

# 纳米 TiN 粉末在水溶液和无水乙醇中的分散行为

丰平<sup>1,2</sup>, 熊惟皓<sup>2</sup>

(1. 三峡大学机械与材料学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 华中科技大学模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**通过粒径和颗粒表面电性质的测定,探讨了纳米 TiN 粉末在水溶液和无水乙醇中的分散特性及表面活性剂对分散的影响. 实验结果表明, 纳米 TiN 颗粒在水中分散, 溶液的 pH 值对颗粒的分散性有很大的影响, 在 pH=8 处, 能得到最好的分散效果. 随 pH 值变化, 颗粒表面的荷电性质从正变化为负, 等电点为 3.7. 其分散行为遵循双电层静电稳定机制. 纳米 TiN 颗粒在无水乙醇中的分散行为受 pH 值的影响相对较小. 在整个 pH 范围内, 颗粒表面荷正电, 颗粒表面的溶剂化作用对分散起主导作用. 表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚可作为纳米 TiN 颗粒在水溶液中分散的分散剂, 聚乙二醇可作为在水溶液和无水乙醇中分散的分散剂.

**关键词:** 纳米颗粒; 分散; 团聚; 表面活性剂; 界面电现象

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)01-0062-04

## 1 前言

纳米复合陶瓷由于纳米颗粒的增强增韧效应显示出广阔的应用前景, 日益得到深入广泛的研究<sup>[1-5]</sup>. 制备纳米复合陶瓷的关键环节之一是使纳米颗粒均匀地分散在陶瓷基质中. 而纳米颗粒粒径小, 比表面积大, 界面原子数多, 表面具有较高的化学活性, 极易团聚而形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体. 在烧结的致密化过程中, 团聚体会导致纳米颗粒长大而超过纳米尺度, 从而失去纳米弥散相的独特作用; 同时团聚体之间的空隙(Interagglomerate pore)在烧结过程中难以消除, 在烧结体中形成裂纹状缺陷<sup>[6,7]</sup>. 因此, 克服纳米颗粒的团聚, 使其充分分散, 与基质颗粒均匀混合是获得高性能复相陶瓷的前提. 解决纳米颗粒团聚的有效方法之一是采用多相悬浮液分散混合, 通过添加表面活性剂, 利用胶体颗粒的静电斥力、空间位阻、静电空间位阻等分散稳定机制<sup>[1,7,8]</sup>, 得到无团聚的料浆. 具体做法是先分别制备出各组元的单相稳定悬浮液, 然后优选出对各组元都具有良好分散性的混合悬浮液稳定条件, 或以其中的 2~3 种主要组分为参考选择分散条件, 将各组分分散在选择的悬浮液环境中, 通过机械方法充分混合后, 去水干燥, 即可得到纳米颗粒分布较为理想的多相粉体<sup>[9]</sup>.

Ti(C, N)基金属陶瓷是介于陶瓷和硬质合金间的一种中间材料<sup>[10]</sup>, 晶粒的演变已由微米级发展到亚微米和超微米级<sup>[11-13]</sup>, 新的报道还有添加纳米 TiN 颗粒制备纳米复合材料<sup>[14]</sup>. 但 Ti(C, N)基金属陶瓷的组成硬质相 TiN

和 TiC 的纳米尺度粉末及其在料浆中的分散性等问题少见报道. 本工作选择纳米 TiN 作为分散对象, 考察其在水溶液和无水乙醇介质中的分散和团聚特性、表面电性质、及非离子表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚和聚乙二醇对分散的影响, 为纳米 TiN 粉末的分散选择合理的分散介质和合适的分散剂.

## 2 实验

### 2.1 分散对象、分散介质和表面活性剂

分散对象为纳米 TiN 粉末, 由西北有色金属研究院制备. 图 1 是其透射电子显微镜 TEM 形貌图, 平均粒径约为 80 nm.

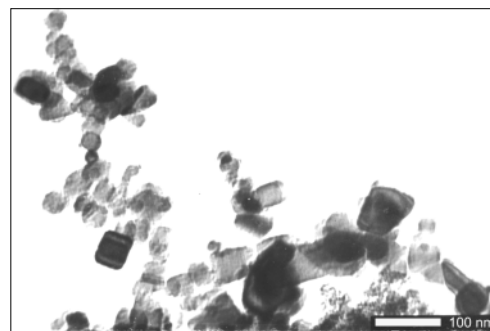


图 1 纳米 TiN 颗粒的 TEM 图

Fig.1 TEM micrograph of TiN nanoparticles

分散介质分别为蒸馏水和无水乙醇, 用甲酸和氨水作为 pH 调节剂. 表面活性剂选择非离子表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚和聚乙二醇.

收稿日期: 2004-01-13, 修回日期: 2004-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50074017); 教育部博士点基金资助项目(编号: 1999048714)

作者简介: 丰平(1964-), 湖北省罗田县人, 博士研究生, 材料学专业.

## 2.2 分散过程和分散效果的评定

用日本岛津公司的 SA-CP3 型沉降粒度分析仪测定粒径分布, 颗粒测定范围为 0.02~500  $\mu\text{m}$ . 将纳米 TiN 粉末置于分散介质中, 每 100 mL 分散介质中加入 0.01 g 粉末. 用功率为 100 W 的超声波分散 3 min, 制备成悬浮液后, 迅速进行测定. 用累积百分比曲线上占颗粒尺寸 50% 的数值对应的中径值  $d_{50}$  为颗粒分散的平均粒径. 纳米颗粒在分散介质中的分散效果或团聚程度以纳米颗粒的真实平均粒径 80 nm 为参照而进行评定.

## 2.3 颗粒表面电性质的测定

用 Brookhaven 公司的 90 Plus Zeta 电位分析仪测定颗粒在分散介质中的表面电性质.

# 3 实验结果及讨论

## 3.1 纳米 TiN 颗粒在水和无水乙醇中的分散特性

图 2 反映的是纳米 TiN 粉末在水溶液和无水乙醇中的分散行为. 从  $d_{50}$  可以看出, 纳米 TiN 颗粒在两种分散介质中的分散性存在很大差异. pH 值对纳米 TiN 颗粒在水中的分散效果的影响大于在无水乙醇中. 随 pH 变化, 在水中分散的平均粒径  $d_{50}$  从大约 420 nm 到近 80 nm, 表明颗粒之间的团聚大为减轻, 基本上得到了单分散的悬浮液体系. 这种颗粒之间的分散性随 pH 变化是极其显著的. 而在无水乙醇中, pH 对团聚破坏的影响相对要小得多, 分散的平均粒径  $d_{50}$  的变化范围在 250~150 nm, 纳米颗粒间存在一定程度的团聚. 但在整个 pH 范围内, 团聚相对轻一些.

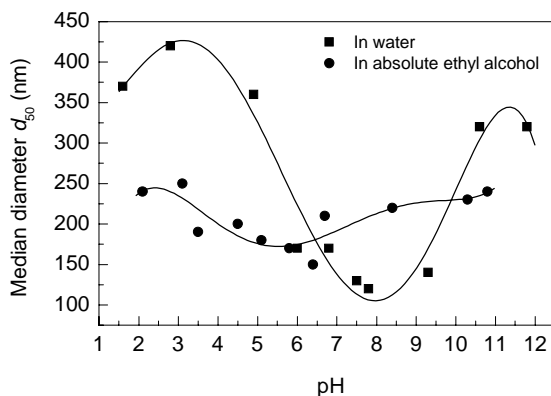


图 2 纳米 TiN 颗粒在水和无水乙醇中分散的  $d_{50}$  同 pH 值的关系

Fig.2  $d_{50}$  vs. pH for TiN nanoparticles dispersed in water and absolute ethyl alcohol

从纳米 TiN 粉末在两种分散介质中的团聚-分散程度分析, 对应不同的 pH, 在水中具有最大的团聚和最大的分散度, 最好的分散效果对应的 pH 值在 8 左右; 而在无水乙醇中分散, 颗粒的最大团聚被减轻, 但分散

效果也被减弱.

## 3.2 纳米 TiN 颗粒在水和无水乙醇中的表面电性质

图 3 是纳米 TiN 颗粒在水和无水乙醇中分散时颗粒表面电位随溶液 pH 的变化曲线. 从图可以看出, 纳米 TiN 颗粒在介质水和无水乙醇中具有不同的荷电性质. 在 pH=2~10 范围, 纳米 TiN 在无水乙醇中颗粒表面荷正电, 在 pH $\approx$ 4.4 处有最大的电荷密度; 而在水中分散, 随 pH 增加, 电位由正变化为负, 颗粒表面由荷正电转变为负电, 等电点为 3.7. 这为纳米 TiN 粉末在不同分散介质中分散选择表面活性剂提供了电性质依据.

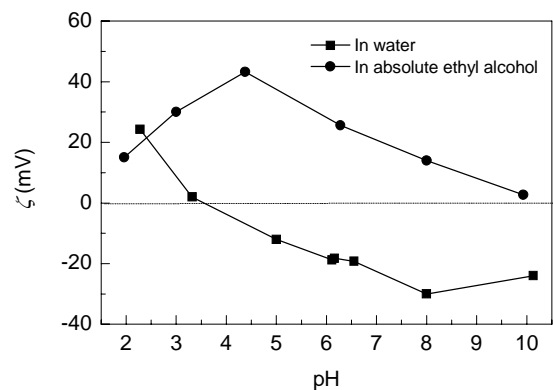


图 3 纳米 TiN 在水和无水乙醇中的  $\zeta$  电位同 pH 的关系  
Fig.3  $\zeta$  potential vs. pH for TiN nanoparticles dispersed in water and absolute ethyl alcohol

结合图 2 和 3 可知, 纳米 TiN 在水溶液的分散行为是由双电层的静电斥力控制<sup>[15]</sup>. 在等电点附近, 颗粒的团聚最严重; 在电位绝对值最大的 pH 8 处, 分散效果最好, 团聚最轻.

但颗粒在无水乙醇中分散情况发生了变化. 尽管 pH 值对颗粒表面的荷电密度有一定的影响,  $\zeta$  电位有近 40 mV 的变化范围, 但对照图 2,  $\zeta$  电位的大小似乎对分散效果影响较弱, 且最大电位和最轻团聚对应的 pH 值也不相对应, 即电荷密度最大处 pH 值为 4.4, 而分散最佳处 pH 值为 6.4. 这可能归结于 TiN 颗粒表面吸附了乙醇分子而形成溶剂化层, 乙醇对颗粒的分散作用不是双电层占主导地位, 而是溶剂化作用的结果. 这一点也可以从 TiN 颗粒在无水乙醇中的最大团聚比在水溶液中轻得多、且  $d_{50}$  的变化相对较小加以证实.

## 3.3 表面活性剂对分散的影响

表面活性剂选用非离子表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚和聚乙二醇. 选择的原则是希望用烃链(醚键)吸附在颗粒表面上, 聚氧乙烯链伸入水中并发生水化, 形成大的空间斥力位垒, 利用较厚的水化吸附层减小 Harmaker 常数, 减小颗粒之间的范德华吸力位能, 从而提高颗粒的分散性.

实验中配制不同质量浓度的表面活性剂的分散介质,分散介质仍为蒸馏水和无水乙醇,对应的 pH 值分别为 5.16 和 6.4。由图 2 可知, TiN 颗粒在其中分散的平均粒径分别为 300 和 150 nm。表面活性剂对分散的作用主要是考察其在低浓度下的分散效果和分散的平均粒径下降率。比较的基准为未添加表面活性剂的分散中径值  $d_{50}$ 。

图 4 是两种表面活性剂对纳米 TiN 粉末在水和无水乙醇中分散的影响,图中水平线是分散效果的参照线。从图可以看出,表面活性剂对分散效果的影响与自身浓度和分散介质有很大的关系。只有在某一特定的浓度下,表面活性剂对颗粒的团聚有最好的减轻作用,得到

最佳的分散效果。在某一浓度下,聚氧乙烯十二烷基醚在水中有助于纳米 TiN 的分散,聚乙二醇在水和无水乙醇中均促进颗粒的分散;而聚氧乙烯十二烷基醚在无乙醇中则加强粉末的团聚。

表 1 是两种表面活性剂在不同的分散介质中对应的最适的添加浓度和分散的平均粒径下降率。由表 1 可知,表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚在水中分散有最大的中径下降率,聚乙二醇在无乙醇中对分散有最好的分散效果。表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚可作为纳米 TiN 在水溶液中分散的分散剂,聚乙二醇可作为在水和无乙醇中分散的分散剂。

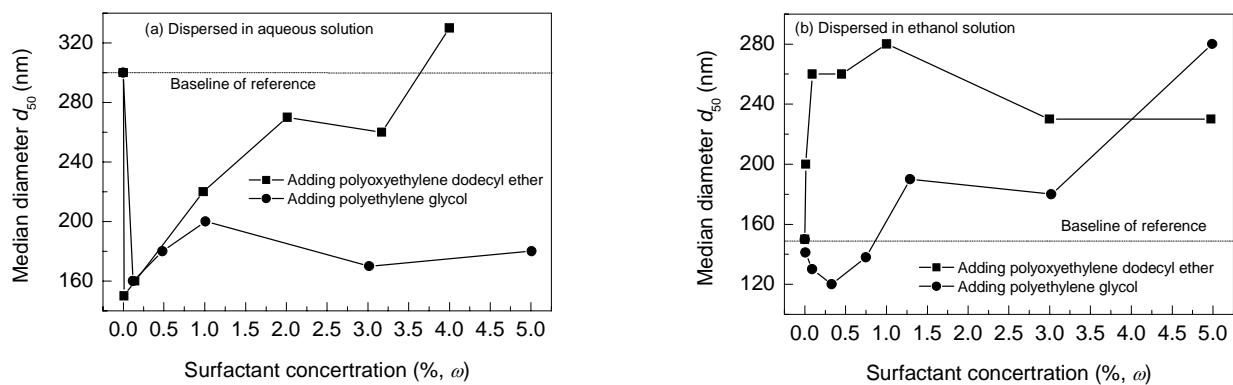


图 4 表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚和聚乙二醇对纳米 TiN 在水和无水乙醇中分散的影响  
Fig.4 Effect of surfactants on dispersion of TiN nanoparticles in water and absolute ethyl alcohol

表 1 两种表面活性剂在两分散介质中的分散效果和分散的平均粒径下降率

Surfactant	Optimum concentration (%)		Minimum $d_{50}$ (nm)		Rate of descending of $d_{50}$ (%)	
	Water	Absolute ethyl alcohol	Water	Absolute ethyl alcohol	Water	Absolute ethyl alcohol
Polyoxyethylene dodecyl ether	0.01	—	150	—	50.0	—
Polyethylene glycol	0.12	0.33	160	120	46.7	20

为了解表面活性剂同纳米颗粒之间的相互作用,实验测定了 0.33% (w) 的聚乙二醇在无乙醇中对颗粒表面电位的影响,结果见图 5。从图可见,聚乙二醇对颗粒表面的荷电性质和电荷密度有一定的影响。与未加入表面活性剂颗粒表面的电位相比,加入聚乙二醇减小了  $\zeta$  电位,降低了颗粒表面的电荷密度;在 pH 6.4 处,比较未加入聚乙二醇的  $\zeta$  电位 (25 mV) 及分散的  $d_{50}$  (150 nm) 和加入聚乙二醇的  $\zeta$  电位 (4.5 mV) 及分散的  $d_{50}$  (120 nm) 可知,纳米颗粒表面吸附了聚乙二醇的羟链而形成了吸附层,尽管双电层的静电斥力减小,但空间位阻效应增加,仍减轻了颗粒之间的团聚,提高了分散性<sup>[16,17]</sup>。

通过以上工作可知,纳米 TiN 粉末的分散特性与分散介质和 pH 有关,如在水中分散,在 pH 8 左右可得到最佳的分散效果,加入表面活性剂能提高颗粒的分散性。

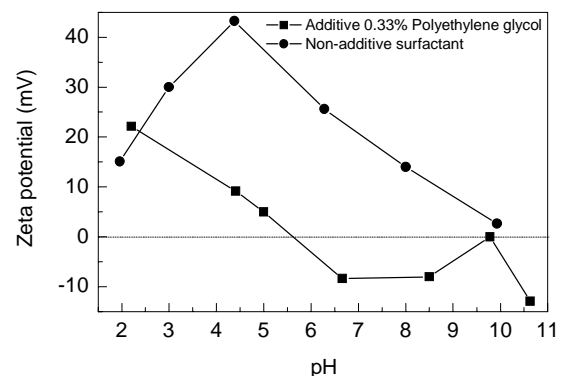


图 5 聚乙二醇对纳米 TiN 在无乙醇中  $\zeta$  电位的影响  
Fig.5 Effect of polyethylene glycol on  $\zeta$  potential of TiN nanoparticles dispersed in ethanol solution

但从图 1 知, 纳米颗粒的平均颗粒约为 80 nm 左右, 实验的分散过程并没有将纳米颗粒完全分散开, 仍有轻微的团聚. 纳米颗粒的这种团聚是纳米颗粒小尺寸造成的不可分散性还是表面活性剂的优选及介质环境的选择等问题还需进一步的探讨, 超声波的机械振动时间也可能影响着团聚体的破碎程度.

## 4 结论

本工作探讨了纳米 TiN 粉末在水和无水乙醇中的分散行为和表面电性质, 以及表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚和聚乙二醇对分散的影响, 结论如下:

(1) 纳米 TiN 颗粒在水中分散, 溶液的 pH 值对颗粒的分散性有很大的影响, 在 pH 8 处, 能得到近乎完全分散的单分散状态. 随 pH 变化, 颗粒表面的荷电性质从正变化为负, 等电点为 3.7. 其分散行为遵循双电层静电稳定机制.

(2) 纳米 TiN 颗粒在无乙醇中的分散行为受 pH 影响相对较小. 在整个 pH 范围内, 颗粒表面荷正电. 纳米 TiN 颗粒表面吸附乙醇分子形成了溶剂化膜对分散效果起着主导作用.

(3) 表面活性剂聚氧乙烯十二烷基醚可作为纳米 TiN 颗粒在水溶液中分散的分散剂, 聚乙二醇可作为在水溶液和无水乙醇中分散的分散剂. 表面活性剂对分散稳定的贡献归结于纳米颗粒表面吸附表面活性剂分子形成的空间位阻效应.

参考文献:

[1] 王昕, 孙康宁, 尹衍升, 等. 纳米复合陶瓷材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(1): 105-110.

- [2] Niihara K, Unal N, Nakahira A. Mechanical Properties of (Y-TZP)-Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites and the Phase Stability of Y-TZP Particles in It [J]. J. Mater. Sci., 1994, 29(2): 164-168.
- [3] 牟季美, 张立德. 纳米复合材料发展趋势 [J]. 物理, 1999, 25(1): 31-36.
- [4] 杨辉, 张大海, 葛曼珍, 等. 纳米复合陶瓷研究进展 [J]. 陶瓷学报, 1998, 19(1): 48-52.
- [5] 孙丽虹, 朱其芳, 王瑞坤, 等. SiC 纳米及晶须增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基复相陶瓷断裂行为的研究 [J]. 稀有金属, 2000, 24(5): 330-334.
- [6] Vaßen R, Stöver D. Processing and Properties of Nanophase Ceramics [J]. J. Mater. Process. Technol., 1999, 92-93: 77-84.
- [7] 郭景坤, 冯楚德. 纳米陶瓷的最新进展 [J]. 材料研究学报, 1995, 95(5): 412-419.
- [8] 刘阳, 胡晓力, 汪永清, 等. 表面活性剂在陶瓷料浆中的应用 [J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 23-26.
- [9] 王昕, 张景德, 孙康宁, 等. 均分散纳米复合陶瓷的制备工艺 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 83-86.
- [10] Ettmayer P, et al. Ti(C,N) Cermets — Metallurgy and Properties [J]. Int. J. Refract. Metals Hard Mater., 1995, 13: 343-351.
- [11] Ahn Sun-Yong, Kang Shinho. Formation of Core/Rim Structure in Ti(C,N)-WC-Ni Cermets via a Dissolution and Precipitation Process [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(6): 1489-1494.
- [12] Zheng Y, Xiong W H, et al. Microstructure and Properties of Micron and Submicron Ti(C,N)-based Cermets [J]. Mater. Eng., 2001, 5: 37-40.
- [13] Jeon E T, et al. Microstructure and Tribo-mechanical Properties of Ultrafine Ti(CN) Cermets [J]. Int. J. Refract. Metals and Hard Mater., 2002, 20(3): 207-211.
- [14] Liu N, Xu Y D, Li H, et al. Effect of Nano-micro TiN Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of TiC-based Cermets [J]. J. Europ. Ceram. Soc., 2000, 22: 2409-2414.
- [15] 王果庭. 胶体稳定性 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 60-76.
- [16] 崔爱莉, 王亭杰, 何红, 等. 超细二氧化钛粉末在水溶液中的分散 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(1): 99-101.
- [17] 郑忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995. 130-134.

## Dispersion Behavior of Nanosized TiN Powder in Water and Absolute Ethyl Alcohol

FENG Ping<sup>1,2</sup>, XIONG Wei-hao<sup>2</sup>

(1. Dept. Mechani. & Materials Eng., China Three Gorges Univ., Yichang, Hubei 443002, China;

2. State Key Lab. Die & Mould Technol., Huazhong Univ. Sci. & Technol., Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract:** By means of the measurement of particle size and  $\zeta$  potential of particles, the dispersion of TiN nanoparticles and the effect of surfactants on the dispersion in water and absolute ethyl alcohol were investigated. It was revealed that pH value had a strong influence on the dispersibility for TiN nanoparticles in water, and at pH=8, dispersed result was optimal. With the increase of pH, the carried charge of particles was altered from positive to negative state, and IEP equaled 3.7. The dispersibility followed the mechanism of electrostatic stabilization. However, the pH value had a week effect on the dispersibility of TiN nanoparticles in absolute ethyl alcohol, in the whole range of pH, the particles carried positive charges. Solvent layer dominated the dispersibility. Surfactant polyoxyethylene dodecyl ether might be acted as dispersant in water, and polyethylene glycol as dispersant in water and absolute ethyl alcohol.

**Key words:** TiN nanoparticles; dispersion; agglomeration; surfactant; interface electrode phenomenon