

# 碳包铜纳米颗粒在乙二醇水溶液中的分散性研究\*

毛凌波,张仁元,柯秀芳

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510090)

**摘要** 以阿拉伯树胶为分散剂,以乙二醇水溶液为分散介质,采用球磨分散法制备了用于直接吸收太阳辐射能的碳包铜纳米悬浮液。通过分光光度法和沉降法研究了分散剂含量、球磨时间及球磨转速等因素对碳包铜纳米悬浮液稳定性的影响,并对其分散机理进行了初步探讨。结果表明:阿拉伯树胶能有效地分散碳包铜纳米颗粒,得到均匀、稳定的碳包铜纳米悬浮液。当阿拉伯树胶的质量分数为0.1%、球磨时间为2h、球磨转速为250r/min时,分散效果最佳。阿拉伯树胶对碳包铜纳米颗粒的稳定分散作用主要是通过空间位阻机制来实现的。

**关键词** 纳米碳包铜 乙二醇水溶液 球磨 分散剂 稳定性

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A

## Study on Dispersion of Carbon-encapsulated Copper Nano-particles in Ethylene Glycol Aqueous Solutions

MAO Lingbo, ZHANG Renyuan, KE Xiufang

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

**Abstract** Gum Arabic used as dispersant and ethylene glycol aqueous solutions used as dispersion medium, the ball milling dispersion is applied to prepare carbon-encapsulated copper nano-suspensions used for directly absorbing solar radiation. The effects of the dispersant content, ball milling time and ball milling rotational speed on the dispersive stability of the carbon-encapsulated copper nano-particles are studied by measuring absorbance and sedimentation time. In addition, the dispersion mechanism is preliminarily discussed. The results show that the gum Arabic can effectively disperse the carbon-encapsulated copper nano-particles into a homogeneous and stable system, and that the optimum dispersive conditions are gum Arabic of 0.1%, ball milling time of 2 hours, and ball milling rotational speed of 250 r/min. Besides, the dispersion of carbon-encapsulated copper nano-particles with gum Arabic mainly results from steric stabilization.

**Key words** carbon-encapsulated copper nano-particle, ethylene glycol aqueous solutions, ball milling, dispersants, stability

## 0 引言

纳米颗粒因具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应,在光吸收、磁性、电性、催化性能、吸附性能、导热等方面与块体材料有很大的不同,呈现出很多奇异的性能,因此受到人们极大关注。大块金属具有不同颜色的光泽,但当金属颗粒的尺寸减小到纳米级,其粒径与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当或者更小时,由于表面效应和量子尺寸效应,金属纳米颗粒的光学特性发生了显著的变化,出现了吸收带蓝移和红移以及宽频带强吸收。各金属纳米微粒几乎都呈黑色,对可见光的反射率极低,吸收率极高<sup>[1]</sup>。

本课题组将不同金属纳米颗粒均匀分散于液相介质中,制备出了一定浓度的金属纳米颗粒悬浮液。该悬浮液具有特殊的光吸收性质,能产生强烈的光热效应,具有不同于其它流体的辐射特性,是一种新型、高效、性能优异的太阳能集热材料。但由

于金属纳米颗粒表面活性高,很容易与周围的物质发生化学反应而不能稳定存在。为防止金属纳米颗粒被氧化而又不影响其太阳辐射吸收性能,本实验室用电弧放电法制备了碳包铜纳米颗粒<sup>[2]</sup>,平均粒径为25nm,碳以石墨片层形式形成类洋葱结构紧密环绕纳米铜颗粒周围,呈有序排列,纳米铜粒子则处于洋葱的核心。因此,碳壳可在很小的空间包覆固定纳米铜粒子,有效地避免了环境对纳米铜颗粒的影响。虽然碳包铜纳米颗粒能在一定程度上改善纳米铜颗粒的分散性能,但极大的比表面积和高的表面能还是使碳包铜纳米颗粒在使用的过程中容易发生团聚,形成二次粒子,失去纳米颗粒所应具备的功能。为了改善碳包铜纳米颗粒在液相中的分散稳定性,本文以阿拉伯树胶为分散剂,以体积比为1:1的乙二醇水溶液为分散介质,通过球磨分散法制备了0.05%(相对于分散介质的质量)的碳包铜纳米颗粒悬浮液。通过沉降实验和测量悬浮液的吸光度,研究了碳包铜纳米颗粒在乙二醇水溶液中的分散特性和最佳分散条件。

# 1 实验

## 1.1 原料与仪器

碳包铜纳米颗粒,实验室自制(其TEM照片见图1);阿拉伯树胶,化学纯,广东汕头市西陇化工厂;乙二醇,分析纯,广州化学试剂厂;去离子水。

JJ-200型精密电子天平,常熟双杰测试仪器厂;QM-1SP行星式球磨机,南京大学仪器厂;KQ-50B型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;UV-1600紫外/可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司。

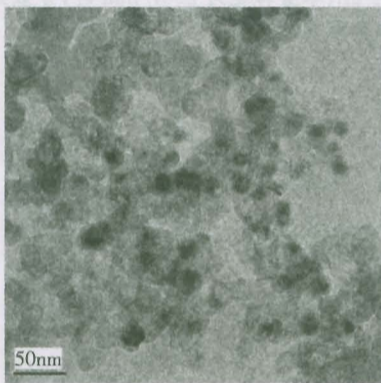


图1 纳米碳包铜的透射电镜照片

Fig. 1 The TEM photograph of carbon-encapsulated copper nano-particles

## 1.2 碳包铜纳米悬浮液的制备

在烧杯中加入适量的分散剂,用一定量的乙二醇水溶液使其充分溶解,然后将一定量的碳包铜纳米粉体和混合溶液同时加入到不锈钢球磨罐中,不锈钢磨球的量与液面基本持平(不锈钢磨球为不同大小适当搭配),通过控制一定的球磨转速和球磨时间制备所需的碳包铜纳米悬浮液。

## 1.3 性能测试

### 1.3.1 沉降实验

取不同条件下制备的40mL碳包铜纳米悬浮液分别倒入 $\Phi 20\text{mm} \times 200\text{mm}$ 的试管中,放在试管架上静置,观察并记录体系发生沉降时需要的时间,从倒入开始至可看到悬浮液上层出现1cm明显分层的时间段为沉淀时间,沉淀时间越长,分散效果越好。

### 1.3.2 吸光度测量

采用紫外-可见分光光度计测量一定波长入射光下碳包铜纳米悬浮液的吸光度,以吸光度大小来表征悬浮液分散性。吸光度大小可由Reyleigh方程表示<sup>[3]</sup>: $A=k \cdot v$ ,其中: $A$ 为吸光度(Absorbance); $k$ 为吸光常数; $v$ 为单位体积的粒子数。测量吸光度之前,将所有样品的上层悬浮清液取出重新搅拌、超声30min,然后将一定量的样品移至比色皿,记录吸光度 $A$ 和各项制备参数的关系。悬浮液的吸光度大小与悬浮液中固体粒子浓度成正比,吸光度越大,表明悬浮液中粒子浓度越高,则粒子在悬浮液体系中的分散、悬浮及稳定性越好。

## 2 结果与讨论

球磨分散法的原理主要是通过球磨介质、球磨罐、分散介质和纳米颗粒的频繁碰撞,产生剪切力和撞击力等外部机械作用对纳米颗粒表面进行活化,改变粒子的表面晶体结构和物理化学结构,从而达到稳定分散的目的。纳米颗粒在球磨过程中受

到小球的冲击时呈现瞬间局部的高能状态,粒子中的电子受到激发跃迁活化程度很高,此时粒子表面吸附分散介质中的分散剂改变了纳米颗粒的表面结构,从而有效地防止了纳米颗粒的团聚,形成了均匀分散的纳米悬浮液。通过实验发现:纳米悬浮液的稳定性与分散剂用量、球磨时间以及球磨转速密切相关<sup>[4,5]</sup>。

## 2.1 分散剂含量对分散体系的影响

在球磨转速为300r/min和球磨时间为4h的条件下研究了阿拉伯树胶的加入量对碳包铜纳米悬浮液沉降时间和吸光度的影响,结果如图2所示。从图2中可以看出,当阿拉伯树胶的加入量为0.1%(相对于分散介质的质量)时,碳包铜纳米悬浮液沉降时间最长、吸光度最大。即当阿拉伯树胶的加入量为0.1%(质量分数)时,碳包铜纳米悬浮液的分散稳定性最好。

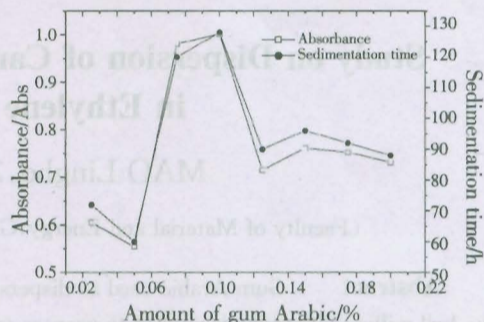


图2 阿拉伯树胶含量与吸光度和沉降时间的关系图

Fig. 2 The relationship between the content of gum Arabic and absorbance and sedimentation time

分散剂用量对纳米悬浮液稳定性有很大的影响。当分散剂的用量过少时,颗粒包覆不完全,部分颗粒间会发生团聚生成大颗粒,使纳米悬浮液的稳定性降低;当用量过多时,过量的这一部分将会溶解在溶液中,达到一定浓度后便会与吸附于纳米颗粒表面的分散剂发生缠结,导致纳米颗粒相互聚集成大块而发生絮凝,因此分散剂的加入量有一个最佳值。

## 2.2 球磨时间和转速对分散体系的影响

球磨时间和转速对碳包铜纳米悬浮液分散稳定性的影响如图3和图4所示。从图中可以看出,球磨时间和球磨转速均存在一个最佳值,当球磨时间为2h、球磨机的转速为250r/min时,悬浮液的分散稳定性最好。

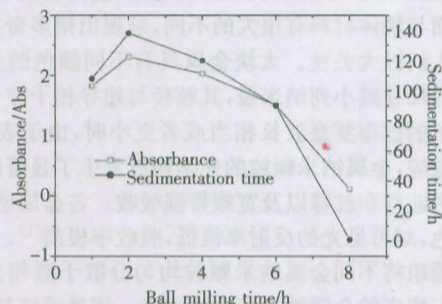


图3 球磨时间与吸光度和沉降时间的关系图

Fig. 3 The relationship between the ball milling time and absorbance and sedimentation time

球磨时间对纳米悬浮液的分散稳定性影响很大。在分散剂用量一定的条件下,球磨时间过短(1h)不能充分打开纳米粒子的团聚体,球磨一定时间后,分散剂完全包覆于纳米粒子表面,此

时分散稳定性最佳;随着球磨时间的继续延长,颗粒进一步细化,数量进一步增多,此时分散剂已不能完全包覆所有的颗粒,颗粒碰撞的几率增大,在球磨的过程中还有可能打开已被分散剂包覆的纳米颗粒,引起纳米颗粒的二次团聚,不利于纳米悬浮液的稳定分散,因此,球磨分散过程中存在一个最佳的球磨时间。球磨转速对纳米悬浮液分散性能的影响机理与球磨时间类似,转速过慢,不能充分打开纳米颗粒的软团聚;转速过快,相同时间内颗粒碰撞的几率增大,很容易引起纳米颗粒的重新团聚。因此,在球磨分散过程中,为了获得均匀稳定分散的纳米悬浮液,应该选择合适的球磨时间和球磨转速。

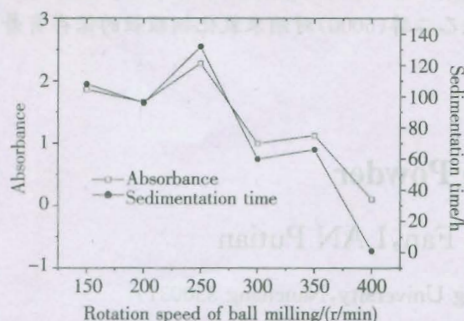


图4 球磨转速与吸光度和沉降时间的关系图

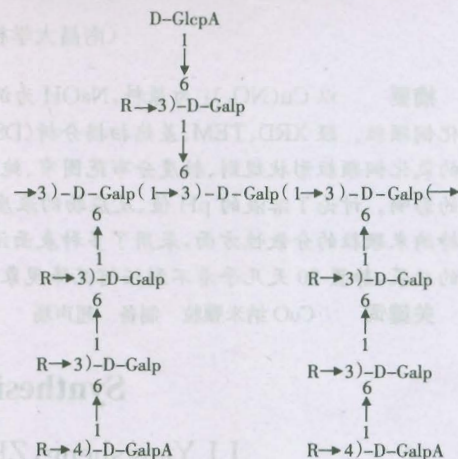
Fig. 4 The relationship between the rotation speed of ball milling and absorbance and sedimentation time

### 2.3 阿拉伯树胶对碳包铜纳米颗粒分散稳定性机理的探讨

DLVO理论认为,分散剂对纳米粒子的主要作用是极大地增强了颗粒间的排斥作用能。颗粒间的总位能可表示为:  $U_T = U_A + U_{EL} + U_{ST} + U_{HDN}$ 。式中:  $U_T$  为颗粒间总作用能;  $U_A$  为颗粒间范德华作用能,该作用能总表现为吸引;  $U_{EL}$  为颗粒间的静电排斥作用能;  $U_{ST}$  为颗粒间的位阻排斥作用能;  $U_{HDN}$  为颗粒间的水化排斥作用能。根据DLVO理论,为了获得分散均匀、稳定的纳米悬浮液体系,通常采用以下3种稳定机制<sup>[6]</sup>: (1)静电稳定机制(Electrostatic stabilization),又称双电层稳定机制,即通过调节pH值使颗粒表面产生一定量的表面电荷形成双电层,通过双电层之间的排斥力使粒子之间的吸引力大大降低,从而实现纳米微粒的分散;(2)空间位阻稳定机制(Steric stabilization),即在悬浮液中加入一定量不带电的高分子化合物,使其吸附在颗粒周围,形成微胞状态,使颗粒之间产生排斥,从而达到分散的目的;(3)电空间稳定机制(Electrosteric stabilization),即在悬浮液中加入一定量的聚电解质,使粒子表面吸附聚电解质,同时调节pH值,使聚电解质的离解度最大,使粒子表面的聚电解质达到饱和吸附,两者的共同作用使纳米颗粒均匀分散。

阿拉伯树胶主要是由大量的多糖(总糖含量在85%以上)和少量的蛋白质(约4%)组成。Anderson等<sup>[7]</sup>在1966年用Smith降解法证实了阿拉伯树胶中的多糖是以1-3糖苷键相连的半乳糖为主链的高度分枝结构。枝链中的阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖醛酸以1-3、1-6糖苷键与半乳糖相连(如图5)。1991年,北京大学的吴锴教授<sup>[8]</sup>提出了阿拉伯树胶缠绕的绳状结构(Twisted hairy rope)模型。阿拉伯树胶通过库仑(电荷-电荷)作用、偶极-偶极作用、氢键及范德华力作用等被吸附在纳米颗粒的表面上,因其高度分枝缠绕的绳状结构,阿拉伯树胶的大分子与纳米颗粒之间存在着很强的相互作用,形成一层弹性的覆盖层围绕在纳米颗粒周围,覆盖层被压缩将引起阿拉伯树胶链

段的聚集,限制了它与周围介质的相互作用,导致自由能的增加产生排斥力。同时,阿拉伯树胶的大分子溶于水后形成水合胶体,增加了溶液中连续相的密度,从而有效地阻止了分散相颗粒由重力引起的运动效应而产生稳定作用。



R: L-Rhap(1→, L-Arap(1→  
D-Galp(1→3)-L-Araf(1→  
L-Rrap(1→3)-L-Ara(1→  
D-GalpA: D-吡喃葡萄糖醛酸, D-Galp: D-吡喃半乳糖,  
L-Rhap: L-吡喃鼠李糖, L-Arap: L-吡喃阿拉伯糖,  
L-Araf: L-呋喃阿拉伯糖

图5 阿拉伯树胶多糖的部分结构

Fig. 5 Partial structure of gum Arabic polysaccharide

### 3 结论

(1)以阿拉伯树胶作为分散剂,乙二醇水溶液为分散介质,在阿拉伯树胶的加入量为0.1%(质量分数)、球磨时间为2h、球磨机转速为250r/min的条件下可以形成均匀稳定的碳包铜纳米悬浮液。(2)在低浓度的条件下,沉降时间和吸光度能很好地表征纳米悬浮液的分散性能,两者能很好地吻合。(3)阿拉伯树胶对碳包铜纳米颗粒的稳定分散作用主要是通过空间位阻机制来实现的。

### 参考文献

- 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 79
- 周纯, 张海燕, 曹晓国, 等. 直流碳弧法合成碳包铁纳米粒子的研究[J]. 炭素技术, 2006, 25(4): 6
- 宋晓岚, 邱冠周, 杨振华, 等. 水相介质中纳米 CeO<sub>2</sub> 的分散行为[J]. 稀有金属, 2005, 29(2): 167
- 朱协彬, 段学臣, 陈海清. 3种分散剂对ITO浆料稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 161
- 崔升, 沈晓冬, 林本兰. 阴离子表面活性剂分散制备水基磁流体[J]. 润滑与密封, 2007, 32(2): 123
- 杨静漪, 李理, 蒯玉胜, 等. 纳米 ZrO<sub>2</sub> 水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 665
- Anderson D M W, McDougall F J. The proteinaceous components of the gum exudates from some phyllodinous Acacia species[J]. Phytochemistry, 1985, 24(6): 1237
- 吴锴, 李雄彪. 阿拉伯胶研究进展及其应用[J]. 北京农业大学学报, 1993, 19(3): 41