

纳米二氧化钛粉体的分散研究^{*}

曾玉燕^{1,2}, 沈培康¹, 童叶翔²

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室 // 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究用于分散纳米二氧化钛粉体的方法, 其特征在于在分散体系中组合了不同的溶剂、不同的表面活性剂和不同的商业分散剂, 从而能够较好地控制纳米二氧化钛在液相中的分散。

关键词: 纳米粉体; 二氧化钛; 分散剂; 表面活性剂

中图分类号: O648 124; O648 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 03-0018-04

纳米粉体通常是指颗粒粒度在 1 ~ 100 nm、介于微观粒子和宏观物体之间的微小固体颗粒。纳米粉体因其体积效应和表面效应而在磁性、催化性、光吸收、电导、硬度和熔点等方面与常规材料相比显示出特异功能, 因而受到人们的极大关注。但是, 由于纳米粉体粒径小、比表面积和总表面能都很大, 在溶液中容易团聚, 团聚的存在又将大大阻碍纳米粉体优势的充分发挥^[1,2], 因此研究纳米粉体的分散、稳定性将是进一步提高材料性能的前提和基础。根据分散介质不同, 分散体系可以分为水性体系 (水为介质) 和非水性体系 (以有机溶剂为介质)。纳米 TiO₂ 粒子比表面积很大, 且配位严重不足, 从而表现出极强的表面活性, 极易相互团聚, 形成大的聚集体, 从而影响实际应用效果。纳米粉体表面处理常用的方法是在水性溶液中加入有机表面活性剂等, 使其有效地包覆、吸附在纳米颗粒表面。纳米粉体在水性溶剂中的分散包括润湿、分散和分散稳定三个阶段。由于范德华力和粒子间引力的作用使得 TiO₂ 粉体粒子紧密地集结在一起形成软的聚集体, 这种聚集体浸入液体介质时, 以聚团的形式被润湿而拒绝分散^[3]。因此, 只有当纳米 TiO₂ 颗粒之间被充分润湿时, 它才能被很好地分散开来。而阴离子表面活性剂在固-液界面上以疏水基吸附于毛细管壁上, 亲水基伸入液体中, 使固-液界面的界面张力大幅度降低, 并且改善了固-液界面的相容性, 导致缝隙处亲水性增强, 有利于水性介质在独立的原生粒子或较小聚集体周围润湿。随着粒子聚集体裂缝处渗透压力的增加, 再结合外界所提供的机械剪切力, 即可打开纳米 TiO₂

聚集体, 使粉体获得较好分散。在水性体系中阴离子表面活性剂对表面包覆了硅铝氧化物的纳米 TiO₂ 有较好的润湿分散作用。但是, 并非任何表面处理剂都能促进液体渗透, 不同类型的表面处理剂在粒子聚集体的分散过程中所起的作用有所不同^[4]。

在微细颗粒的水悬浮液中, 由于颗粒表面力的作用使它们很容易团聚在一起, 形成较大的团聚体。使用超声波振荡将破坏团聚体中小颗粒之间的库仑力和范德华力, 分散在液体介质中的团聚体被打开, 从而使小颗粒分散在液体介质中。但超声波停止后, 团聚又可能重新发生, 因此, 要想使微粉颗粒均匀、稳定地分散在液体介质中, 通常采用以下三种稳定机制^[5]: ① 静电稳定机制; ② 空间位阻稳定机制; ③ 电空间稳定机制。超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等弱化纳米粒子间的纳米作用能, 可以有效地防止纳米粒子的团聚。

1 试验部分

1.1 试 剂

溶剂: 蒸馏-去离子水、乙醇、丙酮、乙二醇、丙二醇、汽油、柴油、溶剂油和丁醇中的一种或一种以上的混合物。

表面活性剂: 阳离子纤维素、六偏磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、异丁基磺酸钠、双硬酯酸聚乙醇醚。

商业分散剂: Disperbyk 034、Disperbyk 190、Disperbyk 183、罗门哈斯 1124、罗门哈斯 1288、LOPON895、731A、NC890。

德国 DEGOSA 公司的锐钛矿型纳米 TiO₂ (代号

* 收稿日期: 2003-12-03

基金项目: 广州市科技局资助项目 (GZ0204106-4)

作者简介: 曾玉燕 (1978 年生) 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 沈培康; E-mail: stdp32@zsu.edu.cn

P25, 平均粒径 30 nm)。

1.2 检测仪器及其原理

采用美国 Delsa 440SX Zeta Potential Analyzer (Beckman Coulter) 进行纳米颗粒的尺寸和表面性质测量和分析。

Zeta 电位是反映粒子胶态行为的一个重要参数。在零 Zeta 电位点 (即 IEP) 时, 粒子表面不带电荷, 此时悬浮体的颗粒易发生凝聚或絮凝; 当粒子表面电荷密度较高时, 粒子有较高的 Zeta 电位, 粒子表面的高电荷密度使粒子间产生较大的静电排斥力, 结果悬浮体保持较高的稳定性。

1.3 试验步骤

把纳米 TiO₂ 粉末按照需要的配比与一定量的溶剂、分散剂充分混和后, 超声波处理 25 min。然后取适量混合液注射进入 Delsa 440SX Zeta 电位/粒度仪中, 设定测试条件, 在 25 °C 进行测试。

2 试验结果及讨论

2.1 超声波的影响

超声波处理对纳米材料的分散有一定的影响, 采用超声波分散时, 若停止超声波振荡, 仍有可能使纳米粒子再度团聚。另外, 超声波对极细小的纳米颗粒, 其分散效果并不理想。因为超声波分散时, 颗粒共振加速运动, 使得颗粒碰撞能量加剧, 可能导致团聚。本文对待测样品进行了超声波处理 30 min, 得到比较均匀的悬浊液, 供测试用。

在锐钛矿型纳米 TiO₂ (代号 P25) 中添加了不同的表面活性剂和分散剂等, 对 TiO₂ 的分散性质做了分析, 为进一步应用提供了基础条件。图 1 是分散后的粒子分布测定曲线。不同溶剂对纳米 TiO₂ 的分散情况见表 1。

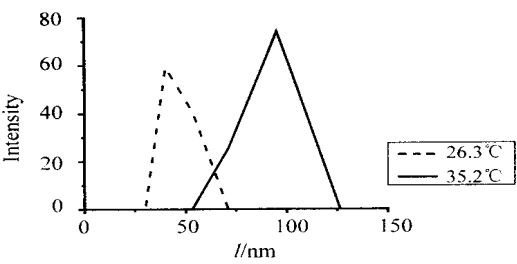


图 1 P25 在丁醇中的颗粒分散情况
Fig 1 P25 dispersed in butyl alcohol

目的。然而, 分散剂添加时间的不同使保护效果不同, 在反应前先将分散剂在溶液中的效果最好。随着分散剂添加量的增加, 粒子的粒径变小, 由于纳米颗粒粒度很小, 比表面积很大, 在浓度大时很容易发生“聚集长大”, 从而降低了分散效果。此外, 分散剂黏度较大, 其保护作用较明显, 而且由于黏度大反而使颗粒不易聚沉^[12]。在选用表面活性剂中, 考虑到 TiO₂ 的表面电位为负值, 所以我们主要选用了阴离子表面活性剂进行分散, 同时还尝试使用了阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和商业分散剂作为比较 (表 2)。

表 2 P25 在不同溶剂/纤维素中的颗粒大小

Tah 2 The size of TiO₂ particles in different solutions/cellulose

溶剂	去离子蒸馏水+纤维素	乙二醇+纤维素	乙醇+纤维素	丙酮+纤维素
颗粒大小/nm	1934~2424	223~225	300	1000~1200

从表 2 可知, 添加了阳离子纤维素的体系并不能使粉体更好地在溶剂中分散, 反而成为了凝聚剂, 导致纳米颗粒团聚体增大。从而证明了在涂料中, 纤维素对纳米粉体是存在凝聚作用, 不适用于纳米复合涂料中。表 3 显示了不同分散体系对 TiO₂ 分散的效果。

从表 3 可以知道当阴离子表面活性剂的相对分子质量对纳米 TiO₂ 粉体分散有一定的影响, 当相对分子质量越大, 则分散情况会略有变差, 如在相同的表面活性剂浓度的条件下, 使用异丁基萘磺酸钠比使用六偏磷酸钠的效果略差。同时表面活性剂的浓度对体系也有一定的影响。随着浓度的升高, TiO₂ 粒子表面吸附的分散剂增多, 稳定性愈来愈高。当分散剂的浓度增加到一定程度时, 吸附达到饱和, 稳定性变化不大。当继续增加分散剂的浓度时在 TiO₂ 粒子表面有可能发生双层吸附, 这时部分非离子表面活性剂的憎水基团将伸向水中, 从而使分散体系的稳定性降低。对于阴阳粒子表面活性剂, 随着浓度的上升, 表面带正电或负电荷密度提

表 1 TiO₂ 在不同溶剂中的颗粒大小

Tah 1 The size of TiO₂ particles in different solutions /nm

溶剂	去离子水	丙酮	乙醇	乙二醇	丁醇
刚分散时	602	225~300	222~300	78~137	45~88
存放 2 周后 ¹⁾	> 3000	1267~2168	> 3000	> 3000	1530

1) 均是含量在 90% 以上

由表 1 我们可以看到纳米粒子在有机溶剂中的分散比水溶液好。但是, 考虑到颗粒在溶剂中的稳定性, 我们添加了一定量的分散剂或表面活性剂来改善其分散性和稳定性。加入适当的表面活性剂, 使其吸附在粒子表面, 形成微胞, 由于活性剂的存在而产生粒子间的排斥力, 使得粒子间不能接触, 从而防止团聚体的产生^[6-11]。Papell 在制备 Fe₂O₃ 磁性液体时就采用油酸作表面活性剂, 达到分散的

高, 粒子之间的相互排斥力增强, 因而稳定性逐渐增强。但当分散剂的浓度增大到一定程度之后, TiO_2 粒子之间的静电排斥力将有所递减。根据扩散双电层原理, 随着浓度的上升, 也使溶液中反离子的浓度增大, 更多的反离子将被压进滑移面以内, 使扩散层厚度减薄, 从而使 Zeta 电位在数值上降低, 悬浮液的稳定性也相应降低。

表 3 不同表面活性剂与水溶液和丙酮溶剂体系对纳米 TiO_2 分散的影响

Tab 3 The effect of different surfactants; water/acetone for the decentralization of TiO_2 /nm		
溶剂	刚分散时	2 周后
蒸馏水+	35(pH=5.0)	239~296
0.5%六偏磷酸钠	31(pH=10)	162~351
蒸馏水+	141~208(pH=5.0)	739
0.1%六偏磷酸钠	30(pH=10)	84~136
蒸馏水+	204~226(pH=5.0)	>3000
1.4%731A+纤维素	133~212(pH=10)	>3000
蒸馏水+	1000(pH=8)	>3000
1.4%731A		
蒸馏水+NC890+	79~98(pH=8)	263~428
0.05%六偏磷酸钠	73~269(pH=10)	256~293
蒸馏水+	1861~2098(pH=8)	>3000
0.1%异丁基萘磺酸钠		
蒸馏水+	476(pH=8)	2009
0.5%异丁基萘磺酸钠		
丙酮+	44~80(pH=10)	1000
0.5%苯磺酸钠		
丙酮+	91(pH=5)	139
0.5%六偏磷酸钠	42~52(pH=10)	100
丙酮+	167~300(pH=8)	228
1.4%731A		

2.2 TEM 表征

由图 2 可以看到当添加了适量的表面活性剂能够有效的改善纳米 TiO_2 的分散情况, 与前面的分析相应。

3 结 论

通过采用不同的溶剂以及相应添加不同的分散剂、表面活性剂, 我们可以了解到纳米 TiO_2 的分散条件以及一系列的影响因素。从而制定纳米 TiO_2 的分散体系。从实验结果来看, 当溶剂选用丁醇时, 纳米 TiO_2 的分散情况较为理想; 但是通常纳米 TiO_2 应用在水性体系中, 实验结果表明采用六偏磷酸钠作为表面活性剂可以明显提高纳米 TiO_2 在水溶液中的分散性能。同时, TiO_2 粉体浓度对体

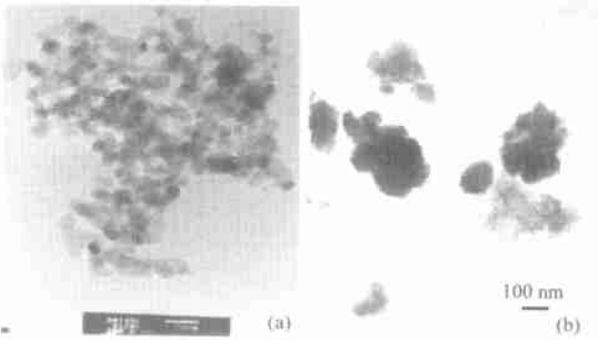


图 2 纳米 TiO_2 (P25) 的 TEM
Fig 2 TEM of TiO_2 in surfactant and pure water
(a) 0.1%六偏磷酸钠水溶液中;
(b) 在没有分散剂的水溶液中

系也有一定的影响。在一定的 pH 值、表面活性剂浓度下, TiO_2 粉体浓度较低时, 粒子表面吸附较多的分散剂, 悬浮液体系稳定性较高。随着 TiO_2 粉体浓度的提高, 单个粒子表面吸附的分散剂量大大降低, 同时随着 TiO_2 粉体浓度的提高, TiO_2 颗粒之间的距离减小, 颗粒间相互碰撞而发生聚沉的几率增大。

参考文献:

[1] 曾玉燕, 童叶翔, 沈培康. 纳米材料复合丙烯酸乳液的光谱研究[J]. 涂料工业, 2003(8): 38-40.
[2] 曾玉燕, 方军, 陈剑华, 等. 高耐候性纳米复合外墙涂料[J]. 涂料工业, 2003(10): 1-4.
[3] 张智宏, 沈钟, 邵长生. 钛白粉的吸附和有机化改性[J]. 日用化学工业, 1997(5): 13-15.
[4] 徐峰. 建筑涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
[5] 杨静漪, 李理, 蔺玉胜等. 纳米 ZrO_2 水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 665-670.
[6] 陈庆春. 工业表面活性剂在纳米材料、纳米结构材料制备的应用及展望[J]. 日用化学工业, 2001(4): 32-34.
[7] 水玲玲, 郑利强, 刘少杰, 等. 双子表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2001(4): 28-31.
[8] 陶玉钢, 毛培坤, 崔正刚. 阳离子表面活性剂在高技术领域中的应用[J]. 日用化学工业, 2001(12): 23-25.
[9] 李先红. 非离子表面活性剂在纳米药物制备中的应用[J]. 襄樊学院学报, 2002, 9: 72-75.
[10] 尹秀丽, 万立骏, 杨正宇, 等. 表面活性剂分子的 STM[J]. 科学通报, 2002, 1: 106-108.
[11] 方云, 夏咏梅. 两性表面活性剂(四) 两性表面活性剂的一般性质[J]. 日用化学工业, 2000(12): 47-50.
[12] 唐芳琼, 侯莉萍, 郭广生. 单分散纳米二氧化钛的研制[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 615-619.

(下转第 24 页)

参考文献:

[1] 李西兵, 范彦斌, 曾志新. 计算机图像处理技术在基于非接触测量反求建模中的应用[J] . 佛山科学技术学院学报, 2002(3): 14— 18.

[2] CASTLEMAN K R. Digital image processing[M] . 北京: 清华大学出版社, 2002: 227— 229.

[3] 阮秋琦. 数字图像处理学[M] . 北京: 电子工业出版社, 2001: 178— 181.

[4] 王鸣鹏. 实用 CT 检查技术学[M] . 北京: 科学技术文献出版社, 2000: 28— 31.

[5] 高上凯. 医学成像系统[M] . 北京: 清华大学出版社, 2000: 45— 49.

[6] 何斌, 马天予, 王运坚, 等. Visual C++ 数字图像处理[M] . 北京: 人民邮电出版社, 2001.

[7] 李兰友. Visual C++ . NET 图形图像编程[M] . 北京: 电子工业出版社, 2002.

[8] 孙家广. 计算机图形学[M] . 北京: 清华大学出版社, 2000: 318— 325.

One of the Image Segmentation Algorithms for Digital ICT
Image Slices of Industrial Products

FAN Yan bin¹, LI Xi bing²

(1. Mechanical and Electronic Engineering Department, Foshan University, Guangdong Foshan 528000, China;
2. Mechanical Engineering Department, Qiqihar University, Heilongjiang Qiqihar 161006, China)

Abstract: It is one of the important methods to use the technology of the digital image processing and CAD for realizing a complex product redesign model based on the digital ICT (industrial computed tomography) image slices. A new algorithm for image segmentation and extracting edge information from real ICT image slices is introduced. In comparison with other methods, computer experiments are carried out and proved more efficient and accurate, and economical.

Key words: digital image processing; image segmentation; ICT

(上接第 20 页)

Study on the Dispersion of Nano-TiO₂ Powders

ZENG Yu yan^{1,2}, SHEN Pei kang¹, TONG Ye xiang²

(1. The State Key Laboratory of Optoelectronic Material Technologies //
School of Physics and Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The dispersion of nano titanium dioxide powder in various liquid media is studied. The composition used for dispersing the nano titanium dioxide powder is characterized by the combination of different solvents, surfactants and commercially available dispersants.

Key words: nano sized powder; TiO₂; dispersant; surfactant