-2\kappa H_0)] - \frac{A}{12H_0} \right\} D_1 \quad (9)$$

由式(9)可知, 在非均相聚集模型中, 当其他条件基本一致的情况下, 起始颗粒尺寸越小, 颗粒间的总作用力 F_t 越小, 越容易通过聚集形成较大颗粒, 即尺寸效应(Factor of size effects)。同时, 由式(7)可知, 颗粒表面电势 Ψ 会随着 pH 的降低而增大, 因此, 当其他条件不变的情况下, F_t 会随着 H^+ 浓度的升高而降低, 即静电斥力效应(Factor of electrical repulsion force)^[13]。如图 7 所示, 随着反应后 H^+ 浓度的提高, 起始颗粒尺寸逐渐减小, 增强了颗粒的聚集趋势, 同时, H^+ 浓度的升高则会增强前驱体颗粒间的总作用力 F_t , 抑制表观颗粒的长大。因此, 受两方面的影响, 在同一温度条件下, 表观颗粒尺寸随着 H^+ 浓度的升高呈先增大后减小的趋势。

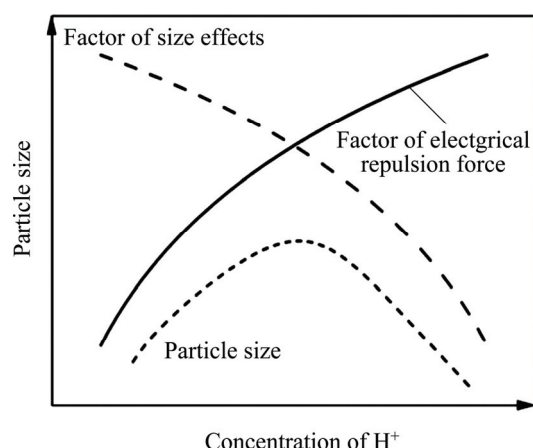


图 7 H^+ 浓度对表观颗粒尺寸影响示意图

Fig. 7 Schematic diagram representation of H^+ ion concentration dependence of apparent particle size

2.5 煅烧的影响

取 130 °C 水热 12 h 制备的样品, 滴定掺 Y 后, 于 1000 °C 下煅烧 1 h, 通过 XRD 衍射仪、场发射扫描电镜和 BET 测试仪对煅烧前后样品形貌、物相、比表面和孔隙进行分析, 并与无氯化钇添加所制备样品煅烧后的 XRD 谱进行对比。图 8、9 和 10 所示分别为样品的 XRD 谱、SEM 像和 N_2 等温吸附脱附曲线及孔径分布图。

由图 8 可知, 煅烧前的 Y-TZP 前驱体呈单斜相, 通过氨水滴定掺杂 Y, 于 1000 °C 煅烧 1 h 后, 样品呈四方相, 而没有 Y 掺杂的样品在煅烧后仍为单斜相, 说明通过氨水滴定使 $Y(OH)_3$ 沉淀在表观颗粒表面, 再通过煅烧可以得到 Y-TZP 粉末。

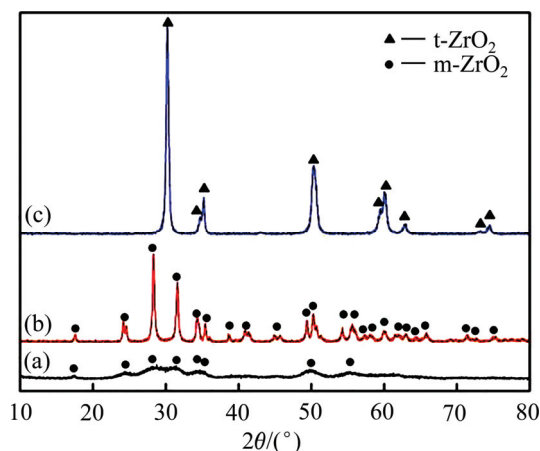


图 8 煅烧前后样品的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of samples before and after calcination: (a) Before calcination; (b) After calcination without yttrium doped; (c) After calcination with yttrium doped

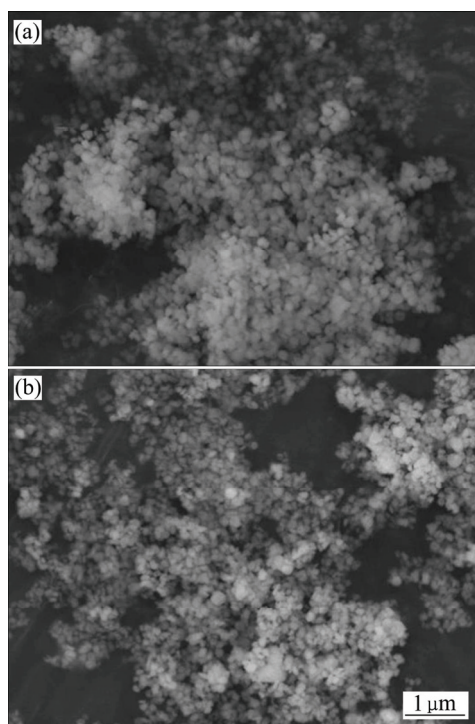


图 9 煅烧前、后样品 SEM 像

Fig. 9 SEM images of samples before and after calcination:

(a) Before calcination; (b) After calcination at 1000 °C for 1 h

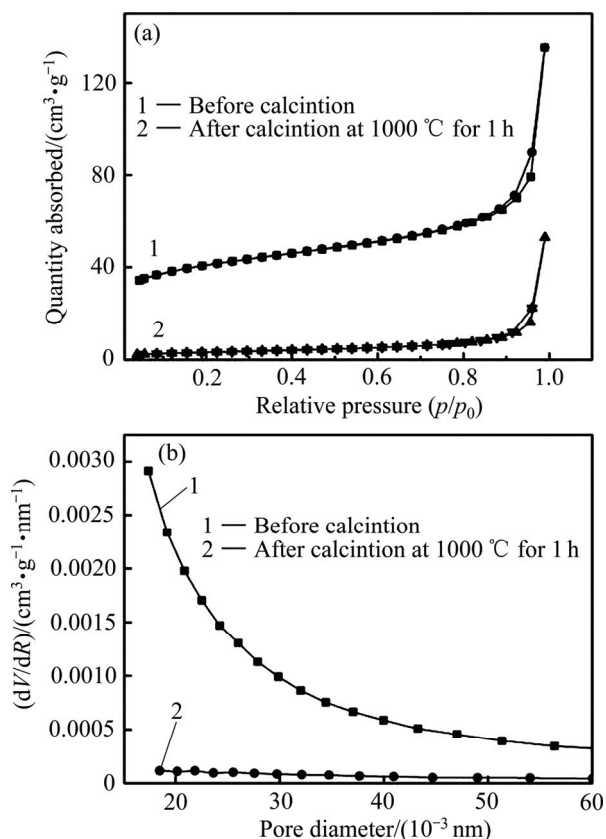


图 10 煅烧前、后样品的 N_2 等温吸脱附曲线和孔径分布

Fig. 10 N_2 adsorption-desorption isotherm(a) and pore size distribution(b) of samples before and after calcination

由图 9 可知, 1000 °C 煅烧后, 粉末仍保持较好的分散状态, 同时粉末颗粒粒径减小, 在 120 nm 左右分布。由图 10 可看出, BET 模型处理煅烧前后的样品, 得到的比表面积分别为 145 m^2/g 和 11 m^2/g , 煅烧前后样品的 N_2 等温吸脱附曲线均属于 IV 型曲线, 且存在 H3 滞后环^[20], 表明样品具有一些堆积产生的介孔和大孔, 即样品在干燥和煅烧的过程中产生了一定的团聚。同时, 煅烧前样品在低压下仍有较高的氮气吸附量, 且其孔径分布曲线中孔径越小, 孔体积呈快速上升趋势, 说明煅烧前的 Y-TZP 前驱体因其团聚生长方式造成了较多的介孔和微孔; 而 1000 °C 煅烧 1 h 后, 则基本没有介孔或微孔存在, 即温度升高后, 原子扩散加剧, 晶粒之间为了降低自由能而逐渐长大形成致密的颗粒, 造成微孔和介孔消失的同时, 粒径减小。

3 结论

1) 130 °C 水热时, 水解结束前, 随着水热时间的延长, Y-TZP 前驱体颗粒逐渐增大, 水解结束后, 陈化则会导致粉末粒径分布变宽, 而平均粒径变化不大。

2) 在实验所考察的溶液浓度和水热温度范围内 (130~150 °C), 随着温度的升高, Y-TZP 前驱体粉末平均颗粒尺寸逐渐减小, 均一性逐步提高。

3) 随着溶液中 H^+ 浓度的提高, Y-TZP 前驱体平均颗粒尺寸先增大后减小, 且尺寸越小, 粉末粒径分布越窄。

4) 滴定掺 Y 后, 1000 °C 煅烧得到 Y-TZP 粉末分散性好、无孔、比表面积小。

REFERENCES

- [1] 熊炳昆, 林振汉, 杨新民, 蒋东民, 罗方承, 张玲秀. 二氧化锆制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 3-7.
XIONG Bing-kun, LIN Zhen-han, YANG Xin-min, JIANG Dong-min, LUO Fang-cheng, ZHANG Ling-xiu. Preparation technology and application of zirconium oxide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 3-7.
- [2] 彭伟校, 王开军, 胡劲, 王玉天, 孙鸿鹏, 易峰. 纯/掺杂纳米氧化锆粉末水热法制备研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(19): 146-149.
PENG Wei-xiao, WANG Kai-jun, HU Jin, WANG Yu-tian, SUN Hong-peng, YI Feng. Research progress on preparation of pure/doped nano-zirconia powders by hydrothermal[J]. Materials Review, 2013, 27(19): 146-149.
- [3] 何铁伦, 龙安平, 周伍喜, 刘怀菲, 李玉玺, 李松林. 化学共沉

- 淀法制备 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米陶瓷粉末及其高温相稳定性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(1): 154–158.
- HE Tie-lun, LONG An-ping, ZHOU Wu-xi, LIU Huai-fei, LI Yu-xi, LI Song-lin. $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic nanopowder fabricated by chemical co-precipitation and its high temperature phase stability[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(1): 154–158.
- [4] 刘纯波, 于连生, 蒋显亮. 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ 粉末的相转变及晶粒生长动力学[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3120–3128.
- LIU Chun-bo, YU Lian-sheng, JIANG Xian-liang. Phase transition and grain growth kinetics of nanocrystalline 8% yttria stabilized zirconia powder[J]. The Chinese Journal Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3120–3128.
- [5] HSU Y W, YANG K H, CHANG K M, YEH S W, WANG M C. Synthesis and crystallization behavior of 3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple co-precipitation process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(24): 6864–6870.
- [6] DAVAR F, HASSANKHANI A, LOGHMAN-ESTARKI M R. Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2933–2941.
- [7] 常 鹰, 李溪滨, 孟振强, 赵福安. 乳浊液和均匀沉淀结合法制备球形纳米 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 粉末[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 73–78.
- CHANG Ying, LI Xi-bin, MENG Zhen-qiang, ZHAO Fu-an. Preparation of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ spherical nanometer powders via coupling route of water-oil emulsion with homogenous precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 73–78.
- [8] 苏玉长, 刘赛男, 陈宏艳, 江 敏, 肖立华. 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 Hong-yan, JIANG Min, XIAO Li-hua. 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.
- [9] ESMAELIFAR A, ROWSHANZAMIR S, BEHBAHANI A. Hydrothermal synthesis of nano-size zirconia using commercial zirconia powder: Process optimization through response surface methodology[J]. Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell, 2014, 1(3): 163–173.
- [10] 刘宇生, 陈卫平, 聂东红, 陈晓宇, 姚 锐, 江自然, 郑 峰. 铈稳定钪掺杂氧化锆的水热合成与结构表征[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(5): 715–720.
- LIU Yu-chen, CHEN Wei-ping, NIE Dong-hong, CHEN Xiao-yu, YAO Rui, JIANG Zi-ran, ZHENG Feng. Hydrothermal synthesis and characterization of cerium-stabilized scandium-doped zirconia[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(5): 715–720.
- [11] MACHMUDAH S, WIDIYASTUTI W, PRASTUTI O P, NURTONO T, WINARDI S, WAHYUDIONO, KANDA H, GOTO M. Synthesis of ZrO_2 nanoparticles by hydrothermal treatment[J]. AIP Conference Proceedings, 2014, 1586(2): 166–172.
- [12] 梁新杰, 仇越秀, 王洪友, 杨俊英, 陈冬冬, 李 强, 谢琰君. 水热-水解沉淀法制备氧化锆粉末及其表征[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 43–46.
- LIANG Xin-jie, QIU Yue-xiu, WANG Hong-you, YANG Jun-ying, CHEN Dong-dong, LI Qiang, XIE Yan-jun. Preparation of zirconia powder through hydrothermal-hydrolysis and its characterization[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 43–46.
- [13] MATSUI K, OHGAI M. Formation mechanism of hydrous-zirconia particles produced by hydrolysis of ZrOCl_2 solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(8): 1949–1956.
- [14] 黄岳祥, 郭存济, 谢贻芬. 多晶单斜氧化锆颗粒的水解沉淀法合成[J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(5): 461–465.
- HUANG Yue-xiang, GUO Cun-ji, XIE Yi-fen. Synthesis of polycrystalline monoclinic zirconia particles by hydrolysis precipitation[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1993, 21(5): 461–465.
- [15] MATSUI K, OHGAI M. Formation mechanism of hydrous-zirconia particles produced by hydrolysis of ZrOCl_2 solutions: III[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(10): 2303–2312.
- [16] HOGG R, HEALY T W, FUERSTENAU D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. Trans Faraday Society, 1966, 62: 1638–1651.
- [17] BLEIER A, CANNON R M. Nucleation and growth of uniform m- ZrO_2 [J]. MRS proceedings, 1986, 73: 71–78.
- [18] MATSUI K, SUZUKI H, OHGAI M. Raman spectroscopic studies on the formation mechanism of hydrous-zirconia fine particles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(1): 146–152.
- [19] MATSUI K, OHGAI M. Formation mechanism of hydrous-zirconia particles produced by hydrolysis of ZrOCl_2 solutions: IV[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(3): 545–553.
- [20] SEIICHI K, TATSUO I, IKUO A. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 31–103.
- SEIICHI K, TATSUO I, IKUO A. Adsorption science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 31–103.

Preparation of yttria-stabilized tetragonal zirconia powders by hydrothermal hydrolysis

LIU Zhi-hong, ZHAO Li-xing, LIU Zhi-yong, LI Yu-hu, LI Qi-hou

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal(Y-TZP) powders of controllable sizes were prepared by hydrothermal hydrolysis process. The effects of hydrothermal time, temperature and H^+ ions concentration on the particle sizes and their distributions of the Y-TZP precursor powders were investigated experimentally. The results show that the Y-TZP precursor powders prepared by hydrothermal hydrolysis are monoclinic with good dispersion, and the particle sizes are 50–300 nm. The average particle size of the Y-TZP precursor increases as the reaction progresses more fully, while aging will broaden the particle-size distribution of the Y-TZP precursor. At the range of experimental concentrate (0.485 mol/L $ZrOCl_2$, 0.03 mol/L YCl_3) and temperature (130–150 °C), when the temperature increases from 130°C to 150 °C, the average particle sizes of the Y-TZP precursor decrease from 186.2 nm to 94.1 nm, and the particle-size distributions become narrow. The concentrations of H^+ ions affect the average particle sizes of the Y-TZP precursor significantly, and the average particle sizes of the Y-TZP precursor increase at first, and then decrease with the increase of H^+ ions concentration. Yttria-stabilized tetragonal zirconia powders (Y-TZP) are obtained by doping the precursor powders with yttria through ammonia titration and then calcining them at 1000 °C for 1 h. The average particle size is 120 nm, and the size distributions become narrow.

Key word: zirconia; Y-TZP precursor; hydrothermal hydrolysis; particle size; distribution

Received date: 2015-08-11; Accepted date: 2015-12-30

Corresponding author: LIU Zhi-hong; Tel: +86-731-88830478; E-mail: zhliu@mail.csu.edu.cn

(编辑 李艳红)