

The Impact on the Preparation of Nano-Particles of Y_2O_3 by Polyacrylate Series Dispersant

Lie-wen Liao¹, Hang-bo Yue², Lin-fei Xiao¹

¹Institute of Green Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, Guangdong, China;

²School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shanxi, China)

Email: liaolw@163.com

Abstract: The effects of the polyacrylate series dispersant (poly sodium acrylate, poly acrylic acid, poly ammonium acrylate) on the size and the pattern of the particles were studied. By the observation under the condition of XRD and TEM, we found that with the immission of the dispersant, conglomeration could be prevented and the size of the particles could be well controlled. The results show that under the same molecular weight, the effect of the poly sodium acrylate was better than that of the poly acrylic acid and poly ammonium acrylate. In the test the grain diameter of the product was decreased with increasing molecular weight of the polymer dispersant, and it was decreased at first and then increased with increasing usage of the polymer dispersant. The effect of usage of the dispersant was in great influence. The grain diameter of the product was min when the usage of poly sodium acrylate was at 15mg/mL. Furthermore, the pattern of the particle could be slightly changed with the immission of the dispersant.

Keywords: dispersant, polyacrylate sodium, nano-particles of yttria

纳米氧化钇制备过程中聚丙烯酸系分散剂的影响

廖列文¹, 岳航勃², 肖林飞¹

¹仲恺农业工程学院绿色化工研究所, 广东 广州 中国 510225; ²西北工业大学材料学院, 陕西 西安 中国 710072)

Email: liaolw@163.com

摘要: 研究了低分子量聚丙烯酸系 (聚丙烯酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酸铵) 分散剂对产物颗粒大小以及形貌的影响。X衍射、透射电镜等分析观测表明: 分散剂的加入可以很好的防止团聚现象的产生, 并且能够控制粒子的大小。实验结果表明: 聚丙烯酸钠的效果要好于相同分子量条件下的聚丙烯酸和聚丙烯酸铵, 在试验的范围内产物粒径随聚合物分散剂的分子量增加而减小, 随用量的增加先减小然后增大。当聚丙烯酸钠分散剂的用量 15mg/mL 的时候粒径最小。而且, 分散剂的加入对颗粒的形貌有所影响。

关键词: 分散剂, 聚丙烯酸钠, 纳米氧化钇

在采用沉淀法制备纳米氧化物的过程中, 亲水性沉淀粒子有互相聚集成团聚体并沉降的趋势, 特别是在较高温度下这种倾向更大。为了得到粒径均匀的纳米颗粒, 必须减缓或消除这种趋势, 目前最常见的团聚体控制方法有: 机械搅拌分散^[1], 超声分散^[2], 溶剂置换^[3], 冷冻干燥^[4], 超临界干燥^[5], 化学表面改性^[6], 分散剂分散^[7]等。而在沉淀过程中加入分散剂是抑制这种趋势最简单而又有效的方法。分散剂分散法是能够有效地控制纳米颗粒的粒径的方法, 目前得到了越来越多的应用。在液相反应中加入适量的聚合物分散剂, 当有沉淀粒子形成时, 聚合物分散剂会吸附在

沉淀粒子表面产生位阻作用, 从而有效地阻碍了微粒的进一步长大。同时, 由于微粒表面吸附的大分子分散剂将粒子间的非架桥羟基和吸附水“遮蔽”, 降低了粒子界面的表面张力, 而且具有一定刚度的碳链还可以阻止纳米粒子相互接近, 以达到阻止团聚的目的、改善沉淀颗粒的均匀性和分散性。而且在干燥和煅烧过程中, 由于聚合物分散剂在前驱体表面的阻隔作用, 还能继续起阻止颗粒团聚的作用。本文研究了在沉淀反应过程中, 采用自制的低分子量的聚丙烯酸系列分散剂 (聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵) 控制前驱体粒径增长、防止纳米 Y_2O_3 粒子形成团聚的作用。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

恒温水浴槽（天津华北实验仪器有限公司）；pHS-25 型 pH 计（上海雷磁仪器厂）；HN1003 型超声波发生器（广州华南超声设备厂）。氧化钇（ Y_2O_3 ，99.9%，珠江冶炼厂），丙烯酸（化学纯，广州化学试剂厂），尿素（ $CO(NH_2)_2$ ，分析纯，广东西陇化工厂），过硫酸铵、亚硫酸氢钠、氢氧化钠均为分析纯。

1.2 纳米氧化钇的制备和表征

1.2.1 纳米氧化钇的制备

将一定量的粗氧化钇加热完全溶解于适量稀硝酸中，配成 $Y(NO_3)_3$ 澄清溶液，将准确称量的一定体积的 $Y(NO_3)_3$ 溶液转入装有球形回流冷凝管和温度计的反应三口瓶中，再按一定的摩尔比向三口瓶中加入准确称量的尿素，并让尿素溶解于溶液中，用稀硝酸或氨水调节 pH 值 4~5 左右，按体积比加入聚合物分散剂，在搅拌的情况下放入油浴中加热，控制一定的反应温度和反应时间得到沉淀，将沉淀过滤后，分别用蒸馏水和无水乙醇各洗涤三次，尽量将水置换出来，然后在烘箱中干燥若干小时，将干燥后的沉淀产物置于马弗炉中，控制在一定的温度下煅烧，得到白色的纳米氧化钇微粉。

1.2.2 表征

使用 Y-4Q 型全自动 X 射线衍射仪对产物进行扫描，通过分析衍射图谱得到产物的物相组成。同时经 Scherrer 公式： $D=0.89 \lambda / B \cos \theta$ 得到产物的平均粒径。通过 TEM-100SX 型透射电镜观测粒子的形貌和大小。

1.3 分散剂的制备及分散性测定

1.3.1 分散剂的制备

在带有回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中，加入去离子水和链转移剂亚硫酸氢钠，同时搅拌溶解、采用油浴加温，待过亚硫酸氢钠溶解后，将温度升至 $80^\circ C$ 左右，此时同时缓慢加入丙烯酸单体和引发剂过硫酸铵，在 30 分钟内完成滴加，再保温回流反应 1.5~2.5 小时后冷却。得到产物聚丙烯酸，产物测定分子量后用浓 NaOH 溶液中和，使溶液的 pH 值达到 7~8 即停止，就可得到聚丙烯酸钠。如果用氨水中中和，则可以得到聚丙烯酸铵。

1.3.2 端基测定法测定聚丙烯酸的分子量

对于聚合物分散剂，可以用端基法测定其分子量。具体方法为：在聚合反应结束后进行中和前取样，称取 0.2g(精确到 0.0001g)样品，放入 100ml 锥形瓶内，加入如 50ml 1M 的 NaCl 溶液，用 0.2M 的 NaOH 标准溶液滴定，边滴定边测其 pH 值，用消耗的 NaOH 标准溶液毫升数对 pH 值作图，曲线的拐点即为滴定的终点，找出终点所消耗的碱量，用下式计算聚丙烯酸的分子量：

$$M = \frac{2}{\frac{2}{72} \times \frac{V \cdot N}{W \times 100}}$$

式中：M-聚丙烯酸的分子量；V-滴定终点消耗的 NaOH 标准溶液体积(ml)；N-NaOH 标准溶液的当量浓度；W-试样克数；2-聚（甲基）丙烯酸 1 个分子链的两端各有一个内酯；1/72-1g 样品中所含有的羧基克当量的理论值。

1.3.3 分散剂分散性的测定

采用轻质碳酸钙悬浮液测定聚合物的分散性。测定过程为：取 1g 分散剂样品，在 100ml 容量瓶中定容；同时设置空白对照，并将此溶液转入 100ml 比色管中。称取以烘干的 $CaCO_3$ 粉末 2.00g 倒入比色管中，剧烈上下震荡 100 次，于室温静置 30 分钟。在比色管 50ml 处精确移取 20ml 溶液于锥形瓶中，加入 65ml 水稀释，然后加入 15ml 1.0mol/L 的 HCl 标液和 6-7 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂。用 0.5mol/L 的 NaOH 标液滴定至酒红色为终点，所用 NaOH 标液的量为 V_1 。螯合分散剂的分散力 (N) 的计算公式为：

$$N = \frac{100.09c \times (v_0 - v_1)}{2}$$

式中 c-NaOH 标液浓度； v_0 -滴定空白耗用的标液体积/ml； v_1 -滴定样品耗用的标液。

2 结果分析与讨论

2.1 三种不同聚合物分散剂效果的比较

将同批制备得到的聚丙烯酸、聚丙烯酸钠以及聚丙烯酸铵分别在最优化条件下制备 Y_2O_3 粉体，得到的结果见表 2-1。

Tab.2-1 Dispersive effect of PAA、PAANa、PAANH₄ of the same molecular weight

表 2-1 分子量为 2000 的聚丙烯酸、聚丙烯酸钠以及聚丙烯酸铵的分散效果

| 分散剂 | 产物粒子粒径 (nm) |
|-------|-------------|
| 聚丙烯酸 | 62 |
| 聚丙烯酸钠 | 32 |
| 聚丙烯酸铵 | 54 |

从以上数据可以看出，在相同的反应条件下，采用实验制得的聚丙烯酸系聚合物分散剂应用于制备 Y_2O_3 粉体均能得到纳米级产品，但采用聚丙烯酸钠作为分散剂时得到的粒子粒径最小，其分散效果最好。这是由于聚丙烯酸钠 (PAANa) 是一种聚电解质，可以完全在水性体系中发生电离，生成大的羧酸根 (COO^-) 阴离子链和小的钠离子 (Na^+)，长链阴离子可以吸附在沉淀颗粒的表面，一方面大大降低粒子的表面张力，减弱了粒子间相互聚集的倾向，另一方面还可以在所吸附的粒子表面形成负电保护层，这使得带同类电荷的粒子间相互排斥，从而降低了粒子间碰撞的几率，以达到分散的目的。此外聚丙烯酸钠的分子链上含有较多的羧酸钠亲水基团，而当该亲水基团吸附在粒子表面时，分子上多余的亲水基团伸向粒子外面，使分散后的粒子具有良好的水分散性。

和聚丙烯酸钠相比，聚丙烯酸和聚丙烯酸铵的分散效果相对弱一些。对聚丙烯酸铵而言，其中的羧酸根或以 $COOH$ 的形式存在，或离解为 COO^- ，离解的分数与溶液的 pH 值密切相关。当溶液处于强酸性 ($pH < 3$) 时，羧酸根几乎不离解，这时它形成卷曲的柔性链吸附于颗粒表面；当溶液处于碱性 ($pH > 8$) 时，羧酸根几乎全部离解，支链之间排斥力较大，长链舒展开，覆盖于颗粒的表面。对于本实验来说，溶液中产生颗粒沉淀的 pH 值约 5~6，处于弱酸性，羧酸根不能完全离解，因此相比而言，其分散性要比聚丙烯酸钠弱。对于聚丙烯酸也是相同的道理，只是其离解能力比聚丙烯酸铵还稍差，所以分散能力也要弱一些。但是在对产品纯度要求较高的情况下，由于聚丙烯酸和聚丙烯酸铵在煅烧过程中无残留物，采用聚丙烯酸和聚丙烯酸铵同样能得到纳米的 Y_2O_3 粉体。

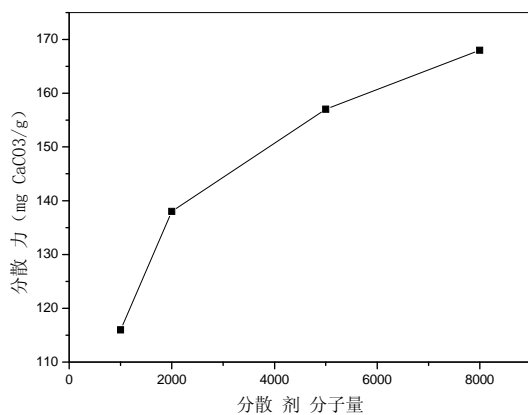


Fig.2-2 Dispersancy test of dispersant with different molecular weight

图 2-2 不同分子量分散剂的分散力测试

2.2 不同分子量聚丙烯酸钠的分散效果的比较

根据前面的实验，我们知道在几种待选的分散剂中，聚丙烯酸钠的效果最好，现用制备得到的不同分子量聚丙烯酸钠，比较它们的分散效果。

用作分散剂的聚丙烯酸钠的分子量一般在 1000~20000 的范围中，若制备的聚丙烯酸钠的分子量过高，由于其分子链比较长，容易吸附纳米颗粒后相互缠绕而聚集，这时不但不能起到分散的作用，反而会产生相反的作用，有大量文献报道^[8]高分子量的聚丙烯酸钠多数是作为絮凝剂使用。我们制备了分子量为 1000、2000、5000 和 8000 的聚丙烯酸钠分散剂，为了防止制备实验中其他条件对分散力的判断产生影响，首先用碳酸钙微粉悬浮液的沉降性来测定其分散力，结果见图 2-2；然后在相同的实验条件下加入相同含量的分散剂，比较其分散效果，比较结果见图 2-3。

由图 2-2 可以看出，制备得到的不同分子量的聚丙烯酸钠对碳酸钙悬浮液的分散能力随着聚丙烯酸钠分子量的增加而增加。

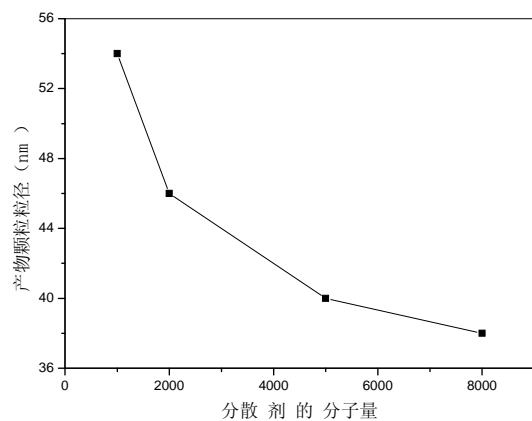


Figure.2-3 Influence of the molecular weight on the effect of the dispersant

图 2-3 分散剂分子量对分散效果的影响

由图 2-3 可以看出得到的产物颗粒粒径的变化也和其对碳酸钙悬浮液分散力的变化一致，并且在聚丙烯酸钠分子量大于 5000 后变化就不明显了。所以我们可以认为，与分散剂种类的比较不同，相同种类的聚丙烯酸钠分散剂，在我们研究的分子量范围内，均具有明显的分散效果，能得到粒径不同的纳米 Y_2O_3 粉体。因此，我们可以通过在反应过程中，采用不同分子量聚丙烯酸钠分散剂来制备得到所需粒径的纳米粉体，达到粒径控制的目的。也就是我们将所用的聚丙烯酸钠称为粒径控制剂的原因。

2.3 分散剂的用量对分散效果的影响

采用聚丙烯酸钠作为反应的分散剂，使用的聚丙烯酸钠均为 5000 的相同分子量，只是每次使用时的用量不同，以考察分散剂的用量对分散效果的影响。当晶体内部不在应力和缺陷时，可以利用晶粒大小与衍射线宽化程度的关系来计算晶粒的大小，从而得到产物的平均粒径。Scherrer 推导出了晶粒大小与衍射线加宽的关系：

$$D = 0.89\lambda / B \cos \theta$$

式中 D-晶粒的大小(nm)； λ -X 射线的波长(nm)；B-衍射线的本征加宽度； θ -布拉格半衍射角(度)。

聚丙烯酸钠对纳米氧化钇粒径的影响见图 2-4。

从图中可以看出，当聚丙烯酸钠的用量较低时，聚电解质不足以提供需要的负电荷密度，难以在沉淀颗粒的表面形成稳定的电保护层，这样颗粒间的相互排斥力就比较弱，使分散效果不足；若聚丙烯酸钠的用量较高，那么密集在聚合物链上的负电荷会对颗粒产生吸附性结合，从而使粒子间发生聚集。从图 2-4 中可以看出，聚丙烯酸钠分散剂的最佳用量是 15mg/mL。图 2-5 是产物颗粒的透射电镜照片。

从照片中可以看出分散剂用量的大小导致颗粒分散程度有很大的差别。在 a 图中，分散剂的用量是 5mg/mL，产物颗粒还是呈现明显的大块团聚形式，互相聚集在一起，难以分辨出单独的产物颗粒；而在 b 图中，分散剂的用量是 15mg/mL，产物颗粒虽然还有一些团聚的迹象，但从整个图来看，已经可以看出一个个单独的颗粒，颗粒呈现为不规则的椭球型。从这两张电镜照片的效果也可以证明分散剂用量对产物颗粒有明显的影

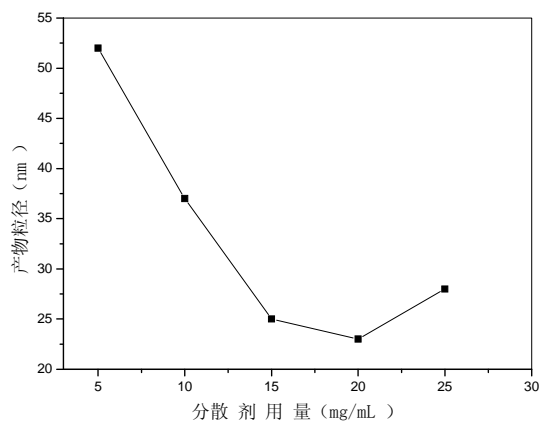
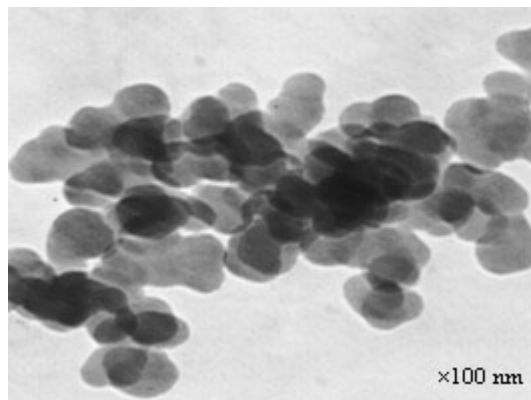
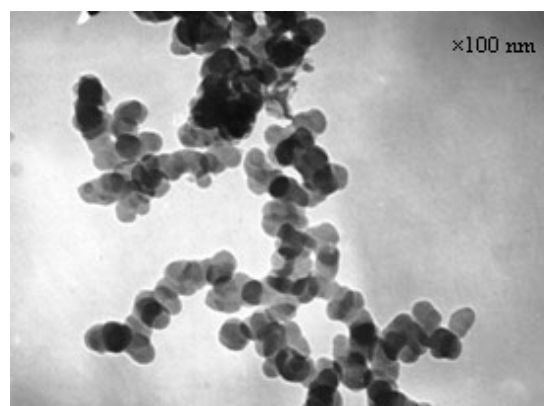


Fig.2-4 Effect of the use level of the dispersant on the size of the particle

图 2-4 分散剂聚丙烯酸钠的用量对颗粒粒径的影响



a. TEM pictures of product by 5mg/mL use level of dispersant
a. 分散剂用量为 5mg/mL 时的 TEM 照片



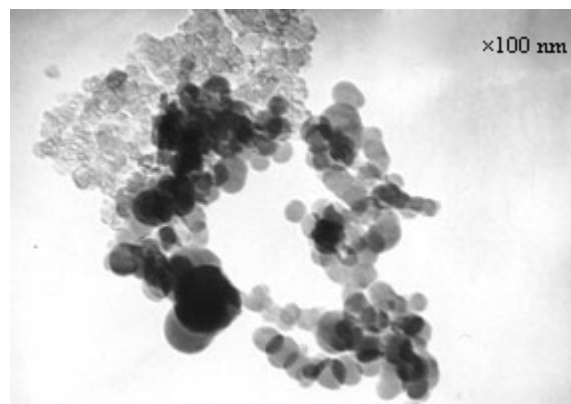
b. TEM pictures of product by 15mg/mL use level of dispersant
b 分散剂用量为 15mg/mL 时的 TEM 照片

Fig.2-5 TEM pictures of product under different use level of dispersant

图 2-5 不同分散剂用量时产物颗粒的 TEM 照片

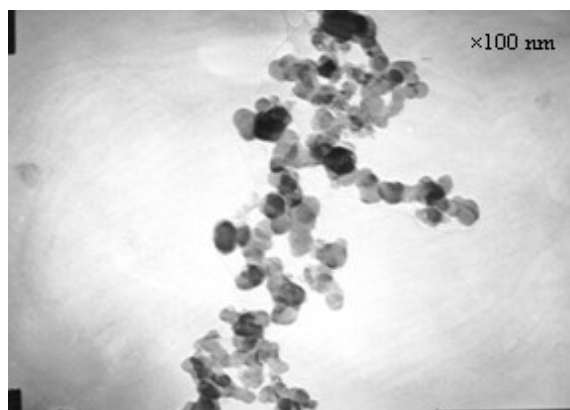
粒有明显的影

2.4 分散剂对产物形貌的影响



a. product without dispersant

a 未加分散剂的样品颗粒



b. product with dispersant

b 加分散剂的样品颗粒

图 2-6 加分散剂与不加分散剂样品形貌的比较
Fig.2-6 Different appearance of product with dispersant and no dispersant

图 2-6 中的两张图片比较了加分散剂和未加分散剂的产物颗粒的电镜照片，从图中的比较可以看出，未加分散剂的样品的团聚十分严重，颗粒聚集成一大块，而且颗粒多呈圆球形；而加了分散剂的样品中，样品粒子明显分散很多，而且颗粒的形状也不像未加分散剂的样品的圆球形，而是多呈现出椭球形或者多边形，这是因为加入聚丙烯酸钠分散剂后，避免了架桥羟基和化学键的形成，而且还能降低产物颗粒的表面张力，从而减小毛细管吸附力。表面张力的降低就使得粒子表面不再趋向于形成使表面能最低的球形，从而粒子的形状就发生变化。

3 结论

为了解决团聚的问题，本文采用自制的聚丙烯酸系聚合物分散剂，研究了其对碳酸钙悬浮液的分散力，并且讨论了聚丙烯酸钠分散剂的分子量以及分散剂的用量对粒径控制效果的影响。实验结果表明，聚丙烯酸钠分散剂的加入能够很好地防止团聚的产生；在相似的分子量条件下，聚丙烯酸钠的分散效果要好于聚丙烯酸和聚丙烯酸铵；当采用实验得到的不同分子量的聚丙烯酸钠分散剂时，随分子量的增大得到的纳米

粉体粒径减小；分散剂的用量对产物颗粒的大小有明显的影 响。实验证明，当聚丙烯酸钠的用量在 15mg/mL 的时候，其分散效果达到最佳。而且加入分散剂后得到的产物颗粒的形貌与未加入分散剂的产物颗粒的形貌有所变化。得到的产物颗粒的形貌与未加入分散剂的产物颗粒的形貌有所变化。

4 致谢

本文在研究实验过程中得到了广东工业大学实验中心薛新民主任、成晓玲老师等的大力支持，以及我的研究生涂星的辛勤劳动，在此向他们表示诚挚的谢意。

References (参考文献)

- [1]Hamaker H.C. London-der waales attraction between spherical particles. *Physica*. 1997, 12(4): 26~28.
- [2]Honglong Xing, Guocai Xu, Aiyuan Li, et al. the dispersion of nanometer powders and moulding technics of polymer nanocomposite [J].*Materials Review*, 2001, 15 (9):62-64.
刑宏龙, 徐国财, 李爱元等. 纳米粉体的分散及纳米复合材料的成型技术[J].*材料导报*, 2001, 15 (9): 62~64.
- [3]Zhongmin Yu, Jianming Qiu. Aggregation and control in preparation of ZnO₂ nano powders by Sol-Gel Process [J]. *Guangzhou chemical industry*, 2000, 28(4):159-162.
余忠民, 邱建明. 溶胶-凝胶法制备纳米级 ZrO₂ 粉体的团聚及其控制[J].*广州化工*, 2000, 28 (4): 159~162.
- [4]Guiling Ning, Bingling Lv. Drying and research advancement of nanoparticles[J].*Chemical industry and Engineering process*, 1996,(5):22-25.
宁桂玲, 吕秉铃. 纳米颗粒的干燥及其研究进展[J].*化工进展*, 1996 (5): 22~25.
- [5]Weiling Luan, Lian Gao, Jingkun Guo. Study on the drying methods of nanoparticles[J].*Journal of Inorganic Materials*, 1997, 12(6):835-838.
栾伟玲, 高廉, 郭景坤. 纳米粉体干燥方法的研究[J].*无机材料学报*, 1997, 12 (6): 835~838.
- [6]Chunxia Li, Liping Li, Jinting Jiu, et al. Study on the surface modification of nano-particles[J]. *Beijing Textile*, 2002, 23(1): 57-61.
李春霞, 李立平, 酒金婷等. 纳米粒子表面改性的研究[J].*北京纺织*, 2002, 23 (1): 57~61.
- [7]S.Lefebure, E.Dubois. Monodisperse magnetic nanoparticles: preparation and disperation in water and oil. *Journal of Material Research*, 1998, 13(10):2975~2978.
- [8]Flynn J.H. and Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J. Polymer Science, PART B*, 1966, 4(5):323~8.