

表面活性剂结构对纳米 CeO_2 在水中的分散性影响

李巧云^{1,2} 肖林久^{1,2*} 李文泽^{1,2} 刘子祺¹

(1.沈阳化工大学应用化学学院,沈阳 110142;2.辽宁省稀土化学及应用重点实验室,沈阳 110142)

摘 要 采用悬浮液体系吸光度法,研究不同结构表面活性剂对纳米 CeO_2 粉体在水中分散性影响。考察了影响分散稳定性的物理分散方式、表面活性剂的结构和浓度等因素。结果表明,超声波分散效率远优于机械搅拌。表面活性剂作为纳米 CeO_2 在水介质中的分散剂,其分散性与表面活性剂结构有重要关系。非离子型表面活性剂效果优于离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂以亲油基团朝向 CeO_2 粒子,且亲油基团链长较长的效果更好;而离子型表面活性剂以亲水基团朝向 CeO_2 粒子,亲水基团小的表面活性剂效果好,亲油基团的链长度影响不太明显。

关键词 纳米 CeO_2 , 分散, 吸光度

Influence of surfactant structure on dispersion of nano- CeO_2 in water

Li Qiaoyun^{1,2} Xiao Linjiu^{1,2} Li Wenzhe^{1,2} Liu Ziqi¹

(1.College of Applied Chemistry,Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142;2.Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Application of
Liaoning Province,Shenyang 110142)

Abstract The dispersion of nano- CeO_2 powders was evaluated by measuring the absorbance of suspension system, and the effects of surfactants with different structures on the dispersion of nano- CeO_2 powders in water were studied. The physical dispersion mode, the structure and concentration of surfactants were investigated. The results shown that the dispersing efficiency of ultrasonic wave was much better than that of mechanical stirring. Surfactant was a dispersant of nano- CeO_2 in water, and its dispersibility was closely related to the structure of surfactant. The effect of nonionic surfactants was better than that of ionic surfactants. The effect of nonionic surfactants with lipophilic groups toward CeO_2 particles was better than that of ionic surfactants with hydrophilic groups toward CeO_2 particles. The effect of surfactants with small hydrophilic groups was better, and the chain length of lipophilic groups was not obvious.

Key words nano- CeO_2 , dispersion, absorption

纳米 CeO_2 是一种用途广泛的稀土氧化物,被广泛用于发光材料^[1]、催化材料^[2-3]、紫外吸收材料^[4]、抛光液^[5-6]和染料电池的中间产物等领域^[7]。但由于纳米粒子具有较大比表面积和很高的表面能,使纳米粒子极易团聚,因而颗粒分散稳定性差^[8]。将纳米粒子在不同介质中制成浆体是纳米粒子有效的保存方法。通常加入表面活性剂作为分散剂,以增加体系的分散稳定性。

表面活性剂对纳米颗粒的作用是改善微粒表面润湿性,提高与水的亲和力,降低颗粒之间的吸引能,形成有效的空间电阻^[9],从而增加纳米颗粒的分散性。表面活性剂由亲水基团和亲油基团两部分组

成,主要分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。目前已对不同纳米粒子分散在不同介质中所需表面活性剂有所研究,例如江成军等^[10]发现聚乙烯吡咯烷酮高分子表面活性剂对纳米银粉在乙醇中分散效果良好。汤鑫等^[11]探究了十二烷基三甲基溴化铵对纳米铜在水介质中的分散性影响。Said等^[12]认为聚乙二醇作为分散剂有助于制备二氧化钛分散液。但目前从表面活性剂结构特征角度考虑对纳米 CeO_2 粉体在水中分散的影响规律报道较少,因此,本研究探讨了表面活性剂结构对纳米粉体在水中的分散稳定性,以进一步认识表面活性剂结构对纳米粉体分散的影响规律。

基金项目:辽宁省教育厅基金项目(2009S081)

作者简介:李巧云(1996-),女,硕士研究生,主要从事稀土材料的研究。

联系人:肖林久(1958-),男,博士,教授,主要从事精细化工、催化和稀土材料等方向的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 CeO_2 (20~50nm)、吐温 40 (Tween-40) 和吐温 60 (Tween-60), 上海麦克林生化科技有限公司; 聚乙二醇 1000 (PEG-1000)、聚乙二醇 6000 (PEG-6000)、聚乙二醇 10000 (PEG-10000)、聚乙二醇 20000 (PEG-20000) 和十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB), 国药集团化学试剂有限公司; 六偏磷酸钠 (SHMP)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、吐温 20 (Tween-20) 和十二烷基硫酸钠 (SDS), 天津市大茂化学试剂厂; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 天津市永大化学试剂有限公司。

电子天平 (BSR24S 型), 赛多利斯科学仪器有限公司; 超声波清洗仪 (Alex 2010 型), 日本 ALEX 株式会社; 离心机 (Anke TDL-5-A 型), 上海安亭科学仪器厂; 激光粒度分析仪 (Zetasizer Nano ZS 型), 英国马尔文仪器有限公司; 紫外可见分光光度计 (TU-1810 型), 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 实验方法

将一定质量的表面活性剂和质量分数为 0.02% 的 CeO_2 粉体放入装有 100mL 蒸馏水的烧杯中, 搅拌均匀, 以测定吸光度的方式评价 CeO_2 粉体在水中的分散性。通过改变物理分散方式、表面活性剂结构和浓度等因素, 将上述样品在超声波清洗仪中超声分散后, 放入离心机, 以 2000r/min 的转速离心 5min, 然后用胶头滴管取离心管上层一定高度处悬浮液注入比色皿, 采用 TU-1810 型紫外-可见分光光度计测量体系吸光度。

根据 Reylength 公式 [式 (1)] 可知, 吸光度大小与悬浮液中固体粒子浓度成正比, 吸光度越大, 悬浮液固体粒子浓度高, 说明该分散体系越稳定^[13]。采用 Zetasizer Nano ZS 型激光粒度分析仪测量体系粒度。

$$A = kn \quad (1)$$

式中, A 为吸光度, $1/k$ 为吸光常数; n 为单位体积悬浮液中的固体粒子数。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CeO_2 粉体在水中分散条件的确定

纳米颗粒具有较大的表面能和表面积, 在静电力和范德华力的作用下, 容易发生团聚, 出现纳米颗粒粒径变大的现象^[14-16]。因此, 通常纳米粉体使用

前需要机械搅拌或超声波作用重新分散。

2.1.1 机械分散对纳米 CeO_2 粉体分散性影响分析

机械分散是通过搅拌方式施加大于纳米颗粒间的粘着力的机械力, 使团聚的纳米颗粒在机械力的作用下被强制分散^[17]。图 1 是在机械搅拌作用下纳米 CeO_2 粉体在水中的分散情况。搅拌时间定为 10min, 搅拌速率从 200r/min 开始逐渐增加, 粉体颗粒受到的剪切作用力增大, 体系中纳米 CeO_2 粉体分散性提高。由图可见, 当机械搅拌速率增加到 600r/min 时, 分散性趋于平稳, 纳米 CeO_2 粉体颗粒之间的分散与团聚达到平衡。

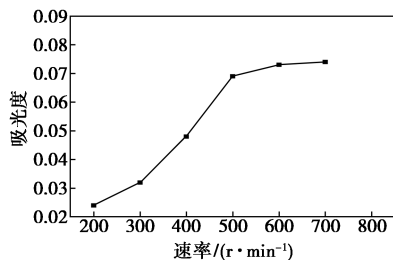


图 1 机械搅拌速率对纳米 CeO_2 粉体分散性影响

图 2 为在机械搅拌速率为 600r/min 时, 搅拌时间对纳米 CeO_2 粉体分散性影响。由图可以看出, 随着搅拌时间的增加, 体系中纳米 CeO_2 粉体的分散性增加; 在搅拌时长达到 30min 时, 纳米 CeO_2 分散性趋于稳定, 之后继续增加搅拌时间对分散的影响较小。

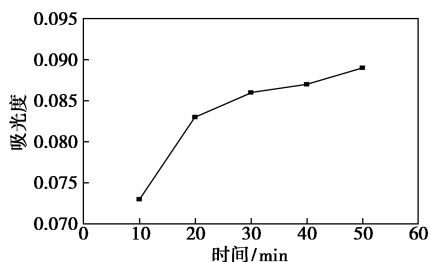


图 2 机械搅拌时间对纳米 CeO_2 粉体分散性影响

2.1.2 超声波对纳米 CeO_2 粉体分散性影响分析

超声波是一种有效促进纳米团聚颗粒分散的方法^[18]。超声波的空化效应是分散纳米颗粒的关键, 当液体受到超声作用时, 会产生大量的微气泡和强烈的振动波, 微气泡的形成和破裂伴随能量变化, 使团聚的纳米颗粒间间隙变大, 从而使之分散。采用低、中、高 3 种不同超声频率对水中的纳米 CeO_2 粉体进行分散, 图 3 是超声时间对纳米 CeO_2 粉体的分散情况。由图可以看出, 超声频率大小会影响纳

米 CeO₂ 粉体的分散程度。超声时间 15min 以前, 高超声频率优于低超声频率; 15min 后, 分散达到平衡。因为超声频率越大, 空化效应越强^[19], 粒子受到的作用力越大, 能更快达到分散平衡, 分散效果好。但在超声时间足够的情况下, 超声频率对分散效果没有影响。

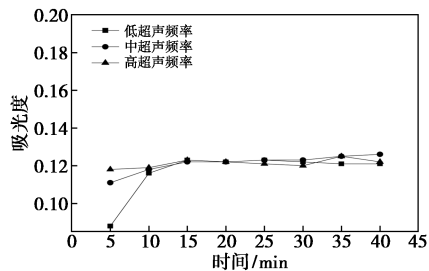


图3 超声时间对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响

图4为加入一定质量六偏磷酸钠后, 超声时间对纳米 CeO₂ 粉体分散性影响。与图3对比可见, 不加入分散剂的条件下, 高超声频率下超声 5min、10min 和 15min 的吸光度分别为 0.118、0.119、0.123, 而加入分散剂后, 在高超声频率下超声 5min、10min、和 15min 的吸光度分别提高为 0.137、0.155、0.162; 在达到分散平衡时, 不加入分散剂的吸光度为 0.12 左右, 而加入分散剂的吸光度可以达到 0.18。可见, 加入分散剂后分散效果显著提高。这是因为表面活性剂以物理或者化学吸附的形式附着在颗粒表面, 使得纳米颗粒间的排斥力增大, 减少在超声波作用下分散颗粒的再次团聚, 从而提高体系的分散性。由图4还可以看出, 随着超声时间的延长, 从 30 min 开始, 纳米 CeO₂ 粉体分散性趋于平稳。

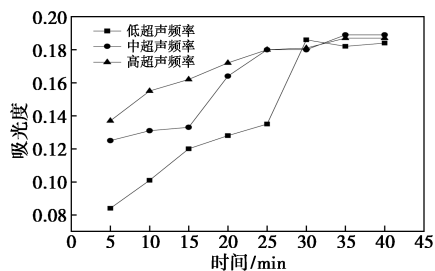


图4 加入表面活性剂后超声时间和纳米 CeO₂ 粉体的分散关系

综上所述, 超声波分散效果明显优于机械搅拌。并且加入表面活性剂比不加入表面活性剂分散效果好; 加入表面活性剂后, 超声 30min 以上时, 分散体系趋于稳定。

2.2 分散剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响研究

从离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂以

及表面活性剂的亲水基团和亲油基团组成出发, 探究表面活性剂的亲水基团和亲油基团对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响。选取不同结构的表面活性剂(图5), 包括离子型亲水基团不同的 SDBS、SDS 和 DTAB; 亲油基团不同的 DTAB 和 CTAB; 非离子型亲油基团不同的吐温系列表面活性剂[图5(e)]及单链聚氧乙烯型聚乙二醇系列表面活性剂[图5(f)]。

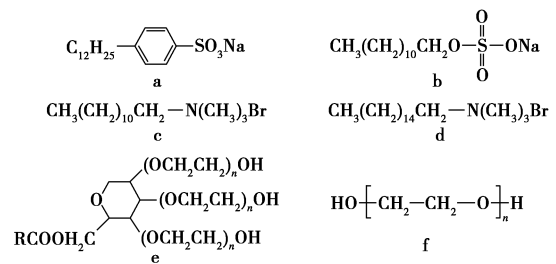


图5 不同表面活性剂的分子结构

[(a) SDBS; (b) SDS; (c) DTAB; (d) CTAB; (e) 吐温系列表面活性剂; (f) 单链聚氧乙烯型聚乙二醇系列表面活性剂]

2.2.1 离子型分散剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性影响分析

对于离子型表面活性剂, 选用 3 种亲油基团链长一定而亲水基团不同的阴离子表面活性剂 SDBS、SDS 和阳离子表面活性剂 DTAB, 图6为离子型表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响曲线。由图可见, 阳离子表面活性剂和亲水基团较大的阴离子表面活性剂浓度对分散性均影响较小, 在达到一定浓度后, 分散性反而下降; 而亲水基团较小的 SDS 随着浓度的增加对粉体分散性影响显著增加, 且对浓度敏感, 效果优于 DTAB 和 SDBS。这说明对于离子型表面活性剂, 亲水基团小有较好的分散效果。

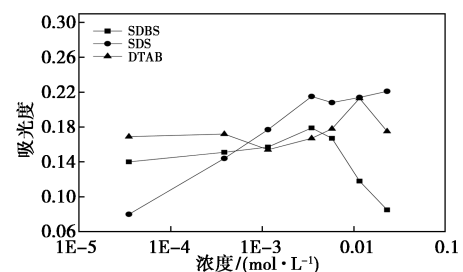


图6 亲水基团不同的离子型表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性影响

有研究表明^[20], 离子型与非离子型表面活性剂与粒子作用方式不同。离子型表面活性剂在水中颗粒表面的吸附示意如图7所示。图7(a)表示纳米

CeO₂ 被分散的颗粒。当表面活性剂浓度较低时,表面活性剂可吸附于纳米颗粒表面,其疏水基团伸向水介质中[图 7(b)],颗粒表面的疏水性增强,为降低体系的自由能,纳米颗粒之间容易发生团聚,分散稳定性能降低;当离子型表面活性剂到达一定浓度时,由于分子间的疏水化作用,可通过疏水链的疏水吸附再吸附一层离子型表面活性剂,此时表面活性剂的亲水基团深入水相,形成疏水基避开与水接触的非极性芯,使纳米颗粒稳定分散于水中,从而增强了分散性[图 7(c)];而表面活性剂的浓度再继续增大时,分散剂分子相互缠绕的可能性增大,使纳米 CeO₂ 粉体的分散性稳定下降。这也较好地解释了亲水基团小的离子型表面活性剂有较好的分散效果。

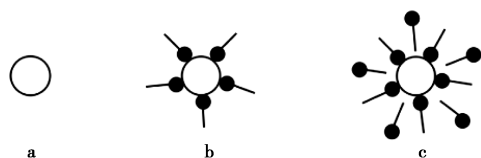


图 7 水中离子型表面活性剂在颗粒表面的吸附示意图

[(a) 纳米 CeO₂ 颗粒; (b) 低浓度表面活性剂吸附于纳米

颗粒图; (c) 高浓度表面活性剂吸附于纳米颗粒图]

为考察亲油基团不同的表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响,选用亲水基团相同而亲油基团链长不同的阳离子表面活性剂 CTAB 和 DTAB。它们对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响见图 8,由图可以看出,DTAB 的吸光度略高于 CTAB。这是因为 CTAB 的链长相对较长,会使表面活性剂容易吸附在粒子表面后发生缠结,使分散稳定性降低。

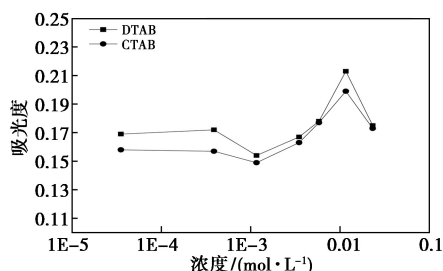


图 8 亲油基团不同的离子型表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响

综上所述,对于离子型表面活性剂,亲水基团较小有利于纳米 CeO₂ 粉体在水中的分散,而亲油基团链长的影响则较小。

2.2.2 非离子型分散剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性影响分析

吐温系列表面活性剂为聚氧乙烯失水山梨醇酐

脂肪酸酯,其亲水基团为聚氧乙基,每个吐温分子有 3 个聚氧乙基亲水基团。纳米颗粒的疏水化作用,使其吸附非离子表面活性剂,极性的聚氧乙基团进入水相之中后,其非极性基团朝向 CeO₂ 粒子,形成较厚的水化膜,具有空间位阻作用,从而使 CeO₂ 粒子稳定在水相介质中。图 9 为吐温系列表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响,由图可以看出,吐温系列表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性影响大小为:吐温 60>吐温 40>吐温 20,吐温系列表面活性剂是聚氧乙烯失水山梨醇和不同酸形成的酯,其不同之处为吐温 20 为聚氧乙烯失水山梨醇酐单月桂酸酯,吐温 40 为聚氧乙烯失水山梨醇酐单棕榈酸酯,吐温 60 为聚氧乙烯失水山梨醇酐单硬脂酸酯。其亲油基团的烷基链长依次为:吐温 60>吐温 40>吐温 20,可见,亲油基团链长越长的非离子型表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体的分散性影响越大。

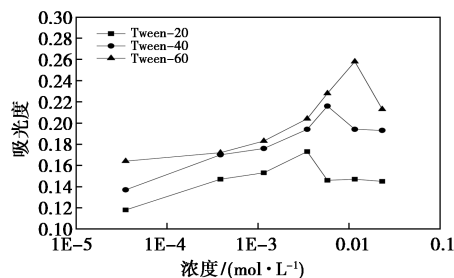


图 9 吐温系列表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性影响

图 10 是 PEG 系列表面活性剂与纳米 CeO₂ 分散稳定性的关系,从图中可以看出,随着 PEG-1000 浓度的增加,吸光度出现先增加后下降的趋势。而大分子量表面活性剂,PEG-6000、PEG-10000 和 PEG-20000 随着用量的增加,吸光度逐渐增加。理论上,分子量越大,分子链越长。表面活性剂分子因链太长而变得弯曲,分子在溶剂中容易缠结^[21],使体系的黏度升高,从而增加了纳米 CeO₂ 粉体在水中的分散稳定性。

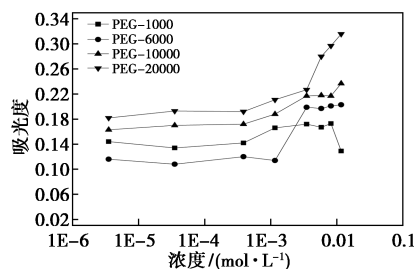


图 10 PEG 系列表面活性剂对纳米 CeO₂ 粉体分散性的影响

进一步考察分散体系中的粒度,也印证了上述结果。图 11 是用不同分子量的 PEG 作分散剂的分散体系中 CeO₂ 的粒径变化情况。由图可见,在分散剂浓度小于 1×10^{-3} mol/L 时,分散体系中 CeO₂ 颗粒粒径略呈上升趋势;大于此浓度后,颗粒均显著增大,其中 PEG-20000 的分散体系中 CeO₂ 的粒径增加尤为显著,说明分散稳定效果最好。这说明,单链聚氧乙烯型表面活性剂 PEG 分散剂的链长度对分散稳定性有影响,并且在聚合分子量达到一定量时,才具有显著效果。

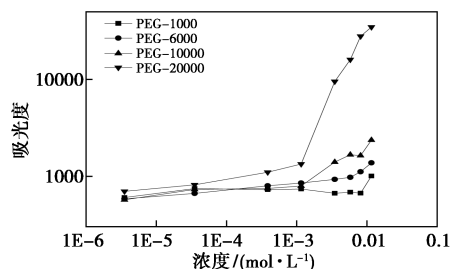


图 11 PEG 系列表面活性剂对纳米 CeO₂ 粒径的影响

3 结论

表面活性剂作为纳米 CeO₂ 在水介质中的分散剂,其分散性与表面活性剂浓度和结构有重要关系。实验发现,表面活性剂浓度为 0.01 mol/L 左右时,各表面活性剂对纳米 CeO₂ 在水中的分散性均处于较优水平;不同表面活性剂结构对纳米 CeO₂ 在水中的分散性具有明显差别。据此,今后可根据需求选择适合的表面活性剂作为纳米 CeO₂ 在水中的分散剂。

参考文献

- [1] Tiseanu C, Parvulescu V, Avram D, et al. Local structure and nanoscale homogeneity of CeO₂-ZrO₂: differences and similarities to parent oxides revealed by luminescence with temporal and spectral resolution[J]. Physical Chemistry Chemical physics, 2013, 16(2): 703-710.
- [2] Zhao K, Qi J, Zhao S L, et al. Multiple Au cores in CeO₂ hollow spheres for the superior catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(3): 261-267.
- [3] Shi L M, Gao C L, Guo F H, et al. Catalytic performance of Zr-doped CuO-CeO₂ oxides for CO selective oxidation in H₂-rich stream[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37: 720-725.
- [4] Ni J M, Zhao X J, Zhao Q N. Effect of heat-treatment on crystalline phase and UV absorption of 60CeO₂-40 TiO₂ thin films by magnetron sputtering[J]. Journal of Wuhan Univer-

- sity of Technology-Mater, 2012, 27(5): 881-885.
- [5] Liu X Y, Liu Y L, Liang Y, et al. Optimization of slurry components for a copper chemical mechanical polishing at low down pressure using response surface methodology[J]. Micro-electronic Engineering, 2011, 88(1): 99-104.
- [6] Yang J C, Oh D W, Lee G W, et al. Step height removal mechanism of chemical mechanical planarization (CMP) for sub-nano-surface finish[J]. Wear, 2010, 268(3/4): 505-510.
- [7] Sung M C, Lee G H, Kim D W. Single and polycrystalline CeO₂ nanorods as oxygen-electrode materials for lithium-oxygen batteries[J]. Nanoscale, 2018, 10(45): 21292-21297.
- [8] Wang H Y, Guo Z S, Xing G E, et al. Study on preparing nano-sized ZrO₂ by different techniques [J]. Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(8): 753-759.
- [9] 周彬彬, 张宁, 赵介南, 等. 纳米 Al₂O₃ 颗粒的分散机理研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(1): 115-118.
- [10] 江成军, 段志伟, 张振忠, 等. 不同表面活性剂对纳米银粉在乙醇中分散性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(4): 724-727.
- [11] 汤鑫, 黄钧声, 付敏. 纳米铜的制备及其在水介质中的分散工艺研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(6): 115-118.
- [12] Said Z, Sabiha M A, Saidur R, et al. Performance enhancement of a flat plate solar collector using titanium dioxide nanofluid and polyethylene glycol dispersant[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 92: 343-353.
- [13] 徐耀群, 李曙光, 王娟, 等. 超声波及分散剂对纳米 SiO₂/CaCO₃/Al₂O₃ 颗粒分散特性的影响[J]. 2018, 32: 300-304.
- [14] Zou H, Wu S S, Shen J. Preparation of nano α -alumina powder and wear resistance of nanoparticles reinforced composite coating[J]. Powder Technology, 2014, 257: 83-87.
- [15] 周涛, 姚颖悟, 周游, 等. 液相中纳米颗粒分散方法研究进展[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(2): 8-11.
- [16] 沈钟, 赵振国, 康万利. 胶体与表面化学[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 74-80.
- [17] 李娟, 姜世航. 物理分散方法对纳米碳化硅在水体系中分散性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(8): 21-23.
- [18] Birgit B, Frank H, Alois K S. Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2009, 16(5): 622-628.
- [19] 李悦芳. 金属氧化物纳米粒子的分散及其环氧改性进展[J]. 热固性树脂, 2015, 30(5): 67-70.
- [20] 李玲. 表面活性剂与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 12: 158-170.
- [21] Wang P, Fang J, Qin S, et al. Molecular weight dependence of viscosity and shear modulus of polyethylene glycol (PEG) solution boundary layers[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(31): 13793-13800.