

文章编号 :1671 4431(2003)05 0004 03

纳米 Fe_3O_4 的 ζ 电位和分散稳定性^{*}

程海斌 刘桂珍 李立春 官建国 袁润章
(武汉理工大学)

摘 要：研究了 SDBS 存在下合成 Fe_3O_4 纳米粒子的 pH 值和 SDBS 浓度与 ζ 电位、二次粒径、分散稳定性的关系。结果表明： Fe_3O_4 复合粒子的分散稳定性随表面活性剂用量增大而提高，随 pH 增大而下降。粒子的 ζ 电位在 pH = 2 ~ 12 范围内均为负值，与粒径、稳定性不成正比例关系。粒子聚沉的主导因素不是 ζ 电位的高低，而可能是双电层的内部结构。

关键词：纳米 Fe_3O_4 ； ζ 电位；粒径；稳定性；表面活性剂

中图分类号：TB 383

文献标识码：A

纳米 Fe_3O_4 在磁、催化、生物等方面具有优异性能，不仅在传统领域显示出新的应用价值而且又成为磁性液体、磁性微珠、磁性药物等新型材料的重要组成部分^[1,2]。其制备方法很多，其中化学共沉淀方法具有设备要求低、操作简便、成本低等优点，是工业化生产最有前途的方法之一，被广泛应用于实验室和工业制备。但是其最大的难题是如何分散生成的纳米 Fe_3O_4 粒子，并使其不团聚。目前报道最多的方法是在 Fe_3O_4 粒子生成后加入表面活性剂包覆微粒表面，可以减少团聚。但由于 Fe_3O_4 粒子的表面活性很高，以及有形成桥氧键的趋势，在生成过程中极易团聚甚至形成桥氧键而聚沉。采用改进共沉淀法制得的纳米 Fe_3O_4 复合粒子能在更宽的 pH 范围内稳定分散，研究表面活性剂、pH 值、 ζ 电位与 Fe_3O_4 复合粒子分散性的关系，对纳米复合粒子的制备具有重要指导意义。

1 实 验

1.1 原料

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ AR, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ AR, NaOH AR, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)AR

1.2 仪器及测试条件

电位分析仪、粒度分析仪(Model: Zeta PALS), pH 计, (美国)Brookhaven Instruments Corporation。电位测试条件:温度 20℃, 入射光波长 678 nm。粒度测试条件:温度 20℃, 入射光波长 635 nm, 角度 90°, 扫描时间 3 min。

分析型电子显微镜(A analytical TEM) Model: H-600 STEM/EDX, PV 9100, (日本)Hitachi Ltd. 测试条件:电压 100 kV, 电流 25 μA

1.3 纳米 Fe_3O_4 粒子的制备

1.3.1 溶液的配制

以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料配制 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 及 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 的反应液 S_1 ; 以 NaOH 和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为原料配制 $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$ 及 $c(\text{SDBS}) = x \text{ mol/L}$ 的反应液 S_2 。

1.3.2 Fe_3O_4 复合粒子的制备

取反应液 S_1 1 000 mL 加入装有搅拌、充氮、控温、抽真空装置的四颈烧瓶中，抽真空，并用氮气置换

收稿日期:2003-01-16.

作者简介:程海斌(1957-),男,工程师,武汉,武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室(430070).

* 国家 863 资助项目(2002AA305302)、国家自然科学基金资助项目(29904005)和材料复合新技术国家重点实验室开放基金资助项目。

次。然后在恒温 25℃、N₂ 气保护下滴加反应液 S₂ 至 pH = 10 ~ 12 ,得到黑色液体产物 ,继续搅拌 10 min ,然后用高速离心机在 4 000 r / min 离心分离 20 min ,取部分上层黑色液体(以下称 Fe₃O₄ 复合粒子溶液)作为测试样品 ,其余部分用乙醇进行处理 ,可见溶液中逐渐析出黑色粒子 ,然后用磁铁将溶剂分离 ,并用纯净水洗涤 3 次 ,丙酮洗涤 2 ~ 3 次 ,80℃ 下真空干燥 30 h 得粉末产品。

1.4 Fe₃O₄ 复合粒子的 pH 值、ζ 电位、粒径测定

取 1.2 节制得的黑色 Fe₃O₄ 复合粒子溶液 ,首先用酸逐步调节 pH 值并用 pH 计测定 pH 值 ,然后用布鲁克海文公司的 BI90 激光 Zeta Pals 电位分析仪、激光粒度分析仪分别测定 ζ 电位和二次粒径。

2 结果与讨论

2.1 pH 值、SDBS 浓度对稳定性的影响

制备过程中观察到 Fe₃O₄ 复合粒子溶液的稳定性与 pH 值以及 SDBS 浓度有关 ,见表 1。在原共沉淀法中 ,粒子极不稳定 ,其稳定性与 pH 值成反比 ,在强碱性介质中静置时立即发生聚沉 ,随着 pH 值降低 ,稳定性有所提高 ,但静置几分钟后都会析出沉淀。而在改进共沉淀法中其稳定性随 SDBS 的浓度增大而提高。1# 样在强碱性介质中会发生聚沉但在酸性介质中仍不会发生分解。2# 样在 pH = 1 ~ 14 范围内都十分稳定 ,即不发生聚沉也不发生分解。说明纯纳米 Fe₃O₄ 粒子极不稳定 ,容易聚合 ,而复合粒子稳定。Laswich J A ,Plane R A ,Stiasny^[3,4]通过实验曾证实了 Fe₃O₄ 粒子的形成过程实质就是铁离子首先水解生成羟桥多核络合物 ,随着 pH 值提高或加热脱水 ,由羟桥变为氧连的过程。在改进共沉淀法 ,纳米 Fe₃O₄ 粒子形成的同时 SDBS 表面活性剂的阴离子磺酸基就与羟桥上的氢键合 ,将粒子隔开并防止由羟桥变为氧桥 ,所以当 SDBS 浓度足够大时 ,将形成纳米 Fe₃O₄ SDBS 复合粒子 ,对酸和碱的稳定性提高了。

表 1 粒子在不同 pH 值下发生聚沉的时间比较

pH	1	3	6	8	9	10	12	14
0# 样	8 min	7 min	5 min	4 min	3 min	1 min	立即	立即
1# 样	无	无	无	无	12 min	10 min	立即	立即
2# 样	无	无	无	无	无	无	无	无

注 :0# 样为共沉淀法 ,SDBS 浓度为 0.1%;1# 样、2# 样为改进共沉淀法 ,SDBS 浓度分别为 0.4%、0.8% (x = 0.002 mol/L) ,下图中标记相同。

2.2 pH 值和 ζ 电位的关系

从图 1 可以看出 ,原共沉淀法制得的粒子(0# 样) ,在 pH = 7 附近出现等电点 ,在 pH = 1 ~ 7 范围内 ζ 电位均为正值 ,表面都带正电荷 ,在 pH = 7 以上电位均为负值 ,表面都带负电荷 ,粒子受 pH 值的影响较大 ,实验时发现 pH 值超过 10 时极不稳定 ,粒子迅速团聚并沉到比色皿底部而影响测定结果。改进共沉淀法制得的复合粒子(1# 和 2# 样)与原共沉淀法制得 Fe₃O₄ 粒子不同 ,在 pH = 2 ~ 12 范围内没有等电点 ,电位均为负值 ,表面都带负电荷而不是带正电荷。1# 样在 pH = 1 ~ 4.5 范围内 ζ 电位基本相同 ,在 pH = 4.5 ~ 6.5 范围内 ,ζ 电位急剧增大 ,然后又缓慢减小 ;2# 样的 ζ 电位比 1# 样大 ,都在 - 40 mV 以上 ,其变化趋势也有所不同 ,在 pH = 2 ~ 5.5 范围内 ,进一步增大 ,在 pH = 5.5 ~ 7 范围内 ,电位减小 ,在 pH = 7 ~ 9 范围内 ,变化较小 ,尔后又经过增大后再减小。显然 SDBS 对 Fe₃O₄ 粒子的表面电位产生了影响 ,因而保护粒子的分散稳定性。

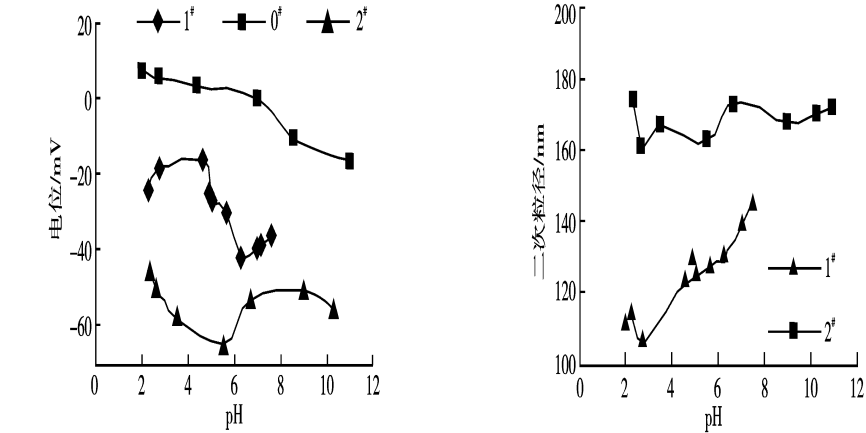


图 1 pH 值和 ζ 电位的关系

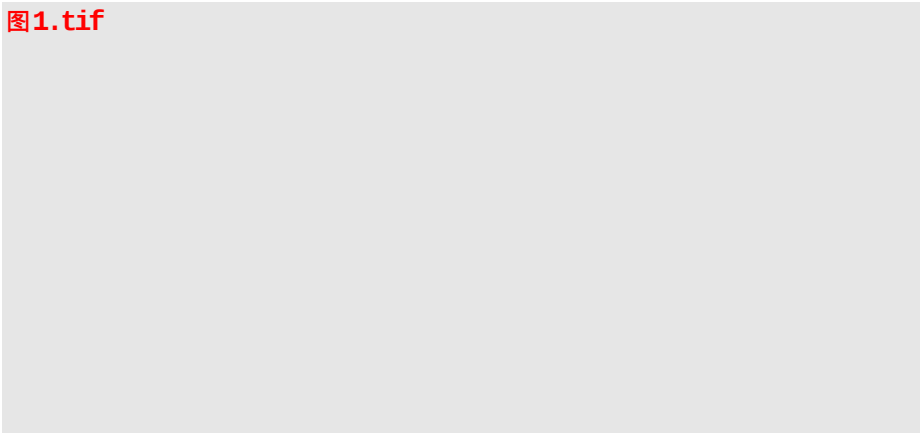


图 2 pH 值和粒径的关系

用酸将 Fe₃O₄ 复合粒子溶液调至 pH 值为 2.77 ,放置 20 d 后仍然为稳定的黑色溶液 ,用高速离心机 4 000 r / min ,20 min 仍然无沉淀。透射电镜观察 Fe₃O₄ 粒子的粒径约为 15 nm 左右 ,外层有有机物包覆层(见

图 4)。用 BET 吸附法测得干燥后的 Fe_3O_4 粒子的粒径为 17 nm 左右,用激光散射法测得 Fe_3O_4 二次粒径平均为 106 nm,进一步说明溶液中的 Fe_3O_4 粒子的确被 SDBS 多层包覆。



图 3 ζ 电位和粒径的关系

图 4 Fe_3O_4 复合粒子的 TEM (× 80 k)

2.3 pH 值和粒径的关系

从图 2 看出,样品 1 随着 pH 值增大平均二次粒径先是稍有降低,然后几乎是单向增大,而样品 2 则几乎不随 pH 变化。说明 pH 值对二次粒径的影响随表面活性剂浓度增大而削弱,当表面活性剂浓度足够高时则可使粒径不受 pH 值的影响。

2.4 ζ 电位和粒径的关系

从图 3 可看出:随着 ζ 电位的降低,样品 1 的二次粒径发生较大波动,但基本趋势是降低,而样品 2 则波动很小,几乎不变,而且样品 2 的二次粒径比样品 1 的高。传统的胶体理论难以解释这些现象,如 Ellis 和 Powis^[5]认为聚沉作用不总是发生在等电点,而在临界 ζ 电位(约 25 ~ 30 mV)以下。按 Stern^[5]理论,有机离子能大幅度降低 ζ 电位而有较强的聚沉能力。实验结果是有机离子十二烷基苯磺酸根的加入既不降低 ζ 电位也不引起聚沉,相反是提高 ζ 电位使 Fe_3O_4 胶体粒子更加稳定;其次是 SDBS 浓度低时 ζ 电位即使超过 - 40 mV 仍然会发生聚沉。从而说明表面活性剂阴离子的作用不同于传统的有机离子,极有可能是在铁离子水解过程中参与了反应。最好的解释是表面活性剂吸附在胶体颗粒表面上后,可能使表面过剩自由能降为零或负值^[5],结果使体系的分散稳定性提高;更重要的可能是 SDBS 的磺酸基在 Fe_3O_4 粒子生成之初就与羟桥的氢缔合了,与 OH^- 一道进入溶胶的固定层,并与 OH^- 竞争与羟桥上的氢结合,SDBS 浓度低和 pH 高时磺酸基的竞争能力被削弱,导致氢桥转为氧桥而聚沉。当 SDBS 浓度较大时,在溶胶的吸附层和扩散层都可能被 SDBS 基团占满,非极性基团与烷基相亲朝内,磺酸基与极性溶剂 H_2O 相亲而朝外,可动层为 Na^+ ,可以抵御 OH^- 的竞争,所以测得的电位为负值,并且在酸性和碱性介质中都稳定,pH 的改变仅改变外层部分磺酸基的取向,使电位略有改变而不改变粒径和分散稳定性。

3 结 论

- a.改进共沉淀法制得的 Fe_3O_4 复合粒子的稳定性比原共沉淀法提高,并随表面活性剂用量增大而提高。
- b.改进共沉淀法合成的 Fe_3O_4 复合粒子的 ζ 电位为负值,但与粒径、稳定性不成正比例关系。
- c.防止 Fe_3O_4 复合粒子聚沉的主导因素不是 ζ 电位的高低,而是双电层的内部结构,当进入固定相的是表面活性基团而不是 OH^- 则稳定,反之则即使电位很高也不稳定。

参考文献

[1] 都有为.磁性材料进展[J].物理,2000(6):323 ~ 332.
[2] 刘 辉,钟 伟,都有为.新型磁性液体的制备及其旋转轴动态封油技术研究[J].磁性材料及器件,2001(2):45 ~ 49.
[3] 周性尧,任建国.分析化学中的离子平衡[M].北京:科学出版社,1998.
[4] Rgim blett F G .Inorganic Polym er Chem istry[M].London :Butterw orths ,1963.
[5] 王果庭.胶体稳定性[M].北京:科学出版社,1990.

mun,1972(11):907~910.

[8] 杨烈宇,关文铎,顾卓明.材料表面薄膜技术[M].北京:人民交通出版社,1991.

XRD Analysis of Sm S Thin Films Deposited by Sputtering

Huang Jianfeng Cao Liyun Xiong Xinbo Shen Qing Luo Hongjie Jin Ping

Abstract: The metallic phase SmS (M-SmS) and semiconductive phase SmS (S-SmS) thin films stable at ambient atmosphere were deposited on Si(100) substrate by sputtering with a single target of Sm₂S₃ and dual target of Sm₂S₃ and Sm. X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) were employed to analyze the crystalline structure of the films deposited at different substrate temperature and sputtering power.

Key words: sputtering; SmS thin film; X-ray diffraction

Huang Jianfeng: Lect., School of Materials Science and Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an Yang 712081, China.

(上接第 6 页)

ζ Potential and Stability of Fe₃O₄ Nanoparticles

Cheng Haibin Liu Guizhen Li Lichun Guan Jianguo Yuan Runzhang

Abstract: It has been studied the influence of the content of SDBS and pH value on ζ potential, the second particle size, the dispersity and the stability of Fe₃O₄ nanoparticles synthesised in the presence of SDBS. The results show that the stability of the Fe₃O₄ nanoparticles is enhanced with increasing surfactant, but weakened with increasing pH value. The ζ potential of the particles is always negative when pH = 2~12, and there is no direct relationship between the ζ potential and particle size or stability. As a consequence, the leading factor for the coagulation of the particles is not the ζ potential, but possibly be the structure of the electric double layer.

Key words: Fe₃O₄ nanoparticles; ζ potential; particle size; stability; surfactant

Cheng Haibin: Engineer, State Key Lab. of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, WUT, Wuhan 430070, China.