

·研究简报·

NaCl 介质中盐浓度、pH 对 α - Al_2O_3 表面相互作用力的影响

孙 静 高 谦*

(中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘要 利用原子力显微镜研究了 NaCl 介质浓度及体系 pH 值对氧化铝表面作用力的影响规律。发现较低的盐浓度下, 相互作用表现为长程排斥力, 双电层厚度的实际值与理论值较好地吻合。随 NaCl 介质浓度的提高, 双电层压缩, 长程斥力减弱。测定了 pH 由 4.0 变化到 9.67 的作用力曲线, 发现当 pH 等于 7.90 时, 两表面的相互作用表现为吸引力。通过恒电荷、恒电位拟合, 发现氧化铝的等电点在 pH 8.2 处, 与 Zeta 电位的测定结果相一致。

关键词 原子力显微镜, α - Al_2O_3 , NaCl 介质, 作用力

Effects of pH and Salt Concentration on the Interactions between Alumina Surfaces in NaCl Solutions

SUN Jing GAO Lian*

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,
Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050)

Abstract Interaction between alumina surfaces has been measured using atomic force microscope (AFM). The effects of pH and electrolyte concentration of NaCl on the force measurement were investigated. At low ionic strength around 0.000 3 mol/L, the interaction behaves as long-ranged repulsive force. With the rising of salt concentration, the magnitude of the repulsive force decreases due to compression of the electric double layer. The measured double layer decay lengths were consistent with the theoretical values. The measured force curve of 0.000 3 mol/L was fitted with DLVO theory with constant charge and constant potential as 8.8 mV. The pH value has great influence on the interaction magnitude. At pH 7.90, the interaction force is attractive. The fitted constant charge data show the isoelectric point of alumina is at 8.2, which is consistent with the results obtained from the electrophoretic mobility measurement.

Keywords atomic force microscopy, α - Al_2O_3 , NaCl electrolyte, interaction force

在湿化学成型过程中, 颗粒之间的相互作用力起着非常重要的作用, 影响着粉体的润湿、乳化、吸附及分散过程^[1,2]。为了获得高固体含量的稳定浆

料, 常常需要较好地控制悬浮体中各种表面作用力, 如静电力、范德华力等等。目前常用的两种制备稳定浆料的方法^[3], 其一是通过调节体系的 pH 值远离

* Email: liangao@online.sh.cn

收稿日期: 2000-09-05, 修回日期: 2000-11-28, 定稿日期: 2001-01-21, 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室资助项目

(Received September 5, 2000. Revised November 28, 2000. Accepted January 21, 2001)

粉体的等电点而产生足够的静电排斥作用达到稳定效果;其二是向体系中加入某一高分子聚电解质产生空间位阻作用或空间位阻-静电排斥作用来获得高固体含量的浆料。不同的 pH 值将决定粉体颗粒表面电荷量的多少,改变颗粒间静电作用力的大小。体系中电解质浓度的变化将引起双电层厚度的改变,进而影响颗粒之间的相互作用。原子力显微镜自 1991 年被 Ducker 等^[4]首次直接应用于氧化硅表面相互作用力的测定后,已经广泛地用在多种氧化物如金红石^[5]、氧化铝^[6]及高分子乳液^[7]的表面作用力的测定中。它采用十几至几十微米的粉体颗粒作为探针,测定粉体颗粒与基片在液态中的相互作用力,因而被称作“胶态探针法”。同一些间接测定胶态颗粒间作用力的方法如沉降法、流变法等相比,它更加直观、准确而具说服力。本文利用原子力显微镜研究了在 NaCl 介质中,氧化铝粉体颗粒与氧化铝陶瓷表面的相互作用力。

1 实验部分

Al_2O_3 颗粒与 Al_2O_3 基片之间作用力的测定在 Nanoscope III 型原子力显微镜 (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) 上完成,测定模式为“作用力模式”。用压电致动器来移动 Al_2O_3 陶瓷基片,样品移动速度为 30 nm/s。 Si_3N_4 尖角支架弹性的变化情况通过激光监测系统监测,转换为作用力随距离变化的曲线,来了解 Al_2O_3 表面作用力的变化。采用溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 球状颗粒^[8], Al_2O_3 陶瓷基片是用氧化铝粉体 AKP-30 (Sumitomo Chemical Co., Japan) 在 1800℃ 烧结而成。经抛光后,表面粗糙度在面积 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 上小于 5 nm。用两种成分的环氧树脂胶 (Araldite Casco Noble) 将 Al_2O_3 圆球粘附在标准 Si_3N_4 尖角支架上。将探针与 Al_2O_3 基片密封在特殊的液池中,测定 NaCl 介质浓度及 pH 对 Al_2O_3 表面的相互作用力的影响。 Si_3N_4 尖角支架的弹性系数采用 Cleveland^[9] 方法,未粘附氧化铝小球前,在 Si_3N_4 尖角支架上负载不同重量的钨球,通过测定其共振频率,求得弹性系数为 0.108 N/m。测定前将 Al_2O_3 陶瓷基片在 $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=3:2:50$ 溶液中煮沸 10 min,蒸馏水淋洗;然后在 $V(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=3:2:50$ 溶液中煮沸 10 min,蒸馏水淋洗。采用超纯水 (18.2 M Ω ·cm, Millipore, MilliQ 级) 配制 NaCl 溶液,用 NaOH 或 HCl 调节体系的 pH 值。 Al_2O_3 粉体表面电势的测定在 Zeta

-sizer MK IV (Malvern Instruments Ltd., UK) 上完成。溶液浓度为 0.01% (体积分数)。测定的作用力曲线与 DLVO 理论曲线的拟合在 Lrdlvo 程序上完成^[10]。

2 结果与讨论

维持体系的 pH 值在 5.63,不同浓度的 NaCl 介质中, Al_2O_3 表面的作用力如图 1 所示。在三种浓度的 NaCl 介质中,作用力均表现为排斥力,这种排斥作用随盐浓度的提高而急剧下降。当 NaCl 浓度为 0.0003 mol/L 时,相互作用表现为长程斥力,作用范围超过 30 nm。当 NaCl 介质浓度为 0.03 mol/L 时,

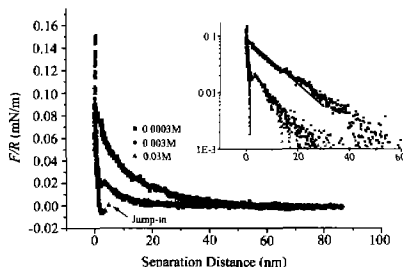


图 1 pH 为 5.63 时氧化铝表面在 0.0003~0.03 mol/L NaCl 介质中作用力随距离的变化关系

Fig. 1 Normalized forces measured as a function of distance recorded between alumina surfaces in 0.0003~0.03 mol/L NaCl solutions at pH 5.63

The inserted plot is the same data drawn in semi-log scale. the slope of straight lines indicate the practical thickness of the electric double layers

有明显的跳吸 (jump-in),这是由于随盐浓度的提高,双电层斥力减小,两表面的不断靠近使得表面间的范德华引力超过探针的形变范围而引起的。发生跳吸的距离反映了两表面之间吸引与排斥的关系。发生跳吸后,在 2~3 nm 处存在短程斥力,这种作用可能与氧化铝表面的粗糙程度及水合作用力有关^[5,8]。作用力与距离之间的关系满足 $F/R \propto \exp(-\kappa D)$, R 为氧化铝圆球半径, D 为两表面距离,其中 Debye 常数 (κ) 的倒数即双电层厚度随盐浓度 C 的变化关系为:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0.304}{\sqrt{C}} \text{ nm}$$

分别对应于 0.0003 mol/L, 0.003 mol/L, 0.03 mol/L 的双电层厚度理论值为 17.57 nm, 5.56 nm, 1.76

nm. 采用半对数坐标并进行指数拟和, 结果示于图 1 插图中. 斜率即是双电层厚度的实际值, 对应于 0.000 3 mol/L, 0.003 mol/L, 0.03 mol/L 的双电层厚度实际值分别为 14.39 nm, 5.477 nm, 1.59 nm. 与理论值较好地吻合. 从图 1 中可以明显看到随电解质浓度增大, 双电层厚度减小, 双电层压缩, 表面间的作用力由低盐浓度的长程斥力变为短程斥力. 因此,

溶液中盐浓度的提高将导致颗粒间的静电排斥力下降. 在陶瓷粉料的湿化学成型过程中, 粉料的杂质、使用的分散剂、粘结剂、调节 pH 所加入的酸碱均可以使体系整个的盐浓度提高, 降低颗粒间的排斥作用而导致体系絮凝. 因此, 提高粉料纯度, 寻找分散剂的最佳用量是降低体系盐浓度的关键.

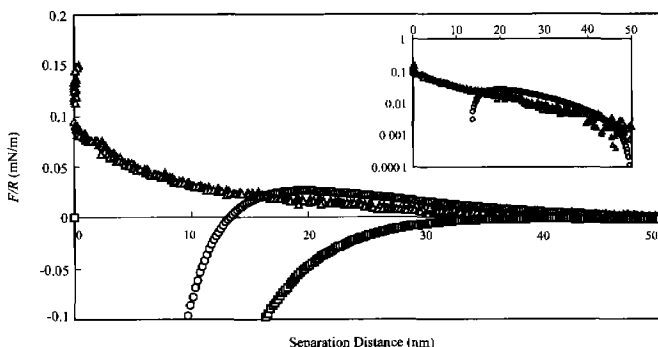


图 2 pH 5.63, NaCl 介质浓度为 0.000 3 mol/L 时测定的作用力-距离曲线用 DLVO 理论进行拟合得到恒电荷、恒电势值为 8.8 mV, 双电层厚度为 17.569 nm, 采用的 Hamaker 常数为 3.67×10^{-20} J

Fig. 2 Force-distance data obtained at pH 5.63 in 0.000 3 mol/L NaCl solution fitted with constant charge, constant potential as 8.8 mV, $1/\kappa = 17.569$ nm, the Hamaker constant used is 3.67×10^{-20} J

○—fitted with constant charge; □—fitted with constant potential, the inserted plot is the same data draw in semi-log scale

对 0.000 3 mol/L 介质中的作用力进行 DLVO 拟合, 结果示于图 2. 恒电荷及恒电势拟合值为 8.8 mV, 德拜长度为 17.57 nm. 根据 Derjaguin 近似, 小球、平板之间作用力 $F_{(D)}$ 与相互作用能 $W_{(D)}$ 的关系为:

$$F_{(D) \text{ sphere-plate}} = 2\pi R W_{(D) \text{ plate-plate}}$$

其中 R 为小球半径. 根据 DLVO 理论, 表面之间总的相互作用 (V_T) 包括静电排斥作用 (V_R) 和范德华吸引作用 (V_A), $V_T = V_R + V_A$. 当表面电势小于 25 mV 时, 电荷分布满足 Poisson-Boltzmann 方程, 排斥作用可以表示为:

$$V_R = \left\{ \frac{64kT\epsilon_0 \tan h^2(e\psi_0/kT)}{2} \right\} \exp(-\kappa D)$$

其中表面电势 ψ_0 以及德拜常数 κ 决定排斥作用的强弱. 图 2 中拟合的恒电荷、恒电势值分别对应于一定条件下表面所带电量的最大与最小值. 我们利用这种拟合值与 Zeta 电位的测定结果进行了比较.

pH 对作用力的影响情况示于图 3. 在选定的 5 个 pH 值下, 除 pH 7.90 外, 作用力均表现为排斥力.

在 pH 7.90 处, Al_2O_3 表面的相互作用力表现为吸引力. 对图 3 的作用力曲线用 Poisson-Boltzmann 方程拟合, 得到相应 pH 值下氧化铝表面的最佳恒电荷值, 绘于图 4.

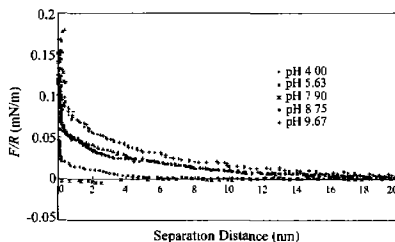


图 3 0.003 mol/L NaCl 介质中 pH 对 $\alpha-Al_2O_3$ 表面作用力的影响

Fig. 3 Forces measured between $\alpha-Al_2O_3$ surfaces in 0.003 mol/L NaCl at different pH values

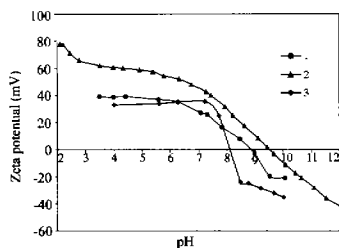


图 4 AFM 拟合电势值与 Zeta 电势值的比较

Fig.4 Comparison of surface potentials fitted from the force measurements with zeta potentials measured on Zeta - sizer
1 - Zeta potential of alumina probe; 2 - Zeta potential of powder AKP - 30; 3 - AFM fitted data of alumina probe

图 4 中,利用 Zeta 电位仪测得的 AKP-30 粉体的等电点在 pH 9.5 处, Al_2O_3 探针粉体的等电点在 pH 9.0 处,利用 AFM 测定的等电点在 pH 8.2 处。Zeta 电位值代表的剪切层即内 Helmholtz 层的电势情况,而 AFM 的恒电荷拟合值代表了表面的电荷情况。由于表面电荷量的多少主要取决于表面基团在水溶液中的水化程度,对烧结的致密氧化铝陶瓷基片来说,表面基团的解离程度相对较低,因此恒电荷

拟合值较 Zeta 电位的测定值低,等电点向低 pH 方向移动。AFM 的测定结果表明, Al_2O_3 的等电点在 pH 8~9 处,与 Zeta 电位的测定结果相吻合。

References

- 1 Ismelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Edn., Academic Press, London, 1991, pp.52~69.
- 2 Bergstrom, L. In *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing*, Eds.: Pugh, R. J.; Bergstrom, L., Marcel Dekker Inc., 1994, p.76
- 3 Cesarano III, J.; Aksay, I. A.; Bleier, A. J. *Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71(4), 250.
- 4 Ducker, W. A.; Senden, T. J.; Pashley, R. M. *Nature*, 1991, 353, 6341.
- 5 Larson, I.; Drummond, C. J.; Chan, D. Y. C.; Grieser, F. J. *Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 11885.
- 6 Pedersen, H.G.; Bergstrom, L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(5), 1137.
- 7 Biggs, S. P.; Mulvaney, C.F.; Zukoski, F. *Langmuir*, 1997, 13, 2109.
- 8 Pedersen, H.G. *Langmuir*, 1999, 15, 3015.
- 9 Cleveland, J.P.; Manne, S.J.; Bocek, D.; Hansma, P. K. *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, 64, 403.
- 10 Derick, C. *Free Energy & Potential with Separation for Plates. Interaction between Spheres*, University of Melbourne, 1992.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hun - Zhen)