

利用毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺 制备小尺寸 ZrO₂ 微球

徐 瑞, 马景陶, 郝少昌, 赵兴宇, 李自强, 邓长生, 刘 兵

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 寻找到一种室温 (25 °C) 下稳定 15 h 不固化且成球较好的胶液配方, 利用毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺制备出小尺寸 (<120 μm) 的 ZrO₂ 陶瓷微球, 并对影响 ZrO₂ 微球尺寸的因素进行分析。结果表明: 其它条件相同的情况下, 硅油的流量或者粘度越大, ZrO₂ 微球尺寸越小。胶液的流量越大或者毛细管微流体装置喉口尺寸越大, ZrO₂ 微球尺寸越大; 通过图像识别发现, ZrO₂ 陶瓷微球的 CV 值都小于 5%, 说明该方法制备出的 ZrO₂ 陶瓷微球尺寸均一; 通过 SEM 和 XRD 发现 ZrO₂ 陶瓷微球致密, 呈立方相。

关键词: 内凝胶工艺; 毛细管微流体装置; 室温胶液; 小尺寸 ZrO₂ 微球

中图分类号: TQ174.75⁺8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0572-05

钇稳定的二氧化锆陶瓷具有高强度、高熔点、低热膨胀系数及良好的耐高温耐腐蚀性能, 常被应用于耐火材料^[1,2]、氧传感器^[3]、催化剂载体^[4-6]、燃料电池^[7-10]、光学材料^[11]和热障涂层^[12-14]等方面。但小尺寸 (<120 μm) 的钇稳定 ZrO₂ 陶瓷微球的制备由于微球的粒径均匀性差, 微球容易开裂等因素影响, 导致其整体工艺流程尚不成熟。虽然相关学者对此进行了一定的研究, 例如, 利用聚合-诱导胶体凝聚法^[15]、喷雾干燥法^[16]制备出了小尺寸的 ZrO₂ 陶瓷微球, 但这些工艺制备出的 ZrO₂ 陶瓷微球粒径分布都不是很均匀。因此本研究特引入毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺制备 ZrO₂ 陶瓷微球。

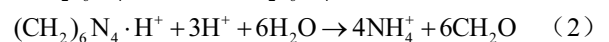
内凝胶工艺是溶胶-凝胶法的一种, 其制备的 ZrO₂ 陶瓷微球球形度好, 但单分散性较差(粒径不均匀)^[17], 而毛细管微流体装置制得的微球尺寸均一, 单分散性好。另外, 内凝胶工艺的胶液室温下不稳定, 需要冷却初始溶液。基于此, 本工作是对内凝胶工艺的进一步优化, 通过调控初始溶液中 HNO₃ 和尿素 (Urea) 的含量, 来得到一种室温 (25 °C) 下稳定 15 h 不固化且成球较好的胶液配方, 并结合毛细管微流体装置制备出尺寸均一、单分散性好的 ZrO₂ 陶瓷微球, 最后分析了硅油的流量和粘度、胶液的流量和毛细管微流体装置的喉口尺寸对 ZrO₂ 微球尺寸的影响。

1 实 验

配制含有 1.6 mol/L 的 ZrO(NO₃)₂ 和 0.14 mol/L 的 Y(NO₃)₃ 的前驱体溶液, 将一定量的浓硝酸加入到前驱体溶液中并混合均匀, 记作 Zr/Y 溶液。配制含有 3 mol/L 的六次甲基四胺 (HMTA) 和一定浓度尿素 (Urea) 的混合溶液, 充分混合均匀后得到的溶液记为 HMUR 溶液。将 HMUR 溶液缓慢加入到 Zr/Y 溶液中, 边加边搅拌得到澄清透明的胶液即为 Zr 溶胶。

毛细管微流体装置以载玻片为依托, 由 1 根内径 1.05 mm 的玻璃毛细管和 2 根外径 1 mm 的玻璃毛细管组成。胶液入口的内相毛细管则通过毛细管拉伸仪将其拉伸成一定的喉口尺寸。

毛细管微流体装置如图 1a 所示。包括①载玻片, ②内相毛细管, ③圆管, ④外相收集管, ⑤进样针头。通过 2 台注射泵将胶液和硅油分别从进样针头送入毛细管微流体装置, 内相毛细管里的胶液被圆管里的硅油进行挤压或剪切, 使胶液破碎成尺寸均一的溶胶液滴 (⑥), 具体过程如图 1b 所示。溶胶液滴在 90 °C 硅油中陈化 2 h, 由于 HMTA 的热不稳定性, 在 90 °C 硅油的条件下会发生分解, 反应式^[18]如下所示:



HMTA 受热会放出氨, 使溶胶液滴内部的 pH 急剧上升, 导致其出现水解聚合反应, 从而使溶胶液滴迅速固化成凝胶微球。在硅油中陈化 2 h 的凝胶微球

收稿日期: 2019-02-28

基金项目: 政府间国际科技创新合作重点专项 (2016YFE0100700); 清华大学“十三五规划”学科建设基金 (2017HYYXKJS1)

作者简介: 徐 瑞, 男, 1996 年生, 博士, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084, 电话: 010-89796093, E-mail: xur17@mails.tsinghua.edu.cn

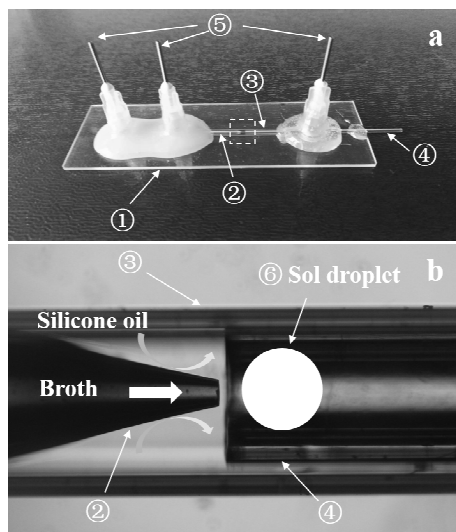


图1 毛细管微流体装置的整体示意图和局部放大图

Fig.1 Capillary microfluidic device: (a) overall device schematic and (b) partial enlargement

(简称凝胶微球), 经过洗涤, 并在室温下静置 0.5 h, 置于 60 °C 的干燥箱中干燥 24 h 获得干燥的凝胶微球 (简称干燥微球)。最后在 1350 °C 烧结 2 h 得到 ZrO_2 陶瓷微球 (简称烧结微球)。

2 结果与讨论

2.1 室温胶液的配方及其机理分析

为了防止胶液在毛细管微流体装置正常工作期间固化而堵塞毛细管微流体装置, 需要获得室温稳定较长时间而不固化的胶液。在胶液中, ZrO^{2+} 离子和 HMTA 是主要成分, Y^{3+} 是氧化锆的相稳定剂。HNO₃ 和 Urea 是胶液重要的添加剂, HNO₃ 能抑制 ZrO^{2+} 离子的水解, Urea 则能与 ZrO^{2+} 离子形成稳定的络合物。因此, 本工作通过改变 HNO₃ 和 Urea 的含量, 设计正交实验, 研究 HNO₃ 和 Urea 对胶液的综合影响机理。

取含有 1.6 mol/L 的 $ZrO(NO_3)_2$ 和 0.14 mol/L 的 $Y(NO_3)_3$ 的前驱体溶液 14.37 mL 4 份, 向其中分别加入 0.0184, 0.0200, 0.0216, 0.0240 mol 的浓硝酸得到 4 种 Zr/Y 溶液。按 Urea/Zr 的摩尔比配制含有 3 mol/L 的 HMTA 和一定量 Urea 的 HMUR 溶液 5 种。将 4 种 Zr/Y 溶液和 5 种 HMUR 溶液两两混合得到 20 种胶液记为 1#~20#, 如表 1 所示。将这 20 种胶液分散到 90 °C 的硅油中, 2 h 后观察凝胶微球的成球情况。

结果表明, 4# 没有制备出凝胶微球。1#~16#, 19#, 20# 制备出凝胶微球但凝胶微球之间出现粘连。17# 和 18# 制备出的凝胶微球球形度良好且不粘连。

表 1 20 种胶液配制表

$n(HNO_3)/$ mol	Molar ratio of urea/Zr				
	0.30	0.50	0.70	0.90	1.14
0.0184	1#	5#	9#	13#	17#
0.0200	2#	6#	10#	14#	18#
0.0216	3#	7#	11#	15#	19#
0.0240	4#	8#	12#	16#	20#

对成球较好的胶液 (17# 和 18#) 的稳定性进行进一步分析, 将这 2 种胶液在室温 (25 °C) 下静置, 并利用 LVDV-1 型数字旋转粘度计测量胶液的粘度, 胶液粘度陡然增大的点作为凝胶点, 如图 2 所示。利用 pHS-3E 计 (上海佑科) 测量胶液的 pH, 如图 3 所示。由图 2 可以看出, 17# 胶液在 25 °C 不到 1 h 就固化, 而 18# 胶液在 25 °C 稳定 15 h 不固化。这是因为 18# 中 HNO₃ 的含量高, 胶液的 pH 低, 抑制 ZrO^{2+} 离子的水解, 促进了 Urea 和 ZrO^{2+} 离子的络合反应, 因此 18# 胶液在室温下可稳定较长时间。另外, 由图 3 可以看出, 胶液固化的 pH 值在 3.7 左右, 是在 $ZrO(OH)_2$ 的沉淀区间。因此, 胶液在室温下最开始的固化阶段是由 ZrO^{2+} 离子的水解引起。最后, 由于 18# 胶液成球较好且室温 (25 °C) 下稳定 15 h 不固化, 使胶液在毛细管微流体装置正常工作期间不发生固化, 因此选取 18# 胶液作为毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺制球所用的胶液配方。

2.2 硅油流量对微球尺寸的影响

将 18# 胶液与毛细管微流体装置相结合进行制球, 经过陈化、洗涤、干燥和烧结后得到 ZrO_2 陶瓷微球。固定胶液流量为 40 μ L/min, 硅油粘度为 54 mPa·s, 毛细管微流体装置的喉口尺寸为 247 μ m, 改变硅油的流量, 利用计算机视觉库 Open CV 进行图像识别, 分析凝胶微球, 干燥微球, 烧结微球的尺寸变化, 结果

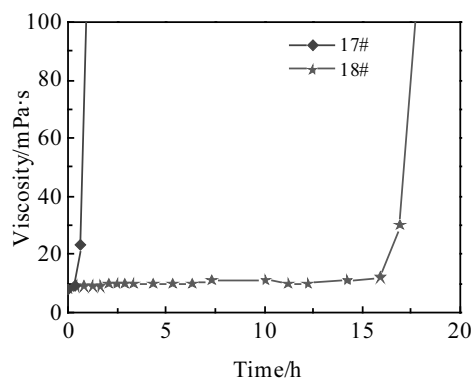


图2 胶液稳定性测试

Fig.2 Stability test of broth

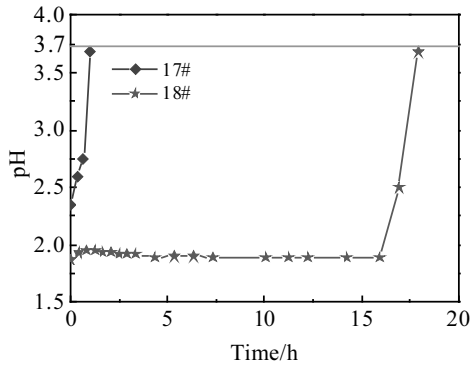


图 3 胶液 pH 测试

Fig.3 The pH test of broth

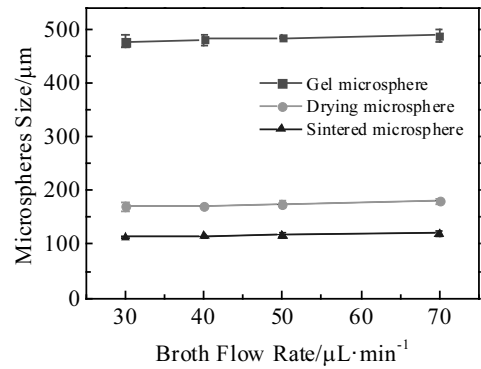


图 5 胶液流量对微球尺寸的影响

Fig.5 Influence of the broth flow rate on microspheres size

如图 4 所示。可以看出，当硅油流量由 10 mL/h 增大到 30 mL/h 时，凝胶微球的尺寸变小，且干燥微球和烧结微球的尺寸均变小。这是因为硅油的流量增大，对胶液的剪切力变强，胶液破碎时间变短，胶液被分散成更小的溶胶液滴，从而形成更小尺寸的微球。另外从图 4 可以看出，由凝胶微球到干燥微球的过程中，微球尺寸急剧减小，由 500 μm 缩减至 160 μm 左右，这是由于洗涤过程中去除了凝胶微球表面的硅油及内部多余的 HMTA 和 Urea 所致。干燥微球到烧结微球的过程中微球尺寸发生收缩，主要是烧结致密化导致。另外，干燥微球与烧结微球是凝胶微球在相同条件下进行操作，干燥微球和烧结微球的尺寸变化趋势与凝胶微球相同。

2.3 胶液流量对微球尺寸的影响

固定硅油流量为 10 mL/h，硅油粘度为 54 mPa·s，毛细管微流体装置的喉口尺寸为 247 μm 。改变胶液流量，由 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ 依次增加至 70 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，分析其对微球尺寸的影响，结果如图 5 所示。

当胶液流量增大时，形成的凝胶微球、干燥微球和烧结微球的尺寸也相应增加。这是由于硅油的流量

和粘度不变，对胶液的破碎时间不变，而增大胶液的流量，会导致在相同破碎时间下，形成的溶胶液滴具有更大的体积，从而增大凝胶微球的尺寸。

2.4 硅油粘度对微球尺寸的影响

固定硅油流量为 25 mL/h，胶液流量为 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，毛细管微流体装置的喉口尺寸为 214 μm 。改变硅油的粘度，由 54 mPa·s 增加至 315 mPa·s，分析其对微球尺寸的影响，结果如图 6 所示。可以看出，随硅油的粘度增大，硅油对胶液的剪切力变强，使胶液的破碎时间变短。在胶液流量不变的前提下，降低了溶胶液滴的体积，从而使凝胶微球的尺寸变小。

2.5 毛细管微流体装置喉口尺寸对微球尺寸的影响

固定硅油流量为 15 mL/h，胶液流量为 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，硅油粘度为 54 mPa·s。改变毛细管微流体装置的喉口尺寸，分析其对微球尺寸的影响，结果如图 7 所示。

可以看出，当毛细管微流体装置的喉口尺寸变大时，凝胶微球的尺寸也随之变大。已有学者^[19]通过 fluent 模拟证明，缩孔宽度增加，胶液的破碎时间增加，溶胶液滴的尺寸变大。这是因为毛细管微流体装

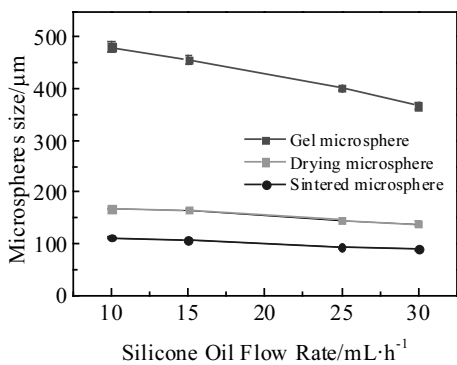


图 4 硅油流量对微球尺寸的影响

Fig.4 Influence of the silicone oil flow rate on microsphere size

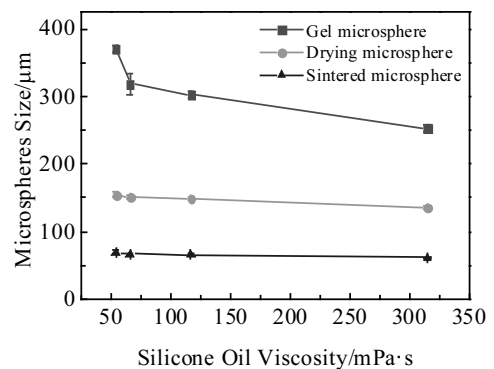


图 6 硅油粘度对微球尺寸的影响

Fig.6 Influence of the silicone oil viscosity on microspheres size

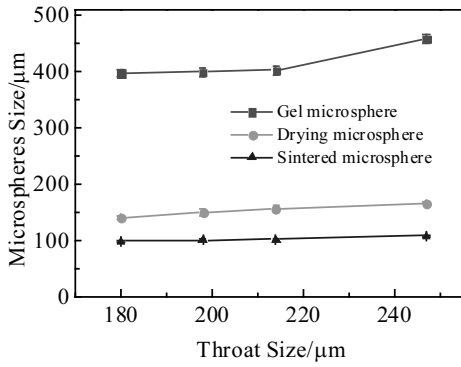


图 7 喉口尺寸对微球尺寸的影响

Fig.7 Influence of the throat size on microspheres size

置的喉口尺寸越大，硅油对胶液的流动聚焦作用越弱，对胶液的剪切力变小，从而使胶液的破碎时间增加。在相同胶液流量的前提下，相应的溶胶液滴尺寸也会变大。因此，本小节也验证了前人 fluent 模拟的正确性。

另外，对 ZrO₂ 烧结微球的 CV 值（离散系数）进

行统计发现，CV 值的波动比较大，不受硅油流量和粘度，胶液流量和毛细管微流体喉口尺寸因素的影响，但总体上 ZrO₂ 烧结微球的 CV 值都小于 5%^[20]，这说明通过毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺制备出的 ZrO₂ 陶瓷微球尺寸均一。

2.6 陶瓷微球表面形貌及晶体结构的表征

由扫描电镜下的微球形貌可以看出，烧结后的 ZrO₂ 陶瓷微球（图 8a）表面致密，另外对微球的断面（图 8b）进行分析，可以看出，微球内部无明显气孔，说明通过毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺制备的 ZrO₂ 陶瓷微球比较致密。

对 ZrO₂ 陶瓷微球进行 XRD 分析，结果如图 9 所示。图 9 表明，得到的衍射峰与钇稳定的氧化锆（Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.93}）标准卡片完全一致，结晶完整无杂相，说明在烧结过程中微球已经由单斜相转化为立方相。这主要是由 Y₂O₃ 的含量引起了 ZrO₂ 的晶型转变^[21]。利用 jade6 分析晶粒大小，发现烧结微球平均晶粒尺寸为 76.8 nm。

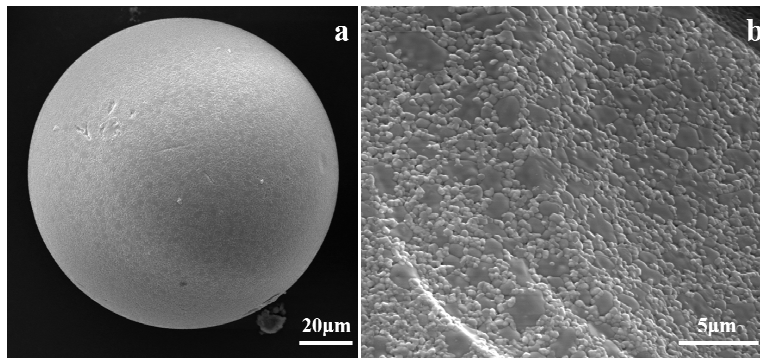


图 8 烧结微球扫描电镜图

Fig.8 SEM images of sintered microsphere (a) and microsphere section (b)

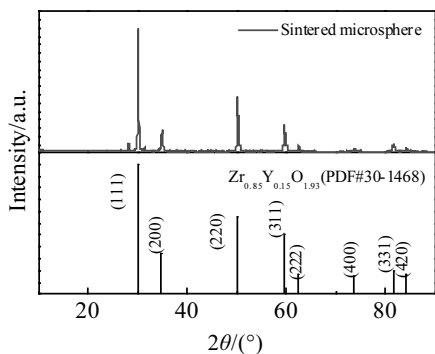


图 9 烧结微球的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of sintered microspheres

3 结 论

1) 利用毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺可以制备小尺寸 (<120 μm) 的 ZrO₂ 陶瓷微球，并寻找到一种室温下稳定 15 h 不固化且成球较好的胶液配方。

2) 在其它条件相同的情况下，硅油流量或者粘度越大，ZrO₂ 微球尺寸越小；胶液流量越大或者毛细管微流体装置喉口尺寸越大，ZrO₂ 微球尺寸越大。

3) 通过毛细管微流体装置辅助内凝胶工艺制备的 ZrO₂ 陶瓷微球尺寸均一，单分散性好。

4) ZrO₂ 陶瓷微球致密，呈立方相。

参考文献 References

- [1] Yoon S, Noh T, Kim W *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(8): 9247
- [2] Koo H W, Park H J, Choi G M *et al.* *ISIJ International*[J], 2007, 47(5): 689
- [3] Radford K C, Bratton R J. *Journal of Materials Science*[J], 1979, 14(1): 59
- [4] Bellido J D A, Assaf E M. *Applied Catalysis A: General*[J], 2009, 352(1-2): 179
- [5] Takeguchi T, Furukawa S N, Inoue M *et al.* *Applied Catalysis A: General*[J], 2003, 240(1-2): 223
- [6] Wang J B, Tai Y L, Dow W P *et al.* *Applied Catalysis A: General*[J], 2001, 218(1-2): 69
- [7] Tao S, Irvine J T S. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2002, 165(1): 12
- [8] Minh N Q. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1993, 76(3): 563
- [9] Lion S S, Worrell W L. *Applied Physics A*[J], 1989, 49(1): 25
- [10] Swider K E, Worrell W L. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(11): 3706
- [11] Tsukuma K, Yamashita I, Kusunose T. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(3): 813
- [12] Assanis D N, Wiese K, Schwarz E *et al.* *SAE Technical Paper* [R]. Detroit: The Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space, 1991
- [13] Levy A, Macadam S. *Surface and Coatings Technology*[J], 1987, 30(1): 51
- [14] Hejwowski T, Weroński A. *Vacuum*[J], 2002, 65(3-4): 427
- [15] Yang Junjiao(杨俊佼), Zuo Yumin(左育民). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2000(12): 1852
- [16] Lin Zhenhan(林振汉), Wu Liang(吴亮), Lin Gang(林钢) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2003, 27(1): 144
- [17] Wang G, Ma J, Gao Y *et al.* *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2016, 78(3): 673
- [18] Gao Y, Ma J, Zhao X *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(9): 2732
- [19] Zhao Jing(赵静), Liu Zhaomiao(刘赵淼). *The 23rd Annual Academic Meeting of Beijing Mechanics Association*(北京力学学会第二十三届学术年会)[C]. Beijing: Beijing Mechanics Association, 2017: 21
- [20] Takeuchi S, Garstecki P, Weibel D B *et al.* *Advanced Materials*[J], 2005, 17(8): 1067
- [21] Chen Qi, Zhao Huizhong, Zhao Pengda *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*[J], 2018, 37(8): 2497

Preparation of Small-Sized ZrO₂ Microspheres by Capillary Microfluidic Device Assisted Internal Gelation Process

Xu Rui, Ma Jingtao, Hao Shaochang, Zhao Xingyu, Li Ziqiang, Deng Changsheng, Liu Bing
(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: We find a broth formulation that is stable at room temperature (25 °C) for 15 h without solidifying and is beneficial for forming gel microspheres. Using a capillary microfluidic device assisted internal gelation process, small-sized (<120 μm) ZrO₂ ceramic microspheres were prepared. The factors affecting the size of ZrO₂ microspheres were analyzed. The results show that under the same conditions, the larger the flow rate or viscosity of the silicone oil, the smaller the size of the ZrO₂ microspheres. The larger the flow rate of the broth or the larger the throat size of the capillary microfluidic device, the larger the size of the ZrO₂ microspheres; the CV value of the ZrO₂ ceramic microspheres is less than 5% by image recognition, indicating that the ZrO₂ ceramic microspheres prepared by the method are uniform in size and monodispersed; the ZrO₂ ceramic microspheres are dense and show a cubic phase by SEM and XRD.

Key words: internal gelation process; capillary microfluidic device; room temperature broth; small-sized ZrO₂ microspheres

Corresponding author: Xu Rui, Ph. D., Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796093, E-mail: xur17@mails.tsinghua.edu.cn