

胶体稳定性对 ZrO₂ 包覆聚苯乙烯球效果的影响

[Turbiscan 陶瓷应用]

引自 Macroporous ZrO₂ ceramics prepared from colloidally stable nanoparticles building blocks and organic templates

介绍

多年来，材料研发者一直热衷于将具有优秀的烧结和机械性能的陶瓷纳米粒子作为研究热点。而且，带有有机模板的陶瓷纳米颗粒具有增强性能的优势，例如，机械性能、电性能、热性能、离子电导性能、光学性能等。虽然纳米级陶瓷粉末提供了在低烧结温度下生产致密陶瓷的可能性，但需要致密，均匀的生坯，因此，需要高固体含量的稳定浆料。胶体工艺作为一种生坯成型技术，已被公认为具有改善陶瓷零件的均匀性和性能的优点。然而，纳米颗粒的聚集趋势使得制备高固相含量的浆料变得困难。近年来，研究和开发了一种胶体混合技术，通过在亚微米或微米颗粒上覆盖纳米颗粒来制备陶瓷纳米复合材料。

本文中，利用 ZrO₂ 包覆聚苯乙烯球制备了纳米复合材料，利用 Turbiscan 多重光散射仪分析了 pH 值对于纳米 ZrO₂ 悬浮液稳定性的影响，并用 SEM 表征了不同 pH 值下的包覆效果和烧结后的陶瓷表面。

材料和方法

3mol% 的氧化钇稳定氧化锆悬浮液（市售），平均粒径 75nm，比表面积 37.9m²/g。

8.2wt% 的聚苯乙烯微球悬浮液（市售），作为有机模板，颗粒尺寸 1 μm。

由于纳米粒子高度絮凝，收到的 ZrO₂ 悬浮液团聚体尺寸达到了 30 μm，所以使用超声法打碎絮凝，并用 5000 rpm 的离心速度离心 1s 钟，得到 0.91 vol% 的 ZrO₂ 悬浮液。然后将 5.7 ml 的聚苯乙烯悬浮液滴入到 8 ml 纳米 ZrO₂ 剧烈搅拌的悬浮液中。搅拌 24 h 后，用石膏模法制备坯体，铸型样品在室温下干燥 48 小时，然后在 1000 和 1400℃ 温度下加热 2 小时，加热速度为 100℃/h。

在制备过程中，利用 Turbiscan 多重光散射仪测量不同 pH 值下的 ZrO₂ 悬浮液稳定性，测量不同 pH 值时 ZrO₂ 颗粒、PS 颗粒、ZrO₂ 包覆 PS 颗粒的 Zeta 电位，粒度分布，并用 SEM 表征不同 pH 的包覆效果和最终烧结后的陶瓷微观结构。

结果和讨论

1. 不同 pH 值时 ZrO₂ 颗粒、PS 颗粒、ZrO₂ 包覆 PS 颗粒的 Zeta 电位

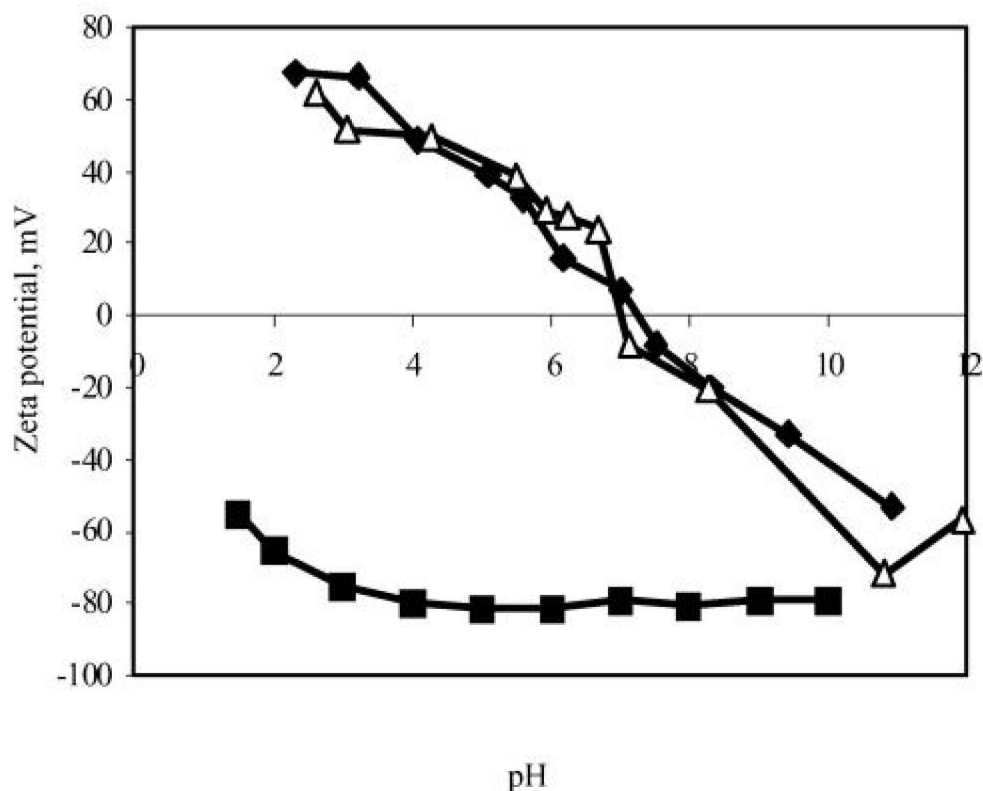


Fig. 1. Zeta-potential plots of the suspensions: PS spheres (■), nano-ZrO₂ particles (△), and PS spheres coated with nano-ZrO₂ particles (◆).

在异质絮凝包覆工艺中，关键问题是在 pH 值相同的情况下，得到带有相反电荷的有机模板和纳米粒子。从上图可见，在酸性条件下，纳米 ZrO₂ 颗粒具有正电荷，而 PS 球具有负电荷，并且各自的 zeta 电位绝对值均大于 40mV，说明各自能形成稳定的分散体系。当 pH 逐渐升高，ZrO₂ 颗粒的 zeta 电位明显降低，并在 pH 接近 7 时达到等电点。ZrO₂ 包覆的 PS 球的 zeta 电位曲线与 ZrO₂ 颗粒的基本一致，表明 PS 球表面有效地覆盖了 ZrO₂ 粒子。

2. 纳米 ZrO₂ 悬浮液在不同 pH 值下的沉降行为

Turbiscan 多重光散射仪数据表明，澄清厚度随时间的增加而增加，pH 值为 4 的悬浮液使澄清厚度缓慢增加，pH 值高于等电点时，悬浮液的澄清厚度迅速升高。结果表明，在 pH4 条件下得到了较稳定的悬浮液。

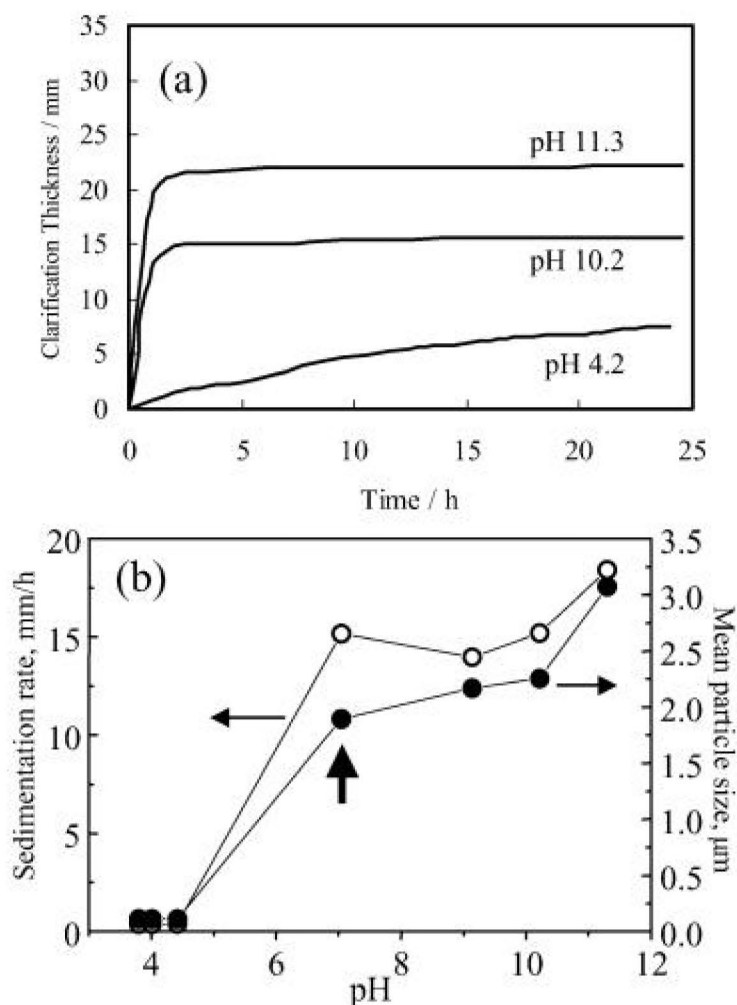


Fig. 2. (a) Sedimentation behavior of nano-ZrO₂ suspensions at various pHs. (b) Mean particle size and average sedimentation rates as a functional of pH.

图 2b 展示了平均粒径和平均沉降速率随 pH 值的变化规律。图中垂直箭头所示，当达到悬浮液 pH 值达到等电点 7 时，平均粒径和平均沉降速率均急剧增加。pH 在 5 以下时，悬浮液稳定，初始粒径小，沉降速率很低。但是，由于纳米 ZrO₂ 颗粒的聚集和沉降速率的增加，使得 pH 值较高的悬浮液变得不稳定。pH5 以上，zeta 电位小于 40mV，分散体系是不稳定的。所以，应在酸性条件下将两个悬浮液混合，由于电荷相反的 ZrO₂ 粒子与 PS 粒子之间存在较大的静电引力，当两种悬浮液混合时，纳米 ZrO₂ 粒子会沉积在 PS 球表面。如果在较高 pH 值混合，由于 ZrO₂ 悬浮液稳定性变差，而且带点电荷相同，ZrO₂ 颗粒就不能有效的包覆在 PS 球的表面。

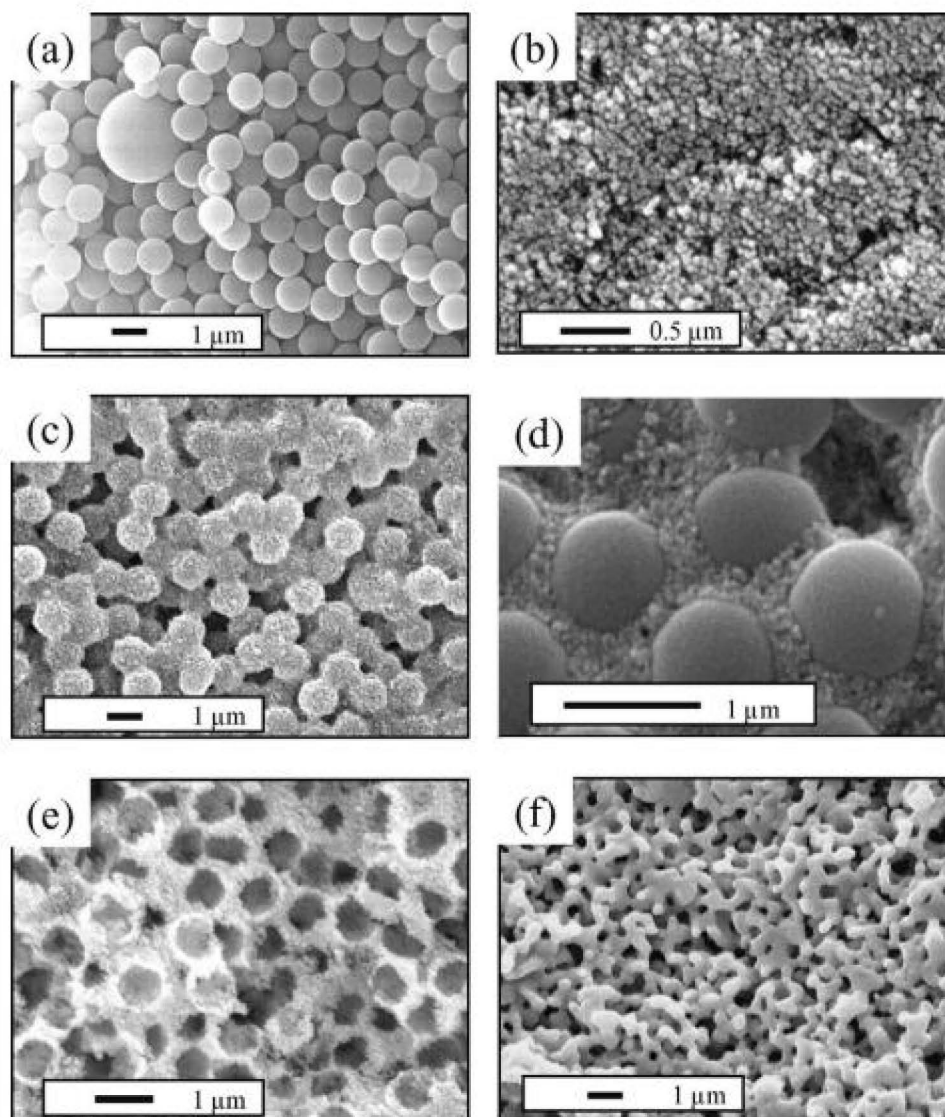


Fig. 4. SEM micrographs of (a) PS particles, (b) nano-ZrO₂ particles, (c) nano-ZrO₂-coated PS spheres prepared at pH 4, (d) PS spheres coated with nano-ZrO₂ at pH 10, and sintered surfaces after sintering the coated particles at (e) 1000 and (f) 1400 °C.

图 4 为 PS 球、纳米 ZrO₂ 和纳米 ZrO₂ 包覆 PS 球的 SEM 显微照片，以及在 1000 和 1400 °C 温度下烧结的样品表面。从 pH = 4 时水分散的纳米 ZrO₂ 颗粒的 SEM 图像(图 4b) 可以看出，纳米 ZrO₂ 颗粒几乎没有团聚或聚集，说明纳米 ZrO₂ 悬浮液分散性较好。纳米 ZrO₂ 包覆 PS 球的 SEM 显微照片球体如图 4c 所示，与未包覆的 PS 颗粒图 4a 的光滑表面相比，PS 颗粒的表面变得粗糙，这表明纳米 ZrO₂ 颗粒对 PS 表面的有效覆盖。观察到在 PS 表面均匀包覆少量粒径均匀的纳米 ZrO₂ 颗粒。此外，纳米 ZrO₂ 颗粒大部分沉积在 PS 颗粒的表面，而在被包覆颗粒之间的孔隙中几乎没有沉积。纳米 ZrO₂ 包覆的 PS 球之间形成了一些细颈，说明包覆的 PS 球絮凝性不是很好，这与 Turbiscan

测量的沉降结果吻合较好。另一方面，我们观察到分散在 pH10 下的纳米 ZrO_2 粒子没有被涂覆在 PS 球的表面(图 4d)。

图 4e 和图 4f 为胚体在 1000°C 和 1400°C 下烧结后的结构照片，PS 聚苯乙烯球被烧光后，在样品中呈现紧密排列和均匀分布的气孔，这表明生胚足够致密和均匀，也就是说稳定的胶体有助于颗粒表面的有效包覆，从而达到优秀的分散均匀性和表面均匀的包覆。此结果表明，胶体混合工艺可用于制备大孔陶瓷，并提高其强度。

结论

本工作证明了纳米 ZrO_2 和 PS 球悬浮液的胶体稳定性对于纳米 ZrO_2 包覆 PS 表面的重要性。虽然在这项工作中，只使用了纳米 ZrO_2 粒子，但胶体混合过程可以很容易地应用于各种不同的陶瓷材料中。**Turbiscan 多重光散射仪**非常适合表征高浓度陶瓷分散体系的稳定性，并且可以用于表征高固体含量的浆料的均匀性。

