

PRIPRAVA STABILNE VODNE SUSPENZIJE ZNO

PREPARATION OF STABLE AQUEOUS SUSPENSION OF ZNO

Andrej Degen, Marija Kosec

Institut "Jožef Stefan", Odsek za keramiko, Jamova 39, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1999-07-01; sprejem za objavo - accepted for publications: 1999-07-05

Namen dela je bila elektrostatska in elektrosterična stabilizacija vodne suspenzije ZnO, kar je mogoče doseči s spreminjanjem pH-vrednosti suspenzije ter z dodatkom dispergenta. Uravnavanje pH suspenzije v območju od 7,6 do 11,5 povzroči raztapljanje prahu ZnO in zniževanje nastavljenega pH zaradi vzpostavljanja ravnotežja med različnimi zvrstmi cinkovih ionov. Za elektrosterično stabilizacijo kovinskega oksida smo uporabili amonijevo sol poliakrilne kisline. Dodatek dispergenta povzroči znižanje viskoznosti sistema in povečanje zeta-potenciala delcev. Ob dodatku dispergenta lahko pripravimo suspenzijo s 50 vol.% oksida. Določili smo adsorpcijsko izotermo sistema ZnO-amonijev poliakrilat. Optimalen dodatek polielektrolita za pripravo stabilne suspenzije je bil 0,2 mas.%.

Ključne besede: cink oksid, stabilna suspenzija, dispergent, zeta-potencial

The objective of the work was the electrostatic and electrosteric stabilization of an aqueous suspension of ZnO. Stabilization was achieved by changing the pH of the suspension and by the addition of a dispersing agent. In the pH region between 7,6 and 11,5, dissolution of ZnO and a decrease of the preset pH take place because of the shifting of different zinc species equilibrium. An ammonium salt of polyacrylic acid was used as a dispersing agent for electrosteric stabilization. Admixture of the dispersant decreases the viscosity of the system and increases the zeta potential. Additions of the dispersant allow us to prepare a suspension with 50 vol.% of the oxide. An adsorption isotherm for the ZnO-ammonium polyacrylate system was determined. The optimum concentration of the polyelectrolyte for a stable suspension was 0,2 wt.%.

Key words: zinc oxide, stable suspension, dispersant, zeta potential

1 UVOD

Težnja po homogeni mikrostrukturi keramike zahteva pripravo suspenzije ustrezne stabilnosti. V splošnem so keramične suspenzije zaradi velike specifične površine termodinamsko nestabilne, kar pomeni, da se delci med seboj združujejo v aglomerate. Aglomerati, ki nastanejo pri pripravi suspenzije, se ohranijo tudi v končnem izdelku kot strukturne napake^{1,2}.

Stabilne suspenzije lahko pripravimo z uporabo elektrostatskih, steričnih ali elektrosteričnih mehanizmov stabilizacije³. Elektrostatsko stabilizacijo dosežemo s pripravo suspenzije v pH-območju, v katerem imajo vsi delci zadosten površinski naboj istega predznaka. V tem primeru prevladajo ob trku med delci odbojne sile, ki so posledica električne dvoplasti ob delcih, nad privlačnimi van der Waalsovimi silami. Elektrosterično stabilizacijo dosežemo z uporabo različnih polimernih aditivov. Ti v raztopini disociirajo in tvorijo nabite verige polielektrolitov, ki se vežejo na površino oksida z elektrostatskimi in van der Waalsovimi silami ter kemijskimi vezmi¹⁻³.

Namen dela je bil pripraviti stabilno vodno suspenzijo ZnO z uporabo elektrostatskega in elektrosteričnega mehanizma stabilizacije koloidnih delcev. Elektrostatski mehanizem stabilizacije smo poskusili doseči z uravnavanjem pH-vrednosti suspenzije z dodatkom kisline in baze, pri čemer se je spreminjal površinski naboj delcev cink oksida. Elektrosteričen mehanizem stabilizacije suspenzije smo dosegli z dodatkom poliakrilatnega dispergenta, ki se je adsorbiral na oksidni površini in s tem povečal površinski naboj delcev.

Določili smo tudi optimalen dodatek dispergenta za pripravo stabilne vodne suspenzije ZnO ter spremljali njegov vpliv na lastnosti suspenzije.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Pri eksperimentih smo uporabili prah ZnO s specifično površino 3,6 m²/g (Grillo Zinkoxid GmbH, čistosti 99,6%, povprečne velikosti 1,8 μm). Glavne nečistoče so svinčevi in sulfatni ioni. Kot dispergent smo uporabili raztopino komercialnega amonijevega poliakrilata DURAMAX D-3005 (Rohm and Haas, M_r = 2400 g/mol, 35 mas.% trdne snovi). Zeta-potencial delcev prahu ZnO v razredčeni vodni suspenziji je bil izmerjen z zeta-metrom (Model 501 Lazer Zee Meter™, PenKem Inc.). Pri uravnavanju pH-vrednosti suspenzije med meritvijo zeta-potenciala smo uporabili razredčene raztopine HCl in NaOH, pH-vrednost suspenzije pa smo določili iz povprečne pH-vrednosti suspenzije pred meritvijo zeta-potenciala in po njej. Viskoznost pripravljenih vodnih suspenzij ZnO smo izmerili z rotacijskim viskozimetrom (Viscotester VT500, Haake) pri strižni hitrosti 50 s⁻¹. Koncentracijo neadsorbiranega dispergenta v filtratu smo določili z meritvijo strujnega potenciala z aparaturom KOLB SSD-100 (Dr. W. Kolb AG). Usedalne preskuse razredčenih suspenzij smo opravili v graduiranih 10-mililitrskih kivetah.

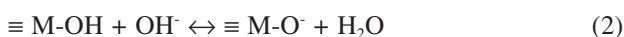
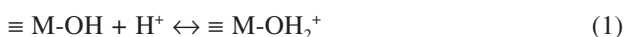
Eksperimenti so potekali v vodni suspenziji cink oksida z vsebnostjo trdne snovi 5 vol.%, razen pri meriti reoloških lastnosti, kjer je bila vsebnost trdne faze 20 vol.%. Pri elektrostatski stabilizaciji suspenzije smo

pH-vrednost uravnali z dodatkom kisline ali baze v območju od 6,6 do 12. Vrednost pH smo kontinuirno spremljali tri dni ob stalnem mešanju suspenzije. Pri elektrosterični stabilizaciji pa smo prah ZnO dodali v vodno raztopino dispergenta. Pri tem se z naraščujočo koncentracijo dispergenta povečuje tudi pH suspenzije od lastne vrednosti 7,2 na 8,7 pri 0,6% dodatku poliakrilata.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

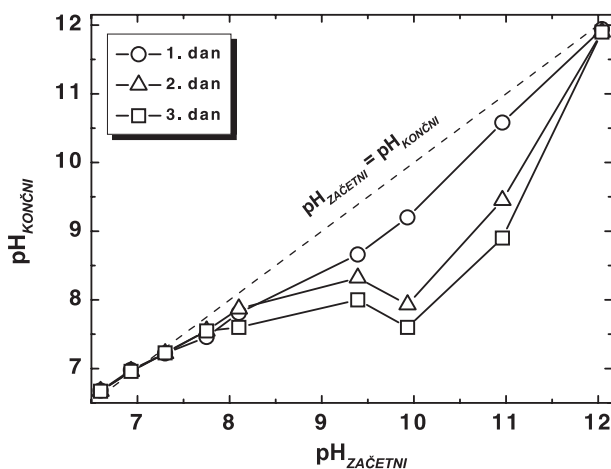
3.1. Elektrostatska stabilizacija

Na sile med delci smo poskušali vplivati s kontrolo pH-vrednosti vodne suspenzije ZnO. Iz literature je znano, da je tako mogoče pripraviti stabilne vodne suspenzije različnih materialov, npr. Al_2O_3 , ZrO_2 ^(4,5). Pri tem gre za amfoterne reakcije med površinskimi hidroksilnimi skupinami ($\equiv \text{M-OH}$) oksidnih delcev z ioni H^+ in OH^- iz raztopine vodnega elektrolita⁶. S temi reakcijami nastanejo na površini oksida pozitivna ($\equiv \text{M-OH}_2^+$) in negativna mesta ($\equiv \text{M-O}^-$). Te reakcije opisujeta enačbi (1) in (2):



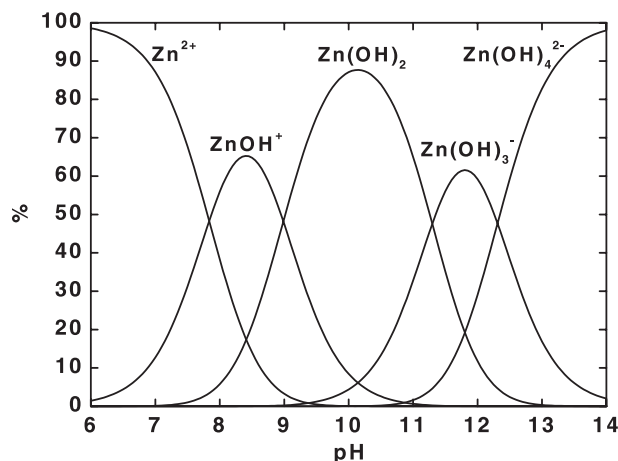
Številčno koncentracijo teh mest in s tem predznak in velikost površinskega naboja določa pH-vrednost raztopine. Zaradi površinskega naboja delcev v raztopini elektrolita pride okoli njih do nastanka električne dvo-plasti, ki določa elektrostatski odboj koloidnih delcev. Če te interakcije prevladajo nad van der Waalsovimi silami, potem so koloidne suspenzije stabilne, meh-anizem stabilizacije pa je elektrostatski.

Pri eksperimentih elektrostatske stabilizacije vodne suspenzije ZnO smo ugotovili, da pH-vrednosti ni mogoče uravnati z dodatkom raztopine HCl in NaOH v celotnem območju pH. Ob dodatku kisline ali baze pride



Slika 1: Odstopanje končne pH-vrednosti suspenzije od začetne vrednosti v odvisnosti od časa

Figure 1: Difference between preset and end pH of the suspension vs. time



Slika 2: Zastopanost $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{3^-}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{4^{2-}}_{(\text{aq})}$ v odvisnosti od pH (25°C)⁷

Figure 2: Fraction of $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{3^-}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{4^{2-}}_{(\text{aq})}$ vs. pH (25°C)⁷

do spreminjanja pH-vrednosti suspenzije v območju med 7,2 in 11,5. **Slika 1** prikazuje časovni odmik končne pH-vrednosti suspenzije od naravnane začetne.

Zaradi fizikalne in kemijske adsorpcije je površina ZnO hidratizirana in prevlečena s tanko plastjo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ⁽⁶⁾. Ko ZnO dispergiramo v vodi, se zaradi delne topnosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pojavijo v raztopini različne topne zvrsti cinka s splošno formulo $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(n-2)-}$ ($n = 1-4$), ki so v ravnotežju s površinskim hidroksidom. Njihova koncentracija je odvisna od pH-vrednosti. **Slika 2** prikazuje zastopanost posameznih vrst cinka v odvisnosti od pH⁷.

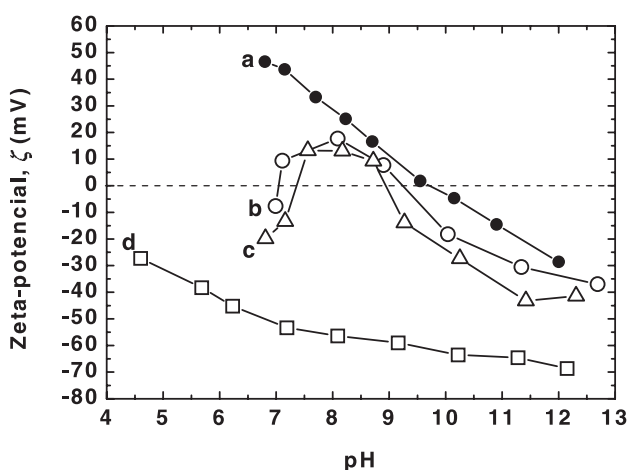
Ob dodatku kisline ali baze prihaja do raztapljanja površine ter spreminjanja pH-vrednosti suspenzije, kar pomeni, da še ni prišlo do vzpostavitve ravnotežja med različnimi vrstmi cinka in površinskim hidroksidom. Najhitreje se ustali pH-vrednost vodne suspenzije ZnO pri lastnem pH, ki je 7,2. Stabilna območja pH dosežemo tudi v območju pod 6,9 ter nad 11,9, nestabilno območje pa se rasteza med 7,2 in 11,9, z največjo intenzivnostjo spremembe pH pri 9,9 (**Slika 1**).

S **slike 2** je razvidno, da prihaja pri pH = 6 do popolnega raztapljanja $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, ki prehaja v ione $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$. Te vrednosti se zelo dobro ujemajo z rezultati eksperimentov, prikazanih na **sliki 1**, kjer je najnižji pH, ki ga lahko dosežemo z dodatkom raztopine HCl, ne da bi se ZnO raztopil, enak 6,6. V območju pH-vrednosti od 6,6 do 7,2 imamo v suspenziji ravnotežje med površinskim hidroksidom ter ioni $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ in $\text{Zn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$. Zaradi relativno stabilne pH-vrednosti suspenzije lahko sklepamo, da se ravnovesje med temi ioni zelo hitro vzpostavi, ravnotežna koncentracija teh vrst pa je nizka. Na podoben način se zelo hitro vzpostavi ravnovesje med površinskim hidroksidom in cinkatnimi ioni ($\text{Zn}(\text{OH})_{3^-}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{4^{2-}}_{(\text{aq})}$), ki so v raztopini pri pH > 12. Tudi tu dosežemo le majhne razlike med začetno in končno vrednostjo pH suspenzije (**Slika 1**).

Med tema, relativno stabilnima območjema obstaja področje dokaj velike dinamike spremembe pH-vrednosti suspenzije ZnO. Ta proces je najbolj intenziven pri pH = 9,9, kjer se po treh dneh zmanjša na 7,6. V področju pH = 10 je v raztopini, ki je v ravnotežju s trdnim $\text{Zn(OH)}_{2(\text{s})}$, najbolj stabilna in zastopana zvrst $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$. Osnova $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$ so "kvazikoloidni" delci hidroksida, ki so dodatno hidratizirani z molekulami vode⁸. Ob pripravi vodne suspenzije ZnO se površina oksida hidratizira in se zaradi tega obda s plastjo hidroksida. Ko nato v suspenzijo dodamo raztopino NaOH do pH = 9,9, se površinski hidroksid $\text{Zn(OH)}_{2(\text{s})}$ pretvori v koloidne delce $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$, ki so najbolj zastopana oblika cinka pri tem pH. Koloidni delci $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$ zapustijo površino ZnO, ki ostane nehidratizirana. Ta se v stiku z raztopino bazičnega elektrolita pretvori preko $\text{Zn(OH)}_{2(\text{s})}$ v topni $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$. Vzpostavljanje tega ravnotežja povzroči, da se v raztopini niža koncentracija prostih ionov OH^- , čemur sledi nižanje pH-vrednosti suspenzije na 7,6 po treh dneh. Pri pH = 7,6 je vsebnost $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$ v raztopini praktično popolnoma zanemarljiva, pojavijo pa se ioni $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ in $\text{Zn(OH)}^+_{(\text{aq})}$, kar pomeni, da postane suspenzija relativno pH-stabilna.

Razlika med začetno in končno pH-vrednostjo suspenzije popolnoma izgine, ko koloidni delci $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$ niso več prevladujoča ionska zvrst v raztopini, ki je v ravnotežju s površinskim hidroksidom. Ta področja se pričnejo pri pH < 7,4 in pH > 12,6 (Slika 2) in se dokaj dobro ujemajo z rezultati meritev pH, ki so 7,2 in 11,9 (Slika 1).

Zaradi spreminjanja nastavljene pH-vrednosti vodne suspenzije ZnO s časom smo vse nadaljnje eksperimente vodili pri lastni pH-vrednosti suspenzije, ki je bila za ta prah ZnO 7,2.



Slika 3: Zeta-potencial delcev ZnO v odvisnosti od pH izmerjen v: deionizirani vodi (a.), filtratu (b), filtratu z 0,1 % dispergenta (c) in filtratu z 0,2% dispergenta (d)

Figure 3: Zeta potential of ZnO particles vs. pH measured in: deionized water (a), supernatant (b), supernatant with 0,1% of dispersant (c) and supernatant with 0,2% of dispersant

Spremljali smo tudi površinski naboj delcev ZnO v odvisnosti od pH-vrednosti suspenzije. Merilo za velikost in predznak površinskega naboja delcev v suspenziji je zeta-potencial. Zeta-potencial je tisti, ki je med strižno ravnino hidrodinamske plasti ob delcu ter samo raztopino⁶. Meritev zeta-potenciala delcev cink oksida je potekala v deionizirani vodi ter v raztopini filtrata, ki ga dobimo s filtracijo dela suspenzije. Filtrat vsebuje poleg cinkovih ionov še ione nečistoč izhodnega prahu. Slika 3 prikazuje odvisnost zeta-potenciala delcev ZnO v odvisnosti od pH-vrednosti v deionizirani vodi in filtratu ter odvisnost zeta-potenciala od dodatka dispergenta.

Pri meritvi zeta-potenciala delcev ZnO v deionizirani vodi dobimo značilno krivuljo odvisnosti zeta-potenciala oksida od pH-vrednosti z izoelektrično točko pri pH = 9,7. V tem primeru določajo vrednost zeta-potenciala amfoterne površinske reakcije ZnO (reakcija 1 in 2), saj v deionizirani vodi ni drugih ionov, ki bi se adsorbirali na površini in s tem vplivali na površinski naboj trdne snovi. Zaradi delne topnosti ZnO oz. $\text{Zn(OH)}_{2(\text{s})}$ so tam le ioni cinka. Vrednost izoelektrične točke 9,7 zelo dobro ustreza prehodu pozitivnih zvrsti cinka ($\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn(OH)}^+_{(\text{aq})}$) preko nevtralnih ($\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$) do negativno nabitih ionov ($\text{Zn(OH)}_{3(\text{aq})}^-$, $\text{Zn(OH)}_{4(\text{aq})}^{2-}$) (sliki 2).

Pri meritvi zeta-potenciala delcev ZnO v filtratu dobimo dve izoelektrični točki: prvo pri pH = 7 in drugo pri pH = 9,2. V filtratu so poleg cinkovih ionov še ioni nečistoč, kjer prevladujejo kationi svinca ter sulfatni in kloridni anioni. Ti ioni se v odvisnosti od koncentracije in pH-vrednosti nahajajo v različnih oblikah in imajo različno afiniteto pri adsorpciji na površino delcev ZnO. Zaradi tega ne moremo opisati nastanka površinskega naboja na meji ZnO/elektrolit le z amfoterno ionizacijo površine (reakcija 1 in 2), temveč postanejo pomembne tudi adsorbirane ionske nečistoče, ki so v filtratu. Izoelektrična točka pri pH = 9,2 je verjetno še vedno posledica prehoda pozitivno nabitih ionov $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ in $\text{Zn(OH)}^+_{(\text{aq})}$ v negativne $\text{Zn(OH)}_{3(\text{aq})}^-$. Njen premik z 9,7 na 9,2 je lahko posledica znatne koncentracije cinkovih ionov že v filtratu, kot tudi specifične oz. koordinativne adsorpcije različnih vrst anionov, še posebno sulfata. Za specifično adsorpcijo anionov je značilno, da se lahko adsorbirajo na pozitivnih, nevtralnih in celo na negativno nabitih trdnih površinah, kar povzroči značilen premik izoelektrične točke k bolj kislim vrednostim⁹. Izoelektrična točka pri pH = 7 pa je posledica ionov $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ in nečistoč, ki zaradi povečane koncentracije povzročijo stiskanje električne dvoplasti ter s tem zniževanje zeta-potenciala¹⁰. Pri pH < 8 se začne v raztopini povečevati koncentracija ionov $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, koncentracija ionov $\text{Zn(OH)}^+_{(\text{aq})}$ pa se v isti smeri zmanjšuje (Slika 2). Za ione kovin prehoda ($\text{M}^{2+}_{(\text{aq})}$) je značilno, da se dosti težje adsorbirajo na trdni površini kot njihova hidrolizirana oblika ($\text{MOH}^+_{(\text{aq})}$)⁹. Zaradi tega se povečuje ionska jakost raztopine, ki pripelje do stiskanja električne dvoplasti. Da ne pride do tega že pri pH > 8,

kjer prevladujejo pozitivno nabiti ioni $\text{Zn(OH)}^+_{(\text{aq})}$, pa je zaradi njihove adsorpcije na površini, s čimer se zmanjša ionska jakost raztopine. Da je izoelektrična točka pri $\text{pH} = 7$ posledica znatne ionske jakosti raztopine, lahko potrdimo z meritvijo specifične prevodnosti. Pri deionizirani vodi pri $\text{pH} = 7$ je specifična prevodnost raztopine pri meritvi zeta-potenciala $40 \mu\text{S/cm}$, v filtratu pa $100 \mu\text{S/cm}$ pri enakem pH .

Iz navedenih rezultatov lahko sklenemo, da je delce ZnO mogoče stabilizirati elektrostatsko, ne da bi prišlo do zmanjševanja pH le pri $\text{pH} < 7,2$ ter $\text{pH} > 12$. Prvo območje je neuporabno, saj se nahaja zelo blizu izoelektrične točke, kjer pride do aglomeracije delcev zaradi premajhnega površinskega naboja. Znatno površinski naboj pa je mogoče doseči le v drugem pH -območju, v katerem je zeta-potencial ζ enak -35 mV (slika 3).

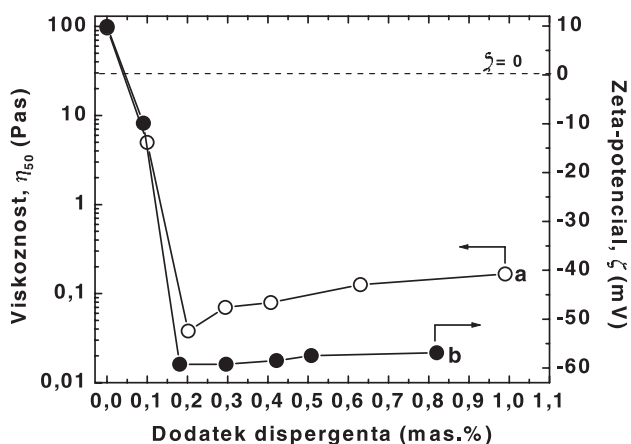
3.2 Elektrosterična stabilizacija

Ionski polimeri imajo navadno polarizabilne funkcionalne skupine, ki v raztopini disociirajo in tvorijo nabite stranske skupine in nasprotno nabite protiione. Adsorpcija polimernega elektrolita lahko spremeni predznak in poveča naboj na delcih trdne snovi. Take molekule so adsorbirane na trdni površini delca v več točkah¹⁻³. Pri dispergiranju kovinskih oksidov se v industriji sedaj najbolj pogosto uporabljajo poliakrilatni polimeri. Značilnost poliakrilatnih dispergentov so karboksilne skupine, ki v odvisnosti od pH suspenzije disociirajo. Pri tem lahko dobimo nenabite ali nabite polimerne verige, ki se z elektrostatskimi in van der Waalsovimi silami ter koordinativno vezjo vežejo na površino oksida. Stopnja disociacije karboksilnih skupin na polimerni verigi poliakrilata je pri $\text{pH} \leq 3$ zanemarljiva, pri $\text{pH} \geq 10,5$ pa so karboksilne skupine skoraj popolnoma disociirane. V prvem primeru so verige nevtralne v obliki klobčičev, ki so z van der Waalsovimi silami vezani na površino oksida. Pri popolni disociaciji stranskih skupin pa so verige dispergenta negativno nabite, zato se pritrdijo na površino delca z elektrostatskimi silami v obliki raztegnjenih verig. Večja kot je stopnja disociacije stranskih skupin, bolj so verige raztegnjene. Adsorbirana plast dispergenta zagotavlja elektrosteričen mehanizem stabilizacije delcev v suspenziji. Pri adsorpciji dispergenta na površini ZnO se spremeni predznak in velikost površinskega naboja delcev, kar se vidi tudi v izmerjenih lastnostih suspenzije, kot so zeta-potencial delcev ZnO , viskoznost ter večja vsebnost trdne snovi v suspenziji¹⁻³.

Merilo za optimalen dodatek poliakrilatnega dispergenta je bila meritev viskoznosti suspenzije z 20 vol.% trdne snovi. Vpliv dodatka dispergenta DURAMAX D-3005 na viskoznost in zeta-potencial vodne suspenzije ZnO prikazuje slika 4. Suspenzija je popolnoma dispergirana, ko doseže najnižjo viskoznost. V našem primeru doseže krivulja na sliki 4 najnižjo

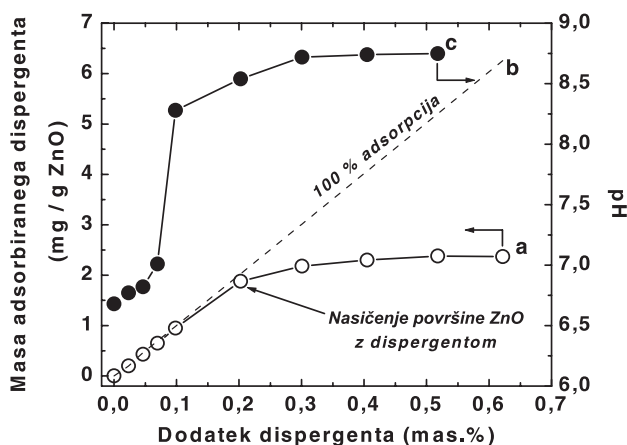
vrednost pri 0,2 mas.% dodatka dispergenta. Pri suspenziji brez dodatka dispergenta je ta zelo rigidna v obliki paste, kar prikazuje tudi visoka viskoznost. Delci ZnO v suspenziji so med seboj aglomerirani, saj elektrostatska stabilizacija ne more preprečiti njihovega združevanja zaradi privlačnih van der Waalsovih sil. Zaradi teh sil tvorijo delci tridimenzionalne aglomerate, ki v svoji notranjosti imobilizirajo topilo. Zaradi tega ima suspenzija slabo mobilnost. Ob dodatku 0,1 mas.% dispergenta se negativno nabite verige poliakrilatov vežejo na površino delcev, kar povzroči spremembo predznaka površinskega naboja. Površina delcev je sedaj nabita negativno zaradi ioniziranih karboksilatnih skupin dispergenta. Sprememba predznaka površinskega naboja delcev je značilnost specifične adsorpcije dispergenta^{2,9}. Adsorpcija dispergenta povzroči, da se velikost aglomeratov zmanjša zaradi stabilizacije delcev ZnO s plastjo polimera. Ob razpadu aglomeratov se sprostijo tudi nekaj imobilnega topila, kar zmanjša viskoznost suspenzije. Najnižjo vrednost viskoznosti suspenzije dosežemo pri dodatku 0,2 mas.% dispergenta. V tem primeru je elektrosteričen mehanizem stabilizacije zadosten, da povzroči razpad aglomeratov, pri čemer se sprostijo tudi imobilno topilo. Mobilnost sistema je zato največja. Na sliki 4 je prikazana tudi odvisnost zeta-potenciala delcev ZnO od dodatka dispergenta. Optimalen dodatek le tega zadošča za relativno dobro stabilizacijo suspenzije ZnO z vrednostjo zeta-potenciala -60 mV . Nadaljnji dodatki dispergenta le nekoliko povečajo viskoznost sistema in zmanjšajo zeta-potencial delcev ZnO . To je posledica povečane koncentracije nevezanega dispergenta v raztopini, kar povzroči stiskanje električne dvoplasti¹¹.

Slika 5 ponazarja adsorpcijsko izotermo, ki pove, koliko polielektrolita se adsorbira na površini ZnO pri različnih začetnih koncentracijah dispergenta. Množino nevezanega dispergenta smo določili v filtratu suspenzije po centrifugiranju s polielektrolitsko titracijo¹². Rezultati



Slika 4: Vpliv dodatka dispergenta na viskoznost (a) in zeta-potencial (b) delcev ZnO v vodni suspenziji

Figure 4: Effect of dispersant addition on the viscosity (a) and zeta potential (b) of ZnO particles in aqueous suspension



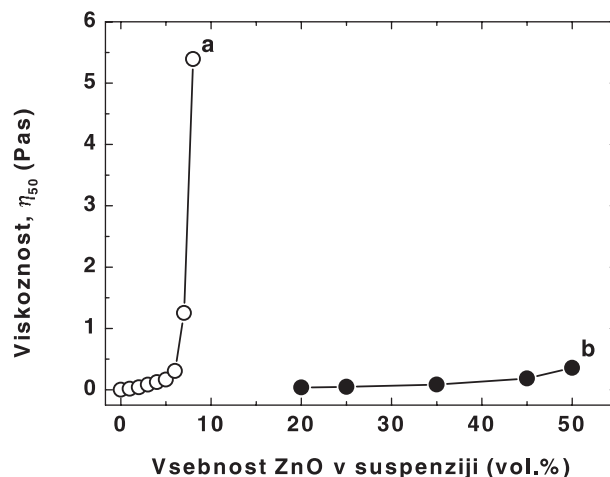
Slika 5: Adsorpcijska dispergenta na površino ZnO (a), izračunana 100 % adsorpcija (b) in pH suspenzije (c)

Figure 5: Adsorption of dispersant on ZnO surface (a), calculated 100 % adsorption (b) and pH of suspension (c)

meritev kažejo, da pride do popolne adsorpcije dispergenta v področju pod 0,2 mas.%. Pri dodatku 0,2 mas.% dispergenta pa je površina ZnO popolnoma prekrita z verigami polielektrolita. Ko presežemo to vrednost, ostane presežni del dispergenta v raztopini, zato se poveča ionska moč raztopine. To ima za posledico delno povečanje viskoznosti ter zmanjšanje zeta-potenciala zaradi stiskanja električne dvojne plasti (Slika 4). Adsorpcija polimerov navadno sledi enostavni Langmuirjevi izotermi, ki predpostavlja, da se v točki nasičenja trdna površina obda z monomolekularno plastjo polimera. Rezultati eksperimentov (Slika 5) kažejo, da adsorpcija poliakrilata na ZnO ne ustreza temu modelu. Podobno vedenje najdemo tudi pri dispergiranju α -Al₂O₃ s poliakrilno kislino, kjer je mogoče z Langmuirjevo izotermo opisati monomolekularno adsorpcijo dispergenta le pri suspenzijah s pH 4, ko so molekule polimera še nevtralne¹³. V našem primeru se giblje pH suspenzij po dodatku različnih koncentracij dispergenta med 7,2 in 8,7, kjer je že 90% karboksilnih skupin disociiranih². Verige polimera so v tem primeru nabite negativno, zaradi česar njihove adsorpcije ni mogoče opisati z Langmuirjevo izotermo.

Slika 3 prikazuje tudi zeta-potencial delcev ZnO v suspenzij pri različnih koncentracijah dodanega dispergenta v odvisnosti od pH. Pri dodatku dispergenta 0.1 mas.% pride do znižanja zeta-potenciala delcev ZnO v celotnem območju pH ter do premika izoelektričnih točk zaradi adsorpcije negativno nabitih molekul dispergenta. Vpliv dispergenta postane dosti bolj viden pri 0,2 mas.% dodatka, kjer so vrednosti zeta-potenciala v celotnem območju pH negativne, kar pomeni, da je površina oksida popolnoma prekrita z negativno nabitimi molekulami dispergenta. To potrdimo tudi z adsorpcijsko izotermo dispergenta na ZnO (Slika 5) s točko nasičenja površine pri dodatku 0,2 mas.% dispergenta.

KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE 33 (1999) 5



Slika 6: Viskoznost vodne suspenzije ZnO brez dodatka dispergenta (a) in z optimalnim dodatkom dispergenta 0,2 mas.% (b)

Figure 6: Viscosity of the aqueous suspension of ZnO with no dispersant addition (a) and with optimal amount of dispersant of 0.2 wt.% (b)

Optimalen dodatek dispergenta, ki je pri dispergiranju ZnO z DURAMAX-om D-3005 0,2 mas.%, omogoča tudi doseganje večje množine trdne snovi v suspenziji. Slika 6 prikazuje vpliv optimalnega dodatka dispergenta na vsebnost prahu ZnO v suspenziji. V primeru, da vodna suspenzija ZnO ne vsebuje dispergenta, je največja množina ZnO, s katero še lahko pripravimo tekočo suspenzijo, enaka 8 vol.%. Viskoznost suspenzije pri tem preseže vrednost 5 Pas. Pri suspenzijah z dodatkom dispergenta pa je bila viskoznost suspenzije s 50 vol.% ZnO enaka 0,4 Pas.

4 SKLEP

Vodno suspenzijo ZnO je mogoče elektrostatsko stabilizirati le v območju pH > 12, kjer imajo delci znaten površinski naboj ($\xi = -35$ mV), v primeru pH 7.2 pa je površinski naboj manjši ($\xi = +10$ mV). Pri 7.2 < pH < 12 pa pride do raztapljanja zaradi amfoternih lastnosti ZnO in s tem do spreminjanja pH suspenzije. Dosti boljše rezultate dobimo z elektrosterično stabilizacijo suspenzije ZnO z uporabo poliakrilatnega dispergenta. Pri optimalnem dodatku polielektrolita 0,2 mas.% doseže sistem največjo vrednost zeta-potenciala ($\xi = -60$ mV), najnižjo viskoznost ter najvišjo vsebnost trdne snovi v suspenziji (50 vol.%).

5 LITERATURA

- J. Cesarano III, I. A. Aksay, Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 4, 250-255
- V. A. Hackley, Colloidal processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid): I, Adsorption and Electrostatic Interactions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 9, 2315-2325

- ³J. Cesarano III, I.A. Aksay, Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 12, 1062-1067
- ⁴B. V. Velamakanni, F. F. Lange, Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distribution During Pressure Filtration, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 1, 166-172
- ⁵Y. K. Leong, Exploitation of Interparticle Forces in the Processing of Colloidal Ceramic Materials, *Materials & Design*, 15 (1994) 3, 141-127
- ⁶J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- ⁷F. Caillaud, A. Smith, J. F. Baumard, Effect of pH of the Solution on the Deposition of Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 4, 998-1002
- ⁸R. A. Reichle, K. G. McCurdy, L. G. Hepler, Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5-75C, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 3841-3845
- ⁹B. F. G. Johanson, *Inorganic Chemistry of the Transition Elements*, Vol. 6, The Chemical Society, London, 1976
- ¹⁰T. R. Yu (Ed.), *Chemistry of Variable Charge Soils*, Oxford University Press, Oxford, 1997
- ¹¹T. M. Riddick, *Control of Colloid Stability through Zeta Potential*, Vol.I, ZETA-METER Inc., Wynnewood, 1968
- ¹²R. F. Conley, *Practical Dispersions - A Guide to Understanding and Formulating Slurries*, VCH Publisher Ltd., Cambridge, 1996
- ¹³M. Bele, Priprava in karakterizacija prevodne plasti saj na substratu, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1997
- ¹⁴Y. Hirata, J. Kamikakimoto, A. Nishimoto, Y. Ishihara, Interactions between α -Alumina Surface and Polyacrylic Acid, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100 (1992) 1, 7-12