柠檬酸三钠和纳米 Al_2O_3 胶体体系吸附性和稳定性的研究

任云,刘慧敏,史志铭
(内蒙古工业大学材料科学与工程学院,内蒙古 呼和浩特 010051)

[摘 要] 为了降低纳米 Al_2O_3 粉体的表面活性,充分发挥其纳米性能,通过黏度和沉降试验定性地表征了柠檬酸三钠在 Al_2O_3 粉体上的吸附情况,并且用紫外-可见分光光度计研究了在 pH = 10 时柠檬酸三钠在纳米 Al_2O_3 粉体上的定量吸附情况,测量波长为 198nm。用透射电镜观察吸附前后的形貌。结果表明:当浆料的 pH = 10 时,柠檬酸三钠在纳米 Al_2O_3 粉体上的吸附满足 Langmuir 单层吸附,最大吸附量为 1.583mg/mL,此时,柠檬酸的量相对于 Al_2O_3 粉体为 2.5%,恰好黏度最低,沉降速度也最小,即胶体的稳定性和吸附性同时达到最佳。

[关键词] 定量吸附;柠檬酸三钠;紫外光谱;纳米 Al_2O_3 粉体
[中图分类号]TQ423.92 [文献标识码]A [文章编号]1001 - 3660(2007)04 - 0022 - 03

Study on Absorption and Stability of Sodium Citrate on Nano-Al_2O_3 Colloform System

REN Yun, LIU Hui-min, SHI Zhi-ming
(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China)

[**Abstract**] In order to reduce surfacation active of nano-alumina, make full use of its nano advantage, adsorption characteristic of sodium citrate on nano-alumina was analyzed qualitatively by sedimentation and viscosity experiments. And adsorption quantity of sodium citrate on nano-alumina was measured under pH = 10 by UV spectrum. The wavelength was 198nm. Adsorption images were observed by TEM. The results show that adsorption behaviors accord with langmuir monolayer adsorption. The maximum of adsorption is 1.583mg/mL. When pH value is 10 and the amount of sodium citrate relative to nano-alumina is 2.5 percent, the viscosity and the sedimentation velocity can get the lowest value. That is to say, stability and adsorptive capability reach optimal effect, together.

[**Key words**] Absorption quantity; Sodium citrate; UV spectrum; Nano-alumina powder

0 引 言

纳米粉体粒径小、比表面积大,极易团聚而不能发挥纳米粉体的优异特性。纳米粉体团聚给粉体技术及相关工业领域带来了很大的困难,是其应用中首需解决的问题[1]。

国内外大多采用添加表面活性剂(分散剂)的方法提高纳米粉体的分散性。而表面活性剂在粉体表面的吸附决定了粉体的分散性。分散剂在悬浮液中通过与纳米粒子表面发生相互作用而阻止微粒间的团聚,稳定机理大致有 3 种:静电稳定、空间稳定和静电位阻稳定。柠檬酸三钠属于高价小分子电解质,纳米 Al_2O_3 粉体表面存在着活性羟基,利用这些活性基团与柠檬酸根离子发生化学反应[2],在纳米粉体表面覆盖一层有机分子膜,而同种电荷的膜发生静电作用,从而使得纳米粉体达到分散的目的。尽管它的分子量较低,但形成的吸附层也有 1 ~ 2nm 厚,这一吸附层也能起到空间位阻的作用。另外,分散剂对粉体的分散作用与吸附能力直接相关[3]。因为粉体在液相介质中的分散过程,同时也是分散剂在粉体表面润湿和吸附的过程,润湿是固体粒子分散的最基本条件[4]。润湿性好则分散剂在固体粒子表面的吸附量就大,那么,分散效果就好,可见,分散剂在粉体表面的吸附量与其分散效果有着直接的联系,一般来说,分散剂在粉体表面具有可观的吸附量,才能对该粉体有较好的分散作用。因此,测量分散剂在粉体表面的吸附量对于粉体的分散有着重要的意义。

目前,用于分散吸附纳米 Al_2O_3 粉体的有机物主要有水杨酸、烷基苯磺酸钠、聚乙烯酸、聚丙烯酸[5-7]以及聚乙二醇甲基丙烯酸盐和水杨酸的混合液、5-硫代硫酸和 1,2-二羟基苯-3,5 二磺酸钠混合液[8-9]。但是,对于吸附量和分散效果之间的关系,却报道得很少。本文主要研究柠檬酸三钠在纳米 Al_2O_3 粉体上的吸附量和分散稳定性,以及它们之间的关系,以改善纳米 Al_2O_3 粉体的分散性能。

1 试验方法

1.1 原料和仪器

采用的纳米 Al_2O_3 粉体平均粒径为 50nm,用 ASAP-2010 孔结构比表面积测试仪测其比表面积是(216.3297 ± 0.1) m^2/g。

[收稿日期]2007 - 04 - 02
[基金项目]教育部"春晖计划"及 2004 年教育部"新世纪优秀人才支持计划"(NCET-040263)
[作者简介]任云(1977 -),女,内蒙古呼和浩特人,在读硕士,研究方向:纳米粉体的分散以及在其上化学镀铜。

其它原料均为分析纯。不同浓度浆料的黏度用 NXS-11A 型旋转黏度计测定，分散后的形貌用 JEM-2010 高分辨透射电镜观察。

1.2　黏度试验

配置一系列加入不同量柠檬酸三钠（0～3%，柠檬酸三钠相对于 Al_2O_3 粉体的质量分数）、固相含量为 25% 的浆料，置于超声波水浴中振荡分散 0.5h，然后静置陈腐 48h，再用搅拌器将浆料搅匀，测量其 pH 值和黏度，测试黏度时所用的转速为 90r/min。

1.3　沉降试验

沉降试验所用浆料的固相含量为 5%，体积为 10mL，用一定浓度的 NaOH 或 HCl 调节浆料的 pH 值为 10，置于超声波水浴中振荡分散 0.5h，然后静置陈腐 24h，再将浆料搅匀，静置，测量沉降体积随时间的变化关系。

1.4　吸附试验

等温吸附曲线的测定：配制不同浓度的柠檬酸三钠溶液为起始浓度，随后加入一定量纳米 Al_2O_3 粉体，置于超声波水浴中分散 0.5h，再放入离心机中以 4600r/min 的速度离心 1h，用吸管小心吸取上层清液测量其浓度为清液浓度，则吸附浓度就是起始浓度与清液浓度之差。用 UV-751GD 型紫外-可见分光光度计测定未知清液的吸光度，与工作曲线对照，获得分散剂的浓度，从而计算出该条件下的吸附量。

2　结果和讨论

2.1　分散剂的吸附及对浆料稳定性的影响

在 pH = 11 的条件下测定不同浓度的柠檬酸三钠和纳米 Al_2O_3 粉体组成的浆料的黏度，见图 1。从图 1 可知，随着分散剂相对含量的增加，黏度逐渐减少，但减少的幅度在变小。当柠檬酸三钠的量相对于 Al_2O_3 量是2.5% 时，黏度最低。以水为介质时，水和纳米 Al_2O_3 粉体之间、Al_2O_3 粉体之间以及纳米 Al_2O_3 粉体和分散剂之间的作用成为影响黏度变化的主要因素。黏度增大，则反映出体系中颗粒间彼此聚集，使体系的流动受阻，分散效果较差；黏度越小，体系在流动时克服的阻力就越小，分散的效果就越好。所以，柠檬酸三钠相对于 Al_2O_3 量为 2.5% 时，分散效果最好。浆料的黏度在固含量不变的情况下，跟浆料的 pH 值有很大关系[2]，图 2 为当柠檬酸三钠的量相对于 Al_2O_3 量是 2.5% 时，浆料黏度随 pH 值的变化趋势，由图 2 可看出，pH = 8 时黏度高达 69mPa·s，当 pH = 10 时，浆料的黏度达到最低，只有 27mPa·s，此时浆料的稳定性最好。当 pH 值不断增加时，OH^- 与柠檬酸根离子竞争吸附在 Al_2O_3 表面的能力由弱变强，当 pH 达到一定值时，表面的大部分 Al^{3+} 都以 $Al(OH)_4^-$ 的形式存在，从而失去了吸附柠檬酸根离子的能力，导致黏度增大。可见柠檬酸三钠作为分散剂，pH 值对浆料的影响非常严重。

沉降试验也是表征浆料稳定性的重要而且简单易行的方法之一[10]。由图 3 可知：当柠檬酸三钠的量相对于 Al_2O_3 量是 0% 时，沉降体积随时间变化很快；当相对量≥1% 时，沉降体积随时间的变化变得比较平缓；当相对量为 2.5% 时，变化最小。粉体分散得不好，颗粒就会因随机接触而附着形成较大的团聚体，在进一步的沉降过程中，较小颗粒被沉降更快的较大颗粒所夹带一起下沉，结果使沉降体积很快增大。而分散好的浆料，颗粒接触的机会相对较小，故一起聚集下沉的可能性也变小，则沉降体积随时间变化就变得缓慢，稳定性就好，与黏度试验测定结果相符合。

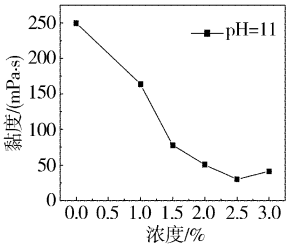


图 1　柠檬酸三钠的浓度对浆料黏度的影响

Figure 1 Influence of sodium citric concentration on sizing agent viscosity

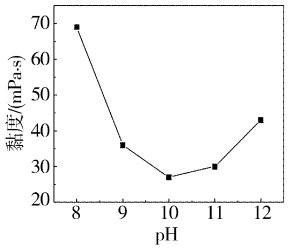


图 2　pH 值对黏度的影响

Figure 2 Influence of pH on viscosity

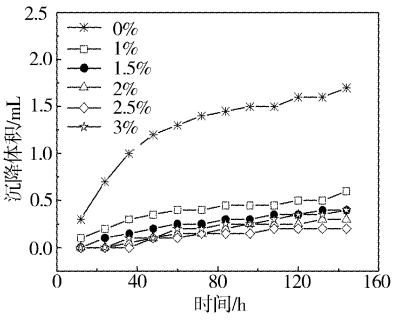


图 3　沉降体积随时间的变化曲线

Figure 3 Diversification curves of sedimentation volume with time

2.2　柠檬酸三钠在纳米 Al_2O_3 粉体上的定量吸附

有研究者[2]曾就柠檬酸在 Al_2O_3 粉体上的吸附机理作过系统研究，柠檬酸主要靠羧基与 Al_2O_3 表面作用，形成一层有机膜，通过静电和较小的位阻作用而分散。

柠檬酸三钠的主要生色团是 C═O，发生 n→л* 跃迁。由图 4 可知，在柠檬酸三钠的紫外吸收光谱图中波长 190～400nm 范围内有 3 个吸收峰，分别在 193nm、198nm 和 209nm 处。在 198nm 波长下测定的吸光度与浓度呈良好的直线关系，满足 Beer 定律，如图 5 所示，因此选定波长为 198nm。在黏度试验的基础上，在柠檬酸三钠的相对含量为 2.5% 附近选点作柠檬酸三钠在 Al_2O_3 表面的等温吸附线，如图 6 所示。随着分散剂柠檬酸三钠用量的增加，粉体对分散剂的吸附量以近直线形式增加，当分散剂浓度超过某一数值时，吸附量不再增加或增加很少，说明已经达到饱和，可以看出能较好地满足 Langmuir 单层吸附方程。吸附量为 1.583mg/mL，此时柠檬酸三钠相对于 Al_2O_3 的含量为 2.5%。其他研究者[11-12]也发现，当分散剂在粉体表面的吸附恰好形成饱和吸附时，悬浮液的稳定性最好。

2.3　分散效果的观察

在 4 万倍的电镜下观察 Al_2O_3 粉体的分散情况，见图 7，Al_2O_3 粉体的形状为棒状。图 7a 为未经分散的纳米 Al_2O_3 粉体，可看出粉体堆积紧密且很厚，棒状很明显。图 7b 是经柠檬酸三钠分散的纳米 Al_2O_3 粉体，可看出棒状的粉体比较分散，四周多了很多灰颜色的片状物体，可能是接枝上的柠檬酸离子，也正是因为片状柠檬酸离子而使得棒状 Al_2O_3 粉体得到了分散。

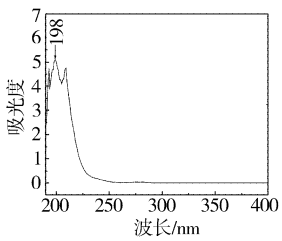


图4 柠檬酸三钠的紫外吸收光谱

Figure 4 UV spectrum of sodium citric

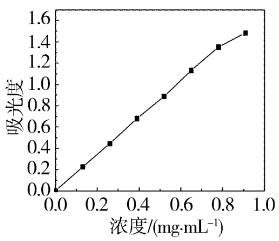


图5 柠檬酸三钠的工作曲线

Figure 5 Working curves of sodium citric

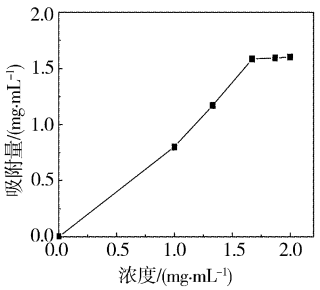
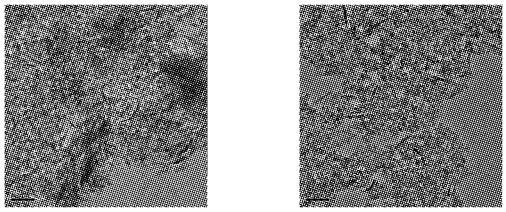


图6 柠檬酸三钠在 Al_2O_3 粉体表面上的定量吸附

Figure 6 Quantitative adsorption curves of sodium citric on Al_2O_3



a 未分散的纳米Al_2O_3粉体　　b 分散的纳米Al_2O_3粉体

图7 TEM 形貌图对比

Figure 7 Relative TEM images

3 结 论

1）由黏度试验得出：当 pH = 10、柠檬酸三钠含量相对于纳米 Al_2O_3 粉体为 2.5% 时，柠檬酸三纳和纳米 Al_2O_3 胶体体系的黏度最小，稳定性最好。同样的结论由沉降试验也可得到。

2）在 pH = 10 下，用紫外-可见分光光度计测得柠檬酸三钠在纳米 Al_2O_3 粉体上的吸附比较好地满足 Langmuir 单层吸附规律，吸附量为 1.583mg /mL。

3）通过透射电镜观察未分散和分散后的形貌图，可以看出，柠檬酸根离子已经成功地接枝在纳米 Al_2O_3 粉体上，起到了很好的分散效果。

[参 考 文 献]

[1] Ren Jun, Lu Shouci, Shen Jian, et al. Research on the composite dispersion of ultra fine powder in the air[J]. Materials chemistry and Physics, 2001, 69(1/2): 204-209

[2] 孙丽丽，王勇，刘晓东，等. 纳米 TiO_2 的表面改性及其在水性涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰，2006，25(7)：28-31

[3] 高濂，孙静，刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京：化学工业出版社，2004. 168-185

[4] 曲彦平，李德高，宋影伟，等. Ni-P-TiO_2（纳米）化学复合镀层中纳米粉分散机理的研究[J]. 表面技术，2004，33(3)：9-11

[5] Kazuomi Nagashima, Frank D Blum. Adsorption and dynamics of sodium alkylbenzenesulfonates on alumina[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 176(1): 17-24

[6] Kunio Esumi, Yoshie Nakaie, Kennichi Sakai, et al. Adsorption of poly(ethyleneglycol) and poly(amidoamine) dendrimer from their mixtures on alumina/water and silica/water interfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 194(1-3): 7-12

[7] Joong S Jeon, Roger P Sperline, Srini Rahavan, et al. Alkyl phosphate surfactant adsorption at the alumina/aqueous solution interface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 111(1/2): 29-38

[8] Santhiya D, Subramanian S, Natarajan K A, et al. Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly(methacylate)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 164(2/3): 143-154

[9] M Ramzi Ben Romdhane, Sami Boufi, Samir Baklouti, et al. Dispersion of alumina suspension with acrylic copolymers bearing carboxylic groups[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 212(2/3): 271-283

[10] Rubio-Hernández F J, Ayúcar-Rubio M F, Velázquez-Navarro J F, et al. Intrinsic viscosity of SiO_2, Al_2O_3 and TiO_2 aqueous suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 967-972

[11] Saravanan L, Subramanian S. Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(ethylene glycol) and ammonium poly(methacrylate) onto alumina[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284: 363-377

[12] Penard A L, Rossignol F, Nagaraja H S, et al. Dispersion of alpha-alumina ultrafine powders using 2-phosphonobutane-1, 2, 4-tricarboxylic acid for the implementation of a DCC process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 1109-1118

专利名称：整体式硬质合金旋转刀具金刚石涂层制备装置

专利申请号：200310108306.0　**公开号**：CN1539583

申请日：2003-10-30　**公开日**：2004-10-27

申请人：上海交通大学

整体式硬质合金旋转刀具金刚石涂层制备装置主要包括：热丝电源、减速电机、密封回转装置、密封垫圈、石英管、基体支撑台、直流偏压源、底座密封垫圈、底座、进水管、抽气管道、出水管、反应室、热敏电阻、热丝、铜质导气管、质量流量计、气瓶。针对整体式硬质合金旋转刀具金刚石涂层时的刀具基体结构特点和涂层要求，采用独特的密封回转装置，使其既能密封，又能通过电机带动装夹有刀具的旋转轴回转，从而改善基体的表面沉积温度和反应气氛，满足整体式硬质合金旋转刀具对金刚石涂层质量的要求。通过该装置可以简单、方便地控制沉积条件，大批量制备出高质量的整体式硬质合金旋转刀具金刚石涂层，因而其产业化前景光明，具有显著的经济效益。