

纳米颗粒表征技术的进展：粒度分级和 Zeta 电位测量

许人良

美国佛罗里达州，迈阿密

贝克曼库尔特有限公司，颗粒特性分析部

2007 年 11 月 9 日收到；2007 年 12 月 25 日接受

摘要

各种纳米颗粒的表征正处于纳米技术发展的中央舞台上。纳米颗粒表征的目标集中在粒度和粒子表面电荷的测定上。本文概述了使用动态光散射进行粒度分析以及使用电泳光散射对浓缩悬浮液中纳米或者甚至亚纳米颗粒子的表面电荷进行测定的最新发展。

© 2008 中国颗粒学会、中国科学院过程工程研究所。由爱思唯尔 B.V. 出版。版权所有。

关键字：纳米颗粒；光散射；Zeta 电位；悬浮液；粒度分级

1. 介绍

在过去十年里，纳米技术已经成为科学技术中增长最快的领域之一。纳米颗粒在纳米技术的所有领域均扮演关键角色，例如：纳米材料、纳米元件和纳米加工。从纳米微球、纳米水凝胶、分子缔合、脂质体到量子点的各种纳米颗粒的表征都处在纳米技术发展的中央舞台上。最近，随着更多的纳米技术正在从学术研究转移到工业生产上，表征的目标开始转向质量控制和环境保护的需要。纳米颗粒表征的目标集中在粒度和粒子表面电荷的测定上。

对于很多纳米颗粒，无论是干法或湿法生产的，最终的应用通常都是湿法的。因此，我们自然会选择分析湿的纳米颗粒，浓缩的泥浆或者稀释的悬浮液。然而，小颗粒具有巨大的比表面积；它们可能不会以单独颗粒湿法呈现。相反，它们通常会以聚集体或团聚形式存在。因此，如果分析的目的在于获得原始颗粒信息，则需要将它们分散成单独的颗粒，或者如果你想要研究产品的稳定性或性能，则应保持它们不变。要想将纳米颗粒分

散成单独的颗粒，这不是一件很简单的任务，该过程会很复杂。有时很难证明分散是否成功。如果需要获得分散颗粒的正确结果，则应特别注意样品制备。(ISO 14887, 2000)。

2. 粒度分析

动态光散射 (DLS) 利用布朗运动下的悬浮颗粒所散射的光线随时间的变化来获得其水力粒度分布，这是对纳米颗粒进行粒度分级所使用的最流行的技术。自从 1970 年代有了相干光源，即商用激光之后，DLS 就一直用于测量稀释悬浮液中的高分子和小颗粒。1996 年出版的 ISO 标准 13321 概括了流行的 DLS 技术的常见平台和成果，即：光子相关光谱分析法 (PCS)，它使用光子-光子相关函数来分析悬浮液中的颗粒 (ISO 13321, 1996 年；许，1997 年，第一章；许，2000 年，第五章)。

后来要求提高了，需要测量纳米范围较小颗粒，这需要更灵敏的仪器来拾取来自小颗粒或分子的较弱的散射信号，并且测量浓缩悬浮液中的颗粒，它需要仪器能够避免多次散射，而仍然可以获取正确的颗粒运动信息。为了测量浓缩悬浮液中的颗粒，已经发展出三种

电子邮箱地址：renliang.xu@yahoo.com。

技术,即: 频谱分析(FA)、光子交叉相关光谱法(PCCS)以及背向散射(BS) (ISO 22412/FDIS, 2008)。通过使用这些技术,便可以实现按体积 10% 或者甚至更高比率悬浮液中的粒度测量。频谱分析使用频谱来分析由悬浮颗粒的布朗运动所引起的多普勒频移(伯尔尼和皮科拉, 1976 年, 第 5.4 章节)。由于颗粒在静止的悬浮液中随机运动, 所以频谱在零差模式中的零频率处居中, 并且粒度分布信息从洛伦兹曲线的宽度中提取, 这对于实验噪声和环境干扰的免疫力较低(De Vos, Deriemaeker, 和 Finsy, 1996 年)。没有标准化的算法能够实现从频谱中重新得到粒度分布(ISO 22412/FDIS, 2007)。光子交叉相关光谱法使用一种特殊的光学装置, 可将入射光线分成两根光束, 并且使用不同方位角的两根光束来照射样品。通过两个检测器在两个散射面处收集到具有正好相同的散射矢量的散射光线。然后对来自这两个检测器的光强度进行交叉相关。由于多次散射光线没有交叉相关, 这样便可滤出由于样品浓缩而产生的多次散射, 并且只有与颗粒运动相关的单次散射才保留在相关光谱中(Aberle, Wiegand, Schröer, 和 Staude, 1997)。然而, 这两束光线必须在散射矢量中精确地匹配光的波长的精度。否则, 甚至通过两个检测器所检测的单次散射信号也不会相关。这造成了对数据质量的实际限制, 除此之外, 如果多次散射占优势, 则 PCCS 将会非常弱, 因为在该信号中留下的东西很少了(Medebach, Moitzi, Freiburger, 和 Glatte, 2007; Sinn, Niehüser, Overbeck, 和 Palberg, 1999)。在反向(背向)散射光学系统中, 可在靠近样品照射光线入口处收集到来自颗粒的大散射角的散射光。这样, 射入和射出样品的光程长度被最小化。在到达检测器之前, 散射光不太可能会击中第二个颗粒, 因此可避免多次散射。反向散射布置已经证明在避免多次散射和信号强度最大化中非常有效(Haro-Pérez 等人, 2003; Sakai 等人, 2006)。

然而, 在任情况下, 即使可以避免或过滤多次散射, 但颗粒-颗粒相互作用总是存在, 因此颗粒运动并不是纯布朗运动, 而是受到相互作用的影响或抑制。相互作用有多种类型, 其范围从纯水力阻碍、静电排斥, 到范德瓦耳斯引力, 所有这些都可以同时发生。由于存在颗粒相互作用, 所测得的扩散系数不再是单独的颗粒属性, 而是整个颗粒悬浮液的属性(Beenakker 和 Mazur, 1984; Pusey 和 Tough, 1985, 第四章)。另外, 当颗粒浓度增加和/或对于相对较小的颗粒, DLS 可探测很多颗粒的一个整体的扩散, 由集体扩散系数 D_c 表示, 而不是由自扩散系数 D_s 所表示的在稀释情况中的单独颗粒的自扩散。 D_c 和 D_s 都取决于浓度, 但是它们的依赖

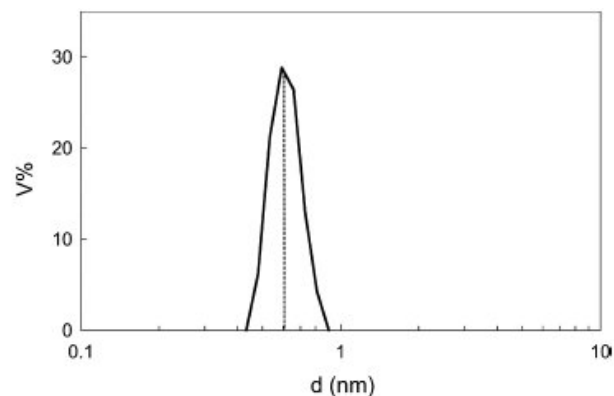


图 1: 溶液中硫胺素的粒度分布。虚线表示平均直径为 0.6 纳米。数据使用贝克曼库尔特 Delta™ Nano 仪器获得。

性是不同的。结果, 使用斯托克斯-爱因斯坦方程式从测得的扩散系数中计算出的表观粒度会随着颗粒浓度而增加或减少。因此, 由测量所产生的粒度及其分布都只是表观的, 并且不一定是真实的水力粒度。

对于测量亚纳米颗粒或分子, 由于它们运动快、散射弱, 所以仪器需要具有高功率的光源和快速光电响应和高灵敏度的检测器。匹配气体激光器性能, 但具有更高功率和更低成本的小型而坚固的相干激光二极管多数已经代替了传统的氦-氖激光器作为 DLS 检测仪表的工业标准。例如: 一个 30 毫瓦的激光二极管比一个 10 毫瓦的氦-氖激光器更强大, 但却小得多, 并且成本更低。即使在 DLS 中现在可以使用某些雪崩光电二极管, 但是对于严格的光子计数, 由于技术的进步和光电检测器成本的降低, 高质量的光电倍增管仍然是更好的选择。另外, 当在取样时间期间有很少的光子或者没有光子的情况下, 通常必须使用一种不同类型的相关器, 该相关器对光子到达时间间隔相关, 而不是时域光子计数(Dhadwal, Chu, 和 Xu, 1987; Tsutsui, Akagi, Zasu, 和 Morisawa, 2005)。例如: 如果光速计数速率为 10^6 s^{-1} , 取样时间为 50 纳秒, 则平均有 0.05 个光子。在这种情况下, 光子计数将是效率很低的, 并且必须使用到达时间的相关性以获得一个良好的自相关函数。通过结合高灵敏度的光检测器、高效和精确的光学系统以及快速的到达时间相关器, 便可以获得富勒烯分子或者甚至硫胺素分子($M_w = 337 \text{ Da}$)的粒度测量(图 1)。当已经成功地捕获到带有氨基表面基团的 dendrimer (树枝状化合物)的代从 3 代增加到 5 代时, 粒度增量从 2.4 纳米增加到 5.5 纳米(图 2)。

3. Zeta 电位测量

对于液体中的小颗粒, 没有令人满意的技术能够测定颗粒的表面电荷。习惯作法是在远离微粒表面, 在分

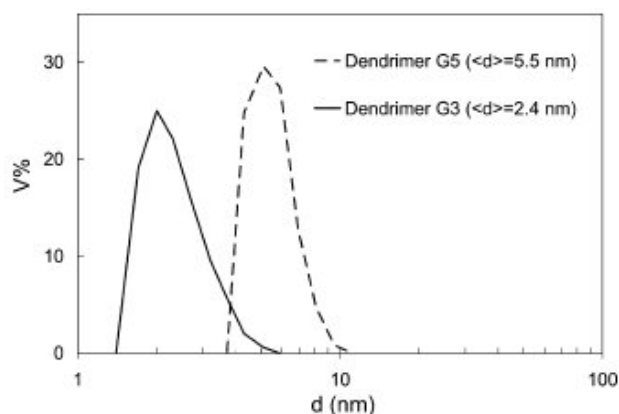


图 2: 三代 dendrimer (树枝状化合物) (G3) 和五代 dendrimer (树枝状化合物) 的粒度分布。数据使用贝克曼库尔特 Delta™ Nano 仪器获得。

散层的某个地方测定微粒的电位。与液体中颗粒运动相关的这个位置称作滑动面或剪切面。在此平面测得的电位称作 zeta 电位, 对于悬浮液中胶体或纳米颗粒, 这是一个非常重要的参数。该电位值与悬浮液的稳定性及微粒表面形态密切相关。因此, 它广泛用于产品稳定性研究以及表面吸附研究 (Delgado, González-Caballero, Hunter, Koopal, 和 Lyklema, 2007)。

在测定悬浮颗粒的 zeta 电位的三种现有方法中, 即: 电泳光散射 (ELS)、声学的和电声学, 由于其灵敏度、精确度和通用性, ELS 到目前为止是很多应用的最佳选择 (Ware 和 Haas, 1983, 第八章; Xu 和 Smart, 1996; Xu, Wu, 和 Xu, 2007)。然而, 使用透射光和以较小角度 (典型地是 $8-30^\circ$) 接收散射的典型 ELS 不能用于混浊的样品, 因为入射光不能穿透样品。不像粒度或分子量, zeta 电位是一种特性, 不仅涉及微粒, 而且涉及微粒的环境, 例如: pH 值、离子强度, 甚至悬浮液中离子的类型。因此, 在很多情况下, 即使在稀释之后测量了悬浮颗粒的 zeta 电位以产生出高分辨率和高精确度的结果, 这些结果仍然与原始环境中的真值有很大的差别, 并且可能具有很小的实际的实用性或者甚至会误导用户。

测量一个浓缩悬浮液中的 zeta 电位分布是一项技术挑战。只要固体浓度已知, 声学法便只能产生具有低灵敏度的平均值。不能采用在粒度测量中使用的反向散射方法, 这是由于在大散射角时布朗运动会干扰定向的电泳运动。例如: 对于一个 zeta 电位为 60 毫伏的 250 纳米的颗粒, 当它遭受到一个 30 伏的电场时, 电泳运动将产生一个 55 赫兹的多普勒频移, 散射角为 10° , 该颗粒的布朗运动将造成一个 3.5 赫兹的峰加宽。如果在散射角为 160° 时进行测量, 则多普勒频移和峰加宽将分别为 108 赫兹和 430 赫兹, 这使得精确测定 zeta 电位不可能了。

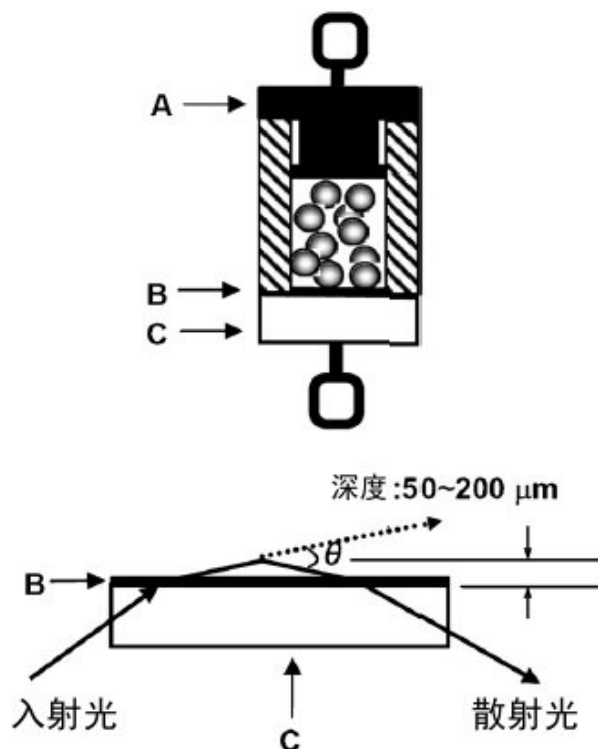


图 3: 样品槽包括一个普通电极 (A) 和一个透明电极 (B) 覆盖在光学窗口 (C) 上。该图的底部显示出该光学窗口和光路。 θ 是实际的散射角。

后来, 发明了一种独特的光学装置用于测量浓缩悬浮液中的 zeta 电位 (Sekiwa, Tsutsui, Morisawa, Fujimota, 和 Toyoshima, 2004), 它使用一种独特的电极, 这种电极能够导电, 但对于 ELS 测量中的入射光和散射光是透明的。从厚窗口一侧进入的入射光被该窗口折射, 并且离开该窗口通过一个表面 (该表面与第一个表面垂直) 而进入到样品槽, 其中的一个薄的金属涂层充当透明电极。微粒在此电极和另外一个普通电极的电场作用下做电泳运动。从该窗口表面附近颗粒中散射出的光线在离开窗口的另一侧之前被折射了两次 (图 3)。这种构造允许在很小的散射角处 ($\sim 35^\circ$) 具有很短的光程长度, 以避免来自布朗运动加宽的干扰。此技术的一个额外的好处是, 因为散射体积的位置, 从而没有了由于槽壁的表面电荷而典型产生的电渗流。因此, 所测得的多普勒频移仅来自微粒的运动, 而没有来自液体运动的干扰。当不施加电场时, 也可使用此样器槽来执行浓缩样品的粒度测量。

此发明已经在一个仪器中使用了 (贝克曼库尔特有限公司生产的 Delsa™ Nano 仪器), 该仪器能够在多个散射角度处使用正向散射和反向 (背向) 散射 PCS 来执行纳米颗粒的粒度测量以及在低浓度或混浊样品中进行纳米颗粒的 zeta 电位测量。另外, 它还可以测量固体表面或薄膜的 zeta 电位。各种浓度的纳米颗粒和分子可

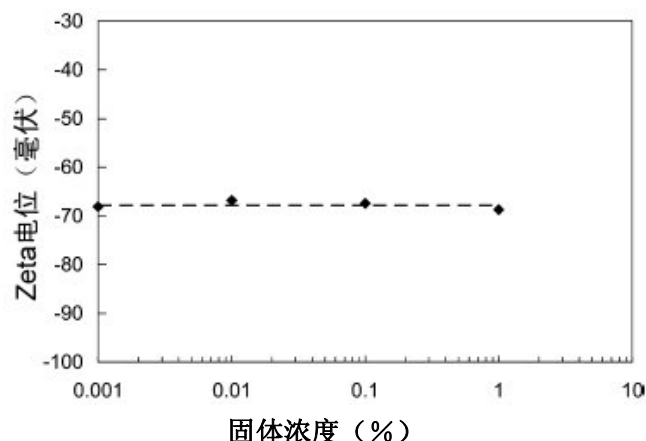


图 4: 悬浮液中一个 262 纳米聚苯乙烯胶乳样品的 zeta 电位。数据使用贝克曼库尔特 Delta™ Nano 仪器获得。

以通过结合精密的光学系统、高灵敏度和快速响应的光检测器和透明电极技术来进行表征。图 4 显示出使用透明电极技术通过 Delta™ Nano 仪器来测量一个 262 纳米聚苯乙烯胶乳样品的 zeta 电位。对于此样品,当浓度高于 0.01% 时,很强的多次散射和混浊便开始出现。入射光不能在浓度为 0.1% 的情况下透射 5 毫米光程长度的样品槽。因此,一旦悬浮液浓度高于 0.01%,则不能应用传统的 ELS。然而,使用透明电极技术可以获得最大 1% 的各种浓度的一致而正确的 zeta 电位值。对于更小的颗粒,使用此技术可以测量甚至更高浓度悬浮液的 zeta 电位。

4. 结论评语

表征粒子系统的整体颗粒(而不是少数单独的粒子)表征技术将在纳米技术中继续扮演一个非常重要的角色,特别是当越来越多的纳米材料正在从学术和实验室研究以不同的规模转移到生产时。在质量控制环境中,样品分析通常需要快速而简单地执行,不必进行复杂的样品制备,并且使样品的变更最小化。本文中介绍的技术,即:反向(背向)散射以及通过透明电极进行的电泳运动检测可以满足以下要求:在浓缩的悬浮液中可以执行粒度测量和 zeta 电位的测量,而无须稀释。此外,随着颗粒尺寸减少到几个纳米或更小时,对于任何光散射仪器来说,高灵敏度和快速光电响应的要求正变得更加突出。