

# 水相介质中纳米 $\text{CeO}_2$ 的分散行为

宋晓岚\*, 邱冠周, 杨振华, 曲 鹏

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 通过测定悬浮液体系润湿性、表面电性及分散性研究了纳米  $\text{CeO}_2$  在不同条件下水相介质中的分散行为。结果表明: 纳米  $\text{CeO}_2$  在水相介质中的润湿与分散受体系 pH 值的影响很大, 与 Zeta 电位有相当好的一致关系, 其分散机理主要是双电层静电排斥作用; 纳米  $\text{CeO}_2$  的等电点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )为 6.8 左右; 纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒在酸性水介质中表面带正电, 在碱性水介质中表面带负电, Zeta 电位分别在 pH 值为 4 和 11 左右时较高, 相应润湿性和分散性较好; 随机械搅拌速率和时间的增加, 纳米  $\text{CeO}_2$  的分散性增强; 超声波对纳米  $\text{CeO}_2$  的分散作用明显优于机械搅拌, 20 kHz 频率下超声波分散 1 min 便能显著改善纳米  $\text{CeO}_2$  的分散状态; 加入六偏磷酸钠(SHP)作为分散剂将改变纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒表面电性, 使其带负电, Zeta 电位随 SHP 浓度增加而增大, 起增强双电层的静电排斥作用; 当 SHP 浓度达  $225 \text{ mg L}^{-1}$  时, Zeta 电位趋于稳定, 并使纳米  $\text{CeO}_2$  在广泛的 pH 值范围内获得较高的 Zeta 电位和很好的分散效果, 从而降低了体系 pH 值的影响。

**关键词:** 纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒; 水相介质; 润湿; Zeta 电位; 分散

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258 - 7076(2005)02 - 0167 - 06

随着半导体工业和集成电路(IC)工艺的飞速发展, 化学机械抛光(CMP)作为目前唯一能提供超大规模集成电路(VLSI)制造过程中全面平坦化的一种新技术, 已成为各国争相研究的热点<sup>[1]</sup>。纳米稀土氧化物  $\text{CeO}_2$  因具有独特的储放氧功能及高温快速氧空位扩散能力而在氧敏传感器<sup>[2, 3]</sup>、固体氧化物燃料电池<sup>[4~6]</sup>和汽车尾气净化<sup>[7~9]</sup>等高科技领域得到广泛应用。最新研究表明, 纳米  $\text{CeO}_2$  可用于集成电路芯片加工的化学机械抛光(CMP)过程, 以纳米  $\text{CeO}_2$  替代纳米  $\text{SiO}_2$  作为硅片和  $\text{SiO}_2$  介质层 CMP 的研磨粒子, 具有平整质量更高、抛光速率更快、选择性更好的优点<sup>[10, 11]</sup>。在 CMP 技术中纳米研磨粒子在水相介质中的充分分散是保证抛光质量的前提。由于纳米颗粒具有极大比表面积和很高表面能, 在使用过程中极易发生粒子团聚, 形成二次粒子, 使粒径变大, 从而大大影响其优势的发挥, 失去所具备的特性功能, 因此如何改善纳米颗粒在液相介质中的分散和稳定成为纳米粉体材料应用中十分重要的研究课题。颗粒分散是指粉体颗粒在液相介质中分离散开并在整个液相中均匀分布的过程, 通常包括三个阶段<sup>[12, 13]</sup>: (1) 液体润湿固体粒子; (2) 通过机械搅拌或超声

波等外界作用力使较大的聚集体分散为较小的颗粒——物理分散; (3) 加入分散剂, 稳定分散粒子, 保证粉体颗粒在液相中保持长期均匀分散, 防止已分散的粒子重新聚集——化学分散。本文针对能用作 CMP 研磨料的纳米  $\text{CeO}_2$  在水相介质中的分散行为研究了溶液 pH 值, 分散方式及分散剂等对纳米  $\text{CeO}_2$  的润湿性、表面电性及分散性的影响, 探讨了纳米  $\text{CeO}_2$  悬浮液在不同条件下的分散性能, 以期开发性能优良的纳米  $\text{CeO}_2$  化学机械抛光浆料提供理论指导。

## 1 实 验

实验中使用的纳米  $\text{CeO}_2$  是以分析纯  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为铈源,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为沉淀剂, 并加入少量表面活性剂 PEG 4000 采用液相化学沉淀法制备前驱体  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 经空气中 300 ℃ 焙烧 1 h 得到纳米  $\text{CeO}_2$  粉末。经 XRD, TEM, BET 及杂质含量分析结果表明: 该  $\text{CeO}_2$  属立方晶系, 原生晶粒粒径 5 nm 左右, 颗粒粒径 30 nm 左右, 比表面积  $140.61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 纯度 99.97%; 实验中使用分析纯 KOH 和 HCl 作为 pH 值

收稿日期: 2004 - 10 - 08; 修订日期: 2004 - 11 - 20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (03JJ Y3015); 国家自然科学基金资助项目 (59925412)

作者简介: 宋晓岚 (1964 - ), 女, 湖南长沙人, 博士研究生, 副教授

\* 通讯联系人 (E-mail: xlsong@hnu.net.cn)

调节剂,用分析纯六偏磷酸钠(SHP)作分散剂。

溶液 pH 值用国产 PHS-32 型精密 pH 计测定;采用 Washburn 方法<sup>[14]</sup>测定不同 pH 值条件下溶液对纳米 CeO<sub>2</sub> 粉体润湿能力;使用美国产 DELSA 440SX 型 Zetaplus Particle 仪测定纳米 CeO<sub>2</sub> 悬浮液的 Zeta 电位,测试中悬浮液体系固体浓度为 0.02%(质量分数);利用国产 756 MC 型紫外可见分光光度计测定纳米 CeO<sub>2</sub> 浆料的吸光度,方法是配制固体浓度为 0.5%(质量分数) CeO<sub>2</sub> 悬浮液,调节 pH 值并加入分散剂,经机械搅拌或超声波分散后以 2000 r·min<sup>-1</sup> 转速离心 20 min,取上层一定高度处悬浮液测定确定入射光波下的吸光度。由于悬浮液体系的吸光度  $A$  大小可由 Rayleigh 方程表示:  $A = kn$ , 其中:  $k$  为吸光常数;  $n$  为单位体积悬浮液中的固体粒子数。则吸光度的大小与悬浮液中固体粒子浓度成正比。那么一定高度处悬浮液的吸光度越大,表明该处悬浮液中的固体粒子浓度越高,即分散性越好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 pH 值水相介质中纳米 CeO<sub>2</sub> 的润湿性及 Zeta 电位

液体介质对粉体的润湿是分散过程中的重要一环,它不仅影响粉体在液相中分散的时间和能耗,而且影响固液混合体系的分散状态和性能。良好的润湿性能可以使纳米粒子迅速地分散介质相互接触,有利于分散。

由于粉体颗粒之间存在大量空隙,可视为毛细管。粉体处于液体介质中,液体由于毛细作用渗入半径为  $R$  的毛细管中,在  $t$  时间内液体渗过粉体的高度  $h$  可用 Washburn 方程表示<sup>[14]</sup>:  $h^2 = \frac{c\gamma R \cos\theta}{2\eta} t$ , 式中:  $c$  为毛细管因子;  $\gamma$  为液体的表面张力;  $\eta$  为液体的粘度;  $\theta$  为润湿角。对于给定的体系,  $c\gamma R/2\eta$  可认为是常数  $k$ , 则  $h^2 \sim t$  为直线关系,直线斜率即为  $k\cos\theta$ 。那么,斜率越大,润湿角  $\theta$  越小,即表明溶液对粉体的润湿效果越好。由于所有的  $h^2 \sim t$  的直线实际上都不通过原点,则应使用 Washburn 修正式:  $h^2 = \frac{c\gamma R \cos\theta}{2\eta} (t - M)$ , 其中修正系数  $M$  主要依赖于实验条件,但

不影响  $h^2 \sim t$  关系的直线的斜率。

图 1 为纳米 CeO<sub>2</sub> 在 20 时不同 pH 值条件下水溶液中的  $h^2 \sim t$  的关系曲线。由图可知, pH 值为 6.8 左右,即中性溶液中纳米 CeO<sub>2</sub> 颗粒的润湿性最差;而在酸性条件下 pH 为 4 左右时,其润湿性较好;碱性条件下 pH 为 11 左右时,其润湿性最好。图 2 为纳米 CeO<sub>2</sub> 悬浮液的 Zeta 电位与 pH 值关系。结果表明:纳米 CeO<sub>2</sub> 颗粒在水介质中的等电点( $pH_{PZC}$ )约为 6.8 左右;酸性条件下 CeO<sub>2</sub> 颗粒表面带正电,其 Zeta 电位随 pH 值的减小而增大,并当 pH 值为 4 左右时达到最大值,酸度进一步增加,其 Zeta 电位减小;碱性条件下 CeO<sub>2</sub> 颗粒表面带负电,其 Zeta 电位绝对值随 pH 值增大而增加,并当 pH 值为 11 左右时达最大值,之后碱度进一步增加,Zeta 电位绝对值减小。图 1 与图 2 比

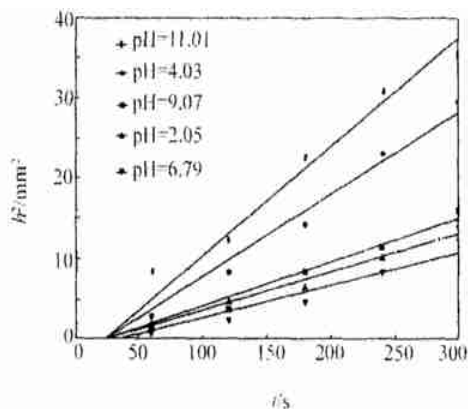


图 1 纳米 CeO<sub>2</sub> 颗粒在不同 pH 值水溶液中  $h^2$  与  $t$  的关系

Fig. 1 Relation between  $h^2$  and  $t$  of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in water solution at different pH value

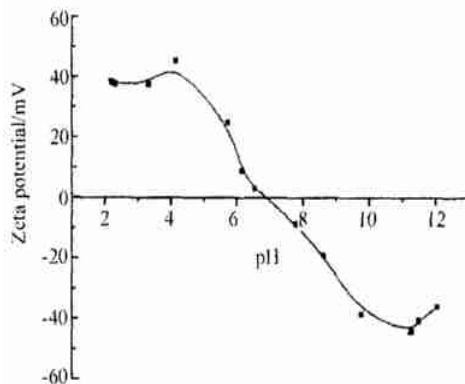


图 2 纳米 CeO<sub>2</sub> 悬浮液的 Zeta 电位与 pH 值关系

Fig. 2 Relation between Zeta potential and pH value of CeO<sub>2</sub> nanoparticles suspension

较,说明纳米  $\text{CeO}_2$  在水介质中的润湿性与其 Zeta 电位有很好的对应关系。

分析以上结果,认为是因为中性水溶液中  $\text{CeO}_2$  颗粒表面主要带有  $\text{Ce}-\text{OH}$  基团,其亲水性较差,则润湿性较弱;酸性介质中  $\text{CeO}_2$  颗粒表面能形成亲水较强的  $\text{Ce}-\text{OH}_2^+$  基团并随酸度的增加而增多,使  $\cos\theta$  增大,  $\text{CeO}_2$  润湿性增强,同时使 Zeta 正电位值增大,当酸度达到一定值( $\text{pH} \approx 4$ )时,  $\text{Ce}-\text{OH}_2^+$  基团数量达最多,润湿性最好, Zeta 电位达最大值,若  $\text{pH}$  值进一步减小,由于  $\text{Ce}-\text{OH}_2^+$  发生解离而逐渐减少,  $\text{CeO}_2$  颗粒润湿性减弱,其 Zeta 电位有所降低;碱性介质中,  $\text{CeO}_2$  颗粒表面主要形成亲水更强的  $\text{Ce}-\text{O}^-$  基团,提高  $\text{CeO}_2$  润湿性,同时使  $\text{CeO}_2$  表面带负电,并随碱性增强,  $\text{OH}^-$  离子浓度增加,  $\text{CeO}_2$  颗粒表面的  $\text{Ce}-\text{O}^-$  基团增多,其亲水性和润湿性进一步增强, Zeta 电位绝对值增大,在  $\text{pH} \approx 11$  左右时润湿性和 Zeta 电位达最好和最大。

## 2.2 不同条件下水相介质中纳米 $\text{CeO}_2$ 的分散行为

### 2.2.1 悬浮液 $\text{pH}$ 值对纳米 $\text{CeO}_2$ 分散性的影响

图 3 为悬浮液  $\text{pH}$  值对纳米  $\text{CeO}_2$  分散性的影响。结果表明,纳米  $\text{CeO}_2$  的分散性受体系  $\text{pH}$  值的影响很大。当  $\text{pH}$  值远离等电点( $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6.8$ ),即  $\text{pH} < 4$  或  $\text{pH} > 10$  时,纳米  $\text{CeO}_2$  的分散效果较好;当  $\text{pH}$  值处于等电点附近的  $6 \sim 7$  之间时,则发生明显的凝聚,分散性很差,这说明纳米  $\text{CeO}_2$  的分散主要受双电层静电排斥作用影响。对比图 2 可以看出,纳米  $\text{CeO}_2$  的分散行为与 Zeta 电位有相当好的一致关系,当  $\text{pH}$  值在  $2 \sim 4$  和  $10 \sim 11$  范围内时,纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒表面的 Zeta 电位较大,粒子之间的形成的静电斥力足以阻止粒子由于 Brown 运动产生的相互吸引和碰撞,使纳米  $\text{CeO}_2$  的分散性得以提高;在等电点附近,纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒表面的 Zeta 电位很小,粒子之间的静电斥力不足以与吸引力相抗衡,粒子 Brown 运动使得粒子互相碰撞,导致颗粒发生团聚而沉降,分散性变差。

### 2.2.2 机械搅拌对纳米 $\text{CeO}_2$ 分散性的影响

机械搅拌分散是一种简单的物理分散方法,主要是借助外界剪切力作用而使团聚粒子强制性解团。

图 4 为机械搅拌时间为 10 min 时中性水介质

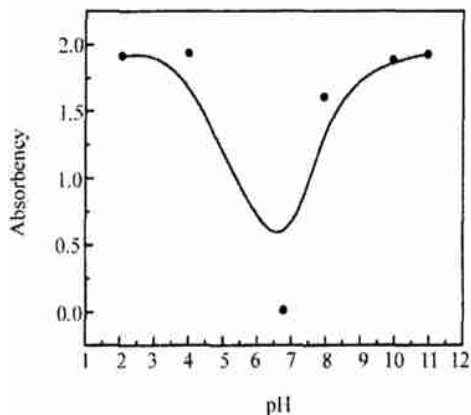


图 3 纳米  $\text{CeO}_2$  分散性与  $\text{pH}$  值的的关系

Fig. 3 Relation between dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles and  $\text{pH}$  value of suspension

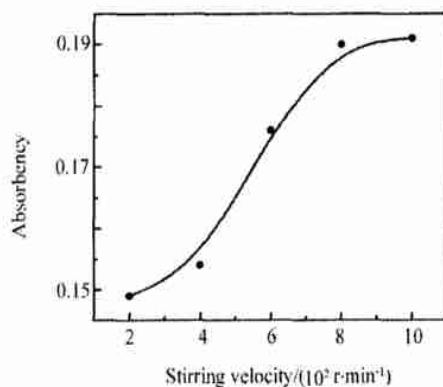


图 4 纳米  $\text{CeO}_2$  分散性与机械搅拌速率的关系 ( $\text{pH} \approx 7$ , 10 min)

Fig. 4 Relation between dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles and mechanical stirring velocity ( $\text{pH} \approx 7$ , 10 min)

中纳米  $\text{CeO}_2$  分散性与机械搅拌速率的关系。由图可见,随着机械搅拌速率的增加,由于其剪切作用力增大引起液流湍流运动增强而造成纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒分散性提高,机械搅拌速率达  $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时,分散性趋于平稳。这表明随剪切力增大到一定程度后,会引起  $\text{CeO}_2$  粒子之间的碰撞和团聚,从而使分散与聚沉达到平衡。

图 5 为搅拌速率为  $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时中性水介质中纳米  $\text{CeO}_2$  悬浮液分散性与机械搅拌时间的关系。可以看出,随搅拌时间延长,纳米  $\text{CeO}_2$  在介质中的分散性增加,搅拌达 40 min 后,其分散程度也趋于稳定。

2.2.3 超声波对纳米  $\text{CeO}_2$  分散性的影响 超声波是促进纳米颗粒解团分散的有效方法。图 6 示

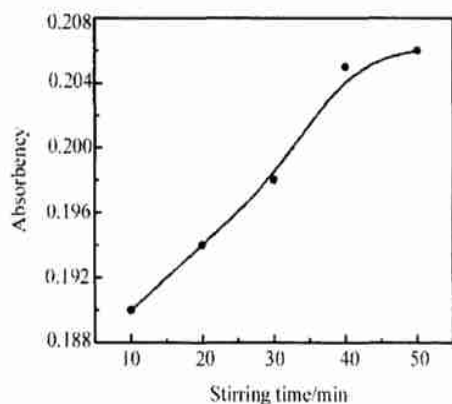


图5 纳米  $\text{CeO}_2$  分散性与机械搅拌时间的关系 ( $\text{pH} \approx 7$ ,  $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fig. 5 Relation between dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles and mechanical stirring time ( $\text{pH} \approx 7$ ,  $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )

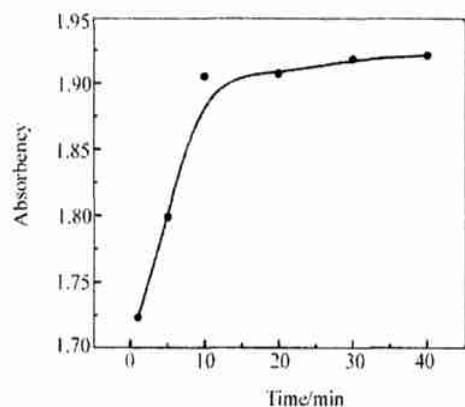


图6 纳米  $\text{CeO}_2$  分散性与超声波分散时间的关系 ( $\text{pH} \approx 7$ ,  $20 \text{ kHz}$ )

Fig. 6 Relation between dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles and ultrasonic wave time ( $\text{pH} \approx 7$ ,  $20 \text{ kHz}$ )

出超声波频率为  $20 \text{ kHz}$  时中性水介质中纳米  $\text{CeO}_2$  分散性与超声波分散时间的关系。与图 4 和 5 比较, 超声波的分散效果明显优于机械搅拌。图 6 表明超声波分散  $1 \text{ min}$  便能克服纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒在  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  处的凝聚作用, 显著改善其分散状态, 并随超声波分散时间延长, 分散程度增加, 超过  $10 \text{ min}$ , 分散性基本趋于不变。超声波分散作用机制有以下几方面: (1) 超声波在悬浮体中以驻波形式传播, 使微粒受到周期性拉伸和压缩。(2) 超声波在悬浮体中可能产生“空化”作用形成局部高温、高压或强冲击波和微射流等。这两种作用相结合导致系统中的聚团结构被破坏, 颗粒间隙变大直至破裂, 形成分散体系。(3) 超声波还能改变水的

结构, 从而影响到水与悬浮  $\text{CeO}_2$  颗粒间相互作用方式, 使颗粒表面的水化膜增厚。(4) 超声波也有可能影响颗粒的表面性质, 使颗粒间作用发生改变, 提高粉体分散度。团聚粒子经超声波分散后解开团聚, 但是分散开的小颗粒由于表面能较高, 又有重新聚合的趋势。有研究表明, 超声时间过长将导致过热, 而随温度升高, 颗粒碰撞几率也增加, 反而又会加剧团聚<sup>[15]</sup>。如图 5 所示, 超声波分散初期, 超声波的分散作用占主导地位, 此时  $\text{CeO}_2$  分散性急剧增大, 随时间延长, 分散作用与  $\text{CeO}_2$  小颗粒的重新碰撞聚合作用达到平衡, 此时  $\text{CeO}_2$  分散性随时间延长而趋于基本稳定而不再增加。因此, 应选择适宜的超声波分散时间。

**2.2.4 分散剂对纳米  $\text{CeO}_2$  分散性的影响** 纳米颗粒在介质中的分散是一个分散与絮凝平衡的过程。尽管物理方法可较好实现纳米颗粒在液相介质中的解团分散, 但一旦外界作用力停止, 粒子间由于分子间力作用, 又会相互聚集。而采用化学分散, 通过改变颗粒表面性质, 使颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用发生变化, 增强颗粒间的排斥力, 将产生持久拟制絮凝团聚的作用。因此, 实际过程中是将物理分散和化学分散相结合, 用物理手段强制解团分散, 用化学方法保持分散稳定, 以达到较好的分散效果。化学分散实质上是加入分散剂来实现分散的方法, 主要是通过纳米颗粒表面与分散剂之间的化学作用改变其表面结构和状态, 达到表面改性的目的; 或通过颗粒对分散剂的吸附改变其表面电荷分布, 产生静电稳定和空间位阻稳定作用来增强分散效果<sup>[16]</sup>。本实验以 SHP 作为分散剂, 考察了 SHP 对  $\text{CeO}_2$  分散性的影响。

图 7 为调节  $\text{pH}$  值为  $3.96$  时 SHP 加入量与纳米  $\text{CeO}_2$  表面 Zeta 电位的关系。从图可知, SHP 的加入使纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒表面电性发生改变, 由带正电变为带负电, 且随 SHP 浓度增加, 其 Zeta 电位绝对值增大, 当浓度达  $225 \text{ mg L}^{-1}$  时, Zeta 电位趋于稳定。这是因为 SHP 是一种长链状的多聚磷酸钠盐。当纳米  $\text{CeO}_2$  悬浮液中加入 SHP 后,  $\text{CeO}_2$  颗粒表面吸附带负电的六偏磷酸根阴离子团, 从而改变  $\text{CeO}_2$  的表面带电状态, Zeta 电位为负, 并随

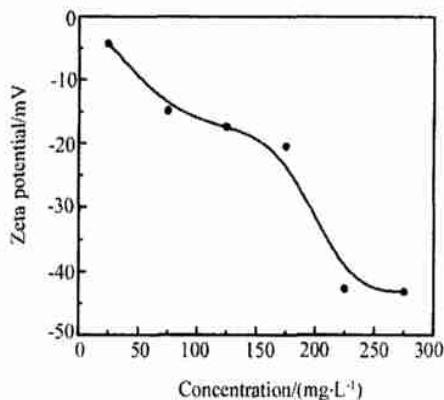


图 7 纳米  $\text{CeO}_2$  悬浮液 Zeta 电位与 SHP 浓度的关系

Fig. 7 Relation between Zeta potential of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles suspension and SHP concentration

SHP 加入量增加, 显著提高  $\text{CeO}_2$  表面负电量, Zeta 电位增大, 当加入量达到  $225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其六偏磷酸根阴离子团在  $\text{CeO}_2$  颗粒表面的吸附量趋于饱和, Zeta 电位保持稳定不变。

图 8 为加入 SHP 后, 溶液 pH 值与纳米  $\text{CeO}_2$  表面 Zeta 电位与分散性的关系。从中可见,  $\text{CeO}_2$  表面 Zeta 电位越过了等电点, 在广泛的 pH 值范围内, 都基本稳定在  $-35 \sim -45 \text{ mV}$  之间, 达到了很好的分散效果, 这是由于 SHP 同时起了缓冲剂的作用, 从而降低了体系 pH 值的影响, 其分散稳定作用机理是由于  $\text{CeO}_2$  颗粒表面吸附大量带负电的六偏磷酸根阴离子团, 起到增强双电层的静电排斥稳定作用。

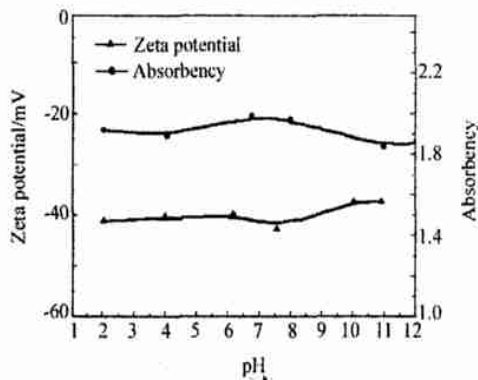


图 8 纳米  $\text{CeO}_2$  悬浮液 Zeta 电位和分散性与 pH 值的关系 (SHP 浓度为  $225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 8 Relation between zeta potential and dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles suspension and pH value (SHP concentration:  $225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

### 3 结 论

1. 纳米  $\text{CeO}_2$  在水相介质中的润湿与分散行为受体系 pH 值的影响很大, 与 Zeta 电位有相当好的一致关系, 其分散机理主要是双电层静电排斥作用。

2. 纳米  $\text{CeO}_2$  的等电点 ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) 为 6.8 左右; 纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒在酸性水介质中表面带正电, 在碱性水介质中表面带负电, 当 pH 值分别为 4 和 11 左右时, 其表面 Zeta 电位较高, 相应润湿性和分散性较好。

3. 随机械搅拌速率增大, 机械搅拌时间增加, 纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒分散性增强; 超声波对纳米  $\text{CeO}_2$  的分散效果明显优于机械搅拌, 20 kHz 频率下超声波分散 1 min 便能显著改善纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒的分散状态。

4. 加入 SHP 作为分散剂将改变纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒表面电性, 使其带负电, 并随 SHP 浓度增加, 显著提高表面负电量, Zeta 电位增大; 当 SHP 浓度浓度达  $225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Zeta 电位趋于稳定; 同时由于 SHP 的缓冲剂作用使纳米  $\text{CeO}_2$  在广泛的 pH 范围内获得较高的 Zeta 电位和很好的分散效果, 从而降低了体系 pH 值的影响, 其分散机理是由于  $\text{CeO}_2$  颗粒表面吸附大量带负电的六偏磷酸根阴离子团, 起着增强双电层的静电排斥作用。

### 参考文献:

- [1] Tucker T. The evolution of CMP technology in device manufacturing applications and challenges [M]. Semiconductor FABTECH ICG, Publishing Ltd, London, U K, 1995, (2): 265.
- [2] 张凤林, 潘湛昌, 张环华, 等. 电化学法和沉淀法制备的纳米结构  $\text{CeO}_2$  的微观结构比较 [J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 332.
- [3] Izu N, Shin W, Murayama N, et al. Resistive oxygen gas sensors based on  $\text{CeO}_2$  fine powder prepared using mist pyrolysis [J]. Sensors and Actuators B, 2002, 87: 95.
- [4] Steele B C H. Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 [J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 95.
- [5] Katsuki M, Wang S R, Yasumoto K, et al. The oxygen transport in Gd-doped ceria [J]. Solid State Ionics, 2002, 154 ~ 155: 589.
- [6] Mori T, Drennan J, Wang Y R, et al. Influence of nano-

- structure on electro-lytic properties in  $\text{CeO}_2$  based system [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, 70: 309.
- [7] Barbier J, Oliviero L, Renard B, et al. Catalytic wet air oxidation of ammonia over  $\text{M}/\text{CeO}_2$  catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants [J]. Catalysis Today, 2002, 75: 29.
- [8] Tschüpe A, Birringer R. Oxyreduction studies on nanostructured cerium oxide [J]. Nano Structed Materials, 1997, 9: 591.
- [9] Palmqvist A E C, Johansson E M, Jaras S G, et al. Total oxidation of methane over doped nanophase cerium oxides [J]. Catalysis Letters, 1998, 56: 69.
- [10] Joseph M S, Shyam P M, Ronald J G. Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials [M]. New York: USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997: 4.
- [11] Tetsuya H, Yasushi K, Yuuki T, et al. Mechanism of polishing of  $\text{SiO}_2$  films by  $\text{CeO}_2$  particles [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 83: 129.
- [12] 王相田, 胡黎明, 顾 达. 超细颗粒分散过程分析 [J]. 化学通报, 1995, (5): 13.
- [13] 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, 2003. 145.
- [14] 赵振国, 吴佩强, 羌 笛, 等. 胶体与界面化学实验 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1993. 157.
- [15] 孙 静, 高 濂, 郭景坤. 分散剂用量对几种纳米氧化锆颗粒尺寸表征的影响 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 466.
- [16] 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1996. 284.

## Dispersion Behaviors of $\text{CeO}_2$ Nanoparticles in Water Suspension

Song Xiaolan<sup>\*</sup>, Qiu Guanzhou, Qu Peng, Yang Zhenhua (*Department of Inorganic Materials, School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

**Abstract:** Dispersion behaviors of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles under different conditions were studied in water suspension by investigating the wettability, Zeta potential and absorbency. The results indicate that the wettability and dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles are affected obviously by pH value of suspension and keep a coincident relation with Zeta potential. The dispersion mechanism is static repulsion interaction of double electrical layer.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles is about 6.8. The surfaces of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles are charged with positive electricity in acid water suspension and with negative electricity in alkaline water suspension, respectively. Zeta potential is higher when pH value is about 4 or 11, corresponding wettability and dispersion are better. The dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles enhances as velocity and time of

mechanical stirring increase. The dispersion effect of ultrasonic wave on  $\text{CeO}_2$  nanoparticles is markedly superior to mechanical stirring, and ultrasonic wave for 1 min at 20 kHz frequency can greatly improve dispersion state of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles. Addition of sodium hexametaphosphate (SPH) as the dispersant can make the surfaces of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles charged with negative electricity. The Zeta potential grows up evidently with increasing the SPH concentration, which plays the role of strengthening static repulsion interaction, and tends to be stable as the SPH concentration reaches  $225 \text{ mg L}^{-1}$ . Simultaneously,  $\text{CeO}_2$  nanoparticles obtain higher zeta potential and better dispersion within broad range of pH value, therefore, the influence of pH value in system is reduced.

**Key words:**  $\text{CeO}_2$  nanoparticles; water suspension; wettability; Zeta potential; dispersion