

# 纳米氧化锆在水中分散性研究

贾成志, 范益群, 漆虹, 徐南平

(南京工业大学膜科学技术研究所, 江苏南京 210009)

**摘要:** 鉴于粉体分散对无机膜制备具有重要意义, 研究了添加不同分散剂及其加入量对纳米氧化锆粉在水中的分散性, 以及分散性与溶液 pH 值的关系。结果表明: 悬浮液的分散性能受到分散剂及其加入量和 pH 值的影响, 不同的分散剂在各自的加入范围内有其最佳加入量。通过对粒径和 zeta 电位分析, 考察含分散剂时 pH 值对纳米氧化锆粉的分散性能, 从中优选最佳 pH 值的范围。

**关键词:** 纳米氧化锆; 分散; 分散剂; zeta 电位

**中图分类号:** TQ 028

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-9954(2005)05-0047-03

## Study on the dispersion of nano-ZrO<sub>2</sub> in water

JIA Cheng-zhi, FAN Yi-qun, QI Hong, XU Nan-ping

(Membrane Science & Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu Province, China)

**Abstract:** Aiming at the dispersion of nano-zirconia regarded as the guide of inorganic membranes preparation, the dispersion of nano-zirconia powders in water was studied by adding different dispersants at different concentrations. In addition, the relationship between pH value and the dispersion was investigated. The results of experiments show that: (1) the dispersion of the suspension is drastically subject to the kinds of dispersants, the concentration of dispersants and the pH value of suspension; (2) different dispersants have different optimizing concentrations in their applicable range, which have the best disperse results. These suspensions were studied by means of determined particle size and zeta potential measurements. The results of dispersants were obtained through varying the pH value. Finally, the optimizing range of pH values was studied.

**Key words:** nano-zirconia; dispersion; dispersant; zeta potential

近 20 年来无机陶瓷膜有了飞速发展, 成为膜领域发展最为迅速, 也最具有发展前景的品种之一<sup>[1]</sup>。其中氧化锆膜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。现选用纳米氧化锆粉作为制膜材料, 但纳米氧化锆粉在水中很容易团聚, 分散性很差。因此, 如何控制纳米氧化锆粉的团聚已成为制膜前期工作的首要问题。

粉体的分散方法主要分为物理法和化学法。物理法常用的有机械搅拌、超声分散等。化学法常用的是添加分散剂。一般分散剂分为表面活性剂和电解质 2 类。由于目前还没有一种精确的方法来测定纳米粉体的绝对分散性, 文献中报道的方法往往都倾向于某一点来说明粉体的相对分散性。赵振国等<sup>[2]</sup>以 zeta 电位的变化研究了水溶液中十二烷基

苯磺酸钠、溴代十四烷基吡啶和聚乙烯吡咯烷酮在 ZrO<sub>2</sub> 上的吸附对 ZrO<sub>2</sub> 水悬浮液稳定性的影响。艾德生等<sup>[3]</sup>通过对超细 ZrO<sub>2</sub> 粉体 zeta 电位的测定来研究表面活性剂的分散性。杨静漪等<sup>[4]</sup>以悬浮液的粘度来表征分散剂和 pH 值对悬浮液稳定性的效果。但对分散剂加入前后粉体 zeta 电位变化没有进行研究。文献中有关采用粒度分析和 zeta 电位来表征 ZrO<sub>2</sub> 分散性的研究报道较少。Tang 等<sup>[5]</sup>以聚丙烯酸、聚乙烯亚胺等为分散剂, 以表面 zeta 电位和测定粒径的变化来考察分散效果, 但分散剂加入量对分散性能影响未作详细报道。

本文主要研究分散剂种类及其用量、悬浮液的 pH 值对纳米 ZrO<sub>2</sub> 在水溶液中的分散性的影响, 并以纳米氧化锆在水中的测定粒径和 zeta 电位来对其

**基金项目:** 国家 863 基金资助项目 (2001AA327050)

**作者简介:** 贾成志 (1978—), 男, 研究生, E-mail: jcz0825@163.com; 徐南平, 通讯联系人, 教授、博导, E-mail: npxu@njut.edu.cn。

分散性进行表征。

## 1 实验

### 1.1 分散剂的选择

由于制膜液的特殊要求,含有 Na 等金属离子的分散剂不能选用。因此选择了文献[6—7]中报道分散效果较好的 4 种分散剂,异丙醇、PEG200、PEG4000、PEG20000,进行了对比实验。

### 1.2 分析方法

对纳米氧化锆粉体进行了粒径和 zeta 电位的测定,以表征氧化锆粉在水中分散性。测定所用的仪器为英国 Malvern 公司生产的 ZetaSizer-3000。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品

实验选用外购的纳米级氧化锆组成质量分数为:ZrO<sub>2</sub> 94.06%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.12%, SiO<sub>2</sub> 0.0061%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0014%, Na<sub>2</sub>O 0.0010%, 灼减 0.68%, 比表面积 15.3 m<sup>2</sup>/g。

### 2.2 表征

采用 TEM 透射电镜照片对该纳米氧化锆粉微观粒径进行表征,从图 1 中可以清楚地看出,该氧化锆粉的一次粒径(或原始粒径) $d$  在 40—60 nm。



图 1 氧化锆 TEM 照片

Fig. 1 TEM micrograph of zirconia

为了进一步验证 TEM 分析的结果,采用 CHEMBET3000(美国 Quantachrome INSTRUMENTS 公司生产)测得该粉体的比表面积  $A_s = 16.7 \text{ m}^2/\text{g}$ , 与厂家给定的值较为接近。

根据理想颗粒粒径计算公式  $d = 6/(\rho \times A_s)$ , 估算得到粒径约为 63 nm, 与 TEM 图中估算的结果非常接近。

### 2.3 ZrO<sub>2</sub> 粉体分散性方法及其对分散性的影响规律

经过分散预实验分析,初步得出以下结论:如果

不加超声,氧化锆粉完全不能分散,测出的粒径是完全团聚粒径;加超声后,氧化锆粉的分散效果有明显好转。因此,在下面的一系列实验中均采用相同的超声时间进行比较。

#### (1) 不同分散剂对 ZrO<sub>2</sub> 粉体分散效果的影响

在相同的 pH 值、相同的氧化锆固含量下,加入不同质量分数的分散剂,对粉体进行分散实验。用 ZetaSizer-3000 进行测定分析,结果如图 2 所示。

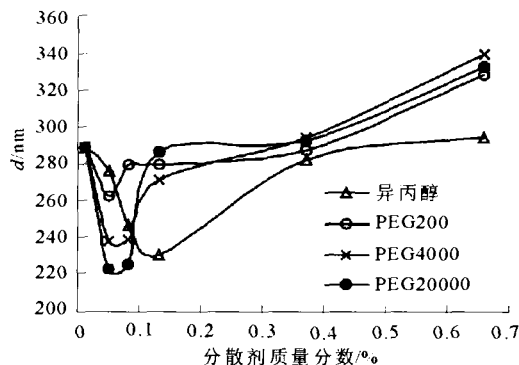


图 2 分散剂质量分数对粒径测定值的影响

Fig. 2 Dispersants concentration vs determined particle size

从图 2 可以看出,在相同 pH 值、相同加入量下 PEG20000 的分散效果最好,异丙醇其次,PEG200 最差。其中 PEG20000 质量分数在 0.04% 时,测得的粒径最小,即分散效果最好。这是由于 PEG 的聚合度不同,PEG 的聚合度最大,它的保护层厚度最大,使得颗粒之间产生最大的空间位阻,从而得到分散效果最好。当达到对应的最优添加量后分散性能又下降,可能是由于质量分数继续增大会发生脱水效应使得稳定性减弱。

#### (2) pH 值对 ZrO<sub>2</sub> 粉体分散效果的影响

在相同的氧化锆固含量下,分别调节了 11 个不同 pH 值悬浮液,经过相同的超声时间,对粉体进行分散实验。用 ZetaSizer-3000 进行测定分析,结果如图 3、4 所示。

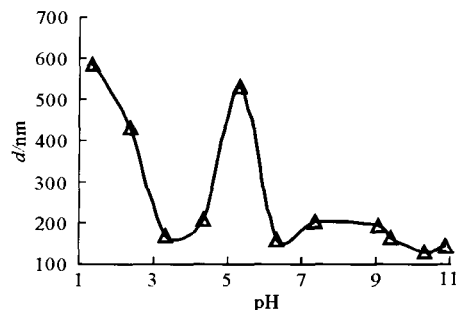


图 3 pH 值对粒径测定值的影响

Fig. 3 pH vs determined particle size

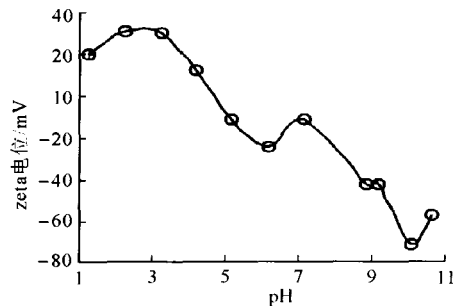


图4 pH 值对 zeta 电位的影响

Fig. 4 pH vs zeta potential

从图3、4可以看出,在  $\text{pH} = 3$  左右测得的平均粒径最小,与其相对应的 zeta 电位绝对值也最大,这说明在  $\text{pH} = 3$  时,分散效果最好。从  $\text{pH}$ -zeta 关系可以看出,这种氧化锆粉体的等电点在  $\text{pH} = 4\text{—}5$  之间,由于颗粒在其等电点处的稳定性极差,从图4中也能看出此时的电位为0,与图3中  $\text{pH} = 5$  时测定粒径为最大值相一致。

(3) 含分散剂时  $\text{pH}$  值对粉体分散效果的影响

加入相同的 PEG20000 量(质量分数 0.04%),调节不同的  $\text{pH}$  值,经过相同的超声时间,对粉体进行分散实验。

从图5中可以看出在  $\text{pH} = 3$  和  $\text{pH} = 9.5$  时,测得的平均粒径较小,图6中与其对应的 zeta 电位绝对值也较大,这说明在  $\text{pH} = 3$  和  $\text{pH} = 9.5$  时,分散效果较好。当悬浮液  $\text{pH} = 9.5$  时,分散效果好于  $\text{pH} = 3$ ,这可能是由于在不同的  $\text{pH}$  值下,悬浮液中 PEG 的离解度不同,粘度发生了变化。刘阳等<sup>[8]</sup>认为在  $\text{pH} = 1\text{—}3$  时,悬浮液趋于稳定是由于静电稳定机制作用;而在  $\text{pH} = 8$  时悬浮液稳定是由于空间位阻使之稳定。从图6中可以看出氧化锆粉体的等电点在  $\text{pH} = 5$  附近,此时分散效果最差,图5中对应的粒径测定值为最大也证明了这一点。

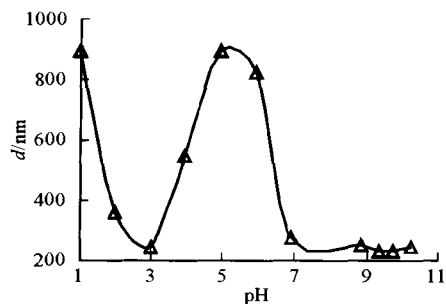


图5 含分散剂时 pH 值对粒径测定值的影响

Fig. 5 pH vs determined particle size with dispersant

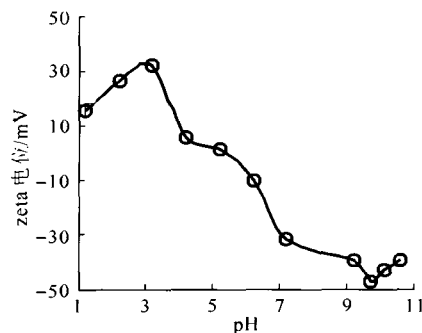


图6 含分散剂时 pH 值对 zeta 电位的影响

Fig. 6 pH vs zeta potential with dispersant

### 3 结论

(1) 影响纳米氧化锆粉体在水中分散性能的主要因素是分散剂的种类、分散剂的加入量以及悬浮液的  $\text{pH}$  值。

(2) 选择了异丙醇和 PEG 2 类分散剂进行分散实验,发现加入量在质量分数为 0.04% 时的分散效果  $\text{PEG}20000 > \text{PEG}4000 > \text{异丙醇} > \text{PEG}200$ 。

(3) 考察了不同  $\text{pH}$  值对  $\text{ZrO}_2$  粉体分散效果的影响,在  $\text{pH} = 3$  和  $\text{pH} = 9.5$  时, zeta 电位较大,粒径也较小,也说明此时有较好的分散效果。

(4) 采用 zeta 电位和粒径分析对粉体分散性能分析是一种行之有效的办法。zeta 电位绝对值越高,对应的测定粒径越小,粉体的分散性能越好。

### 参考文献:

- [1] 徐南平. 无机膜的发展趋势与展望[J]. 化工进展, 2000, 28(1): 14—17.
- [2] 赵振国, 钱程, 王青, 等. 表面活性剂和聚乙烯吡咯烷酮在  $\text{ZrO}_2$  上的吸附对其浮体稳定性的影响[J]. 应用化学, 1998, 15(6): 6—10.
- [3] 艾德生, 戴遐明, 李庆丰. 纳米粉体表面电性研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(4): 34—37.
- [4] 杨静漪, 李理, 蔺玉胜, 等. 纳米  $\text{ZrO}_2$  水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 665—670.
- [5] Tang F, Huang X, Zhang Y, et al. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions[J]. Ceramics International, 2000, 26: 93—97.
- [6] 牛新书, 王新军. 乳化分散法合成  $\text{ZrO}_2$  纳米晶[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(3): 269—272.
- [7] 邓斌, 叶丽娟, 侯耀永, 等. 几种分散剂对亚微米  $\text{ZnO}$  粉体在水中分散的影响[J]. 郴州师范高等专科学校学报, 2002, 23(2): 37—40.
- [8] 刘阳, 胡晓力, 汪永清, 等. 表面活性剂在陶瓷料浆中的应用[J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 23—26.