

超细氢氧化铝粉体干燥过程中表面活性剂的作用机理

刘桂华¹, 张玉敏², 李小斌¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 基于超细氢氧化铝粒度分布曲线和红外光谱, 通过粒子数计算和 $3\,700\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 间红外光谱分峰拟合, 研究了干燥过程中表面活性剂对超细粉体粒度的影响规律。结果表明: 加入表面活性剂后, 干燥后超细氢氧化铝粒子总数的减少不大于 6%; 而不加表面活性剂时, 粒子总数减少 99.98%; 同时可能是由于粒度小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子易吸附于表面活性剂的原因, 干燥过程中的团聚程度较小, 而粒径为 $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子团聚较明显。红外光谱分析结果表明: 加入表面活性剂 A 和 B 后, 在 $1\,310\text{ cm}^{-1}$ 处出现游离 O—H 特征峰, 同时游离的 O—H 从 32.3%(质量分数)分别增加至 39.88%和 35.95%, 多分子间缔合的 O—H 特征峰从 36.65%分别减少至 29.78%和 27.79%; 这说明表面活性剂的加入可以明显抑制分子间 O—H 的形成, 从而可降低粒子的团聚程度。

关键词: 表面活性剂; 超细氢氧化铝; 机理

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Agglomeration mechanism of surfactant of ultra-fine $\text{Al}(\text{OH})_3$ in drying process

LIU Gui-hua¹, ZHANG Yu-min², LI Xiao-bin¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of surfactant on the particle size and agglomeration mechanism was studied in term of the particle numbers calculated from particle size distribution and multi-peak fitting of IR spectra. The results show that the particle number reduces less than 6% with addition of surfactant, while that reduces 99.98% without adding surfactant. The coarse particle ($0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) is much easier to be agglomerated than the ultra-fine particle (less than $0.1\text{ }\mu\text{m}$), which maybe due to the easy absorption of surfactant for the ultra-fine particle. The results from IR show that the characteristic peak appears at $1\,310\text{ cm}^{-1}$ accounting for free O—H when surfactant is added, and then free O—H increases from 32.30% (mass fraction) to 39.88% and 35.95%, respectively, and O—H in association molecular reduces from 36.65% to 29.78% and 27.79%, respectively. This shows that the agglomeration is inhibited by reducing the amount of O—H in association molecules with addition of surfactant in the drying process.

Key words: surfactant; ultra-fine $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder; agglomeration mechanism

湿化学法制备超细粉体是粉体制备的重要方法。主要优点为反应条件易控制、成本低、易产业化等, 但主要缺点是粒子很容易发生团聚^[1-4]。目前, 关于团

聚的机理有许多种, 如毛细管吸附理论、氢键理论、化学键理论和晶桥理论等^[1-2, 5-9]。在液相中加入表面活性剂可以控制粒子析出时的粒径。但由于湿粉体过

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623702)

收稿日期: 2008-06-11; **修订日期:** 2009-01-09

通讯作者: 张玉敏, 高级实验师; 电话: 0731-8830453; E-mail: Zhangym@mail.csu.edu.cn

滤后, 滤饼含水率高(如粒径小于 $2\ \mu\text{m}$ 时湿氢氧化铝粉体含水率大于 70%), 因而在常规干燥过程中粒子团聚非常严重。目前常采用非常规物理方法(如采用冷冻干燥和超临界干燥等方法^[10-11])实现超细粉体的干燥。在湿粉体干燥过程中加入少量的表面活性剂, 也可以在常规干燥条件下控制粒子的团聚程度。表面活性剂的作用一般定性地归结于表面活性剂的吸附改变了粒子的表面性质(界面性质)或形成空间位阻^[12-14]。基于现代检测技术(如测定等电点、Zeta 电位、IR 及 DRIFRS 等)也证明表面活性剂与粒子发生了物理化学作用^[15-18], 但这些研究结果仍没有清楚地解释表面活性剂官能团如何与粒子发生哪些相互作用, 其中哪种作用才是粒子团聚的关键。本文作者结合超细粒子在干燥过程中粒子数的变化, 通过比较分析表面活性剂加入后红外光谱的变化规律, 对表面活性剂影响粒子团聚的机理进行了初步阐述。

1 实验

将分析纯的硫酸铝溶于蒸馏水中, 配制成 $c(\text{Al}^{3+})$ 为 $0.5\sim 1.0\ \text{mol/L}$ 的硫酸铝溶液。移取一定体积的硫酸铝溶液, 在搅拌的条件下于 $60\ ^\circ\text{C}$ 左右缓慢地加入稀氨水(约 $3\ \text{mol/L}$)至 pH 值约为 5.5 时停止, 浆液被抽滤后得到超细氢氧化铝滤饼。首先移取一份进行干燥, 测定滤饼的含水量。然后再移取一份滤饼, 加入表面活性剂混合后, 在 101A-1E 型鼓风干燥箱中(上海实验仪器厂有限公司)进行干燥。最后测定加入表面活性剂与不加表面活性剂干燥后粉体的粒度分布。

以水为分散介质, 粉体在 SB2200 型超声波发生器(上海必能信超声有限公司, 75 W)中分散 15 min, 然后采用 Mastersizer2000 激光粒度分析仪(英国马尔文)分析粒度分布。

采用 Nicolet 公司 FT-IR 红外光谱仪。用 KBr 压片, 进行 16 次扫描, 然后以 origin75 软件对红外光谱进行分峰拟合, 分析 $3\ 700\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区间 O—H 的变化规律。

2 结果与分析

2.1 表面活性剂对干燥过程中粒子总数的影响

表面活性剂能在界面上聚集, 能降低界面张力, 从而改变界面的性质。本文作者在湿粉体中选择性地加入了表面活性剂 A 或 B, 其中 A 的结构为 HO—

$\text{R—SO}_3\text{Na}$ R 为烷基; B 为易溶于水的高分子化合物, 平均相对分子质量约为 10 000, 主要官能团为羧基和羟基, 表面活性剂加入量为湿滤饼质量的 0.05%。在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下恒温干燥, 表面活性剂对粉体粒度分布曲线的影响如图 1 所示。其中样品 1 为原始样品(洗涤后的滤饼, 没有干燥), 样品 2、3 和 4 为干燥样品。

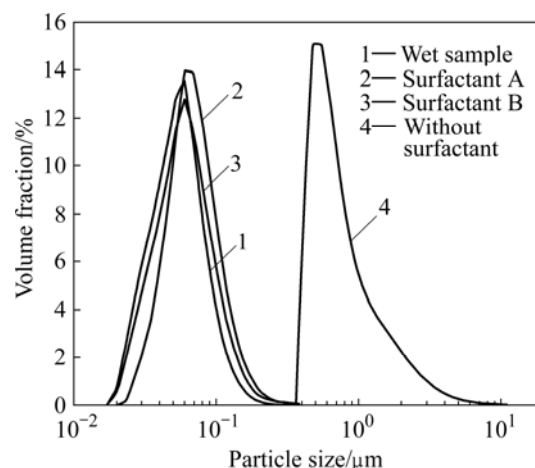


图 1 粉体干燥过程中表面活性剂对粒子粒径的影响

Fig.1 Effect of surfactant on particle size in drying process

由图 1 可知, 在相同的测试条件下, 加入表面活性剂 A 和 B 时, 粉体的粒度分布曲线与未干燥原样的粒度分布曲线基本是一致的。原样和加入 A、B 表面活性剂后的 $d_{0.5}$ 分别为 58、63 和 72 nm, 说明表面活性剂的加入能阻止粒子的团聚。而在相同条件下, 不加入表面活性剂时, 干燥后粉体的粒度分布曲线整体向粒径大的方向明显移动, $d_{0.5}=650\ \text{nm}$, 说明粒子在干燥过程中发生了严重的团聚。

为了进一步分析干燥过程中粒子团聚的规律, 不考虑原始粒径粒子(Primary particle)团聚, 基于粒度分布曲线, 计算干燥过程中粒子数的变化规律。即假设氢氧化铝粒子为理想的圆球, 某一粒径(D_i)下有 n_i 个粒子, 则该粒径下的粒子的总体积为:

$$V_i = n_i \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_i}{2} \right)^3$$

若某粉体的总体积为 V , 该粒径下粒子的体积分数为 φ_i (粒度分析中为已知), 则

$$V = \sum_i V_i$$

$$\varphi_i = V_i / V \times 100\%$$

假设被干燥的氢氧化铝为 1 g, 其密度为 ρ , $V\rho=1$ 则

$$\varphi_i = \frac{n_i \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_i}{2}\right)^3 \rho \times 100\%}{V\rho} = n_i \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_i}{2}\right)^3 \times 100\%$$

$$n_i = \frac{\varphi_i}{n_i \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_i}{2}\right)^3}$$

根据上述方法进行计算,表面活性剂对粒子总数的影响如表1所列。

表1中的结果表明,相对于样品1,加入表面活性剂(A或B)后的样品2和3经干燥后,粒子总数减少幅度较小。如加入表面活性A后,样品2的粒子总数比样品1的粒子总数减少了3.77%,可能是细粒子表面能高,易于吸附表面活性剂的原因,小于0.1 μm的粒子数变化较少,0.5~10 μm粒子减少幅度相对较大,大于10 μm的粒子数略有增加;若加入表面活性B,样品3的粒子总数减少了5.99%,小于0.2 μm的粒子数变化较少,1.0~2.0 μm的粒子数有增加;而不加表面活性剂时,样品4的粒子总数比样品1的粒子总数减少了99.98%,同时小于0.2 μm的粒子全部消失(被团聚),0.2~1.0 μm间粒子总数也有所减少,大于1.0 μm的粒子总数是增加的。

2.2 干燥过程中O—H红外光谱的变化规律

对0~4 000 cm⁻¹的红外光谱(见图2)进行分析可知,无论表面活性剂是否加入,在4 000~3 000 cm⁻¹、1 650 cm⁻¹、740 cm⁻¹和625 cm⁻¹处均出现特征峰。这些峰分别是O—H伸缩振动、O—H面内弯曲(主要是结晶水引起的)、O—H面外弯曲产生的特征峰。同时,表面活性剂的加入明显改变粉体的红外光谱,一方面表现加入表面活性后出现的在1 310 cm⁻¹峰,此峰可以认为是游离O—H弯曲振动产生的特征峰。另一方面,在4 000~3 000 cm⁻¹间,不加表面活性剂时,有一个吸收强度较弱,半峰宽较大的峰。与之对比是加入表面活性剂A和B后,峰的吸收强度高,半峰宽变小。从文献[19~21]可知,游离O—H的伸缩振动吸收率高,峰形尖锐,强度低;缔合的O—H的伸缩振动吸收率低,峰形较宽,强度高,且随着多分子间缔合

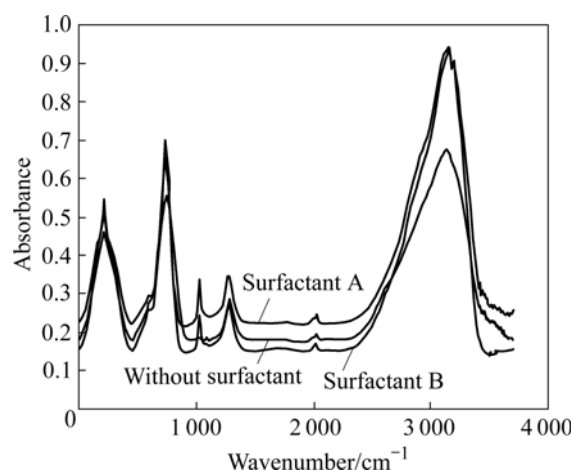


图2 表面活性剂对干燥后粉体红外光谱的影响

Fig.2 Effect of surfactant on IR spectra of powder

程度的增加,O—H特征峰会向波数更小的方向移动。基于此可以认为:不加表面活性剂时滤饼在干燥过程中存在较多的缔合O—H;而加入表面活性剂后,由于粒子表面剩余价键与表面活性剂相互作用改变了原有粒子与水分子间的相互作用,因而会出现更多游离的O—H,或导致缔合的O—H发生变化。

基于上述讨论,通过对3 700~3 000 cm⁻¹处的O—H特征峰进行分峰拟合,比较了各种O—H在干燥过程中的变化规律。即假设O—H主要有:氢氧化铝中O—H或游离的O—H、分子间因氢键作用形成的O—H(二聚体)、多分子缔合形成的O—H(由较强的氢键将分子联成长链^[20])。一般而言,游离O—H的特征峰位置处于3 560 cm⁻¹处,二聚体的O—H特征峰处于3 420 cm⁻¹处,而多分子缔合时O—H特征峰位置则可处于3 220 cm⁻¹处^[19~20]。本文作者采用Origin75软件对3 700~3 000 cm⁻¹的红外光谱进行拟合,分峰拟合的结果如图3所示。其中虚线为3 700~3 000 cm⁻¹间的曲线拟合结果,全峰下的实线是分峰拟合的结果。同时,利用积分计算出各峰面积的大小,可半定量地比较不同O—H的变化规律(见表2)。

表1 表面活性剂在干燥过程中对粒子总数的影响

Table 1 Effect of surfactant on particle number in drying process

Sample No.	Number/(10 ¹⁵ g ⁻¹)								
	<0.05 μm	0.05~0.1 μm	0.1~0.2 μm	0.2~0.5 μm	0.5~1.0 μm	1.0~2.0 μm	2.0~5.0 μm	5.0~10.0 μm	>10.0 μm
1	9.25	27.47	7.63	0.750 0	0.006 5	0.002 4	0.000 33	0.000 004 4	0.000 002 1
2	9.36	27.31	6.21	0.520 0	0.002 6	0.003 2	0.001 80	0.000 120 0	0.000 007 4
3	5.12	28.46	8.22	0.620 0	0.002 0	0.001 8	0.000 10	0.000 010 0	0.000 001 7
4	—	—	—	0.002 3	0.002 4	0.000 86	0.000 27	0.000 029 0	0.000 007 5

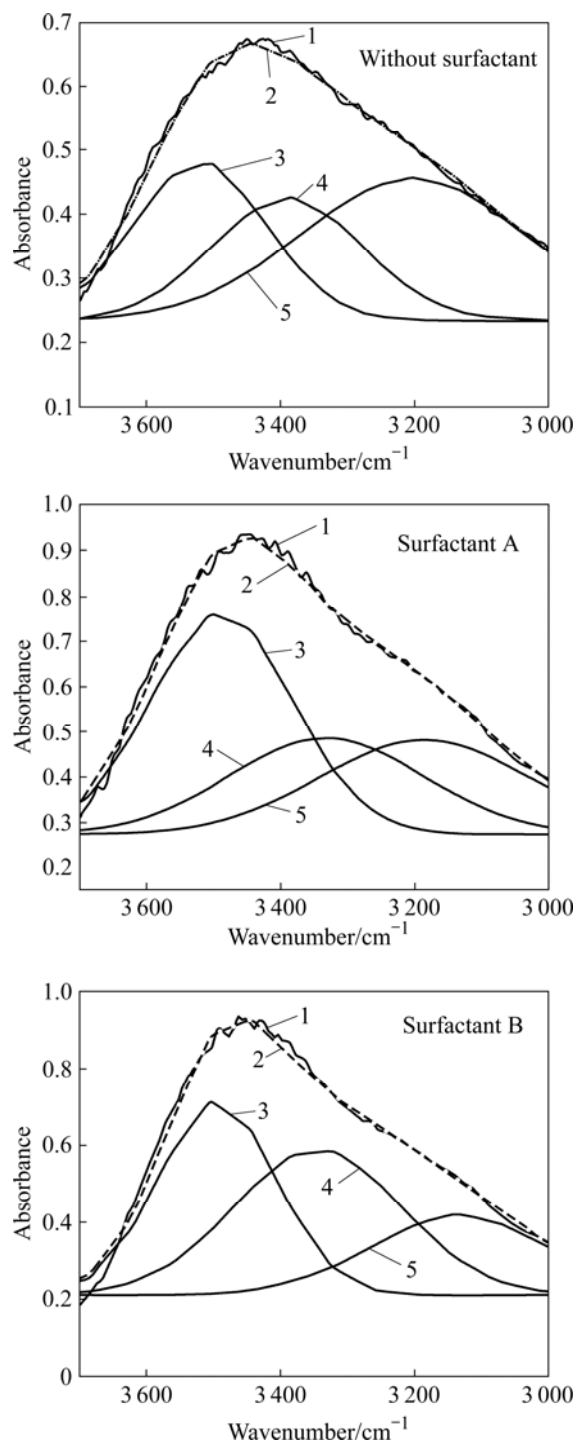


图 3 干燥后粉体的红外光谱分峰拟合的结果

Fig.3 Multi-peak fitting of IR spectra with or without surfactant: 1-Original IR spectrum; 2-Simulated IR spectrum; 3-Free O—H; 4-O—H in dimmer; 5-O—H in molecular association

分峰拟合的结果表明:一方面,对 3 700~3 000 cm^{-1} 红外光谱进行了拟合,各拟合曲线与原红外光谱曲线一致,相关系数 R^2 均大于 0.99,说明这种拟合是

表 2 表面活性剂对 O—H 性质(峰面积)的影响

Table 2 Effect of surfactant on O—H peaks proportion			
Surfactant	Free O—H	O—H in dimmer	O—H in molecular association
A	39.88	30.34	29.78
B	35.95	36.25	27.79
Without surfactant	32.30	31.05	36.65

可靠的;另一方面,在拟合得到的曲线上进行分峰拟合,各峰的大小不同(见表 2)。没有加入表面活性剂时,游离 O—H 的特征峰所占比例相对较少(32.30%),存在较多的低波数的特征峰(36.65%),即粒子间存在较多的分子间氢键(或羟基缩水形成共价键)。这些氢键在干燥过程中因温度高、毛细管坍塌等而容易导致粒子的团聚,使得粒子数显著减少。而加入表面活性剂后,游离 O—H 量明显增多(39.88%和 35.95%),而多分子缔合形成的 O—H 明显减少(29.78%和 27.79%),说明多分子间存在的氢键明显减弱,在干燥过程中难以生成所谓的硬团聚。由此可以认为:加入表面活性剂后,因吸附改变了分子间的相互作用形式,使得分子间缔合的氢键明显减少,从而降低了粒子间的团聚程度。

3 结论

- 1) 加入表面活性剂后,干燥后超细氢氧化铝粒子总数的减少不大于 6%;而不加表面活性剂时,粒子总数减少 99.98%,这可能是由于细粒子易吸附有机物。粒度小于 0.1 μm 粒子团聚程度较小,而粒度为 0.5~10 μm 的粒子团聚较明显。这说明加入表面活性剂可以抑制粒子在干燥过程中的团聚。
- 2) 相对于无表面活性剂加入时,加入表面活性剂 A 和 B 后,在 1 310 cm^{-1} 处出现游离 O—H 特征峰,同时游离的 O—H 从 32.3%分别增加至 39.88%和 35.95%,多分子间缔合的 O—H 从 36.65%分别减少至 29.78%和 27.79%。这说明表面活性剂主要是通过减少分子间氢键、提高游离 O—H 量达到控制粒子团聚的目的。

REFERENCES

[1] 刘志强,李小斌,彭志宏,童 斌,刘桂华.湿化学法制备超

- 细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J]. 化学通报, 1999(7): 54-57.
- LIU Zhi-qiang, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, TONG Bin, LIU Gui-hua. The mechanism of agglomeration and control in the process of ultrafine powder prepared by wet chemical method[J]. Chemistry, 1999(7): 54-57.
- [2] 宋锡瑾, 龚伟, 王杰. 纳米粒子的干燥方法与技术进展[J]. 化工进展, 2006, 25(1): 20-24.
- SONG Xi-jin, GONG Wei, WANG Jie. Progress of drying methods of nanoparticles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(1): 20-24.
- [3] ISHIZAKI C, RAHARJO P, SATO K, ISHIZAKA K. Mechanism of hard agglomerate formation in a high purity sub-micron α -alumina powder[J]. Journal of Ceramic Society of Japan, 2001, 109(1265): 16-22.
- [4] 宋哲, 高谦, 李强. TiO_2 粉体颗粒的表面特征与团聚状态[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 445-448.
- SONG Zhe, GAO Lian, LI Qiang. Study on the surface status and agglomeration of TiO_2 nano-powder[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(3): 445-448.
- [5] ALOK M, DOUGLAS M S. Agglomeration during the drying of fine silica powders, Part II: The role of particle solubility[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1715-1722.
- [6] SHI J L, GAO J H, LIN Z X, YAN D S. Effect of agglomerates in ZrO_2 powder compacts on the microstructure development[J]. J Mater Sci, 1993, 28(2): 342-348.
- [7] HENCH L, WEST J K. The sol-gel process[J]. Chem Rev, 1990, 90: 33-59.
- [8] KALISZEWSKI M S, HEUER A H. Alcohol interaction with zirconia powder[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(6): 1504-1509.
- [9] SCHERER G W. Drying gels (I): general theory[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1986, 87(1/2): 199-225.
- [10] ATSUSHI N, TOSHIHIRO M, SHIN-ICHI T, MASAHICO T, TORU S, CHOA Y H, KOICHI N. Effect of supercritical drying method on microstructure and properties of Al_2O_3 composites reinforced with ultrafine SiC particulate[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, 107(5): 460-464.
- [11] FUKASAWA T, DENG Z Y, ANDO M, OHJI T, GOTO Y. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(10): 2523-2527.
- [12] 酒金婷, 葛钊, 张慎成, 李立平, 屠凡, 朱鹤孙. 无团聚纳米氧化锆的制备及应用[J]. 无机材料学报, 2001, 5: 867-871.
- JIU Jin-ting, GE Yue, ZHANG Shu-rong, LI Li-ping, TU Fan, ZHU He-sun. Preparation and application of agglomeration-free and nanoparticles zirconia[J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 5: 867-871.
- [13] 卫芝贤, 欧海峰, 宫喜军, 孙新建, 朱振晓. 表面活性剂 PEG 在掺锡纳米 SnO_2 粉末共沉淀制备中的作用[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3): 305-308.
- WEI Zhi-xian, OU Hai-feng, GONG Xi-jun, SUN Xin-jian, ZHU Zhen-xiao. Study on the function of additive-PEG in the preparation of Sb-doped SnO_2 nano-powder via oxidative-coprecipitation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(3): 305-308.
- [14] FROST R, ZHU Huai-yong, WU P, BOSTROM T. Synthesis of acicular goethite with surfactant[J]. Materials Letters, 2005, 59(17): 2238-2241.
- [15] 扈玫瑰, 白晨光, 徐盛明, 徐刚, 梁栋. 球径可控球形 TiO_2 的制备[J]. 物理化学学报, 2008, 24(12): 2287-2292.
- HU Mei-long, BAI Chen-guang, XU Sheng-ming, XU Gang, LIANG Dong. Preparation of the size-controlled TiO_2 with spherical morphology[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(12): 2287-2292.
- [16] HU Y, DAI J. Hydrophobic aggregation of alumina in surfactant solution[J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 1167-1172.
- [17] UNWIN P J, RUSNACIK M E, KRESTA S M, NELSON A E. Effect of amine and thiod addition on the surface chemistry and agglomeration of fine Cu powders[J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 325(1/2): 72-80.
- [18] TSANTILIS S, PRATSINIS S. Soft and hard agglomerate aerosols made at high temperature[J]. Langmuir, 2004, 20: 5933-5939.
- [19] 王宗明, 何欣翔. 实用红外光谱学[M]. 北京: 中国石化工业出版社, 1982: 284.
- WANG Zong-ming, HE Xin-xiang. Practical infrared spectra[M]. Beijing: China Petrolic Industry Press, 1982: 284.
- [20] BELLAMY L J. 复杂分子的红外光谱[M]. 黄维垣, 聂崇实, 译. 北京: 科学出版社, 1976: 115.
- BELLAMY L J. The infra-red spectra of complex molecular[M]. HUANG Wei-heng, NIE Cong-shi, transl. Beijing: Science Press, 1976: 115.
- [21] 赵虹. 含氧化合物的红外光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 24(3): 506-507.
- ZHAO Hong. IR characteristics of oxide[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 24(3): 506-507.

(编辑 李艳红)