

Sc_2O_3 掺杂对 ScSZ 粉体制备过程的影响研究

李晓艳, 韩国强, 王玮玮

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 本文以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 Sc_2O_3 为原料, 聚乙二醇(PEG800)为分散剂, 氨水为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了不同钪掺杂量的氧化钪稳定氧化锆(ScSZ)复合粉体, 并通过 TG/DSC 热分析、ICP、XRD、Raman 和 SEM 等分析手段对样品进行表征, 研究了 Sc_2O_3 掺杂对 ZrO_2 前驱体热稳定性和 ZrO_2 粉体物相、形貌等的影响, 还探讨了洗涤方式对所制备的 ScSZ 粉体形貌的影响。结果表明: ZrO_2 和 ScSZ 前驱体均为无定形态, 经煅烧后 ScSZ 前驱体的总失重量大于 ZrO_2 前驱体的总失重量; 未掺杂钪所制备的 ZrO_2 粉体为单斜相, 钪掺杂改变了物相, ScSZ 粉体为四方和立方相的混合晶型; 钪掺杂对 ZrO_2 粉体的粒径无明显影响, ZrO_2 和 ScSZ 粉体均发生一定团聚, 团聚体直径约为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$; 采用乙醇洗涤有利于减小 ScSZ 粉体的初级纳米颗粒粒径, 减小团聚现象, 粉末团聚较松散。

[关键词] ZrO_2 ; Sc_2O_3 ; ScSZ ; 稳定剂; 共沉淀法; 掺杂

[中图分类号] TF125; TF125.2⁺43 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)01-0081-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.017

氧化锆(ZrO_2)是一种十分重要的结构和功能材料, 具有熔点高、隔热性能好、耐化学腐蚀性好、耐磨性好和化学稳定性高等物理和化学性能^[1], 广泛应用于高温耐火材料、研磨介质、固体氧化物燃料电池、氧传感器、热障涂层等领域^[2-5]。 ZrO_2 通常有三种晶型, 分别为单斜相、四方相和立方相。纯的 ZrO_2 在室温下为单斜相, 升温转变为四方相, 再升温转变为立方相^[6], 同时又是一个可逆的相转变过程, 晶型转变会引起体积效应, 从而使材料的性能下降, 因此必须进行稳定化处理。向 ZrO_2 中添加 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Sc_2O_3 、 CaO 等氧化物稳定剂, 在保持主体相结构的同时, 可使之与 ZrO_2 形成复合体或固溶体, 从而改变内部晶体结构, 在室温下得到亚稳四方相或立方相^[7-8]。其中, Sc_2O_3 是稳定效果最佳的稳定剂之一, 但由于 Sc_2O_3 价格昂贵, 限制了其研究和应用, 近年来随着 Sc_2O_3 提取技术的突破, Sc_2O_3 的价格呈现走低趋势, 因此氧化钪掺杂氧化锆(ScSZ)引起了广泛关注, 但是 Sc_2O_3 掺杂对 ScSZ 粉体制备过

程的影响还没有系统地研究。

目前 ScSZ 粉体的制备方法主要有固相粉碎法、水热法、溶胶-凝胶法和共沉淀法^[9-12]。固相粉碎法工艺简单、生产过程污染少、填充性好、成本低, 易大规模生产, 但会造成粉料的污染, 球磨后的粒度相对较大。水热法具有产品纯度高、结晶度高、粉体粒径均一和烧结性能好等优点, 但通常对设备要求高、操作复杂、能耗较大, 不适于产业化。溶胶-凝胶法可以在较短的时间内获得分子水平的均匀性, 实现分子水平上的均匀掺杂, 但溶胶-凝胶法所需原料价格昂贵, 一般需要使用有机溶剂, 对人体有一定的毒性, 易板结。共沉淀法具有制备工艺简单、成本低和易于产业化等优点, 成为大部分生产企业的首选方法。

本文采用工艺简单、成本低和易于产业化的共沉淀法制备 ZrO_2 和 ScSZ 粉体, 系统考察有无掺杂氧化钪对 ZrO_2 前驱体热解过程和 ZrO_2 粉体物相、形貌等的影响, 并且研究洗涤方式对所制备的 ScSZ 粉体形貌的影响, 为进一步优化制备 ScSZ 粉体提供数据支撑。

1 实验

1.1 原料

氯化氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 98%; 氧化

[作者简介] 李晓艳(1989—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 博士, 中级工程师, 从事粉体材料合成研究。

[收稿日期] 2020-07-10 [修订日期] 2020-08-21

[录用日期] 2020-08-22 [出版日期] 2021-02-28

[基金项目] 中国博士后基金(2019M650973; 2019M650972)

钪(Sc_2O_3):分析纯,99.5%;盐酸(HCl):分析纯;聚乙二醇(800):分析纯;氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$):分析纯,质量分数为25%;硝酸银(AgNO_3):分析纯;无水乙醇:分析纯;去离子水:实验室自制。

1.2 制备方法

首先准确称取一定量的氧化钪,溶于热盐酸中,搅拌,待氧化钪充分溶解后,加入去离子水定容,配制一定浓度的氯化钪溶液。称取一定量的氯化锆溶于去离子水中,搅拌待溶解,定容配制一定浓度的氯化锆溶液。将配制好的氯化锆溶液和氯化钪溶液按钪离子摩尔掺杂比(0.9.5%、10.5%)加入三口烧瓶中,按质量比 $m(\text{PEG}800)/m(\text{ZrO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3)$ 为2%的比例加入聚乙二醇,混合搅拌,控制溶液中阳离子浓度为0.2 mol/L。随后采用蠕动泵将沉淀剂氨水逐滴加入到上述混合溶液中,使其发生共沉淀反应,调节pH在8~10之间,随后继续搅拌0.5 h使共沉淀反应完全,这个过程反应温度为80℃,搅拌速度为200 r/min。反应结束,对沉淀进行过滤,用去离子水洗涤多次,直到滤液中的氯离子不能用0.1 mol/L的 AgNO_3 溶液检出,再用无水乙醇反复洗涤。之后将滤饼在100℃下干燥12 h,形成 ZrO_2 前驱体和 ScSZ 前驱体粉体,然后取部分样品在850℃下煅烧3 h得到 ZrO_2 粉体和 ScSZ 粉体。分别对干燥的 ZrO_2 和 ScSZ 前驱体粉体和煅烧制备的 ZrO_2 和 ScSZ 粉体进行ICP、XRD和SEM等分析测试。

1.3 分析表征

采用德国耐驰TG-DSC定量测定样品在热分解过程中的质量和热量变化,以获取样品组成信息。采用XRF对所制备的 ZrO_2 粉体和 ScSZ 粉体进行化学成分分析。采用ICP对所制备的 ScSZ 粉体的Sc含量进行定量分析。采用荷兰PANalytical公司生

产的Empyrean型XRD对所制备的产品进行物相组成分析。采用拉曼对所制备的 ScSZ 粉体进一步进行物相分析。采用JEOL公司生产的JSM-7001F型SEM对所制备的 ZrO_2 粉体和 ScSZ 粉体样品进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 ScSZ 与 ZrO_2 前驱体粉体的热重分析

图1为 ScSZ 前驱体和 ZrO_2 前驱体的TG/DSC曲线。测试气氛为空气气氛,温度范围为25~850℃,升温速率10℃/min。

从图1(a)的TG曲线可以看出,从室温到600℃曲线呈现持续下降趋势,到800℃曲线基本平稳,总重量损失约为45.48%。从图1(a)的DSC曲线可以看出,62.5℃处有一个宽的吸热峰,230℃前伴随着重量损失为37%,主要是由前驱体表面吸附水的去除以及乙醇的脱附所引起的;258.2℃处有一个小的放热峰,这是由于 ScSZ 前驱体表面的有机官能团被氧化放热而导致的;448.8℃附近有一个尖锐的放热峰,这是因为 ScSZ 前驱体中氢氧化物的脱水反应而引起的^[13]。所以将凝胶干燥后于850℃煅烧时, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 发生脱水反应,出现失重,从而转变为 ZrO_2 ,同样 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 也脱水转变为 Sc_2O_3 。

从图1(b)的TG曲线可以看出,从室温到600℃热重曲线呈现持续下降趋势,到800℃基本平稳,总重量损失约为40.36%,低于添加钪的氢氧化锆损失的重量。从图1(b)的DSC曲线可以看出,66℃处有一个宽的吸热峰,主要是因为前驱体表面吸附水的去除和乙醇的挥发所引起的,230℃前伴随着重量损失为33.39%。

因此,总失重量减少的主要原因可能是钪的添

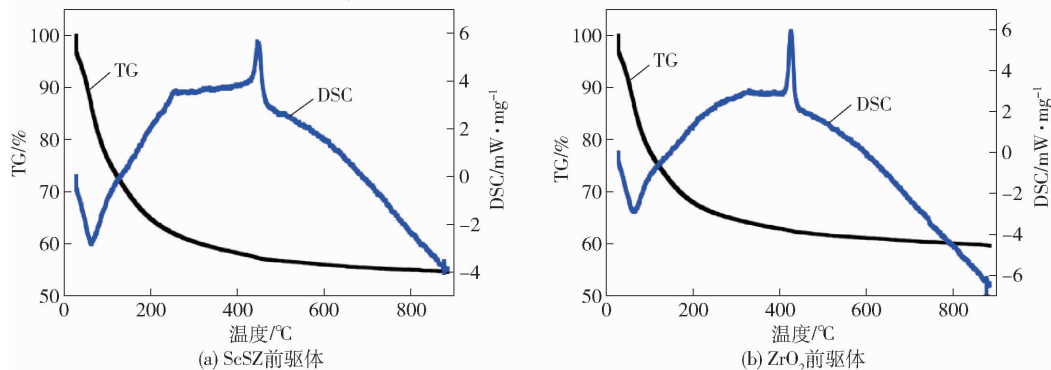


图1 ScSZ 前驱体与 ZrO_2 前驱体的TG/DSC曲线

加改变了 ScSZ 前驱体的表面电荷,导致 ScSZ 前驱体在干燥过程中较 ZrO₂ 前驱体在干燥过程中失去的吸附水少,最终 ScSZ 前驱体的总失重量大于 ZrO₂ 前驱体的总失重量^[14]。

2.2 ScSZ 前驱体和 ScSZ 粉体的物相组成分析

采用 XRF 对所制备的 ZrO₂ 粉体和不同掺杂量的 ScSZ 粉体进行化学成分分析,结果如表 1 所示。ZrO₂ 粉体的主要成分为 ZrO₂,ScSZ 粉体的主要成分为 ZrO₂ 和 Sc₂O₃;ZrO₂ 粉体和 ScSZ 粉体均含有少量

HfO₂,钪常与锆共生,因此氧化钪难以与氧化锆分离,但是氧化钪的存在对氧化锆的性能没有明显的影响;同时,体系中还含有少量的 Na₂O、SiO₂ 和 Fe₂O₃等,其含量较低,是低共熔物,能够降低共熔点,促进烧结^[15]。

通过 ICP-OES 对所制备的 ScSZ 粉体进行了准确的化学组成分析,所制备的 ScSZ 粉体的 Sc 含量分别为 9.18 mol% 和 10.13 mol%,其检测结果与制备过程中的 Sc 掺杂量基本吻合。

表 1 ZrO₂ 粉体和不同掺杂量的 ScSZ 粉体的化学成分

检测样	成分/%								
	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	HfO ₂	Na ₂ O	As ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
ZrO ₂	96.025	0	2.627	0.491	0.246	0.16	0.101	0.038	0.032
ScSZ-1	85.63	9.795	2.398	0.403	0.178	0.096	0.069	0.033	0.033
ScSZ-2	85.485	10.887	2.288	0.291	0.176	0.137	0.065	0.029	0.009

图 2 为 ZrO₂ 和 ScSZ 前驱体以及 ZrO₂ 和 ScSZ 粉体的 XRD 图谱。由图 2(a) 可知,所制备的 ZrO₂ 前驱体和 ScSZ 前驱体的衍射峰在 30°和 55°处为两个弥散峰,表明前驱体为无定形状态。煅烧后粉体的衍射峰尖锐,ZrO₂ 粉体的衍射峰与单斜相 ZrO₂ 的标准谱图(JCPDS no. 37-1489)基本吻合。ScSZ-1

和 ScSZ-2 粉体为四方相(JCPDS no. 50-1089)和立方相(JCPDS no. 89-5485)的混合相,两个产物均无 Sc₂O₃ 的衍射峰,说明 Sc³⁺ 已完全进入 ZrO₂ 中,取代部分 Zr⁴⁺ 形成了置换型固溶体,使其在室温下以四方相和立方相形式稳定下来。

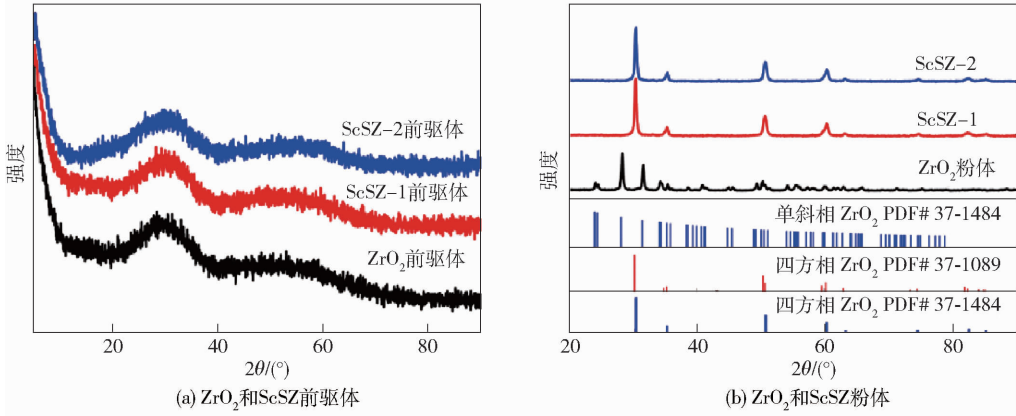


图 2 ZrO₂ 和 ScSZ 的 XRD 图谱

ZrO₂ 粉体的四方相和立方相的衍射峰很相近,因此,XRD 谱图很难区分四方相和立方相。四方相在 35°附近有两个衍射峰,两个峰离得很近,由于纳米晶体尺寸效应易合并为一个较宽的峰,从而使其与立方相在 35°的单峰难以区分。拉曼光谱可以用来很好地区分四方相和立方相,图 3 为所制备的 ScSZ-1 和 ScSZ-2 产物的拉曼谱图。150 cm⁻¹、255

cm⁻¹、320 cm⁻¹、463 cm⁻¹处附近为四方相 ZrO₂ 的特征峰,602 cm⁻¹和 636 cm⁻¹^[16]处为立方相 ZrO₂ 的特征峰,进一步证实了 ScSZ-1 和 ScSZ-2 产物均为四方相和立方相的混合晶型。

2.3 ScSZ 粉体的形貌分析

图 4 为 ZrO₂ 粉体和 ScSZ 粉体的 SEM 图,可以看出所制备的 ZrO₂ 和 ScSZ 粉体均发生一定的团

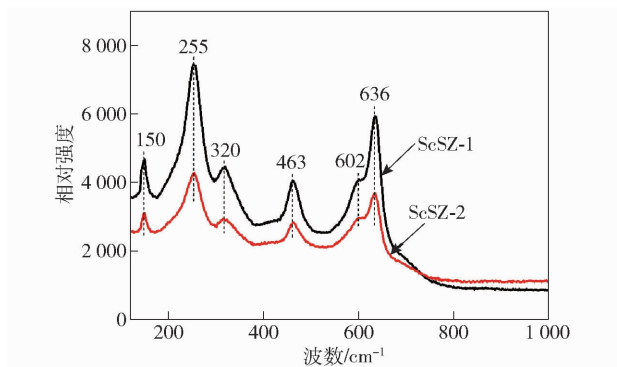


图3 ScSZ 粉体的拉曼图谱

聚,部分呈块状形貌,团聚体直径约为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。形成团聚体的可能原因是由于共沉淀过程中分散剂添加量不适宜,过滤洗涤过程中醇洗不充分,导致在高温下煅烧已形成的团聚体发生局部烧结而结合牢固,形成硬团聚。

图5为ScSZ前驱体只用去离子水洗涤多次和ScSZ前驱体先用去离子水洗涤多次,再用无水乙醇洗涤后经煅烧所制备的ScSZ粉体的团聚体的SEM图。由图5可知,团聚块体是由许多纳米颗粒所组成的,只用去离子水洗涤多次所制备的ScSZ粉体的

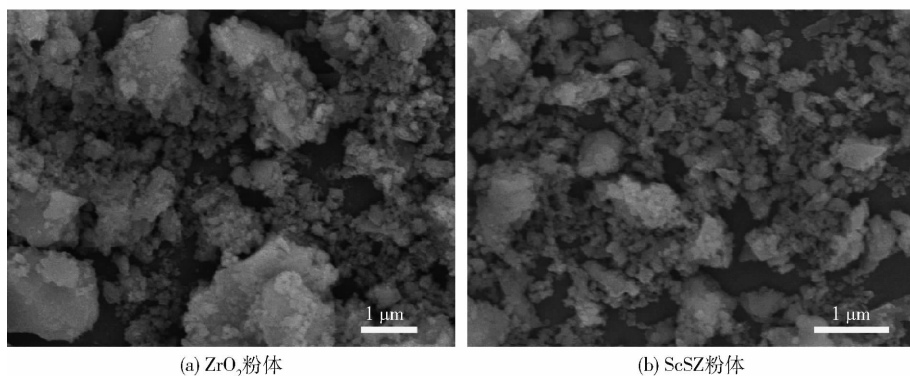


图4 ZrO_2 粉体与 ScSZ 粉体的 SEM 图

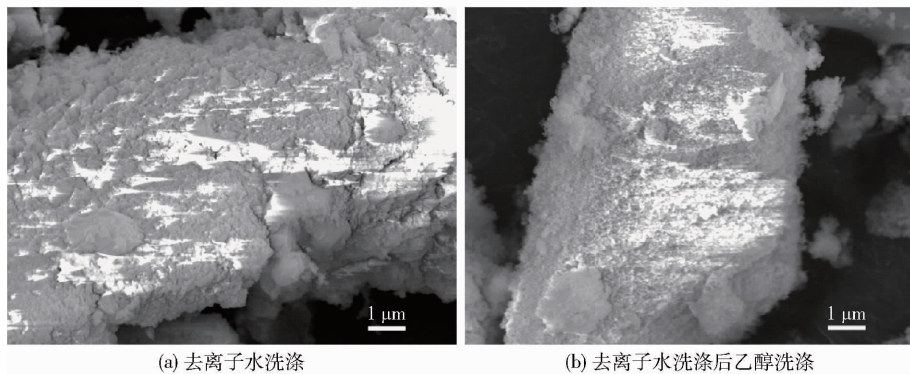


图5 不同洗涤方法制备 ScSZ 粉体的 SEM 图

初级纳米颗粒粒径约为 100 nm ; 而经无水乙醇洗涤之后的样品初级颗粒尺寸减小, 粒径约为 80 nm , 并且团聚体为蓬松状, 团聚现象有轻微的减小。无水乙醇洗涤的作用是用有机基团取代 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 胶粒表面的非架桥羟基, 减少干燥和煅烧中粉体颗粒的团聚。因此, 相比仅用去离子水洗涤所制得的 ScSZ 粉体, 初级纳米颗粒粒径减小, 团聚体蓬松, 团聚现象有轻微的减小。

3 结论

1) 共沉淀法制备的 ZrO_2 和 ScSZ 前驱体为无定形状态, 通过热处理所制备的粉体衍射峰尖锐, ScSZ-1 和 ScSZ-2 粉体为四方相和立方相的混合相, 并通过拉曼得到进一步的证实, 未掺杂铈所制备的 ZrO_2 粉体为单斜相, 说明通过铈掺杂改变了物相, 使四方相和立方相在室温下稳定下来。

2) ScSZ 前驱体的总失重量约为 45.48% , ZrO_2

前驱体的总失重量约为 40.36%。

3) 通过共沉淀法所制备的 ZrO_2 和 ScSZ 粉体颗粒均发生一定的团聚, 部分呈块状形貌, 团聚体直径约为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。相比于只采用去离子水洗涤, 采用先水洗后乙醇洗涤所制备的 ScSZ 粉体的初级纳米颗粒粒径减小, 团聚体蓬松, 团聚现象有轻微的减小。

[参考文献]

- [1] OSIKO V V, BORIK M A, LOMONOVA E E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique[M]. Springer Handbook of Crystal Growth, 2010: 433–477.
- [2] PARK S, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell[J]. Nature, 2000, 404(6775): 265–267.
- [3] 薛群虎, 田利萍, 丁冬海, 等. 钇稳氧化锆的高温电性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 1(6): 771–777.
- [4] RAMAMOORTHY R, DUTTA P K, AKBAR S A. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications[J]. J Mater Sci, 2003, 38(21): 4271–4282.
- [5] 刘纯波, 林峰, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 1–13.
- [6] HANNINK R H J, KELLY P M, MUDDLE B C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(3): 461–487.

- [7] 熊炳昆. 二氧化锆制备工艺与应用[M]. 冶金工业出版社, 2008.
- [8] 陈威, 胡冬力, 顾辉, 等. 稀土稳定四方多晶氧化锆陶瓷相变微结构的表征[J]. 硅酸盐学报, 2019, 1(6): 1057–1064.
- [9] 徐宏, 薛倩楠, 张建星, 等. Sc_2O_3 稳定 ZrO_2 电解质材料及其研究进展[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(6): 739–747.
- [10] 孙海滨, 郭学, 张振昊, 等. 中温固体氧化物燃料电池电解质研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(6): 403–416.
- [11] 王洋, 汪其望, 汪超, 等. 辅助溶胶-凝胶法制备纳米氧化锆粉体[J]. 硅酸盐学报, 2020, 1(1): 53–60.
- [12] 林旭平, 徐舜, 艾德生, 等. 中低温固体氧化物燃料电池电解质材料研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(8): 47–53.
- [13] LEI Z, ZHU Q S. Low temperature processing of dense nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) ceramics[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(1): 2791–2797.
- [14] CARTER G A, HART R D, ROWLES M, et al. Industrial precipitation of yttrium chloride and zirconyl chloride: Effect of pH on ceramic properties for yttria partially stabilised zirconia[J]. J Alloy Compd, 2009, 480(1): 639–644.
- [15] 陈琪, 赵惠忠, 赵鹏达, 等. Y_2O_3 对 YSZ 粉体物相组成和显微结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(8): 2497–2501.
- [16] LAKSHMI V V, BAURI R, GANDHI A S, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline ScSZ electrolyte for SOFCs[J]. Hydrogen Energy, 2011, 36(22): 14936–14942.

Effect of Sc_2O_3 doping on the preparation of ScSZ powder

LI Xiao-yan, HAN Guo-qiang, WANG Wei-wei

Abstract: Scandia-stabilized zirconia (ScSZ) composite powders with different scandium content had been successfully prepared by co-precipitation method, using zirconium oxychloride and scandium oxide as raw materials, polyethyleneglycol (PEG800) as dispersant and ammonia as precipitant. The synthesized samples were characterized by means of TG/DSC, ICP, XRD, Raman and SEM. The influence of the doping scandium on the thermal stability of ZrO_2 precursor, the phase and morphology of ZrO_2 powder were systematically investigated. The influence of washing method on the morphology of ScSZ powder was also discussed. The ZrO_2 and ScSZ precursor were amorphous. The results demonstrated that the total weight loss of ScSZ precursor was greater than that of ZrO_2 precursor. And the diffraction peaks of the ScSZ powder were sharp after calcination, which were indexed to a mixture of the tetragonal and cubic ZrO_2 phases. The diffraction peaks of ZrO_2 powder was corresponding to the monoclinic ZrO_2 phase. The results showed that scandium doping promoted the transformation from monoclinic to tetragonal and cubic phases. Scandium doping has no obvious effect on the particle size of ZrO_2 powder, and the ZrO_2 and ScSZ powder displayed agglomerated morphology with particle size ranging from 0.5 to $3 \mu\text{m}$. Washing the powder with ethanol was conducive to reducing the primary particle size and agglomeration phenomenon of the ScSZ powder, and the agglomeration was relatively loose.

Key words: ZrO_2 ; Sc_2O_3 ; ScSZ; stabilizer; coprecipitation method; doping