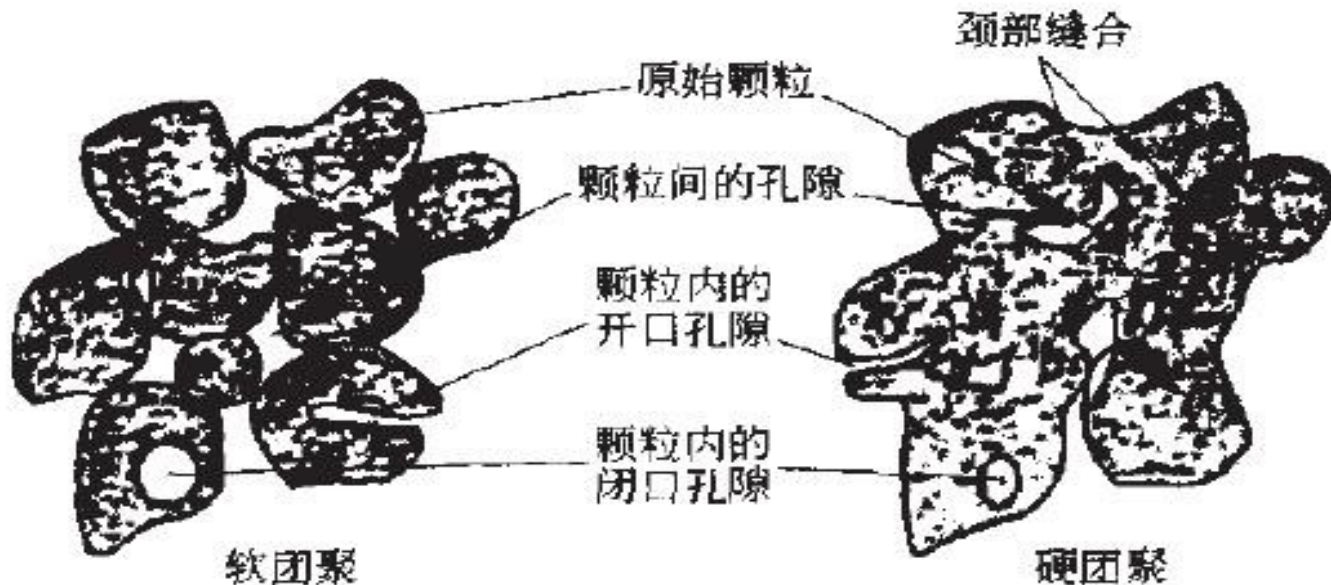


3.3 纳米粉体的团聚

一、引言

- 纳米粉体具有的体积效应、表面效应、量子尺寸效应、介电限域效应等各种效应，使得它表现出强吸光能力、高活性、高催化性、高选择性、高扩散性、高磁化率和矫顽力等特殊理化性能，使纳米材料有着传统材料无法比拟的独特性能和极大的潜在应用价值。
- 但是，在制备纳米粉体过程中，存在的**最大问题就是纳米颗粒的团聚**。



二、纳米颗粒团聚的原因

- 1。颗粒细化到纳米级以后,其**表面积累了大量的正、负电荷**,纳米颗粒的形状极不规则,这样就造成表面电荷的聚集,使纳米粒子极不稳定,因而易发生团聚。
- 2。纳米颗粒的表面积大,**表面能高**,处于能量不稳定状态,很容易发生聚集而达到稳定状态,因而发生团聚。
- 3。纳米颗粒之间的距离极短,相互间的**范德华引力**远大于自身的重力,因此往往相互吸引而发生团聚。
- 4。纳米颗粒之间**表面氢键、化学键的作用**导致纳米粒子之间的相互吸引而发生团聚,颗粒越细团聚就越强烈。

根据粒子彼此间相互吸附力的大小

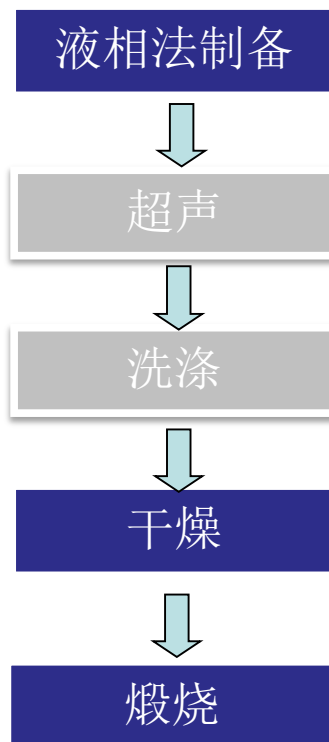
软团聚:

由范德华力和库仑力所引起的,可以通过一些化学作用或施加机械能的方式加以消除。

硬团聚:

除了有范德华力和库仑力的作用,还存在**化学键**作用力,因此硬团聚在材料加工过程中不易破坏,会导致材料性能变差。

液相法制备流程



三、团聚形成机理

□ 纳米颗粒在液体介质中的团聚机理

a. 液体介质中团聚的主要原因是吸附和排斥共同作用的结果。

如果吸附作用大于排斥作用，颗粒团聚；反之，颗粒则分散。

a. 目前较成熟的理论是颜恒维等人对DLVO理论的改进。

在考虑到范德华能和双电层作用能的同时，也把颗粒间作用与环境介质性质、颗粒表面性质以及颗粒表面吸附层的成分、覆盖率、吸附强度等因素一并考虑在内，其总势能可以用下式表示：

式中：---总作用能；

$$V_T = V_A + V_R + V_S + V_{ST}$$

---范德华作用能；

---双电层作用能；

---溶剂化膜作用能；

---空间排斥作用能。

三、团聚形成机理

□ 干燥过程中团聚颗粒团聚的机理

此可看作固液分离过程，目前有代表性的理论有：

- 1) **晶桥理论**认为,湿凝胶在干燥过程中,毛细管吸附力使颗粒相互靠近,颗粒之间由于表面**羟基**和溶解—沉淀形成的**晶桥**而变得更加紧密,随着时间的推移,这些晶桥相互结合从而形成较大的块状团聚体。
- 2) **毛细管吸附理论**认为,在凝胶受热吸附水开始蒸发时,颗粒的表面部分裸露出来,而水蒸气空隙的两端出去,由于毛细管力的存在,在水中形成**静拉伸压强**,毛细管孔壁收缩,从而导致硬团聚体的形成。
- 3) **氢键作用理论**认为,粉末颗粒仅靠**氢键**作用相互聚集,形成硬团聚体。
- 4) **化学键作用理论**认为,凝胶表面存在的非架桥羟基是产生硬团聚的根源,当胶粒相互靠近时,其表面的非架桥羟基发生如下反应形成硬团聚:
$$\text{Me-OH} + \text{HO-Me} \rightarrow \text{Me-O-Me} + \text{H}_2\text{O}$$

四、纳米颗粒团聚分散方法

表面改性的目的变相降低纳米粉体颗粒的**表面能**，提高纳米粉体的稳定性。

表面改性

控制pH值

在 ZrO_2 超细粉制备过程中pH值控制在9-11为宜；并且对溶液进行强力搅拌可**提高析出凝胶的均匀性**，从而减少团聚的产生。

通过**双电层之间库伦排斥作用**使纳米粒子之间发生团聚的引力大大降低，从而有效地防止纳米颗粒的团聚，达到纳米颗粒分散的目的。

颗粒表面形成双电层

机械搅拌下纳米粒子的特殊表面结构容易产生化学反应，形成有机化合物枝链或保护层，使得纳米粒子更易分散。**超声波分散**是降低纳米粒子团聚的有效方法。

物理法分散

采用适当洗涤方法

主要是将**沉淀物中的水洗去**是防止纳米粒子团聚，首选用的物质是低沸点的有机物。

采用适当干燥、煅烧方式

实验证明，在保证沉淀物干燥完全、煅烧分解完全的基础上，**温度越低、时间越短越好**。目前最先进的煅烧方式是悬态煅烧，该方法可使粉体煅烧瞬间完成。

超声

洗涤

干燥、煅烧

湿化学法制备

① 分散剂

- 分散剂的种类很多，有高分子有机物，如聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酸铵、N，N一二甲基甲酰胺(DXII)、蔗糖等，此外还有表面活性剂以及一些络合物。
- 它们在溶液中**主要通过3个作用来抑制团聚**：
 1. 是通过吸附作用来降低界面的表面张力；
 2. 是通过胶团体作用，在颗粒的表面形成一层液膜，以阻止颗粒的相互靠近；
 3. 是利用空间位阻

粉体常用的分散剂：

A1203 六偏磷酸钠、酒石酸钠、四氯化碳、油酸

SiO₂ 草酸钠、焦磷酸钠

TiO₂ 六偏磷酸钠

ZrO₂ 如焦磷酸钠

MgCO₃ 六偏磷酸钠

CaCO₃ 焦磷酸钠

BaCO₃ 甲基乙醇/六偏磷酸钠

金刚石 白明胶/碳酸钠

粘土 草酸钠

石墨 乙基乙醇二水一油酸钠

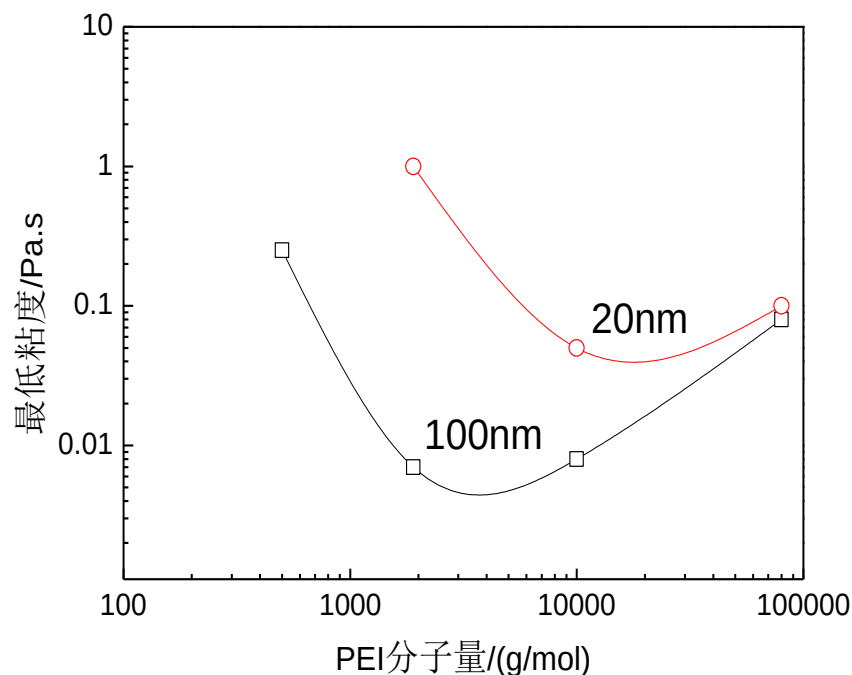
① 分散剂

- 分子量

(1) 聚乙烯丙胺 (PEI) 对 SiO_2 粉体的分散作用是通过空间位阻机制实现的

(2) 当聚电解质分子量过小，在粉体表面的吸附较弱，吸附层也较薄，影响位阻作用的发挥；

(3) 分子量过大，易发生桥连或空位絮凝，使团聚加重，粘度增加。



不同分子量的**PEI**（聚乙烯丙胺）的加入量使 **SiO_2** 浆料粘度达到的最低值

① 分散剂

- 分散剂用量
- 适宜分散剂用量才可以使分散体系稳定

用量过低，粉体表面产生不同带电区域，相邻颗粒因静电引力发生吸引，导致絮凝

用量过高，离子强度过高，压缩双电层，减小静电斥力；同时，还易发生桥连或空缺絮凝，稳定性下降。

① 分散剂

- 温度
- 温度是纳米粉体处理中一个十分重要的参数
- 它不仅与干燥、煅烧、烧结等步骤有关，而且与悬浮液的流变性质密切相关
- Guo等人研究了聚丙烯酸铵分散氧化铝悬浮液中温度的影响
- 研究表明，为了获得较好的分散效果（以最低粘度为衡量标准），随温度的升高，所需分散剂的用量随之增加

② 表面包覆

- 受粉体表面基团影响，有些粉体对分散剂的吸附力较弱
- 通过在其表面沉积其他无机化合物薄层进行表面改性，以增强与分散剂的亲和力

以 Si_3N_4 为例：

- 粉体表面 Si-OH 基较少， NH_4PAA （聚丙烯酸铵）的吸附量较低
- 沉积一层 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，使粉体表面被 $\text{Al}-(\text{OH})_2^+$ 正电位置覆盖，再与 NH_4PAA 吸附，可极大提高分散剂的吸附量。
- 对于 Si_3N_4 粉体，包覆一层 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，不仅可改善分散性，且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 高温分解为 Al_2O_3 可作为无压烧结氮化硅的助烧结剂

注意：

包覆的方法通常会引入杂质，所以需选择合适的分散剂来实现稳定分散

典型例子2： SiO_2 包覆：

③ 超声波法

- 声波的频率范围：20Hz～20kHz。
- 超声波是指振动频率大于20kHz以上的, 其每秒的振动次数（频率）甚高，超出了人耳听觉的上限，人们将这种听不见的声波叫做超声波
- 超声波具有超声频率高，波长短，在一定距离内沿直线传播具有良好的束射性和方向性

超声分散的机理与空化作用有关



DL-180E超声波清洗器

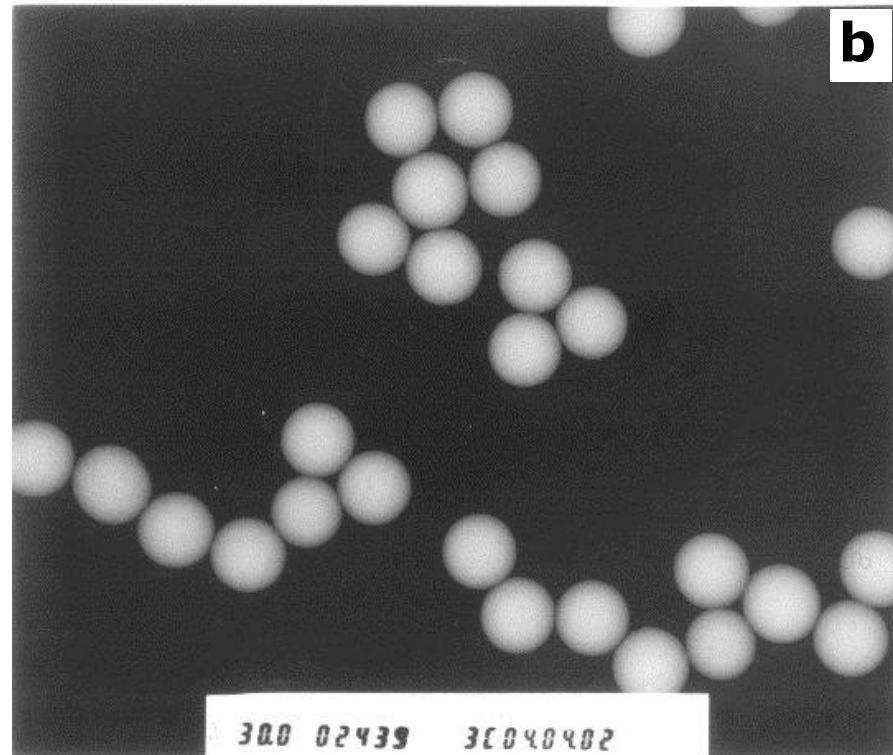
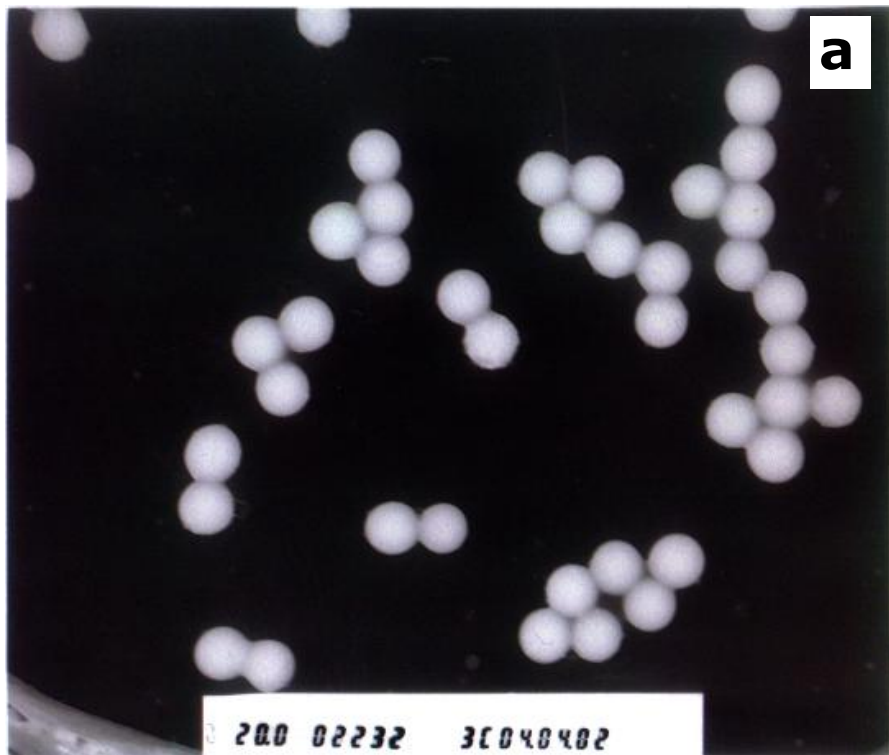
③ 超声波法

超声分散机理

- 首先，超声波的传播需以介质为载体的
- 超声波在介质中的传播存在一个正负压的交变周期，**介质**在胶体的正负压强下收到挤压和牵拉
- 超声波作用于介质液体时，在负压区内介质分子间的距离**会超过**液体介质保持不变的临界分子距离，液体介质就会发生断裂，形成微泡，微泡长大变成空化气泡。
- 气泡可重新**溶解**于气体中，也可**上浮**并**消失**，也可能**脱离**超声场的共振相位而**溃陷**。
- 这种空化气泡在液体介质中**产生**、**溃陷**或**消失**的现象，就是**空化作用**
- 空化作用会产生局部**高温高压**，并产生**巨大的**冲击力和微射流，纳米粉体在其作用下，表面能**被削弱**，从而实现**对纳米粉体的分散作用**

③ 超声波法

超声分散的效果



SiO₂胶体颗粒超声分散前后的分散状态，a、分散前；b、分散后

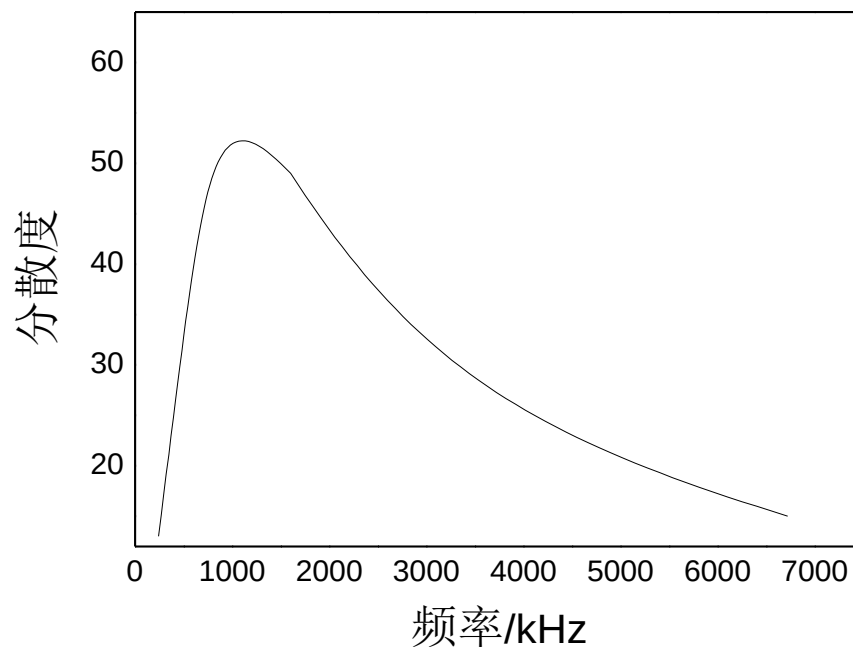
③ 超声波法

- 超声分散的影响因素：

A、悬浮体的分散存在最适宜的**超声频率**，这取决于悬浮粒子的粒度。

B、若长**时间**超声操作，会导致过热，反而会加剧团聚通常应采取间隔超声的方法

C、超声时间和超声频率恒定，**超声功率**对浆料性能有较大影响。与未超声浆料相比，超声功率越大，浆料的表观粘度越低



④ 有机溶剂洗涤法

待样品与母液分离后用无水乙醇等有机溶剂多次洗涤湿凝胶,然后烘干得到分散的干凝胶。

基本原理:有机溶剂的官能团取代胶粒表面的部分非架桥羟基,并起到一定的**空间位阻作用**而消除部分颗粒的硬团聚;同时由于有机溶剂具有**较低的表面张力,也将减小脱水过程中的毛细管收缩力**,使凝胶颗粒之间的结合强度降低。最常见的洗涤用溶剂是**无水乙醇**。

几种溶剂的表面张力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)

水: 74.6×10^{-3}

乙醇: 22.3×10^{-3}

丙酮: 23.3×10^{-3}

正丁醇: 24.6×10^{-3}

⑤

共沸蒸馏法

将某种沸点比水高的有机溶剂与制得的湿凝胶混合,使水和该有机溶剂形成共沸物,然后进行共沸蒸馏。在蒸馏过程中,包裹在胶体中的水分以共沸物的形式被有机溶剂带走,最大限度地脱除水,从而防止在随后的胶体干燥和煅烧过程中发生硬团聚。该法的关键是要选择合适的有机溶剂,使其与水形成的二元共沸体系的共沸组成中水的含量最大,这样才能最有效地将胶体中的水脱除下来。目前,常用的有机溶剂为正丁醇。

⑥

冷冻干燥法

在低温下将湿凝胶中的水冻结成冰,然后迅速抽真空降低压力,在低温低压下使冰直接升华成蒸汽,实现固液分离。冷冻干燥利用了水的特性以及表面能与温度的关系,当一定量的水冷冻成冰时,其体积膨胀变大,水在相变过程中的膨胀力使得原先相互靠近的胶粒粒子适当分开,由于固态的形成阻止了胶粒的重新聚集,从而防止了粉末颗粒的硬团聚。

⑦ 喷雾干燥法

- **原理：**将乳浊液或者溶液利用喷雾器喷入干燥塔内进行雾化，进入塔内的雾滴与塔内热空气会合而进行干燥，雾滴中的水分受热空气的干燥作用，在塔内蒸发，从而形成干粉。
- 其优点是**迅速的**将乳浊液或者溶液喷出雾化，从时间和空间上使团聚失去可能性。而且容易得到流动性较好的球状团粒，该团粒具有良好的流动性，易于成形。
- 缺点是该方法需要大型装置，而且难以得到细微粉末。

⑧ 尽可能降低煅烧温度和时间