

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※

※

※ 以逆微乳膠法控制奈米複合粒子大小及組成 ※

※

※※

計畫類別：個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-006

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：戴怡德      國立台灣大學化工系

計畫參與人員：邱憲義      國立台灣大學化工系

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學化學工程學研究所

中華民國九十一年七月三十一日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 以逆微乳膠法控制奈米複合粒子大小及組成

### Control of Particle Size and Composition of Nanoparticles by Using the Reverse Microemulsion Technique

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-006

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：戴怡德 國立台灣大學化工系

計畫參與人員：邱憲義 國立台灣大學化工系

#### 一、中文摘要

本研究是以逆微乳膠沈澱技術製備分散良好的含鈮氧化鋯奈米粒子。該逆微乳膠系統以 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) 為界面活性劑，1-hexanol 為油相，而水相分別為硝酸氧鋯、硝酸鈮之混合水溶液與氨水。在分別配製兩種逆微乳膠溶液後，使其混合反應形成含鈮氧化鋯先驅體的膠狀物，經過清洗、過濾等步驟並適當的熱處理後可得正方晶相為主的含鈮氧化鋯奈米粒子(TZP)。本研究首先探討影響氧化鋯奈米粒子外觀與粒徑分佈的主要變數，例如含水量、界面活性劑用量等。並分析 TZP 粉體組成的均勻性。再找出粒徑分佈良好與聚集程度較小的實驗條件，以 HMDS (Hexamethyldisilazane) 去表面羥基處理後，再經適當的熱處理，以比較兩種 TZP 成品在外觀、大小、粒徑分佈與比表面積上的差異。

關鍵詞：逆微乳膠，氧化鋯，奈米粒子，TZP

#### Abstract

Zirconia powder is synthesized via two reverse microemulsions. In this system, two solutions of reverse microemulsion, one containing  $Zr^{4+}$ 、 $Y^{3+}$  aqueous droplets and the other aqueous ammonia droplets, with the same water/oil (W/O) ratio are prepared separately and mixed together to form a

slurry of  $ZrO_2$  precursors. Then the precursors are retrieved and calcined to form tetragonal  $ZrO_2$ (TZP). The preparation conditions that affect the morphology, degree of agglomeration and particle size are investigated, including water to oil ratio and water to surfactant ratio. Morphology and distribution of zirconia nanoparticles are examined by TEM, and then a set of operation conditions suitable for producing good quality of product was chosen for investigating the effect of HMDS treatment on the removal of surface hydroxyls and thus on the particle size and surface area.

Keywords: reverse microemulsion, zirconia, nanoparticles, TZP.

#### 二、緣由與目的

氧化鋯及以氧化鋯為基礎的陶瓷，具有高硬度、高韌性及化學穩定性，為優異的陶瓷材料。它也是一種擁有極佳機械強度及破壞韌性 (fracture toughness) 結構的陶瓷物質，即所謂的“超級塑性”<sup>[1]</sup>。雖然氧化鋯有諸多的優點，但是純的氧化鋯在 1000°C 以上的溫度，會因正方晶相與斜方晶相的相轉變時，伴隨著明顯的體積變化，此現象稱麻田散變態 (Martensitic Transformation)，會使氧化鋯材質產生裂痕。此重大的缺點致使純氧化鋯陶瓷無法直接運用，必須加入如： $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$  等安定劑，形成穩定的氧化鋯 (Stabilized Zirconia) 才能應用。依加入安定

劑量的多寡區分成安定化氧化鋯(Fully Stabilized Zirconia : FSZ)與部分安定氧化鋯(Partial Stabilized Zirconia : PSZ)<sup>[2]</sup>。以安定劑 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為例,加入 2~4mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化鋯,經高溫燒結後可以得到正方晶相為主的結構,稱為 TZP (Tetragonal Zirconia polycrystalline)。

以化學法所合成的奈米級氧化鋯先驅體經煨燒處理後易使相鄰的粒子燒結在一起,形成較大的聚集體(aggregate),破壞了原本球形的外觀。其因是先驅體粒子表面具有許多羥基(-OH),致使粒子很容易聚集在一起,若經過煨燒程序通常會形成奈米粒子連接的多孔性材質,很難控制結晶大小與凝聚的程度,不易合成出完全分散的奈米級氧化物。我們可以經由事先在煨燒過程前加入一惰性官能基,例如無法凝結的矽氧基,來取代表面的羥基群,如此在熱處理過程,粒子與粒子間不會因為表面官能基的反應而拉近,達到有效抑制晶粒成長的目的<sup>[3]</sup>。

### 三、結果與討論

圖一為 Water/CTAB/Hexanol 之相圖<sup>[4]</sup>,折線所涵蓋之區域代表可以形成穩定的逆微乳膠溶液。需注意的是此相圖的水相溶液為純水,而本研究採用的水相溶液為硝酸氧鋯、硝酸鈮混合水溶液與氨水溶液,但在我們所選取的實驗條件下硝酸氧鋯、硝酸鈮混合水溶液與氨水溶液都可以形成逆微乳膠溶液。圖一中“▲”號為本研究所選擇的實驗條件,我們將之以 A、B、C、D、E 順序編號。本研究探討兩主要的變數,一為逆微乳膠之含水量變化,另一為界面活性劑用量的影響。我們定義水相與油相之質量比為  $W$  ( $[\text{water}]/[\text{Hexanol}]$  mass ratio),界面活性劑對油相之質量比為  $S$  ( $[\text{CTAB}]/[\text{Hexanol}]$  mass ratio)。圖一中 A、B、C 為固定含水量 $[\text{water}]/[\text{hexanol}]$ 僅變化界面活性劑用量 $[\text{CTAB}]/[\text{Hexanol}]$ 之實驗組。實驗條件 B、D、E 為僅變化含水量之實驗組。藉由這兩組實驗找出粒徑變

化與聚集程度的趨勢,並探討適於製備聚集程度最小的氧化鋯粉體之實驗條件。

#### (一)水油比操作條件的影響

圖二為固定水相反應物濃度與煨燒程序,逆微乳膠組成條件為  $S=0.3, W=0.15$  所製備的含鈮氧化鋯先驅體以 650°C 煨燒一小時後的 TEM 照片。由 TEM 照片中可以看出含鈮氧化鋯一次粒子呈現球形的外觀,並且鬆散的聚集成二次粒子。我們由 TEM 照片上觀察到的一次粒子,取其中 50 顆來量測粒徑並求其平均值後,得到平均粒徑與逆微乳膠組成條件列於表一。實驗條件 A、B、C 為一系列固定含水量 ( $W=0.1$ ),只變化界面活性劑用量之實驗組。我們發現界面活性劑用量對粒徑的影響並不十分顯著,但有隨量增加而減小之趨勢,即由 17nm 變至 15nm,而且隨著界面活性劑用量越高則一次粒子會形成較緊密的聚集。實驗條件 B、D、E 為固定界面活性劑用量 ( $S=0.3$ ),變化含水量的實驗組。雖然含水量由  $W=0.1$  至  $W=0.2$  變化一倍,理論上微胞粒徑會變大則氧化鋯奈米粒子的粒徑應該也會有變化<sup>[5]</sup>,可是由結果卻無法看出含鈮氧化鋯一次粒子的粒徑有明顯的變化。

我們將不同逆微乳膠組成條件下所製備的含鈮氧化鋯先驅體粉末皆隨機取五次以硫酸溶解後作 ICP 定量組成的分析。發現不同逆微乳膠組成條件下所製備的含鈮氧化鋯先驅體中,鈮可以均勻的分散在氧化鋯粉體中。而以 EPMA 分析煨燒後的含鈮氧化鋯粉體組成也顯示相同的結果(每個實驗條件皆隨機取五點分析)。所以由 ICP 及 EPMA 分析的結果可證明以逆微乳膠沈澱法所合成的含鈮氧化鋯粉體之組成具有良好的均勻性。

#### (二)HMDS 的效應

在經逆微乳膠法所製得之氧化鋯先驅體中,通常包含著具有大量羥基(-OH)的非晶型物質。我們以 HMDS 來取代其表面的

羥基群，且 HMDS 在 300°C~500°C 分解後會沿著晶體邊界生成諸如 SiO<sub>2</sub> 等次級粒子 (secondary particles)，其在煅燒過程會對結晶邊界產生“釘紮” (pinning) 效果，而達到抑制晶粒成長的目的<sup>[6]</sup>。

為了確定 HMDS 之矽氧基是否取代了表面羥基，我們是將樣品以 UV 頻譜儀做測試(圖三)。經實驗發現表面羥基和含水先驅體所吸附的水在 UV 頻譜儀上的大約 1180、1390 及 1720nm 左右證明有很強的吸收作用(曲線 1)。而經由 HMDS 在 150°C 時的處理之樣品(曲線 2)，顯示已經將部分氫氧基移除，代表 HMDS 已取代了部分的表面羥基。

含鈮氧化鋯先驅體煅燒後經以 XRD 分析發現，煅燒在溫度從 650°C 到 1050°C 的過程中，XRD 繞射峰曲線的強度會一直隨著煅燒溫度至 1050°C 而逐漸增加，顯示結晶度不斷增進，且均產生正方晶相的 ZrO<sub>2</sub>(圖四)，而經過 HMDS 處理之氧化鋯先驅體煅燒後，其結晶度也會隨溫度增加而增加。圖五為經 XRD 半高寬法由 Deby-Scherrer 方程式所計算得含鈮氧化鋯粉體於各煅燒溫度的晶粒大小。由結果可看出經 HMDS 處理過的先驅體經 1050°C 下煅燒後，其晶粒大小仍然可以保持在 18 nm，而未以 HMDS 處理的 ZrO<sub>2</sub> 在 1050°C 煅燒後，其晶粒大小卻成長至 43 nm。

我們將樣品測其 BET 比表面積，實驗中發現未先經 HMDS 去表面羥基處理的 ZrO<sub>2</sub>，隨著溫度的升高和熱處理時間的增加，其比表面積皆會隨之減少，由 550°C 時的 84m<sup>2</sup>/g 降至 850°C 的 29 m<sup>2</sup>/g，減少的速率非常快(圖六)。而如文獻中所敘述，經過 HMDS 先前處理的 ZrO<sub>2</sub> 則顯現出強烈的效用，雖然也隨著溫度的升高和熱處理時間增加，其比表面積也會隨之減少，不過和未經 HMDS 處理的 ZrO<sub>2</sub> 大不相同的是其緩慢減少，由 550°C 時的比表面積約 169 m<sup>2</sup>/g 降至 850°C 時約 102

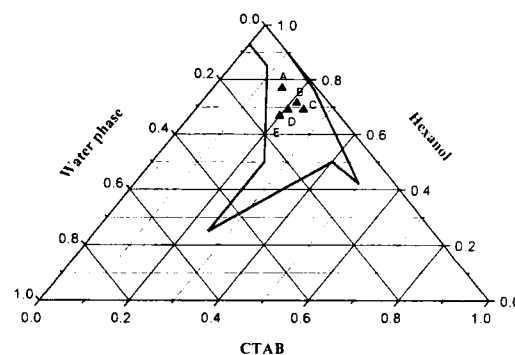
m<sup>2</sup>/g，而且比表面積較未處理者大許多，如此於觸媒的應用上應可有較高之效能。

#### 四、計畫成果自評

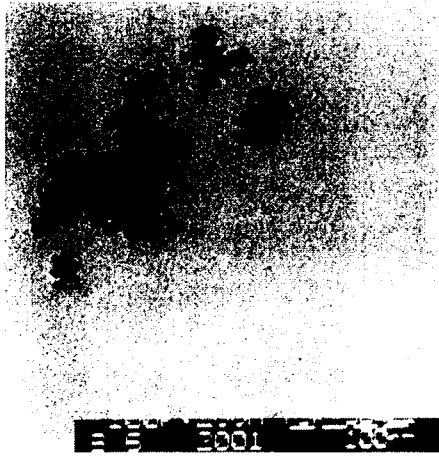
本研究以 Water/CTAB/1-Hexanol 逆微乳膠系統成功地合成了含鈮氧化鋯奈米粒子。我們發現含水量與界面活性劑量的變化並不會明顯的影響含鈮氧化鋯奈米粒子的粒徑。但是在固定水量下，含鈮氧化鋯奈米粒子的粒徑會隨著界面活性劑用量增加而稍有變小的趨勢。經由 ICP 與 EPMA 的分析結果得知鈮可以均勻的分散在鋯中，使得整個含鈮氧化鋯粉體具有均勻的組成。而以 HMDS 去表面羥基處理後，則可以有效抑制氧化鋯於高溫煅燒時晶粒成長並可保留較高的比表面積。

#### 五、參考文獻

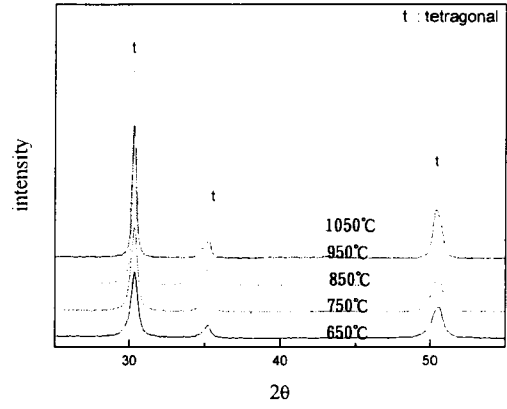
- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nature* **258**(1975)703.
- [2] S. Saito, "Fine Ceramics", (Elsevier Press, New York, 1988) p.172.
- [3] N. L. Wu, S. Y. Wang, and I. A. Rusakova, *Science* **285**(1999)1375.
- [4] N. Lufimpadio, J. B. Nagy, and E. G. Derouane, "Surfactants in Solution", 3(Plenum Press, New York, 1984) p.1483.
- [5] J. B. Nagy, *Colloids Surf.* **35**(1989)201.
- [6] 吳同峰, "奈米氧化鋯粉體之製作與分析", (台大碩士論文, 2000).



圖一 Water/CTAB/Hexanol 逆微乳膠系統的相圖，”▲”為所選取的實驗組成



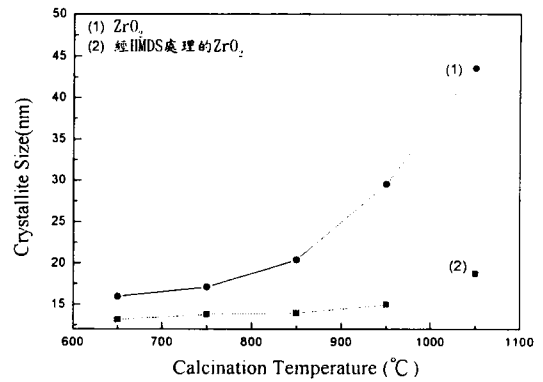
圖二 S=0.3 W=0.15 逆微乳膠組成條件所製備的含鈮氧化鋯先驅體以 650°C 煅燒一小時的 TEM 照片。



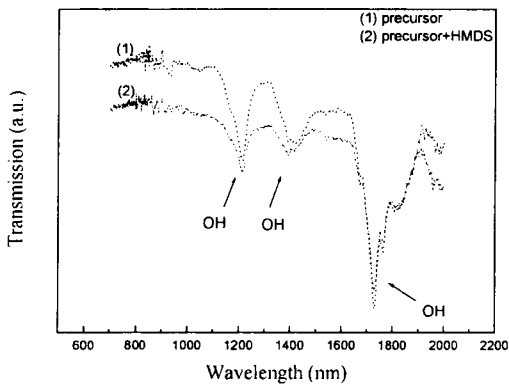
圖四 含鈮氧化鋯先驅體粉末於各溫度煅燒之 XRD 圖譜

表一 不同逆微乳膠組成下，所合成出的含鈮氧化鋯粉體的平均粒徑

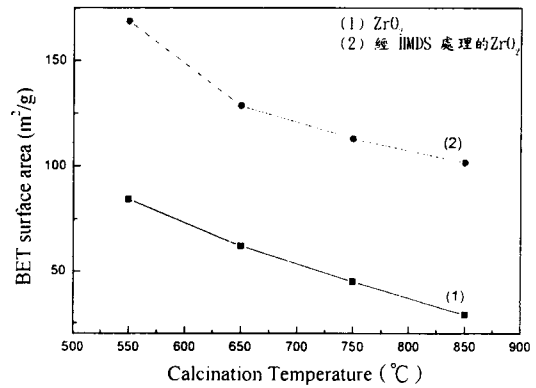
	Microemulsion composition	Particle size (nm)
A	S=0.2 W=0.1	17.2
B	S=0.3 W=0.1	16.4
C	S=0.35 W=0.1	15.6
D	S=0.3 W=0.15	16.3
E	S=0.3 W=0.2	15.3



圖五 含鈮氧化鋯晶粒大小與溫度的關係



圖三 UV 頻譜圖



圖六 含鈮氧化鋯之比表面積與溫度的關係