

纳米氧化锆的制备新工艺研究*

何瑶¹, 廖立², 向琳¹, 张绮¹, 温海林¹, 王茵², 何泽超²

(1 四川大学华西口腔医学院, 成都 610041; 2 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要 以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 H_2O_2 为原料, 采用中和沉淀法制备纳米氧化锆, 在制备工艺过程中 2 次(前驱体制备过程和研磨过程)加入分散剂(表面活性剂)来抑制粉体的团聚。探讨了有关因素对制备氧化锆产品的影响, 例如前驱体氢氧化锆的煅烧温度对氧化锆晶型的影响, 表面活性剂对产品粒径的影响, 煅烧时间对 ZrO_2 平均粒径的影响, 研磨助剂对 ZrO_2 平均粒径的影响等, 研究得到了最佳工艺条件, 并在优化实验条件下制备出平均粒径为 50nm、粒径分布均匀的球形纳米氧化锆粉末。

关键词 纳米氧化锆 研磨助剂 中和沉淀法

Study on New Process of Preparation of Nano-zirconia

HE Yao¹, LIAO Li², XIANG Lin¹, ZHANG Qi¹, WEN Hailin¹, WANG Yin², HE Zechao²

(1 West China College of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041; 2 School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Based on the neutralization precipitation method, with the raw materials of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and H_2O_2 , the head product of zirconia is produced by the way of calcinations. And the nanosized zirconia is carried out by adding the proper percentage of grind auxiliary agent. The factors which affect the particle size of nanosized zirconia are discussed, such as the temperature for calcinations, surfactant, time for calcinations, and the content of grind auxiliary agent, etc. And in experiments under the optimum conditions, pale zirconia powder with the particle size of about 50nm is prepared.

Key words nano-zirconia, grind auxiliary agent, neutralization precipitation method

纳米微粒作为一种新型的材料, 在催化、医药和新材料等方面展示了广阔的应用前景^[1,2]。而纳米氧化锆由于其特殊物理化学性质, 在燃料电池、特种陶瓷、耐高温材料等诸多方面已发挥了重要作用。氧化锆的性能除与它的晶型有关外, 还与其粒度有关。粒度均匀且团聚弱的纳米 ZrO_2 是获取高性能氧化锆材料的前提^[3-5]。制备纳米氧化锆主要有中和沉淀法、微乳液法, 溶胶法等^[6]。其中, 中和沉淀法由于具有简单易行、所得的粉体性能优良等优点得到广泛的应用。

但是, 经化学沉淀法制备的纳米 ZrO_2 粉体容易形成十分有害的团聚体, 团聚体的形成与其沉淀生成条件, 如煅烧温度、煅烧时间、表面活性剂等因素有关^[7]。本实验对中和沉淀法作进一步研究, 主要对表面活性剂、煅烧温度、时间因素、研磨条件等实验条件进行优化, 得到团聚少、粒径均匀的纳米氧化锆颗粒。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

集热式磁力搅拌(郑州长城仪器厂); 烧结炉(湘潭仪器厂); 氯化锆(成都科龙化工试剂厂); 酒石酸铵(成都科龙化工试剂厂); 聚乙二醇 600(成都科龙化工试剂厂); 氨水(成都科龙化工试剂厂); 双氧水(成都科龙化工试剂厂)。以上

试剂均为分析纯。

1.2 实验步骤

(1) 称取一定量的氯化锆和酒石酸铵溶于水中, 并混合; (2) 加入一定量的聚乙二醇 600, 搅拌; (3) 加入一定量氨水, 搅拌 25min 左右; (4) 加入一定量双氧水, 搅拌 30min 左右; (5) 静置 4h, 并过滤, 干燥; (6) 煅烧; (7) 加入研磨助剂, 研磨; (8) 密封保存。工艺流程如图 1 所示。

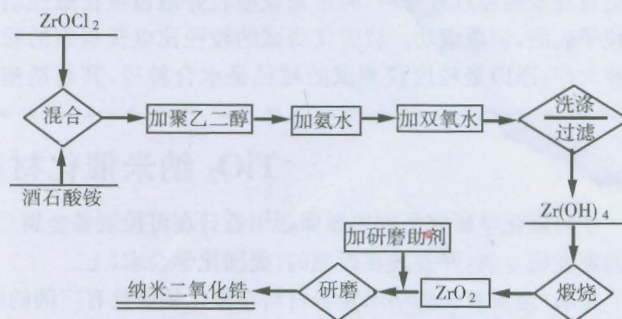


图 1 纳米二氧化锆的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of nano-ZrO₂

1.3 表征方法

采用德国 Net sch40 PC 型差热分析仪对氧化锆前驱体进行差热分析, 用于确定其晶型转变温度; 采用日本理学 D/

max-III X 射线衍射分析仪测试产品氧化锆的 XRD 图谱, 测试条件: 铜靶, 工作电压 40kV, 工作电流 50mA, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$; 采用日立 S-450 型扫描电子显微镜观察氧化锆粉末形貌, 并采用统计系统来估算其平均粒径。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化锆煅烧温度对氧化锆晶型的影响

氢氧化锆的差热分析结果如图 2 所示。

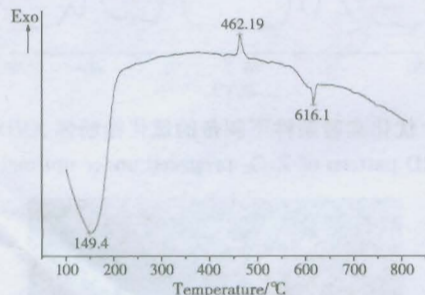


图 2 氢氧化锆差热分析图

Fig. 2 DSC patterns of $\text{Zr}(\text{OH})_4$

从图 2 可以看出, 随着温度的不断升高, 氢氧化锆样品在 149.4°C 和 616.1°C 处有 2 个吸热峰, 在 462.2°C 处有 1 个放热峰。由此可知氢氧化锆的分解温度为 149.4°C , 其晶型转变温度分别为 462.2°C 和 616.1°C 。所以本实验中选择的煅烧温度分别为 465°C 、 620°C 和 730°C (465°C 和 620°C 是根据差热分析选定, 730°C 是根据文献资料选定), 以考察煅烧温度对制备的氧化锆晶型的影响, 结果如图 3 所示, 图 3 中 m- ZrO_2 为单斜晶型, t- ZrO_2 为四方晶型, c- ZrO_2 为立方晶型。

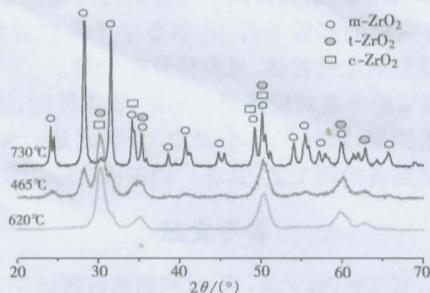


图 3 不同煅烧温度处理的氧化锆样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZrO_2 calcined at different temperatures

从图 3 可知, 煅烧温度为 465°C 处理的样品以单斜和四方晶型的氧化锆为主, 含有少量的立方晶型氧化锆; 煅烧温度为 730°C 处理的样品以单斜晶型的氧化锆为主, 但仍含有少量的四方和立方晶型的氧化锆; 煅烧温度为 620°C 处理的样品为四方晶型的氧化锆, 几乎不含单斜和立方晶型的氧化锆。所以本研究选定煅烧温度为 620°C 。

2.2 表面活性剂对产品粒径的影响

表面活性剂分子中含有亲水基团和疏水基团, 常用于降低超细粒子的表面能, 防止新生的粒子团聚。因此, 使用表面活性剂常有利于获得超细粉体。本实验采用的表面活性剂是聚乙二醇 600, 考察了其用量对产品粒径的影响, 见图 4。

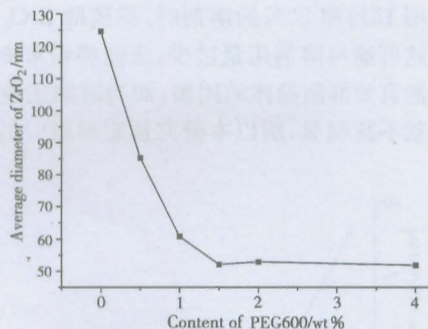


图 4 表面活性剂 PEG600 含量对氧化锆平均粒径的影响

Fig. 4 Effects of content of PEG600 on the average diameter of ZrO_2

由图 4 可以看出, 表面活性剂 PEG600 的引入能显著减小 ZrO_2 的平均粒径, 并且随着 PEG600 用量的增加, ZrO_2 平均粒径有减小的趋势; 但 PEG600 用量达到 1.5% (质量分数, 下同) 以后, ZrO_2 的平均粒径减小不明显, 并且再增加 PEG600 的用量会加大后面分离、洗涤样品的难度, 所以本研究选定表面活性剂 PEG600 用量为 1.5%。

2.3 煅烧时间对 ZrO_2 平均粒径的影响

氢氧化锆的热解除与温度有关外, 还与分解时间密切相关, 同时, 煅烧时间还影响产品的生产成本。因此, 适宜的煅烧时间是非常重要的。固定煅烧温度 620°C , 考察了时间对 ZrO_2 平均粒径的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 煅烧时间为 4~5h 时, ZrO_2 的平均粒径最小。在保证 ZrO_2 质量的前提下, 从节约能源和时间的角度出发, 本研究选定煅烧时间为 4h。

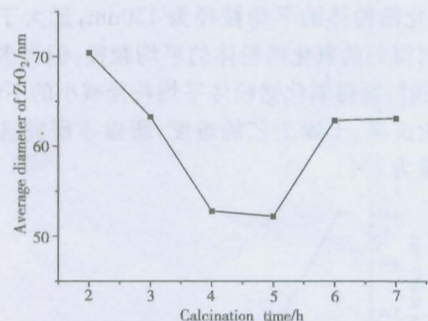


图 5 煅烧时间对 ZrO_2 平均粒径的影响

Fig. 5 Effects of calcination time on the average diameter of ZrO_2

2.4 研磨助剂对 ZrO_2 平均粒径的影响

2.4.1 溶剂用量对 ZrO_2 平均粒径的影响

醇类有机溶剂如异丙醇或反式丁醇, 呈支链结构, 反应活性点较多, 可作为溶剂与作为分散剂的多元羧酸同时加入待研磨的氧化锆中, 研磨过程中能明显抑制粉体团聚, 有利于获得粒径更小的产品。

为考察溶剂用量对 ZrO_2 平均粒径的影响, 在其他条件相同的前提下, 本研究分别采用质量分数为 20%、25%、30%、35% 和 40% 的异丙醇进行实验, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 研磨时溶剂用量对 ZrO_2 平均粒径有较大的

影响,当采用 15% 和 20% 的溶剂时,得到的 ZrO_2 平均粒径明显偏大,这可能与溶剂用量过少,未能将粉末充分润湿有关,因而未能有效抑制粉体的团聚;而当溶剂用量大于 25% 后,其影响就不甚明显,所以本研究选定研磨时的溶剂用量为 25%。

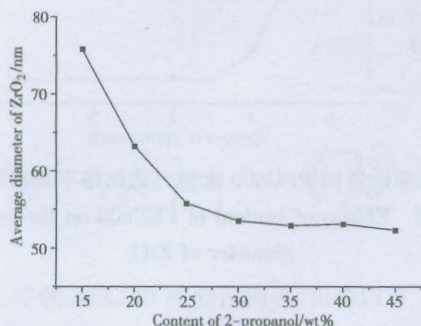


图 6 溶剂用量对 ZrO_2 平均粒径的影响

Fig. 6 Effects of solvent on the average diameter of ZrO_2

2.4.2 分散剂用量对产品平均粒径的影响

分散剂能降低分散体系中固体或液体粒子的团聚程度,并保持分散体系的相对稳定。本研究采用多元羧酸作为分散剂,它可吸附于 ZrO_2 固体颗粒的表面,使凝聚的固体颗粒表面易于润湿,并减少颗粒团聚,以得到粒径较小的氧化锆粉体。

为考察产品平均粒径受分散剂用量的影响,采用不同量的多元羧酸作为分散剂进行实验,其他条件相同,最终所得产品平均粒径与分散剂用量关系如图 7 所示。由图 7 可知,研磨时分散剂用量对产品粒径的影响较大。当不加分散剂时,所得氧化锆粉体的平均粒径为 150nm,远大于研磨时加入分散剂时得到的氧化锆粉体的平均粒径;但当多元酸的用量超过 3% 时,所得氧化锆粉体平均粒径减小的不明显,反而会大大增大洗涤、干燥工艺的难度,所以本研究选定研磨时分散剂用量为 3%。

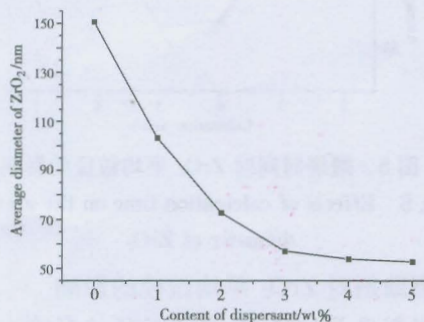


图 7 分散剂用量对 ZrO_2 平均粒径的影响

Fig. 7 Effects of content of dispersant on the average diameter of ZrO_2

2.5 最佳条件下的实验结果

综合上述各因素对最终所得产品平均粒径的影响,确定制备纳米氧化锆粉体的最佳工艺条件为:(1) 煅烧温度为 $620^{\circ}C$; (2) 表面活性剂 PEG600 含量为 1.5%; (3) 煅烧时间为 4h; (4) 研磨时溶剂用量为 25%; (5) 研磨时分散剂用量

为 3%。

在优化实验条件下制备的氧化锆粉体 XRD 图谱和 SEM 照片分别如图 8、图 9 所示。

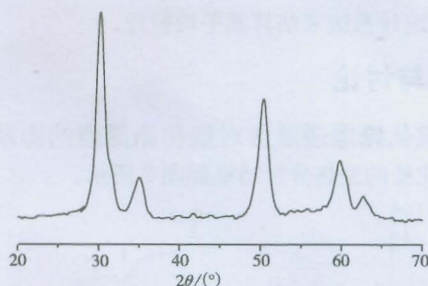


图 8 优化实验条件下制备的氧化锆粉体 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of ZrO_2 prepared under optimal conditions

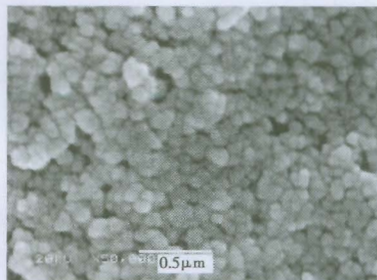


图 9 优化实验条件下制备的氧化锆粉体 SEM 照片

Fig. 9 SEM of ZrO_2 prepared under optimal conditions

3 结论

(1) 采用液相还原法制备纳米银粉,在制备工艺过程中 2 次(前驱体制备过程和研磨过程)加入分散剂(表面活性剂)来抑制粉体的团聚,研究得到了反应的优化实验条件。

(2) 在优化的实验条件下,制备了平均粒径约为 50nm 的高纯度球形氧化锆粉体,且粒径分布均匀。

(3) 该实验方案对设备要求不高,成本较低,同时能有效地抑制粉末团聚,颗粒尺寸小而均匀,因此是一种有前景的纳米氧化锆制备的新工艺,具有广阔的推广应用前景。

参考文献

- 宋文植,刘晓秋,孙宏晨,等. 口腔纳米材料研究进展[J]. 国外医学口腔医学分册,2003,30:470
- 于卫强,张修银. 化学沉淀法制备纳米氧化锆的研究进展[J]. 口腔材料器械杂志,2007,16(2):83
- Soumiya. Hydrothermal process for preparing zirconium oxide in a base ultra-fine powders of high purity; US,4769351 [P]. 1988-09-06
- Obitsu. Process for manufacturing fine zirconium oxide powder; US,4985229[P]. 1991-01-15
- 魏俊梅,徐柏庆,李晋鲁. CO_2 重整 CH_4 纳米 ZrO_2 负载 Ni 催化剂的研究[J]. 高等学校化学学报,2002,23(1):92
- 杨广慧,张彦. 纳米二氧化锆的制备及应用[J]. 化工新型材料,2000,27(5):21
- 酒金婷,葛钥,张涑戎,等. 无团聚纳米氧化锆的制备及应用[J]. 无机材料学报,2001,16(9):5