

用反向胶团制备稳定 ZrO_2 超细粉的研究*

杨传芳 陈家镛

(中国科学院化工冶金研究所分离科学与工程青年实验室 北京 100080)

摘 要

以注入法研究了金属离子及氨水在 AOT-isooctane-water 反胶团中的溶解性, 用光散射技术测定了胶团的大小, 用冷冻蚀刻复形技术表征了反胶团的微观结构; 研究了以反胶团为基础溶液多种制备方式对粉末的影响, 实验制备了 Y_2O_3 及 CeO_2 稳定的四方相 ZrO_2 超细粉. 研究表明, 将金属离子包溶于反胶团是制备良好颗粒的必要条件.

关键词 反胶团, 微观结构, 稳定氧化锆, 超细粉

1 前言

反向胶团是由水、油和表面活性剂组成的热力学稳定体系, 其中水被表面活性剂单层包裹形成微水池, 分散于油相中. AOT-isooctane-water [二(2-乙基己基)琥珀酸磺酸钠-异辛烷-水] 所构成的三相体系相图中, 反胶团区域占有很大的比例, 且各向同性, 因此该体系成为最常用的反胶团体系之一.

反胶团体系中定义为水与表面活性剂摩尔浓度比的水含量决定着反胶团水核的大小. 这种具有纳米尺度的微水环境, 可被用来制备纳米颗粒, 其原理是该环境中所产生的颗粒可被微水池的大小有效地限制. 用反胶团制备纳米颗粒的报道有很多, 比如制备金属 Pt、Pd 催化剂^[1,2], 半导体 CdS、CdSe^[3,4], 磁性材料 Fe_3O_4 ^[5,6] 等. 也有利用金属醇盐在反胶团微水环境下制备氧化物陶瓷颗粒的报道, 比如制备 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 ^[7~9] 等. 针对不同的制备目标, 选择恰当的表面活性剂与助表面活性剂以及胶团组成, 得到具有良好微观结构的反胶团是该方法的应用基础^[10]. 本文将报道利用 AOT-isooctane-water 反胶团体系制备 Y_2O_3 和 CeO_2 稳定的四方相 ZrO_2 超细颗粒的研究结果.

2 实验准备

AOT 为 Fluka 公司产品, 纯度 >98%, 异辛烷从上海化学试剂采购供应站购得, 纯度 90%~93%, 氧氯化锆为北京化工厂生产, 纯度 $\geq 99.0\%$ (A.R.), 硝酸钇为上海跃龙有色金属有限公司出产, 纯度 $\geq 99.9\%$ (A.R.), 硝酸亚铈为北京新华试剂厂出品, 含量 99.0%~100% (A.R.), 氨水为北京化工厂出品, 含量 25%~28% (A.R.). 所有试剂均直接使用而不再进一步纯化.

3 实验步骤

3.1 溶解性实验

* 1996年9月28日收到初稿, 10月28日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59482003)

按制粉要求比例配制一定浓度的 $Zr(IV)+Y(III)$ 或 $Zr(IV)+Ce(III)$ 水溶液, 在恒温摇床中以注入法少量多次地将该溶液加入一定浓度的 AOT-isooctane 有机溶液, 直至有混浊现象出现, 记录注入的累积体积. 同样地研究氨水在反胶团中的溶解性.

3.2 制粉实验

取含金属离子和氨水的两种反胶团溶液, 常温下混合, 磁力搅拌 3min, 将沉淀离心分离, 以酒精洗涤三次至无 Cl^- 存在, 常温下干燥 24h, 转移至马福炉中 $600^\circ C$ 恒温焙烧 3h, 得到白色氧化物粉末.

4 结果与讨论

如图 1、2 所示: 氨水和金属离子在反胶团中的溶解量均随 AOT 浓度的提高而增加, 也随温度的增加而增大(纵坐标表示在 1mL 有机溶液中的溶解量). 然而当 AOT 浓度及温度恒定时, 金属离子浓度的增大导致其在反胶团中溶解度的降低(图 3), 这可能是由静电效应造成的, 即更多电荷的引入使反胶团内核被压缩, 胶团变小, 溶盐能力降低.

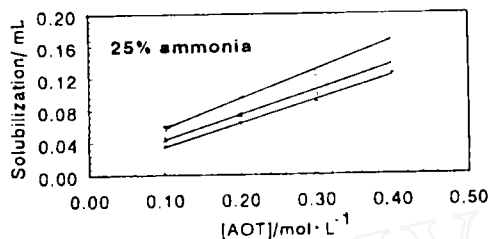


图 1 氨水在反胶团中的溶解行为

Fig.1 Solubilization behavior of ammonia in reverse micelles

+ $20^\circ C$; Δ $30^\circ C$; \circ $40^\circ C$

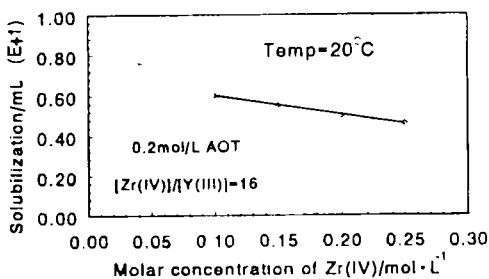


图 3 Zr 浓度对其在反胶团中溶解度的影响

Fig.3 Effect of $[Zr(IV)]$ on its solubility in reverse micelles

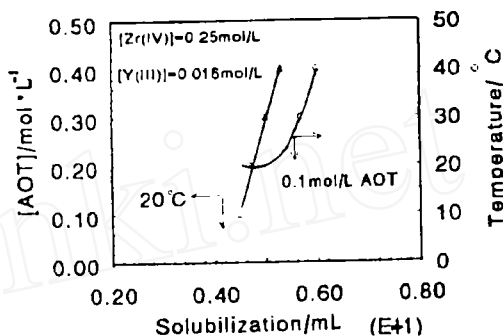


图 2 $Zr(IV)+Y(III)$ 在反胶团中的溶解行为

Fig.2 Solubilization behavior of $Zr(IV)+Y(III)$ in reverse micelles

表 1 给出了光散射法 (dynamic light scattering, DLS) 测定反胶团水力直径的实验结果, 其中 Q 表示反胶团颗粒的分散度, Q 值越小, 说明分散的越均匀. 可以看出: 水含量一定时, 含金属离子的反胶团比不含的小, 且随金属离子浓度的提高, 反胶团变小, 证实了溶解度实验的推测.

图 4 是用冷冻蚀刻复形技术得到的反胶团的微观结构图. 可以看出, 反胶团为球形, 似呈窄分布, 但有丛聚发生, 这与它的动力学特性有关, 即反胶团总是在不断地解离与重组. 由 (a) 与 (b) 比较可知, 含金属离子的反胶团比无金属离子的小, 这与 DLS 结果一致.

图 5 是以反胶团为基础溶液, 采用多种制备方式获得的 $3mol\% Y_2O_3-ZrO_2$ 粉末的透射

电镜图。以下如未特别指定, 均有 $[\text{Zr(IV)}]/[\text{Y(III)}]=16$ 。(a) 的反应条件是: 40mL 0.2mol/L AOT-isooctane+0.3mL 氨水 RM(反胶团), 5mL 0.25mol/L $\text{Zr(IV)}+\text{Y(III)}$ 水溶液; (b): 50mL 0.2mol/L AOT-isooctane+1.0mL 氨水 (RM), 5mL 0.25mol/L $\text{Zr(IV)}+\text{Y(III)}$ 水溶液。可以看出所得到的粉末不能令人满意。(a) 图由于沉淀剂氨水不足量, 粉末呈无序状态, (b) 图中虽可分辨出单颗粒, 但仍只是部分有序。

表 1 确定反胶团水力直径的 DLS 实验结果

Table 1 Results of DLS experiments with the hydrodynamic diameter of reverse micelles determined

$[\text{AOT}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$	$[\text{Zr(IV)}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Diameter/ \AA	Q
0.2	5.6	0	73.6	0.14~0.17
0.2	5.6	0.1	69.4	0.12~0.21
0.2	5.6	0.15	50.4	0.20~0.25
0.2	5.6	0.20	49.0	0.17~0.26

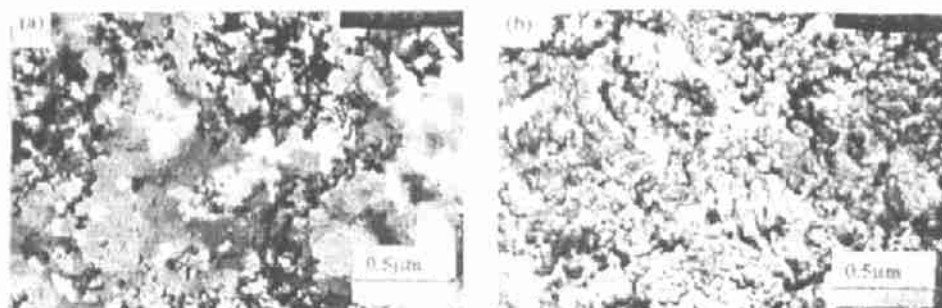


图 4 含有 (a) 和不金属离子 (b) 反胶团的微观结构

Fig.4 Microstructure of reverse micelles with the presence of metal ions (a) and without it (b)

以上说明仅氨水在反胶团中并不能制得较好颗粒。图 5(c) 和图 5(d) 是同一个样品的两个不同形貌, 反应条件为: 50mL 0.2mol/L AOT-isooctane+2.50mL 氨水 (RM), 以 0.5mL Tween 和 1mL Span 80 超声乳化的 5mL 0.25mol/L $\text{Zr(IV)}+\text{Y(III)}$ 水溶液。可以看出, 有极细小的颗粒被合成 [(a)~5nm, (b)~3nm], 然而这些小颗粒排列在一起, 形成无法再分散、有明显边界的、不同形貌的大颗粒。可以认为: 大颗粒的形貌承袭了含金属离子的乳状液的形状, 沉淀被局限于乳状液中, 含有氨水的反胶团则被乳状液再包容, 与周围的金属离子发生反应, 形成在半微观环境中的微观小颗粒。图 5(e) 是以两个反胶团溶液混合得到的颗粒 TEM 图象, 条件是: 40mL 0.2mol/L AOT-isooctane+1.5mL 0.25mol/L $\text{Zr(IV)}+\text{Y(III)}$ (RM), 20mL 0.2mol AOT-isooctane+0.4mL 25% 氨水 (RM)。可以看出, 颗粒大部分呈球形, 平均粒径大约 13nm。图 5(f) 是以含金属离子的反胶团溶液与氨水反应得到颗粒的 TEM 图, 条件为: 40mL 0.2mol/L AOT-isooctane+1.5mL 0.25mol/L $\text{Zr(IV)}+\text{Y(III)}$ (RM), 0.6mL 氨水。仍然得到了超细颗粒, 平均粒度 15nm。由此可见, 金属离子以反胶团溶液形式存在是利用反胶团制备氧化物超细颗粒的必要条件。

事实上, 分析在反胶团环境下所得到的沉淀物发现, 它们为絮状物 (图 6)。由于透射电镜分辨率的限制, 我们将电镜照片再放到体视光学显微镜下观察, 发现絮状物中均包含着无数个极其细小的颗粒, 粒度在 0.5~3nm, 分散均匀, 这些小颗粒彼此相连, 构成网状结构。

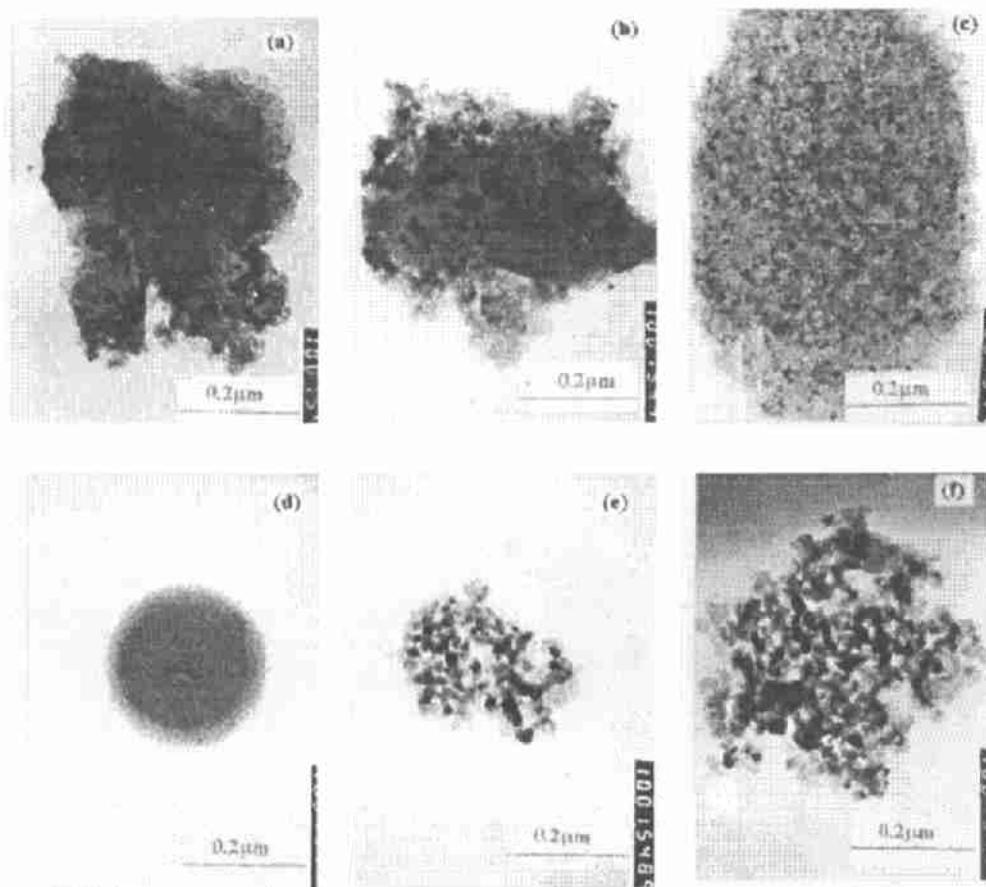


图 5 以不同方式利用反胶团所制备的 3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉末的 TEM 图像

Fig.5 TEM images of 3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ powders prepared with reverse micelles in different manners

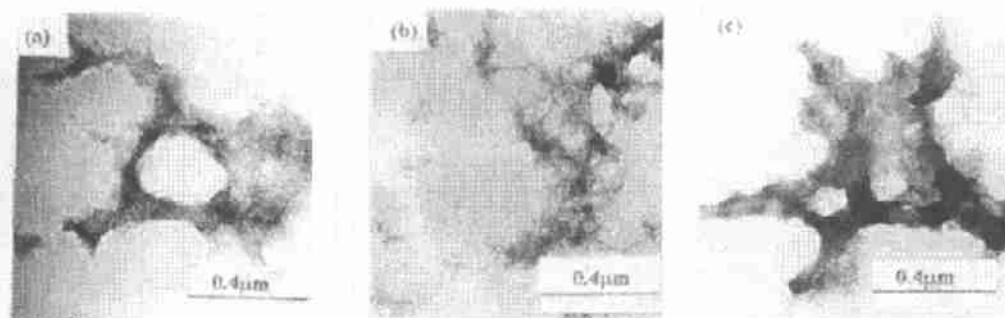


图 6 用两个反胶团反应所得到的沉淀物形貌

Fig.6 Morphology of the precipitate obtained by reaction of two reverse micelles

Reverse micelles used: (a) 40mL 0.2mol/L AOT-isooctane with 1.5 mL 0.10mol/L Zr(IV) plus Y(III) and 40mL 0.1mol/L AOT-isooctane with 1mL 25% ammonium; (b), the same as (a) but $[\text{Zr(IV)}]=0.15\text{mol/L}$, (c) the same as (a) but $[\text{Zr(IV)}]=0.2\text{mol/L}$

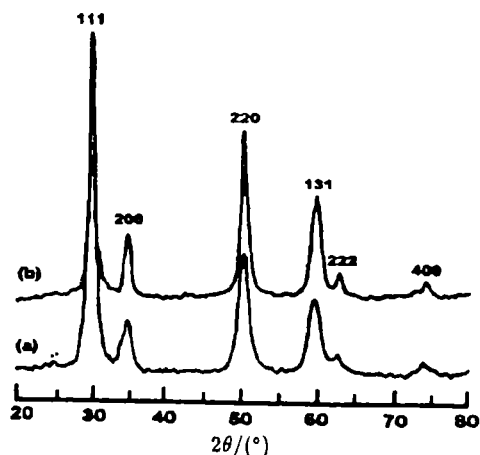


图 7 掺 Y 氧化锆 (a) 和掺 Ce 氧化锆 (b) 的 X 射线衍射图样

Fig.7 XRD patterns of Y-doped ZrO_2 (a) and Ce-doped ZrO_2 (b) ultrafine powders. Reverse micelles used: (a) 200mL 0.2mol/L AOT-isooctane with 2mL 0.5mol/L Zr(IV) plus Y(III) and 50mL 0.2mol/L AOT-isooctane with 2.5mL 25% ammonia, (b) The same as in (a) except Y(III) is replaced by Ce(III)

我们确信如此小的颗粒是使用反胶团的结果，而这些反胶团比颗粒的尺寸要大一些。 Zr 浓度对小颗粒的大小影响不明显，经热处理后，颗粒在晶化的同时长大。

用同样的方法可以制备 CeO_2 稳定的 ZrO_2 超细粉。图 7 给出了所制备的 3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 和 6mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 X 射线衍射分析结果。制备条件见图下标注。可见所得粉末均为四方相氧化锆，达到了预想的目的。

5 结论

将金属离子溶于反胶团是利用反胶团制备超细颗粒的必要条件，沉淀剂可以在反胶团中，也可以是小体积的水相溶液。利用该方法制备获得了 $<20\text{nm}$ 的 Y_2O_3 和 CeO_2 稳定的四方相 ZrO_2 。

参 考 文 献

- 1 Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, et al. *Colloids and Surfaces*. 1982, 5: 209.
- 2 Boutonnet M, Kizling J, Touroude R, et al. *Appl. Catal.*, 1986, 20: 163.
- 3 Lianos P, Thomas J K. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 125: 299.
- 4 Steigerwald K L, Alivisatos A P, Gibson J M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110: 3046.
- 5 Gobe M, Kon-no K, Kandori K, Kitahara A. *J. Coll. Interf. Sci.*, 1983, 93: 293.
- 6 Lopez-Quintela M A, Rivas J. *J. Coll. Interf. Sic.*, 1993, 158: 446.
- 7 Tricot Y M, Rafaeloff R, Emeren A, et al. *ACS Symp. Ser.*, 1985, 278: 99.
- 8 Yamavehi H, Ishikawa T, Kondo S. *Colloids and Surfaces*, 1989, 37: 71.
- 9 Osseo-Asare K, Arriagada F J. *Colloids and Surfaces*. 1990, 50: 321.
- 10 杨传芳, 洪 滨, 陈家镛. 化工冶金, 1996, 17: 71.

Study on the Preparation of Stabilized Ultrafine Zirconia Powders by Using Reverse Micellae

YANG Chuanfang CHEN Jiayong

(*Young Scientist Laboratory of Separation Science and Engineering Institute of Chemical Metallurgy,
Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 China*)

Abstract

The solubilization behavior of metal ions and ammonia solution in AOT-isooctane-water reverse micelles was investigated by injection method, the size of reverse micelles was then determined with dynamic light scattering technique, and the microstructure of reverse micelles containing metal ions was characterized by using freeze fracture electron microscopic technique. With these micellar solutions, Y_2O_3 and CeO_2 stabilized ultrafine zirconia powders were prepared accordingly. Different kinds of preparative manners were tried to examine their effects on the quality of powders thereby derived. It was found that the swollen of metal ions in reverse micelles was an essential condition for obtaining a powder with good quality.

Key words reverse micelles, microstructure, stabilized zirconia, ultrafine powder