

Laser Particle Size Determination of Nanometer $Gd_2O_3:Er^{3+}$ Powder Particle Size Study

Tingting Guo, Linjiu Xiao, Li Hua

Shenyang Chemical University, Shenyang Liaoning
Email: 379398817@qq.com

Received: Nov. 8th, 2017; accepted: Nov. 22nd, 2017; published: Nov. 29th, 2017

Abstract

Using the Nano 317 laser particle size analyzer to study the particle size of nanometer $Gd_2O_3:Er^{3+}$, respectively investigates the dispersion medium, Nano $Gd_2O_3:Er^{3+}$ solution concentration, kind and amount of dispersants, ultrasonic oscillation and static time and so on processing conditions on measurement of particle size. The results showed that the distilled water as dispersion medium, nano $Gd_2O_3:Er^{3+}$ concentration is 0.1 g/l, 1 g/l sodium hexametaphosphate as dispersant, ultrasonic time greater than 30 min, laser particle size analyzer to determine value achieve stability, particle size measurement and scanning electron microscopy (sem) results.

Keywords

Laser Particle Size Analyzer, Nanometer $Gd_2O_3:Er^{3+}$, Particle Size

激光粒度仪测定纳米 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 粉体粒度的研究

郭婷婷, 肖林久, 华 丽

沈阳化工大学, 辽宁 沈阳
Email: 379398817@qq.com

收稿日期: 2017年11月8日; 录用日期: 2017年11月22日; 发布日期: 2017年11月29日

摘 要

利用Nano 317型激光粒度分析仪对纳米 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 的粒径测定样品处理方法进行研究, 分别考察了分散

介质、纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 溶液的浓度、分散剂种类及用量、超声震荡和静置时间等处理条件对粒径测定的影响。结果表明：以蒸馏水为分散介质，纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 的浓度为 0.1 g/l ， 1 g/l 六偏磷酸钠为分散剂，超声时间大于 30 min 时，激光粒度分析仪测定值达到稳定，测得粒径大小与扫描电镜结果一致。

关键词

激光粒度分析仪，纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ，粒径

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧化钷具有物理、化学性质稳定、无毒性以及较低的声子频率的发光材料，在太阳能电池，生物医疗、发光材料、核磁共振成像和半导体制造[1] [2] [3] [4]等领域具有广阔的应用前景。氧化钷粒径大小对其工艺性能和使用性能具有重要影响。纳米级粒度尺度的氧化钷粉体，颗粒间的相互作用力强烈，易于团聚。因此，一般条件下对粉体粒径的测量很难反应其真实粒径大小[5]。

目前对粉体粒度大小的测定主要有筛析法、显微镜法、沉降法、激光粒度法[6]。其中根据动态光散射方法测量纳米粒子的仪器激光粒度仪，因其具有测试速度快、操作方便、重复性好和测试范围宽等优点，成为测量粉体粒度应用最广泛的仪器。激光粒度仪测定粉体粒径，要求被测样品在分散介质中分散均匀，无团聚和沉降现象发生[7] [8]。一般条件下利用激光粒度仪进行测量时只是进行简单称量然后超声震荡十分钟，简单分散根本无法使团聚的纳米颗粒完全分开，且简单分散对时间要求严格，超声完毕必须立刻测量，否则颗粒沉降或者团聚无法反应真实粒径。所以探讨一种准确、稳定的分散方法十分必要。而利用激光粒度分析仪测粒度的关键技术在于粉体颗粒在液体介质中的分散和稳定，在测量之前必须选择合适的分散介质、分散剂等制成分散悬浮液，并借助超声震荡、搅拌等使聚集颗粒分散为最原始粒子，且在分散介质中保持良好稳定的分散状态。本文以微乳液法制备的纳米级 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 荧光粉体，用 Nano 317 型激光粒度分析仪对测定的前期处理条件进行探讨研究，致力于找到一种测量准确、稳定的分散方法。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器与试剂

仪器：电子天平，BSR24S，赛多利斯科学仪器有限公司；数控超声波，KQ-250DB，昆山市超声仪器有限公司；扫描电子显微镜，S-4800-1，日本 HITACHI 公司；激光粒度分析仪，Nano 317，Madvern 公司。

药品： $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ (微乳液法自制)；无水乙醇，分析纯，天津市永大化学试剂有限公司；六偏磷酸钠，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；十二烷基硫酸钠，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；CTAB，分析纯，北京博奥拓达科技有限公司；聚乙二醇，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；OP-10，分析纯，天津市大茂化学试剂厂。

2.2. 实验方法

- 1) 称量一定质量的样品粉末置于 250 ml 的烧杯中；

- 2) 用量筒取 50 ml 分散介质(水、乙二醇、无水乙醇)置于烧杯中;
- 3) 称取一定质量的分散剂(六偏磷酸钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、辛基苯酚聚氧乙烯醚(OP-10)、聚乙二醇 4000、十二烷基硫酸钠)加入上述溶液中;
- 4) 将配置好的液体用保鲜膜密封, 置于 25°C 的超强超声波中超声一定的时间。
- 5) 用胶头滴管取吸取上述液体置于比色皿, 用激光粒度仪测其粒径分布。

3. 分析与讨论

3.1. 粉体 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 原始状态

由图 1 纳米 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 的扫描电镜结果可知, 制得纳米颗粒的形貌为球形, 粒径范围约为 40 nm 左右, 但是颗粒之间团聚严重, 若用激光粒度分析仪进行简单分散处理, 测量结果很难反应其真实粒径。

为了对比通过常规分散处理由激光粒度仪测得的粒径范围与扫描电镜测得的粒径范围的差异, 称取 10 mg 样品置于 250 ml 的烧杯中, 加入 50 ML 无水乙醇超声 10 min, 用激光粒度分析仪测其粒径大小。由图 2 可知经简单分散处理样品的粒径大小从 171 nm 到 472 nm, 粒径分布范围较大, 平均粒径约为 265 nm。

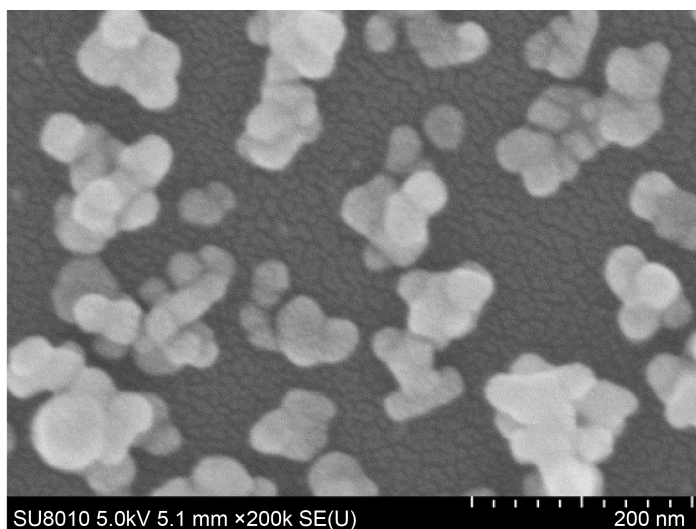


Figure 1. Scanning electron micrograph of $Gd_2O_3:Er^{3+}$
图 1. $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 的 SEM 图谱

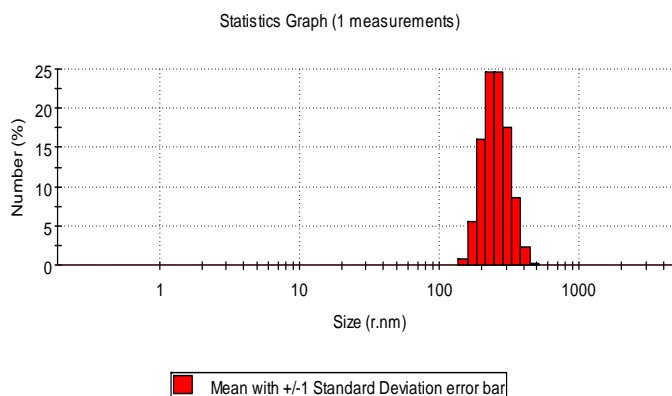


Figure 2. Particle diameter diagram of powder $Gd_2O_3:Er^{3+}$
图 2. 粉体 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 的粒径图

通过对比图 1 和图 2 可知, 通过常规分散处理由激光粒度分析仪测得粒径大小与真实值差别较大, 样品发生了团聚, 实际测量粒径大小为二次团聚的结果, 不能反应样品真实粒径。为了减少团聚对粒径测量的影响, 寻找最佳分散条件, 接下来分别对分散介质、溶质的浓度、分散剂、分散剂浓度、超声时间以及最佳分散条件下静置时间对分散效果影响进行探讨。

3.2. 分散介质对粒度测量结果的研究

对粉体颗粒分散介质的选择一般根据润湿原则和界面张力原则。润湿原则通常指颗粒与颗粒之间的界面被颗粒与溶剂、分散剂等界面替代的过程。界面张力原则指颗粒之间的总的界面张力必须足够大, 才能使颗粒之间存在相互斥力, 防止团聚、沉降[9]。除了润湿和界面张力原则外还应考虑低成本、无毒、无害、无腐蚀性等条件。

从图 3 和表 1 可以看出, 分别以水、无水乙醇、乙二醇为分散介质时, 以水为分散介质粒径分布相对较窄, 粒径相对较小。而以乙醇和乙二醇为分散介质, 超声相同时间, 由激光粒度仪测得样品 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 粒径分布范围较宽。虽然乙醇、乙二醇相对于水的润湿效果较好, 但其界面张力较小, 超声结束后粒径

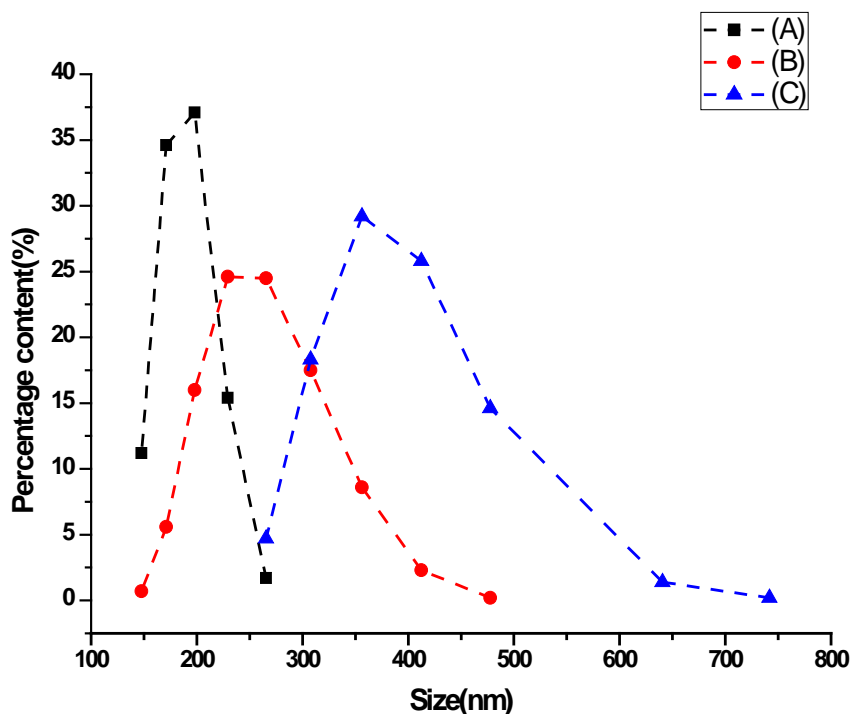


Figure 3. Percentage of different particle sizes in different dispersed media: (A) water; (B) anhydrous ethanol; (C) glycol

图 3. 不同分散介质下不同粒径的百分含量图: (A) 水; (B) 无水乙醇; (C) 乙二醇

Table 1. The mean particle size of different dispersible medium

表 1. 不同分散介质下的平均粒径

分散介质	平均粒径/nm
水	190.0
无水乙醇	265.6
乙二醇	412.5

沉降速度较快, 沉降过程中小颗粒与小颗粒又团聚在一起。所以从图中可以看出乙醇、乙二醇在粒径分布图中分别占 9 个点和 7 个点。而水为 5 个粒径分布点。从平均粒径表中也可以看出以水为分散介质时, 分散效果较好平均粒径最小。所以选择作水作为分散介质。

3.3. $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 的浓度对粒度测量的研究

分别取一定量的样品置于烧杯中加入 50 ml 蒸馏水配成浓度分别为 0.05 g/L、0.1 g/L、0.15 g/L、0.2 g/L、0.25 g/L 超声 10 min, 用激光粒度分析仪测其粒径。

由图 4 和表 2 可知, 在一定范围内, 随着粉体 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 浓度的增加测量粒径变大, 粒径范围变宽, 当浓度小于 0.1 g/L 时, 粉体 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 的浓度偏低, 达不到仪器测量所需要的遮光度范围, 所以测得粒径较小误差较大。在总体积一定的前提下, 粉体 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 浓度变大, 颗粒数目增多, 颗粒之间更加紧凑, 在超声条件过程中颗粒动能变大, 由于空间不足分散开的颗粒重新团聚, 粒径增大, 粒径分布变

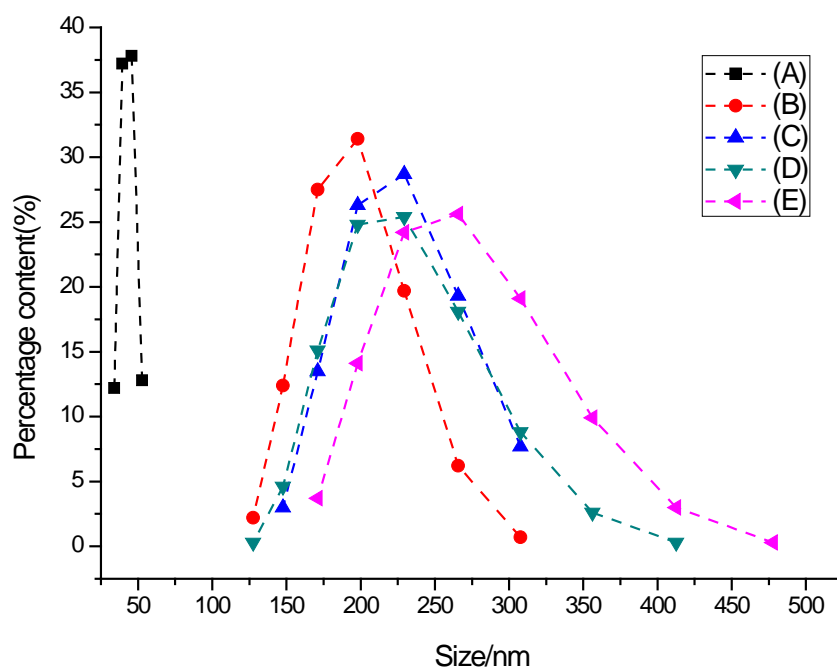


Figure 4. The percentage of $Gd_2O_3:Er^{3+}$ particle diameter at different concentrations: (A) 0.05 g/l; (B) 0.10 g/l; (C) 0.15 g/l; (D) 0.20 g/l; (E) 0.25 g/l

图 4. 不同浓度下 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 粒径的百分含量图: (A) 0.05 g/l; (B) 0.10 g/l; (C) 0.15 g/l; (D) 0.20 g/l; (E) 0.25 g/l

Table 2. Average particle size of samples at different concentrations

表 2. 不同浓度下样品的平均粒径

样品浓度	平均粒径/nm
0.05 g/l	37.25
0.10 g/l	194.0
0.15 g/l	225.3
0.20 g/l	232.8
0.25 g/l	265.6

宽。且粉体浓度较大颗粒数目较多时，当光打到颗粒表面容易发生多次散射，造成测量粒径变大。所以当粉体 $Gd_2O_3:Er^3$ 浓度为 0.1 g/l 时，分散效果相对较好，平均粒径为 194 纳米。

3.4. 分散剂对粒度测量的影响

3.4.1. 不同分散剂对粒度测量的影响

纳米氧化钆掺杂铒具有较大的比表面积，在水中极易团聚，造成测量结果不真实。加入表面活性剂增大颗粒表面间的静电斥力，提高颗粒间的分散性，防止颗粒在热运动的过程中团聚。通常分散粉体的分散剂包括无极分散剂和有机高分子分散剂。无机分散剂通过静电吸附、特定吸附从而使粒子带电，使表面静电斥力增大，阻碍颗粒团聚[10]。有机高分子分散剂通过吸附在粒子表面，增大空间位阻效应，防止颗粒之间聚集，达到分散的目的。实验分别以六偏磷酸钠、CTAB、OP-10、聚乙二醇 4000、十二烷基硫酸钠为分散剂，探讨其对 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 分散结果的影响。称取 5 mg 样品和一定量的上述分散剂置于烧杯中，加入 50 ML 蒸馏水，使分散剂的浓度为 1.5 g/l，放入超声波中超声 10 min 后测量。

通过图 5 可以得到在分散剂浓度相同条件下，以六偏磷酸钠为分散剂时，六偏磷酸钠吸附于颗粒表面使其静电斥力最大，分散效果最好。从表 3 可知以六偏磷酸钠为分散剂时平均粒径最小为 95 纳米。

3.4.2. 分散剂浓度对粒度测量的影响

以六偏磷酸钠为分散剂，研究分散剂的浓度对纳米氧化钆掺杂铒的影响。分散条件如下：分散介质为去离子水，样品的浓度为 0.1 g/l，改变分散剂的浓度分别为 0.5 g/l、1.0 g/l、1.5 g/l、2.0 g/l。超声 10 min，用激光粒度分析仪测其浓度，测得结果如图 6 与表 4 所示。

从图 6 与表 4 中可以看出随着六偏磷酸钠浓度的增加，粒径先减小后变大，这是由于加随着六偏磷

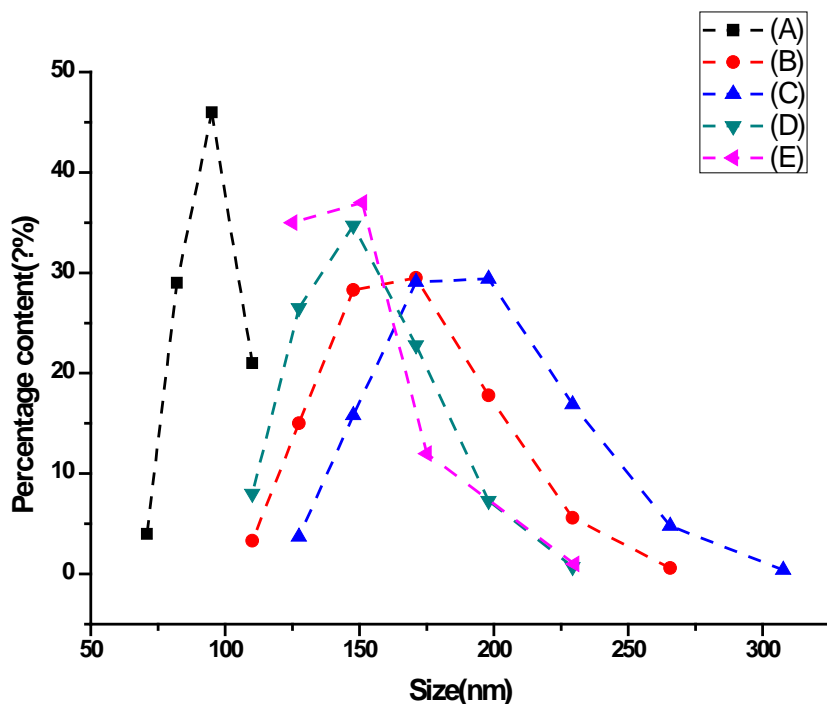


Figure 5. Percentage of particle size of different dispersants: (A) sodium hexametaphosphate as dispersant; (B) CTAB as a dispersant; (C) sodium dodecyl sulfate is dispersant; (D) the OP - 10; (E) polyethylene glycol (400) as dispersant

图 5. 不同分散剂下粒径的百分含量图: (A) 六偏磷酸钠为分散剂; (B) CTAB 为分散剂; (C) 十二烷基硫酸钠为分散剂; (D) OP-10; (E) 聚乙二醇(400)为分散剂

Table 3. Average particle size measured by different dispersants
表 3. 不同分散剂测得的平均粒径

分散剂	平均粒径/nm
六偏磷酸钠	95.0
CTAB	171.3
十二烷基硫酸钠	198.9
OP-10	147.7
聚乙二醇(4000)	127.5

Table 4. Effects of dispersant concentration on average particle size
表 4. 分散剂浓度对平均粒径的影响

分散剂浓度/g/l	平均粒径/nm
0.5	110.25
1.0	62.30
1.5	93.10
2.0	105.42

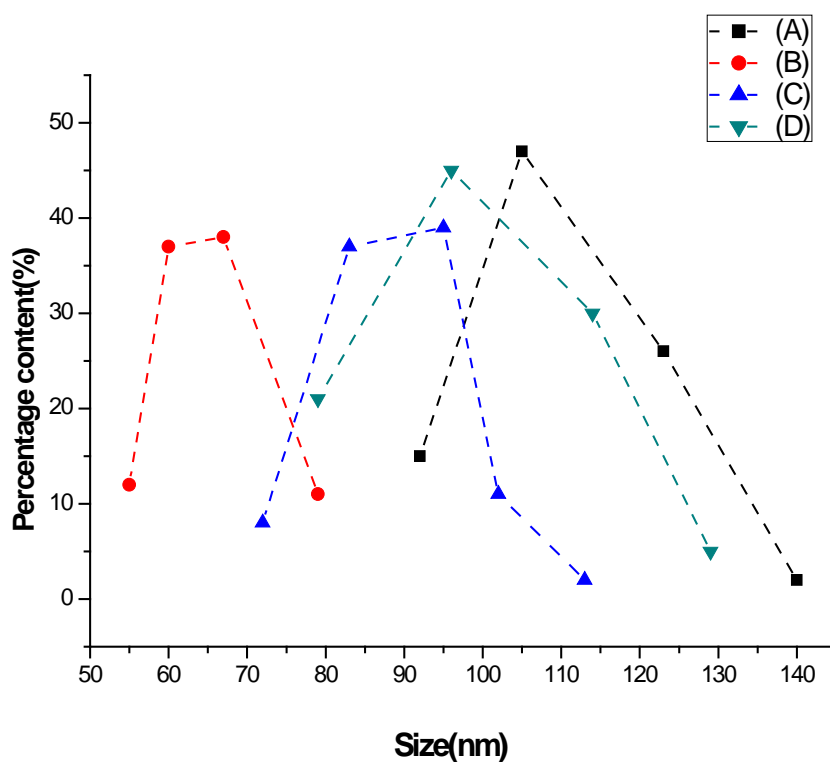


Figure 6. Content of particle size of sodium hexametaphosphate (A) 0.5 g/l; (B) 1.0 g/l; (C) 1.5 g/l; (D) 2.0 g/l

图 6. 不同浓度六偏磷酸钠的粒径百分含量图: (A) 0.5 g/l; (B) 1.0 g/l; (C) 1.5 g/l; (D) 2.0 g/l

酸钠加入量增加使颗粒表面的电位增加, 颗粒表面双电子层的静电斥力变大, 使团聚的大颗粒分散开来, 小颗粒所占的百分比增大。当浓度达到 1.0 g/l 时双电层的斥力达到最大, 有效抑制颗粒团聚, 分散效果

较好。随着分散剂浓度继续变大，双电层受到挤压而被破坏，使颗粒之间的静电斥力变小，在范德华力的作用下小颗粒又聚集到一起，失去分散效果[11]。所以从测量数据中可以得到当六偏磷酸钠的浓度为 1.0 g/l 时分散效果相对较好。

3.5. 超声时间对粒度测量的影响

称取 5 mg 样品和 0.05 g 六偏磷酸钠于 100 ml 烧杯中，加蒸馏水定容至 50 ml，在 250 w 的超声强度下进行超声分散，利用激光粒度分析仪测其粒径，探讨超声时间对颗粒分散性的影响。

分析图 7 和表 5，当超声十五分钟时样品的粒径主要分布在四个点区，随着超声时间增加到 20 min，粒径分布左移，大颗粒被分散开，小颗粒所占的百分比增加。继续增加超声时间，大颗粒所占的百分比降低，粒径被分散为初始粒径不变。当超声 30 min 时，测量结果趋于稳定，继续增加超声时间，粒径不发生变化。所以选用超声 30 分钟为最佳分散时间。且超声 30 min 后由激光粒度分析仪测得粒径大小与扫描电镜结果一致。

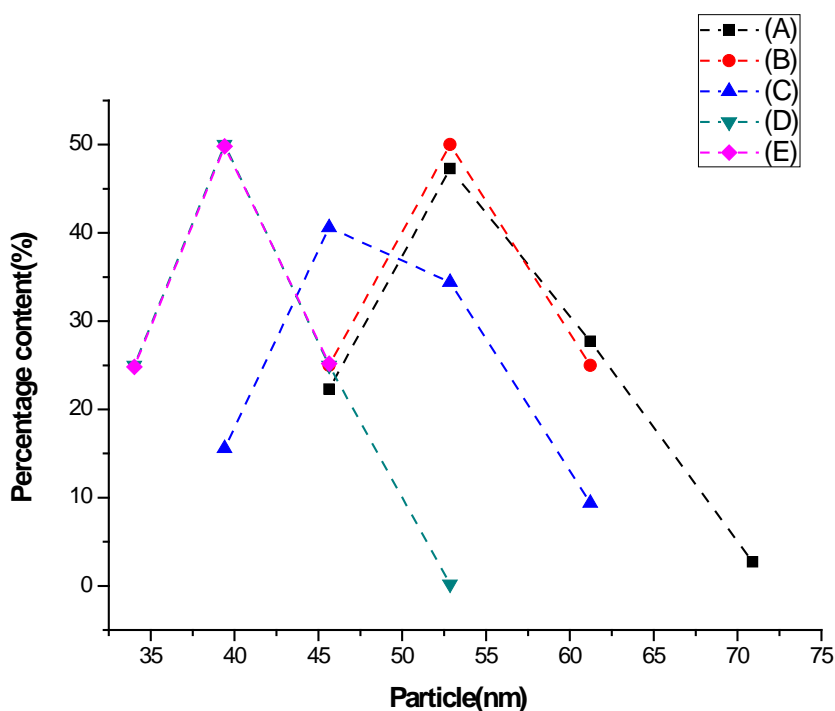


Figure 7. The percentage of particle size at different ultrasonic time: (A) 15 min; (B) 20 min; (C) 25 min; (D) for 30 min

图 7. 不同超声时间下粒径的百分含量图: (A) 15 min; (B) 20 min; (C) 25 min; (D) 30 min; (E) 35 min

Table 5. Effects of ultrasonic time on average particle size

表 5. 超声时间对平均粒径的影响

超声时间/min	平均粒径/nm
1555.04	2052.85
25	47.61
30	40.73
35	40.71

3.6. 静置时间对粒度测量的影响

在最佳分散条件下, 通过测量不同静置时间粒径的变化, 探讨分散体系的稳定性。有表 6 可知, 在一定时间范围内随着时间的延长, 粒径几乎不发生变化。

3.7. 最佳条件下粒径测量

以水为分散介质, 溶质 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 的浓度为 0.1 g/l, 以六偏磷酸钠为分散剂, 六偏磷酸钠浓度为 1 g/l, 超声 30 min, 用激光粒度仪测得粉体粒径为 40.12 nm, 且粒径分布较窄与扫描电镜测量结果最接近(图 8, 由于激光粒度仪和扫描电镜对同一样品取样时具有随机性以及人为和仪器误差的影响, 粒径波动范围 0.1 纳米属于正常范围)。

4. 结论

采用 Nano 317 型激光粒度分析仪对纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 粉体粒度测定样品处理方法进行研究, 结果表明: 在以水为分散介质, 纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 粉体的浓度为 0.1 g/l, 六偏磷酸钠为分散剂且浓度为 1 g/l, 超声震荡时间大于 30 min 时激光粒度分析仪测量值达到稳定, 所测得粒径大小与扫描电镜结果一致且短时间静置

Table 6. The sample particle size under different incubation time
表 6. 不同静置时间下样品粒径

时间/min	粒径/nm
30	39.25
60	40.16
90	42.37
120	39.20
150	40.55
180	41.69

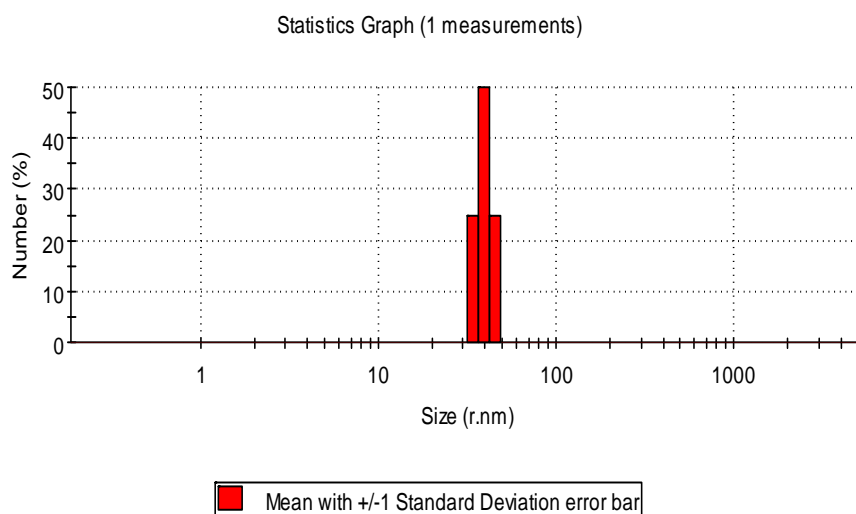


Figure 8. Particle size map of optimal dispersion conditions
图 8. 最佳分散条件下粒径图

对粒径分布没有影响。

参考文献 (References)

- [1] Bridot, J., Faure, A., Laurent, S., *et al.* (2007) Hybrid Gadolinium Oxide Nanoparticles: Multimodal Contrast Agents for *In Vivo* Imaging. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 5076-5084. <https://doi.org/10.1021/ja068356j>
- [2] Lee, B.I., Lee, K.S., Lee, J.H., *et al.* (2009) Synthesis of Colloidal Aqueous Suspensions of a Layered Gadolinium Hydroxide: A Potential MRI Contrast Agent. *Dalton Transactions*, **14**, 2490-2495. <https://doi.org/10.1039/b823172a>
- [3] Hong, M., Kwo, J., Kortan, A.R., *et al.* (1999) Epitaxial Cubic Gadolinium Oxide as a Dielectric for Gallium Arsenide Passivation. *Science*, **283**, 1897. <https://doi.org/10.1126/science.283.5409.1897>
- [4] Leskelä, M., Kukli, K. and Ritala, M. (2006) Rare-Earth Oxide Thin Films for Gate Dielectrics in Microelectronics. *Cheminform*, **37**, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.061>
- [5] 张玉敏, 尹周澜, 陈萍. 超细钛硅分子筛粒径的激光粒度分析[J]. 分析测试学报, 2006, 25(6): 112-114.
- [6] 王刚. 用于近纳米颗粒粒度测量的模拟探测动态光散射技术研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [7] 程鹏, 高抒, 李徐生. 激光粒度仪测试结果及其与沉降法、筛析法的比较[J]. 沉积学报, 2001, 19(3): 449-455.
- [8] 周新木, 曾慧慧, 张丽, 等. 激光粒度仪在超细白炭黑粒度分析中的应用[J]. 无机盐工业, 2007, 39(5): 55-57, 62.
- [9] 卢寿慈. 工业悬浮液[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] 刘润静, 靳悦淼, 赵华, 等. 激光粒度仪测定纳米硫酸钡粉体粒度的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(8): 37-40.
- [11] 沈钟, 赵振国, 康万利. 胶体与表面化学[M]. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 74-80.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org