

利用濕式研磨法製備水相氧化鐵奈米磁流體

陳志彥¹、吳明立²、*江禎立¹、林宗興¹

¹南臺科技大學化學工程與材料工程系、²南臺科技大學生物科技系

*chiang@stust.edu.tw

摘要

為了提升化學、印刷、油墨等工業在先進應用領域的發展，生產具特殊功能之奈米材料變得極需開發的關鍵技術。奈米粉體自身的團聚、粉體與基材的結合能力較弱等問題，限制奈米粉體在工業上的應用，也使得奈米粉體的優異特性無法充分發揮。濕式研磨即是消除奈米粉體於液相中團聚現象的方法之一。為了避免於研磨過程中發生粉體再次凝聚，須加入適當之分散劑或助劑，當助磨劑。本研究成功地以實驗型批次濕式奈米粉體研磨/分散設備，添加不同分散劑與穩定劑，在顆粒表面達成化學與物理方式之雙層吸附，獲得在水相中安定分散之氧化鐵(Fe_3O_4)奈米磁流體。選擇不同分散劑包括：聚丙烯酸鈉(Poly(acrylic acid sodium salt), PAA_{Na})、聚甲基丙烯酸鈉(Poly(methacrylic acid sodium salt), PMAA_{Na})、聚乙烯亞胺(Poly(ethyleneimine), PEI)作為分散劑與穩定劑。探討分散劑種類、添加劑量及分子量對粒徑分布、表面電位及流變性質之間的影響，找出最適合之分散條件，以得到高固含量、長時間穩定之氧化鐵奈米磁流體。利用穿透式電子顯微鏡，X-ray 繞射光譜，粒徑與表面電位儀，動態光散射儀，震動樣品磁測量儀等儀器，分析其物化特性。實驗結果發現，經研磨分散後，顆粒有較高的表面電位，且粒徑分布變窄。並發現以 PEI 當分散劑的分散效果有限，推測其主因為其分子結構中具有大量的胺基產生強烈的氫鍵作用力，使分散劑分子無法發揮靜電穩定作用。藉由震動樣品磁測量儀在室溫下分析氧化鐵奈米流體的磁性質，發現流體具有無磁殘留量及無矯頑力之超順磁特性，飽和磁化量約為 19~22 emu/g(Fe_3O_4)。

關鍵詞：濕式研磨、分散、氧化鐵、奈米磁流體

Preparation of Magnetite Nanofluids by Wet Bead Milling

Chuh-Yean Chen¹, Ming-Li Wu², *Chen-Li Chiang¹, Tsung-Hsing Lin¹

¹Department of Chemical and Materials Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

²Department of Biotechnology, Southern Taiwan University of Science and Technology

Abstract

To enhance the state-of-the-art chemical, paint- and printing inks industries and to meet the needs of the production of nanoparticles with specific functional properties in the future, further development of wet grinding technology is necessary. This investigation deals with a comprehensive analysis of the dispersion behavior of magnetite(Fe_3O_4) powders in order to determine the exact conditions for mixing and grinding dense superparamagnetic nanofluids by the novel wet beads mill. During the grinding procedure, due to the high surface energy of particles, particles tend to flocculate and not to disperse in aqueous solution. To avoid the phenomena of flocculation of particles, we can add dispersants in the grinding procedure since dispersants tend to attach on particle surface. The effects of dispersants, including Poly(acrylic acid sodium salt) (PAA_{Na}), Poly(methacrylic acid sodium salt) (PMAA_{Na}) and Poly(ethyleneimine) (PEI), on the dispersion phenomena of Fe_3O_4 powders in aqueous solution was investigated. The effect of polymer molecular weight on dispersion was also studied. The degree of dispersion of powders was evaluated from the measurements of average particles size and zeta potential. The size and morphology of nanoparticles were observed by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray

Received: May 13, 2016; first revised: Aug. 17, 2016; accepted: Sep. 2016.

Corresponding author: C. -L. Chiang, Department of Chemical and Materials Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan.

Diffraction (XRD), Dynamic Light Scattering (DLS), Zeta Potential (Zeta) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). In all dispersed systems, the flocculation of Fe_3O_4 particles was decreased obviously after the grinding procedure. The dispersion phenomena of Fe_3O_4 particles were explained by the adsorption of the polymer on particle surface and the increase of zeta potential. The size of nanoparticles was decreased after the grinding procedure. Furthermore, the dispersion effect caused by the dispersant PEI was limited, and we speculated that the main reason for this is that its molecular structure has a large number of amine, which enable hydrogen bond forces to produce powder aggregation. Magnetic measurement revealed the fluids were superparamagnetic with a saturation of 19~22 emu/g(Fe_3O_4).

Keywords: Wet Beads Mill、Dispersion、Magnetite、Magnetic Nanofluids

壹、前言

一、濕式研磨

奈米材料具有獨特的光、電、機械、化學等性能，在傳統材料中加入奈米粉體，將大大改善其性能或帶來意想不到的性質。儘管目前奈米材料的應用研究已經展現豐富的成果，但奈米粉體自身的團聚(aggregation)、粉體與基材的結合力較弱等問題，仍限制奈米粉體在工業上的應用，也使得奈米粉體的優異特性無法充分發揮。因此，研究奈米粉體在不同液相介質中的分散，以及透過表面改性提高奈米粉體與各種無機、有機基材的結合力就成為目前產、經及學術界共同之研究課題。濕式研磨是消除奈米粉體於液相中團聚現象的方法之一[1]，於過去幾年中，此項應用技術隨光電與奈米產業之興起而逐漸顯現其重要性。濕式研磨即先將奈米粉體與適當之溶劑混和，調製成適當材料。為了避免於研磨過程中發生粉體再次凝聚，須加入適當之分散劑或助劑，當助磨劑。所以，選擇適合助劑與研磨條件(即分散劑用量、用法、漿料濃度、pH、被磨物料粒度與其分佈、使用機械及研磨方式等[2-4]，以降低或避免布朗運動之影響，避免粉體再次凝聚，將是製備良好分散及穩定的奈米流體之關鍵技術。在研磨/分散過程中，藉由攪拌葉片高速運轉使研磨介質在研磨室內產生複雜的剪切(shear stress)及撞擊(impact)之複合力量給予團聚粉體分散的力量，接著藉由分散劑(dispersant)的包覆，使其在顆粒表面達成化學與物理方式之雙層吸附，形成一穩定的懸浮液[5-14]。此包覆的另一種重要的目的為界面改質，藉由改質，而使奈米粉體更容易與其他材料相容。

二、目的

在分散研磨過程中，當顆粒的粒度減小至微米級(或奈米級)，顆粒缺陷減少，強度和硬度增大，造成粉碎效率下降，相對地，分散及研磨的難度也大幅增加。同時，因比表面積及表面能顯著增大，顆粒相互團聚的趨勢明顯增強。為了避免粉體在研磨過程中再次發生團聚，須加入適當之分散劑或助劑當作助磨劑。所以，選擇適合助劑與研磨條件(即分散劑用量、用法、漿料濃度、pH、被磨物料粒度與其分布、使用機械及研磨方式等)，以降低或避免布朗運動之影響，防止粉體再次團聚，將是製備良好分散及穩定的奈米流體之關鍵技術。此研磨過程的另一種重要目的為表面改質，藉由改質，可使奈米粉體更容易與其他材料相容。本研究利用實驗型批次濕式奈米粉體研磨/分散設備，添加不同分散劑與穩定劑，在顆粒表面達成化學與物理方式之雙層吸附，獲得安定分散之超順磁性氧化鐵(Fe_3O_4)奈米流體。選擇不同分散劑包括：聚丙烯酸鈉(PAANa)、聚甲基丙烯酸鈉(PMAANa)、聚乙炔亞胺(PEI)作為分散劑與穩定劑，並探討分散劑的種類、添加劑量與分子量對粒徑分布、表面電位及流變性質之間的影響，找出較適合之分散條件，以得到高固含量，並具備長時間穩定性之氧化鐵奈米磁流體。同時利用 TEM, Zeta, DLS, VSM 等儀器，分析其物化特性。

貳、實驗方法

一、製備 Fe₃O₄ 奈米粉體

本研究是以 Fe₃O₄ 超順磁性奈米粒子作為分散相，而奈米粒子的製備方法是先以去離子水分別配製莫耳濃度比為 2 : 1 的氯化鐵(FeCl₃ · 6H₂O)、氯化亞鐵(FeCl₂ · 4H₂O)溶液及 0.02M 的月桂酸(CH₃(CH₂)₁₀COOH)溶液；將上述配製完成之藥品逐一加入氫氧化鈉(NaOH)高濃度鹼液中，酸鹼值約為 pH 11~12 範圍內，進行化學共沉(coprecipitation)，反應期間溫度須維持於 85 °C，其化學反應式如式(1)所示。最後將反應後的沉澱粉末分別以酒精、丙酮及去離子水反覆清洗三次，並藉此步驟去除未參與反應之藥品與中間產物。經烘箱乾燥二天後取出，以瑪瑙研鉢研磨成精細粉末狀。



二、研磨分散的準備與漿料配製

本實驗研磨使用機型為國內富鑫公司所生產之實驗型批次濕式奈米粉體研磨/分散設備(JBM-B035)，研磨介質則採用氧化鋯(ZrO₂，density ≥ 5.95 g/cm³，bead size distribution 0.05 ± 0.02 mm)，其體積填充率為研磨室之 70%(重量約為 600 g)，研磨過程中所使用轉速為 2400 r.p.m.。未經研磨分散的 Fe₃O₄ 超順磁奈米粒子一次顆粒粒徑約為 10~25 nm，本實驗分散固含量皆為 3 wt%，並使用超純水當分散液體，總重量為 150 g。分散劑分別使用聚丙烯酸鈉、聚甲基丙烯酸鈉(MW9,500)與聚乙烯亞胺(MW750,000)，其中 PAA 分子量有 2,100 與 5,100 兩種。各分散系統的組成如表 1 所示，其條件差異主要為分散劑的分子結構、分子量與劑量。根據 DLVO 理論，表面電位對奈米粒子在液相介質中分散與穩定性的影響甚大，故在研磨分散前量測 Fe₃O₄ 奈米粒子與各分散劑於不同 pH 下的表面電位。根據結果，Fe₃O₄ 奈米粒子的等電位點(IEP, isoelectric point)介於 pH 7~8 之間；顆粒於酸性條件下，在 pH 3 至 5 之間有較穩定的表面電位，約為 30 mV；在鹼性條件方面，顆粒在 pH 10 至 11 之間，有最高的表面電位負值，約為 -30 mV。分散劑 PAA 與 PMAANa 在 pH 10 有較大的表面電位(絕對值)，PEI 則是在 pH 5 有較大的表面電位。經比對 Fe₃O₄ 粉體在不同 pH 下之表面電位量測結果，為了使顆粒在溶液中產生較佳的靜電穩定作用，故本實驗在研磨分散前先行將各分散系統調至適當 pH 後(即 PAANa、PMAANa 分散系統皆調至 pH 10；PEI 分散系統則調至 pH 5)，並以超音波震盪 10 分鐘使粉體與分散劑均勻分散在溶液中，隨後進行研磨分散，並各別於研磨時間 0min、60min、120min、180min 取樣分析。

表 1 各分散系統組成

分散劑種類	粉體固含量	粉體/分散劑重量比	pH
PAANa-MW2,100	3 wt%	30 wt%	10
PAANa-MW5,100	3 wt%	30 wt%	10
PMAANa	3 wt%	30 wt%	10
PEI	3 wt%	10 wt%	5

三、材料特性分析

1. X-ray 繞射光譜(XRD)分析

利用 XRD 分析可觀察奈米粒子之成分與晶相結構。樣品的製備是將乾燥的奈米粉體均勻塗佈在 XRD 專用的玻璃載片上，即可進行分析。

2. 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

TEM 分析主要為觀察奈米粒子的表面形態與粒徑尺寸。在樣品的製備上，首先將欲觀察之奈米粒子分散在去離子水溶液中，以超音波震盪使其均勻分散，取數滴溶液滴在鍍碳膜之銅網上，並在真空環境乾燥三天以上，即可進行分析。

3. 粒徑與表面電位(Zeta)分析

本實驗所用之機型為 Zeta-sizer 3000HS，是利用雷射光散射原理量測奈米粒子在水溶液中二次顆粒之粒徑分布與粒子表面電位。樣品的製備方法是將漿料濃度稀釋至 0.045 g/mL，即可進行分析。

4. 震動樣品磁測量儀(VSM)分析

利用 VSM 分析可得知樣品的磁學性質，而本研究藉以量測氧化鐵奈米粒子與磁流體在不同實驗條件下之飽和磁化量、殘留磁化量與矯頑力的變化。在實驗分析方面，待測樣品經精密天平秤取重量後，置入 VSM 專用膠囊內即可進行分析。

參、結果與討論

一、超順磁性 Fe_3O_4 奈米粒子之特性分析

為了確認實驗製備的磁性奈米粒子組成，利用 XRD 進行分析測試。圖 1 為實驗所合成的磁性奈米粒子 X-ray 繞射曲線圖。結果顯示，在繞射角度 $2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.5° 、 43.1° 、 53.4° 、 57.0° 、 62.6° (即在晶格 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 311 \rangle$ 、 $\langle 400 \rangle$ 、 $\langle 422 \rangle$ 、 $\langle 511 \rangle$ 及 $\langle 440 \rangle$ 六個面) 均有明顯之繞射波峰，此與一般典型之 Fe_3O_4 奈米粒子之 X-ray 繞射圖譜[10]極為相近，並藉此輔證實驗所合成出來之磁性奈米粒子為 Fe_3O_4 。利用震動樣品磁測量儀(VSM)檢測其磁性質，可得一無矯頑力、無殘餘磁化量，且飽和磁化量高達 60.6 emu/g 的磁化曲線圖(圖 2)，根據結果證實實驗所合成之 Fe_3O_4 奈米粒子為具有超順磁特性之材料。

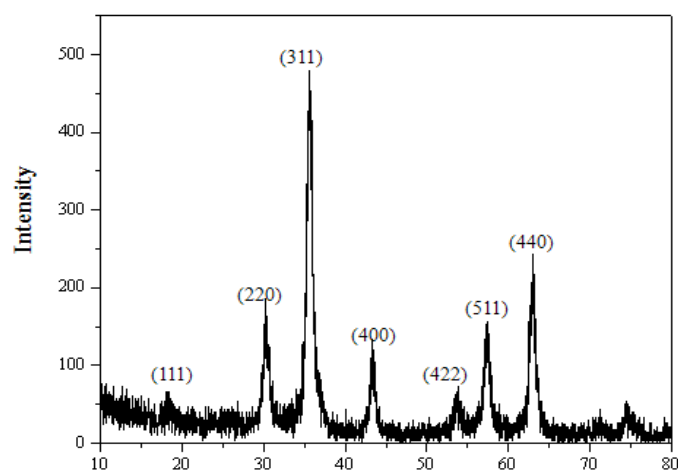


圖 1 Fe_3O_4 奈米粒子之 XRD 圖

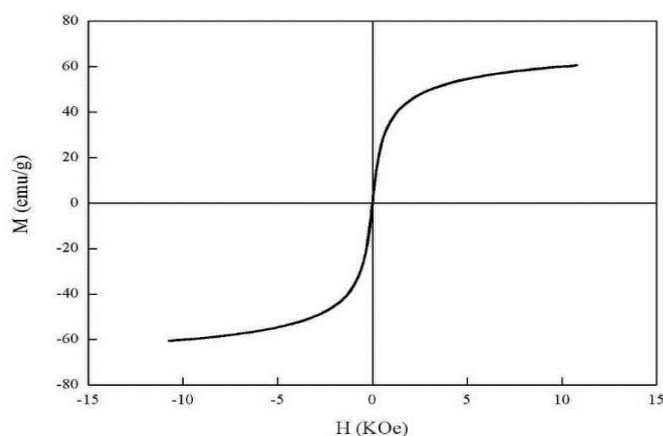


圖 2 實驗合成之 Fe_3O_4 磁性奈米粒子磁滯曲線圖

二、氧化鐵奈米磁流體的製備與探討

(一) pH 對表面電位之影響

因奈米粒子表面電位對粉體的團聚現象影響甚大，故在研磨分散前量測 Fe_3O_4 粉體於不同 pH 下時的表面電位，結果如圖 3。從圖中可觀察出 Fe_3O_4 粉體的等電位點(isoelectric point, IEP)介於 pH 7 至 8 之間。粉體於酸性條件下，在 pH 3 至 5 之間有較穩定的表面電位；在鹼性條件方面，粒子於 pH 10 至 11 之間，有最高的表面電位負值，故選擇此範圍為粉體的分散條件。

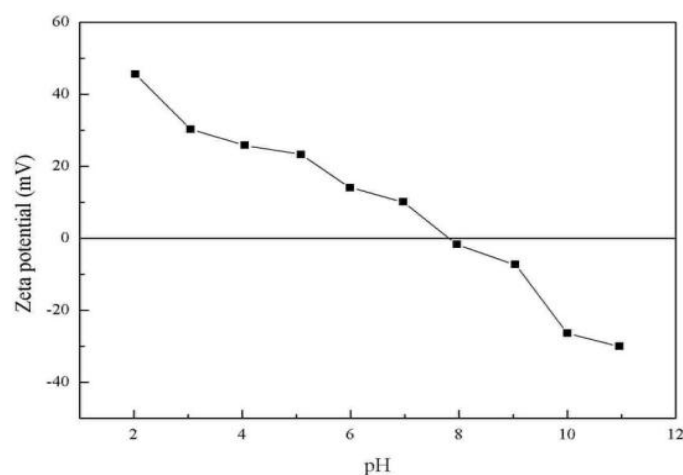


圖 3 研磨分散前之 Fe_3O_4 在不同 pH 值之表面電位

二、氧化鐵奈米磁流體的製備與探討

(一) pH 對表面電位之影響

本研究中分別加入不同結構之陰離子型(PAANa、PMAANa)與陽離子型(PEI)作為分散劑(結構式如圖 4 所示)，粒子表面帶一層靜電荷，可避免粒子發生凝聚現象，並探討其研磨分散後之效果。圖 5 為各分散劑在不同 pH 值下的表面電位關係圖。從圖中可觀察到 PAANa 與 PMAANa 在 pH 10 有較大的表面電位(絕對值)，由於此兩者分散劑結構中皆帶有羧酸官能基($-\text{COO}^-$)，在鹼性條件下，溶液中 OH^- 離子增加，導致其表面電荷增強。因分散劑 PEI 結構中帶有胺基($-\text{NH}_2$)，在酸性條件下，分子表面產生質子化，並且在 pH 5 有較大的表面電位。經比對 Fe_3O_4 粉體在不同 pH 下之表面電位關係圖(圖 3)，為了使粒子在溶液中產生較佳的靜電穩定作用，故本實驗在研磨分散前先行將漿料調至適當 pH 後(PAANa、PMAANa 分散系統皆調至 pH 10；PEI 分散系統則調至 pH 5)，進行研磨分散。

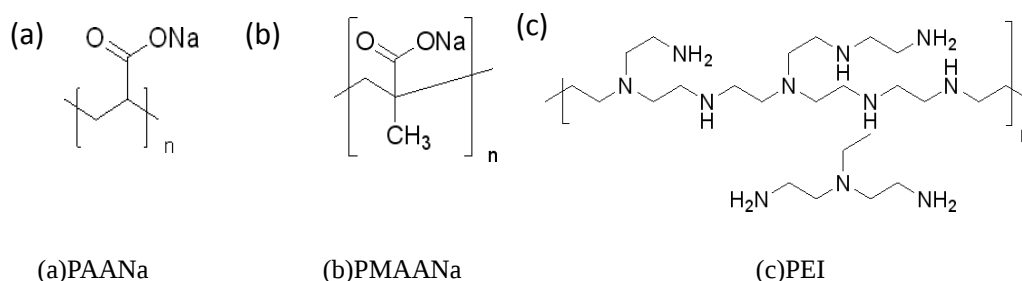


圖 4 各分散劑之分子結構圖

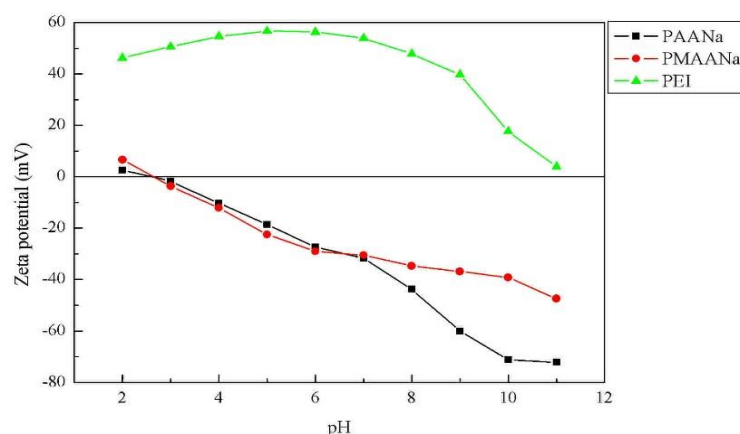


圖 5 以不同分散劑研磨分散後之 Fe_3O_4 在不同 pH 值之表面電位

(二)分散劑添加劑量對表面電位與顆粒尺寸之影響

由於分散劑的添加量對奈米粒子在溶液中的穩定性是非常重要的，除此之外，更是對粉體在濕式研磨過程中的研磨效率造成極大的影響。圖 6 為 Fe_3O_4 奈米粒子(3 wt%)添加不同劑量(此為分散劑/粉體重量百分比)的分散劑(PMAA)，並經研磨時間 180min 後，其對 Fe_3O_4 奈米粒子的表面電位與平均粒徑之關係圖。由圖中發現當分散劑添加劑量大於 10wt%時，其 Fe_3O_4 奈米粒子的表面電位(絕對值)有明顯的增加，而顆粒尺寸也有明顯下降的趨勢；此外，其中當分散劑劑量添加至 30wt%時， Fe_3O_4 奈米粒子在溶液中，有最高的表面電位與最小的二次粒徑，並在分散介質中維持長時間的穩定性，故本研究主要以分散劑添加劑量 30wt%為實驗條件，製備與探討使用不同種類分散劑對氧化鐵奈米磁流體性質的影響。

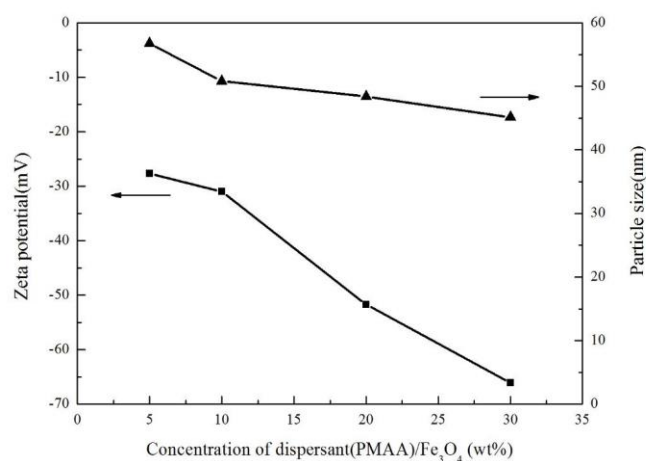
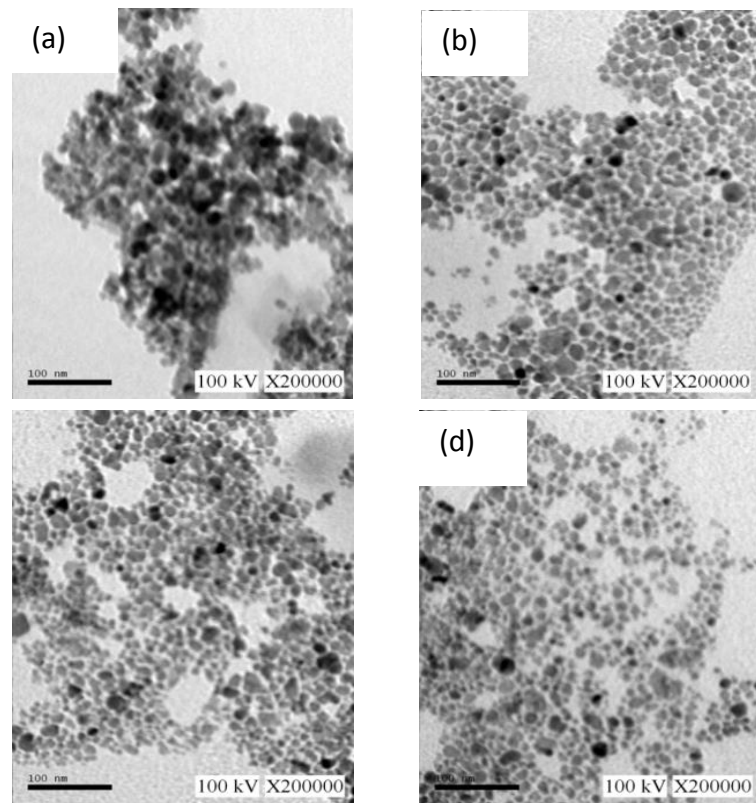


圖 6 分散劑(PMAA)劑量(分散劑/粉體重量百分比)對表面電位與顆粒尺寸之影響關係圖

(三)以陰離子型分散劑-PAANa 分散粉體

藉由 TEM 影像分析，如圖 7 所示。粉體在研磨前，呈現明顯的聚集情形，隨著研磨時間的增長，粉體的分散情形獲得大幅度的改善。藉由粒徑分析儀(Zeta-sizer, 3000HS, Malvern Co. Ltd.)量測二次顆粒的粒徑分佈情形(圖 8)，可觀察到隨著研磨分散時間的增長，粒徑由研磨前的水力直徑(hydrodynamic diameter)分佈 203.6 nm 銳減至 27.7 nm，且分佈範圍有變窄的趨勢，因此推斷經研磨分散後，粉體的團聚情形明顯減少。實驗過程中所加入的分散劑 PAANa 結構中的羧酸官能基，賦予粉體表面負電荷，隨著研磨時間的增長，吸附於粉體上的分散劑分子增加，使表面電位(絕對值)有逐漸升高的趨勢(圖 9)，且在研磨 180 min 後，有最高的表面電位 -61.0 mV。



(a) 0 min (b) 60 min (c) 120 min (d) 180 min

圖 7 以 PAANa(MW 2,100)為分散劑，在不同研磨時間所得 Fe_3O_4 之 TEM 圖

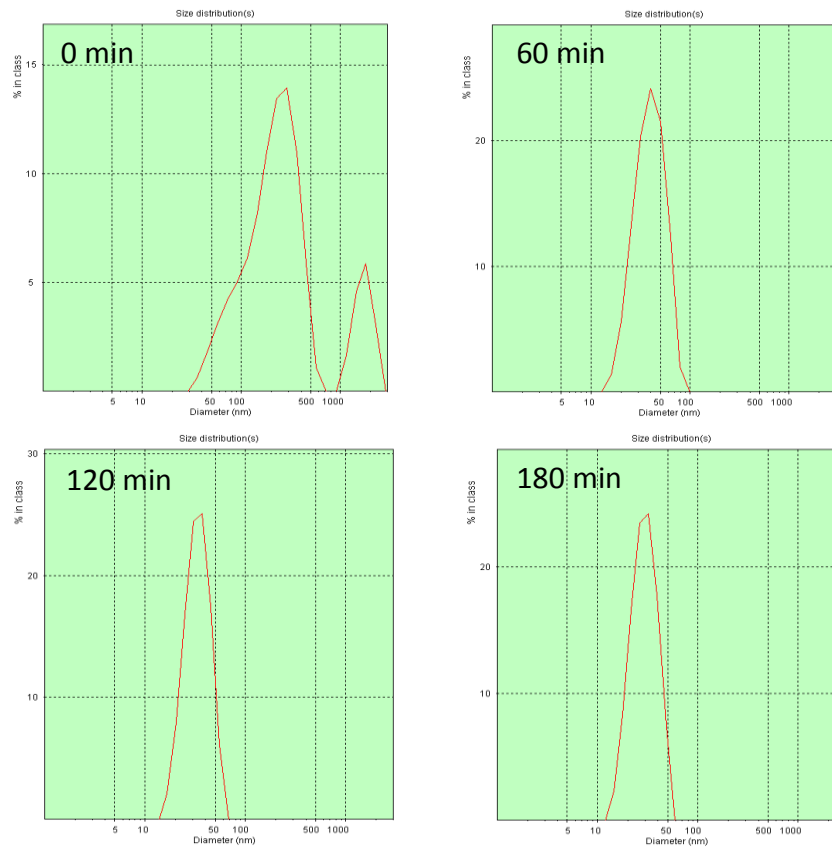


圖 8 以 PAANa(MW 2,100)為分散劑，在不同研磨時間所得 Fe_3O_4 之水力直徑分佈圖

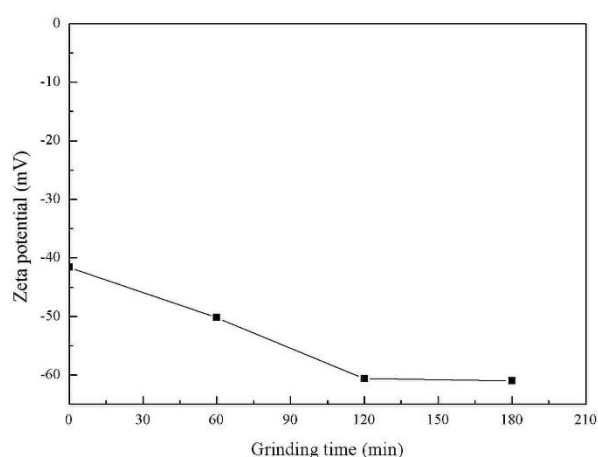


圖 9 以 PAA_{Na}(MW 2,100)為分散劑，在不同研磨時間所得 Fe₃O₄之表面電位

(四)以陰離子型分散劑—PMAANa 分散粉體

在 PMAANa 分散系統中，經 TEM 影像分析研磨前、後之差異(圖 10)，粉體團聚現象明顯減少。進一步量測粒徑分佈，結果如圖 11，從圖中發現粉體經研磨分散後，粒徑分佈獲得良好的改善，粉體的二次顆粒粒徑由研磨前的 214.4 nm 驟降至 45.1 nm。不同研磨時間對粉體表面電位之影響如圖 12 所示，因分散劑結構中的羧酸官能基，賦予粉體表面負電荷，隨著研磨時間的增長，吸附在粉體上的分散劑分子增加，使表面電位(絕對值)有逐漸升高的趨勢，且最大表面電位值為-66.3 mV。

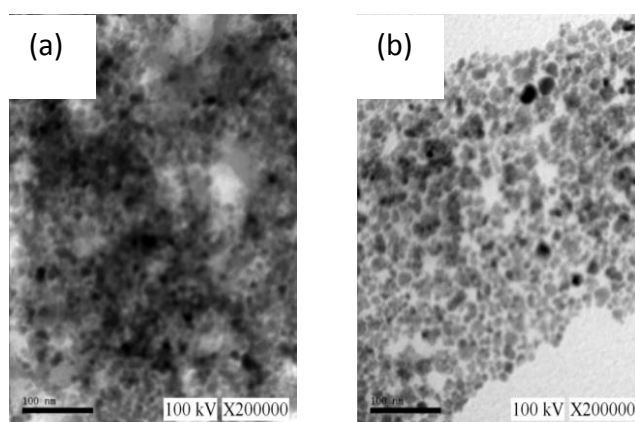


圖 10 以 PMAANa 為分散劑之 Fe₃O₄ 研磨前(a)、後(b)之 TEM 圖

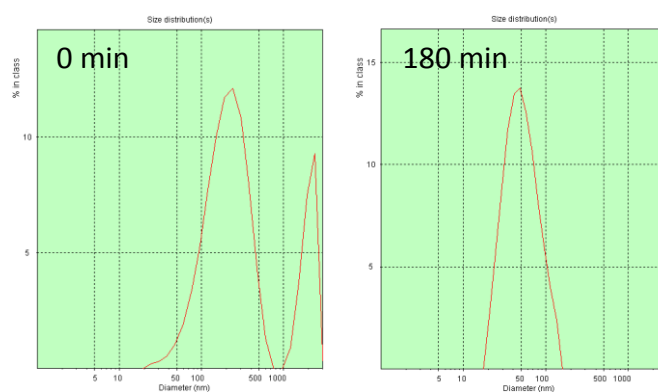


圖 11 以 PMAANa 為分散劑之 Fe₃O₄ 研磨前(a)、後(b)之水力直徑分佈圖

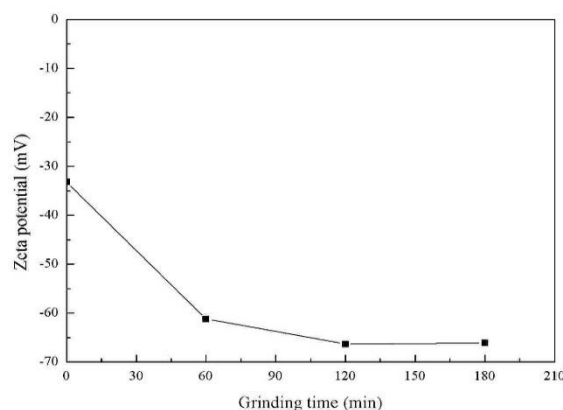


圖 12 以 PMAANa(MW 9,500)為分散劑，在不同研磨時間所得 Fe_3O_4 之表面電位

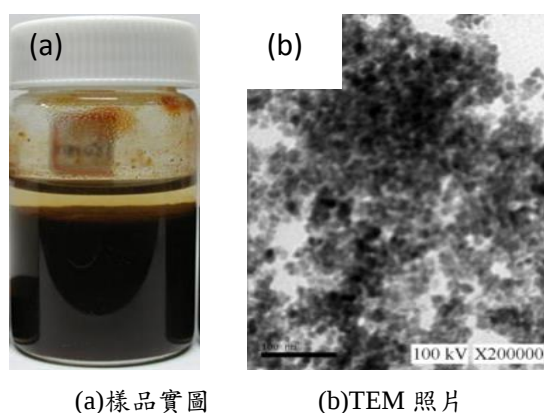


圖 13 以 PEI(MW 750,000)為分散劑研磨 180 分鐘後之 Fe_3O_4 分散液實圖(a)與 TEM 圖(b)

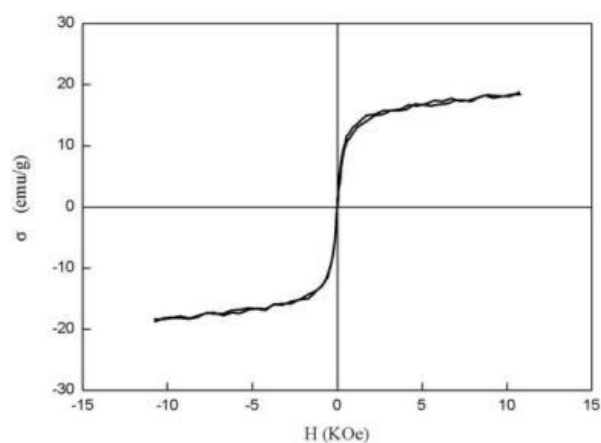
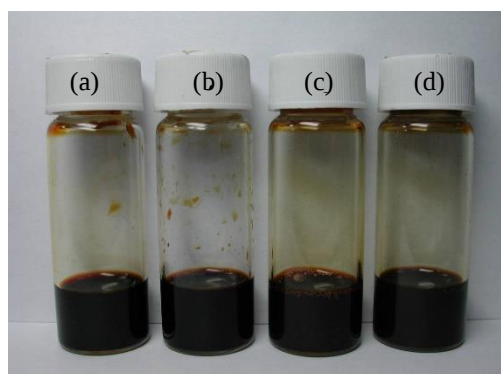
(五)以陽離子型分散劑—PEI 分散粉體

在此分散系統中，分散劑 PEI 較連續相去離子水黏度相差甚大，倘若分散劑劑量以原先的 0.9 wt% 進行研磨分散，漿料則容易呈現凝膠(gel)狀態。為了避免此現象產生，故降低分散劑/粉體重量比至 10 wt%。 Fe_3O_4 粉體於此系統中研磨分散 180 min 後，由圖 13 (a)可觀察到流體有明顯的沉澱產生。藉由圖 13 (b)TEM 影像分析，發現粉體仍有明顯團聚現象產生。在粒徑分析方面，研磨前、後粒徑分別為 531.9 nm、265.9 nm。由以上分析之結果推測，分散劑 PEI 結構中具有大量的胺基，使粉體因氫鍵作用力而造成聚集現象的發生。因此以 PEI 當分散劑的分散效果有限，不適用於分散本研究合成的 Fe_3O_4 粉體。

三、高固含量氧化鐵奈米磁流體的製備與探討

一般市售磁性流體的粉體固含量約為 10 wt% 以上，故本研究將固含量提高，即以 Fe_3O_4 粉體 10 wt%、粉體/分散劑(PAANa(2,100))，重量比 30 wt%、pH 10 為實驗條件，進行研磨分散 240 min。經由結果分析顯示，二次顆粒平均粒徑為 36.4 nm，表面電位為 -66.1 mV。本研究成功地製備具良好分散與穩定性佳的高固含量氧化鐵磁流體。研究製備完成之 Fe_3O_4 流體磁化特性方面，則藉由震動樣品磁化儀(VSM)在室溫下測試分析。磁化曲線圖中(圖 14)，發現流體飽和磁化量約為 20 emu/g，且磁化曲線具有無磁殘留及無矯頑力特性，證實本研究製備之 Fe_3O_4 流體具有超順磁特性(superparamagnetism)。

本研究成功地以實驗型批次濕式奈米粉體研磨/分散設備，並添加不同分散劑與穩定劑，在顆粒表面達成化學與物理方式之雙層吸附，獲得在水相介質中安定分散之超順磁性氧化鐵奈米磁流體(如圖 15 所示)。實驗中採用多種分散劑：聚丙烯酸鈉(PAANa)、聚甲基丙烯酸鈉(PMAANa)、聚乙烯亞胺(PEI)作為分散劑與穩定劑，探討不同劑量、分子量與種類之分散劑對其粒徑分布及表面電位之間的關係，結果如表 2 所示。

圖 14 Fe_3O_4 粉體經濕式研磨分散後之磁滯曲線圖

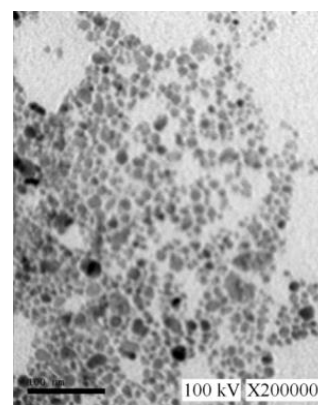
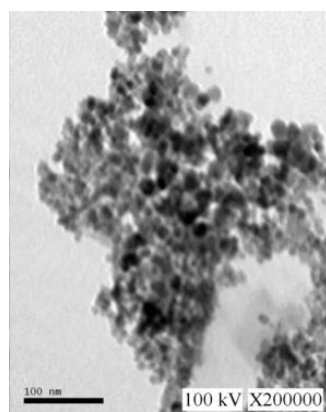
(a)PAA(MW2,100) (b)PAA(MW5,100) (c)PMAA (d)PEI

圖 15 以不同分散劑研磨後之 Fe_3O_4 分散液實圖

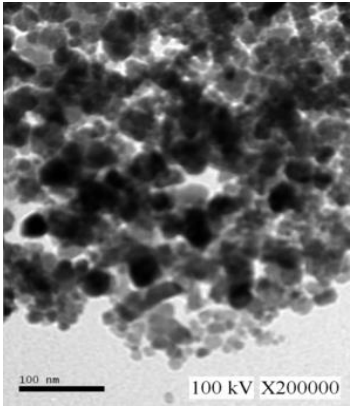
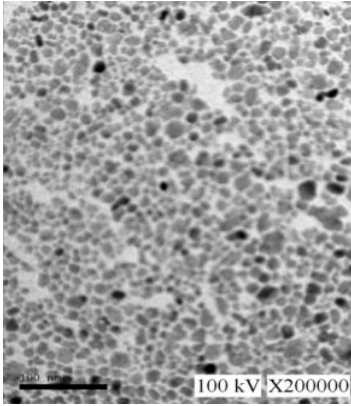
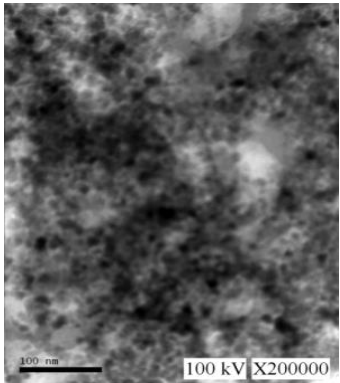
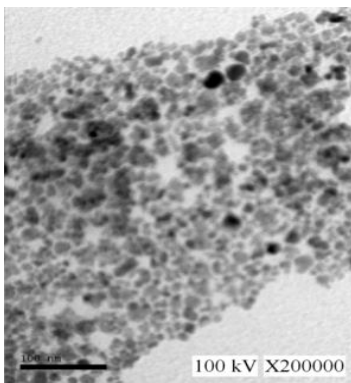
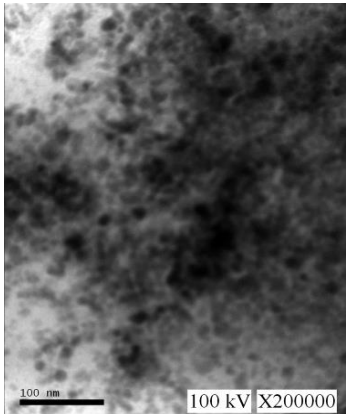
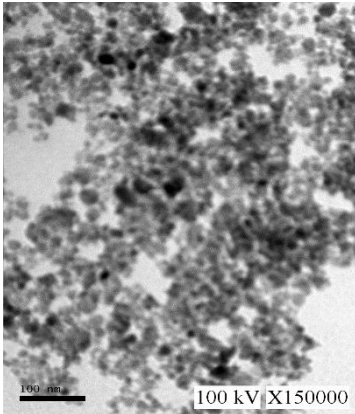
表 2 各分散系統之顆粒尺寸與表面電位

	研磨前		研磨後	
	二次粒徑(nm)	表面電位(mV)	二次粒徑(nm)	表面電位(mV)
Fe_3O_4 固含量 3 wt%				
PAA(MW2,100)				
0.9 wt%	203.6	-41.6	27.7	-56.8
研磨時間 180 min				

TEM 影像分析



(續下頁)

	研磨前		研磨後	
	二次粒徑(nm)	表面電位(mV)	二次粒徑(nm)	表面電位(mV)
Fe_3O_4 固含量 3 wt% PAA(MW5,100) 0.9 wt% 研磨時間 180 min	185.9	-47.0	29.1	-59.8
TEM 影像分析				
Fe_3O_4 固含量 3 wt% PMAA 0.9 wt% 研磨時間 180 min	214.4	-33.2	45.1	-66.1
TEM 影像分析				
Fe_3O_4 固含量 17 wt% PMAA 2.55 wt% 研磨時間 240 min	387.2	-28.4	48.5	-60.2
TEM 影像分析				

伍、結論

本研究以濕式研磨法，有效地將自行合成之超順磁性氧化鐵粒子分散於水相，獲得穩定分散之氧化鐵奈米流體。並探討粉體於不同分散劑系統與不同分子量，其粒徑分佈及表面電位之間的關係。PAA_{Na}與PMAA_{Na}分散系統中，因分散劑結構中皆具有羧酸官能基，能賦予粉體表面負電荷，並隨著研磨時間的增長，吸附於粉體上的分散劑分子增加，使表面電位(絕對值)有逐漸升高的趨勢，其最高表面電位值分別為-61.0 mV及-66.3 mV。至於PEI分散系統方面，由實驗目測樣品發現流體有明顯的沉澱，並藉由TEM照片及粒徑分析結果證實其分散效果有限，推測其主因為分散劑PEI分子結構中具有大量的胺基，使粉體因氫鍵作用力造成聚集現象的發生。為了使顆粒在溶液中產生最佳的靜電穩定作用，本研究藉由量測Fe₃O₄奈米顆粒與各分散劑在不同pH值下之表面電位，經由比對結果發現，陰離子型與陽離子型分散系統分別在pH 5、pH 10有最高的表面電位值，因此，在研磨分散前先行將漿料調至適當的pH值，再進行研磨分散。為了探討分散劑分子量對粉體分散效果的影響，故採用兩種不同分子量(MW2,100與MW5,100)的分散劑PAA研磨分散Fe₃O₄粉體。由實驗結果得知，以大分子量的分散劑研磨Fe₃O₄粉體，其二次粒徑較大，表面電位值也高於小分子量的分散系統，推測為大分子量的分散劑具有較長的分子鏈與較多的羧酸官能基所導致之結果。根據實驗分析結果指出，以在研磨過程中添加分散劑PMAA_{Na}所製得之氧化鐵奈米磁流體，具有良好的分散性與較佳的穩定性，因此選用該聚合物作為製備高固含量氧化鐵磁流體所添加之分散劑。實驗條件如下：Fe₃O₄粉體固含量 17wt%、分散劑PMAA_{Na}(MW9,500)，酸鹼度pH 10，經240min的研磨時間，成功地製備高固含量之氧化鐵磁流體。

參考文獻

- [1] N. Stehr, and J. Schwedes. (1983). Investigation of the grinding behaviour of a stirred ball mill, *German Chemical Engineering*, 6, 337-343.
- [2] J. Sun, L. Gao, and J. Guo. (1999). Influence of the initial pH on the adsorption behaviour of dispersant on nano zirconia powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1725-1730.
- [3] J. H. Jean, and H. R. Wang (1998). Dispersion of aqueous barium titanate suspensions with ammonium salt of poly(methacrylic acid), *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1589-1599.
- [4] J. H. Jean, and H. R. Wang (2000). Effects of solids loading, pH, and polyelectrolyte addition on the stabilization of concentrated aqueous BaTiO₃ suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 277-280.
- [5] K. Tong, X. Song, and G. Xiao (2014). colloidal processing of mg(oh)₂ aqueous suspensions using sodium polyacrylate as dispersant, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 4755-4762.
- [6] Y. Gong, L. Xie, and H. Li (2014). Sustainable and scalable production of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as the dispersant, *Chemical communications*, 50, 12633-12636.
- [7] M. Iijima, N. Okamura, and J. Tatami (2015) Polyethyleneimine-oleic Acid complex as a polymeric dispersant for Si₃N₄ and Si₃N₄-based multicomponent nonaqueous slurries, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 12847-12854.
- [8] T. Mori, I. Inamine, and R. Wada (2009) effects of particle concentration and additive amount of dispersant on adsorption behavior of dispersant to alumina particles, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117, 917-921.

- [9] S. S. Tripathy, and A. Raichur (2008) dispersibility of barium titanate suspension in the presence of polyelectrolytes: A review, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28, 1205-1212.
- [10] W. J. Tseng, and F. Tzeng (2006) effect of ammonium polyacrylate on dispersion and rheology of aqueous ITO nanoparticle colloids, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering*, 276, 34-39.
- [11] N. S. Bell, T. C. Monson, and C. DiAntonio (2016) Practical Colloidal Processing of Multication Ceramics, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 7, 1-28.
- [12] A. R. Studart, E. Amstad, and L. J. Gauckler (2007) Colloidal Stabilization of Nanoparticles In Concentrated Suspensions, *Langmuir*, 23, 1081-1090.
- [13] S. Nappini, E. Magnano, and F. Bondino (2015) Surface Charge and Coating of CoFe₂O₄ Nanoparticles: Evidence of Preserved Magnetic and Electronic Properties, *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 25529-25541.
- [14] D. Yu, H. Yang, and H. Wang (2014) Interactions between Colloidal Particles in the Presence of an Ultrahighly Charged Amphiphilic Polyelectrolyte, *Langmuir*, 30, 14512-14521.