



**Study on doping and synthesis of nanosized zirconia
by electrochemical method**

by

LIN Cuihua

B.E.(Changsha University of Science & Technology) 2008

A thesis submitted in partial satisfaction of the

Requirements for the degree of
Master of Engineering

in

Applied chemistry

in

Changsha University of Science & Technology

Supervisor

Professor Zhang Xiongfei

April, 2011



长沙理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：林翠华

日期：2011年5月26日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权长沙理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

本学位论文属于

- 1、保密 ，在 _____ 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：林翠华

日期：2011年5月26日

导师签名：张静

日期：2011年5月26日



摘 要

本论文根据锆在其氯盐溶液中采用电化学方法得不到其金属单质而是其氢氧化物或氧化物的电化学性质,以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料,采用电化学方法合成纳米氧化锆,并对其形成机理进行了探索。以电化学方法制得的 ZrO_2 粉体在 $500^\circ C$ 下以立方相的形式存在,经 $750^\circ C$ 煅烧 2h 后,大部分立方相 ZrO_2 转化为单斜相,经 $1100^\circ C$ 煅烧 2h 后,几乎所有的立方相 ZrO_2 都已转化为单斜相。

氧化锆在单斜相与四方相的相转变过程中会伴随着体积变化,常导致材料性能不稳定,因此它的实际应用往往受到了限制。通过向氧化锆基体中掺杂少量的稀土金属氧化物或碱土金属氧化物,如 CaO 、 MgO 、 CeO_2 等,常常可以使四方相甚至立方相氧化锆在室温下稳定存在。本文以 CaO 、 MgO 、 CeO_2 和 La_2O_3 为掺杂剂对 ZrO_2 粉体进行单组分和复合掺杂,研究这四种掺杂剂对 ZrO_2 晶相结构的影响。

以 CaO 、 MgO 和 La_2O_3 为掺杂剂,对 ZrO_2 进行单组分掺杂,利用 XRD 图谱研究各掺杂剂对 ZrO_2 晶相结构的影响。采用电化学方法制得了 CaO 、 MgO 和 La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体, CaO 、 MgO 和 La_2O_3 都能完全溶入到 ZrO_2 晶格中,形成置换固溶体。 CaO 和 La_2O_3 在 $1100^\circ C$ 下能有效抑制 ZrO_2 粉体由立方相转变成单斜相; MgO 稳定 ZrO_2 粉体只能在 $500^\circ C$ 下以立方相的形式稳定存在。

以 CaO 、 MgO 、 CeO_2 和 La_2O_3 为掺杂剂,对 ZrO_2 进行两组分共掺杂,利用 XRD 图谱研究共掺杂系统对 ZrO_2 晶相结构的影响。采用电化学方法制得了 CaO - MgO 、 CaO - La_2O_3 、 CeO_2 - La_2O_3 和 MgO - CeO_2 稳定 ZrO_2 粉体。 CeO_2 - La_2O_3 和 MgO - CeO_2 复合掺杂在 $750^\circ C$ 下能稳定立方相 ZrO_2 粉体; CaO - MgO 和 CaO - La_2O_3 复合掺杂在 $1100^\circ C$ 下能稳定立方相 ZrO_2 粉体。

关键词: 电化学合成; 氧化锆; 掺杂

ABSTRACT

Based on the electrochemical properties of such metals as zirconium, aluminium and etc.. That is that metal element can not be obtained but its hydroxide or oxide can with electrochemical method. In this paper, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ as raw material, the nano-zirconia powders were synthesized with electrochemical method, and its formation mechanism was also explored. The phase of ZrO_2 powders prepared with electrochemical method are cubic phase under $500^\circ C$, most cubic ZrO_2 have transformed into monoclinic ZrO_2 after calcined at $750^\circ C$ for 2h, almost all of cubic ZrO_2 have transformed into monoclinic ZrO_2 after calcined at $1100^\circ C$ for 2h.

The volume change which along with phase transformation between monoclinic phase and tetragonal phase will cause instability of material properties, so its practical applications are often restricted. Tetragonal ZrO_2 even cubic ZrO_2 can exist stably at room temperature through doping small amount of rare earth metal oxides or alkaline earth metal oxides into matrix of zirconia, such as CaO , MgO , CeO_2 , etc.. In this paper, CaO , MgO , CeO_2 and La_2O_3 were used as dopant and one or two of them was chose to dope ZrO_2 powders, the effect of these four doping agents on the crystalline structure of ZrO_2 was investigated.

CaO , MgO and La_2O_3 were used as dopant and one of them was chosen to dope ZrO_2 powders, the XRD patterns was used to investigated the effect of doping agents on the crystalline structure of ZrO_2 . CaO , MgO and La_2O_3 stabilized ZrO_2 powders were prepared with electrochemical method, CaO , MgO and La_2O_3 can be fully dissolved into ZrO_2 lattice and form substitution solid solution with ZrO_2 . CaO and La_2O_3 can restrain the phase transformation of ZrO_2 powders from cubic phase to monoclinic phase under $1100^\circ C$. MgO stabilized ZrO_2 powders can exist with cubic phase under $500^\circ C$.

CaO , MgO , CeO_2 and La_2O_3 were used as dopant and two of them were chosen to dope ZrO_2 powders, the XRD patterns was used to investigated the effect of doping agents on the crystalline structure of ZrO_2 . CaO - MgO , CaO - La_2O_3 , CeO_2 - La_2O_3 and MgO - CeO_2 stabilized ZrO_2 powders were prepared by electrochemical method. CeO_2 - La_2O_3 and MgO - CeO_2 multi-doping can stabilize cubic ZrO_2 powders under $750^\circ C$. CaO - MgO and CaO - La_2O_3 multi-doping can stabilize cubic ZrO_2 powders under $1100^\circ C$.

Key Words: electrochemical synthesis; zirconia; doping

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	II
1 绪 论	
1.1 纳米材料概述	1
1.1.1 纳米材料的分类和特异性能	1
1.1.2 纳米材料的研究现状	2
1.2 纳米粉体的制备方法	3
1.2.1 固相法	3
1.2.2 液相法	3
1.2.3 气相法	5
1.3 氧化锆掺杂研究现状	6
1.3.1 氧化锆的结构特征	6
1.3.2 氧化锆的掺杂研究现状	7
1.4 纳米氧化锆的应用	9
1.4.1 陶瓷方面的应用	9
1.4.2 催化领域的应用	9
1.4.3 固体电解质	9
1.4.4 医学上的应用	10
1.5 本文的选题背景及研究内容	10
2 实验部分	
2.1 电化学合成纳米金属氧化物机理	12
2.2 实验试剂与实验仪器	13
2.3 样品测试方法	13
2.4 实验装置	14
2.5 槽电压的选择	14
2.6 干燥方式的选择	15
3 电化学合成纳米 ZrO_2	
3.1 电化学合成 ZrO_2 的机理	17
3.2 纳米 ZrO_2 粉体的制备流程	18

3.3 结果与讨论.....	18
3.3.1 热重-差热 (TG-DSC) 分析	18
3.3.2 XRD 分析.....	19
3.3.3 SEM 分析.....	21
3.4 小结	22
4 单组分掺杂纳米 ZrO₂	
4.1 电化学合成 CaO 稳定 ZrO ₂ 粉体.....	23
4.1.1 电化学合成 CaO 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	23
4.1.2 电化学合成 CaO 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备流程	24
4.1.3 结果与讨论.....	24
4.1.4 小结	27
4.2 电化学合成 MgO 稳定 ZrO ₂ 粉体.....	28
4.2.1 电化学合成 MgO 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	28
4.2.2 电化学合成 MgO 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备	28
4.2.3 结果与讨论.....	29
4.2.4 小结	31
4.3 电化学合成 La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体.....	31
4.3.1 电化学合成 La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	32
4.3.2 电化学合成 La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备	32
4.3.3 结果与讨论.....	32
4.3.4 小结	33
5 复合掺杂纳米 ZrO₂	
5.1 电化学合成 CaO-MgO 稳定 ZrO ₂ 粉体.....	35
5.1.1 电化学合成 CaO-MgO 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	35
5.1.2 电化学合成 CaO-MgO 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备流程.....	36
5.1.3 结果与讨论.....	37
5.1.4 小结	38
5.2 电化学合成 CeO ₂ -La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体.....	38
5.2.1 电化学合成 CeO ₂ -La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	39
5.2.2 电化学合成 CeO ₂ -La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备	39
5.2.3 结果与讨论.....	40
5.2.4 小结	41

5.3 电化学合成 MgO-CeO ₂ 稳定 ZrO ₂ 粉体	41
5.3.1 电化学合成 MgO-CeO ₂ 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	41
5.3.2 电化学合成 MgO-CeO ₂ 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备	42
5.3.3 结果与讨论	42
5.3.4 小结	44
5.4 电化学合成 CaO-La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体	44
5.4.1 电化学合成 CaO-La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体的机理	44
5.4.2 电化学合成 CaO-La ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 粉体的制备	44
5.4.3 结果与讨论	45
5.4.4 小结	46
结 论	47
参考文献	49
致 谢	54
附 录 A	55

1 绪论

纳米科技^[1]是 20 世纪 80 年代末、90 年代初逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科领域，它的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有工业领域产生一场革命性的变化。纳米技术与材料化学、高分子化学、热力学等多学科的交叉渗透，使得纳米材料的生产和研发发生日新月异的变化，相继出现了生物纳米材料、无机纳米材料、纳米高分子复合材料等新型化学材料。目前，纳米材料已在化工、石油、电子、医学、生物和环境保护等领域得到广泛地应用。

1.1 纳米材料概述

1.1.1 纳米材料的分类和特异性能

通常所说的纳米材料是指在三维空间内至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元所构成的材料。如果以维数作为纳米材料的基本单元分类，那么纳米材料可以分为^[2]：① 零维，指在空间三维尺度都处于纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇等；② 一维，指在三维空间中有两维处于纳米尺度，如纳米棒、纳米丝、纳米管等；③ 二维，指在三维空间中只有一维处于纳米尺度，如超薄膜、超晶格、多层膜等。

材料的性能由材料的结构组织决定，当粒子的尺寸减小到纳米级时，材料会显现出比同组分粗晶粒或非晶态结构更优异的性质。这些优异特性的出现主要是由纳米粒子的表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和量子隧道效应所引起的。

(1) 表面效应^[3]

当粒子粒径逐渐减小后，纳米粒子表面原子数与总原子数之比随之增大，从而引起粒子性质上的变化，称之为表面效应，这使它表现出很高的化学活性与催化效率。

(2) 量子尺寸效应^[3]

颗粒的尺寸减小到某一值时，金属费米能级附近的电子能级将由准连续变成离散能级，这时吸收光谱阈值向短波方向移动，这种现象称为量子尺寸效应。

(3) 小尺寸效应^[2]

当物质粒子减小至纳米尺寸时，就会引起物质在宏观性质上的变化，如物理、化学特性，称为小尺寸效应。从而使得材料在力学、热学、光学和磁性等方面显示出优异的性质。

(4) 量子隧道效应^[2]

电子在一定条件下能像火车穿过隧道那样穿越势垒，把电子贯穿势垒参与导电的过程称为隧道效应。近些年来，人们发现量子相干器件中的磁通量、颗粒的磁化强度等这些宏观物理量也显示隧道效应，故称之为宏观量子隧道效应。

1.1.2 纳米材料的研究现状

根据纳米材料的纵向发展过程，大体上可以分为三个阶段^[2-3]：第一阶段是在1990年以前，主要是实验室探索，主要表现在采用各种手段制备纳米颗粒粉体以及合成块体（包括薄膜），研究评估纳米材料表征的方法，探索纳米材料与常规材料不同的特殊性能；第二阶段主要集中在1990年至1994年，如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能来设计纳米复合材料成为人们关注的热点；从1994年至今，人们研究的重点是纳米组装体系，这一阶段被划为第三阶段，现在人工组装合成的纳米结构材料体系越来越受到人们的关注。

纳米材料的研究是人类认识客观世界的新层次，是交叉学科跨世纪的战略科技领域。近年来，纳米材料科学的研究在国际上得到迅速发展，世界各国对纳米材料的制备技术、结构与性能以及应用前景进行了广泛而深入的研究，并纷纷将其列入近期高科技开发项目。

从1999年开始，纳米科技研究就已被美国政府列入二十一世纪前10年11个关键领域之一。2003年11月^[4]，美国国会又通过了《21世纪纳米技术研究开发法案》，这说明纳米技术研究已成为美国的重大研发计划。

日本政府一直认为纳米技术是日本经济复兴的关键。早在20世纪80年代，日本就开始支持纳米科学研究，近年来纳米科技投入迅速增长，从2001年的4亿美元增至2003年的近8亿美元，且还在继续增长。

欧盟^[4-5]在2002-2006年实施的第六个框架计划也对纳米技术给予了空前的重视。该计划将纳米技术作为一个最优先的领域，有13亿欧元专门用于纳米技术和纳米科学、以知识基础为主的多功能材料、新生产工艺和设备等方面的研究。

我国^[3-4]对纳米材料的研究始于20世纪80年代末期，“八五”期间，“纳米材料科学”列入国家攀登项目。此后^[4-5]，中国科学院、国家教委、国家自然科学基金委员会分别组织了8项重大、重点项目，国家863计划、973计划新材料领域也对纳米材料有关高科技创新的课题进行立项研究。据不完全统计^[6]，从1991年到2000年的10年中，共资助9200多万元，进入“十五”之后，投入进一步加大，2001年到2003年期间共投入1.96亿元。在国家各项科技计划的支持下，我国在纳米材料及纳米科学技术上取得了比较突出的成果，例如^[7]，成功的研制出致密度高、形状复杂、性能优越的纳米陶瓷；用CMB效应进行高灵敏度传感器和硬盘磁头原理的研制工作；发展了磁性颗粒系统的巨磁电阻理论。

1.2 纳米粉体的制备方法

随着世界各国对纳米材料研究的不断深入，纳米粉体的制备方法也越来越多，根据其原始状态的不同，大致可分为三大类：固相法、液相法和气相法。

1.2.1 固相法

固相法^[9]一般是指在低加热条件下的固相化学反应，通过制备前驱物，然后洗涤、过滤，热处理后得金属氧化物粉体。此方法成本低、产率高、设备和工艺简单且反应条件容易控制，但能耗较大、效率低，产品粒度较大且分布不均、易团聚和混入杂质。

按加工的工艺特点，固相法可分为机械粉碎法和固相反应法。

机械粉碎法是用各种超微粉碎机将原料直接粉碎研磨成超微粉，是目前工业生产中普遍采用的粉体制备方法，尤其适用于制备脆性材料的超微粉。目前比较典型的纳米粉碎技术有：球磨、振动磨、气流磨和胶体磨等。张伟等^[9]以高锰酸钾和乙酸锰为原料，采用机械化学合成法得到了平均粒径为 3.4nm 的 MnO_2 粉体。

固相反应法^[10]是将金属盐或金属氢氧化物按一定比例充分混合，研磨后进行煅烧，通过固相反应直接制备超微粉或通过再次粉碎而得到超微粉。固相反应法又可分为固相热分解法、高温固相化学反应法、室温固相化学方法等。固相热分解法制备超细粉体操作简单，但热分解过程中易产生有毒气体，且生成的粉末易团聚，需进行二次粉碎。王志军等^[11]以 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $NaHCO_3$ 为原料采用固相热分解法合成了非晶 ZnO 。高温固相化学反应法利用混合氧化物在高温下发生化学反应来制备复合氧化物纳米粉体，但由于反应温度较高，能耗大，现在纳米微粒的制备已较少采用此法。室温固相化学反应法是指在室温下对反应物直接进行研磨，合成一些中间化合物，再对化合物进行适当处理得到最终产物，具有产率高、节能、无需溶剂并有可能获得在溶液中不能得到的物质等优点。俞建群等^[12]采用一步室温固相化学反应法合成了 CuO 纳米粉体，反应所得的粒径较小。

1.2.2 液相法

液相法由于制备形式多种多样，操作简单，成本低，可精确控制粉体的化学组成和易掺杂等优点，较其他两种方法来说，更受人们重视，是目前实验室和工业上广泛应用的制备纳米粉体的方法。液相法包括沉淀法、水解法、水热/溶剂热法、溶胶-凝胶法、微乳液法等，其中沉淀法和溶胶-凝胶法应用最广。

(1) 沉淀法

沉淀法是液相化学合成高纯度纳米微粒采用最广泛的方法之一。是^[8]将沉淀剂加入到金属盐溶液中或在一定温度下发生水解，生成不溶性氢氧化物、水合

氧化物或盐类沉淀，然后进行沉淀处理，将沉淀物加热分解得到所需的粉体。沉淀法可分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法等。

直接沉淀法^[11]是使溶液中的某一种金属阳离子发生化学反应而形成沉淀物，该法反应过程简单，但制得的粉体粒径大小不均匀。共沉淀法是在含有多种阳离子的溶液中加入过量的沉淀剂，使金属离子完全沉淀，然后将沉淀物洗涤、脱水或烘干得前驱物，再将前驱物加热分解得到纳米粉体。该法易控制金属氧化物组分。刘建本等^[13]以氧氯化锆、硝酸锆和氨水为原料，采用化学共沉淀法制得了平均粒径为 9.8nm 的四方相氧化锆粉末。均匀沉淀法^[10]是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢的释放出来，加入溶液中的沉淀剂不立刻与沉淀组分发生反应，而是通过化学反应使沉淀剂在整个溶液缓慢生成。该法成本较低，工艺简单，所得产物粒度均匀，粒径分布窄且纯度高。王肖鹏等^[14]以六水硝酸铈为原料，尿素为沉淀剂，采用均匀沉淀法得到了平均粒径为 20-50nm 的立方晶系的球形 ZnO 粉体。

(2) 水解法

水解法也是合成纳米金属氧化物粉体材料常用的方法，它^[15]是利用金属盐在酸性溶液中强迫水解，产生均匀分散的金属氢氧化物或水合氧化物，经过过滤、洗涤和加热分解即可得到金属氧化物纳米粉末，可分为无机盐水解法和金属醇盐水解法等。

无机盐水解法^[16]是利用金属的明矾溶液、硫酸溶液、氯化物溶液等在高温下进行较长时间的水解然后得到纳米超微粉。此法操作简单，但能耗较大且反应缓慢。金属醇盐水解法^[10]是利用金属醇盐的水解和缩聚反应，产生与构成醇盐的金属元素相应的氧化物、氢氧化物或水合物沉淀，再经过液固分离、干燥、煅烧等工艺即可得到所需原料。此法简便易行，能耗低，所制得的粉体纯度高、组成精确、粒度细且均匀。王志义等^[17]以酞酸丁酯为原料，采用可控醇盐水解沉淀法制得了粒径为 10nm 的 TiO₂ 粉体。

(3) 水热/溶剂热法

水热法^[10]是指在特定的密闭反应器中，以水溶液作为反应介质，通过高温高压将反应体系加热至临界温度，促使通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶。此法的优点有：通过控制反应条件，可以得到不同晶体结构、不同形貌和粒度可控的粉体；产品纯度高、分散性好且产率高。李娟^[18]等以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为原料，脲为沉淀剂，在无表面活性剂的条件下，采用水热法合成，得到了大小均一分散性良好的纳米立方体 α-Fe₂O₃。

溶剂热法^[19]是指以有机溶剂（如甲酸、乙醇、苯等）代替水作溶媒，采用类似水热合成的原理制备纳米粉体，此法能够实现通常条件下无法实现的反应，并能生成具有介稳态结构的材料。曹洁明等^[20]利用 AlCl₃·6H₂O、尿素、乙醇三元体系，

采用溶剂热法制得了分散性和热稳定性良好且具有纳米孔结构的立方相 γ - Al_2O_3 ，且在未加入表面活性剂的情况下，其粒径就能达到 10nm 以下。

(4) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[19]是近期新发展起来的且广泛应用于制备纳米粉体的一种方法，它是利用金属醇盐或无机盐水解或聚合形成溶胶，再经过缩聚反应形成凝胶，最后经过干燥和热处理得到纳米微粒。与其他方法相比，溶胶-凝胶法具有可在低温下制备纯度高、粒径分布均匀、化学活性大的单相或复合陶瓷超微粉体以及能够实现分子水平上的均匀掺杂等优点，但该方法所需周期较长且生产成本较高。Jiang Li 等^[21]以硝酸铝和柠檬酸为原料，采用溶胶-凝胶法制得了纳米 α - Al_2O_3 微粒。Bussarin Ksapabutr 等^[22]以乙醇酸铈盐复合物为前驱体采用溶胶-凝胶法成功地合成了多孔氧化铈粉体。经研究发现，在所有的变量中，水解比率 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$) 是影响凝胶化时间、晶粒尺寸和比表面积的最大因素。水解比率的增加能有效缩短凝胶化时间，增大粉体的比表面积；粉体主要以立方萤石相存在，随着煅烧温度的升高，粉体粒径增大。

(5) 微乳液法

微乳液法^[8,23]是近年来发展起来的一种制备纳米粉体的有效方法，通常是由表面活性剂、助表面活性剂（常为醇类）、油（常为碳氢化合物）和水（或电解质水溶液）在适当的比例下自发形成的透明的各向同性的热力学稳定体系。该法实验装置简单，操作简便，所得产物的粒径小、分布窄，易于实现高纯化，粒子的单分散性和界面性好。Katalin Nagy 等^[24]采用甲苯/CTABr/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ /戊醇四元油包水微乳液体系，以氨水为水解剂来制备纳米 CeO_2 。通过改变摩尔比 W（水/表面活性剂）、前驱体浓度以及表面活性剂的碳链长度来控制粉体粒径。结果表明：通过改变摩尔比 W 可成功控制粉体的粒径、比表面积和孔径尺寸；当前驱体浓度由 2.2% 升高到 6.6%，粉体粒径由 3.85nm 降低到 3.16nm；通过增加烷基链的长度可使粉体的比表面积上升到 126.68 m^2/g 。

1.2.3 气相法

气相法^[19]是直接利用气体或者是通过各种手段将反应物变为气体，使之在气态下发生物理、化学反应，在冷却过程中形成超细粉体的方法。利用气相法可制取纯度高、分散性好、颗粒尺寸小和团聚少的粉体且组分易控，较适于纳米氧化物粉体的制备。根据^[25]粉体的形成机制，气相法可分为物理气相沉积法（PVD）和化学气相沉积法（CVD）。

物理气相沉积法^[2]是利用微波、电弧、等离子体或激光等高温热源将氧化物加热，然后使其气化聚成纳米粒子，主要用于纳米金属粒子的制备。化学气相沉积法^[2]是利用挥发性金属化合物蒸气的化学反应来合成所需物质，利用该法所制

的粉体纯度高且工艺可控，但颗粒易团聚和烧结。Chien-Sheng Kuo 等^[26]以异丙醇钛盐为前驱物采用有机金属化学气相沉淀法合成了含碳 TiO₂ 光催化剂，粉体粒径随着合成温度的升高由 14.1nm 增大到 57.1nm；当合成温度在 900℃ 以下时，粉体主要以锐钛矿的形式存在，随着温度升高到 1000℃，部分粉体开始出现转化为金红石型；所合成的含碳 TiO₂ 在可见光的照射下对 NO_x 有较高的光催化活性，但光催化活性会随着合成温度的增加而降低。

1.3 氧化锆掺杂研究现状

1.3.1 氧化锆的结构特征

表 1.1 ZrO₂ 晶体结构参数
Table 1.1 Crystal structure data of ZrO₂

晶相	单斜相	四方相	立方相
晶格常数 (nm)	a = 0.51454 b = 0.52075 c = 0.53107	a = 0.5094 b = 0.52692	a = 0.5065
空间群	P2 ₁ /c	P4 ₂ /nmc	Fm3m
密度 (g/cm ³)	5.56	6.10	6.27

通常情况下，ZrO₂ 存在单斜相 (m-ZrO₂)、四方相 (t-ZrO₂) 和立方相 (c-ZrO₂) 三种晶型，三种晶相的晶体结构参数如表 1.1 所示。在室温下，氧化锆以单斜相存在。单斜相^[27]结构中 Zr 的配位数为 7，形成 Zr-O₇ 配位，并呈层状结构，其中一层氧离子有 4 个 Zr 离子近邻（畸变四面体配位），另一层氧离子有 3 个 Zr 离子近邻（三角配位）。单斜相 ZrO₂ 到 1175℃ 时转变成四方相，四方相呈畸变的氟化物结构，其结构中 Zr 的配位数为 8，形成 Zr-O₈ 配位，但 Zr-O 距离不一样。当温度到达 2370℃ 时，氧化锆以立方相的形式存在。立方相^[28]呈 CaF₂ 结构，其中 O²⁻ 离子位于立方心部，Zr⁴⁺ 离子位于角和面上，八个 O 原子与 Zr 离子之间的距离相等，也是 Zr-O₈ 结构。三种晶型的晶体结构如图 1.1 所示。

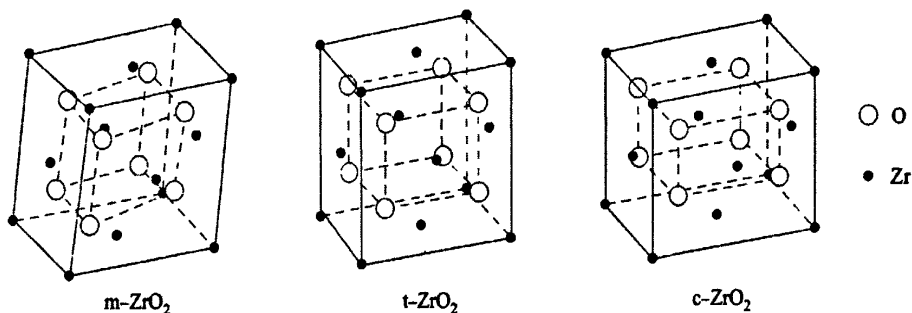


图 1.1 单斜相、四方相和立方相的晶体结构

Fig1.1 The crystal structures of monoclinic, tetragonal and cubic

1.3.2 氧化锆的掺杂研究现状

单斜相 ZrO_2 向四方相 ZrO_2 转变属于典型的马氏体相变，相变过程中会伴随着 7% 左右的体积变化，常导致材料开裂，从而影响材料的力学、电学等性能。研究表明^[29]，通过向氧化锆中掺杂一定量的 CaO 、 MgO 、 La_2O_3 、 CeO_2 等物质可使四方相甚至立方相 ZrO_2 以介稳态存在于常温下，从而改善材料的力学方面和电学方面的性能。近年来，人们在掺杂 ZrO_2 及其掺杂机理的研究上取得了许多新的成果。

(1) CaO 掺杂

当在 ZrO_2 晶体中引入 Ca^{2+} 离子时，由于 Ca^{2+} 离子 ($0.99 \times 10^{-10} m$) 的半径大于 Zr^{4+} 离子 ($0.79 \times 10^{-10} m$) 的半径，两者会形成填充式固溶体，从而改变晶体的内部结构，形成亚稳态的四方相或立方相。添加适量的 CaO ^[30]，能有效降低晶界效应，获得孔隙度小，致密度高的烧结体。梁丽萍等^[31-32]对 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的性能进行了深入研究。研究表明，在 ZrO_2 中添加适量的 CaO ，既能够使晶粒尺寸减小，又能够使四方相和立方相在室温下稳定，且随着稳定剂含量增多， CaO 稳定 ZrO_2 粉体中的亚稳相的含量也增大；合成的 ZrO_2 (15.2mol% CaO) 粉体经焙烧冷压成型后，在 $1100^\circ C$ 下保温烧结 0.5h 后，所得的烧结体的体积密度可以达到 $5.9718 g/cm^3$ ，相对密度为 98.2%。

(2) MgO 掺杂

由于^[30] Zr^{4+} 的离子半径和 Mg^{2+} 的离子半径很接近，且电负性相当，因此掺杂 MgO 可以促进体系表面能和化学势下降，从而增强体系的烧结驱动力，使得烧结体致密化，晶粒边界减小。赵文广等^[33]通过对 Y_2O_3 与 MgO 复合掺杂 ZrO_2 材料的电性能研究发现，添加 MgO 可增加 Y_2O_3 - ZrO_2 陶瓷的致密性，减少整个晶粒边界的电阻。张瑞霞等^[34]对 Y_2O_3 - MgO 共稳定 ZrO_2 体系的研究表明采用 MgO 和 Y_2O_3 共同稳定 ZrO_2 可以有效降低材料的烧结温度，而且其力学性能得到明显提高；当 MgO 含量为 8mol% 时，样品在 $1630^\circ C$ 下烧结 2h 后，可以得到室温下完全稳定的四方相。

(3) CeO₂ 掺杂

CeO₂ 是一种重要的掺杂剂^[30], 在 ZrO₂ 掺杂 CeO₂ 可以促进高温下的扩散, 避免晶界偏析, 改善材料的中高温力学性能, 提高高温下的化学稳定性。Jong-Kook Lee 等^[35]通过对具有不规则晶粒形状 Ce 稳定 ZrO₂ 陶瓷发现, 晶粒形状的不规则性随着 Ce 含量的增加而增加, 但当 Ce 含量过大时, 晶界向 DIGM 相反的方向迁移, 且具有规则晶粒形状样品表现为沿晶断裂, 而具有不规则晶粒形状的样品表现为穿晶断裂。赵文广等^[36]通过向 MgO-ZrO₂ 陶瓷中掺入 CeO₂ 发现 CeO₂ 可以促进 MgO-ZrO₂ 陶瓷立方相结构的形成, 扩展氧离子迁移的通道, 提高其导电性, 同时还可以降低 MgO-ZrO₂ 陶瓷晶粒边界电导活化能, 降低氧离子的迁移阻碍。

(4) Gd₂O₃ 掺杂

在 ZrO₂ 晶格中引入 Gd³⁺^[30], 可以增大电导活化能, 改变晶体内部氧离子迁移通道的尺寸和形状, 从而稳定晶相, 提高电导率, 但掺杂量过大, 会使致密度下降, 热导性变差。X.Xie 等^[37]研究了在恒定氧空位浓度下, 掺杂 Gd₂O₃ 对 YSZ 微观结构和离子导电性的影响。结果表明, 在低温下, 当 Gd₂O₃ 含量低于 2mol% 时, YSZ 的体积电导率随着 Gd₂O₃ 含量的增加而增加, 而当 Gd₂O₃ 含量进一步增加时, YSZ 的体积电导率随之下降; 此外, Gd₂O₃ 的添加可导致晶界电导率下降。

(5) 其他物质的掺杂

近年来, 人们对 ZrO₂ 的掺杂研究开始趋向于新物质以及多相掺杂。Goran Štefanić 等^[38]通过研究 ZrO₂-SnO₂ 系统的无定形前驱物的热力学行为发现, 随着 SnO₂ 含量的增加, 无定形前驱物的晶化温度升高, SnO₂ 含量为 0mol% 时, 晶化温度为 405℃, 当含量增加到 40mol% 时, 晶化温度上升到 500℃; Sn⁴⁺ 离子的掺杂对立方相 ZrO₂ 和四方相 ZrO₂ 的稳定并无影响, 但会使单斜相 ZrO₂ 晶格发生不对称畸变; SnO₂ 含量的增加可导致晶化产物烧结性能的显著下降。

Y.Sakka 等^[39]探索了在 3mol%Y 掺杂的四方相 ZrO₂ 中添加 TiO₂ 和 MgO 对与扩散有关的现象的影响, 如烧结性能、晶粒生长、超塑性能和离子导电性。研究表明, 通过胶体成型工艺和低温烧结, 得到了高密度、结构均匀以及颗粒尺寸小的 ZrO₂ 多晶体; 由于掺杂 TiO₂ 和 MgO, 阳离子晶格扩散增强, 晶粒生长速率加快; 在 1350℃ 烧结后, 材料的伸长率可达到 216%, 应变率为 $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; 添加 TiO₂ 导致 3YSZ 的离子导电率下降。

1.4 纳米氧化锆的应用

氧化锆^[40]是一种具有低导热系数、高熔融温度、高硬度、低摩擦系数、高耐磨性能、良好离子导电性和耐久性的无机非金属材料,在许多领域,如功能陶瓷、结构陶瓷、催化剂及催化剂载体、固体电解质、传感器以及医学等方面有着广泛地应用。

1.4.1 陶瓷方面的应用

传统陶瓷材料由于质地比较脆,韧性、强度比较差,因此其应用受到了较大的限制,利用 ZrO_2 从四方相转变为单斜相产生的显微裂痕和残余应力来增韧陶瓷,可使陶瓷的韧性明显提高。李彬等^[41]采用热压法制备了 $Al_2O_3/ZrB_2/ZrO_2$ 复合陶瓷材料,并且对复合材料的断裂韧性、抗弯强度和硬度进行了测试和分析。研究表明^[41]:当 ZrB_2/ZrO_2 体积分数为 20% 时,所制得的复合陶瓷材料的相对密度为 96.3%,抗弯强度为 520.5MPa,断裂韧度为 $6.1MPa \cdot m^{1/2}$,此时综合力学性能最优; $Al_2O_3/ZrB_2/ZrO_2$ 复合陶瓷断面的断裂模式为沿晶断裂和穿晶断裂混合模式。C.Oelgardt 等^[42]研究了 $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ (AYZ) 共晶混合物陶瓷复合微粒的烧结性能、微观结构和机械性能。通过在 1500℃ 下煅烧 96h,得到了晶粒尺寸为 0.5-1.8 μm 的 AYZ 共晶混合物粉体,其最大硬度为 19GPa,四点抗弯强度为 282MPa,断裂韧度为 2.3-2.4 $MPa \cdot m^{1/2}$ 。

1.4.2 催化领域的应用

由于 ZrO_2 表面具有酸性和碱性,同时又具有还原性和氧化性,且是 p 型半导体,容易产生空穴,与活性成分能够产生较强的相互作用,因此氧化锆既可以作催化剂,又可以作为催化剂载体使用,因此在催化领域具有十分重要的科研前景和应用前景。Yin-Zu Chen 等^[43]采用 $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ ($x=0.1-0.5$) 混合氧化物作为 $CuO/Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ 催化剂载体对富氢气体中的 CO 进行选择氧化。研究表明,适当的 ZrO_2 掺杂量不仅能增强晶格中氧的流动性,而且能提高对 CO 的选择氧化活性;当 Zr^{4+} 离子的含量超过 10% 时,催化剂对 CO 的选择氧化活性减弱;7% $CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 完全转化 CO 的温度是 10℃,比 7% CuO/CeO_2 完全转化时的温度低 (378K),选择活性基本达到了 100%。

1.4.3 固体电解质

固体氧化物燃料电池^[44] (SOFC) 是 20 世纪 80 年代迅速发展的新型绿色发电技术,具有能量转化效率高、规模弹性大、环境污染少等特点,代表着未来新能源的发展趋势。固体电解质^[44]是固体氧化物燃料电池的核心部件,固体氧化物燃料电池的输出功率和电流密度在很大程度上由固体电解质的离子导电性能决

定,而氧化锆基由于具有良好的离子导电性和结构稳定性,因此成为了研究最多、应用最广泛的氧离子导体材料。韩敏芳等^[45]采用三步烧结法制备了亚微晶粒 YSZ 电解质材料,经在 850℃ 空气气氛中处理 300h 后,部分小于 1 μ m 的 YSZ 晶粒粒径增大,当其粒径增大到 1-2 μ m 时停止增长,呈现稳定状态;当老化处理 600h 和 1000h 后,YSZ 晶粒中小晶粒所占比例不变;伴随着晶粒尺寸的变化,YSZ 电解质的电导率也发生变化,老化处理 1000h 后,电导率基本稳定且电导率仍保持在 0.15S/cm。

1.4.4 医学上的应用

氧化锆陶瓷^[46]是一种生物惰性材料,既具有高强度和高韧性,又具有良好的生物相容性和耐腐蚀性,因此,人们常把它作为人体硬组织修复材料。氧化锆^[47]作为生物材料的研究和开发始于 20 世纪 60 年代,1969 年,Helmer Driskell 首次报道 ZrO₂ 可能作为生物材料,随后 Chritel 第一个将 ZrO₂ 作为股骨头替代材料,此研究使得 ZrO₂ 陶瓷在生物医学领域的应用成为热点。於学良等^[48]考察了纳米级二氧化锆增韧的羟基磷灰石对兔骨髓骨质干细胞的增殖、分化的影响。结果表明纳米级二氧化锆增韧的羟基磷灰石材料是一种无毒、无溶血性、不含热原物质的生物医用材料,对肌肉无刺激作用,具有良好的生物相容性。

1.5 本文的选题背景及研究内容

尽管制备纳米金属氧化物的方法有很多,如溶胶-凝胶法、化学沉淀法、微乳液法等,而且在此基础上又衍生出许多新的制备方法,如真空浸渍法、微波诱导法、超声波法等,但是纳米金属氧化物粉体的制备还是存在以下问题^[49]:

- (1) 纳米颗粒的尺寸、粒径分布以及形貌的控制;
- (2) 纳米颗粒表面的形态、粗糙度以及纯度的控制;
- (3) 纳米粉体的化学组分和微观结构的均匀性控制;
- (4) 团聚体的控制与分散;
- (5) 对环境污染和工艺稳定性的控制。

本文利用电解锆、铝等金属的盐溶液能得到其氢氧化物(或其氧化物的水合物)的电化学性质,采用电化学合成纳米金属氧化物粉体,旨在寻找一种能合成性能良好的纳米粉体并且对环境没有污染的制备方法。

氧化锆由于其独特的物理和化学特性,现已被广泛应用到工业、医学、航天、电子等领域。但随着温度的升高或降低,氧化锆晶相发生改变,并伴随着体积改变,影响材料的性能,使得其应用受到限制。研究表明,向氧化锆基体中加入一定量的稀土氧化物或碱土氧化物,如 CaO、MgO、CeO₂ 等,可以使四方相甚至立方相氧化锆在常温下存在。本文通过向氧化锆基体中加入单组分或多组分掺杂

剂，研究其对氧化锆晶相的影响。

本文的主要研究内容有：

(1) 采用电化学方法合成纳米氧化锆粉体，探索纳米氧化锆在电解过程中的形成机理。

(2) 选用 CaO、MgO 和 La_2O_3 作为掺杂剂，研究不同掺杂剂对氧化锆晶相稳定性的影响，并探索其掺杂机理。

(3) 选用 CaO、MgO、 CeO_2 和 La_2O_3 中的两种物质对氧化锆进行掺杂，并对其掺杂机理进行探索。

2 实验部分

2.1 电化学合成纳米金属氧化物机理

由于锆、铝等金属的还原电位小于氢的标准电极电位^[50]，因此在锆、铝等的金属的盐溶液中，通过电化学的方法在水溶液中不能获得这些金属的单质，而只能得到它们的氧化物或氢氧化物。本研究正是利用此类金属的这种性质，采用电化学方法，来制备纳米金属氧化物如氧化锆、氧化铝等。

在氯盐体系中，阴阳两极可能发生的电极反应如下：



电极反应 (2.2) 和 (2.3) 的标准电极电位分别为 1.359V 和 1.229V^[50]，根据电解过程中各电极反应进行的顺序—电极电势低的氧化反应和电极电势高的还原反应优先进行，所以，析氧反应比析氯反应优先进行。为了使析氯反应优先进行，必须降低析氯电极电势，提高析氧电极电势，试验采用钎钛阳极。由图 2.2 可以看出，相对一般电极^[50]，钎钛电极提高了对阳极析氯反应的催化活性，同时降低了阳极析氧反应的催化活性。这样，在阳极发生的电极反应主要是 (2.2)。随着电解的进行， H^+ 逐渐消耗，同时释放出大量的 OH^- ，由于空气鼓泡器的作用，可以认为阴极附近溶液中 OH^- 的浓度基本与溶液中 OH^- 的浓度相同，溶液 pH 值随着电解的进行而升高，当溶液的 pH 值超过金属离子氢氧化物开始沉淀时所需要的 pH 时， OH^- 与溶液中的 M^{n+} 形成氢氧化物或氧化物胶粒。

在湿法制备过程中，粒子的形成要经过形核阶段和生长阶段。Weimarn^[50-51] 认为，粒子的粒径由形核速率和生长速率共同控制，其中，粒子的形核速率为：

$$V_1 = K_1(C - S) / S \quad (2.4)$$

式中， S —分散相的溶解度， C —分散相的实际浓度， K_1 —常数。由式 2.4 可知^[50-51]， C 越大， S 越小，形核速率 V_1 就越大，由于体系中物质的数量是一定的，若想得到极小的粒子，就需促使大量的晶核产生。

粒子的生长速率为：

$$V_2 = K_2 D (C - S) \quad (2.5)$$

式中， D —扩散系数， K_2 —常数。由式 2.5 可以看出，粒子的生长速率也受过饱和度的影响，但是对两者的影响程度不一样。当 $V_1 \gg V_2$ 时^[50-51]，体系中就

会生成大量的晶核,故所得粒子的分散度较大,有利于形成溶胶;当 $V_2 \gg V_1$ 时,所形成的晶核极少,晶体生长迅速很快,故粒子得以长大并产生沉淀。因此,若要胶粒不发生聚沉,必须使胶粒的形核速度大于其生长速度。 pH 值是影响粒子形核速率和生长速率的一个重要因素,通过控制 pH 值可以使反应向有利于向形成胶粒的方向移动,避免因生长速率过快而造成的胶粒聚沉。在电化学合成纳米金属氧化物的过程中,可通过控制电流密度的大小来有效控制 pH 值,从而获得溶胶。

2.2 实验试剂与实验仪器

(1) 实验试剂

表 2.1 主要试剂和生产厂家

Table 2.1 Main reagents and their sources

药品名称	分子式	规格	生产厂家
氧氯化锆	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	化学纯	广东达濠化工厂
氯化铝	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
硝酸铈	$\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	长沙得力稀土化工有限公司
氯化镧	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯	长沙得力稀土化工有限公司
硝酸银	AgNO_3	化学纯	焦作鑫安股份有限公司
无水氯化钙	CaCl_2	分析纯	汕头市西垵化工厂有限公司
氯化镁	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	广东台山化工厂
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	株洲开发区石英化玻有限责任公司

(2) 实验仪器

银湖 SP-780 型空气鼓泡器,金坛市富华仪器有限公司 79-1 型磁力加热搅拌器,上海沪光仪器厂 YJ56 型 0-30V2A 双路直流稳压电源,自制电解槽(如图 2.1),钛电极和钨钛电极,马弗炉,北京赛多利斯仪器系统有限公司 BS124S 型电子天平,上海申生科技有限公司 SHB-III 循环水式多用真空泵,上海精密科学仪器有限公司雷磁 PHSJ-3F 型 pH 计,北京博医康实验仪器有限公司 FD-1 型真空冷冻干燥机。

2.3 样品测试方法

(1) TG-DSC 分析

采用德国 NETZSCH STA409PC 型热分析仪进行样品热稳定性的测试,实验气氛为空气气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,最高温度为 1200°C 。

(2) XRD 分析

采用日本理学 X 射线衍射仪分析样品的物相和结构，使用 Cu 靶 K α 射线，石墨单色器，管电流为 30mA，管电压为 30mV，扫描范围 10°-80°，扫描速度为 10°/min。

(3) SEM 分析

采用日本 S-570 型扫描电镜对样品的形貌进行表征。

2.4 实验装置

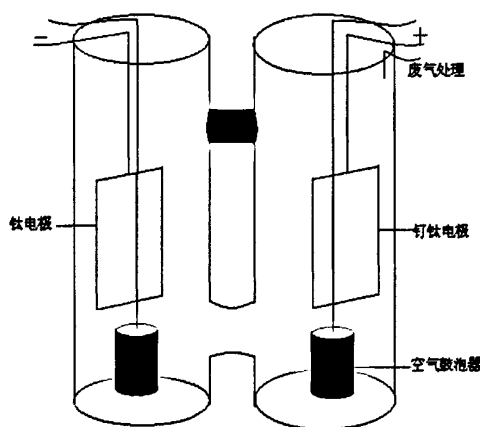


图 2.1 实验装置图

Fig.2.1 Installation diagram of experiment

图 2.1 为电化学合成纳米金属氧化物的实验装置图。本实验以钛电极为阴极，钉钛电极为阳极，降低阳极析氯电极电势。利用空气鼓泡器使电解槽内的液体处于流动状态，防止产生的胶粒被吸附在电极上从而影响电流效率，同时空气鼓泡器还可以使溶液中的各种成分均匀一致。阳极产生的氯气用 NaOH 溶液吸收，防止对环境产生污染。

2.5 槽电压的选择

槽电压的选择直接关系到实验的成败。槽电压过低，析氯反应速率很慢，实验周期过长；槽电压过高，析氧反应和析氯反应会同时进行，造成电流效率过低，同时也不利于反应的进行。因此，本实验需要通过测定钉钛电极系统的阳极极化曲线来选择合适的槽电压。

阳极析氯极化曲线的测定：以饱和甘汞电极为参比电极，以饱和氯化钠溶液为电解液，采用恒电流法测定各电流密度下的析氯电位。

阳极析氧极化曲线的测定：以饱和甘汞电极为参比电极，以 0.5mol/L 的 H₂SO₄ 溶液为电解液，采用恒电流法测定各电流密度下的析氧电位。

图 2.2 为当钌钛电极为工作电极时的析氧、析氯极化曲线。从图 2.2 可以看出，电压为 1.3V 时，析氯反应的速率远远大于析氧反应的速率，因此选择阳极电压为 1.3V。根据 $U = U_{\min} + \eta_a + |\eta_c| + I \sum R_i$ (U_{\min} —理论槽电压， η_a —阳极超电势， η_c —阴极超电势， $I \sum R_i$ —正负极压降总和)，选择槽电压为 2V 进行电解。

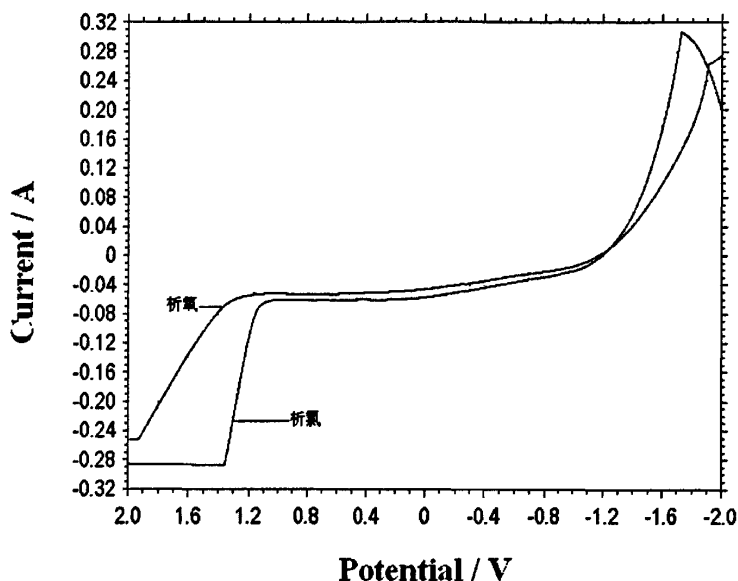


图 2.2 钌钛电极上的析氧、析氯极化曲线

Fig.2.2 Polarization curves of oxygen evolution and chlorine evolution reaction on ruthenium coated titanium electrode

2.6 干燥方式的选择

干燥是液相法制备纳米粉体必经的一个步骤，由于纳米微粒粒径小，比表面积较大，易产生较高的表面能，在粉体干燥过程中容易产生团聚，使得粉体性能和应用受到影响，因此，选择合适的干燥方法对于液相法制备纳米粉体至关重要。常用的干燥方法有真空干燥法、喷雾干燥法、超临界干燥法、冷冻干燥法等。真空干燥法是在较低温度下，利用减压使粉体水分蒸发；喷雾干燥法是将湿沉淀或溶胶在高温条件下机械雾化，与热空气之间发生质量和热量的传递而进行干燥的方法；超临界干燥法是指通过控制压力和温度，使溶剂在干燥过程中达到其本身的临界点，完成液相至气相的超临界转变，此方法在过程中溶剂表面张力为零，不会影响产品分子的原有排列，但成本较高，周期较长；冷冻干燥法是将冷冻过的样品置于高真空中然后通过直接升华的方式除去样品中的水分。

本实验采用冷冻干燥法对样品进行干燥。一般认为，由湿法制备的湿沉淀或凝胶存在三种羟基^[52]：非架桥羟基、结构配位水和吸附水。在热处理过程中，非架桥羟基和吸附水易发生脱水而形成硬团聚。因此，减少微粒间的硬团聚的关键在于减少或去除微粒间的非架桥羟基和吸附水。冷冻干燥的基础是冰(或固态溶

剂)从样品中直接升华,也就是使水分不经过中间的液态,直接从固态转化为气态,因此也就不存在气相和液相之间的表面张力对样品的作用,此外,在真空条件下水的蒸气压大大降低,有利于水在更低的温度下挥发,从而降低了微粒的活性,减少了粉体团聚,因此,冷冻干燥法能较好地避免或减少了干燥过程中微粒的团聚。

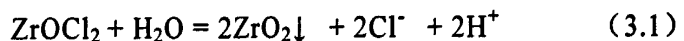
3 电化学合成纳米 ZrO₂

近年来, 纳米陶瓷和粉体的制备成为材料工作者的重点研究领域之一, 纳米粉体的粒度、纯度以及粒径分布范围是影响材料性能的重要因素, 因此如何制备性能优良的纳米粉体一直是人们研究的热点。ZrO₂ 陶瓷由于具有高强度、高硬度、抗磨损、耐腐蚀、耐高温、化学稳定性好等优良特性, 现已被广泛应用于陶瓷、催化剂技术、功能材料、电子工业等领域。为了获得性能优良的 ZrO₂ 陶瓷, 首先必须获得性能优良的纳米 ZrO₂ 陶瓷粉体。目前纳米 ZrO₂ 的制备方法主要分为三类: 固相法、液相法和气相法。固相法操作简单, 可控性好, 但粒度分布较宽; 液相法制备的纳米 ZrO₂ 粉体粒度细, 纯度高且粒度分布窄, 但团聚现象比较严重; 气相法所制的 ZrO₂ 粉体纯度高, 粒子大小均一且没有团聚, 但产率低且生产成本低。

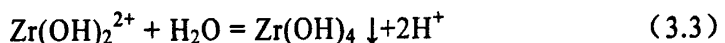
本研究是根据锆的电化学性质, 采用电化学方法来合成纳米 ZrO₂。相比其他方法, 电化学方法具有设备简单, 操作简便, 对环境无污染等优点, 而且可以通过控制电流密度来控制反应速度。

3.1 电化学合成 ZrO₂ 的机理

制备 ZrO₂ 粉体可以采用氯盐溶液或硝酸盐溶液, 本研究以 ZrOCl₂·8H₂O 为原料。在 ZrOCl₂·8H₂O 溶液中, 存在以下水解平衡:



有人认为 ZrO²⁺ 的水解是分两步进行的^[50], 首先 ZrO²⁺ 与 H₂O 反应生成 Zr(OH)₂²⁺, 然后 Zr(OH)₂²⁺ 进一步水解生成 Zr(OH)₄ 沉淀, Zr(OH)₄ 逐渐脱水形成 ZrO₂。



根据文献^[50]可知, 当溶液 pH 值大于 2.2 时, Zr(OH)₄ 有可能脱水形成 ZrO₂。在以钨钛电极为阳极的电解条件下, 由于 E(ZrO²⁺/Zr) (-1.55V) 小于 E(H⁺/H₂), 因此在槽电压为 2V 时, 阳极发生的主要是析氯反应, 阴极发生的是析氢反应。随着电解的进行, H⁺ 和 Cl⁻ 不断被消耗, 反应 (3.1) 向右进行, 溶液的 pH 值不断增大, 当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)₄ 开始沉淀时所需要的 pH 时, OH⁻ 与溶液中的 ZrO²⁺ 形成氢氧化物或氧化物胶核, 再进一步形成胶粒。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高, 使形成胶核的速度大于胶核生长的速度, 防止 ZrO₂ 胶体发生聚沉而生成沉淀。

3.2 纳米 ZrO_2 粉体的制备流程

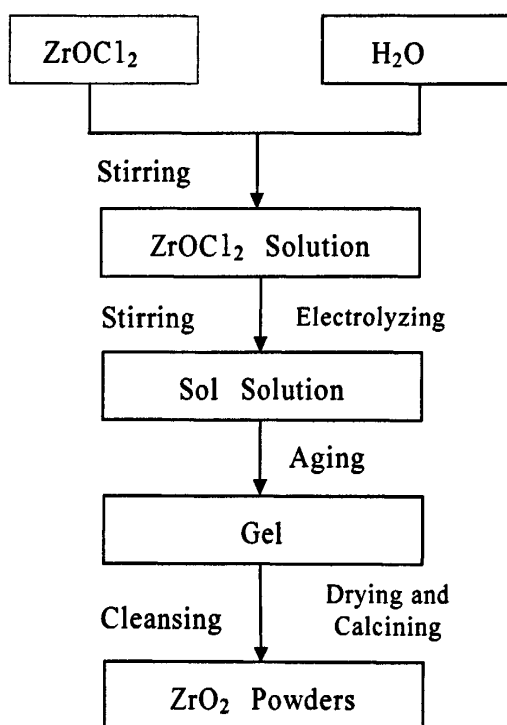


图 3.1 电化学合成纳米氧化锆的反应流程

Fig.3.1 Flow chart of the preparation of nano-sized ZrO_2 by electrochemical method

以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料,称取一定量的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于水中并配制成一定浓度的 $ZrOCl_2$ 溶液,静置一段时间。将配置好的 $ZrOCl_2$ 溶液加入到自制的电解槽中,阴极采用钛电极,阳极采用钉钛电极,选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动,防止产生的沉淀沉积到电极上,阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右,待溶液的 pH 值上升到 2.6 时,停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶,经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤,直到用 0.1mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止,将其置于冷冻干燥机中干燥 24h,将干燥后所得的粉末分别在不同温度下进行煅烧,得到不同晶型的 ZrO_2 粉体。

3.3 结果与讨论

3.3.1 热重-差热 (TG-DSC) 分析

图 3.2 为 ZrO_2 粉体的热重-差热 (TG-DSC) 曲线。从图 3.2 中的失重曲线可以看出:样品从 $80^\circ C$ 左右开始失重,到 $600^\circ C$ 曲线趋于平缓,总失重率达 34.05%。从差热曲线可以看出:样品在 $130^\circ C$ 附近有一个大的吸热峰,且此时粉体失重速率较大,因此这个峰应该对应于粉体中吸附水的脱除;在 $460^\circ C$ 附近有个小的放热峰,此时温度较低,可能对应于粉体由无定形向立方相的转变;在 $540^\circ C$ 左右

有一个大的吸热峰，此时粉体仍处于失重状态，这可能是由于 ZrO_2 结合水的脱除而造成。

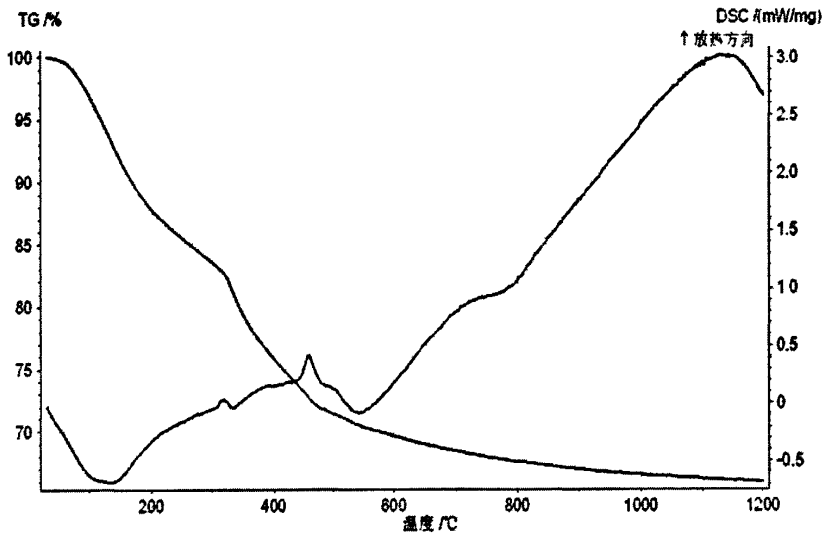


图 3.2 ZrO_2 粉体的 TG-DSC 曲线

Fig.3.2 TG-DSC curves of ZrO_2 powders

据文献可知^[53-54]， ZrO_2 粉体有两种可能的前驱体模型，一种模型是由 Aberg 等人提出的 $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ ，它由 16 个 Zr 原子，20 个非架桥羟基，44 个架桥羟基和 20 个结合水组成，当温度升高至 $500^\circ C$ ，它的理论失重率为 32.2%；另一种模型是由 Huang 等人提出的水合 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ，它由 16 个 Zr 原子，20 个非架桥羟基，22 个架桥羟基和 20 个结合水组成，当温度升高至 $700^\circ C$ ，它的理论失重率为 21.5%。粉体的失重率为 34.05%，与 Aberg 等提出的前驱体的模型的失重率相似，因此可以确定未掺杂 ZrO_2 粉体的前驱体应是 $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ 。

3.3.2 XRD 分析

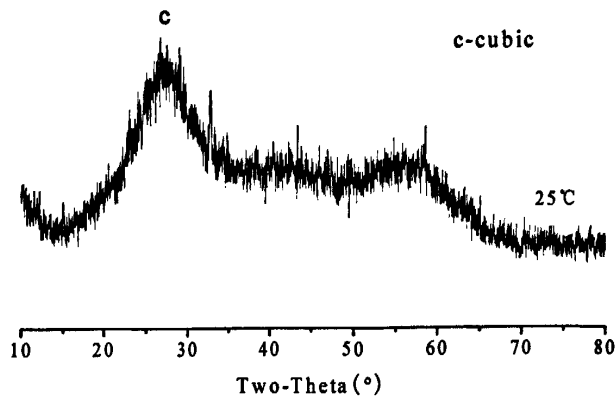


图 3.3 常温下 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

Fig.3.3 XRD patterns of ZrO_2 powders at room temperature

根据热重-差热分析曲线，分别在 500℃、750℃以及 1100℃下煅烧粉体。图 3.3 为未经煅烧的 ZrO₂ 粉体的 X 射线衍射图谱。从图 3.3 可以看出，常温下未经煅烧的 ZrO₂ 粉体已表现出立方相 ZrO₂ 衍射峰的特征，但衍射峰明显宽化，粉体大部分为无定型。

图 3.4 为在 500℃、750℃以及 1100℃下煅烧 2h 后所得 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱。从图 3.4 可以看出，经 500℃下煅烧 2h 后，ZrO₂ 粉体已由无定型向立方相转变，且 ZrO₂ 立方相衍射峰明显增强，晶化比较完全，此时并没有单斜相衍射峰出现。当温度升高到 750℃时，粉体中开始出现单斜相，ZrO₂ 立方相特征衍射峰强度变弱，大部分立方相 ZrO₂ 转变为单斜相 ZrO₂。随着温度进一步升高到 1100℃，ZrO₂ 立方相特征衍射峰基本消失，粉体基本转化为单斜相，且从图可以看出，单斜相衍射峰比 750℃时的衍射峰更窄、更高，单斜相晶化更完全。

从以上的 XRD 分析可知，粉体在 500℃下煅烧 2h 后以立方相形式存在，而当在 750℃下煅烧 2h 后，出现了单斜相，这主要是晶粒尺寸增大所导致的。随着热处理温度的升高，晶粒尺寸有不断长大的趋势，从而粒子的表面能增加，当达到单斜相所具有的表面能，粉体就会发生相转变。此外，随温度升高，粉体所获得的相变驱动力也会增大，这也是相变发生的一个原因。

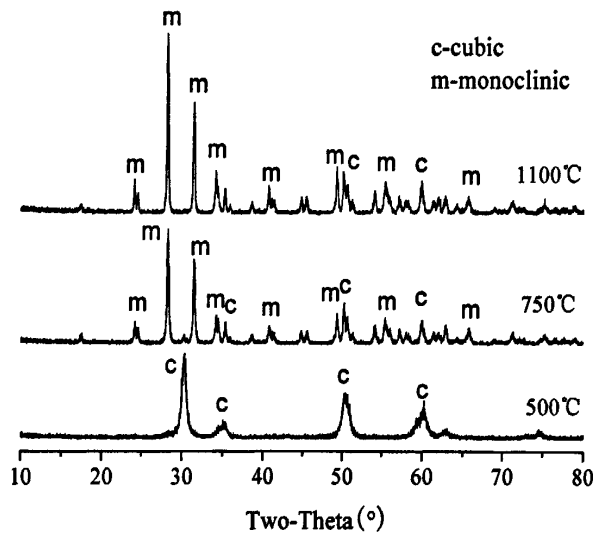


图 3.4 不同温度下煅烧 2h 所得 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.3.4 XRD patterns of ZrO₂ powders calcined for 2h at different temperature

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500℃、750℃和 1100℃煅烧 2h 后 ZrO₂ 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 146.2nm、222.3nm 和 257.9nm。由此可以看出，热处理温度越高，晶粒尺寸越大，且当晶相发生转变时，晶粒尺寸会显著增大。根据 Kelvin 理论^[55-57]：同一温度下，颗粒半径越小，其饱和蒸气压越高，随着热处理温度的升高，由于

大、小颗粒间的饱和蒸气压存在显著差异,从而导致进入气相的小颗粒沉积到大颗粒上,造成粉体粒径进一步增大;对于相同粒径的粒子,以相同的速率进行蒸发冷凝过程,但由于粒子凹处的曲率是负值,因此从凸面上蒸发的分子会在凹处沉积,当两个或者多个颗粒相隔很近时,这些颗粒就会连接起来,然后通过表面扩散以及降低表面能的驱动力作用下长成一个等轴晶粒。此外,晶粒长大速度与界面两侧相邻晶粒的差别大小有关系^[58],相邻晶粒的差别越大,对晶界迁移越有利,晶粒的生长速度就越快。当温度由 500℃ 升高到 750℃ 时,大部分 ZrO_2 粉体由立方相转化为单斜相,晶粒间结构特征差别变大,界面能量较高,因此晶粒的增长速度较快;而当温度由 750℃ 升高到 1100℃ 时,大部分 ZrO_2 粉体已转化为单斜相,晶粒间结构特征相似,界面能量较低,因此晶粒增长速度也较慢。

3.3.3 SEM 分析

图 3.5 常温下未经过煅烧的 ZrO_2 粉体的 SEM 照片。从图 3.5 可以看出, ZrO_2 粉体团聚现象比较严重。团聚^[50]可分为软团聚和硬团聚,软团聚是由物理作用力造成的,如范德华力、库仑力,可通过一些化学的作用或施加机械能的方式消除,硬团聚指颗粒之间通过化学作用力连接形成的团聚体,如化学键力、氢键作用力,这种团聚体内部作用力大,颗粒间结合很紧密,不易重新分散。通常认为以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料采用溶胶-凝胶法得到的氢氧化锆胶体是一种高度含水的沉淀物,其分子式为 $[Zr(\mu-OH)_8(OH)_8(H_2O)_8] \cdot xH_2O$,它存在四种形式的羟基:架桥羟基、非架桥羟基、结构配位水和自由水。随着热处理温度的升高^[52,59],非架桥羟基易发生脱水反应 $Zr-OH + Zr-OH \rightarrow Zr-O-Zr + H_2O$,生成的 $Zr-O-Zr$ 把微粒连在一起,从而产生硬团聚;吸附水则以微粒间毛细管水的形式存在,在高温脱水时会因为表面的张力作用在微粒间形成坚实的颈部,从而产生硬团聚。因此,要尽量避免团聚,可以在制备过程中添加分散剂,在洗涤过程中选择合适的溶剂等。

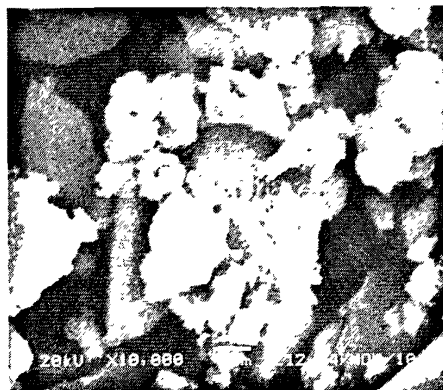


图 3.5 常温下 ZrO_2 粉体的 SEM 照片

Fig.3.5 SEM micrograph of ZrO_2 powders at room temperature

3.4 小结

(1) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用电化学方法合成了 ZrO_2 粉体。

(2) 粉体在 500°C 下煅烧 2h 后并没有出现单斜相, 经 750°C 下煅烧 2h 后, 部分 ZrO_2 粉体开始由立方相转化为单斜相, 在 1100°C 下煅烧 2h 后, 大部分 ZrO_2 粉体已转化为单斜相。粉体在 750°C 下煅烧 2h 后发生的相转变的相转变原因可能是热处理的温度升高, 从而导致晶粒尺寸变大和相变驱动力增大, 使得粉体发生相转变。

(3) 经 SEM 分析发现粉体团聚较严重。

4 单组分掺杂纳米 ZrO₂

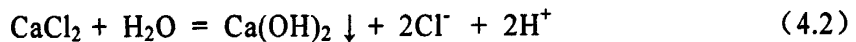
纳米二氧化锆粉体材料由于具有独特的性能,如常温下为绝缘体,高温下具有导电性、敏感性等,现已被广泛应用于制造结构陶瓷、功能陶瓷、固体电解质、传感器等高科技产品,但由于相变时伴随的体积变化会导致材料性能不稳定,因而它的实际应用往往会受到限制。研究表明,通过向二氧化锆粉体中添加适量的碱土金属氧化物或稀土金属氧化物可以使二氧化锆在室温下稳定至四方相甚至立方相,从而改善材料性能。本文主要考察 CaO、MgO 和 La₂O₃ 对 ZrO₂ 晶相结构的影响。

4.1 电化学合成 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体

CaO 是一种常用的 ZrO₂ 掺杂剂。在 ZrO₂ 基体中加入适量的 CaO,使 CaO 固溶到 ZrO₂ 基体中,可使四方相或立方相 ZrO₂ 在低温下稳定存在。CaO 的加入^[30]对 ZrO₂ 晶粒尺寸影响并不大,但能降低晶界效应,容易获得孔隙度小、致密度高的烧结体。刘建本等^[60]研究硝酸钙掺杂量为 5mol% 的 CaO-ZrO₂ 纳米粉末发现,CaO-ZrO₂ 纳米粉末由四方相向单斜相转变的临界温度为 1234.5℃,四方相的稳定区在 600-1100℃。

4.1.1 电化学合成 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体,以无水 CaCl₂ 和 ZrOCl₂·8H₂O 为原料,在两者的混合溶液中,存在以下水解平衡:



由于 $E(\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr})$ 和 $E(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})$ 小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$,那么阴极发生的是析氢反应,而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行, H^+ 和 Cl^- 不断被消耗,溶液的 pH 值不断升高,反应(4.1)和(4.2)向右进行。根据 Zr(OH)_4 和 Ca(OH)_2 的溶度积常数可知,首先发生的是 ZrOCl_2 水解反应。当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)_4 开始沉淀时所需要的 pH 时, OH^- 与溶液中的 ZrO^{2+} 形成氢氧化物或氧化物胶核,再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高,当溶液的 pH 值达到 Ca(OH)_2 开始沉淀时所需要的 pH 时, Ca(OH)_2 也会以沉淀形式从溶液中析出,由于此时溶液中已存在大量的 Zr(OH)_4 胶核,再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的气体的作用, Ca(OH)_2 会均匀沉积到 Zr(OH)_4 胶核上。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高,使形成胶核的速度大于胶核生长的速度,防止胶体发生聚沉而生成沉

淀。

4.1.2 电化学合成 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的制备流程

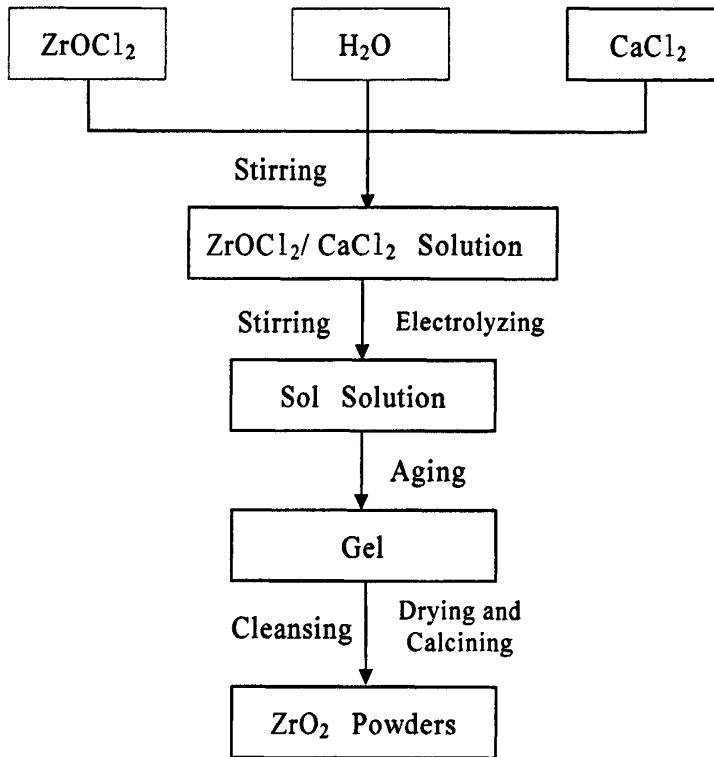


图 4.1 电化学合成 CaO 稳定氧化锆的反应流程

Fig.4.1 Flow chart of the preparation of CaO stabilized ZrO_2 powders by electrochemical method

以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和无水 $CaCl_2$ 为原料，称取一定量的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和无水 $CaCl_2$ 溶于水中并配制成金属离子总浓度为 $0.4mol/L$ 的 $ZrOCl_2/CaCl_2$ 溶液，Ca:Zr 的摩尔比为 8:92。静置一段时间后，将配置好的 $ZrOCl_2/CaCl_2$ 溶液加入到自制的电解槽中，阴极采用钛电极，阳极采用钨钛电极，选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动，防止产生的沉淀沉积到电极上，阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右，待溶液的 pH 值上升到 3.0 时，停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶，经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤，直到用 $0.1mol/L$ 的 $AgNO_3$ 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止，将其置于冷冻干燥机中干燥 24h，将干燥后所得的粉末分别在 $500^\circ C$ 、 $750^\circ C$ 、 $1100^\circ C$ 下煅烧 2h，得到不同晶型的 CaO 稳定 ZrO_2 粉体。

4.1.3 结果与讨论

4.1.3.1 热重-差热 (TG-DSC) 分析

图 4.2 是 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的 TG-DSC 曲线。从图 4.2 可以看出，CaO 稳定 ZrO_2 粉体的 TG-DSC 曲线与未掺杂 ZrO_2 粉体的 TG-DSC 曲线很相似，粉体从

80℃左右开始失重，到 600℃曲线趋于平缓，总失重率达 22.29%。从 DSC 曲线可以看出，粉体在 130℃附近有个大的吸热峰，此时失重速率较快，应是粉体中吸附水的脱除；在 500℃左右有个宽而大的放热峰，可能对应于粉体由无定型向立方相转变；530℃左右时又出现一个较大的吸热峰，这时粉体仍处于失重状态且温度较高，应是粉体结合水的脱除；曲线从 530℃到 1100℃并没有出现吸热或放热峰，直到 1100℃时才出现一个小的放热峰，此时应是立方相 ZrO_2 向四方相 ZrO_2 转变。根据 Jiahe Liang 等^[54]的理论，可知 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的前驱体模型是 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 。

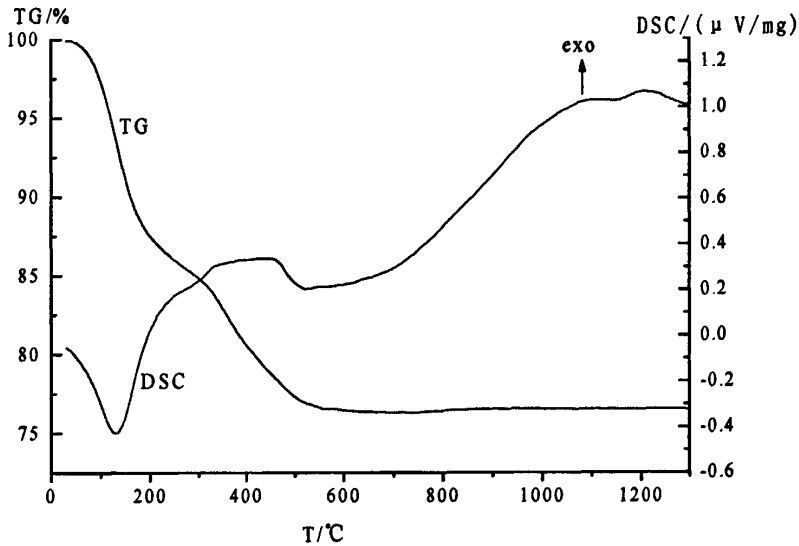


图 4.2 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的 TG-DSC 曲线

Fig.4.2 TG-DSC curves of CaO stabilized ZrO_2 powders

4.1.3.2 XRD 分析

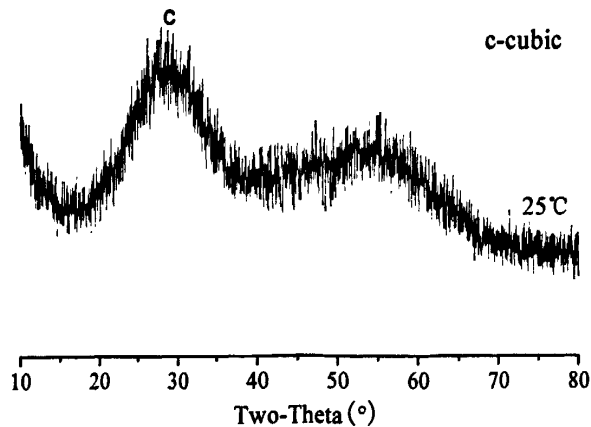


图 4.3 常温下 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

Fig.4.3 XRD patterns of CaO stabilized ZrO_2 powders at room temperature

图 4.3 是未经过煅烧的 CaO 稳定 ZrO_2 粉体的 X 射线衍射图。从图 4.3 可以

看出，未经煅烧的 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体与未经煅烧的 ZrO₂ 粉体一样，在常温下呈无定型状态，但已表现出立方相 ZrO₂ 衍射峰的特征。

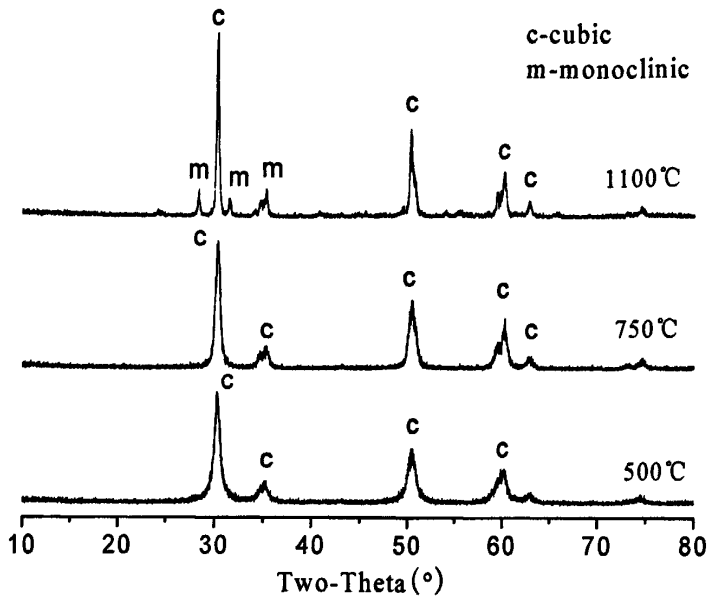


图 4.4 不同温度下煅烧 2h 所得 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.4.4 XRD patterns of CaO stabilized ZrO₂ powders
calcined for 2h at different temperature

图 4.4 为 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体在 500°C、750°C、1100°C 下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 4.4 可以看出，在 500°C 下煅烧 2h 后，粉体已由无定型转化为立方相，此时衍射峰强度较强，说明晶化比较完全；经 750°C 煅烧 2h 后，粉体仍为立方相，并没有出现单斜相的衍射峰，而且强度较 500°C 时更强，晶化更完全；粉体在 1100°C 下煅烧 2h 后，XRD 图谱中开始出现单斜相衍射峰，但单斜相衍射峰强度很弱，说明经 CaO 掺杂的立方相 ZrO₂ 粉体在温度低于 1100°C 下能够稳定存在而不发生相变形成单斜相。

从以上的 XRD 分析可知，CaO 能有效抑制单斜相的形成，有利于立方相 ZrO₂ 的稳定。而且在所有的 XRD 图谱中，并没有出现 CaO 的衍射峰，说明 CaO 已完全固溶到 ZrO₂ 中。通常^[55,61]，当在 ZrO₂ 晶格中引入价态低于四价 Zr⁴⁺ 离子的阳离子时，ZrO₂ 晶格中会出现氧空位以维持电荷平衡。其结构缺陷化学式如下：



由于 Ca²⁺ 离子 (0.99×10⁻¹⁰m) 的半径大于 Zr⁴⁺ 离子 (0.79×10⁻¹⁰m) 的半径，产生的氧空位易与 Zr⁴⁺ 离子连接，这样，随着与 Zr⁴⁺ 离子相连接的氧空位的增加，Zr⁴⁺ 离子的配位数减少，因此其配位数就会低于 8，故能维持在立方相结构。而

当温度升高至 1100℃时，由于界面能量增大，晶粒尺寸易变大，从而导致立方相 ZrO₂ 晶体向单斜相转变。

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B\cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500℃、750℃ 和 1100℃ 下煅烧 2h 后 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 129.7nm、138.1nm 和 208.7nm。由此可以看出, 掺杂 CaO 后 ZrO₂ 粉体的晶粒尺寸比未掺杂 ZrO₂ 粉体的晶粒尺寸要小一些, 但相差不大, 其主要原因可能是两者的前驱体模型不一致和 CaO 掺杂抑制了晶粒增长所造成的。CaO 稳定 ZrO₂ 粉体的粒径随热处理温度升高而增大的趋势与未掺杂 ZrO₂ 粉体的变化趋势一致, 在晶相发生变化时, 粒径增长速度很快。

4.1.3.3 SEM 分析

图 4.5 为未煅烧过的 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体的 SEM 照片。从图 4.5 可以看出, 粉体团聚比较严重, 在团聚体上面附着许多小颗粒。其团聚产生的原因可能是前驱体结构中的非架桥羟基和吸附水在高温下脱水所形成的硬团聚致使粉体结块并导致粉体粒径增大。

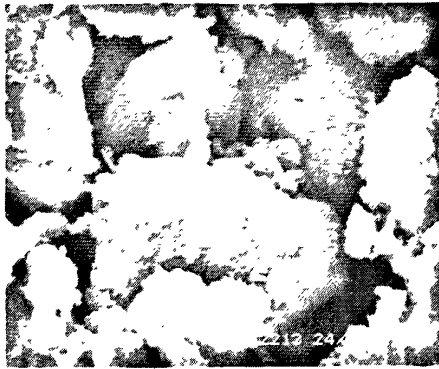


图 4.5 常温下 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体的 SEM 照片

Fig.4.5 SEM micrograph of CaO 稳定 ZrO₂ powders at room temperature

4.1.4 小结

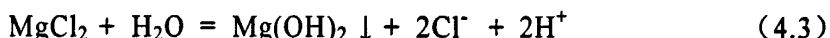
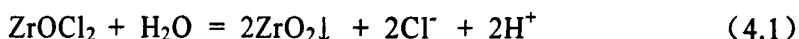
- (1) 以 ZrOCl₂·8H₂O 和无水 CaCl₂ 为原料, 采用电化学方法合成了 CaO 稳定 ZrO₂ 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中, 并没有出现 CaO 的衍射峰, 说明 CaO 已完全固溶到 ZrO₂ 中。
- (3) 经 XRD 分析发现在 ZrO₂ 基体中加入适量的 CaO 可以使立方相在 1100℃ 下稳定存在, 适量的 CaO 可以促进立方相的形成, 抑制高温下立方相向单斜相转变。

4.2 电化学合成 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体

MgO 也是一种常用的 ZrO₂ 稳定剂, 在 ZrO₂ 基体中加入适量的 MgO^[30]可以增强氧空位的解缔合和迁移能力, 促进体系的表面能和化学势下降, 增强体系的烧结驱动力, 提高离子电导率, 从而使得材料具有良好的耐磨性能、低温抗老化性能和优异的中高温性能。赵文广等^[62]通过研究 MgO 对 CeO₂-ZrO₂ 材料阻抗特性的影响发现参与跃迁的氧空位随 MgO 掺入量的增加而增多, 且 MgO 的掺入使得烧结体的密度上升, 气孔率降低, MgO-CeO₂ 稳定 ZrO₂ 材料的电导率提高。

4.2.1 电化学合成 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体, 以 MgCl₂·6H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 为原料, 在两者的混合溶液中, 存在以下水解平衡:



由于 $E(\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr})$ 和 $E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ 小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$, 那么阴极发生的是析氢反应, 而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行, H^+ 和 Cl^- 不断被消耗, 溶液的 pH 值不断升高, 反应 (4.1) 和 (4.3) 向右进行。根据 Zr(OH)_4 和 Mg(OH)_2 的溶度积常数可知, 首先发生的是的 ZrOCl_2 水解反应。当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)_4 开始沉淀时所需要的 pH 时, OH^- 与溶液中的 ZrO^{2+} 形成氢氧化物或氧化物胶核, 再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高, 当溶液的 pH 值达到 Mg(OH)_2 开始沉淀时所需要的 pH 时, Mg(OH)_2 也会慢慢形成胶核, 由于此时溶液中已存在大量的 Zr(OH)_4 胶核, 再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的气体的作用, Mg(OH)_2 胶核会均系分散在 Zr(OH)_4 胶核中。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高, 使形成胶核的速度大于胶核生长的速度, 防止胶体发生聚沉而生成沉淀。

4.2.2 电化学合成 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的制备

以 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 称取一定量的 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中并配制成 $\text{ZrOCl}_2/\text{MgCl}_2$ 溶液, Zr 和 Mg 的摩尔比为 1:9, 静置一段时间。将配置好的 $\text{ZrOCl}_2/\text{MgCl}_2$ 溶液加入到自制的电解槽中, 阴极采用钛电极, 阳极采用钎钛电极, 选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动, 防止产生的沉淀沉积到电极上, 阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右, 待溶液的 pH 值上升到 3.0 时, 停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶, 经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤, 直到用 0.1mol/L 的 AgNO_3 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止, 将其置

于冷冻干燥机中干燥 24h, 将干燥后所得的粉末分别在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h, 得到不同晶型的 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体。其反应流程图与图 4.1 相似。

4.2.3 结果与讨论

4.2.3.1 热重-差热 (TG-DSC) 分析

图 4.6 为 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的 TG-DSC 曲线。从图 4.6 中的 TG 曲线可以看出, 粉体从 80℃ 左右开始失重, 到 600℃ 曲线趋于平缓, 总失重率达 33.61%。根据其失重率, 可知 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的前驱体形式应是 Zr(OH)₄·nH₂O, 与未掺杂氧化锆粉体的前驱体模型一致, 其原因可能是 Mg²⁺ 与 Zr⁴⁺ 的离子半径相差不大, 且电负性相当。从 DSC 曲线可以看出, 样品在 130℃ 附近有个大的吸热峰, 此时失重速率较大, 应对应于粉体吸附水的脱除; 在 450℃ 附近有个较明显的放热峰, 应是粉体由无定型向立方相转变所致; 在 500℃ 左右又出现一个较大的吸热峰, 此时温度较高, 应对应于粉体结合水的脱除; 在 1100℃ 时出现一个宽大的放热峰, 可能是粉体由立方相向单斜相转变所致。

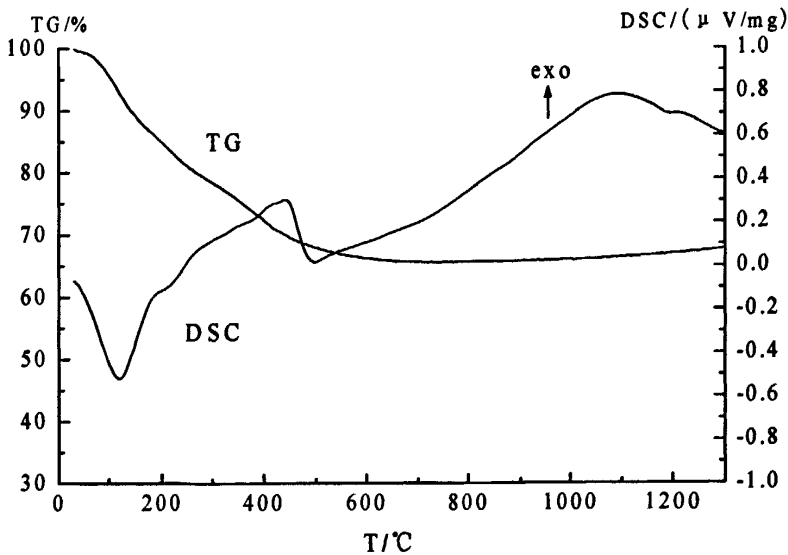


图 4.6 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的 TG-DSC 曲线

Fig.4.6 TG-DSC curves of MgO stabilized ZrO₂ powders

4.2.3.2 XRD 分析

图 4.7 为未经煅烧的 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱。从图 4.7 可以看出, 未经煅烧的 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体呈无定型状态, 但已表现出立方相 ZrO₂ 衍射峰的特征, 与前两种未经煅烧的粉体相一致。

图 4.8 为 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 4.8 可以看出, 粉体在 500℃ 下煅烧 2h 后, 出现了单斜相和立方相两

种晶相，但主要以立方相为主；在 750℃下煅烧 2h 后，大部分 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体已由立方相转变为单斜相；在 1100℃下煅烧 2h 后，几乎所有的立方相都转变为单斜相，且单斜相的衍射峰较 750℃下高，晶化更完全。

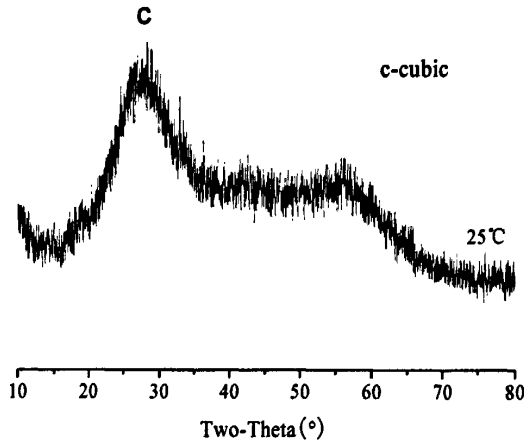


图 4.7 常温下 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.4.7 XRD patterns of MgO stabilized ZrO₂ powders at room temperature

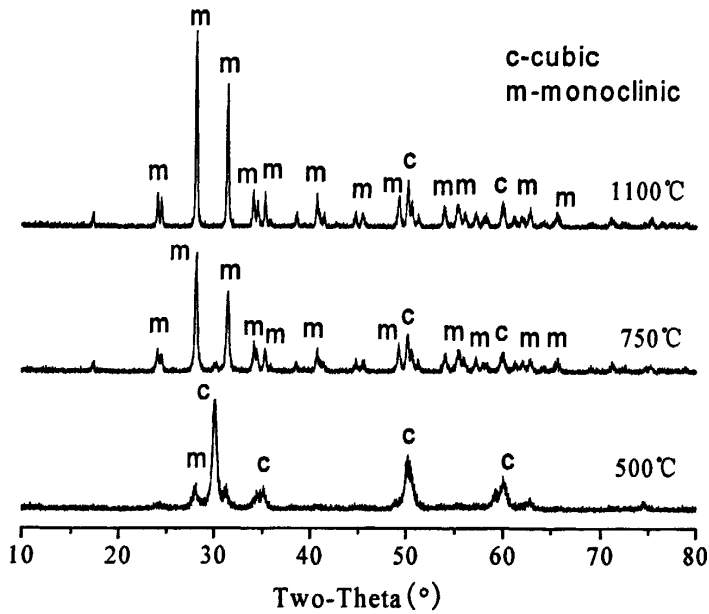


图 4.8 不同温度下煅烧 2h 所得 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.4.8 XRD patterns of MgO stabilized ZrO₂ powders
calcined for 2h at different temperature

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500℃、750℃和 1100℃下煅烧 2h 后 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 140nm、317nm 和 472nm。

从 XRD 图谱上可以看出, MgO 稳定 ZrO₂ 粉体在 500℃ 下煅烧 2h 后就已出现了单斜相, 其原因之一可能是粉体粒径较大。根据热力学理论可知^[63], 单斜相氧化锆具有比立方相氧化锆更大的表面能, 两者之间存在一个临界尺寸 30nm, 当晶粒粒径小于临界尺寸时, 粉体以立方相存在, 相反, 则以单斜相存在。随着温度的升高, 粉体粒径逐渐增大, 具有立方相结构的粉体的表面能逐渐增大, 当其表面能增大到与单斜相的表面能相同时, 粉体将以单斜相存在。因此, MgO 稳定 ZrO₂ 粉体在 500℃ 下煅烧 2h 后, 晶粒尺寸增大到 140nm, 部分粉体将由立方相转变到单斜相。

另一个原因可能是掺杂量过大。当向 ZrO₂ 粉体中引入 Mg²⁺ 离子时, Mg²⁺ 离子会取代 Zr⁴⁺ 离子, 从而形成氧空位, 其缺陷化学式如下:



当掺杂量增大时, 形成的氧空位也会增多。McCarty K F 等^[64-66]的研究表明, 随温度的升高, 体空位有很强的向表面缺陷处扩散的趋势。当温度升高时, 晶格中的氧空位容易在对称性比较低的界面富集, ZrO₂ 粉体内的氧空位的增多将会促进 Mg²⁺ 离子的扩散, 随着温度的升高, Mg²⁺ 离子也会发生界面偏析, 这样, 富集在界面处的空位就会与 Mg²⁺ 离子在界面处复合, 从而使得界面处的氧空位减少, 氧空位的减少将导致体内氧空位向界面处扩散, 因此体内氧空位也会减少, 这将导致氧化锆稳定性降低。

4.2.4 小结

- (1) 以 ZrOCl₂·8H₂O 和 MgCl₂·6H₂O 为原料, 采用电化学方法合成了 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中, 并没有出现 MgO 的衍射峰, 说明 MgO 已完全固溶到 ZrO₂ 中。
- (3) 经 XRD 分析发现 MgO 稳定 ZrO₂ 粉体经 500℃ 煅烧 2h 后, 有少量的立方相粉体转化为单斜相, 经 750℃ 煅烧 2h 后, 大部分立方相粉体已转化为单斜相, 在 1100℃ 煅烧 2h 后, 几乎所有的粉体都已转化为单斜相。

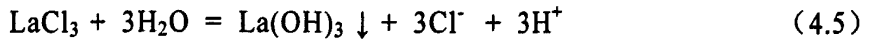
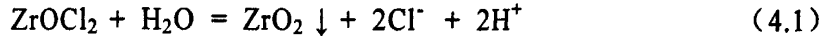
4.3 电化学合成 La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体

由于的 La³⁺ 离子半径 (1.016nm) 比 Zr⁴⁺ 离子半径大, 且价态也低于 Zr⁴⁺, 通常被选作 ZrO₂ 稳定剂。在 ZrO₂ 基体中加入适量的 La₂O₃, 可增强 ZrO₂ 粉体的热稳定性, 提高其导电能力。P. Thangadurai 等^[67]通过研究向 ZrO₂ 基体中掺入摩尔分数分别为 3%、5%、8%、10%、15%、20% 和 30% 的 La₂O₃ 发现, 当 La₂O₃ 含量低于 10% 时, La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的导电性随着 La₂O₃ 含量的增加而增加,

而当 La_2O_3 含量大于 10% 时，其导电性反而降低。

4.3.1 电化学合成 La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体，以 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料，在两者的混合溶液中，存在以下水解平衡：



由于 $E(\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr})$ 和 $E(\text{La}^{3+}/\text{La})$ 小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ，那么阴极发生的是析氢反应，而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行， H^+ 和 Cl^- 不断被消耗，溶液的 pH 值不断升高，反应 (4.1) 和 (4.5) 向右进行。根据 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数可知，首先发生的是 ZrOCl_2 水解反应。当溶液的 pH 值超过 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 开始沉淀时所需要的 pH 时， OH^- 与溶液中的 ZrO^{2+} 形成氢氧化物或氧化物胶核，再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高，当溶液的 pH 值达到 $\text{La}(\text{OH})_3$ 开始沉淀时所需要的 pH 时， $\text{La}(\text{OH})_3$ 也会慢慢形成胶核，由于此时溶液中已存在大量的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶核，再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的气体的作用， $\text{La}(\text{OH})_3$ 胶核会均系分散在 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶核中。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高，使形成胶核的速度大于胶核生长的速度，防止胶体发生聚沉而生成沉淀。

4.3.2 电化学合成 La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体的制备

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料，称取一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于水并配制成 $\text{ZrOCl}_2/\text{LaCl}_3$ 溶液，Zr 和 La 的摩尔比为 8:92，静置一段时间。将配置好的 $\text{ZrOCl}_2/\text{LaCl}_3$ 溶液加入到自制的电解槽中，阴极采用钛电极，阳极采用钎钛电极，选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动，防止产生的沉淀沉积到电极上，阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右，待溶液的 pH 值上升到 3.0 时，停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶，经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤，直到用 0.1mol/L 的 AgNO_3 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止，将其置于冷冻干燥机中干燥 24h，将干燥后所得的粉末分别在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h，得到不同晶型的 La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体。其反应流程图与图 4.1 相似。

4.3.3 结果与讨论

图 4.9 为 La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 4.9 可以看出，粉体在 500℃ 下煅烧 2h 后，主要以立方相的形式存在，并没有出现单斜相；在 750℃ 下煅烧 2h 后， La_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体并没有由立方相转变成单斜相，只是立方相的衍射峰比 500℃ 时更强，晶化更完全；

在 1100℃ 下煅烧 2h 后，部分粉体开始由立方相转变为单斜相，但单斜相的衍射峰并不强。

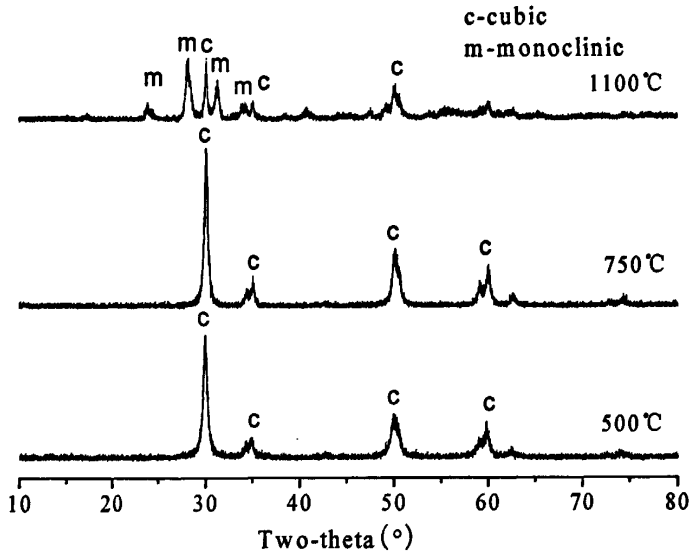
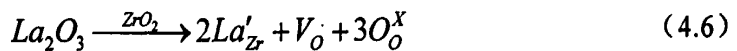


图 4.9 不同温度下煅烧 2h 所得 La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.4.9 XRD patterns of La₂O₃ stabilized ZrO₂ powders calcined for 2h at different temperature

在所有的 XRD 图谱中，并没有出现 La₂O₃ 的衍射峰，说明 La₂O₃ 已完全固溶到 ZrO₂ 晶格中，而且直到 1100℃ 时，粉体中才开始出现单斜相 ZrO₂。当向 ZrO₂ 基体引入 La³⁺ 时，由于 La³⁺ 的价态低于 Zr⁴⁺，因此基体中会产生氧空位，其缺陷化学方程如下：



La³⁺ 离子半径比 Zr⁴⁺ 离子半径大，这样所产生的氧空位主要分布在氧化锆基体内的 Zr⁴⁺ 周围，使得局部氧和氧之间的排斥力降低，这时配位层就会发生比较大的畸变，从而使立方相在室温下得以稳定。

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长，B 为峰半宽， θ 为衍射角) 计算出 500℃、750℃ 和 1100℃ 下煅烧 2h 后 La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的平均晶粒尺寸分别为：141nm、182nm 和 220nm。随着热处理温度的升高，粉体粒径不断增大，但粒径增大速度并不快，说明 La₂O₃ 能有效抑制晶粒的增长。

4.3.4 小结

- (1) 采用电化学方法合成了 La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中，并没有出现 La₂O₃ 的衍射峰，说明 La₂O₃ 已完全固

溶到 ZrO_2 晶格中。

(3) 经 XRD 分析发现 1100°C 以下, La_2O_3 对立方相 ZrO_2 有稳定作用, 并且能有效抑制立方相 ZrO_2 晶粒的增长。

5 复合掺杂纳米 ZrO₂

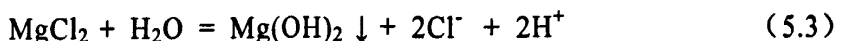
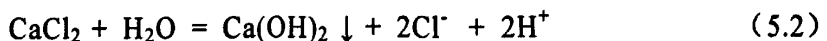
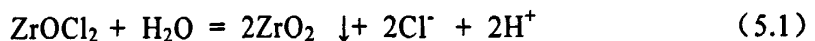
氧化锆是一种被广泛应用于能源、环境、工业、陶瓷、医学领域的重要原料，具有优良的物理特性和化学特性。向氧化锆中加入一些金属氧化物，能使四方相或立方相氧化锆在较宽的温度范围内稳定存在，提高其热稳定性、导电性、催化活性等性能。氧化锆能与许多金属氧化物组成性能优异的复合氧化物，如 CaO、MgO、CeO₂ 等碱土和稀土金属氧化物。但是，以往的掺杂研究多为单一掺杂，且单一掺杂的效果也不完全尽如人意，近年来，人们开始研究三元系或四元系 ZrO₂ 基材料。本文主要考察 CaO-MgO、CaO-La₂O₃、CeO₂-La₂O₃ 和 MgO-CeO₂ 对 ZrO₂ 晶相结构的影响。

5.1 电化学合成 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体

MgO 部分稳定的氧化锆陶瓷是应用比较广泛的一类高温材料，但其立方固溶体在长时间的高温使用后会分解，使得材料性能发生蜕变，因此其应用受到了限制。CaO 也是 ZrO₂ 的一种稳定剂，当向 ZrO₂ 基体中加入适量的 CaO 时，基体中会产生大量的氧空位从而使四方相或立方相 ZrO₂ 在低温下稳定存在且能降低晶界效应。通过 CaO 和 MgO 共掺杂 ZrO₂，可使 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体获得较好的热稳定性。樊传刚等^[66]通过研究 (MgO)_{0.1-x}(CaO)_x(ZrO₂)_{0.9} 陶瓷的相组成、力学与抗热震性能发现试样中立方相含量随 CaO 量的参加而增加，当 x=0.01 时，在常温下，陶瓷具有较高的抗折强度，抗热震性能也比较理想。

5.1.1 电化学合成 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体，以无水 CaCl₂、MgCl₂·6H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 为原料，在三者的混合溶液中，存在以下水解平衡：



由于 $E(\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr})$ 、 $E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ 和 $E(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})$ 小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ，那么阴极发生的是析氢反应，而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行，H⁺ 和 Cl⁻ 不断被消耗，溶液的 pH 值不断升高，反应 (5.1)、(5.2) 和 (5.3) 向右进行。根据 Zr(OH)₄、Mg(OH)₂ 和 Ca(OH)₂ 的溶度积常数可知，首先发生的是 ZrOCl₂ 水解反应。当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)₄ 开始沉淀时所需要的 pH 时，OH⁻ 与溶液中的 ZrO²⁺ 形成氢氧化物或氧化物胶核，再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高，

当溶液的 pH 值达到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时所需要的 pH 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也会慢慢形成胶核, 由于此时溶液中已存在大量的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶核, 再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的气体的作用, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 胶核会均系分散在 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶核中。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高, 使形成胶核的速度大于胶核生长的速度, 防止胶体发生聚沉而生成沉淀。

5.1.2 电化学合成 CaO-MgO 稳定 ZrO_2 粉体的制备流程

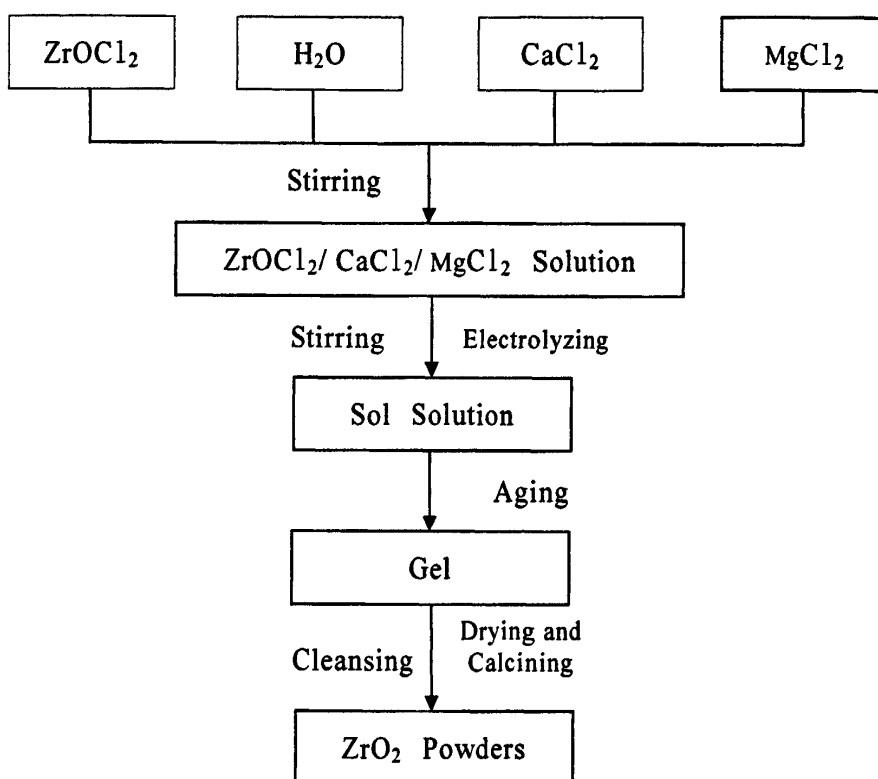


图 5.1 电化学合成 CaO-MgO 稳定氧化锆的反应流程

Fig.5.1 Flow chart of the preparation of CaO-MgO stabilized ZrO_2 powders by electrochemical method

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CaCl_2 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 称取一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CaCl_2 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中并配制成金属离子总浓度为 0.4mol/L 的 $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{ZrOCl}_2$ 溶液, $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Zr}$ 的摩尔比为 $5:5:95$ 。静置一段时间后, 将配置好的 $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{ZrOCl}_2$ 溶液加入到自制的电解槽中, 阴极采用钛电极, 阳极采用钎钛电极, 选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动, 防止产生的沉淀沉积到电极上, 阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右, 待溶液的 pH 值上升到 3.0 时, 停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶, 经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤, 直到用 0.1mol/L 的 AgNO_3 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止, 将其

置于冷冻干燥机中干燥 24h，将干燥后所得的粉末分别在 500℃、750℃、1100℃下煅烧 2h，得到不同晶型的 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体。其反应流程图如图 5.1 所示。

5.1.3 结果与讨论

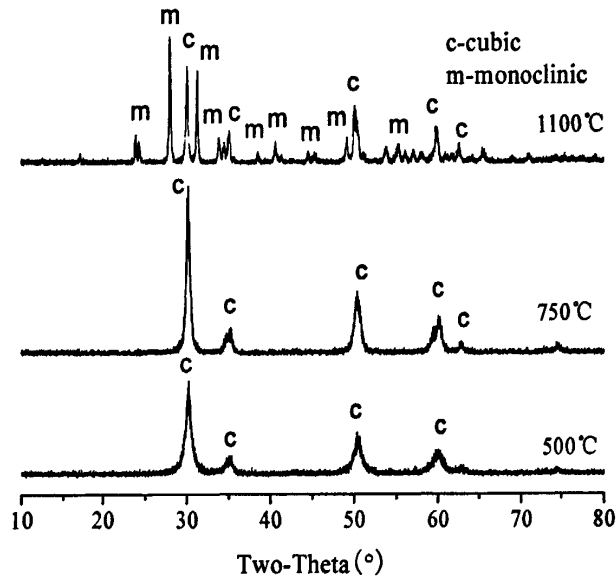


图 5.2 不同温度下煅烧 2h 所得 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.5.2 XRD patterns of CaO-MgO stabilized ZrO₂ powders calcined for 2h at different temperature

图 5.2 为 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体在 500℃、750℃、1100℃下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 5.2 可以看出，在 500℃下煅烧 2h 后，粉体基本以立方相的形式存在，此时衍射峰强度较强，说明晶化比较完全；经 750℃煅烧 2h 后，粉体仍为立方相，并没有出现单斜相的衍射峰，而且强度较 500℃时更强，晶化更完全；粉体在 1100℃下煅烧 2h 后，XRD 图谱中开始出现单斜相衍射峰，但单斜相衍射峰强度并不强。

从以上的 XRD 分析可知，CaO、MgO 能有效抑制单斜相的形成，有利于立方相 ZrO₂ 的稳定。而且在所有的 XRD 图谱中，并没有出现 CaO 和 MgO 的衍射峰，说明 CaO、MgO 已完全固溶到 ZrO₂ 中。通常，当在 ZrO₂ 晶格中引入 CaO 和 MgO 时，由于 Ca²⁺离子和 Mg²⁺离子价态低于 Zr⁴⁺，ZrO₂ 晶格中会出现氧空位以维持电荷平衡，其缺陷化学方程式为：



由于 Ca^{2+} 离子 ($0.99 \times 10^{-10} \text{m}$) 的半径大于 Zr^{4+} 离子 ($0.79 \times 10^{-10} \text{m}$) 的半径, 产生的氧空位易与 Zr^{4+} 离子连接, 随着与 Zr^{4+} 离子相连接的氧空位的增加, Zr^{4+} 离子的配位数减少, 因此其配位数就会低于 8, 故能维持在立方相结构。而 Mg^{2+} 离子半径与 Zr^{4+} 离子相差不大, 且电负性相当, 因此可以促进体系的表面能和化学势下降, 使立方相氧化锆在较宽范围内稳定。当温度升高至 1100°C 时, 晶粒尺寸随温度显著变大, 从而导致立方相 ZrO_2 晶体向单斜相转变。

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500°C 、 750°C 和 1100°C 下煅烧 2h 后 CaO-MgO 稳定 ZrO_2 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 91nm、147nm 和 387nm。由此可以看出, 掺杂 CaO 和 MgO 后 ZrO_2 粉体的晶粒尺寸比未掺杂 ZrO_2 粉体的晶粒尺寸要小一些, 但当温度升高到 1100°C 时, 晶粒尺寸显著增大。

5.1.4 小结

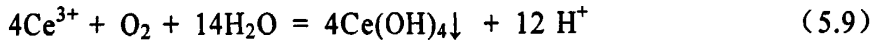
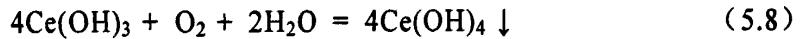
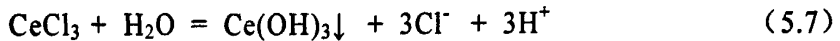
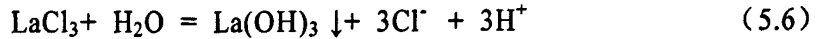
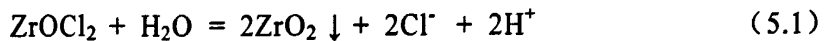
- (1) 采用电化学方法合成了 CaO-MgO 稳定 ZrO_2 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中, 并没有出现 CaO 和 MgO 的衍射峰, 说明 CaO 和 MgO 已完全固溶到 ZrO_2 中。
- (3) 经 XRD 分析发现在 ZrO_2 基体中加入适量的 CaO 和 MgO 可以使立方相在 1100°C 下稳定存在, 适量的 CaO 和 MgO 可以促进立方相的形成, 抑制高温下立方相向单斜相转变。

5.2 电化学合成 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体

氧化锆由于具有熔点高、导热系数低的特性, 常常被用作绝热材料, 如将它喷涂在发动机高温部件上, 可以显著降低零件壁面温度, 延长发动机的寿命。由于氧化锆由四方相转变到单斜相时会伴随体积变化, 常导致涂层脱落, 从而使氧化锆的实际应用受到限制。通过向氧化锆中加入一种或两种半径相差不大的金属氧化物作为稳定剂, 使氧化锆稳定在四方相或立方相, 就不会发生晶型转变, 从而使涂层具有较好的热稳定性能。早期人们多用 CaO 或 MgO 来作为稳定剂, 但其热膨胀系数较大。80 年代中期, 以氧化钇用得最多, 但在低温退火时, 还是会伴随体积膨胀。后来慢慢发展到向氧化锆基体中添加两种或两种以上的稳定剂。研究表明^[69], 通过向氧化锆基体中掺入 CeO_2 和 La_2O_3 时, 其热稳性大大提高, 同时还具有低烧结速度和低热导等优异性能。

5.2.1 电化学合成 CeO₂-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 CeO₂-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体, 以无水 LaCl₃·7H₂O、CeCl₃·6H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 为原料, 在三者的混合溶液中, 存在以下水解平衡:



由于 E (ZrO²⁺/Zr)、E (Ce³⁺/Ce) 和 E (La³⁺/La) 小于 E (H⁺/H₂), 那么阴极发生的是析氢反应, 而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行, H⁺ 和 Cl⁻ 不断被消耗, 溶液的 pH 值不断升高, 反应 (5.1)、(5.6) 和 (5.7) 向右进行。根据 Zr(OH)₄、Ce(OH)₃ 和 La(OH)₃ 的溶度积常数可知, 首先发生的是 ZrOCl₂ 水解反应。当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)₄ 开始沉淀时所需要的 pH 时, OH⁻ 与溶液中的 ZrO²⁺ 形成氢氧化物或氧化物胶核, 再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高, 当溶液的 pH 值达到 Ce(OH)₃ 和 La(OH)₃ 开始沉淀时所需要的 pH 时, Ce(OH)₃ 和 La(OH)₃ 也会慢慢形成胶核, 由于此时溶液中已存在大量的 Zr(OH)₄ 胶核, 再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的的气体的作用, Ce(OH)₃ 和 La(OH)₃ 胶核会均系分散在 Zr(OH)₄ 胶核中。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高, 使形成胶核的速度大于胶核生长的速度, 防止胶体发生聚沉而生成沉淀。

5.2.2 电化学合成 CeO₂-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的制备

以 ZrOCl₂·8H₂O、LaCl₃·7H₂O 和 CeCl₃·6H₂O 为原料, 称取一定量的 ZrOCl₂·8H₂O、LaCl₃·7H₂O 和 CeCl₃·6H₂O 溶于水中并配制成金属离子总浓度为 0.4mol/L 的 LaCl₃/CeCl₃/ZrOCl₂ 溶液, La: Ce: Zr 的摩尔比为 5: 5: 95。静置一段时间后, 将配置好的 LaCl₃/CeCl₃/ZrOCl₂ 溶液加入到自制的电解槽中, 阴极采用钛电极, 阳极采用钎钛电极, 选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动, 防止产生的沉淀沉积到电极上, 阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右, 待溶液的 pH 值上升到 3.0 时, 停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶, 经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤, 直到用 0.1mol/L 的 AgNO₃ 溶液检测滤液无 Cl⁻ 存在为止, 将其置于冷冻干燥机中干燥 24h, 将干燥后所得的粉末分别在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h, 得到不同晶型的 CeO₂-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体。其反应流程图与图 5.1 相似。

5.2.3 结果与讨论

图 5.3 为 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体在 500°C 、 750°C 、 1100°C 下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 5.3 可以看出，在 500°C 下煅烧 2h 后，粉体基本以立方相的形式存在，并没有出现单斜相的衍射峰，此时衍射峰强度较强，说明晶化比较完全；经 750°C 煅烧 2h 后，粉体主要以立方相为主，但已出现单斜相的衍射峰，但此时单斜相的衍射峰并不强；粉体在 1100°C 下煅烧 2h 后，大部分立方相 ZrO_2 粉体已转化为单斜相。

从以上的 XRD 分析可知， CeO_2 、 La_2O_3 可有效抑制单斜相的形成，有利于立方相 ZrO_2 的稳定，但相比 CaO 与 MgO 的共掺杂系统，其高温相稳定性较差。在所有的 XRD 图谱中，并没有出现 CeO_2 和 La_2O_3 的衍射峰，说明 CeO_2 、 La_2O_3 已完全固溶到 ZrO_2 中。根据硬球理论可知^[70]，为了形成稳定的八面体配位结构，晶体中的阳离子与阴离子半径比 (r^+/r^-) 应大于 0.732。当在 ZrO_2 基体中引入 CeO_2 时，由于 Ce^{4+} 离子的离子半径大于离子 Zr^{4+} 的离子半径，因此晶体中阳离子与阴离子半径比 (r^+/r^-) 增大，从而使 ZrO_2 稳定在立方相。但引入 CeO_2 只是单纯依靠增大阳离子与阴离子半径比 (r^+/r^-) 来维持低温相稳定的效果。而向 ZrO_2 基体中引入 La_2O_3 时正好弥补了这个缺点。当 La_2O_3 进入 ZrO_2 晶格中时，其缺陷化学方程式为：

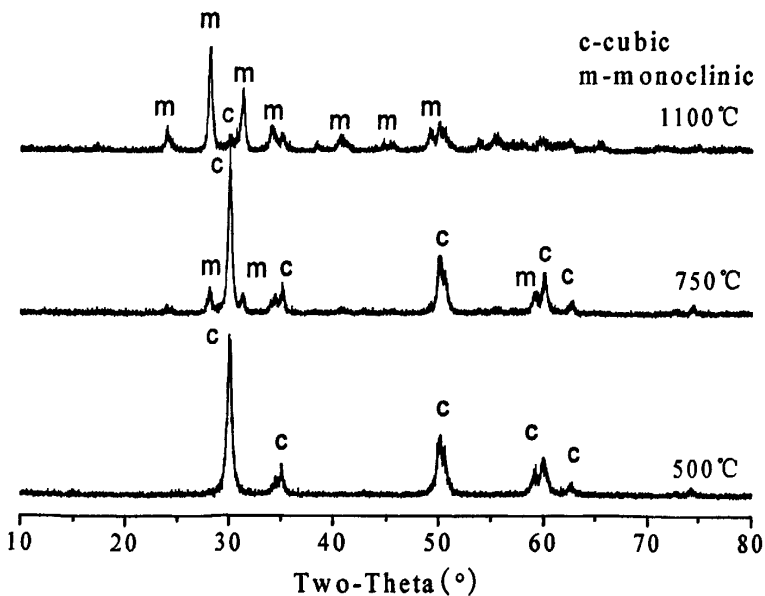
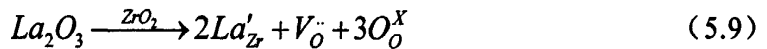


图 5.3 不同温度下煅烧 2h 所得 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

Fig.5.3 XRD patterns of $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 powders calcined for 2h at different temperature

由于 La^{3+} 的价态低于 Zr^{4+} ，因此基体中会产生氧空位，这样氧空位就分布在氧化锆基体内的 Zr^{4+} 周围，降低了局部氧氧之间的排斥力，使配位层发生较大的畸变，从而促进室温立方相的稳定。从 XRD 图谱上可以看出，粉体在 750°C 煅烧 2h 时就已出现少量的单斜相，可能是氧化锆基体中氧空位的浓度并不大，随着热处理温度的升高，氧化锆基体内的氧空位向表面缺陷处扩散，造成基体内氧空位减少从而导致氧化锆稳定性降低。

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B\cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500°C 、 750°C 和 1100°C 下煅烧 2h 后 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 163nm、198nm 和 223nm。由此可以看出, 掺杂 CeO_2 和 La_2O_3 后 ZrO_2 粉体的晶粒尺寸比较大, 但随着热处理温度的升高, 晶粒尺寸并没有显著增大。

5.2.4 小结

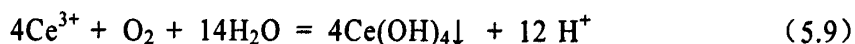
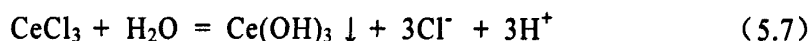
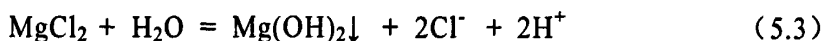
- (1) 采用电化学方法合成了 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中, 并没有出现 CeO_2 和 La_2O_3 的衍射峰, 说明 CeO_2 和 La_2O_3 已完全固溶到 ZrO_2 中。
- (3) 经 XRD 分析发现在 ZrO_2 基体中加入适量的 CeO_2 和 La_2O_3 可以促进立方相的稳定, 但其高温相稳定性效果并不明显, 在 750°C 下煅烧 2h 后, 粉体中就已出现少量的单斜相 ZrO_2 , 而在 1100°C 煅烧 2h 后, 立方相 ZrO_2 的衍射峰几乎完全消失, 粉体大部分转化为单斜相。

5.3 电化学合成 MgO-CeO_2 稳定 ZrO_2 粉体

近年来, 人们对 MgO 、 CeO_2 复合掺杂 ZrO_2 粉体研究的较多。 CeO_2 能在一个组成相对较宽的范围使四方相氧化锆在室温下稳定, 而且 CeO_2 稳定氧化锆粉体还具有良好的离子导电性和化学稳定性, 但其热稳定性与机械性能较差。而 MgO 稳定氧化锆粉体则具有较高的机械性能与热稳定性, 但其离子导电性却不如 CeO_2 稳定氧化锆粉体。通过向 ZrO_2 粉体中共掺杂 MgO 和 CeO_2 , 可使粉体既具有良好的离子导电性和化学稳定性, 又具有较高的机械性能和热稳定性。戴斌煜等^[71]通过研究发现 $96\%\text{ZrO}_2+3\%\text{MgO}+1\%$ 富铈稀土复合部分稳定具有很好的高温性能, 对 ZrO_2 泡沫陶瓷烧结起促进作用。

5.3.1 电化学合成 MgO-CeO_2 稳定 ZrO_2 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 MgO-CeO_2 稳定 ZrO_2 粉体, 以 $\text{CeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在三者的混合溶液中, 存在以下水解平衡:



由于 $E(\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr})$ 、 $E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ 和 $E(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce})$ 小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ，那么阴极发生的是析氢反应，而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行， H^+ 和 Cl^- 不断被消耗，溶液的 pH 值不断升高，反应 (5.1)、(5.3) 和 (5.7) 向右进行。根据 Zr(OH)_4 、 Mg(OH)_2 和 Ce(OH)_3 的溶度积常数可知，首先发生的是 ZrOCl_2 水解反应。当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)_4 开始沉淀时所需要的 pH 时， OH^- 与溶液中的 ZrO^{2+} 形成氢氧化物或氧化物胶核，再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高，当溶液的 pH 值达到 Mg(OH)_2 和 Ce(OH)_3 开始沉淀时所需要的 pH 时， Mg(OH)_2 和 Ce(OH)_3 也会慢慢形成胶核，由于此时溶液中已存在大量的 Zr(OH)_4 胶核，再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的气体的作用， Mg(OH)_2 和 Ce(OH)_3 胶核会均系分散在 Zr(OH)_4 胶核中。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高，使形成胶核的速度大于胶核生长的速度，防止胶体发生聚沉而生成沉淀。

5.3.2 电化学合成 MgO-CeO₂ 稳定 ZrO₂ 粉体的制备

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料，称取一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中并配制成金属离子总浓度为 0.4mol/L 的 $\text{CeCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{ZrOCl}_2$ 溶液，Ce: Mg: Zr 的摩尔比为 5: 5: 95。静置一段时间后，将配置好的 $\text{CeCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{ZrOCl}_2$ 溶液加入到自制的电解槽中，阴极采用钛电极，阳极采用钎钛电极，选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动，防止产生的沉淀沉积到电极上，阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右，待溶液的 pH 值上升到 3.0 时，停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶，经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤，直到用 0.1mol/L 的 AgNO_3 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止，将其置于冷冻干燥机中干燥 24h，将干燥后所得的粉末分别在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h，得到不同晶型的 MgO-CeO₂ 稳定 ZrO₂ 粉体。其反应流程图与图 5.1 相似。

5.3.3 结果与讨论

图 5.4 为 MgO-CeO₂ 稳定 ZrO₂ 粉体在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 5.4 可以看出，在 500℃ 下煅烧 2h 后，粉体基本以立方相的形式存在，并没有单斜相出现，且此时衍射峰强度较强，说明晶化比较完全；经 750℃ 煅烧 2h 后，粉体主要为立方相，但已出现单斜相的衍射峰，单斜相衍射峰

的强度并不强,而立方相衍射峰的强度较 500℃时更强,晶化更完全;粉体在 1100℃下煅烧 2h 后, XRD 图谱中立方相的衍射峰基本消失,而单斜相衍射峰进一步增强。

从以上的 XRD 分析可知,向 ZrO₂ 粉体中掺入少量的 CeO₂ 和 MgO 能促使立方相 ZrO₂ 在 500℃下稳定。在所有的 XRD 图谱中,并没有出现 CeO₂ 和 MgO 的衍射峰,说明 CeO₂、MgO 已完全固溶到 ZrO₂ 中。当在 ZrO₂ 晶格中引入 CeO₂ 和 MgO 时,由于 Mg²⁺离子价态低于 Zr⁴⁺, ZrO₂ 晶格中会出现氧空位以维持电荷平衡,其缺陷化学方程式为:

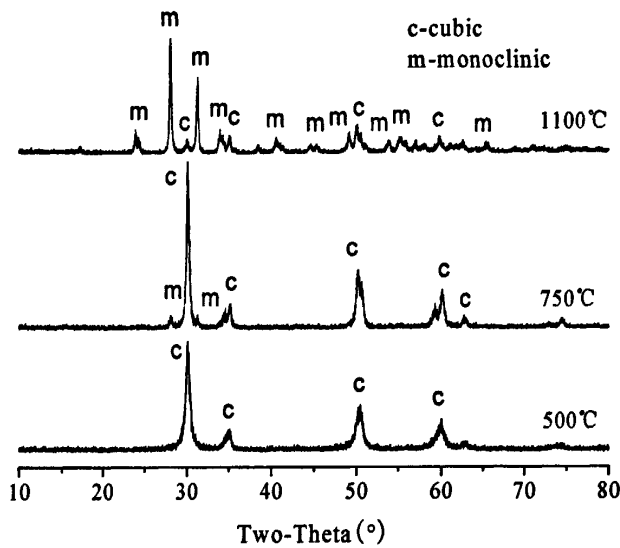
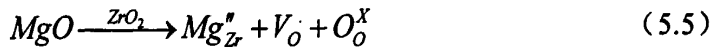


图 5.4 不同温度下煅烧 2h 所得 MgO-CeO₂ 稳定 ZrO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.5.4 XRD patterns of MgO-CeO₂ stabilized ZrO₂ powders calcined for 2h at different temperature

Mg²⁺离子半径与 Zr⁴⁺离子相差不大,且电负性相当,因此可以促进体系的表面能和化学势下降,使立方相氧化锆在较宽范围内稳定。Ce⁴⁺离子的离子半径大于离子 Zr⁴⁺的离子半径,因此晶体中阳离子与阴离子半径比 (r⁺/r⁻)增大,从而使 ZrO₂ 稳定在立方相,且 CeO₂ 的掺入能够避免高温下 MgO 的晶界偏析,使 ZrO₂ 粉体性能稳定。

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500℃、750℃ 和 1100℃ 下煅烧 2h 后 CaO-MgO 稳定 ZrO₂ 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 161nm、213nm 和 314nm。由此可以看出,掺杂 CeO₂ 和 MgO 后的 ZrO₂ 粉体粒径较大,且随热处理温度升高晶粒尺寸也增长很快。

5.3.4 小结

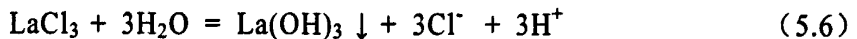
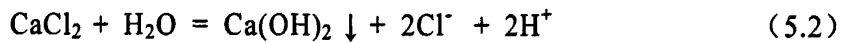
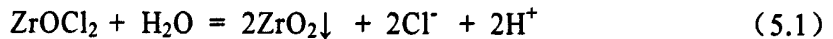
- (1) 采用电化学方法合成了 MgO-CeO₂ 稳定 ZrO₂ 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中, 并没有出现 CeO₂ 和 MgO 的衍射峰, 说明 CeO₂ 和 MgO 已完全固溶到 ZrO₂ 中。
- (3) 经 XRD 分析发现在 ZrO₂ 基体中加入适量的 CeO₂ 和 MgO 可以使立方相在 500℃ 下稳定存在, 适量的 CeO₂ 和 MgO 可以促进立方相的形成。

5.4 电化学合成 CaO-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体

由于 CaO 和 La₂O₃ 的掺杂机理很相似, 其离子价态低于 Zr⁴⁺, 且离子半径都比 Zr⁴⁺ 的离子半径大, 人们对 CaO 和 La₂O₃ 研究的较少。本论文通过电化学方法来合成 CaO-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体, 研究 CaO 和 La₂O₃ 共掺杂对 ZrO₂ 晶体结构的影响。

5.4.1 电化学合成 CaO-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的机理

本文采用电化学方法合成 CaO-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体, 以无水 CaCl₂、LaCl₃·7H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 为原料, 在三者的混合溶液中, 存在以下水解平衡:



由于 $E(\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr})$ 、 $E(\text{La}^{3+}/\text{La})$ 和 $E(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})$ 小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$, 那么阴极发生的是析氢反应, 而阳极发生的主要是析氯反应。随着电解的进行, H⁺ 和 Cl⁻ 不断被消耗, 溶液的 pH 值不断升高, 反应 (5.1)、(5.2) 和 (5.6) 向右进行。根据 Zr(OH)₄、La(OH)₃ 和 Ca(OH)₂ 的溶度积常数可知, 首先发生的是 ZrOCl₂ 水解反应。当溶液的 pH 值超过 Zr(OH)₄ 开始沉淀时所需要的 pH 时, OH⁻ 与溶液中的 ZrO²⁺ 形成氢氧化物或氧化物胶核, 再进一步形成胶粒。随着 pH 值的升高, 当溶液的 pH 值达到 La(OH)₃ 和 Ca(OH)₂ 开始沉淀时所需要的 pH 时, La(OH)₃ 和 Ca(OH)₂ 也会慢慢形成胶核, 由于此时溶液中已存在大量的 Zr(OH)₄ 胶核, 再加上空气鼓泡器和阴阳两极所产生的气体的作用, La(OH)₃ 和 Ca(OH)₂ 胶核会均系分散在 Zr(OH)₄ 胶核中。通过控制电流密度来控制溶液中 pH 值缓慢升高, 使形成胶核的速度大于胶核生长的速度, 防止胶体发生聚沉而生成沉淀。

5.4.2 电化学合成 CaO-La₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉体的制备

以 ZrOCl₂·8H₂O、无水 CaCl₂ 和 LaCl₃·7H₂O 为原料, 称取一定量的 ZrOCl₂·8H₂O、无水 CaCl₂ 和 LaCl₃·7H₂O 溶于水中并配制成金属离子总浓度为 0.4mol/L 的 CaCl₂/LaCl₃/ZrOCl₂ 溶液, Ca: La: Zr 的摩尔比为 5: 5: 95。静置

一段时间后，将配置好的 $\text{CaCl}_2/\text{LaCl}_3/\text{ZrOCl}_2$ 溶液加入到自制的电解槽中，阴极采用钛电极，阳极采用钎钛电极，选择初始电压为 2V 进行电解。以空气鼓泡器保持电解槽内溶液不停流动，防止产生的沉淀沉积到电极上，阳极上产生的废气用碱液吸收。电解 24h 左右，待溶液的 pH 值上升到 3.0 时，停止电解。将所得的溶液滴加氨水进行胶凝、陈化使其转化为凝胶，经抽滤后将所得的凝胶用去离子水反复洗涤，直到用 0.1mol/L 的 AgNO_3 溶液检测滤液无 Cl^- 存在为止，将其置于冷冻干燥机中干燥 24h，将干燥后所得的粉末分别在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h，得到不同晶型的 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体。其反应流程与图 5.1 相似。

5.4.3 结果与讨论

图 5.5 为 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体在 500℃、750℃、1100℃ 下煅烧 2h 所得的 XRD 图谱。从图 5.5 可以看出，在 500℃ 下煅烧 2h 后，粉体基本以立方相的形式存在，并没有出现单斜相的衍射峰，且此时衍射峰强度较强，说明晶化比较完全；经 750℃ 煅烧 2h 后，粉体仍为立方相，此时也并没有出现单斜相的衍射峰，而且强度较 500℃ 时更强，晶化更完全；粉体在 1100℃ 下煅烧 2h 后，粉体中开始出现四方相 ZrO_2 ，但并无单斜相 ZrO_2 ，立方相衍射峰强度进一步增强。

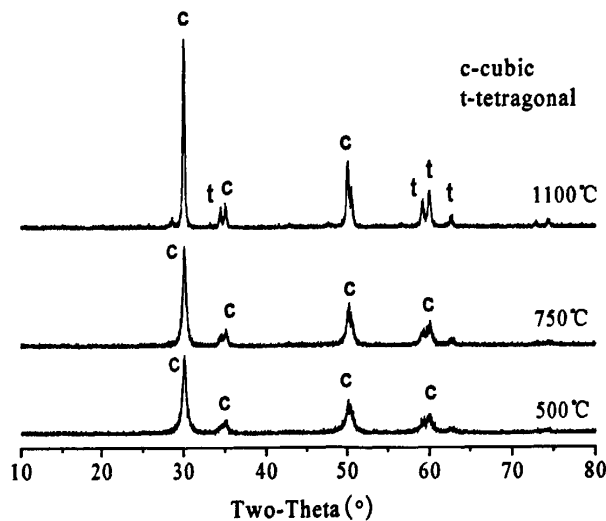
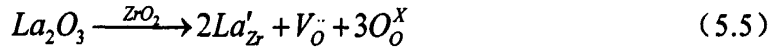
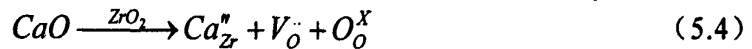


图 5.5 不同温度下煅烧 2h 所得 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

Fig.5.5 XRD patterns of $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 powders calcined for 2h at different temperature

从以上的 XRD 分析可知，在 ZrO_2 基体中添加少量的 CaO 和 La_2O_3 能有效抑制单斜相的形成，有利于立方相和四方相 ZrO_2 的稳定。在所有的 XRD 图谱中，并没有出现 CaO 和 La_2O_3 的衍射峰，说明 CaO 和 La_2O_3 已完全固溶到 ZrO_2 中。

当在 ZrO_2 晶格中引入 CaO 和 La_2O_3 时, 由于 Ca^{2+} 离子和 La^{3+} 离子价态低于 Zr^{4+} , ZrO_2 晶格中会出现氧空位以维持电荷平衡, 其缺陷化学方程式为:



由于 Ca^{2+} 离子和 La^{3+} 离子的半径大于 Zr^{4+} 离子的半径, 产生的氧空位易与 Zr^{4+} 离子连接, 这样与 Zr^{4+} 离子相连接的氧空位增加从而减少了 Zr^{4+} 离子的配位数, 使之配位数低于 8 而维持在立方相结构。

根据 Scherrer 公式 $t = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (式中 λ 为 X 射线衍射波长, B 为峰半宽, θ 为衍射角) 计算出 500°C 、 750°C 和 1100°C 下煅烧 2h 后 $CaO-La_2O_3$ 稳定 ZrO_2 粉体的平均晶粒尺寸分别为: 121nm、146nm 和 351nm。由此可以看出, $CaO-La_2O_3$ 稳定 ZrO_2 粉体在 750°C 煅烧 2h 后, 粉体的粒径并没有增大太多, 但当温度升高到 1100°C 时, 晶粒尺寸显著增大。

5.4.4 小结

- (1) 采用电化学方法合成了 $CaO-La_2O_3$ 稳定 ZrO_2 粉体。
- (2) 在所有的 XRD 图谱中, 并没有出现 CaO 和 La_2O_3 的衍射峰, 说明 CaO 和 La_2O_3 已完全固溶到 ZrO_2 中。
- (3) 经 XRD 分析发现在 ZrO_2 基体中加入适量的 CaO 和 La_2O_3 可以使立方相在 1100°C 下稳定存在, 且当粉体在 1100°C 下煅烧 2h 后, 部分立方相粉体转化为四方相, 并没有出现单斜相。

结 论

本文根据锆的电化学性质,以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法合成纳米氧化锆,并在不同温度下煅烧,得到不同晶型和粒径的纳米氧化锆粉体。以 CaO 、 MgO 、 CeO_2 和 La_2O_3 为掺杂剂对 ZrO_2 粉体进行单相和复合掺杂,研究这四种掺杂剂对 ZrO_2 晶相结构的影响。具体结论如下:

(1) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法成功合成了纳米氧化锆。粉体未经煅烧,即以立方相晶体存在; 750°C 温度条件下,基本转变为单斜相;经 1100°C 煅烧 2h 后,立方相的衍射峰基本消失。

(2) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和无水 CaCl_2 为原料,采用电化学方法合成 CaO 稳定氧化锆粉体。结果发现, CaO 已完全固溶到氧化锆晶体中, CaO 能有效抑制氧化锆晶体在 1100°C 以下从立方相向单斜相的转变,即能使氧化锆晶体在 1100°C 下以立方相的形式稳定存在。

(3) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法合成 MgO 稳定氧化锆粉体。 MgO 能完全固溶到氧化锆晶体中,并且 MgO 能促进单斜相的形成与稳定存在。

(4) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法合成 La_2O_3 稳定氧化锆粉体。在 1100°C 下 La_2O_3 能有效促进立方相氧化锆的形成和稳定存在,并且在 XRD 图谱中,并没有出现 La_2O_3 的衍射峰, La_2O_3 已完全固溶到氧化锆晶体中。

(5) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和无水 CaCl_2 为原料,采用电化学方法合成 CaO-MgO 稳定 ZrO_2 粉体。 CaO-MgO 稳定氧化锆粉体能在 1100°C 下以立方相的形式稳定存在,能有效抑制单斜相的形成,且在所有 XRD 图谱中,并没有出现 CaO 和 MgO 的衍射峰, CaO 和 MgO 已完全固溶到氧化锆晶体中。

(6) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法合成 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体。 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体能有效促进立方相的形成和抑制单斜相的产生,且 CeO_2 和 La_2O_3 都能完全固溶到氧化锆晶体中。

(7) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法合成 MgO-CeO_2 稳定 ZrO_2 粉体。 MgO-CeO_2 稳定 ZrO_2 粉体能在 500°C 下抑制单斜相的产生,以立方相的形式稳定存在,并且 CeO_2 和 MgO 可完全固溶到氧化锆晶体中。

(8) 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CaCl_2 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用电化学方法合成 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体。 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 粉体能促进立方相的形成和

抑制单斜相的产生，在 1100℃下以立方相的形式稳定存在，且在 1100℃下煅烧后，粉体中并没有出现单斜相，只是出现了四方相，在 XRD 图谱中，并没有出现 CaO 和 La₂O₃ 的衍射峰，CaO 和 La₂O₃ 已完全固溶到氧化锆晶体中。

参考文献

- [1] 白春礼. 纳米科技及其发展前景. 科学通报, 2001, 46 (2): 89-92
- [2] 张全勤, 张继文. 纳米技术新发展. 北京: 国防工业出版社, 2005, 2-93
- [3] 朱世东, 周根树, 蔡锐, 等. 纳米材料国内外研究进展 I. 热处理技术与设备, 2010, 31 (3): 1-5
- [4] 代淑芬. 纳米材料的特性和发展. 无锡南洋学院学报, 2008, 7 (4): 49-53
- [5] 高龙柱. 纳米氧化锆制备及晶型控制的水热法研究: [南京工业大学硕士学位论文]. 南京: 南京工业大学, 2004, 1-6
- [6] 曾乐才, 廖文俊, 魏铮. 纳米技术国内外研究概况与在装备业中的应用前. 新材料产业, 2004, 58-62
- [7] 严东生, 冯端. 我国纳米材料研究进展. 中国科学院院刊, 1997, (5): 364-366
- [8] 王彦卿, 张朝平. 纳米金属氧化物粉体的制备方法及其应用. 贵州大学学报 (自然科学版), 2002, 19 (4): 354-359
- [9] 张伟, 刘开宇, 张莹. α - MnO_2 的机械化学合成及其电容性质. 中国锰业, 2008, 26 (2): 40-52
- [10] 徐甲强, 陈玉萍, 王焕新. 金属氧化物纳米颗粒的制备研究进展. 郑州轻工业学院学报 (自然科学版), 2004, 19 (1): 1-5
- [11] 王志军, 王之建, 李守春, 等. 固相热分解法合成非晶 ZnO 及其表征. 发光学报, 2003, 24 (5): 497-500
- [12] 俞建群, 徐政, 方明豹, 等. 一步室温固相化学反应法合成 CuO 纳米粉体. 同济大学学报, 2000, 28 (3): 364-367
- [13] 刘建本, 阮建明, 邹俭, 等. 化学共沉淀法制备四方相 ZrO_2 -CaO 纳米粉. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 4 (7): 265-270
- [14] 王肖鹏, 薛永强, 等. 均匀沉淀法制备不同粒径的纳米氧化锌. 广东化工, 2010, 37 (4): 37-39
- [15] 朱银玲. 纳米金属氧化物的液相法制备技术. 湛江师范学院学报, 2005, 26 (6): 53-59
- [16] 徐羽翔. 超细粉体的制备方法. 浙江教育学院学报, 2005, (5): 53-59
- [17] 王志义, 周成凤. 锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体的纯净制备. 材料导报, 2009, 23 (4): 88-90
- [18] 李娟, 任保平. 锂离子电池负极材料 α - Fe_2O_3 的水热合成与性能研究. 电源技术, 2010, 34 (9): 881-884

- [19] 唐波, 葛介超, 王春先, 等. 金属氧化物纳米材料的制备新进展. 化工进展, 2002, 21 (10): 707-712.
- [20] 曹洁明, 侯海涛, 马贤佳, 等. 溶剂热法合成具有纳米孔结构的 γ - Al_2O_3 . 无机化学学报, 2005, (9): 1379-1382
- [21] Jiang Li, Yubai Pan, Changshu Xiang, et al. Low temperature synthesis of ultrafine α - Al_2O_3 power by a simple aqueous sol-gel process. *Ceramics International*, 2006, 32:587-591
- [22] Bussarin Ksapabutr, Erdogan Gulari, Sujitra Wongkasemjit. Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(2-3):318-324
- [23] A.K.Panda, S.P.Moulik, B.B.Bhowmik et al. Dispersed molecular aggregates-II synthesis and characterization of nanoparticles of Tungstic acid in $\text{H}_2\text{O}/(\text{TX-100}+\text{alkanol})/\text{n-heptane}$ W/O microemulsion media. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2001, 235:218-226
- [24] Katalin Nagy, Imre Dékány. Preparation of nanosize cerium oxide particles in W/O microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 345(1-3):31-40
- [25] 李阳. 纳米 ZrO_2 粉体的共沉制备及分散技术研究: [电子科技大学硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2002, 1-11
- [26] Chien-Sheng Kuo, Yao-Hsuan Tseng, Chia-Huang, et al. Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2007, 270(1-2):93-100
- [27] 毛金龙. 微波加热制备部分稳定氧化锆实验研究: [昆明理工大学硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2007, 5-7
- [28] 杜娟. 纳米 ZrO_2 马氏体相变相关问题的研究: [上海交通大学硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2007, 2-3
- [29] 齐亮, 徐明霞. 氧化锆纳米粉体的制备及其材料的掺杂研究新进展. 材料导报, 2006, 20: 130-133
- [30] 陈黎亮, 贾成广. 各种添加剂对 ZrO_2 性能的影响. 粉末冶金技术, 2008, 26 (2): 138-144
- [31] 梁丽萍, 党淑娥, 高荫本. ZrO_2 (CaO) 纳米粉体的性能与 CaO 含量的关系. 硅酸盐学报, 2002, (6): 83-85
- [32] 梁丽萍, 党淑娥. 纳米晶 CaO 稳定化 ZrO_2 粉体的制备及其烧结. 材料科学与工程, 2002, 20 (3): 414-417

- [33] 赵文广, 安胜利, 宋希文. Y_2O_3 与 MgO 复合掺杂 ZrO_2 材料的电性能研究. 中国稀土学报, 2006, 27 (4): 59-62
- [34] 张瑞霞, 夏风, 肖建中, 等. MgO - Y_2O_3 共稳定 ZrO_2 的相含量及形貌研究. 材料科学与工程学报, 2006, 24 (6): 908-911
- [35] Jong-Kook Lee, Hyun-Hee Kang. Ceria-stabilized zirconia ceramics with irregular grain shapes. *Materials Letters*, 2000, 42:215-220
- [36] 赵文广, 安胜利, 宋希文. CeO_2 掺杂 MgO - ZrO_2 陶瓷的阻抗特性. 中国稀土学报, 2006, 24 (2): 184-187
- [37] X.Xie, R.V.Kumar, J.Sun, et al. Structure and conductivity of yttria-stabilized zirconia co-doped with Gd_2O_3 : A combined experimental and molecular dynamics study. *Journal of Power Sources*, 2010, 195:5660-5665
- [38] Goran Štefanić, Svetozar Musić, Mile Ivanda. Thermal behavior of amorphous precursors of the ZrO_2 - SnO_2 system. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 2885-2871
- [39] Y.Sakka, T.S.Suzuki, T.Matsumoto, et al. Effect of titania and magnesia addition to 3mol% yttria doped tetragonal zirconia on some diffusion related phenomena. *Solid State Ionics*, 2004, 172:499-503
- [40] S.Vivekanandhan, M.Venkateswarlu, H.Rawls, et al. Acrylamide assisted polymeric citrate route for the synthesis of nanocrystalline ZrO_2 powder. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120:148-154
- [41] 李彬, 邓建新, 宋希文. $Al_2O_3/ZrB_2/ZrO_2$ 复合陶瓷材料的制备与性能. 硅酸盐学报, 2008, 36 (11): 1595-1600
- [42] C.Oelgardt, J.Anderson, J.G.Heinrich, et al. Sintering, microstructure, mechanical properties of Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites. *Journal of European Ceramic Society*, 2010, 30(3):649-656
- [43] Yinzu Chen, Biingjye Liaw, Hanchuan Chen. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over $CuO/Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(3):427-435
- [44] 吕振刚, 郭瑞松, 阮文彪, 等. 氧化锆基固体电解质材料的掺杂研究. 兵器材料科学与工程, 2005, 28 (5): 62-65
- [45] 韩敏芳, 杨志宾, 刘泽, 等. 亚微米晶粒氧化钇稳定氧化锆电解质的稳定性. 硅酸盐学报, 2010, 38 (1): 1-6
- [46] 王国营, 高景龙, 邵忠财. 氧化锆复合生物陶瓷用于人体硬组织修复的研究进展. 中国美容医学, 2007, (8)
- [47] 李明华, 刘晓秋, 孙宏晨, 等. 氧化锆陶瓷在口腔医学中的应用. 吉林大学

- 学报 (医学版), 2006, 32 (6): 1146-1148
- [48] 於学良, 唐月军, 曹美玉, 等. 纳米级二氧化锆增韧羟基磷灰石的生物相容性. 中国组织工程研究与临床修复, 2010, 14 (16): 2895-2898
- [49] 韩璐, 顾久君, 张环. 纳米材料在环境中的应用及其载体选择. 环境卫生工程, 2005, 13 (4): 14-18
- [50] 张雄飞. 纳米二氧化钛复合粉体的电化学合成: [昆明理工大学博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2003, 17-51
- [51] 王宇菲, 卓海宇. 沉淀法制备纳米粉体及其形貌控制. 湖南有色金属, 2002, 18 (5): 23-25
- [52] 余忠民, 邱建明. 溶胶-凝胶法制备纳米级 ZrO_2 粉体的团聚及其控制. 广州化工, 2000, 28 (4): 159-162
- [53] 陈守刚, 尹衍生, 刘英才. 反应温度和升温速度对氧化锆相变的影响. 人工晶体学报, 2005, 4 (34): 610-614
- [54] Jiahe Liang, Xin Jiang, Ge Liu, et al. Characterization and synthesis of pure nanopowders via sonochemical method. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 161-168
- [55] 刘建本, 吴显明, 邹建鹏, 等. 低温热处理制备立方相纳米 $(ZrO_2)_{0.9}-(CaO)_{0.1}$ 粉末. 吉首大学学报 (自然不科学版), 2005, 2 (26): 51-53
- [56] 戴遐明, 艾德生, 李庆丰. 纳米 ZrO_2 粉体的热处理研究. 中国粉体技术, 2001, 5 (7): 10-14
- [57] 艾德生, 李庆丰, 袁伟, 等. 液相法制备 ZrO_2 粉体的热处理. 2002, 4 (2): 330-334
- [58] 张楠. 煅烧温度对纳米 TiO_2 晶相及粒径的影响. 科技资讯, 2009, 3: 240
- [59] 丛昱, 梁东白, 林培滋, 等. 液相沉淀法在有机溶剂中制备 ZrO_2 超细粒子的研究. 燃料化学学报, 1998, 26 (3): 230-232
- [60] 刘建本, 阮建明, 邹俭鹏, 等. 化学共沉淀法制备四方相 ZrO_2 -CaO 纳米. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 4 (7): 265-270
- [61] Stefano Fabris, Anthony T. Paxton, Michael W. Finnis. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. Acta Materialia, 2002, 50: 5171-5178
- [62] 赵文广, 安胜利. MgO 掺杂对 CeO_2 - ZrO_2 材料阻抗特性的影响. 包头钢铁学院学报, 2004, 23 (2): 113-117
- [63] Garvie R. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. J Phys Chem, 1965, 69(4): 1238-1243
- [64] McCarty K F, Nodel J A, Bartelt N C. Vacancies in solids and the stability of

- surface morphology. *Nature*, 2001,412:622-625
- [65] Lei Y Y, Ito Y, Browning N D. Segregation effects at grain boundaries in fluorite structured ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85 (8):2359-1363
- [66] Pertsinidis A, Ling X S. Diffusion of point defects in two-dimensional colloidal crystals. *Nature*, 2001, 413:147-150
- [67] P. Thangadurai, V. Sabarinathan, A. Chandra Bose. Conductivity behaviour of acubic/tetragonal phase stabilized nanocrystalline $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65:1905-1912
- [68] 樊传刚, 徐兰, 严解荣, 等. $\text{M}(\text{MgO})_{0.1-x}(\text{CaO})_x(\text{ZrO}_2)_{0.9}$ 陶瓷的相组成、力学与抗热震性能研究. *耐火材料*, 2007, 41 (2): 104-107
- [69] 刘喜华, 毛红, 宋波, 等. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉的制备及性能. *北京科技大学学报*, 2004, 26 (4): 404-406
- [70] 尹衍生, 陈守刚, 刘英才. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及生长动力学. 北京: 化学工业出版社, 2004, 3-110
- [71] 戴斌煜, 陈同彩, 商景利, 等. 氧化镁和氧化铈复合部分稳定氧化泡沫陶瓷的显微结构. *硅酸盐学报*, 2007, 35 (2): 192-196

致 谢

本论文是在导师张雄飞教授悉心指导和严格要求下完成的。从论文的选题到论文的完成无不凝聚着导师的心血。导师以深厚广博的专业知识，精益求精的工作作风，严谨治学的态度，和宽厚待人的态度，给我留下深刻印象，使本人终生受益。近三年，张雄飞导师不仅在学业上严格要求和悉心指导作者，使得作者顺利完成学业，更给予了作者人生的领悟，指引学生前进的方向。值此论文完成之际，特向导师表示衷心的感谢！师恩如山，永存感恩！

感谢童海霞老师在样品的检测方面给予了我许多帮助，使得我能顺利完成实验，在此，我表示衷心的感谢！

感谢化学与生物工程学院的老师们在我完成本论文工作时给予的多方面的帮助和支持！

感谢材料学院的廖老师和李老师在检测方面给予的帮助，使我能顺利完成论文的研究工作！

感谢彭有为同学在精神上给予的支持与鼓励，生活上给予的关心与照顾，才使得我能专注于科研，没有后顾之忧！

感谢我的好朋友姚艳、游懿、银波、史燕和黄翠莉在学习和生活上给予的帮助与支持！

感谢本文参考文献的所有作者们，感谢化学与生物工程学院 08 级的研究生同学们以及化学与生物工程学院的师弟师妹们对我生活和学习的大力支持和帮助！

衷心感谢各位老师及各位专家抽出宝贵的时间评阅本论文！

最后，向所有关心、支持和帮助过我的人们表示诚挚的感谢！感谢你们陪我一起度过了我求知生涯中重要的三年。

附录 A

攻读硕士学位期间发表的论文:

- [1] Cuihua Lin, Xiongfei Zhang, Yang Hou, et al. Synthesis of calcium oxide stabilized cubic zirconia powders by electrochemical method.(Accepted By CEAM 2011)
- [2] 林翠华, 张雄飞, 侯洋, 等. CaO 稳定立方相 ZrO_2 粉体的电化学合成.(待发表)

