

文章编号: 1004-0609(2004)11-1833-06

煅烧方式对草酸盐前驱体制备氧化锆性能的影响^①

刘继进¹, 陈宗璋²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用非线性加热法煅烧锆、钇的草酸盐前驱体, 制备了 8% Y_2O_3 (摩尔分数) 稳定 ZrO_2 (8YSZ) 超细粉末。研究了金属离子与草酸的摩尔比及热处理方法对 8YSZ 的晶体结构、晶粒大小、形貌、比表面积、粒子团聚的影响。通过改变不同温度范围的加热速度来优化草酸盐前驱体热分解工艺。采用优化前驱体热分解工艺即非线性加热法, 于 600~700 °C 煅烧得到的粉末为等轴晶形, 粒子大小在 90~100 nm 之间, 粒子间仅有较弱的软团聚。煅烧过程晶粒生长动力学研究表明: 当煅烧温度高于 700 °C 时, 晶粒生长的质量传输受晶粒扩散过程控制; 低于 700 °C 时, 晶粒生长的质量传输由表面扩散过程控制。

关键词: 钇稳定氧化锆; 非线性加热法; 草酸盐前驱体; 晶粒生长

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

Influence of calcination conditions on oxalate precursor-derived ultrafine 8% yttria-stabilized zirconia powders

LIU Ji-jin¹, CHEN Zong-zhang²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Ultrafine 8% (mole fraction) yttria-stabilized zirconia (8YSZ) powder was prepared by nonlinear heating of the oxalate precursor of yttrium and zirconium ions. The effects of molar ratio of metal ions to $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, and thermal decomposition of precursor on the crystal structure, specific surface area, grain size and morphology of 8YSZ powder were studied. The thermal decomposition process of the oxalate precursor was optimized through varying heating rate in different temperature ranges. The powders produced through optimized thermal decomposition process (nonlinear heating method at 600~700 °C), were weakly aggregated and equiaxial, with a narrow particle size distribution of 90~100 nm. The kinetic for grain growth during calcination process was investigated. The results show that grain growth is controlled by grain boundary or lattice diffusion with higher activation energy (192.92 kJ/mol) when temperature is above 700 °C, or controlled by surface diffusion with lower activation energy (87.38 kJ/mol) when temperature is below 700 °C.

Key words: yttria-stabilized zirconia; nonlinear heating method; oxalate precursor; grain growth

氧化锆具有较高的强度、高的断裂韧性、低的热传导系数、耐腐蚀性、化学惰性以及电性能, 广泛用作电化学传感器器件^[1]、催化剂载体材料^[2]、生物材料^[3]、热障涂层^[4]。然而优质的粉体材料是获得高性能陶瓷的关键, 因而研究具有细晶粒大小、理想形貌及粒径分布窄的超细或纳米粉体材料的低

成本制备的方法, 成为发展高性能陶瓷的热点。目前, 氧化锆粉末的制备方法主要有: 沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、燃烧合成法、微乳液法等。虽然溶胶-凝胶法、微乳液法、水热法容易控制粒子的形貌和大小, 但是其原料昂贵、产率不高、需要高温耐压的设备, 难以用于实际规模生产^[5-7]。

① 收稿日期: 2004-06-09; 修订日期: 2004-09-22

作者简介: 刘继进(1966-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 刘继进, 博士; 电话: 0731-8836833; E-mail: csliujj@sina.com

草酸盐共沉淀法可用于氧化锆的制备,然而沉淀过程中生成的金属锆和钇的草酸化合物 $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的粒子很小,很容易形成胶溶区,致使过滤操作困难^[8]。此外,过量的草酸也会使锆的沉淀 $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 重新溶解^[9]。本文作者以金属锆和钇的草酸化合物为前驱体,采用将湿化学法和固相法相结合的方法,在 20~800 °C 之间,控制前驱体煅烧过程不同阶段的热分解速度和氧化锆的成核速度,比较所制备的 8% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 粉末 (8YSZ) 的形貌和晶粒大小及其分布,从而确定最佳的煅烧方法。

1 实验

1.1 8YSZ 粉末的制备

所用试剂除氧化钇 (Y_2O_3 , 99.99%) 外,其余为分析纯。按 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 组成,称取 $\text{ZrO} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 的质量。先将氧化钇用硝酸溶解,然后加热浓缩,挥发过剩的浓硝酸,再以少量的蒸馏水稀释,将其转移到盛有 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (两者的摩尔比为 1.2) 的研钵中,均匀混合后反复研磨。研磨时有大量刺激性的气体放出,同时也因吸收空气中的水分,混合物变得越来越粘稠。在 80 °C 下将白色粘稠物烘干 12 h,磨成细粉,得到锆、钇的草酸盐混合前驱体,在 700 °C 下用非线性加热法煅烧 2 h,得到 8YSZ 超细粉。

1.2 前驱体及 8YSZ 粉末的表征

对前驱体作热重-差热分析,确定热处理方法、8YSZ 的晶相转变温度,仪器为 TA Instruments 公司的 SDT2960。采用 D/max-rA 型衍射仪分析氧化锆的晶体结构,采用 (111) 面衍射峰 ($2\theta = 30.28^\circ$),用谢乐公式计算 8YSZ 的晶粒尺寸:

$$D_{\text{XRD}} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中 λ 为波长; β 为内标校正后的半峰宽; θ 为衍射角; K 为常数。

Monosorb 直读式比表面分析仪测定粉末的比表面积。从下式可得出平均晶粒大小:

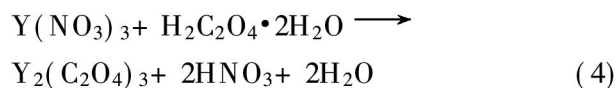
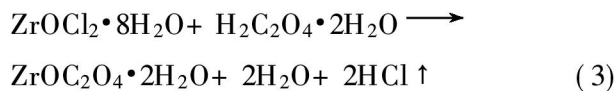
$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho S_{\text{BET}}} \quad (2)$$

式中 S_{BET} 为 BET 法测定的比表面积, m^2/g ; D_{BET} 为粒子直径, nm; ρ 为 8YSZ 的理论密度, g/cm^3 , 取值为 $6.01 \text{ g}/\text{cm}^3$; 用 HITACHI H-800 透射电镜 (TEM) 观察 8YSZ 粉末的晶粒大小和形貌。

2 结果与讨论

2.1 金属离子与草酸的摩尔比对产物形貌和粒子大小的影响

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相互间反应,形成草酸盐混合前驱体,彼此间可能的反应是:



考察了 3 种不同的金属离子与草酸的摩尔比值 r 对产物形貌、晶粒大小的影响。以 250 °C/h 的加热速度升至 800 °C 煅烧前驱体,保温 2 h,煅烧产物 8YSZ 用 BET 法测定其平均粒子大小结果见表 1。结果表明, $r = 1.2$ 时,所得 8YSZ 粉末的粒径最小,而且过量的草酸存在于前驱体中,煅烧时有机物的燃烧,放出大量热量易促使团聚体的生成,从而使粒子长大。

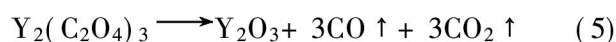
表 1 r 对产物形貌和粒子大小的影响

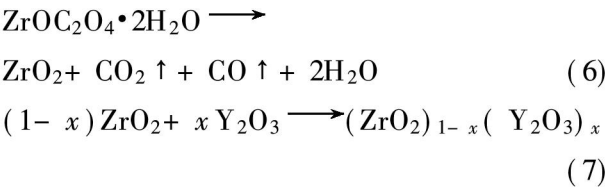
Table 1 Effects of r on morphology and particles size

r	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{BET}} / \text{nm}$
1.0	31.47	32
1.2	62.36	16
2.0	20.56	49

2.2 锆、钇的草酸盐混合前驱体的热分解行为

图 1 所示为前驱体的热重与差热分析 (TG-DTA) 曲线。在整个差热曲线中,吸、放热过程表现平缓。80 °C 的吸热峰是与物理吸附水的脱除有关。从室温到 300 °C 段,有一连续的约 18% 的质量损失。322 °C 对应的吸热峰是与化学结合水的脱除、前驱体的分解有关^[8]。440 °C 左右的不明显的放热峰是因无定形氧化锆的生成。642 °C 时弱的放热峰是与氧化锆的结晶有关,即由无定形相向立方相的转变。氧化锆的结晶温度与加热制度有关,加热速度快,相应的结晶温度高。400~600 °C 的质量损失平台,有 39% 的质量损失,整个热分解过程总的质量损失约为 48%。因此前驱体的热分解反应可能如下:





根据方程(3)~(7)计算,得出的理论质量损失大约在47%左右,与图1反映的质量比较吻合,因而提出的前驱体热分解过程是合理的。 ZrOC_2O_4 溶胶制备 ZrO_2 薄膜,其相应的凝胶热分解时,也存在类似的机理^[10]。此外,1127℃时的对称放热峰,可能为四方相到立方相的相变所引起。

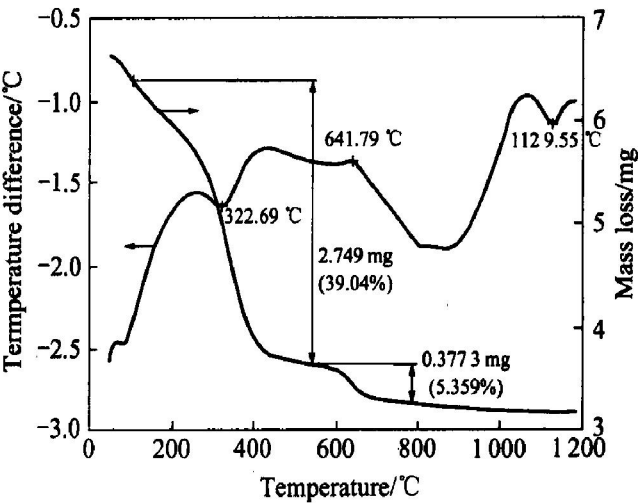


图1 草酸盐混合前驱体的TG-DTA曲线
Fig.1 TG-DTA curves of oxalate precursor

2.3 煅烧温度对前驱体结晶转化的影响

图2所示为在不同温度煅烧前驱体所得分解产物的X射线衍射谱。于400℃时煅烧,基本还是无

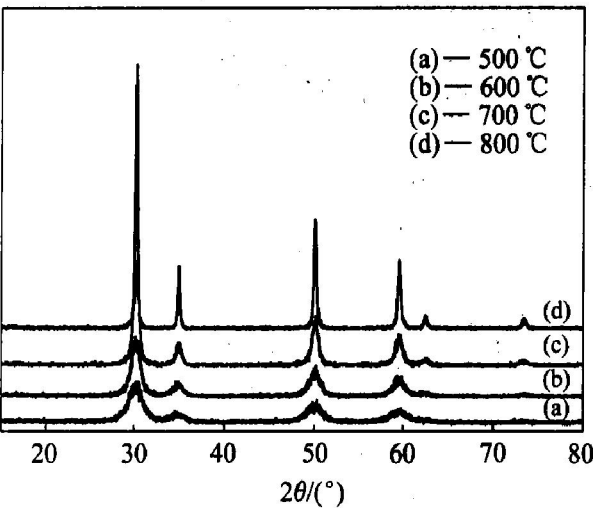


图2 煅烧前驱体所得8YSZ的X射线衍射谱
Fig.2 XRD patterns of 8YSZ calcined at various temperatures

定形相(未在图中表示出来),未形成晶化完全的氧化锆。煅烧温度高于600℃时,已基本上由无定形相转变为晶态相,峰形变得尖锐对称。在 $2\theta=55^\circ\sim62^\circ$ 范围内没有其他峰的出现^[11],也没有观察到氧化钇的衍射峰,表明600℃煅烧的产物为立方结构的氧化钇稳定氧化锆。

2.4 煅烧方式对8YSZ粉末的性能及晶粒生长的影响

热处理方式对晶粒大小和团聚状态产生影响,从TG-DTA曲线可以看出,前驱体的分解反应过程可以分为3个阶段:水的去除、有机物的分解以及结晶氧化锆的生成,因而改变不同阶段的热处理方式可以得到超细或纳米氧化锆粒子^[8]。

加热速度对所形成的8YSZ粒子大小的影响见表2。加热速度慢(100℃/h),气体分解速度产生的动能不足以使前驱体形成的中间体或无定形氧化锆碎化,很难产生小的氧化锆粒子。但在高温区的停留时间长,粒子接触形成颈部,通过表面或晶格扩散导致产物的严重团聚。8YSZ粒子的大小、形貌如图3(a)所示。

表2 煅烧方式对8YSZ粒子大小的影响

Table 2 Effects of calcination condition on 8YSZ particle size			
Heating rate/ ($^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$)	D_{XRD}/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Secondary particles size/nm
100	8~10	36	150~270
250	10~12	62	100~200
600	9~11	45	100~220
Non linear heating	12~14	76	90~100

当加热速度为600℃/h时,所得8YSZ的比表面积也比较小。由于加热速度快,气体逸出的速度大,足以使前驱体形成的中间体或无定形氧化锆碎化,过早地进入氧化锆的结晶区,导致氧化锆的快速团聚。600℃/h加热分解所得的8YSZ粒子的大小、形貌如图3(b)所示。250℃/h的加热速度,也无满意的晶粒大小和形貌。

表2和图3的结果表明,采用单一的加热方式很难获得满意的氧化锆粉末。图3(a)、3(b)、3(c)为在20~800℃采用单一的加热方式所得氧化锆的电镜照片,加热速度分别为100、600、250℃/h,初始晶粒聚集而成的二次粒子的平均粒子大小在100~270nm左右,粒子之间的团聚较严重,但分布较均匀。

采用表 2 中的非线性加热方式煅烧先驱体。初始阶段(20~ 250 °C)的加热速度为 600 °C/h; 250 ~ 400 °C之间为 100 °C/h; 400~ 550 °C时, 适当提高加热速度到 250 °C/h; 550 °C以上时, 采用 600 °C/h 的加热速度。由此可获得细小的氧化锆晶粒, 避免因加热速度过大, 结晶区的温度升高而产生团聚, 同时也使无定形氧化锆的生成区和氧化锆结晶区分开。图 3(d)所示为采用非线性加热所得 8YSZ 粉末的电镜照片, 一次粒子的大小在 12~ 14 nm 之间, 有轻微的团聚, 团聚体的大小在 90~ 100 nm 之间。因此非线性加热法可有效地控制粒子的大小与形貌。粉末材料的性能与热处理的温度高低和加热速度的大小有关。随着温度的升高, 团聚会越来越严重, 因此在较低的温度下处理, 可通过改变煅烧方式来获得纳米粉末材料^[12]。

草酸盐在较慢的加热速度时, 440 °C左右可以完成氧化锆的晶化, 因此在其分解温度 400 °C左右, 控制其分解速度也就是控制氧化锆的成核速度, 以形成细小的 8YSZ 晶粒。为了避免草酸盐的不完全分解对晶粒生长的质量传输产生影响, 选择 600 °C以上的温度区域来研究 8YSZ 的晶粒生长动力学。采用描述陶瓷或玻璃材料在烧结过程中的晶

粒生长速率方程可用于煅烧草酸盐的晶粒生长, 动力学公式^[13, 14]为

$$D^n - D_0^n = kt \quad (8)$$

在晶粒生长过程中, 初始晶粒很小, 当 $D_0 \ll D$ 时有:

$$D^n = k_0 t \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right] \quad (9)$$

式(8)和(9)中, Q 为质量传输过程活化能; k , k_0 为常数; t 为时间; D , D_0 为平均粒子大小; R 为气体普适常数; T 为温度; n 为晶粒生长指数。

8YSZ 在不同温度下煅烧 4 h, 用 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图, 得到图 4。 D 值由式(2) 估算出来, 从其曲线的斜率可以得出 $-Q/(nR)$ 的值。从图 4 中发现, 曲线在 700 °C时有一拐点。温度低于 700 °C时的直线斜率与温度高于 700 °C时的斜率相差较大, 这种现象表现为晶粒生长过程的质量传输机理发生了改变。

图 5 所示为 700 °C等温加热时, 8YSZ 粒子大小随时间的变化。从图 5 的直线斜率得出晶粒生长动力学指数 $n = 1.903$ 。由 n 和图 4 的直线斜率 $-Q/(nR)$, 求出质量传输过程(即粒子生长过程)活化能 Q , 所得结果列于表 3 中。

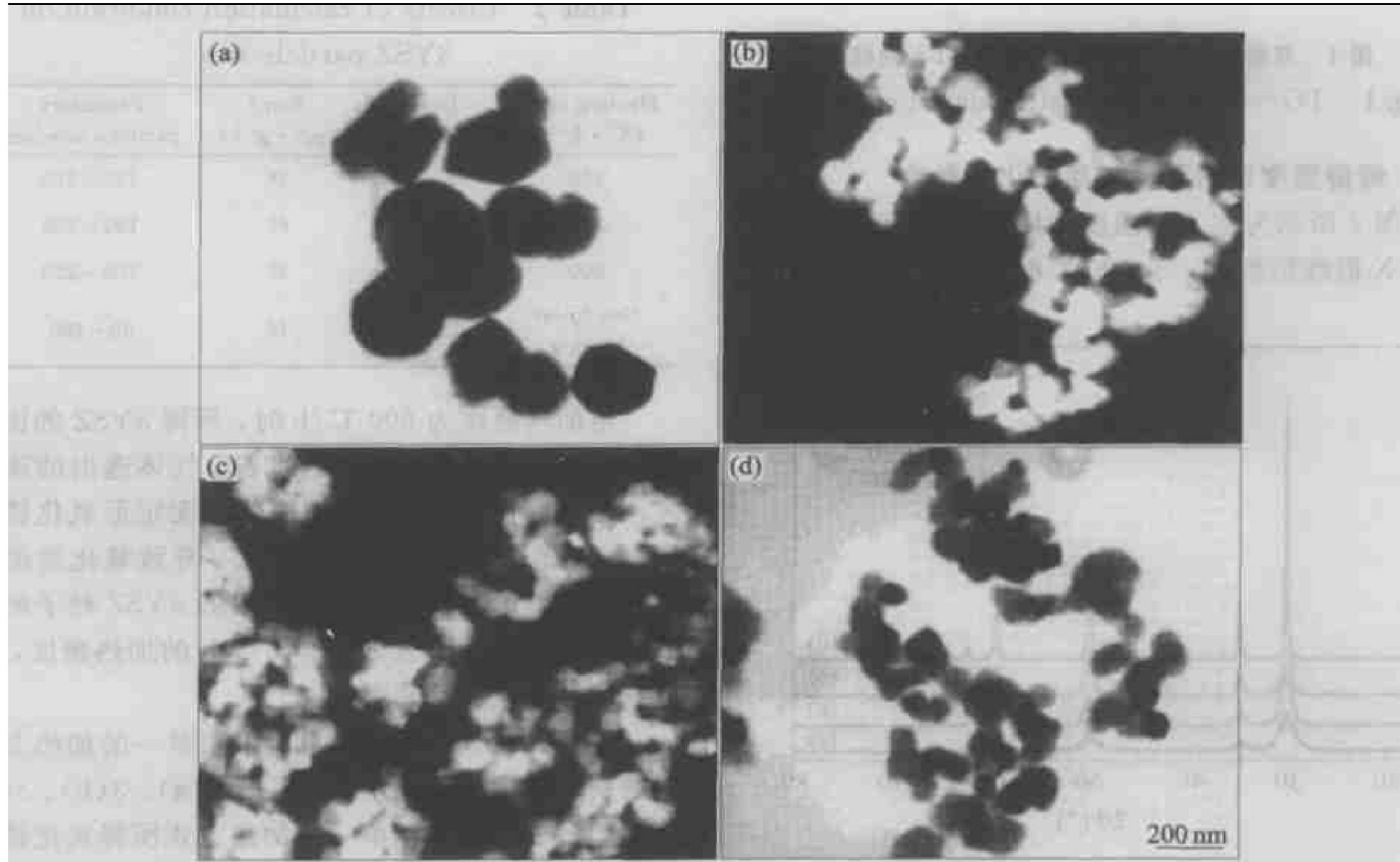


图 3 不同加热方式煅烧后 8YSZ 粉末的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of 8YSZ powders caclined at different heating rates
(a) -100 °C/h; (b) -600 °C/h; (c) -250 °C/h; (d) -Non-linear heating

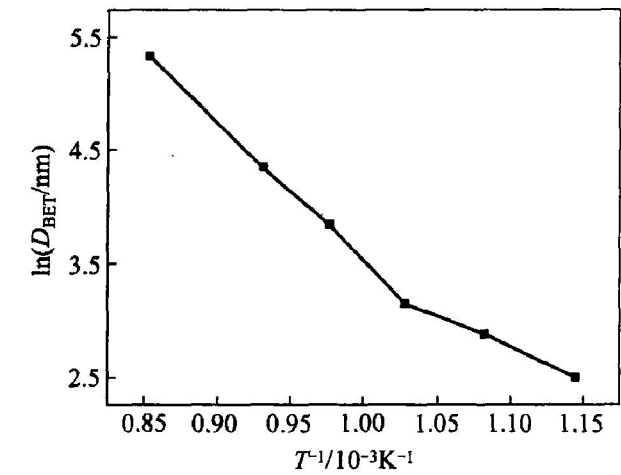


图 4 $\ln D$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 4 Plot of $\ln D$ as function of inverse temperature for powders calcined for 4 h

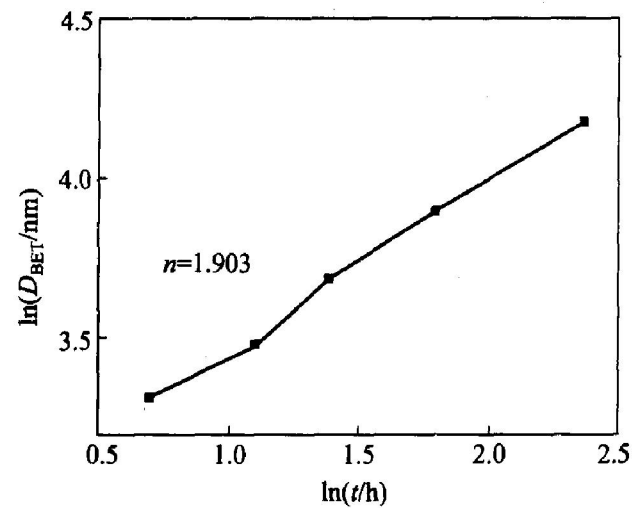


图 5 $\ln D$ 与 $\ln t$ 的关系

Fig. 5 Plot of $\ln D$ as function of $\ln t$ for 8YSZ powders calcined at 700 °C

表 3 不同煅烧温度下的晶粒生长活化能

Table 3 Activation energy for grain growth at different calcinations temperatures

Temperature/ °C	$Q/(kJ\cdot mol^{-1})$
< 700	87.38
> 700	192.92

图 4 和图 5 的结果表明, 温度低于 700 °C 时, 晶粒生长的质量传输活化能很小, 属于表面扩散控制。温度高于 700 °C 时, 与晶粒生长速度相比, 粒子生长速度很快, 质量传输需要更多的活化能, 此时的机理应当为晶格或晶界扩散。可以预测, ZrO_2 的晶粒生长是通过晶粒接触、晶粒间颈的生长以致形成晶界, 导致小晶粒的消失, 大晶粒的形成^[15],

从而认为草酸盐混合前驱体在煅烧过程中, 8YSZ 晶粒生长存在两个阶段。

1) 表面扩散机理控制阶段。煅烧过程中, 最先晶化的晶粒彼此由于粒子间吸附而接触, 然后邻近晶粒通过表面扩散填充颈部, 促进生长, 直至生长到可与较小晶粒大小相比的颈部大小, 这阶段粒子界面可以自由移动(图 6 (a)、6(b))。这阶段发生在温度低于 700 °C, 质量传输是由表面扩散控制的, 相应的活化能较小。

2) 晶格或晶界扩散控制阶段。煅烧温度高于 700 °C 时, 晶粒团簇的形成及致密。表面扩散机理控制阶段形成的晶粒界面迅速迁移, 小晶粒的消失整合长大, 出现长形晶粒, 晶粒发生团聚(图 6 (c)、6(d))。这阶段的质量传输是由晶格或晶界扩散控制, 所需的活化能大。

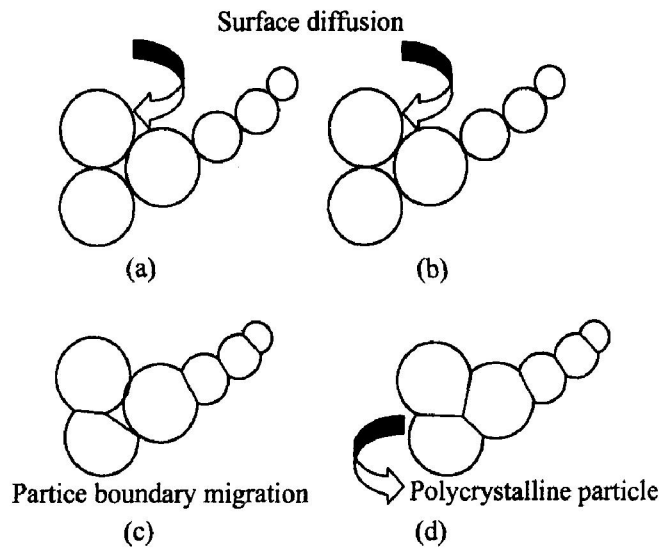


图 6 煅烧过程 8YSZ 晶粒生长示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of grain growth for 8YSZ during calcination process

3 结论

- 1) 确定了最佳的金属离子与草酸的摩尔比 r , $r = 1.2$ 。
- 2) 采用非线性加热法可以控制晶粒大小和形貌, 煅烧所得的粉末 8YSZ 为等轴晶形、晶粒大小在 90~ 100 nm 之间, 粒子间仅有较弱的软团聚。
- 3) 草酸盐前驱体在煅烧过程 8YSZ 晶粒的生长动力学研究表明: 温度高于 700 °C 时, 晶粒生长过程是受表面扩散机理控制的; 温度低于 700 °C 时, 晶粒生长受晶界扩散控制, 晶粒生长易形成晶粒团簇, 团簇致密作用形成粗大的晶粒。

REFERENCES

- [1] Szabo N, Trimboli J, Figueroa O, et al. Ceramic-based chemical sensors, probes and field-tests in automobile engines [J]. *J Mater Sci*, 2003, 38: 4239 - 4245.
- [2] Narula C K, Allison J E, Bauer D R, et al. Materials chemistry issues related to advanced materials applications in the automotive industry [J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 984 - 1003.
- [3] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial [J]. *Biomaterials*, 1999, 20: 1 - 25.
- [4] Kucuk A, Berndt C C, Senturk U, et al. Influences of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coating: Four point bend test [J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 284: 29 - 40.
- [5] Okubo T, Nagamoto T. Low-temperature preparation of nanostructured zirconia and YSZ by Sol-Gel processing [J]. *J Mater Sci*, 1995, 30: 749 - 75.
- [6] 方小龙, 杨传芳, 陈家镛. 用 CTAB/正己醇/水/盐反胶团体系制备纳米 ZrO_2 超细粉 [J]. *化工冶金*, 1997, 18 (1): 67 - 71.
FANG Xiao-long, YANG Chuan-fang, CHEN Jia-yong. Synthesis of doped ZrO_2 nanoparticles by using CTAB/hexanol/water/salts reverse micelles [J]. *Eng Chem Metallurgy*, 1997, 18 (1): 67 - 71.
- [7] Dell' Agli G, Mascolo G. Low temperature hydrothermal synthesis of ZrO_2 -CaO solid solutions [J]. *J Mater Sci*, 2000, 35: 661 - 665.
- [8] Vasyukiv O, Sakka Y. Nonisothermal synthesis of yttria-stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing (I): Characteristics of Y-Zr oxalate synthesis and its decomposition [J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83 (9): 2196 - 2202.
- [9] 施剑林, 林祖绿, 严东生. 草酸盐络合物溶液喷雾干燥法制备 ZrO_2 - Al_2O_3 复合粉料及粉料性质 [J]. *硅酸盐学报*, 1991, 19(5): 395 - 401.
SHI Jian-lin, LIN Zu-xiang, YAN Dong-sheng. Preparation and properties of ZrO_2 - Al_2O_3 composite powder by spray-drying method of oxalate complex solution [J]. *J Chin Ceram Soc*, 1991, 19(5): 395 - 401.
- [10] Li S, Tin K C, Wong N B. Thermal stability of zirconia membranes [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34: 3367 - 3374.
- [11] Sato T, Endo T, Shimada M. Effect of tetravalent dopants on Raman spectra of tetragonal zirconia [J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(5): 761 - 764.
- [12] Vasyukiv O, Sakka Y. Nonisothermal synthesis of yttria-stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing (II): Morphology manipulation [J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83 (9): 2484 - 2488.
- [13] Leite E R, Nobre M A, Cerqueira M, et al. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursors method [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(10): 2649 - 2657.
- [14] Gülgün M A, Popoola O O, Kriven W M. Chemical synthesis and characterization of calcium aluminate powders [J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(2): 531 - 539.
- [15] Leite E R, Varela J A, Longo E, et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 (part II): Particle and agglomerate morphologies [J]. *Ceram Int*, 1995, 21: 153 - 158.

(编辑 陈爱华)