

表面活性剂在制备 ZrO_2 微粉中的作用

许珂敬 许煜汾
(山东建材学院分院) (合肥工业大学)

摘 要 研究了在用化学沉淀法制备 ZrO_2 微粉的过程中, pH 值、Zeta 电位、表面活性剂及其添加方式等因素对氢氧化锆胶体的稳定性、分散性及氧化锆粒子尺寸的影响, 控制了团聚体形成, 得到了无硬团聚体的亚微米级的超细 ZrO_2 粉末.

关键词 表面活性剂 超细微粉 Zeta 电位 团聚体控制
分类号 TQ174

ROLE OF SURFACTANT IN PREPARING ZrO_2 ULTRAFINE POWDERS

XU Kejing*
(Department of Materials, Shan Dong Building Material Institute, Zibo 255200)
XU Yufen
(Hefei Industrial University)

ABSTRACT The effects of the pH value, Zeta potential, the types of surfactant and its ways added etc on the stability, dispersivity of $Zr(OH)_4$ colloid and the size of ZrO_2 particles were investigated. The formation of agglomeration was controlled and the ultrafine ZrO_2 powder with no-hard agglomeration, submicron ZrO_2 powder were obtained.

KEY WORDS surfactant, ultrafine powder, Zeta potential, controlling agglomeration

用化学沉淀法制备 ZrO_2 微粉, 颗粒团聚是一个急待解决的问题^[1]. 本文研究了表面活性剂在 ZrO_2 粉末制备的作用.

实 验 采用化学沉淀法制备二氧化锆粉体的前驱物—凝胶. 以氧氯化锆为原料, 氨水为沉淀剂, 在反应过程中匹配加入不同分子量的非离子表面活性剂聚乙二醇, 使生成的 $Zr(OH)_4$ 胶体处于分散状态. 经抽滤水洗后除去胶体中的 Cl^- (用 $AgNO_3$ 检验). 用聚乙二醇处理后进行微波干燥, 得到疏松而无硬团聚体的粉末, 最后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1h 得最终产品. 大分子量的 PEG 为 PEG1000, PEG6000 和 PEG20000, 小分子量的为 PEG200.

在沉淀反应过程中, 将氧氯化锆母盐液滴定到氨水的基液中 (反滴定), 或者将氨水滴定到氧氯化锆母盐液中 (正滴定). 由前期的实验确定母盐液浓度为 0.3M.

1998 年 6 月 19 日收到初稿; 1999 年 1 月 22 日收到修改稿.

本文联系人: 许珂敬, 副教授, 淄博市 255200, 山东建材学院分院材料系

* To whom correspondence should be addressed

用 BDL-B 型表面电位粒径仪测定不同沉淀条件下胶体的 ξ - 电位. 电泳速度取 20 次测量平均值.

取 1ml 由正滴定法制备的 pH 为 2.5 的胶体溶液放入 250ml、pH 值为 2.5 的 0.01M 的 KCl 水溶液中, 充分振摇后测定 ξ - 电位. 用同样的方法测定 pH 为 3.1、4.2、6.5、6.6、6.8、8.0、8.4、9.1、9.5 的氢氧化锆胶体的 ξ - 电位.

分别取 10ml 由正滴定法制备的 pH 值为 4.0 的 $Zr(OH)_4$ 胶体溶液放入 5 个 240ml 含有 2.5%(质量百分数, 以 $Zr(OH)_4$ 胶体中的氧化锆质量为基准) 的 PEG(1000+200), pH 为 4.0 的水溶液中, 充分振摇后, 陈放 24h, 用氨水将 5 个样品分别调到 pH=4.0、5.5、7.1、8.4、9.5, 测定 ξ - 电位. 同样可测定添加 PEG(6000+200) 和 PEG(20000+200) 时胶体的 ξ - 电位.

用 BDL-B 型表面电位粒径仪测定粉末的中位径 (d_{50}) 作为平均团聚粒径及粒度分布曲线和累积曲线. 用 ST-03 型表面孔径测定仪测定粉末的比表面积 S_{BET} , 由公式 $d_{BET}=6/(\rho S_{BET})$ 计算出相应的 d_{BET} , ρ 为粉末的真比重. 分别用 FS4-2 型粉末松装比重测定仪和 FZ4-4 型振实密度测定仪测定粉末的松装密度和摇实密度. 用比重瓶法测定粉末的真比重. 采用日立 H-800 型电子显微镜测定粉末的一次颗粒大小及形貌.

结果与讨论

聚乙二醇对胶粒表面电性的影响 添加 PEG(20000+200) 后, ξ - 电位的绝对值相应的稍有降低, 等电点由原来 (不加 PEG 时) 的 6.8 右移到 7.9, 碱性区的峰值由原来的 pH=8.5, $\xi=-46.9mV$, 变为 pH=9.6, $\xi=-29.45mV$. 将不同分子量的 PEG 如 PEG(1000+200) 和 PEG(6000+200) 作了对比实验, 结果类似.

在沉淀过程中添加非离子表面活性剂后, 活性剂分子复盖包裹着胶粒, 产生了空间位阻效应. 由于这层高分子膜的屏蔽作用, 使 Zeta 电位稍有降低, 控制适宜的 pH 值为 9.5, 就可使胶粒间既具有空间位阻效应又具有静电效应, 从而使胶体处于均匀分散状态. 本文将小分子量的 PEG200 与大分子量的 PEG 匹配加入, 提高了溶液的粘度, 阻碍了母盐与碱剧烈反应, 增长聚沉时间, 使高分子量的 PEG 有充分时间吸附在胶粒表面上, 小分子量的 PEG 还可以吸附在胶粒表面的空隙处, 产生嵌合吸附作用 [2].

PEG 对湿凝胶团聚状态的影响 水洗后的湿凝胶用活性剂处理的实验结果列于表 1. 实验中选择了较高分子量的 PEG(6000 + 200) 和 PEG(20000 + 200), 结果表明, 粉末的团聚粒径仅为原来的 1/2. 且较高分子量的 PEG 效果更佳. 由于水洗后的凝胶没有残留沉淀时添加的活性剂. 直接干燥和煅烧, 会形成颗粒间的液相桥和固相桥, 导致硬团聚体的形成. 表面活性剂有比水更小的表面张力, 其疏水基键合凝胶表面的羟基, 不能引起粒-粒间的相互作用 [3], 阻止了凝结反应: $Zr-OH + HO-Zr \rightarrow Zr-O-Zr + H_2O$

在干燥期间, 颗粒之间形成任何化学键的可能性明显减小, 表面活性剂随着干燥和煅烧温度的上升逐渐挥发, 使粉末疏松, 可制得无硬团聚的超细微粉.

表 1 用活性剂处理后湿凝胶的实验结果

Table 1 Comparison of experimental results for wet gels treated by surfactant

	Adding of	Adding of	Adding of	Adding of
Adding of surfactant	PEG(6000+200)in precipitation	PEG(6000+200)in precipitation	PEG(20000+200)in precipitation	PEG(20000+200)in precipitation
	without PEG after removing Cl^-	Adding 1.25% PEG 6000 After removing Cl^-	without PEG after removing Cl^-	Adding 1.25%PEG20000 After removing Cl^-
Mean particles size $d_{50}/\mu m$	1.947	0.959	1.179	0.514

Note: All pH values are 9.5~10.0

PEG 对 ZrO_2 粉末性能的影响 由表 2 可见, 2~4# 粉末性能是不同的, 其比表面 SBET 的大小为 $S_{4\#} > S_{3\#} > S_{2\#}$, 团聚粒径 d_{50} 为 $d_{4\#} < d_{3\#} < d_{2\#}$, 团聚参数 AF 为 $AF_{4\#} < AF_{3\#} < AF_{2\#}$. 即在不同阶段添加适量 PEG(20000+200) 时, 粉末的团聚程度较低, 说明表面活性剂的分子量愈大, 其吸附在颗粒表面上的吸附层愈厚, 复盖和包裹胶粒表面的情况愈好, 所产生的空间位阻效应也愈大, 因而颗粒的团聚程度低. 特别是添加 PEG(20000+200) 后, Hausner 比 (ρ_{tpp}/ρ_{app})、真比重、比表面积都较大, 而团聚粒径 d_{50} 却较小, 为 $0.514\mu m$, 团聚参数 AF 和 AF^* 也较小. 粉末在透射电镜下观察的一次粒径为 $30nm$, 且呈球形.

表 2 粉末性能测试结果对比
Table 2 Comparison of the properties for powders

No.	PEG adding quantity /%	pH value	ρ_{app} /g·cm ⁻³	ρ_{tap} /g·cm ⁻³	ρ_{th} /g·cm ⁻³	Hausner ratio	S_{BET} /M ² ·g ⁻¹	d_{BET} / μm	d_{TEM} / μm	d_{50} / μm	$\frac{d_{50}}{d_{BET}}$ (AF)	$\frac{d_{50}}{d_{TEM}}$ (AF*)
1#	0	8.5~9.0	1.29	1.89	5.02	1.46	10.87	0.11	0.06	7.18	65.29	130.58
2#	2.5% PEG (1000+200) and 1.25% PEG1000	9.5~10.0	1.19	2.10	5.59	1.76	18.76	0.06	0.05	1.56	27.33	34.73
3#	2.5% PEG (6000+200) and 1.25% PEG6000	1.05	2.12	5.64	2.02	29.19	0.04	0.04	0.96	26.35	19.18	
4#	2.5% PEG (20000+200) and 1.25% PEG 2000	9.5~10.0	1.07	2.19	5.87	2.05	31.81	0.03	0.03	0.51	16.01	17.13

结 论 制备 ZrO_2 粉末时加入表面活性剂, 使胶粒处于良好的悬浮与均匀分散的状态, 能降低粉末的团聚程度.

参 考 文 献

- 1 李凤生, 刘宏英, 裴重华. 化工进展, (3), 46(1994)
- 2 胡为柏, 浮选, 第二版(北京, 冶金工业出版社, 1989) p.87
- 3 Mary Suek, J.Am.Ceram.Soc., 73(6), 1504(1990)