

## 电解质对浓悬浮液中胶体颗粒扩散特性的影响\*

钟诚<sup>1)</sup> 陈智全<sup>2)</sup> 杨伟国<sup>1)</sup> 夏辉<sup>1)†</sup>

1) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

2) (湖南城市学院商学院, 益阳 413000)

(2013年6月24日收到; 2013年7月19日收到修改稿)

本文利用相位调制光纤低相干动态光散射装置, 研究了不同物质质量浓度下电解质 (NaCl 及 BaCl<sub>2</sub>) 对浓悬浮液中聚苯乙烯胶体颗粒扩散特性的影响. 实验结果表明, 当电解质浓度低于 0.01 mol/L 时, 恒温条件下浓悬浮液中聚苯乙烯胶体颗粒扩散系数随电解质离子浓度以及离子化合价的增大而增大, 实验测量得到的扩散系数与 Stern 模型所得到的扩散系数符合较好.

**关键词:** 测量, 电解质, 浓悬浮液, 低相干动态光散射

**PACS:** 42.62.-b, 47.57.eb

**DOI:** 10.7498/aps.62.214207

## 1 引言

在研究胶体溶液时, 界面带电现象引起了人们对胶体表面结构研究的浓厚兴趣. 为深入研究该结构, 先后提出了平板型模型、扩散双电层模型以及 Stern 模型等理论模型. Stern 模型以扩散双电层模型为基础, 使双电层结构模型更趋合理简洁化, 并进一步研究了胶体电势及 Zeta 电位. 根据 Stern 模型, 电解质离子浓度及离子化合价均能影响胶体双电层厚度, 从而使其扩散特性发生相应变化<sup>[1-3]</sup>. 最初的双电层理论为 Poisson-Boltzmann 方程, 该理论忽略了离子大小, 因而只适用于含一价反离子的稀溶液. 为考虑离子大小等对双电层结构的影响, Outhwaite 等人运用扩展的 Poisson-Boltzmann 方程从理论上研究了离子大小、离子浓度以及温度对双电层的影响<sup>[4]</sup>, Yu 等人用密度泛函理论研究了高价 (2 价以上) 反离子和高浓度电解质溶液中的双电层结构如球型、平板以及圆柱形双电层等模型, 但这些理论仅仅只有数值解<sup>[5-7]</sup>. 近年来, 借助 Yukawa 势能函数来描述双电层排斥作用的理论也见报道, 如 Yu 等人应用 Yukawa 势能的渗透压方程, 考虑电解质溶液中球状蛋白之间以及蛋白

质与离子之间的相互作用, 并利用一阶平均球近似得到了渗透压的具体表达式, 结合普遍化的 Stokes-Einstein 关系式, 从理论上预测了牛血清白蛋白胶体的扩散系数, 得到了很多有意义的结果<sup>[8,9]</sup>. 此外, 利用分子动力学等数值模拟方法研究胶体的扩散系数也见报道<sup>[10,11]</sup>. 目前, 随着废水处理、薄膜过滤、制药等现代工业的快速发展, 如何从实验上准确测量电解质对浓悬浮液中胶体颗粒扩散特性的影响显得日益重要.

测量溶液中颗粒的扩散系数的方法有很多<sup>[12]</sup>, 其中动态光散射技术作为一种快速、高效、准确、成本低的检测胶体颗粒动态特性的方法, 广泛应用于制药、聚合物、纳米材料等领域<sup>[13]</sup>. 由于传统动态光散射技术只能实现对稀薄溶液的测量, 近年来兴起了一种新型的低相干动态光散射技术, 该技术将低相干干涉计与传统的动态光散射技术相结合, 实现了对浓悬浮液中胶体颗粒动态特性的测量<sup>[14]</sup>, 为研究不同浓度电解质溶液对浓悬浮液动态特性 (如颗粒粒径、扩散系数等) 的影响提供了一种可行的途径.

本文介绍了相位调制低相干动态光散射装置, 并研究了浓悬浮液中电解质对表面带负电的聚苯乙烯胶体颗粒扩散特性的影响. 实验中以体积浓度

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60708014) 和中南大学中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2013zzts153) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xhui73@csu.edu.cn

为 10%、粒径分别为 230 nm, 550 nm 的标准聚苯乙烯悬浮液作为检测样品, 分别加入不同质量浓度的 NaCl 和 BaCl<sub>2</sub> 溶液来检测背散射光, 运用单散射理论对其进行解析, 得到不同电解质溶液条件下聚苯乙烯胶体颗粒的扩散系数, 并将扩散系数实验测量值与由 Stern 模型得到的理论值进行了比较与分析.

## 2 理论

### 2.1 单散射理论

根据单散射理论, 对于单分散球体颗粒, 散射光场的时间自相关函数  $\gamma(\tau)$  与衰减线宽分布函数  $G(\Gamma)$  满足如下关系:

$$\gamma(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (1)$$

其中  $G(\Gamma)$  满足归一化条件, 衰减率  $\Gamma = Dq^2$ . 并且, 背散射光的半值全宽  $\Gamma_c$  与衰减率满足如下关系:

$$\Gamma_c = \frac{\Gamma}{\pi} = \frac{Dq^2}{\pi} \quad (2)$$

其中  $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  为散射光波矢,  $D$  为胶体颗粒在溶液中的扩散系数,  $n, \theta, \lambda_0$  分别为溶液的折射率、入射光的散射角及其波长. 对于带电球状胶体颗粒悬浮液体系, 胶体颗粒流体动力学半径  $R$  与扩散系数  $D$  之间满足以下近似关系:

$$D = (1 - 2.5\phi^{4/3})D_0 \approx (1 - 2.5\phi^{4/3}) \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (3)$$

其中  $D_0$  为稀悬浮液中性球体胶体颗粒的扩散系数,  $\phi, k_B, T, \eta$  分别为颗粒体积分数、波尔兹曼常数、绝对温度及悬浮液的黏滞系数. 根据实验所测背散射光的半值全宽, 由 (2) 式可得到聚苯乙烯胶体颗粒扩散系数的实验测量值, 由 (3) 式并结合 Stern 双电层模型可求得扩散系数的理论值 [15-17].

### 2.2 双电层理论

在胶体溶液中, 固液两相接触导致胶体表面发生电离或从溶液中吸附某种离子而带电, 其附近溶液出现反号离子, 并在固液接触面附近呈现一定分布, 因此在胶体表面形成双电层结构. 在研究双电层结构的诸多理论中, 目前较为完善的是 Stern 模型. 此模型中, Stern 引入了以下几个基本概念:

1) Stern 层: 反号离子被吸附在固体表面所构成的紧密层, 其厚度约为 1—2 个分子层. 2) Stern

平面: 由反号离子中心构成的平面. 3) 滑动面: 由于离子的溶剂化作用, 胶体移动时 Stern 层将结合一定数量的溶剂分子一起运动, 滑移的切动面即滑动面. 4) 扩散层: 由于引力及热运动的共同作用, 为保持溶液电中性, 另一部分反号离子按 Possion-Boltzmann 分布扩散到溶液中形成扩散层.

根据 Stern 模型, 球状胶体颗粒可用图 1 所示模型描述其在电解质溶液中的双电层结构. 胶体颗粒流体动力学半径定义为

$$R = a + \frac{1}{\kappa}, \quad (4)$$

其中,  $a$  为胶体颗粒原有半径,  $\kappa^{-1}$  为双电层厚度 (即 Stern 层与扩散层厚度之和), 表式如下:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2000 e^2 N_A \sum_i \frac{1}{2} c_i Z_i^2}}, \quad (5)$$

$\epsilon, k_B, T, e, N_A, c_i, Z_i$  分别为溶液的介电常数、波尔兹曼常数、绝对温度、电子电量、阿伏伽德罗常数、离子浓度及离子化合价 [1,18,19].

双电层厚度公式表明, 双电层厚度由绝对温度、电解质离子浓度及离子化合价共同决定. 恒温条件下, 胶体双电层厚度随电解质离子浓度及离子化合价的增大而减小, 胶体颗粒流体动力学半径相应减小, 其扩散速率随之增大.

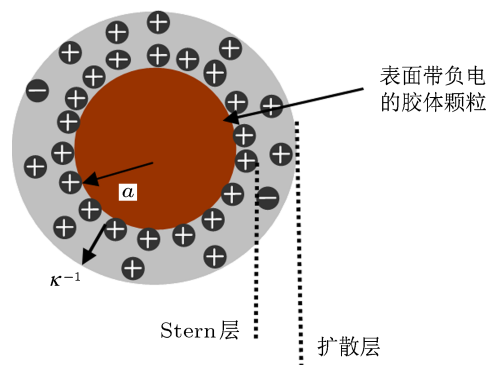


图 1 球状胶体颗粒双电层结构

## 3 实验与讨论

### 3.1 样品制备

实验中, 采用粒径分别为 230 nm 和 550 nm、体积浓度为 10% 的聚苯乙烯悬浮液 (Latex Beads Polystyrene, Particle Surface with Negative Charge, from Sigma-Aldrich Trading Co.) 作为标准样品, 分别配置浓度为 0.02, 0.004, 0.002, 0.0004, 0.0002 mol/L 的 NaCl 溶液和 BaCl<sub>2</sub> 溶液作为电解质溶液.

向 5 个样品槽中分别加入 1 mL 粒径为 230 nm 的聚苯乙烯悬浮液, 随后向各样品槽中分别加入 1 mL 不同浓度的 NaCl 溶液, 将样品槽密封, 使溶液充分混合, 得到 NaCl 浓度分别为 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, 0.0001 mol/L 的聚苯乙烯悬浮液. 按照同样的方法, 配置 NaCl 浓度分别为 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, 0.0001 mol/L 的粒径为 550 nm 的聚苯乙烯悬浮液以及 BaCl<sub>2</sub> 浓度分别为 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, 0.0001 mol/L 的粒径为 230 nm 的聚苯乙烯悬浮液. 实验过程中, 始终保持实验温度为 290 K.

### 3.2 实验结果分析

图 2 为相位调制低相干动态光散射系统的实验装置图. 由超级发光二极管 (SLD) 作为低相干光源和单模 2 × 2 光纤型迈克耳逊干涉仪来组成低相干迈克耳逊干涉仪. 本实验装置中, 低相干光源的中心波长为 840 nm, 线宽为 48 nm, 相干长度为 6.5 μm. 干涉仪将 SLD 发出的光分成两束, 再经过光纤耦合, 一束作为参照光平行照射到平面镜上, 另一束作为入射光会聚照射到样品中. 利用压电致动器 (PZT) 对参照光实现调制频率为  $f = 2$  kHz 的正弦相位调制, 使散射光干涉信号的光场强度谱从本征的散射光信号中分离出来, 作为外差信号在调制频率处被检测. 通过一个电动平移台来调节参照光, 使得从样品中不同深度处背散射回来的散射光作为干涉信号被检测到, 检测到的干涉信号通过光电探测器转换再输入计算机进行数据处理. 实验中, 定义玻璃槽的内表面与样品溶液的界面为光路  $L = 0$  的位置, 选定合适样品入射深度为测定点, 以 50 次散射的平均得到较平滑的散射光场强度谱.

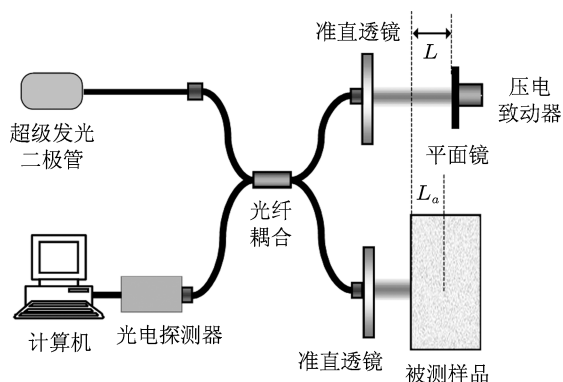


图 2 低相干动态光散射实验系统

图 3 为体积分数为 10%、粒径为 230 nm 的聚苯乙烯悬浮液在入射深度分别为 10, 25, 40 μm 时

的背散射光的光场强度谱分布. 运用洛伦兹拟合及单散射理论, 当入射深度分别为 10, 25, 40 μm 时, 胶体颗粒扩散系数的实验测量值为 0.667, 0.764, 1.268 ( $\times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s), 运用 (3) 式计算所得理论值为  $0.750 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, 标准误差分别为 11.1%, 1.9%, 69.1%. 可见, 在光的入射深度为 25 μm 时, 由于避免了固 - 液界面拖拽效应以及复散射光的影响, 所得到的结果与理论结果符合得较好. 本论文所研究的电解质对悬浮液中胶体颗粒扩散特性影响的各实验中, 发现当光的入射深度为 25 μm 时, 所得实验结果均与理论值符合较好<sup>[17]</sup>. 因此, 本文所研究的各实验均选取入射深度为 25 μm 处进行测量.

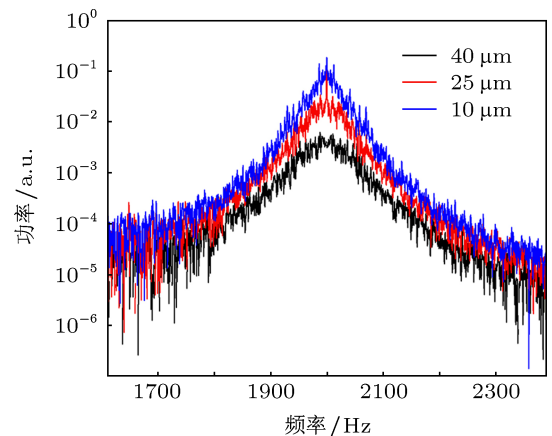


图 3 粒径为 230 nm、体积浓度为 10% 的聚苯乙烯溶液中入射深度为 10, 25, 40 μm 处散射光光场强度谱分布

对于粒径为 230 nm 的聚苯乙烯悬浮液, 当 NaCl 浓度分别为 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, 0.0001 mol/L 时, 根据 Stern 模型计算出胶体颗粒扩散系数分别为 0.79917, 0.78648, 0.77726, 0.74051, 0.71520 ( $\times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s), 实验测得胶体颗粒扩散系数分别为 0.79305, 0.77509, 0.76865, 0.75544, 0.72919 ( $\times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s). 对于粒径为 550 nm 的聚苯乙烯悬浮液, 当 NaCl 浓度分别为 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, 0.0001 mol/L 时, 根据 Stern 模型计算出胶体颗粒扩散系数分别为 0.33676, 0.33448, 0.33280, 0.32588, 0.32088 ( $\times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s), 实验测得胶体颗粒扩散系数分别为 0.34400, 0.33136, 0.32913, 0.32193, 0.31717 ( $\times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s).

图 4 和图 5 表明恒温条件下, 聚苯乙烯悬浮液中加入不同浓度的 NaCl 溶液后, 其扩散系数随 NaCl 溶液浓度的增大而增大. 由于聚苯乙烯胶体表面电荷较小, 且溶液中的电解质浓度较小, 因此聚苯乙烯胶体表面双电层的几何结构可以忽略. 从而, 可以运用 Stern 模型对聚苯乙烯胶体颗粒的扩散系

数进行分析与研究. 由于悬浮液中聚苯乙烯胶体表面带负电, 因此 Stern 层及扩散层中的反号离子均为正离子. 悬浮液中加入 NaCl 溶液后, 新增反号离子  $\text{Na}^+$  与扩散层中原反号离子之间的静电斥力将原反号离子不同程度的挤压至 Stern 层, 从而使扩散层压缩变薄, 导致双电层厚度减小, 扩散变快. 随着  $\text{Na}^+$  浓度的增大, 其对原反号离子的静电斥力增强, 被挤压至 Stern 层的反号离子增多, 使扩散层进一步压缩, 双电层厚度将进一步减小, 扩散系数会进一步增大. 因此, 恒定温度下, 悬浮液中胶体颗粒扩散系数随电解质离子浓度的增大而增大.

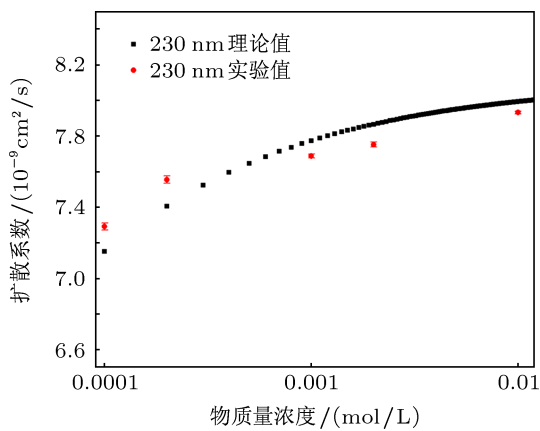


图4 粒径为 230 nm 的聚苯乙烯颗粒扩散系数随 NaCl 浓度的变化

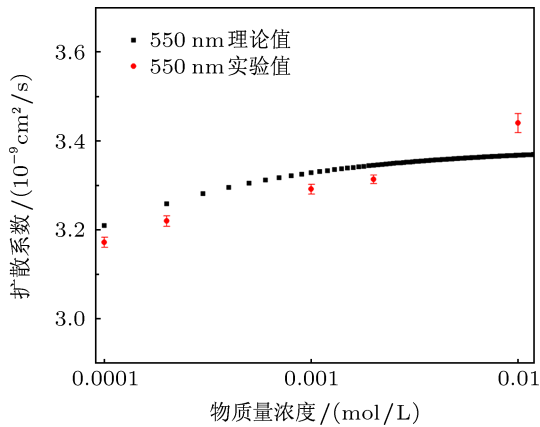


图5 粒径为 550 nm 的聚苯乙烯颗粒扩散系数随 NaCl 浓度的变化

对于粒径为 230 nm 的聚苯乙烯悬浮液, 当  $\text{BaCl}_2$  浓度分别为 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, 0.0001 mol/L 时, 根据 Stern 模型计算出胶体颗粒扩散系数分别为 0.80359, 0.79613, 0.79066, 0.76828, 0.75233 ( $\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), 实验测得胶体颗粒扩散系数分别为 0.81464, 0.80378, 0.78023, 0.77018,

0.74900 ( $\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

图 6 表明在恒温条件下, 聚苯乙烯悬浮液中分别加入 NaCl 和  $\text{BaCl}_2$  溶液后, 当两者浓度相同时, 胶体颗粒扩散系数随新增反号离子 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) 化合价的增大而增大. 当 NaCl 和  $\text{BaCl}_2$  浓度相同时, 由于  $\text{Ba}^{2+}$  对原反号离子的静电斥力大于  $\text{Na}^+$  对原反号离子的静电斥力, 因此前者将扩散层中的反号离子更大程度地挤压至 Stern 层, 扩散层进一步被压缩, 双电层厚度显著减小, 使扩散系数显著增加. 因此, 电解质离子浓度一定时, 胶体颗粒扩散系数随离子化合价的增大而增大.

实验结果表明, 温度恒定时, 随着电解质离子浓度及离子化合价的增大, 胶体颗粒的双电层变薄, 导致胶体颗粒扩散系数增大, 实验结果与利用 Stern 模型得到的理论值符合得较好.

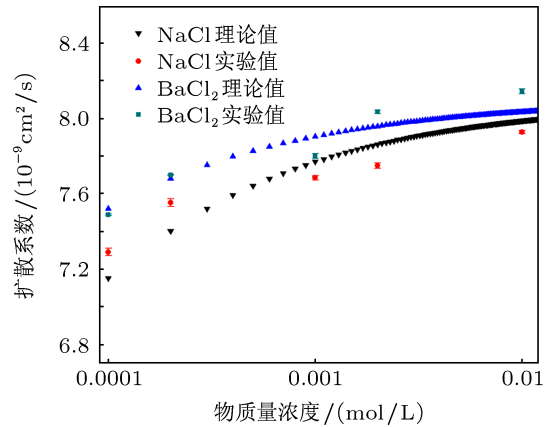


图6 聚苯乙烯颗粒扩散系数随不同电解质浓度的变化

## 4 结论

本文利用低相干动态光散射装置测量了浓悬浮液中电解质对聚苯乙烯胶体颗粒扩散特性的影响. 低相干动态光散射法以单散射理论为基础, 通过解析样品背散射光能谱得到不同电解质溶液条件下聚苯乙烯胶体颗粒扩散系数的实验测量值. 根据 Stern 模型, 计算出对应条件下浓悬浮液中聚苯乙烯胶体颗粒扩散系数的理论值. 实验结果表明, 当电解质浓度低于 0.01 mol/L 时, 聚苯乙烯颗粒扩散系数的实验测量值与其理论值相符合, 标准误差控制在 3% 之内. 从而证实了低相干动态光散射技术不仅能快速获取浓悬浮液中胶体颗粒的相关动态信息, 而且能够准确测量电解质溶液对浓悬浮液颗粒扩散特性的影响.

- [1] Zhang Y T, Lü T 2008 *Colloid and Interface Chemistry* (Beijing: China Textile and Apparel Press) pp178–182 (in Chinese) [张玉亭, 吕彤 2008 胶体与界面化学 (北京: 中国纺织出版社) 第 178—182 页]
- [2] Yang T, He D H, Zhang P L, Ma H R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5937 (in Chinese) [杨涛, 何冬慧, 张磐兰, 马红孺 2005 物理学报 **54** 5937]
- [3] Liu Q S, Yang L G, Su J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 144702 (in Chinese) [刘全生, 杨联贵, 苏洁 2013 物理学报 **62** 144702]
- [4] Outhwaite C W, Bhuiyan L B 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 3461
- [5] Yu Y X, Wu J, Gao G H 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7223
- [6] Yu Y X, Wu J, Gao G H 2004 *Chinese J. Chem. Eng.* **12** 688
- [7] Wang K, Yu Y X, Gao G H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 185101
- [8] Jin L, Yu Y X, Gao G H 2006 *J. Colloid Interface Sci.* **304** 77
- [9] Yu Y X, Tian A W, Gao G H 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2423
- [10] Ju Y Y, Zhang Q M, Gong Z Z, Ji G F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 083101
- [11] Asad A, Wu J T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 106601
- [12] Li Q, Pu X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 094206 (in Chinese) [李强, 普小云 2013 物理学报 **62** 094206]
- [13] Bian F, Zhang X Z, Wang Z H, Wu Q, Hu H, Xu J J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4463
- [14] Xia H, Pang R Y, Zhang R, Miao C X, Wu X Y, Hou X S, Zhong C 2012 *J. Colloid Interface Sci.* **376** 322
- [15] Heinen M, Holmqvist P, Banchio A J, Nagele G 2010 *J. Appl. Cryst.* **43** 970
- [16] Banchio A J, Nagele G 2008 *J. Phys. Chem.* **128** 104903
- [17] Xia H, Chen Z Q, Li F S, Lin X, Xiao Y Y, Huang H, Li Q L 2010 *Acta Optica Sinica* **30** 2257 (in Chinese) [夏辉, 陈智全, 李富石, 林旭, 肖元元, 黄昊, 李青林 2010 光学学报 **30** 2257]
- [18] Gu L Y, Xu S H, Sun Z W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 126402 (in Chinese) [顾凌云, 徐升华, 孙祉伟 2011 物理学报 **60** 126402]
- [19] Li Z H, Gong Y J, Wu D, Sun Y H, Wang J, Liu Y, Dong B Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1128 (in Chinese) [李志宏, 巩雁军, 吴东, 孙予罕, 王俊, 柳义, 董宝中 2001 物理学报 **50** 1128]

## Influence of electrolytes on diffusion properties of colloidal particles in dense suspensions\*

Zhong Cheng<sup>1)</sup> Chen Zhi-Quan<sup>2)</sup> Yang Wei-Guo<sup>1)</sup> Xia Hui<sup>1)†</sup>

1) (School of Physics and Electronic, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (School of Business, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

(Received 24 June 2013; revised manuscript received 19 July 2013)

### Abstract

The influence of electrolytes on the diffusion properties of polystyrene colloidal particles in dense suspensions is measured by means of phase-modulated fiber optic low-coherence dynamic light scattering. In our experiments, both NaCl and BaCl<sub>2</sub> are used as electrolytes. Experiment results show that the diffusion coefficients of the polystyrene colloidal particles increase with the increasing of ion concentration and ion valence when the concentration of electrolyte is below 0.01 mol/L and the temperature keeps constant. The diffusion coefficients obtained experimentally show good agreement with the diffusion coefficients obtained by using the Stern model.

**Keywords:** measurement, electrolyte, dense suspension, low-Coherence dynamic light scattering

**PACS:** 42.62.-b, 47.57.eb

**DOI:** 10.7498/aps.62.214207

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60708014), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China (Grant No. 2013zzts153).

† Corresponding author. E-mail: xhui73@csu.edu.cn