

纳米铜粉在无水乙醇中的分散稳定性

邓晓臣^{1,2}, 罗江山², 唐永建², 李 凯², 韩尚君², 张洪亮^{1,2}

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要:为了实现纳米颗粒的分级,研究影响纳米铜粉在无水乙醇中分散稳定性的因素。通过测定纳米铜粉分散在无水乙醇中形成的悬浮液的 Zeta 电位和吸光度,探讨悬浮液中分散剂的加入量和 pH 值对纳米 Cu 粉末在无水乙醇中的分散稳定性的影响。结果表明:当质量分数为 0.01% 的纳米铜粉分散在无水乙醇中,当分散剂加入量为 0.008% (质量分数) 时,分散稳定性最好。在此条件下,调节 pH 将降低其分散稳定性。

关键词:纳米 Cu 粉末; 分散; Zeta 电位; 吸光度

中图分类号:O648 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2010)03-0054-04

Research on Dispersion and Stability of Cu Nano-particles in Ethanol

Deng Xiaochen^{1,2}, Luo Jiangshan², Tang Yongjian²,
Li Kai², Han Shangjun², Zhang Hongliang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Research Center of Laser Fusion, China Academy Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to achieve for the classification of Cu nano-particles, the effect factors of dispersion and stability of Cu nano-particles in ethanol were researched. The dispersion and stability of Cu nano-particles in ethanol were studied under different pH values and dispersant concentration by the method of Zeta potential and absorbency. The results showed that when the mass fraction of Cu nano-particles was 0.01%, and the mass fraction of SDBS was 0.008%, the dispersion and stability of Cu nano-particles-ethanol suspension was the best, Under these conditions, regulation of pH might reduced the dispersion stability.

Key words: Cu nano-particles; dispersion; Zeta potential; absorbance

纳米材料由于具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等,表现出不同于常规材料的性质,在光、热、电、磁、力学和催化等方面有特

殊性质。而粒径大小不同的颗粒有可能表现出不同的性质^[1-4]。自悬浮定向流技术制得的纳米 Cu 粉末粒径分布是一个正态分布^[5-7],有一定的分布范围(1~200 nm)。在通过制备技术降低纳米粉末分布范围有限的情况下,需要进行适当的分级处理,得到分散性较单一的纳米金属粉末,以达到更加突出的物理性质。

在惰性气体中纳米粉末容易发生团聚,且不易将纳米粉末有效分散,因此在将纳米粉末分级前提供一个良好的分散体系是关键的一步,直接影响到分级的成败。粉末保存在含有适量分散剂的液体中,是一种有效防止颗粒团聚的方法。纳米粉体在液体中由于受到 van der Waals 引力将团聚,目前主要是通过调节 pH 和分散剂的浓度来提高颗粒表面的静电排斥能或空间位阻作用力以达到分散的效果^[8-9]。

本文中探讨分散剂浓度和 pH 对纳米 Cu 微粒在无水乙醇中的分散稳定影响,为自悬浮定向流技术制备的纳米 Cu 粉末的分级、保存提供分散稳定体系保证和依据。

1 实验

1.1 原料和仪器

采用自悬浮定向流技术制备的纳米 Cu 粉末,其扫描电镜(SEM)图像及粒度分布见图 1、2。由图可见,颗粒形态基本为球形,粒径分布较均匀,颗粒平均粒径为 70 nm。

用盐酸和氢氧化钠作为 pH 调节剂,均为分析纯;

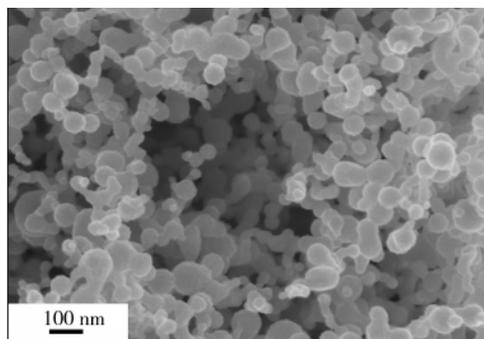


图 1 纳米 Cu 颗粒的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM image of Cu nano-particles

收稿日期:2009-08-21,修回日期:2009-10-23。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:10804101。

第一作者简介:邓晓臣(1983-),男,硕士研究生,从事纳米粉体分散及分级研究。E-mail:dengxiaochenlichun@yahoo.com。

通信作者:唐永建(1955-),男,研究员,从事激光惯性约束聚变靶科学与技术研究。E-mail:yj_tang2008@126.com。

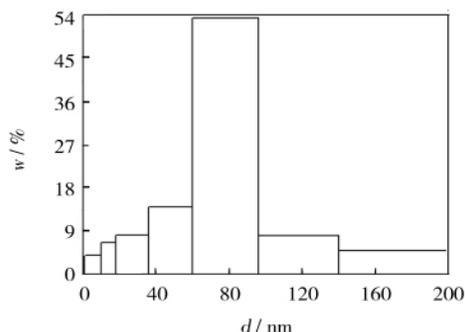


图 2 纳米 Cu 颗粒粒度柱状分布图

Fig. 2 Histogram of Cu nano-particles size distribution

分散剂采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS),化学纯,阴离子型。

仪器:LABUY-10LAT 型超声波清洗器;FA1004N 型电子天平;PHS-25 型精密 pH 计;3000HSA 型电位粒度分析仪;UN/VIS 分光光度计。

1.2 试验方法

称取一定量的纳米 Cu 粉末,直接添加到无水乙醇中配成质量分数为 0.05% 的悬浮液,称取不同质量分数的分散剂,加入到悬浮液中,超声波分散 1 h,静置 30 min 后,分别将含有不同分散剂的悬浮液分成两部分,一部分测定悬浮液的电位,另一部分迅速移入沉降管中进行自由沉降,取部分悬浮液测量其吸光度。通过观察选取吸光度最好的悬浮液,并通过 pH 调节剂对其调节,超声分散 1 h,静置 30 min,分别测量其电位和吸光度。

称取一定量的纳米 Cu 粉末,直接添加到无水乙醇中配成质量分数为 0.01% 的悬浮液,加入不同量的分散剂,超声分散 1 h,静置 30 min,测定其 Zeta 电位和吸光度。

2 结果与讨论

粉体在溶剂中时,颗粒间存在相互吸引的力,这种力本质上是 van der Waals 引力^[10]。对于两个大小相同的球形粒子,当颗粒间距离 H_0 远小于颗粒半径 r 时,其引力位能为:

$$U_A = -A_{S/L/S} \left[\frac{r}{12H_0} \right], \quad (1)$$

式中: $A_{S/L/S}$ 为固体在液体中的 Hamaker 常数,可由下式计算:

$$A_{S/L/S} = A_S + A_L - 2\sqrt{A_S A_L}, \quad (2)$$

式中: A_S 和 A_L 分别为固体和液体在真空中的 Hamaker 常数。当 $U_A \geq 15 kT$ 时颗粒较难分散,需要加入表面活性剂或者聚合物分散剂来增加静电斥能或提供位阻作用。将 Cu 的 Hamaker 常数 28.4×10^{-20} J 和无水乙醇的 Hamaker 常数 6.4×10^{-20} J 代入式(1)、

(2), ($H_0=0.2$ nm, $r=35$ nm, $T=300$ K) 可得 $U_A > 15 kT$, 由该计算可知,纳米铜粉在无水乙醇中不稳定,将发生团聚,颗粒长大。

图 3 为未加分散剂和加入分散剂无水乙醇的悬浮液在经过超声波分散后粒径分布图。从图 3 (a) 看出,未加分散剂时颗粒明显团聚,与上述计算一致;图 3(b) 显示加入分散剂后的悬浮液平均粒径要比未加入分散剂时小的多,且分散性较好。

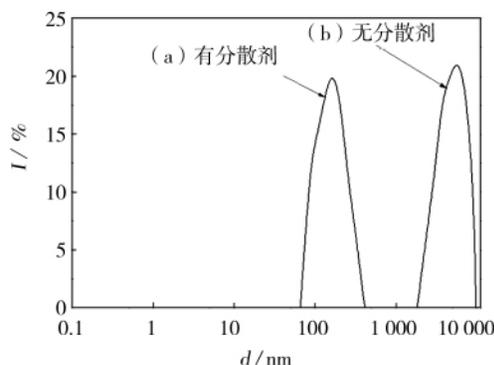


图 3 纳米 Cu 在无水乙醇中分散后的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of Cu nano-particles in absolute alcohol

在溶剂为有机溶剂的纳米悬浮液中,常常是通过加入具有长链的高分子利用空间位阻作用来实现分散。但对于乙醇等介电常数较高的溶剂来说,粉体表面的电荷仍然存在,因此双电层斥力也不容忽视。通过调节分散剂浓度来提高 Zeta 电位,使在溶液中更加稳定。对于非水系统,静电排斥能在非水体系中由 Derjaguin 方程可得为^[11]

$$U_R = 2\epsilon_\gamma \epsilon_0 r \psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa H_0}), \quad (3)$$

式中: ϵ_γ 为液体介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; ψ 为表面电位; κ 为 Debye-Huckel 长度倒数。

图 4 为分散剂浓度与 Zeta 电位和吸光度之间的

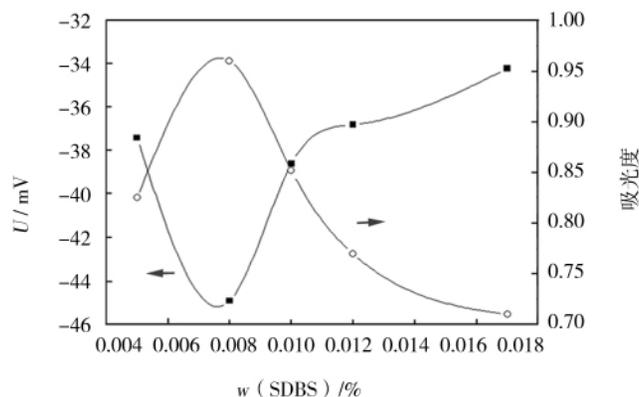


图 4 分散剂浓度对的纳米 Cu 在无水乙醇中 Zeta 电位和吸光度的影响($w(\text{Cu})=0.05\%$)

Fig. 4 Effect of dispersant concentration on Zeta potential and absorbency of Cu nano-particles in absolute alcohol ($w(\text{Cu})=0.05\%$)

关系。在分散剂质量分数小于 0.008% 时,随着分散剂浓度的增加,Zeta 电位绝对值不断变大,吸光度也在不断变大。这是因为颗粒在无水乙醇中表面带正电,具有强烈吸附阴离子的能力,由于 SDBS 在无水乙醇中能够部分电离出阴离子基团,阴离子基团中和其表面正电荷,所以 Cu 表面带有负电荷,且随着 SDBS 量的增加,颗粒表面的 Zeta 电位绝对值增大,由式(3)可知, U_R 在不断变大, U_R 与 U_A 之差越大,阻碍布朗运动越明显,相应减小了颗粒间的碰撞几率,也就阻碍了颗粒之间的团聚,相应颗粒在溶剂中分散性越好,那么吸光度也就越大。其中当分散剂质量分数为 0.008% 左右时,Cu 表面吸附负电荷达到饱和,Zeta 电位绝对值最大,由式(3)可知,静电排斥能最大,分散性最好,吸光度也就最大。当分散剂质量分数大于 0.008% 时,无水乙醇中 Na^+ 进入颗粒表面吸附层,中和了阴离子基团,Zeta 电位绝对值不断减小,吸光度也在不断减小,同理可知, U_R 在不断减小, U_R 与 U_A 之差减小,无法阻碍颗粒间的碰撞,颗粒间将发生团聚,吸光度减小,分散性变差,这与式(3)反映一致。

图 5 为加入分散剂后纳米 Cu 颗粒表面的扫描电镜(SEM)图像。可以看出,颗粒表面明显被包覆,颗粒大小较原始颗粒增大。这是因为 SDBS 阴离子基团吸附在纳米 Cu 颗粒表面,而另一端的烷基链溶于无水乙醇中,包覆在纳米 Cu 颗粒表面。这使得颗粒间存在着空间位阻作用,使得纳米 Cu 颗粒不能相互靠近,使得分散稳定性进一步得到提高,在静电作用和空间位阻共同作用下,纳米 Cu 颗粒在无水乙醇中在最佳分散稳定的情况下可以稳定存在 28 h。

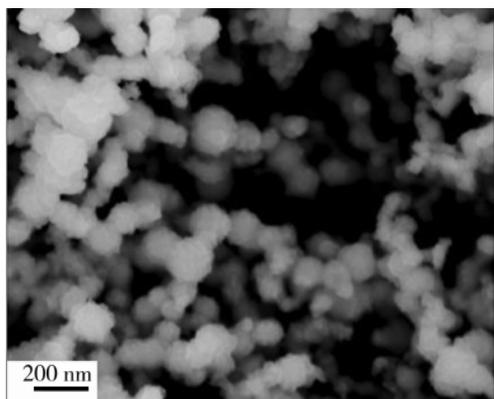


图 5 分散后纳米 Cu 颗粒的扫描电镜图像
Fig. 5 SEM image of Cu nano-particles after dispersing

图 6 为在最佳分散的情况下(分散剂 SDBS 质量分数为 0.008%、悬浮液中纳米 Cu 颗粒的质量分数为 0.05%)pH 与 Zeta 电位和吸光度之间的关系。在整个 pH 范围内,电位绝对值先增大后减小。且悬浮液的 Zeta 电位和吸光度极大值出现在 pH 值为 7.9 附近,

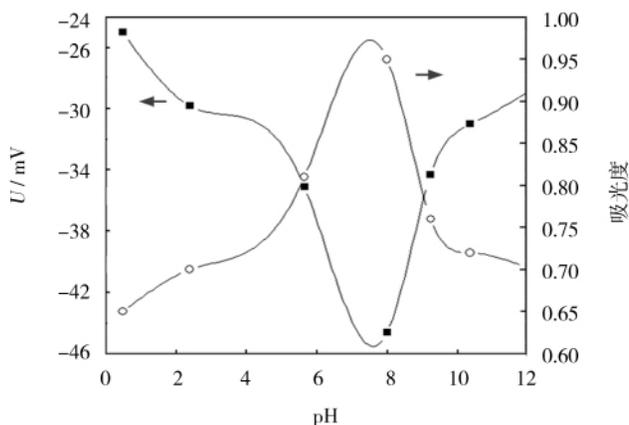


图 6 pH 值对纳米 Cu 颗粒 Zeta 电位和吸光度的影响

Fig. 6 Effect of pH on Zeta and absorbency of Cu nano-particles

即为未用 pH 调节的原溶液,这是因为在最佳的分散剂浓度下,Cu 颗粒表面已经吸附了足够多的阴离子基团,静电排斥能最大,分散性最好。在酸性环境下,悬浮液中拥有大量的 H^+ , H^+ 进入颗粒表面的吸附层,中和其表面负电荷,使得 Zeta 电位降低,排斥力减弱,不足以阻止由于布朗运动产生的碰撞,使得粒子相互团聚并沉降,相应的吸光度也下降。在碱性环境下,由于 Cu 颗粒表面吸附了足够多的 SDBS 阴离子基团,双电层厚度已经达到最大,再加入 NaOH 调节剂,就压缩了双电层的厚度,Zeta 电位绝对值有降低的趋势,静电排斥能也降低,分散性也降低,吸光度也就减小,且 pH 越大,这种压缩作用越大,相应吸光度也就越小。纳米 Cu 颗粒主要受到静电排斥作用,这与经典的 DLVO 理论相吻合^[12]。

质量分数为 0.01% 的纳米 Cu 粉分散在无水乙醇中,不同的分散剂加入量对 Zeta 电位和吸光度的影响见图 7。由图可见,在分散剂质量分数为 0.001 5% 时,分散最好,在最佳的分散情况下,与图 3 相比较,Zeta

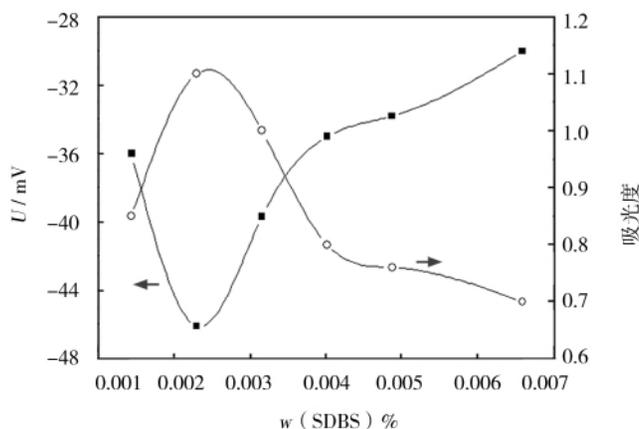


图 7 分散剂浓度对的纳米 Cu 在无水乙醇中 Zeta 电位和吸光度的影响($w(Cu)=0.01%$)

Fig. 7 Effect of dispersant concentration on Zeta potential and absorbency of Cu nano-particles in absolute alcohol suspension ($w(Cu)=0.01%$)

电位要比质量分数为 0.05% 的纳米 Cu 在无水乙醇悬浮液的要高。由式(3)可知,排斥能也要比质量分数为 0.05% 的纳米 Cu 颗粒流体排斥能要大,从而能更好地阻止颗粒之间的团聚,分散性要好,吸光度也要高,这是因为溶液浓度越大,双电层厚度越小,Zeta 电位绝对值越小,分散性降低。

3 结论

1) 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)能够明显提高不同粒径的纳米 Cu 颗粒在无水乙醇中的分散性;

2) 分散剂的加入量对质量分数为 0.05% 的纳米 Cu 颗粒在无水乙醇中的分散稳定性有较大影响,当 SDBS 的质量分数为 0.008% 左右时,分散效果最好。在此条件下,通过调节 pH 时发现,在未用 pH 调节的原溶液分散效果最好;

3) 质量分数为 0.01% 的纳米 Cu 颗粒的无水乙醇纳米流体在分散最好情况下要比质量分数为 0.05% 的纳米 Cu 颗粒的无水乙醇纳米流体分散稳定性要好。

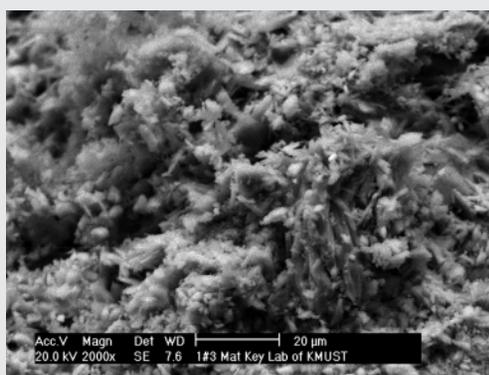
参考文献 (References):

[1] WANG Yin-min, CHEN Min-gei, ZHOU Feng-hua. High tensile ductility in nanostructured metal[J]. Nature, 2002, 391: 912-914

- [2] MCFADDEN S X, MISHRA R S, VALIEV R Z. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys [J]. Nature, 1999, 398: 684-686
- [3] VALIEV R, ISLAMGALIEV R K, ALEXANDROV I V. Bulk nano-structured materials from severe plastic deformation [J]. Prog Mater Sci, 2000, 45: 103-189
- [4] 刘勋, 范学莲, 凌国良. 纳米 Ni-Al₂O₃ 金属陶瓷粉末热压致密化过程 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(1): 21-25
- [5] 楚广, 唐永建, 罗江山. ICF 物理实验用纳米 Cu 块体靶材的制备研究 [J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(12): 1 829-1 834
- [6] COOK R. Production and characterization of doped materials for inertial confinement fusion experiment [J]. J Vac Sci Technol, 1994, A12(4): 1 275-1 280
- [7] GUO L H, LI H. Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium [J]. Surf Coat Technol, 2004, 185: 268-274
- [8] LISUNOVA M O, LEBOVKA N I, MELEZHKOV O V, et al. Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nanionic surfactant [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 299(2): 740-746
- [9] 朱冬生, 李新芳, 王先菊, 等. 氧化铝-水纳米流体的制备及分散性研究 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(9): 45-47
- [10] 沈钟, 赵振国, 王国庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [11] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散与表面改 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [12] 天津大学物理化学教研室. 物理化学: 上册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992

勘误启事

由于我们工作疏忽,致使本刊 2009 年第 5 期第 33-36 页刊登的《β 射线辐射对建筑石膏强度的影响》(作者:孟丽丰,刘东辉,汪必全,罗茂鲜)一文中图 4(c)的上图错排,正确的图应为:



特此勘误,并向作者致以诚挚的歉意!

《中国粉体技术》编辑部
2010 年 6 月