

TMAH 对 TiN 纳米粉体分散行为的影响

李海淼¹ 郭兴忠^{*1} 朱潇怡¹ 杨 辉¹ 高黎华²

(¹ 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

(² 浙江东新密封有限公司, 乐清 325604)

摘要: 采用四甲基氢氧化铵(TMAH)作为分散剂, 利用沉降法、 ξ 电位、粒度分析、TEM 等研究了 TiN 纳米粉体在水介质中的分散稳定机制, 探讨了 pH 值和分散剂对纳米颗粒分散行为的影响。结果表明: TiN 纳米粉体的分散行为遵循静电稳定机制, pH 值对 TiN 纳米粉体的分散性和稳定性有较大影响, 在 pH=8 处 TiN 纳米粉体有较好的分散效果。有机阳离子型分散剂 TMAH 能在 TiN 纳米颗粒表面形成特征吸附, 并通过静电作用和空间位阻作用提高 TiN 纳米颗粒的分散性。在 pH=8、TMAH 加入量为 0.75wt% 的条件下, TiN 纳米粉体获得无团聚的最佳分散状态, 悬浮液稳定时间可达 1 个月。

关键词: TMAH; TiN 纳米颗粒; 分散行为

中图分类号: O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0456-05

Effect of TMAH on Dispersion Behavior of TiN Nanoparticles

LI Hai-Miao¹ GUO Xing-Zhong^{*1} ZHU Xiao-Yi¹ YANG Hui¹ GAO Li-Hua²

(¹Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²Zhejiang Dongxin Seals Corporation Ltd., Yueqing, Zhejiang 325604)

Abstract: With tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) as dispersant, the dispersion and stabilization mechanism of TiN nanoparticles aqueous suspension were studied by sedimentation test, ξ potential, granularity analysis and TEM, and the effect of pH value and dispersant was discussed. The results showed that the dispersion behavior of TiN nanoparticles followed the mechanism of electrostatic stabilization. The dispersibility and stability of TiN nanoparticles were strongly influenced by pH value, and the better dispersed result was obtained when the pH value was 8. The organic cation dispersant TMAH could be absorbed onto the TiN nanoparticles, and the dispersibility of TiN nanoparticles was improved by electrostatic and steric effect. The best non-agglomerated dispersion state was obtained when the pH value was 8 and the amount of TMAH was 0.75wt%. The stable time of nano-TiN suspension could last for about one month.

Key words: TMAH; TiN nanoparticles; dispersion behavior

TiN 是一种金属键化合物类型的新型陶瓷材料, 属于面心立方点阵的氯化钠晶体结构, 具有高强度、高硬度、优良导电导热性、优越化学稳定性和抗氧化性等特点, 广泛用于制备金属陶瓷、切削工具、耐磨耐腐蚀涂层等。TiN 的超细粉体特别是纳米粉体, 作为复合材料的增强相, 具有极大的开发价

值和应用前景^[1,2]。

纳米 TiN 复合材料所显示出的优异性能与纳米颗粒的体积效应和表面效应密切相关。而纳米颗粒粒径小, 比表面积大, 表面能高, 极易团聚形成二次颗粒, 大大影响纳米颗粒优势的发挥^[3]。因此, 纳米粉体在应用之前能否均匀、稳定地分散是必须要解

收稿日期: 2007-11-26。收修改稿日期: 2008-01-11。

高等学校博士点基金新教师(No.20070335017)、浙江省重大科技攻关(No.2006C11184)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: msewj01@zju.edu.cn

第一作者: 李海淼, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料、陶瓷材料的研究。

决的首要问题。纳米粉体的有效分散一直是困扰人们的大问题,寻找方便合适的分散方法一直是纳米粉体的研究热点之一。本工作以去离子水为分散介质,采用四甲基氢氧化铵(TMAH)作为分散剂,利用超声波方法对纳米 TiN 悬浮液进行分散,研究 TiN 纳米粉体在水介质中的团聚、分散行为,探究表面带电特性、pH 值及分散剂用量对 TiN 纳米粉体稳定分散的影响,并确定最佳分散条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用 TiN 纳米粉体由合肥开尔纳米技术发展有限公司生产,纯度 97%。分散介质为去离子水(浙江大学化学系),HCl(分析纯,杭州化学试剂有限公司)和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯,杭州长征化学试剂有限公司)作为 pH 值调节剂,分散剂为四甲基氢氧化铵(质量分数 25%,分析纯,国药化学试剂有限公司)。

1.2 实验过程

将一定量 TiN 纳米粉体加入到去离子水中,机械搅拌 1 h,配制成质量分数为 2% 的悬浮液。将悬浮液倒入带刻度的试管中并将其分为两组:一组用 HCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节成不同 pH 值的悬浮液;另一组则加入不同含量的分散剂 TMAH (以相对于 TiN 的质量分数计)。两组悬浮液均用超声波分散 15 min,超声功率为 45 W,频率为 59 kHz。将经过超声分散的悬浮液取出一部分静置 10 d,观察并记录沉降高度;剩余部分则利用 Colloidal Dynamics-Ztprobe 电位仪测量粉体表面带电情况,采用 LB-500 型激光粒度分析仪(测量范围:0.0034~6 μm)测量粉体粒径并结合 JEM200CX 型透射电镜(加速电压 200 kV)对粉体的大小、形貌、分散状态进行观察。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiN 在水溶液中的表面电性

根据 DLVO 理论,颗粒之间主要存在着两种作用力:相互吸引的范德华力和静电排斥力。这两种相反的作用力共同决定了颗粒的分散性和稳定性^[4]。范德华力是一种普遍存在的作用力,而静电斥力的产生主要是由于颗粒表面酸性或碱性基团的解离、晶格取代、离子吸附等造成的^[5]。因此颗粒在液体介质中的表面带电情况将直接影响到颗粒的分散状态,而颗粒表面所带电荷的多少和种类又与分散介质、溶液 pH 值、分散剂的种类和用量密切相

关。通过对颗粒表面 ξ 电位的测定可以直接获得颗粒表面所带电荷性质及电荷密度的信息,从而可以借此来确定颗粒最佳的分散条件。

图 1 为纳米 TiN 颗粒表面 ξ 电位与 pH 值的关系曲线。从图 1 中可以看出,随 pH 值的增加颗粒表面由荷正电转变为荷负电,等电点在 pH=4 附近。在 pH=8 时颗粒表面 ξ 电位达到 -37 mV,此后虽然 pH 值继续增加但 ξ 电位增加不明显。TiN 颗粒在不同 pH 值下的分散行为主要取决于双电层的静电斥力,当 ξ 电位等于零时(即等电点处),颗粒之间的范德华吸引力大于双电层的静电斥力,颗粒会产生团聚而聚沉,当 ξ 电位最大时,颗粒的双电层表现为最大斥力,颗粒更容易分散^[6-8]。

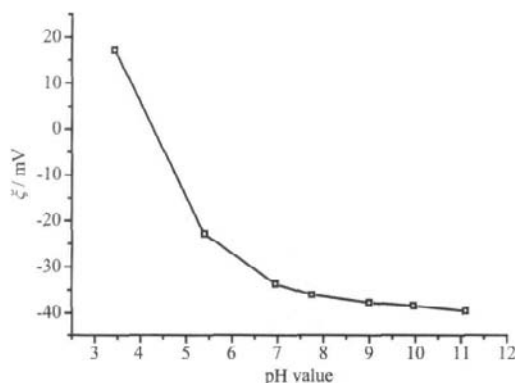


图 1 纳米 TiN 颗粒 ξ 电位与 pH 值的关系

Fig.1 Relationship between ξ potential of TiN nanoparticles and pH value

2.2 pH 值对纳米 TiN 分散行为的影响

图 2 示出了纳米 TiN 颗粒相对沉降高度(Relative Sedimentation Height, RSH)、中位粒径与 pH 值的关系,可以看出 pH 值对纳米 TiN 颗粒的分散性和稳定性有较大影响。从相对沉降高度曲线可以观察到,当 pH 值在 3 到 7 的范围内时,悬浮液的稳定性很差,相对沉降高度为 45% 左右,而在 $\text{pH} \geq 8$ 的范围内悬浮液有很好的稳定性,相对沉降高度为 100%,几乎观察不到沉降现象。进一步结合粒度分析则更精确的反映出了颗粒的分散状态,从中位粒径曲线上可以看出,当 $\text{pH} \leq 4$ 时颗粒团聚比较严重,粒径达到了 350 nm 以上,而当 $\text{pH} \geq 6$ 时颗粒分散较好,粒径分布在 95~125 nm 之间,尤其是在 pH=8 处粒径最小,达到了 96.5 nm。结合 ξ 电位曲线分析表明,这主要是由于当 pH=8 时颗粒表面电荷密度较大,双电层表现为较大的静电斥力,因此纳米颗粒悬浮液具有较好的分散性和稳定性,而在

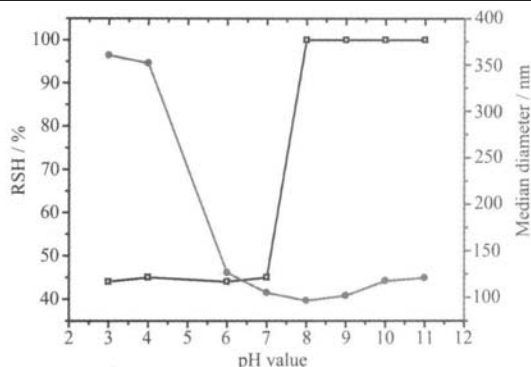


图 2 纳米 TiN 颗粒相对沉降高度、中位粒径与 pH 值的关系

Fig.2 Relationship between relative sedimentation height, median diameter of TiN nanoparticles and pH value

等电点($\text{pH} \approx 4$)处, 由于颗粒表面电位为零, 颗粒之间的静电斥力很小, 导致了纳米颗粒的迅速团聚, 从而使其粒径增大并快速沉降。结合图 1 和图 2 可以看出, 纳米 TiN 颗粒的沉降曲线、粒度曲线和 ξ

电位曲线之间有很好的对应关系, 这说明纳米 TiN 的分散行为遵循静电稳定机制。

图 3 为纳米 TiN 在不同 pH 值条件下的分散状态照片, 从图中可以看出纳米 TiN 的分散性随 pH 值的增加而逐渐变好。当 $\text{pH}=4$ 时由于位于等电点附近, 颗粒之间的静电斥力很弱, 颗粒团聚十分严重, 团聚体是由几个甚至十几个颗粒组成并且形成了一个整体, 很难分辨出单个颗粒的存在。而当 $\text{pH}=7$ 时颗粒之间的团聚程度有所减轻, 一般是 2~3 个颗粒相互接触形成的团聚体, 这是由于纳米颗粒表面存在一定的静电斥力, 阻碍了其与更多的纳米颗粒进一步形成团聚。TiN 颗粒在 $\text{pH}=8$ 时分散性较好, 能够清楚地看到单个颗粒的存在, 但也存在着一些轻微的团聚。通过以上 pH 值对纳米 TiN 分散行为影响的研究结果表明, 静电斥力是纳米 TiN 具有良好分散性的主要作用力, 这为进一步选择分散剂提供了依据。

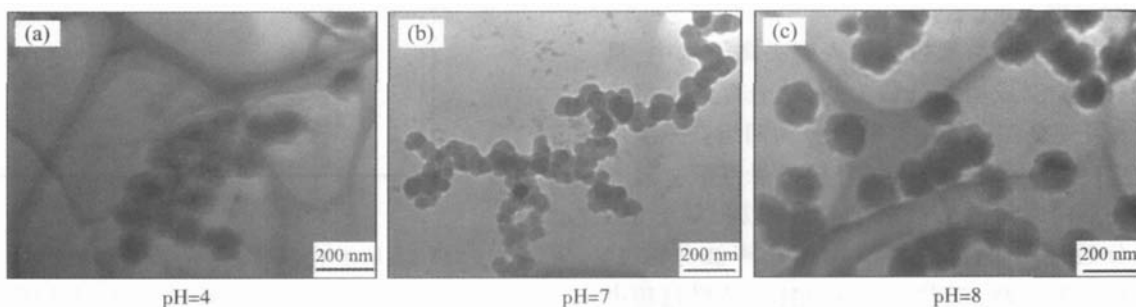


图 3 纳米 TiN 颗粒在不同 pH 值条件下的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrograph of TiN nanoparticles with different pH value

2.3 分散剂 TMAH 对纳米 TiN 分散行为的影响

为了进一步提高纳米 TiN 的分散性和稳定性, 通过选用有机阳离子型的 TMAH 作为分散剂, 希望其能在 TiN 颗粒表面形成特征性吸附, 提高颗粒表面带电量, 进而达到提高颗粒间静电斥力的目的。

图 4 为纳米 TiN 颗粒相对沉降高度、中位粒径与 TMAH 加入量的关系。从图中可以看出, 分散剂对纳米颗粒分散效果的影响与其加入量有很大关系, 分散剂加入量有一个最佳值, 加入过多过少都会使分散效果下降。当 TMAH 加入量为 0.25wt% 时, 与未加分散剂相比相对沉降高度相同, 悬浮液的稳定性并未提高, 而其中位粒径反而比未加分散剂时还高。随着分散剂加入量的增加, 纳米 TiN 的分散性和稳定性逐渐提高, 当分散剂的加入量达到 0.75wt% 时, 分散效果最好, 其中位粒径达到 98.4 nm, 相对沉降高度为 100%。而随着分散剂加入量的

进一步增加, 虽然悬浮液的稳定性很好, 但中位粒径随之增加, 分散性变差。结合 ξ 电位曲线(图 5)可以看出, 与未加分散剂相比, 加入 0.75wt% 的 TMAH

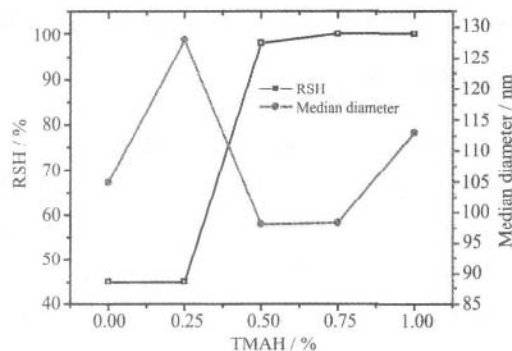


图 4 纳米 TiN 颗粒相对沉降高度、中位粒径与 TMAH 加入量的关系

Fig.4 Relationship between relative sedimentation height, median diameter of TiN nanoparticles and amount of TMAH

使得颗粒表面 ξ 电位有所提高, pH 值为 8 时, ξ 电位的绝对值升高到 47 mV, 提高了 10 mV, 这使得颗粒之间的静电斥力进一步增大。

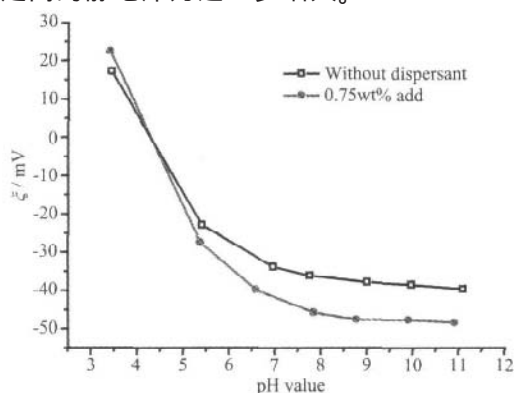


图5 TMAH 加入前后纳米 TiN 颗粒 ξ 电位与 pH 值的关系

Fig.5 Relationship between ξ potential of TiN nanoparticles and pH value with and without TMAH

不同加入量的分散剂使得纳米颗粒分散效果存在差异, 其主要原因是由于: 当分散剂加入量较少时, 其在颗粒表面的覆盖度较低, 颗粒表面有的部位带正电, 有的部位带负电, 2 个相邻的颗粒带不同电荷的区域相互吸引, 导致团聚。而当加入的分散剂过多时, 离子强度过高, 压缩双电层, 会减小颗粒间的静电斥力, 同时过量的分散剂也会在颗粒之间形成桥连, 产生絮凝^[39]。而只有当分散剂加入量适当时, 会在颗粒表面形成一薄层吸附层, 从而使颗粒获得最佳的分散效果。

图 6 和图 7 分别为纳米 TiN 在 pH=8、分散剂加入量为 0.75wt% 时的粒度分布曲线和 TEM 照片。从粒度分布曲线可以看出, 纳米 TiN 粒径分布呈单峰分布, 粒径范围很窄, 中位粒径为 89.9 nm。结合透射电镜照片可以看到, 纳米 TiN 基本上以单个颗粒的形式存在, 并且在颗粒表面存在着一层 TMAH 的吸附层, 这一吸附层存在一定的厚度, 从而也起

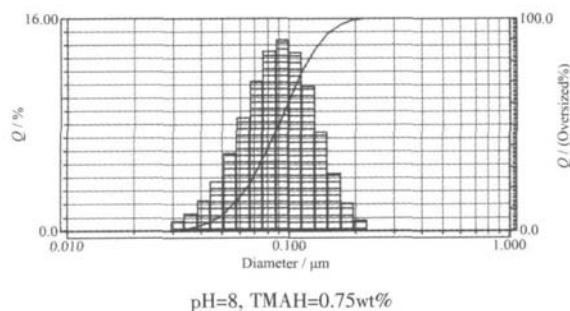
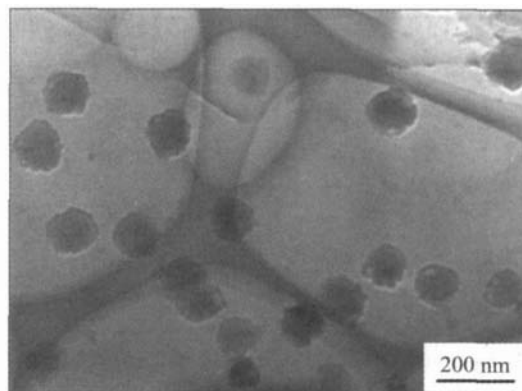


图6 纳米TiN 的粒度分布

Fig.6 Granularity distribution of TiN nanoparticles

到了一定的空间位阻的作用。



pH=8, TMAH=0.75wt%

图7 纳米TiN 的 TEM 照片

Fig.7 TEM micrograph of TiN nanoparticles

分散剂 TMAH 在水溶液中会发生离解, 其反应如下: $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ + \text{OH}^-$ 。TMAH 离解出的 OH^- 会为悬浮液提供一定的碱性环境, 这将有助于纳米 TiN 的分散, 同时由于 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 这种有机阳离子的引入, 使得颗粒表面 ξ 电位增加, 从而提高了分散性。有机阳离子一方面会在颗粒表面形成一定厚度的吸附层, 起到空间位阻的作用; 另一方面根据扩散双电层理论, 这种具有较大半径的一价有机阳离子, 通过在 TiN 颗粒表面产生特征性吸附置换出半径较小的阳离子, 从而使吸附在颗粒表面的阳离子数目减小, 阳离子的电荷密度也相应降低, 导致 ξ 电位增加, 颗粒之间的静电斥力增强, 同时扩散层的厚度也会增加, 从而增加了静电斥力的作用范围。

通过上述分析表明: 在 pH=8、TMAH 加入量为 0.75wt% 的条件下, 纳米 TiN 达到了无团聚的最佳分散状态, 进一步的沉降实验表明, 其悬浮液具有很高的稳定性, 稳定时间可以达到 1 个月。

3 结 论

(1) 纳米 TiN 的分散行为遵循静电稳定机制, ξ 电位能反映出纳米 TiN 颗粒表面的带电特性, 随 pH 值的增加颗粒表面由荷正电转变为荷负电, 等电点在 pH=4 附近, 在 pH=8 时颗粒表面 ξ 电位达到 -37 mV。

(2) pH 值对纳米 TiN 的分散行为有较大影响, 在不同的 pH 值下纳米 TiN 颗粒的分散状态有较大差别, 当 pH=8 时纳米 TiN 具有较好的分散性和稳定性。TiN 颗粒在不同 pH 值下的分散行为主要取决于双电层的静电斥力。

(3) 有机阳离子型的分散剂 TMAH 可以在纳米 TiN 颗粒表面形成特征吸附, 提高颗粒表面 ξ 电位, 通过静电作用和空间位阻作用使纳米 TiN 的分散性进一步提高。在 pH=8、TMAH 加入量为 0.75wt% 的条件下, 纳米 TiN 获得了无团聚的最佳分散状态, 其悬浮液的稳定性可达 1 个月。

参考文献:

- [1] YU Ren-Hong(于仁红), JIANG Xue-Ming(蒋明学). *Refractories(Naihuo Cailiao)*, 2005,39(5):386~389
- [2] Liu N, Xu Y D, Li H, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000,22: 2409~2414
- [3] GAO Lian(高 濂), SUN Jing(孙 静), LIU Yang-Qiao(刘阳桥). *Dispersion and Modification of Nanometer Powders(纳米粉体的分散及表面改性)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [4] WANG Zheng-Lie(王正烈), ZHOU Ya-Ping(周亚平). *Physical Chemistry(物理化学)*. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [5] LU Pei-Wen(陆佩文). *General Inorganic Materials Science(无机材料科学基础)*. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2003.
- [6] WANG Guo-Ting(王果庭). *Colloid Stabilization(胶体稳定)*. Beijing: Science Press, 1990.
- [7] LIU Bin(刘 斌), LI Guo-Qiang(李强国), HU Zheng-Shui(胡正水), et al. *J. Huzhou Teachers College(Huzhou Shifan Xueyuan Xuebao)*, 2003,25(3):55~58
- [8] XIA Yang-Hua(夏阳华), FENG Ping(丰 平), XIONG Wei-Hao(熊惟皓). *Rare Metal Mater. Eng.(Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, 2005,34(1):146~149
- [9] LI Wei, CHEN Ping, GU Ming-Yuan, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2004,24:3679~3684