

## ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶的碱性水热法合成及其烧结体的电性能研究

陶为华<sup>a, b</sup> 马桂林<sup>\*, a</sup> 周丽<sup>a</sup> 陈蓉<sup>c\*</sup>

(<sup>a</sup> 苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

(<sup>b</sup> 盐城师范学院化学系 盐城 224002)

(<sup>c</sup> 解放军理工大学 南京 210007)

**摘要** 以湿化学法制得 Zr(OH)<sub>4</sub> 和 Y(OH)<sub>3</sub> 的共沉淀为前驱体,在碱性介质中用水热法合成了 ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 立方相纳米晶.研究发现,不同水热反应温度、时间及 pH 值均对立方相纳米晶晶粒大小有较显著影响.将 ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶在较低温度(1400 )下烧结制得了致密的固体电解质陶瓷样品,比通常高温固相反应法采用的烧结温度(> 1550 )降低了 150 以上.测定了陶瓷样品 600 ~ 1000 下的氧浓差电池电动势及氧泵(氧的电化学透过)性能.结果表明,用本研究方法制得的烧结体在高于 800 时的氧离子迁移数为 1,具有优良的氧离子导电性能.

**关键词** ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 纳米晶, 固体电解质, 水热合成

## Hydrothermal Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystallites in Basic Media and Electrical Properties of Their Sinters

TAO, Wei-Hua<sup>a, b</sup> MA, Gui-Lin<sup>\*, a</sup> ZHOU, Li<sup>a</sup> CHEN, Rong<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Yancheng Teachers College, Yancheng 224002)

(<sup>c</sup> PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007)

**Abstract** ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites with a cubic phase were hydrothermally prepared in basic media, with Zr(OH)<sub>4</sub> and Y(OH)<sub>3</sub> co-precipitated from the solutions of ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O and Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O as precursor. It was discovered that the cubic-phased nanocrystallite size was obviously affected by pH value, temperature and time of hydrothermal reaction. The higher the pH value of the reaction medium and the reaction temperature, the larger the nanocrystallite size. Green compacts made from the nanopowders can be sintered to above 97 % of theoretical density at 1400, about 150 lower than that for traditional high temperature solid state reaction. The oxygen ion conduction properties of these sinters were investigated by means of oxygen concentration cell and oxygen pump (electrochemical oxygen permeation) at 600 ~ 1000. The results show that these sinters are almost pure oxygen conductors in oxygen atmosphere above 800.

**Keywords** ZrO<sub>2</sub>-8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanocrystallite, solid-electrolyte, hydrothermal synthesis

用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub> (简称 YSZ) 是重要的高温氧离子导电陶瓷材料,因其可做为高温钢液或汽车尾气的测氧仪、温度传感器、新型绿色电源固体氧化物燃料电池 (SOFC) 等能源或电化学装置的固体电解质,因而具有极其重要的应用价值和广泛的应用前景.优质复合粉体是 YSZ 陶瓷制备及其

应用的基础,要求其组成均匀,粒度细微且分布范围窄,分散性好以便降低陶瓷的烧结温度,提高陶瓷的性能.制备复合粉体可用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉体的机械混合法,但此法很难混合均匀,且烧结温度高达 1550 以上<sup>[1,2]</sup>.化学共沉淀法<sup>[3]</sup>虽然操作简单,但得到的粉体易团聚,分散性差.利用金

\* E-mail: uumagl@sina.com

Received February 9, 2003; revised July 4, 2003; accepted August 7, 2003.

国家自然科学基金(No. 20171034)资助项目.

属烷氧基化合物为原料的 Sol-Gel 法<sup>[3]</sup>得到的粉体组成均匀、粒度细、分布范围窄,但原料贵、成本高.水热法<sup>[2~4]</sup>是制备超细 YSZ 陶瓷粉体的重要方法,是采用水溶液作为反应介质,在高温高压下的特制的密闭容器中,使得通常难溶或不溶的物质溶解,结晶,来制备超细、无团聚或少团聚,结晶良好的 YSZ 陶瓷粉体.

至今,有关碱性介质中水热法合成 YSZ 的研究报导非常少见.本文以制得的  $Zr(OH)_4$  和  $Y(OH)_3$  共沉淀为前驱体,在碱性介质中用水热法合成了  $ZrO_2-8 \text{ mol} \% Y_2O_3$  纳米晶,考察了反应介质的 pH 值、水热反应温度等条件对纳米晶粒大小及其烧结性能的影响,还将制得的烧结体组装成氧浓差电池及氧泵(氧的电化学透过装置),研究了烧结体样品的氧离子导电性能.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

将  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (99.0%,日本和光株式会社产品)和  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%,中国医药集团上海化学试剂公司提供)按 92/16 摩尔比溶于去离子水,使金属离子的总浓度为 0.1 mol/L,将此混合溶液滴入到过量的 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中,使  $ZrOCl_2$  及  $Y(NO_3)_3$  混合物处于强碱环境中,经超声波振荡使氢氧化锆和氢氧化钇共沉淀成为分散较均匀的混合物,静置 24 h,用氢氧化钠或盐酸溶液将混合物调节到所需的 pH 值后,分成若干等份,倾入衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,填充度约为 75%,置于烘箱中在 150~220 温度下加热数小时.将水热反应器冷至室温,离心分离,用去离子水反复洗涤固体产物,并以硝酸银溶液检验离心液直至无氯化银沉淀产生.用无水乙醇洗涤固体产物三次,在室温下自然干燥,以降低固体产物的团聚程度.

将所得干燥固体产物用玛瑙研钵研细,用不锈钢模具压成圆柱状,在程控高温箱式电炉(上海实验电炉总厂)中 1000 预烧 1 h,产物经星式微粒粉碎机(德国产品,FRITSCH, GMBH, P-7)湿式球磨 5 h,烘干,进一步处理后在模具中以  $2 \times 10^2$  MPa 等静水压力压制成直径约为 20 mm 圆形薄片,置于高温箱式电炉内空气中 1400 烧结 5 h,最后将烧结体加工成直径 13 mm,厚度 0.5 mm 的薄片.

### 1.2 水热反应产物的表征

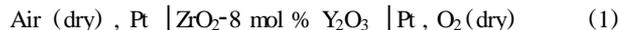
不同条件下的水热反应产物及其烧结体的结晶相和晶胞参数测定在日本理学 X 射线衍射仪(RINT 2000)上进行,X 射线源为  $Cu K_1$  ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ),将测定的 XRD 谱与 JCPDS 卡标准谱比较以确定样品的结晶相,晶胞参数测定以 Si (99.99%) 为内标,扫描速率 2.000 ( $^\circ/\text{min}$ ).水热反应产物纳米晶的形貌、形态及其烧结体的微结构分别用透射电镜(日立 H-600-2)和扫描电镜(日立 S-570)观察.

### 1.3 烧结体样品的电性能测定

分别用氧浓差电池和氧泵(氧的电化学透过)方法研究

了烧结体样品的氧离子导电性能.

将制得的烧结体薄片作为电解质隔膜,两侧中心涂以铂黑( $0.5 \text{ cm}^2$ ),经处理后作为多孔性电极,组成如下的氧浓差电池(1)(如文献[5]的图 1 所示)及氧泵(2)(图 1):



测定温度为 600~1000, 气体流速均为 30 mL/min.

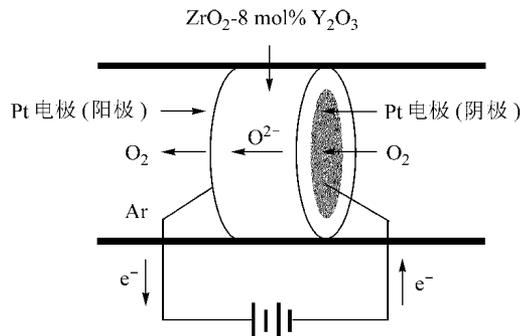


图 1 氧泵示意图

Figure 1 Schematic diagram of electrochemical oxygen pump

图 1 所示氧泵为直接从实验上证实样品氧离子导电性的重要方法<sup>[6]</sup>.分别向氧泵的阴、阳电极气室通入氧气和氩气(载气),并通入直流电,如果陶瓷样品的电荷载流子为氧离子,则在阴极表面氧分子接受电子成为氧离子,在电场作用下通过电解质隔膜向阳极迁移,并在阳极表面失去电子重新成为氧分子.电极反应如下式所示:



将阳极气室中的  $O_2$ -Ar 混合气体导入稳定二氧化锆氧传感器以测定混合气体中的氧气含量,用式(5)可计算得到标准状况下阳极产生氧气的速率  $v$ :

$$v = \frac{273.15 \cdot V_{Ar} \cdot X}{(273.15 + T) \cdot S} \quad (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (5)$$

式中  $V_{Ar}$ ,  $X$ ,  $T$ ,  $S$  分别为氩气流速( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $O_2$ -Ar 混合气体中的氧气含量(以氧气的压力分数表示),测定时的室温( $^\circ\text{C}$ )和电极面积( $\text{cm}^2$ ).标准状况下阳极产生氧气的理论速率  $v_{th}$ 可表示为如下的法拉第表示式:

$$v_{th} = \frac{60 \cdot I \cdot 22.4}{4 \cdot F \cdot S} \quad (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (6)$$

式中  $I$ ,  $F$  分别为电流强度和 Faraday 常数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水热反应混合物的 pH 值随时间的变化

氢氧化锆和氢氧化钇共沉淀在一定 pH 值的碱性介质中进行水热反应后,介质的 pH 值均发生一定程度的降低.

图 2 是在 220 °C 下水热反应混合物的 pH 值随时间的变化曲线.由图可见,混合物的 pH 值的变化大体分为三个阶段:0 h ~ 5 h,反应混合物的起始 pH 值为 13.41,经过 5 h 水热反应后,混合物的 pH 值降至 13,降低率为 0.082 pH/h; 5 h ~ 40 h,混合物的 pH 值降低了 0.9,降低率为 0.026 pH/h; 40 h 以后,混合物的 pH 值几乎保持不变.结果表明,水热反应速度是随时间逐渐减小的,经过一定时间后水热反应基本完成.样品在其它条件下的水热反应均表现为类似的变化倾向.

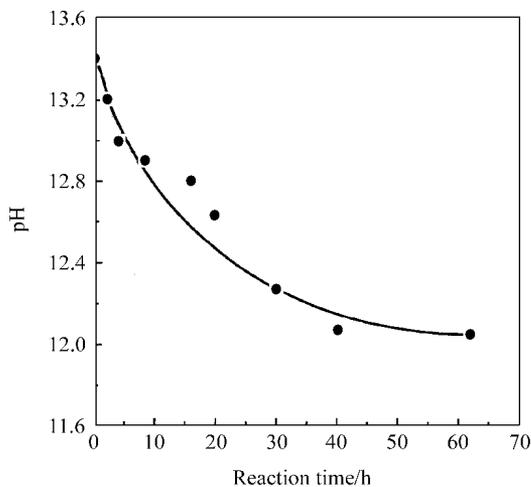
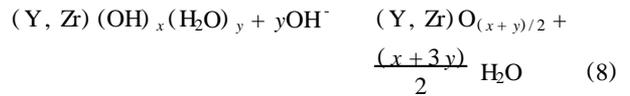
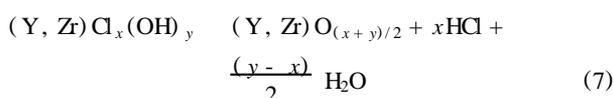


图 2 220 °C 时水热反应介质的 pH 值随时间的变化曲线

Figure 2 Hydrothermal reaction time dependence of pH of media at 220 °C

混合物 pH 值的降低与水热反应机理有关.已有文献<sup>[7]</sup>报道,在水热法制备二氧化锆晶粒时,“原位结晶机制”与“溶解-结晶机制”往往共存.一般地说,在制备无定形氢氧化锆时添加的碱量越大,得到的沉淀越疏松,空隙体积越大,表面积越大,“原位结晶机制”占据主导.也有文献<sup>[8]</sup>报道,以无定形  $Zr(OH)_xO_y$  为前驱体在 pH = 11 ~ 14 介质中水热反应时,是由“原位结晶机制”产生四方相二氧化锆.  $Zr^{4+}$  和  $Y^{3+}$  离子在 NaOH 溶液中产生的无定形共沉淀可用  $(Y, Zr)Cl_x(OH)_y$  或  $(Y, Zr)(OH)_x(H_2O)_y$  两种形式(虽然并不代表实际存在的沉淀形式)表示,在碱性介质中由“原位结晶机制”产生立方相纳米晶  $(Y, Zr)O_{(x+y)/2}$ (即:  $ZrO_2$ -8 mol %  $Y_2O_3$ )的水热反应可用式(7)或式(8)表示:



由式(7)或式(8)可知,碱性介质中“原位结晶机制”的水热反应结果均使介质的 pH 值降低.

### 2.2 水热反应温度和时间对产物相组成的影响

图 3 是在相同 pH (10.06) 不同反应温度和时间下的水热反应产物的 XRD 测定结果.图中的(b), (c), (d) 产物与 JCPDS (27-997) 的立方相  $ZrO_2$  (a) 具有相同的谱峰位置,表明在 180 ~ 220 °C 下水热反应 2 h 得到立方相  $ZrO_2$ . 根据 Scherrer 公式计算得到(b), (c), (d) 样品的晶粒粒径分别为 3.3, 3.5, 3.7 nm,可见,晶粒粒径随着反应温度的提高而增大,这与  $ZrO_2$ -3 mol %  $Y_2O_3$  晶粒粒径随着反应温度的提高而减小的变化<sup>[4]</sup>相反.比较图 3 的(d)和(e)还可见, 220 °C 下反应 2 h 后得到纯的立方相,220 °C 下反应 24 h 后除了生成立方相外还有少量的单斜相产生,表明水热反应时间是影响结晶相的重要因素之一.

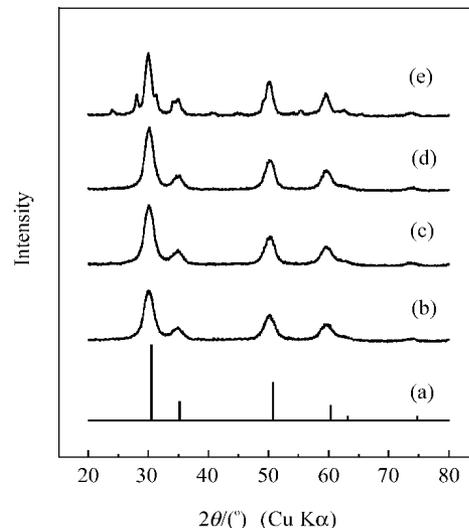


图 3 在相同 pH 值不同温度和时间下的水热反应产物的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of the products synthesized by hydrothermal reaction under the conditions of same pH (10.06) and different temperature and time

(a) JCPDS (27-997); (b) 180 °C, 2 h; (c) 200 °C, 2 h; (d) 220 °C, 2 h; (e) 220 °C, 24 h.

### 2.3 水热反应介质的 pH 值对产物相组成的影响

图 4 是在相同的水热反应温度和时间(150 °C, 24 h)、不同的 pH 条件下制得的水热产物的 XRD 谱图.用 Scherrer 公式计算得到样品(b), (c), (d), (e) 的平均晶粒粒径分别为 3.9, 3.7, 3.6, 3.3 nm.由图 4 可见,在 pH = 7.12 ~ 13.26 范围,水热反应产物均为立方单相,且随着反应介质 pH 值的增大,半峰宽变小,样品的平均晶粒粒径增大.根据上面讨论的碱性介质中“原位结晶机制”不难理解,增大介质 pH 值即

增大了介质中的  $\text{OH}^-$  离子的浓度,促使水热反应(7)和(8)向右进行,加快了无定形共沉淀  $(\text{Y}, \text{Zr})\text{Cl}_x(\text{OH})_y$  或  $(\text{Y}, \text{Zr})-(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$  的“原位”晶核形成及晶粒成长速度,从而引起半峰宽变小.这与  $\text{ZrO}_2-3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$  晶粒粒径随着介质 pH 值的增大而增大的变化<sup>[4]</sup>相类似.

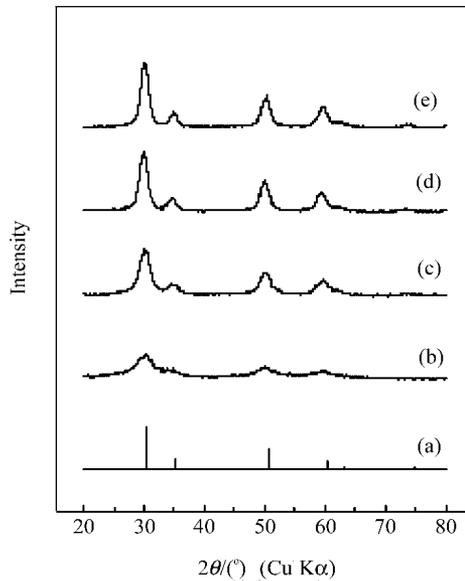


图4 样品的 XRD 谱图随水热介质 pH 值的变化

**Figure 4** XRD patterns of the samples prepared under the hydrothermal conditions of different pH

(a) JCPDS (27-997); (b) pH=7.12; (c) pH=9.16; (d) pH=11.00; (e) pH=13.26. Reaction temperature = 150 °C; reaction time = 24 h

## 2.4 粉体的形貌分析

由图5可见,各水热反应产物(a), (b), (c)均呈球形,平均晶粒粒径分别为4.2, 3.7, 3.7 nm,与用XRD方法计算得到的结果几乎相同.比较(a)和(b)可知,保持介质相同的pH(13.41)值和反应时间(2 h),随着反应温度升高反应产物的粒径增大,这与用XRD法得到的结果完全吻合.比较(a)和(c)亦可知,保持相同的反应温度(220 °C)与时间(2 h),随着反应介质pH值的增大反应产物的粒径亦增大,这也与用XRD法得到的结果完全吻合.

## 2.5 陶瓷的显微结构分析

将水热反应得到的纳米晶在1000 °C下预烧1 h,经处理后在空气中1400 °C下烧结5 h,均得到了烧结性能良好的烧结体,烧结温度比  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  机械混合物通常的烧结温度(1550 °C以上<sup>[1,2]</sup>)降低150 °C以上.各烧结体的相对密度(采用排液法测得烧结体的表观密度与理论密度之比)均高于97%.扫描电镜显微照片也反映了烧结体的致密性.例如,从纳米晶(水热反应条件:pH=13.41, 220 °C, 24 h)制得的烧结体的断面SEM照片(图6)可清楚地看到,烧结体是致密的.此外,烧结体也具有令人满意的电性能(见2.6).

## 2.6 烧结体样品的电性能

我们分别用氧浓差电池及氧泵(氧的电化学透过)方法

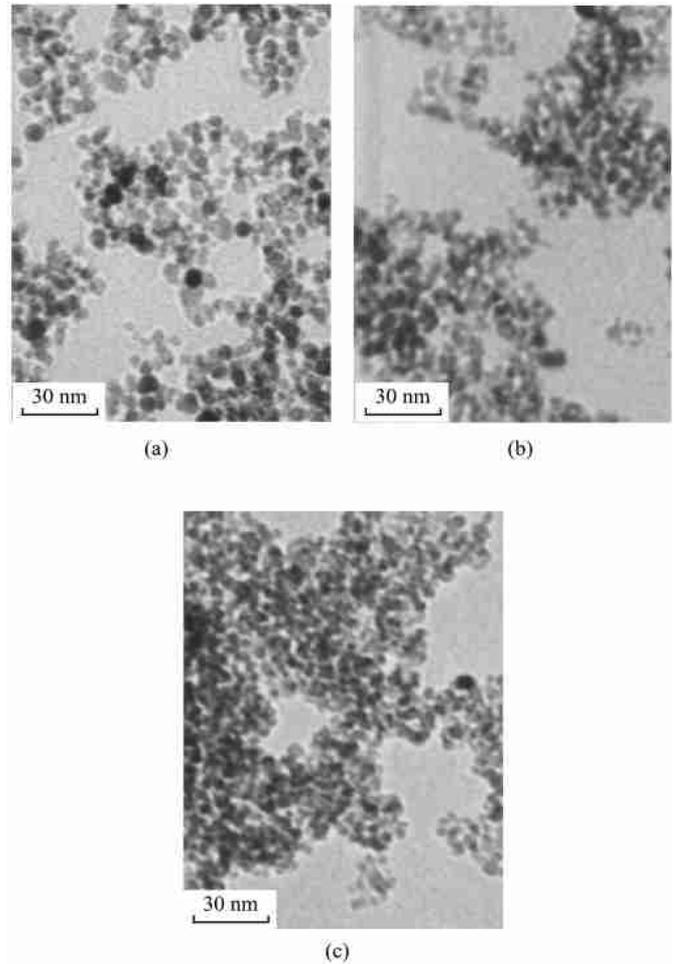


图5 水热反应产物的 TEM 照片

**Figure 5** TEM micrographs of hydrothermal reaction products under different conditions

(a) pH=13.41, 220 °C; (b) pH=13.41, 200 °C; (c) pH=10.06, 220 °C. Reaction time = 2 h

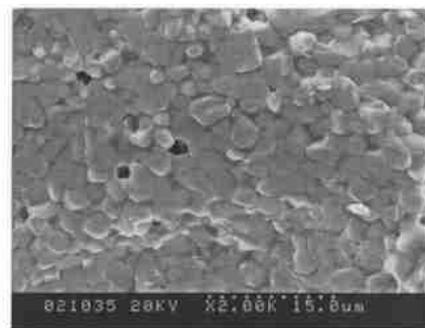


图6  $\text{ZrO}_2-8 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$  烧结体样品的扫描电镜显微照片

**Figure 6** SEM micrograph of the  $\text{ZrO}_2-8 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$  sinter. Hydrothermal reaction conditions: pH=13.41, reaction temperature = 220 °C, reaction time = 24 h. Sintered at 1400 °C for 5 h

研究了烧结体样品的氧离子导电性能.图7是以纳米晶(水热反应条件:pH=13.41, 220 °C, 24 h)制得的烧结体为固体电解质的氧浓差电池在600~1000 mV的电动势.虚线代表由

Nernst 方程计算得到的理论电动势. 可清楚地观察到, 在此温度范围电动势的实验值与理论值吻合得非常好, 表明在本实验条件下制得的烧结体在氧气气氛中显示了几乎纯的氧离子导电性. 其它样品亦获得了类似的结果.

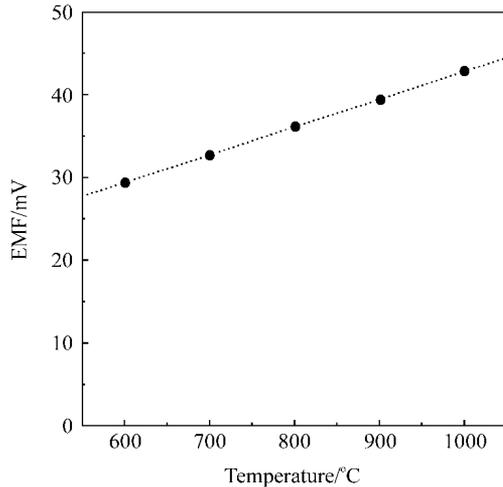


图7 氧浓差电池 Air, Pt|  $ZrO_2-8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ | Pt,  $O_2$  的电动势

Figure 7 EMFs of the oxygen concentration cell: air, Pt|  $ZrO_2-8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ | Pt,  $O_2$

...—theoretical value; —○—observed value

为了进一步证实样品的氧离子导电性, 我们还以烧结体为固体电解质, 组装成氧泵(氧的电化学透过装置), 测定了氧泵在 600 ~ 1000 °C 下的氧的电化学透过速率, 实验结果表示在图 8 中.

由图可见, 在高于 800 °C 的温度下, 氧的电化学透过速率的实验值与用虚线表示的理论值吻合得很好, 表明在此温度下氧泵性能很好. 在低于 700 °C 的温度下, 氧的电化学透过速率的实验值低于理论值, 这可能是由于氧离子传导的活化能较大, 在较低温度下, 氧离子因能量较低难以克服传导的能垒, 发生电化学透过的氧的速率要低于理论值, 加之较低温度下电极极化作用亦较大, 尤其当外加直流电强度较大时, 电极极化作用更加明显, 从而造成了较低温度下电流效率的降低.

### 3 结论

以  $Zr(OH)_4$  和  $Y(OH)_3$  的共沉淀为前驱体, 在 150 ~ 220 °C 碱性 (pH = 7 ~ 14) 介质中水热反应 2 ~ 24 h, 得到  $ZrO_2-8 \text{ mol } \% Y_2O_3$  立方相纳米晶, 平均晶粒粒径为 3 ~ 5 nm. 纳米晶粒粒径随着反应介质 pH 值增大和反应温度升高而增大. 用该法制得的纳米晶具有良好的烧结性能, 烧结温度比通常的固相反应法低 150 °C 以上. 氧浓差电池及氧泵(氧的电化学透过) 实验结果表明, 烧结体样品在 800 ~ 1000 °C 范围具有优良的氧离子导电性能.

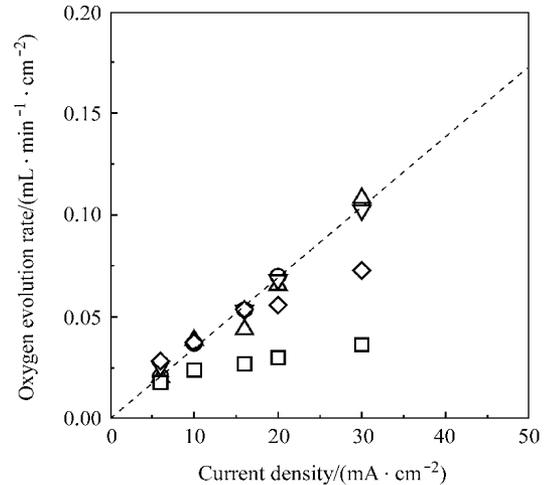


图8 氧泵 Ar, Pt|  $ZrO_2-8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ | Pt,  $O_2$  的氧透过速率

Figure 8 Oxygen evolution rate through the oxygen pump: Ar, Pt|  $ZrO_2-8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ | Pt,  $O_2$

The electrolyte was prepared by using the hydrothermal reaction product. Hydrothermal conditions: pH = 13.41, 220 °C, reaction time = 24 h. ...— theoretical value; —600 ; —700 ; ▽—800 ; —900 ; —1000

### References

- Suzuki, Y. *Solid State Ionics* **1995**, 78, 245.
- Tian, M.-Y.; Shi, E.-W.; Wang, B.-G.; Li, W.-J.; Zhong, W.-Z.; Guo, J.-K. *J. Chin. Ceram. Soc.* **1998**, 26, 773 (in Chinese).  
(田明原, 施尔畏, 王步国, 李汶军, 仲维卓, 郭景坤, 硅酸盐学报, **1998**, 26, 773.)
- Wang, X.-M.; Duan, H.-Y.; Zhang, B.-T.; Zhang, M.-T.; Gong, S.-R. *Modern Chem. Ind.* **2000**, 20, 17 (in Chinese).  
(王星明, 段华英, 张碧田, 张明贤, 龚述荣, 现代化工, **2000**, 20, 17.)
- Chen, D.-R.; Xu, R.-R. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19, 1 (in Chinese).  
(陈代荣, 徐如人, 高等学校化学学报, **1998**, 19, 1.)
- Ma, G.-L.; Jia, D.-X.; Qiu, L.-G. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58(11), 1340 (in Chinese).  
(马桂林, 贾定先, 仇立干, 化学学报, **2000**, 58(11), 1340.)
- Ma, G.; Matsumoto, H.; Iwahara, H. *Solid State Ionics* **1999**, 122, 237.
- Zheng, Y.-Q.; Shi, E.-W.; Chen, Z.-Z.; Zhong, W.-Z.; Hu, X.-F. *Sci. China, Ser. E* **2001**, 31(4), 289.  
(郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 陈之战, 仲维卓, 胡行方, 中国科学(E辑), **2001**, 31(4), 289.)
- Denkewicz, R. P.; TenHuisen, K. S.; Adair, J. H. *J. Mater. Res.* **1990**, 5(11), 2698.