

中文摘要

本研究以逆微乳膠沈澱技術製備分散良好的氧化鋯納米粒子。該逆微乳膠系統以 CTAB 為界面活性劑，油相為 1-hexanol，水相分別為硝酸氧鋯與氨水水溶液。首先分別配製硝酸氧鋯與氨水之逆微乳膠溶液，兩者混合反應後形成含有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以正方晶相為主的氧化鋯納米粒子。本研究首先進行小規模實驗，並探討影響氧化鋯納米粒子外觀與粒徑分佈的主要變數，例如含水量、界面活性劑用量與氨水濃度等。粉體的外觀、粒徑分佈與聚集程度係以 TEM 分析氧化鋯納米粒子的外觀與粒徑分佈，並找出粒徑分佈良好與聚集程度最小的實驗條件，再進行放大實驗。在大實驗中以五升反應槽進行實驗亦針對產量、產率與聚集程度作有系統的探討。

Abstract

Zirconia powder is synthesized via two reverse microemulsion. In this system, two solution of reverse microemulsion, one containing Zr^{4+} 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 . The preparation conditions that affect the morphology, degree of agglomeration and particle size are investigated, including water to oil ratio, water to surfactant ratio, and concentration of aqueous solution. Morphology and distribution of zirconia nanoparticles are examined by TEM, and then a set of operation conditions of better product quality was chosen for the large-scale experiment. In large-scale experiment, a five-liter reactor is applied to synthesize ZrO_2 nanoparticles. The product, product yield and degree of agglomeration are investigated and compared with that of small-scale experiment.

Key Word: Microemulsion, Zirconia, nanoparticles.

計畫緣由與目的

逆微乳膠法製備納米研磨技術之研究為兩年期的研究計畫，其目的為製備化學機械研磨液中所用之納米級研磨微粉。研磨微粉的材質隨用途而異，常見的有 Si, Al, Zr 及 Ce 等氧化物。本研究原本計畫以超臨界逆微乳膠法製備氧化鋁的研磨微粉，不過由於超臨界狀態下氧化鋁的逆微乳膠溶液不穩定，無法製得球形分散良好的納米級微粉。經由文獻整理，我們發現常壓狀態下 water/CTAB/n-hexanol 系統之逆微乳膠穩定範圍大，含水量比超臨界狀態更高。故我們選擇了 water/CTAB/n-hexanol 逆乳膠系統。經過一系列的實驗我們發現以此逆微乳膠系統所製備的氧化鋁微粉之 α 相轉換溫度較傳統的沈澱法為低，尤其是添加晶種後更可以將 α 相轉換溫度降低至 1000 以下，但

是仍舊面臨了氧化鋁粉體發生頸接現象的困難，經推測應為硝酸鋁影響微胞之穩定性以致於煅燒後不易製得分散之球形氧化鋁粉體。在氧化鋁的研究獲得初步的結果後，本實驗室以 water/CTAB/n-hexanol 逆乳膠系統製備氧化鋯納米粒子。首先分別配置硝酸氧鋯與氨水之逆微乳膠，兩者混合反應後形成含有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以正方晶相為主的氧化鋯納米粒子。本研究首先進行小規模實驗，並探討影響氧化鋯納米粒子外觀與粒徑分佈的主要變數，例如含水量、界面活性劑用量與氨水濃度等。並找出粒徑分佈良好與聚集程度最小的實驗條件，再進行放大實驗。在大實驗中以五升反應槽進行實驗亦針對產量、產率與聚集程度作有系統的探討。

實驗

藥品

硝酸氧鋇 (Zirconium nitrate hydrate)購自 ALDRICH 公司, 氨水(28wt%)購自 NACALAI TESQUE 公司, CTAB(Cetytrimethylammonium bromide) 購自 ALDRICH 公司, 1-Hexanol (98.9%)為日本 TEDIA 公司產品, 以上的藥品均沒有純化而直接使用, 本實驗所用的水均為去離子水, 由 Branstead 公司 NANO pure 超純水機處理而得, 電阻(resistibility)為 18.0Ω M-cm。

步驟

首先分別配置硝酸氧鋇與氨水的逆微乳膠溶液, 此兩種逆微乳膠溶液的水相、油相與界面活性劑的比例均相同。將硝酸氧鋇與氨水之微乳膠溶液緩緩的混合, 沈澱反應迅速發生, 而原本澄清透明的溶液則變為混濁並生成膠狀物懸浮。此混合溶液持續以磁石攪拌一小時, 以確保有充分時間進行反應。此混合液經靜置後會有相分離的現象, 上層為澄清透明的溶液, 下層則為包含氧化鋇先驅體之膠狀物沈澱。此膠狀物以過濾收集, 用丙酮、無水酒精等有機溶劑清洗數次以洗去大部分的界面活性劑, 最後經乾燥、研磨後以適當的煅燒程序熱處理得到氧化鋇粉體⁽¹⁾。

粉體分析

氧化鋇先驅體的熱分析, 以熱重與熱差分析儀分析之 (TGA/DTA : Ulvac/Riko TGD-7000HD) 以 10 /min 昇溫速率, 由室溫加熱至約 1000 。煅燒後之氧化鋇晶相以 XRD 分析 (Mac Science MXP-3 TXT-7266)。

煅燒後的氧化鋇粉體外觀與粒徑分析由 TEM(Hitachi-7100 Electron microscope) 與 SEM(Hitachi, S-800)兩種電子顯微鏡分析。

結果與討論

圖 1 為 Water/CTAB/Hexanol 之相圖⁽²⁾。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鋇與氨水溶液, 但在我們所選取的實驗條件下硝酸氧鋇與氨水溶液都可以形成微乳膠溶液。圖 1 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重量比為 W([water]/[hexanol] weight ratio), 界面活性劑對油相之重量比為 S([CTAB]/[Hexanol] weight

ratio)。圖 1 中 A B C 為固定含水量 [water]/[hexanol] 僅變化界面活性劑用量 [CTAB]/[Hexanol] 之實驗組。我們發現固定含水量時, 隨著界面活性劑用量增加, 則氨水會越來越難形成逆微乳膠, 甚至在 S=0.4 W=0.1 的實驗條件下, 氨水需持續攪拌 8 小時以上才能形成微乳液, 因此本研究將界面活性劑的最高用量訂為 S = 0.4。實驗條件 B、D、E 為僅變化含水量之實驗組, 在相同的 [CTAB]/[Hexanol] 下, B 至 E 的含水量變為兩倍。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鋇粉體之實驗條件。

氧化鋇粉體的熱分析

圖 2. 為先驅體的 TG/DTA 分析圖, 昇溫速率為 10 /min 由室溫加熱至 1000 的圖形。我們發現 DTA 的圖形上有三個主要的峰形成, 第一個為吸熱峰其餘兩個為放熱峰。在 148 寬而強烈的吸熱峰為殘餘的水與有機溶劑蒸發所放出的熱量, 在此溫度附近 TGA 的圖形也顯示出明顯的熱重損失。DTA 圖形亦顯示出 348 與 511 的兩個放熱峰, 其中 348 的放熱峰為燒除有機成份所放出的熱量, 有些以逆微乳膠法製備氧化鋇的文獻也有同的放熱峰發生, 但是發生的溫度不盡相同, 應為所採用的界面活性劑不同所致。511 的放熱峰被命名為 'glow exotherms', 一些以沈澱法製備氧化鋇粉體的文獻也觀察到此一現象⁽³⁾, 因為沈澱法所製備氧化鋇先驅體為氧化鋇的氫氧化物, 在此溫度將氫氧基燒除並轉相為正方晶相。根據圖 3 (B) TGA 的圖形分析, 本研究所用的界面活性劑 CTAB 並沒有明顯的熱解溫度, 其熱重損失隨著溫度上升而緩緩的下降, 至 600 時 TGA 的曲線拉平, 顯示界面活性劑與硝酸根離子等雜質於 600 時燒除乾淨。藉由 TG/DTA 的熱分析結果, 我們將氧化鋇粉體的煅燒程序訂為以 10 /min 昇溫速率, 由室溫加熱至 650 並且持溫一小時, 確保殘留於先驅體表面的界面活性劑與硝酸根離子等雜質燒除乾淨。

操作條件的影響

圖 3 為一系列固定水相反應物濃度與煅燒程序, 僅變化逆微乳膠組成條件所製備的氧化鋇先驅體以 650 煅燒一小時的 TEM 照片。TEM 觀察到的一次粒子之平均粒徑與逆微乳膠組成條件列於表 1。實驗條件 A、B、C 為一系列固定含水量, 只變化界面活性劑用量之實驗組。由圖 3, TEM 照片中可以清晰的看出氧化

鋇一次粒子呈現球形的外觀，並且鬆散的聚集成二次粒子。我們發現界面活性劑用量越高的條件下所製備的氧化鋇粉體一次粒子的粒徑越小，但是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，變化含水量的實驗組。雖然含水量由 $W=0.1$ 至 $W=0.2$ 變化一倍的水量，理論上微胞粒徑會變大則氧化鋇納米粒子的粒徑應該也會有變化⁽⁴⁾，可是由 TEM 照片上卻無法看出氧化鋇一次粒子的粒徑有明顯的變化。表一之 B、D、E 說明了儘管水量變化但是氧化鋇粒徑大小卻沒有明顯的變化。經由變化界面活性劑用量與含水量變化的實驗組，我們發現影響粒徑變化的主要變數為界面活性劑用量。表 2 為相同的逆微乳膠組成條件與煅燒程序，但不同氨水濃度下所製備之氧化鋇粉體的晶粒大小（以 Scherrer 公式計算）我們發現較低的氨水濃度（3M）的氧化鋇粉體之一次粒子粒徑會稍小於高濃度氨水所製備的粉體，此結果與本實驗室之前發表的結果相符合⁽⁵⁾。

放大實驗

經過一系列的小規模實驗後，本實驗室已成功地製備出氧化鋇納米粒子。由於納米粒子的產量極低，因此本實驗室將生產規模放大使粉體產量足夠製備研磨液。本研究使用 5 升反應器，將實驗規模放大，並探討葉片攪拌速率與反應時間對氧化鋇粉體的影響。逆微乳膠組成，產率，產量與葉片攪拌速率列於表 3，圖 5 為此兩組實驗的 TEM 照片。反應後的膠狀物以重力過濾，經煅燒後的產率約為 60%。經由圖 3(D)與圖 5 的 TEM 照片分析，儘管葉片攪拌速率不同，但在相同的水相反應物濃度與相同的煅燒程序下，放大實驗所製備的氧化鋇納米粒子的一次粒子的粒徑，與小實驗的所製備的氧化鋇納米粒子的一次粒子的粒徑相似，顯示氧化鋇納米粒子粒徑並不受微胞碰撞頻率的影響。圖 6 為逆微乳膠組成為 $S=0.3$ $W=0.15$ ，葉片轉速 300rpm 下，不同的反應時間之氧化鋇粉體的 SEM 照片。經由 SEM 照片我們可以清楚的發現，煅燒後的氧化鋇納米粒子會凝聚成較大的聚集體，而且隨著反應時間增加小粒子越會形成大小不等的聚集體。我們推測，二逆微乳膠溶液混合反應後，穩定的逆微乳膠便被破壞，且氧化鋇先驅體受小粒子間的作用力或是因為先驅體表面的羥基(-OH)促使氧化鋇先驅體凝聚在一起，因此反應時間越久越易凝聚在一起，以致於

煅燒後形成許多不規則的聚集體。

結論

本研究以 water/CTAB/n-hexanol 逆微乳膠系統成功地合成了氧化鋇納米粒子。首先分別配置硝酸氧鋇與氨水之逆微乳膠，將兩者混合後經過濾、清洗與煅燒的步驟可製備出氧化鋇納米粒子。本研究發現含水量變化並不會明顯的影響氧化鋇納米粒子的粒徑。但是固定水量下，氧化鋇納米粒子的粒徑會隨著界面活性劑用量增加稍有變小。而在相同的含水量、界面活性劑用量與相同的煅燒程序下，氨水濃度越高則氧化鋇納米粒子的晶粒會越大。藉由放大實驗中改變葉片攪拌速率的實驗，我們也發現微胞碰撞頻率對氧化鋇納米粒子的粒徑並沒有明顯的影響。而反應時間越長，則一次粒子的聚集程度越嚴重。

計畫成果自評

本研究選定穩定範圍大含水量高的 water/CTAB/n-hexanol 逆微乳膠系統。以此逆微乳膠系統所製備的氧化鋁微粉之 α 相轉換溫度在添加晶種後更低至 1000 以下，但是仍舊面臨了氧化鋁粉體發生頸接現象的困難。在氧化鋁的研究獲得初步的結果後，本實驗室以此逆乳膠系統成功地合成了氧化鋇納米粒子，並將實驗規模放大使粉體產量足夠製備研磨液。經由探討含水量變化、界面活性劑用量變化、葉片攪拌速率與反應時間等變數，我們可以製備出粒徑約 16nm 的氧化鋇納米粒子，但是仍無法製備出完全分散的氧化鋇納米粒子。由於納米粒子的比表面積大，活性強使得納米粒子一經熱處理，將很難避免聚集現象的發生。若在煅燒處理的同時，在氧化鋇先驅體表面進行表面處理，則應可以改善聚集現象的發生，製備出分散的氧化鋇納米粒子。

參考文獻

1. Mei-Hwa Lee, Clifford Y. Tai and Yu-Chun Wu, Chemical Engineering Science 56, 2389-2398, (2001)
2. Nagy, J. Colloids Surf. 1989, 35, 201.
3. B.Djuricic, S. Pickering, D. McGarry, P. Tambuyser and K. Schuster, Ceramics International, 21,195-206, (1995)
4. Lufimpadio N. Nagy J., Derouane E., In Surfactants in Solution, vol. 3 New York, 1984, pp. 1483-1497.
5. Mei-Hwa Lee, Clifford Y. Tai and Chung-Hsin Lu, J. European Ceramics society, 19, 2593-2603, (1999)

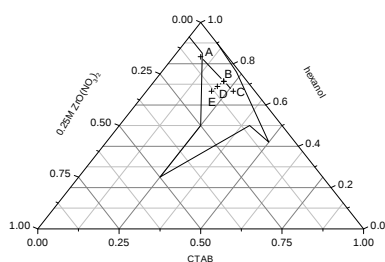


Figure 1. Phase diagram of the Water/CTAB/Hexanol microemulsion. The symbol "+" denote several compositions chosen

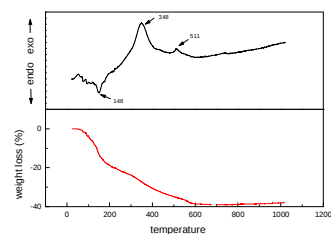


Fig.2 (A): Differential thermal analysis of zirconium oxide
(B): Thermogravimetric analysis of zirconium oxide

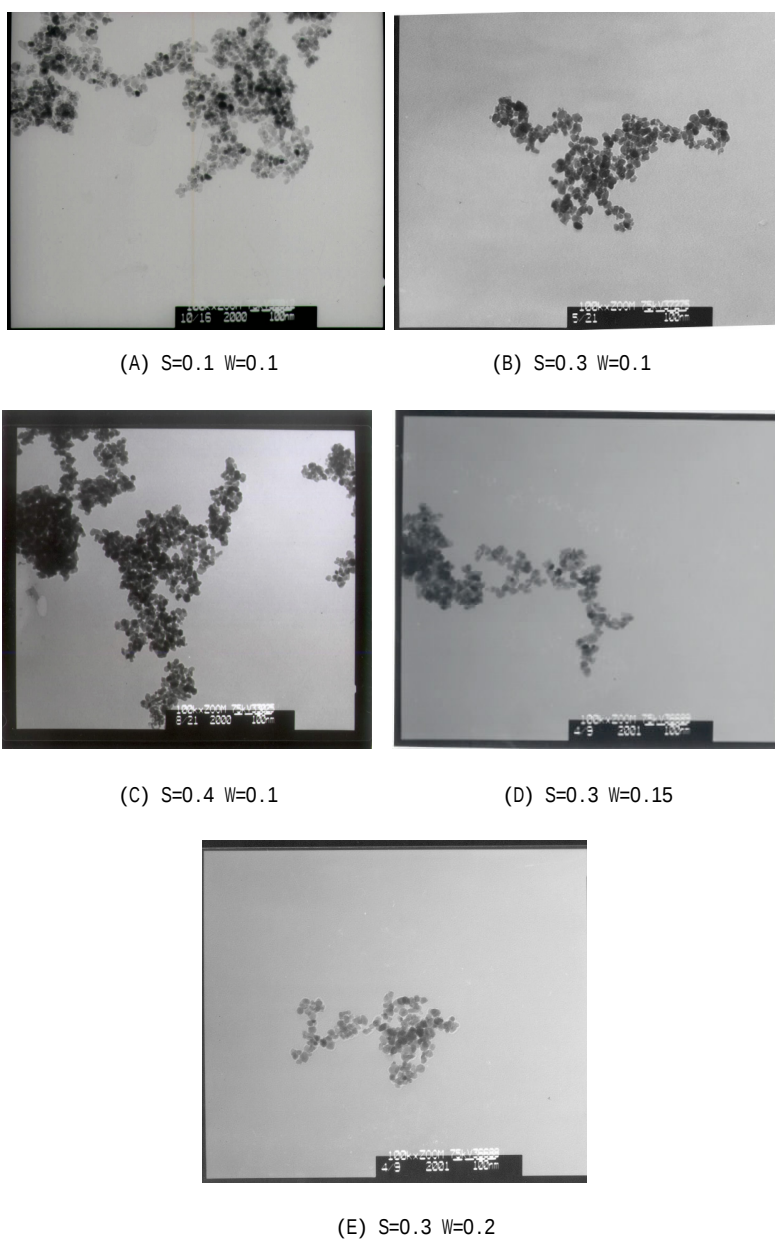


Figure 3. TEM micrograph of ZrO_2 particles prepared at various microemulsion composition and calcined at 650 °C for 1 hr.
(A) S=0.1 W=0.1 (B) S=0.3 W=0.1 (C) S=0.4 W=0.1 (D) S=0.3 W=0.15 (E) S=0.3 W=0.2

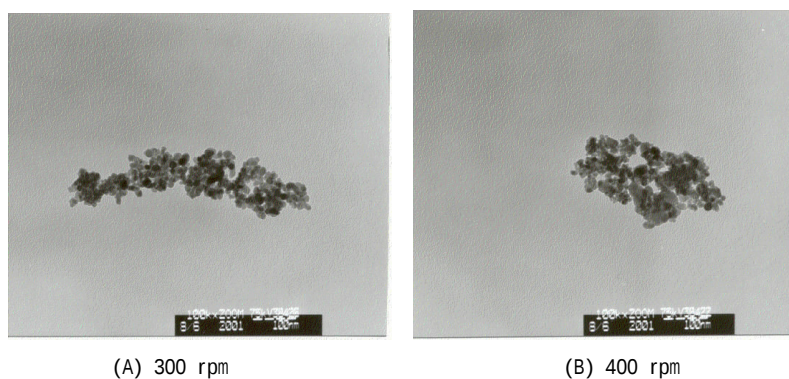


Figure 5. TEM micrographs of ZrO_2 particles synthesized at various agitated speed: (A) 300 rpm (B) 400 rpm.

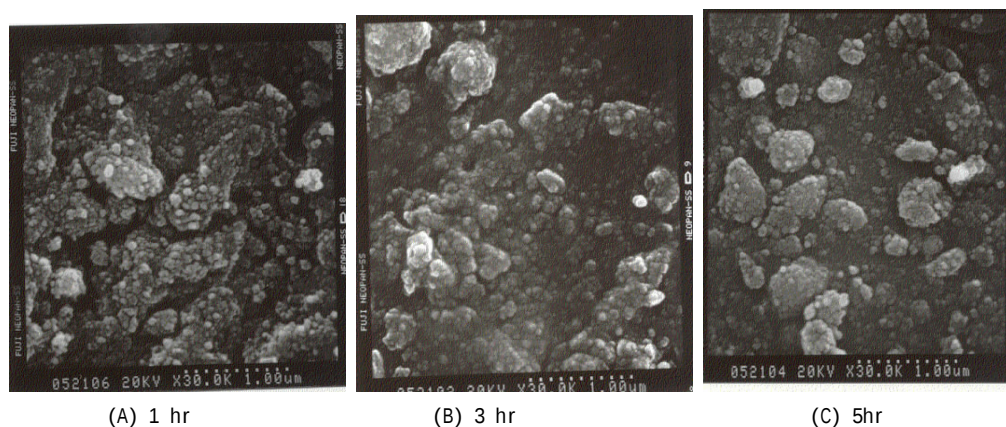


Figure 6. SEM micrographs of ZrO_2 particles produced from different reaction time: (A) 1 hour (B) 3hours (C) 5 hours.

Table 1. Particle size prepared at various microemulsion composition.

	Microemulsion	
	composition	Particle size (nm)
A	S=0.1 W=0.1	16.1
B	S=0.3 W=0.1	16.5
C	S=0.4 W=0.1	14.2
D	S=0.3 W=0.15	16.3
E	S=0.3 W=0.2	15.8

Table 2. The effect of ammonia concentration on the crystallite size. The ZrO_2 particles were prepared at S=0.1 W=0.1 and then calcined at 650 for 2hrs.

Microemulsion	Ammonia	Crystallite
composition	concentration	size (nm)
S=0.1 W=0.1	3M	11.5
S=0.1 W=0.1	6M	12.4
S=0.1 W=0.1	14M	16.8

Table 3. The parameters of large-scale experiments

Microemulsion					
composition	轉速(rpm)	理論產量(g)	實際產量(g)	產率(%)	平均粒徑(nm)
S=03 W=0.15	300	4.62	2.82	61	16.5
S=03 W=0.15	400	4.62	2.68	58	16.1