

纳米 ZrO_2 在液相中分散的研究进展*

谢绍俊,何湘柱,舒绪刚,傅维勤

(广东工业大学轻工化工学院,广州 510006)

摘要 综述了纳米 ZrO_2 在液相中的分散机理和分散方法,详细分析了溶液中的 pH 值、离子强度、分散剂用量和结构及液体介质对纳米 ZrO_2 悬浮液稳定性的影响,论述了表征纳米 ZrO_2 悬浮液稳定性的几种方法。

关键词 纳米 ZrO_2 分散 表征

Research Development in Dispersion of Nano- ZrO_2 in Liquid Phase

XIE Shaojun, HE Xiangzhu, SHU Xugang, FU Weiqin

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract The mechanism and method of dispersion of nano zirconia in liquid are summarized. The effect of the pH value, concentration of salt ion, the amount and the structure of dispersants and solvent in the solution on the stability of aqueous nano zirconia suspension is analyzed at length. Some measures of characterizing the stability of aqueous nano zirconia suspension are also discussed.

Key words nano zirconia, dispersion, characterization

1 前言

纳米颗粒具有小尺寸效应、界面效应、量子效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微颗粒(纳米级)后,它将显示出许多奇异的特性^[1-4]。其中纳米氧化锆具有良好的化学和热稳定性以及较高的机械强度,引起了众多研究者的关注。近年来随着无机陶瓷膜的飞速发展,纳米氧化锆粉被选用制备膜材料,但由于其尺寸很小,表面自由能很高,在水中极易团聚,分散性很差,因此,要制备高性能陶瓷膜,首先要解决纳米氧化锆均匀分散问题。本文就近几年来对纳米 ZrO_2 在液相中分散的研究进行了详细的综述。

1 纳米颗粒分散理论

国内外有不少的文献^[5,6]报道过纳米颗粒分散机理,主要是借助以下途径来提高纳米颗粒在液相中的分散性与稳定性:(1)使颗粒带上相同符号的电荷,彼此互相排斥;(2)通过在颗粒表面吸附某种物质如高分子,阻止颗粒的相互接近。

第一种方法被称为“静电稳定作用”,第二种方法被称为“空间位阻稳定作用”。很多情况下,把 2 种作用机制结合起来,称为“静电空间位阻稳定作用”。

1.1 静电稳定作用

静电稳定机理理论主要是通过粒子的双电层理论来解释分散体系稳定的机理及影响稳定性的因素。通过调节 pH 值使颗粒表面产生一定量的表面电荷形成双电层,双电层之间的排斥力使纳米颗粒在液相分散,或加入一些在液体中能电解的物质,产生的离子对纳米颗粒选择性吸附,使得两颗粒间带上异种电荷,并产生排斥,阻止团聚发生,使颗粒分散。

1.2 空间位阻稳定作用

空间位阻作用就是通过非离子性物质吸附在颗粒周围建立物质屏障,吸附层越厚,分散体系也就越稳定,这种稳定作用被称为空间位阻作用。在纳米体系中加入一定量的中性高分子化合物,并使其吸附在颗粒表面,形成微胞状态,使颗粒之间产生排斥,从而达到分散的目的。

1.3 静电空间位阻稳定作用

静电空间位阻稳定作用具有静电稳定作用和空间位阻稳定作用的优点,在颗粒相距较远时,前者起主导作用,颗粒相距较近时,后者起主要作用。在悬浮液中加入一定量的聚电解质,使离子表面吸附聚电解质,并调节 pH 值,使聚电解质的解离度最大,颗粒表面吸附聚电解质达到饱和,两者的共同作用使纳米颗粒均匀分散。所以普遍认为这种作用是最佳分散作用。

2 分散方法

所谓颗粒分散是指颗粒在液相介质中分离并在整个液相中均匀分布的过程,主要包括润湿、解团聚及分散颗粒的稳定化 3 个阶段^[7]。根据分散方法不同,可分为物理分散和化学分散。物理分散包括超声波分散、机械分散等,化学分散是选择一种或多种合适的分散剂提高颗粒在液体中的分散性。

2.1 超声波法

超声波分散是在超声波场中以一定的频率和功率的超声波处理颗粒悬浮体,是一种强度很高的分散手段。贾成志等^[8]用超声波对纳米 ZrO_2 粉体在水溶液中的分散及其对分散性影响规律进行研究,实验表明,如果混合体系中不加超声波处理,纳米 ZrO_2 粉体不能均匀分散,颗粒显团聚状态,混合体系中加超

声波后,纳米 ZrO_2 粉体平均粒度小,分散效果良好。

2.2 机械分散法

机械分散法是借助机械能在剪切力作用下使纳米颗粒在介质中分散的一种方法^[9],机械分散法最常用的方法是球磨。霍伟荣^[10]通过研究球磨时间对纳米 ZrO_2 粒子在镀液中的分散悬浮稳定性的影响发现,球磨时间过短,颗粒沉淀量很大,延长球磨时间,沉降高度有明显的下降趋势,但当球磨时间大于某个值时,沉降量达到最小。球磨是目前分散超细粉末的一种方法,但此法有一个缺点就是在球磨过程中,可能会使有磨损的物质进入混合物中,从而影响混合物的纯度及性能。

2.3 化学分散法

纳米颗粒在水介质中的分散是一个分散与絮凝的过程。物理方法虽然能较好地分散液相水介质中的颗粒,但如果机械力作用停止后,颗粒间由于范德华力的作用又会相互聚集起来^[11]。如用化学分散的方法即在混合体系中加入分散剂,使它在颗粒表面上吸附,可以改变颗粒的表面性质,从而改变颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的作用力,可以使颗粒较好地分散在混合物中。王为等^[12]研究了通过空间位阻效应和静电斥力作用,在镀镍溶液中以高分子聚电解质 MZN 为分散剂对纳米 ZrO_2 单分散,结果表明高分子 MZN 有效地分散了复合镀液中的 ZrO_2 纳米微粒,使 ZrO_2 纳米微粒在镀液中均匀单分散,得到的颗粒平均粒径约为 63nm。闫绍盟等^[13]以改性鱼油作分散剂分散在混合溶剂中的 ZrO_2 粉末,并用沉降法检验分散剂的分散效果。实验表明,改性鱼油分散剂能在颗粒表面形成一层膜,有效防止颗粒团聚, ZrO_2 粉末得到较好的分散。可见化学方法能有效分散溶液中的纳米 ZrO_2 。但实际生产中往往把物理分散方法和化学分散方法相结合,利用物理方法解聚,并加入分散剂,可以达到较好的分散效果。

3 工艺条件对纳米 ZrO_2 分散的影响

3.1 pH 的影响

在液体介质中,pH 值会影响颗粒表面的 Zeta 电位,而颗粒表面的 Zeta 电位绝对值直接影响颗粒在介质中的分散效果,所以要使悬浮液稳定分散,必须使溶液有合适的 pH 值,远离等电点。纳米 ZrO_2 也不例外,文献^[14]报道, ZrO_2 粉末等电点在 pH=7 左右,但不同的制备方法得到的粉末,其等电点不相同,徐静等^[15]研究了不同 pH 值下悬浮液纳米粉体 ZrO_2 的分散行为,实验发现,pH 值在 6~11 时, ZrO_2 沉积物体积小,悬浮液稳定性好,当 pH 值为 10 时分散效果最好,在 pH 值介于 1~4 之间时氧化锆易发生团聚。贾成志^[8]、杨静涛等^[16]分析了不同 pH 值对纳米 ZrO_2 在溶液中的分散效果的影响,也得出了与徐静相似的结论。

3.2 离子强度的影响

汤枫秋^[17]研究了高浓度电解质对纳米 ZrO_2 浆料电动性能和流变性能的影响,发现一定浓度的盐离子可以使颗粒间的静电斥力被溶液中的反离子屏蔽而聚沉,从而影响浆料悬浮性能。增大盐离子的浓度,氧化锆浆料的 Zeta 电位降低,悬浮液稳定性变差,并且从浆料的粘度曲线分析可以看出,盐离子的加入均对浆料产生絮凝作用,使颗粒间产生一种互相吸引的架状结构,这种架状结构将导致浆料触变性的产生。Jing Sun 等^[18]测定

了纳米 ZrO_2 在不同浓度 NaCl 溶液中,颗粒表面 Zeta 电位的变化曲线,发现纳米 ZrO_2 在高浓度 NaCl 溶液所测的 Zeta 电位要比在低浓度 NaCl 溶液所测的数值要低。这可能是由于受到扩散双层的影响,NaCl 溶液浓度增大,使溶液中反荷离子的浓度增大,更多的反荷离子将被压入滑移面以内,使扩散层厚度减小,从而使 Zeta 电位在数值上降低,影响悬浮液稳定性。

3.3 分散剂的影响

根据稳定分散机理,加入分散剂主要是起空间位阻稳定作用和静电空间稳定作用。常用的分散剂有:表面活性剂、小分子量无机电解质或无机聚合物、较大分子量的聚合物,其中较大分子量的聚合物分散剂应用最广泛。

3.3.1 分散剂用量的影响

在使用分散剂对液相中的颗粒进行分散时,分散剂的加入量要适当,李明伟等^[19]采用乙醇为溶剂,PVB 为分散剂,对固相质量分数为 55% 的 ZrO_2 悬浮液的制备和性能进行了研究。结果表明,分散剂含量少,颗粒发生团聚,分散效果不好;当分散剂含量调为粉体的 0.7% 时,颗粒分散效果较好;但分散剂含量继续增加时,多余的 PVB 在颗粒间起了桥接作用,以致少量颗粒发生团聚。Jingxian Zhang 等^[20]叙述了分散剂 Triton X-114 用量对分散剂在 ZrO_2 颗粒上吸附量的影响,当分散剂用量达到一定值时,吸附效果较好,体系稳定性好。孙静^[21]研究了分散剂用量对几种纳米 ZrO_2 在悬浮液中分散后颗粒粒径的分布情况,结果表明,达到最佳分散剂用量时,纳米 ZrO_2 颗粒的粒径最小。可见,当分散剂的加入量使分散剂恰好将颗粒表面包裹时,分散剂就能最大限度地发挥其位阻稳定和静电稳定两大作用。

3.3.2 分散剂结构的影响

高分子聚合物分散剂结构也会对悬浮液稳定性有一定的影响,S. Zurcher 等^[22]通过比较 12 种不同分子结构的分散剂对 ZrO_2 在液相悬浮稳定性的影响得出以下结论:(1)分散剂结构中的 -OH 不是一个良好的锚固基团;(2)-NH₂ 在结构上是锚固基团,能产生一定的静电稳定效应,但对颗粒在介质中分散稳定性不是很有效;(3)锚固基团-COOH 和邻苯二酚能紧紧地吸附在 YSZ 颗粒表面;(4)结构上有相同锚固基团的分散剂尽管其碳链长度不一样,但对颗粒分散有相似的分散性能;(5)碳链上有双键的分散剂对颗粒分散能产生更好的稳定效应。所以,选择分散剂时要充分考虑分散剂结构对颗粒分散性能的影响。

3.4 液体介质的影响

纳米 ZrO_2 在不同的液体介质的分散情况不一样,C. Renger 等^[23]分析了 ZrO_2 在丙二醇/水混合体系和纯水溶液中采用 TODA 为分散剂的分散情况,实验表明, ZrO_2 在丙二醇/水混合体系比在纯水溶液中有更好的悬浮稳定性。Veronique M. B. Moloney^[24]和 Dean-Mo Liu^[25]分别研究了以硬脂酸、油酸和 12-羟基硬脂酸作分散剂分散非极性介质煤油和非极性介质石蜡中的 ZrO_2 ,说明液体介质是影响颗粒分散不可忽略的因素之一。

4 颗粒分散的评价方法

颗粒在液体分散体系中分散与稳定包括两个方面的内容^[26]:(1)颗粒在液相中的沉降速度慢,可以认为颗粒在液相中

的悬浮时间长,分散体系的稳定性好;(2)颗粒在分散体系中,如果粒径不随时间的延长而增大,则认为分散体系的分散性好。

体系的分散稳定性最常用的表征方法有:沉降法、粒度分布法、Zeta 电位法和吸光度法等^[27]。

4.1 沉降法

沉降法是通过测定沉降体积和沉降速度来确定分散体系稳定性。分散稳定性好的沉降速度慢,分散体系的颗粒由上而下呈逐渐增浓的弥散分布,没有明显的沉积物。沉降法是目前最常用和最简便的一种方法,它可以真实地反映纳米颗粒在液体介质中的分散稳定性,操作简便,但是实验周期长,有时给实验带来不便。

4.2 粒度分布法

粒度分布法是观测分散体系中纳米颗粒在液相中的粒径分布的一种常用评估方法。该表征方法所用的仪器是粒度分析仪,颗粒在液相中分散性越好,颗粒的粒度分布越接近颗粒分散的粒度分布,反之,分散性越差,分散稳定性好的分散体系颗粒尺寸应该是一次纳米颗粒的尺寸。

4.3 Zeta 电位法

该法是在静电稳定机制的理论基础上建立起来的,纳米颗粒分散在液体介质中,由于颗粒表面带有一定量净电荷,能吸引同量异种电荷在其周围,形成双电层结构,紧密层和扩散层交界处滑动面的电位为 Zeta 电位^[28]。Zeta 电位的绝对值越大,颗粒之间的静电排斥力占优势,不易团聚,分散体系稳定性好;反之,颗粒之间的范德华引力占优势,容易团聚,分散体系稳定性差。

Zeta 电位法所用的仪器是电泳仪或电位仪。测量颗粒表面的 Zeta 电位,可以反映分散体系的稳定性,并能确定体系合适的 pH 值,最终得到分散稳定性好的分散体系。王莹等^[29]研究 ZrO_2 在水悬浮液中的 Zeta 电位与 pH 值的关系,指出当 Zeta 电位绝对值最大时,颗粒表面的双电层斥力最大,颗粒更好地分散,当体系处于碱性条件时,Zeta 电位的绝对值比酸性条件下的大。汤枫秋等^[17]对纳米 ZrO_2 悬浮体的表面化学特性进行研究,发现 ZrO_2 粉体在等电点(Zeta 电位等于零)附近由于颗粒间的双电层斥力较小,颗粒间的范德华力使溶液中的颗粒易发生团聚而聚沉。

4.4 吸光度法

由于纳米颗粒在分散体系中对一定波长入射光有吸收作用,其吸光度的大小满足朗伯·比尔定律:

$$A = \lg I_0 / I = -\lg T$$

式中:A 为吸光度, I_0 为入射光强度, I 为透光强度, T 为透光度。随着分散体系中纳米颗粒含量的增加,吸光度增大,透光度减小,当吸光度不再增大或透光度不再减小时,可认为分散体系达到了分散稳定的状态。即对于不同的分散体系,在相同条件下,吸光大或透光度小的体系的分散稳定性要好。一般用分光光度计来测量吸光度。霍伟荣在对纳米 ZrO_2 在 Ni 基电镀液中悬浮稳定性的研究^[30],将加入不同量分散剂后所得到的悬浮液与标准溶液进行吸光度对比,发现在波长为 700nm 处有强吸收峰,并固定波长为 700nm,当分散剂 MZN 加入量为 20% (质量分数)时,所测的吸光度最大,透光度小,为最小值,悬浮液中的固含量高,沉降少,纳米 ZrO_2 在体系中有最好的稳定性。

此方法的优点是直观、省时,只适于稀溶液,有一定的局限性。

5 结语

随着科学技术的发展,纳米 ZrO_2 的应用日趋广泛。 ZrO_2 粉体的团聚是一个比较复杂的过程,涉及的内容很多。本文主要讨论了溶液中的 pH 值、离子强度、分散剂用量和结构及液体介质对纳米 ZrO_2 悬浮液稳定性的影响。虽然目前国内外对 ZrO_2 粉体团聚的研究取得了一定的进展,但要进一步弄清楚团聚形成的机理和工艺条件对团聚的影响,以减少粉末的团聚,还需要科研工作者不懈的努力。

参考文献

- 1 Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure[J]. Acta Mater, 2000, 48: 1
- 2 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 12
- 3 曹茂盛, 关长斌, 徐甲强. 纳米材料导论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001. 5
- 4 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 40
- 5 Jr Cesarano J, Aksay I A, Bleier A. Stability of aqueous alpha- Al_2O_3 suspensions with poly(methacrylic acid) poly-electrolyte[J]. Ceram Soc, 1988, 71(4): 250
- 6 张振华, 郭忠诚. 复合镀中纳米粉体分散的研究[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(2): 9
- 7 李召好, 李法强, 马培华. 超细粉末团聚机理及其消除方法[J]. 盐湖研究报, 2005, 13(1): 31
- 8 贾成志, 范益群, 漆虹, 等. 纳米氧化锆在水中分散性研究[J]. 化学工程学报, 2005, 33(5): 47
- 9 Hamaker H C. London-der Waals attraction between spheres spherical[J]. Physica, 1997, 12(4): 26
- 10 霍伟荣, 刘家臣. 纳米微粒 Ni-ZrO₂ 复合电镀液的制备[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(6): 1
- 11 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉末的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 149
- 12 王为, 侯峰岩, 刘家臣, 等. Ni-ZrO₂ 复合电镀工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2004, 24(3): 9
- 13 闫绍盟, 谢光远, 郭密, 等. 改性鱼油作 ZrO_2 分散剂的性能研究[J]. 江苏陶瓷, 2007, 40(3): 5
- 14 谭训彦, 尹衍升, 刘英才, 等. 纳米 ZrO_2 粉末在液相中分散的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2004, (3): 50
- 15 徐静, 王听, 谭训彦, 等. 纳米 ZrO_2 粉体的分散机理研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2003, 33(1): 46
- 16 杨静漪, 李理, 蔺玉胜, 等. 纳米 ZrO_2 水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(2): 239
- 17 汤枫秋, 黄校先, 张玉峰, 等. 纳米 ZrO_2 悬浮体的表面化学特性[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(3): 23
- 18 Sun Jing, Gao Lian, Guo Jingkun. Influence of initial pH on the adsorption behaviour of dispersant on nano zirconia powder[J]. J Eur Soc, 1999, 19: 172