

超声波对制备超细氧化锌的影响

崔云丽, 李国庭, 杨 波

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘 要:采用直接沉淀法,在特定超声频率下制得超细氧化锌产品。研究了 3 种沉淀剂通过超声波后对制备超细氧化锌产品的影响,经超声制备的产品分散性好、粒度小。确定了最佳超声时间为 50 min,超声强度为 40%。通过 SEM 检测可知,在最佳条件下制得的超细氧化锌产品为类球形,晶粒内部有中空孔洞,其粒径约为 200 nm。

关键词:超声波;沉淀法;超细氧化锌;制备

中图分类号:TQ132.4 文献标志码:A

Influence of ultrasonic on preparation of superfine zinc oxide

CUI Yun-li, LI Guo-ting, YANG Bo

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Superfine zinc oxide particles were prepared by using direct precipitation method under a certain ultrasonic frequency. The changes of the products under ultrasonic with three different raw materials were studied. The optimum ultrasonic time is 50 min and the optimum ultrasonic strength is 40%. The optimized superfine zinc oxide products are spherical like with hollow holes in the grain, and the particle diameter is about 200 nm.

Key words: ultrasonic; precipitation; superfine zinc oxide; preparation

超细氧化锌是一种新型的高功能精细无机半导体材料,由于它比普通氧化锌的尺寸小,比表面积大,晶粒表面无序排列的原子比例大,且常存在各种缺陷结构,使得它具备了特殊性质,在磁、光、电、敏感性等方面具有一般氧化锌产品无可比拟的特殊性能。因此,超细氧化锌被广泛应用于石油化工、橡胶、陶瓷、油漆、涂料、电子、纺织、医药、日化等行业。例如:添加超细氧化锌的橡胶与添加普通氧化锌的橡胶相比,其断裂强度、抗撕强度和耐磨损性等指标都有增强^[1-3]。随着科技的迅速发展及合成新材料的迫切需要,氧化锌粉体材料的制备正向着超细化的方向发展。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

氯化锌、氢氧化钠、氨水、碳酸氢铵均为分析纯,天津市永大化学试剂厂提供。

DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器、恒流泵、SCIENTZ-2D 超声波细胞破碎机、真空干燥箱、马弗炉等。

收稿日期:2011-08-28;修回日期:2011-11-09;责任编辑:张士莹

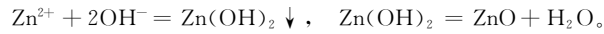
作者简介:崔云丽(1984-),女,河南新乡人,硕士研究生,主要从事无机新型粉体材料方面的研究。

通讯作者:李国庭教授,E-mail:ligt@hebust.edu.cn

1.2 实验原理

以氯化锌为原料,选用氢氧化钠、氨水、碳酸氢铵 3 种不同的沉淀剂,在超声条件下制备超细氧化锌产品。其主要反应式如下。

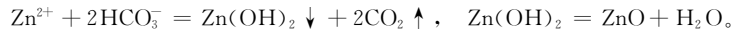
以氢氧化钠作沉淀剂:



以氨水作沉淀剂:



以碳酸氢铵作沉淀剂:



1.3 实验流程

首先将配置好的一定浓度的氯化锌溶液倒入反应器中,然后用恒流泵将适量的沉淀剂以恒定流速加入反应器中,顶部采用超声波细胞破碎机超声,底部采用集热式恒温磁力搅拌器搅拌。反应结束后放置一定时间得到白色氢氧化锌沉淀,取出沉淀过滤,并用去离子水多次洗涤,再用无水乙醇洗涤。取出滤饼放入真空干燥箱中干燥,得到氢氧化锌白色粉末,最后在马弗炉中焙烧制得产品氧化锌^[4]。其工艺流程示意图见图 1。

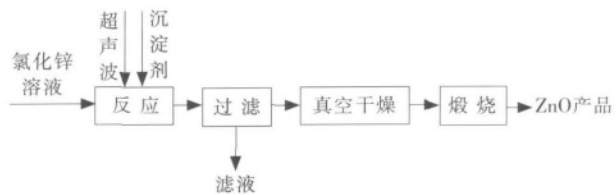


图 1 制备超细氧化锌工艺流程示意图

Fig. 1 Flow chart of preparation of superfine zinc oxide

2 结果与讨论

2.1 超声波对氧化锌合成的影响

本实验以氯化锌为原料,分别采用氢氧化钠、氨水、碳酸氢铵 3 种沉淀剂进行反应^[5]。通过大量实验确定最佳工艺条件^[6]如下:氯化锌溶液浓度为 0.8 mol/L,沉淀剂质量分数(氨水体积分数)为 20%,氯化锌与沉淀剂的物质的量比为 1:2.2,温度为 55 °C,反应时间为 50 min,煅烧温度为 800 °C。同时在此制备过程中加入超声外场,控制超声时间为 50 min,超声强度为 40%,制备超细氧化锌产品,与未超声制备所得产品进行对比。所得超细氧化锌产品经激光粒度仪分析结果见表 1。

表 1 是在最佳工艺条件下,研究超声波在不同沉淀剂作为原料时对产品粒度的影响。结果表明:所有沉淀剂超声制备的产品粒度均比未超声制备的产品粒度明显减小,但以氨水为沉淀剂时,影响较为突出。所以,本实验选取氯化锌和氨水作为原料进行超声时间和超声强度对产品影响的研究。

2.2 超声时间对氧化锌产品粒度的影响

以氯化锌和氨水为原料,采用 2.1 中的最佳工艺条件,并在制备过程中加入超声外场,在不同超声时间内,制得的氧化锌产品粒度测试结果如图 2 所示。

由图 2 可知:氧化锌的粒度随超声时间的延长

表 1 超声波对产品粒度的影响

Tab. 1 Influence of product size by ultrasonic

锌盐沉淀剂	沉淀剂	超声时间 /min	粒度 /nm
氯化锌	氨水	0	330
	氨水	50	211
	氢氧化钠	0	360
	氢氧化钠	50	247
	碳酸氢铵	0	340
	碳酸氢铵	50	229

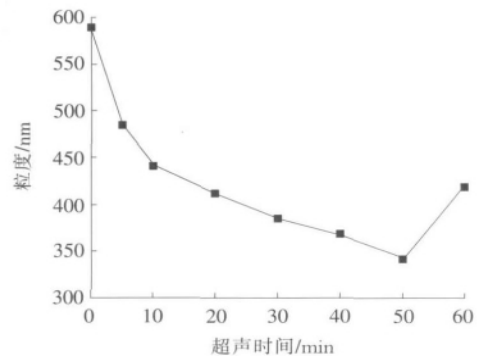


图 2 超声时间对超细氧化锌粒度的影响

Fig. 2 Influence of ultrasonic time on superfine particle size of zinc oxide

先变小,继而增大,整个超声时间范围内出现最小粒度点。超声时间太短,晶核的分散不充分,生成的超细氧化锌产品团聚减弱不明显,粒度也较大^[7];如果超声时间过长,在一定时间内的超声连续作用,可使声场区域产生温升,致使颗粒粒度变大。经过比较得出最适宜的超声时间为 50 min。

2.3 超声强度对产品粒度的影响

以氯化锌和氨水为原料,采用 2.1 中的最佳工艺条件,并在制备过程中加入超声外场,在不同超声强度下测定氧化锌产品粒度,测试结果见图 3。

图 3 是在超声时间均为 50 min,改变超声强度的条件下得到的结果。由图 3 可知:在整个超声强度变化范围内,超声强度为 40% 时得到的产品粒度最小;超声强度太小,它的空化作用和机械搅拌作用不明显,分散不充分,粒度减小较少;超声强度太大,其能量转变为热能,更有利于产品颗粒成核及生长,产品粒度反而增大^[8]。

2.4 在最佳超声条件下的实验结果

以 0.8 mol/L 的氯化锌溶液和 20% (体积分数) 的氨水为原料,反应配比取氯化锌与氨水的物质的量比为 1 : 2.2,反应温度为 55 °C,反应时间为 50 min,煅烧温度为 800 °C,制备所得氧化锌产品的 SEM 扫描图见图 4 a)。在同等条件下,在制备过程中加入超声外场,控制超声时间为 50 min,超声强度为 40%,所得氧化锌产品 SEM 扫描图见图 4 b)。

由图 4 可以看出:在超声条件下制得的氧化锌的晶形和粒度均有所改变;未经超声的产品晶形为类球形,产品平均粒度约为 300 nm;而在超声条件下制得的产品晶形为类球形,稍显不规则,产品晶粒有中空孔洞,且产品粒度约为 200 nm,较未经超声产品粒度减小约 100 nm;在超声条件下制备的氧化锌产品分散性较好,无团聚现象。

3 结 语

1) 以氯化锌为原料,选取不同沉淀剂制备超细氧化锌,所得的产品粒度约为 300 nm;制备过程中加入超声外场后,较相同条件下所得产品粒度明显减小,特别是对以氯化锌和氨水为原料制备氧化锌的产品粒度影响较为突出。

2) 以氯化锌和氨水为原料,在超声条件下,制备氧化锌的最佳工艺条件如下:氯化锌溶液浓度为 0.8 mol/L,氨水的体积分数为 20%,氯化锌和氨水的物质的量比为 1 : 2.2,反应温度为 55 °C,超声时间为 50 min,超声强度为 40%,煅烧温度为 800 °C。在该条件下制备出的氧化锌产品呈类球形,产品颗粒内部有中空孔洞,产品粒度约为 200 nm。

3) 在制备超细氧化锌过程中引入超声波,不仅可以大幅度减小粒度,改善产品分散性,而且可以改变微粒结构。该方法将在超细及纳米材料制备过程中有着更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 缪永建. 超细氧化锌制备过程中的超声强化研究[D]. 长沙:中南大学,2002.
- [2] 马洪海,刘桂英,赵家聘,等. 超细氧化锌在 9.00-2014PR 轮胎中的应用[J]. 轮胎工业(Tire Industry),2003,23(3):152-156.
- [3] 王宇晓,任宇红. 超细氧化锌的制备[J]. 南昌大学学报(Journal of Nanchang University),1999,23(2):136-139.
- [4] 冯 勋. 超细氧化锌的制备及气敏性能研究[D]. 郑州:郑州大学,2004.

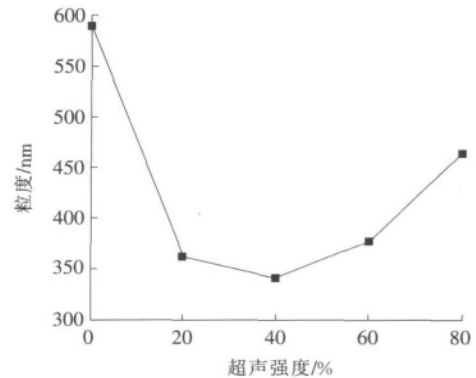
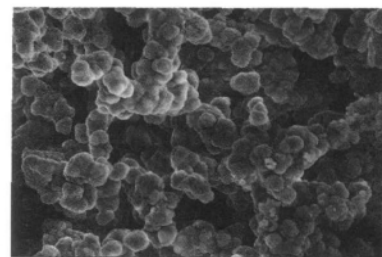
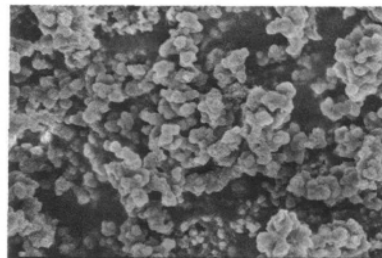


图 3 超声强度对超细氧化锌粒度的影响
Fig. 3 Influence of ultrasonic strength on superfine particle size of zinc oxide



a) 未超声条件下



b) 超声条件下

图 4 超细氧化锌颗粒 SEM 扫描图
Fig. 4 SEM images of superfine ZnO particles

- [5] WANG Y J, ZHANG C L, B I S W, et al. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor[J]. Powder Technology, 2010, 202(1-3): 133-136.
- [6] ZHANG S C, LI X G. Preparation of ZnO particles by precipitation transformation method and its inherent formation mechanisms[J]. Colloids and Surfaces A, 2003, 226(1-3): 35-44.
- [7] 曹茂盛. 超微颗粒的制备科学与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [8] 卢行芳. 超声波热效应的应用研究[J]. 浙江工贸职业技术学院学报(Journal of Zhejiang Industry & Trade Polytechnic), 2008, 8(4): 47-48.
- [9] 仇 燕, 崔雪飞, 李振侠. 超声波提取菜芙蓉花中叶黄素的研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2008, 29(1): 11-14.
- [10] 闪俊杰, 杜振雷, 李 青, 等. 超声波在化学工业中的应用[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2009, 26(2): 127-130.

(上接第 96 页)

$u \in \partial K_{\rho_2}, \lambda \geq 0$, 使得 $u = Au + \lambda \geq Au$ 。由式(10)得:

$$u \geq Au = \int_0^1 H(t, s) f(s, u(s)) ds \geq \int_{\delta}^{1-\delta} H(t, s) f(s, u(s)) ds > \frac{\rho_2}{m} \int_{\delta}^{1-\delta} H(t, s) ds \geq \rho_2, \text{ 矛盾, 则}$$

$i(A, K_{\rho_2}, K) = 0$ 。

设 $0 < \rho < \min\{\rho_0, \rho_1\}$, 由引理 9 和式(7), 则或者 $i(A, P_{\rho}, P) = 0$, 或者存在 $u \in \partial P_{\rho}, Au = u$ 。由不动点指数性质, 边值问题(1) 至少存在 3 个非零正解, $u_1, u_2, u_3 \in K$, 满足 $\rho \leq \|u_1\| < \rho_1 < \|u_2\| < \rho_2 < \|u_3\| < r$ 。

定理 2 设存在 $0 < \gamma < 1$, 算子 $A: P \rightarrow K, \tilde{L}: P \rightarrow K$, 其中 $K = \{u \in P \mid u(t) \geq \gamma \|u\|, t \in [\delta, 1 - \delta]\}$,

设存在常数 $0 < \mu_1 < \mu_0, \rho_0 > 0, r_0 > 0$, 和 ρ_1, ρ_2 使得 $0 < \frac{c\rho_2}{m} < \rho_1$, 满足条件式(8)、式(10) 及以下条件:

$$\tilde{\mu}_1 < f_{\infty} \leq \infty, \quad t \in [0, 1], \quad 0 < u(t) < \gamma r_0; \quad (11)$$

$$0 \leq f^0 \leq \mu_1, \quad t \in [0, 1], \quad 0 < u(t) \leq \rho_0; \quad (12)$$

则边值问题(1) 至少存在 3 个非零正解, 满足: $\rho < \|u_1\| < \rho_2 < \|u_2\| < \rho_1 < \|u_3\| \leq r$ 。

证明 设 $0 < \rho < \min\{\rho_0, \rho_2\}$, 由引理 7 和式(12) 得: $i(A, P_{\rho}, P) = 1$ 。由定理 1 已证 $i(A, K_{\rho_1}, K) = 1, i(A, K_{\rho_2}, K) = 0$ 。设 $r > \max\{\rho_1, r_0\}$, 由引理 10 和式(11), 则或者 $i(A, K_r, K) = 0$, 或者存在 $u \in \partial K_r, Au = u$ 。由不动点指数性质, 边值问题(1) 至少存在 3 个非零正解 $u_1, u_2, u_3 \in K$, 满足: $\rho < \|u_1\| < \rho_2 < \|u_2\| < \rho_1 < \|u_3\| \leq r$ 。

注: 将算子 A 换成 A^* , 同样的证明方法可以得到边值问题(2) 至少存在 3 个非零正解的定理。

参考文献:

- [1] WEBB J R L, LAN K Q. Eigenvalue criteria for existence of multiple positive solutions of nonlinear boundary value problems of local and nonlocal type[J]. Topological Methods in Nonlinear Analysis, 2006, 27: 91-115.
- [2] JIANG Wei-hua. The existence of positive solutions for second-order multi-point BVPs with the first derivative[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2009, 225: 387-392.
- [3] JIANG Wei-hua. Eigenvalue criteria for existence of multiple positive solutions of high-order nonlinear BVPs[J]. Nonlinear Analysis, 2008, 69: 295-303.
- [4] ZHAO J F, WANG P G, GE W G. Existence and nonexistence of positive for a class of third order BVP with integral boundary conditions in banach spaces[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2011, 16(1): 402-413.
- [5] NUSSBAUM R D. Eigenvectors of nonlinear positive operators and the linear Krein-Rutman theorem[J]. Lecture Notes in Math, 1981, 886: 309-330.
- [6] GUO D, LAKSHMIKANTHAM V. Nonlinear Problems in Abstract Cones[M]. San Diego: Academic Press, 1988.