

超重力法纳米氧化锌的制备表征及其应用

毋 伟 张新军 陈建峰* 王国全

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室; 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 用超重力法制备出了近球形和长条形的纳米氧化锌, 用 TEM, XRD, TG, 紫外-可见光谱仪等手段对制得的纳米氧化锌进行了表征, 并将其应用于偶氮二甲酰胺(AC)的分解以及聚氯乙烯(PVC)糊树脂的发泡, 分析了其作用机理, 结果表明该法制备的纳米氧化锌粒径小且均匀, 具有很强的紫外吸收能力。

关键词: 纳米氧化锌; 超重力法; 表征

中图分类号: TQ127.2

纳米氧化锌是一种新型功能材料, 可广泛用于压电材料、陶瓷材料、环保材料等领域^[1-2]。纳米氧化锌的制备方法通常可分为物理法和化学法^[3]。其中常见的化学合成方法有: 气相法、液相法和固相等。气相法制得的纳米氧化锌粒度小, 分散均匀, 产品单分散性好, 但存在成本高, 产率低, 对设备要求高等缺点^[4]。液相法因为其容易操作、成本较低而得到了最广泛地应用与研究, 较常用的有直接沉淀法、均匀沉淀法等。均匀沉淀法存在的主要问题是反应时间长, 温度高^[5]。直接沉淀法操作简单易行, 对设备技术要求不高, 成本较低, 但在传统的反应釜中制备的纳米氧化锌粒径分布宽, 产品性能差, 较少使用^[2]。要解决直接沉淀法制备纳米氧化锌中存在的问题, 需要寻找新型反应器, 从根本上强化反应器内的传递过程和微观混合过程。超重力旋转填充床(RPB)是一种新型的化学反应设备, 其中产生的离心加速度相当于重力加速度的上百倍, 使相间传质和微观混合得到了极大地强化, 为均匀快速成核创造了理想的环境^[6]。用超重力已成为纳米粉体材料制备的平台性技术, 被成功地用于纳米碳酸钙、纳米二氧化硅、纳米氢氧化铝、纳米氢氧化镁等的制备, 用其制备的纳米粉体材料具有粒径小且分布均匀等特点。本文对超重力法制备的纳米氧化锌的各种性能进行了表征, 并研究了其在 PVC 糊发泡和降低 AC 分解温度方面的应用。

1 试验

1.1 试验所用原材料

氨气, 工业产品, 北京通州化工厂生产; 六水硝酸锌, 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司生产; 偶氮二甲酰胺(AC), 工业产品, 镇江化工厂生产; 聚氯乙烯(PVC), 工业产品, 武汉葛店化工厂生产; 纯净水, 北京化工大学水分析中心提供; 微米级氧化锌, 市售。

1.2 实验装置及工艺

超重力法制备纳米氧化锌的主要装置见图 1。

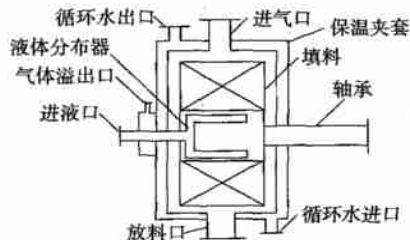


图 1 试验主要装置示意图

Fig. 1 Schematic of main setup

超重力法制备纳米氧化锌的工艺流程见图 2。

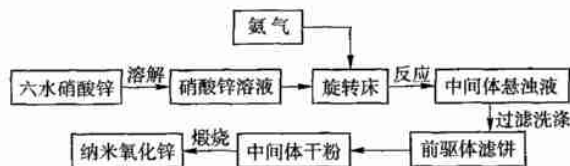


图 2 纳米氧化锌制备工艺流程图

Fig. 2 Process for preparation of nano zinc oxide

纳米氧化锌用于降低 AC 分解温度的研究方法是将 AC ZnO DOP 按质量比 10 1 5 的比例混合,

收稿日期: 2004-06-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20236020)

第一作者: 男, 1966 年生, 副教授

*通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

测定其热失质量曲线,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测量 AC 发泡剂在 PVC 中发泡倍率的研究方法是:将 PVC 糊树脂与 AC 发泡剂、氧化锌、增塑剂和其它助剂搅拌均匀配成 PVC 混合料,置于 10 mL 量筒中,放入真空干燥箱,在一定温度下加热一定时间,测出 PVC 混合料发泡倍率。发泡倍率的计算公式为

$$\text{发泡倍率} = \frac{\text{发泡后体积} - \text{发泡前体积}}{\text{发泡前体积}}$$

1.3 表征所用仪器

日立 H-800 型透射电镜 (TEM),用于测定颗粒外貌和粒度大小,颗粒粒度大小的确定方法是测量 TEM 照片中多个颗粒 (通常为 200 个) 的粒径,计算出平均粒径 d_p ,计算公式为: $d_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$, 式中, d_i 为单颗粒的粒径。日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD),用于测定产品的晶体结构和计算晶粒粒度。PCT-1A 型差热分析仪 (TG),用于测定中间体的热失质量率以及热分解温度或相变温度。采用日本 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计来测定氧化锌的紫外吸收能力,将纳米氧化锌粉体在专用模板中压实后进行测量,测量范围为 200 ~ 800 nm,扫描速度为中速,用来定基准线的参比固体粉末为 BaSO_4 。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化锌透射电镜分析

图 3 为不同工艺条件下实验室制备的两种纳米氧化锌透射电镜照片,左图为中间体未经陈化直接过滤洗涤煅烧后得到的氧化锌样品的 TEM 照片,外观为棒状,宽约 20 nm,右图是反应料液经 12 h 陈化后洗涤、过滤、煅烧得到的氧化锌样品的 TEM 照

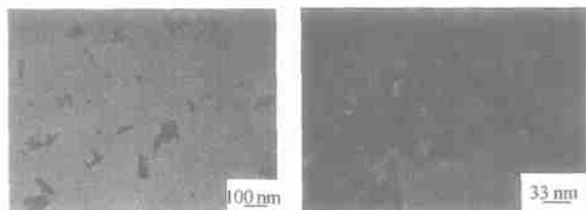


图 3 纳米氧化锌的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photos of nano zinc oxide

片,外观近似为球形,其粒度约为 30 nm。这说明纳米氧化锌颗粒形状很大程度受中间体颗粒形状的影响,不经陈化的中间体在空间的生长是不均衡的和不稳定的。在同一液体介质中,颗粒越小,其溶解度

越大,在陈化过程中,中间体中小颗粒逐渐溶解,达到过饱和度后在大颗粒表面成核生长,得到均一稳定的中间体颗粒形状和大小,中间体的形状和大小影响到最后得到的纳米氧化锌的颗粒形貌及大小。不同陈化时间与纳米氧化锌颗粒形貌之间的关系还有待进一步研究。所得纳米氧化锌分散性良好,不同形状的纳米氧化锌可以满足不同的用途。例如橡胶工业多用球状,油漆多选用柱状。

2.2 紫外-可见光吸收分析

紫外线是太阳光线中波长最短的一种,其能量约占太阳光线总能量的 6%,作用于皮肤的紫外线分为短波紫外线 (UVC: 200 ~ 290 nm)、中波紫外线 (UVB: 290 ~ 320 nm)、长波紫外线 (UVA: 320 ~ 400 nm)。对人体皮肤影响最大的 UVB 和 UVA,用不同粒度的球形氧化锌测其紫外-可见光曲线,见图 4。

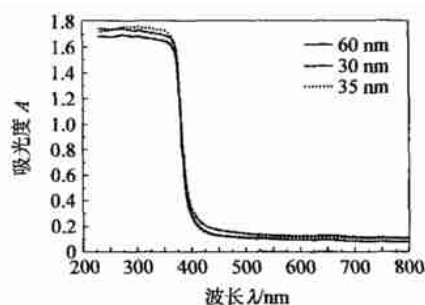


图 4 不同粒度的纳米氧化锌的紫外可见光吸收曲线

Fig. 4 Ultraviolet-visible absorption curves of nano zinc oxide with different sizes

从图 4 中可以看出,该法制得的纳米氧化锌对 250 ~ 400 nm 波长范围的紫外线有很强的吸收作用,与纳米二氧化钛相比,不但吸收作用强,而且吸收范围宽,对 UVA 和 UVB 均有吸收作用。粒度越小,吸收作用越强。

对于纳米颗粒来说,低温下电子能级是离散的,符合 (1) 式^[7]。

$$E_f = \frac{4}{3} \frac{E_f}{N} V^{-1/3} \quad (1)$$

式中, E_f 为能级间距; E_f 为费米能级; N 为总电子数; V 为颗粒的体积。可见,颗粒的体积越小,电子能级间隔越大,对小波长紫外线吸收能力越强。纳米氧化锌的粒径与紫外可见光吸收性能的关系符合这一规律。

2.3 热重分析 (TG)

图 5 为从旋转床制备出的充分洗涤干燥后的中

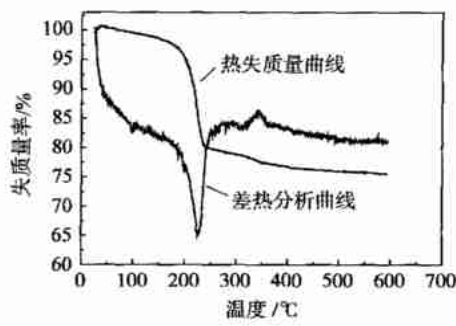


图 5 中间体热失质量体差热分析曲线

Fig. 5 TG curves of the intermediate compound

中间体热失质量-差热分析曲线。假定其分解温度 t 为 200℃, 则分解失质量率约为 20%, 与氢氧化锌的化学计量失质量基本相当, 可以推测在纳米氧化锌的制备过程中主要发生如下反应



2.4 X射线(XRD)分析

将制得的球形氧化锌进行 XRD 分析。由图 6 可以看出, 得到的纳米氧化锌 XRD 峰尖锐, 表明其结晶性好, 晶形完整。并且与标准氧化锌谱图 34-

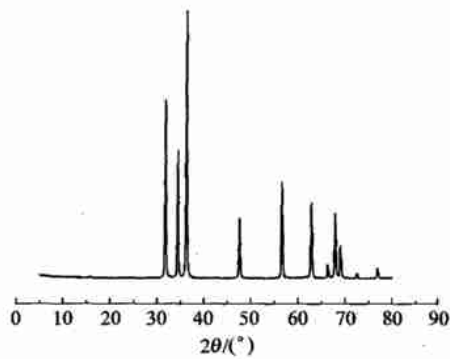


图 6 纳米氧化锌的 XRD 图

Fig. 6 XRD of nano zinc oxide

1451 完全吻合, 为锐锌型 (zincite syn) 氧化锌。由谢乐公式^[8] $D = \frac{k}{\cos}$ (式中: k 为 Scherrer 常数; λ 为 X 射线特征波长; $\Delta 2\theta$ 为衍射线剖面的半宽度; θ 为布拉格角)。计算得出颗粒的晶粒度 D 约为 23 nm, 比从电镜照片测得的数值稍小。

3 纳米氧化锌的应用性能

3.1 纳米氧化锌对偶氮二甲酰胺分解温度的影响

目前在 PVC 发泡制品中使用的发泡剂大多为 AC 发泡剂, 由于 AC 的分解温度高于 PVC 的加工

温度, 使其在应用时存在许多问题, 降低 AC 的分解温度, 具有主要意义。将超重力制得的纳米氧化锌与微米级氧化锌分别添加到 AC 中, 进行热失重试验。发现 AC 中不添加任何氧化锌时, 其分解温度为 214.1℃, 当添加微米或纳米氧化锌时, 其分解温度都降到 177℃, 但添加微米氧化锌的 AC 其分解速度没有明显提高 (从 0.438 mg/min 到 0.465 mg/min), 而添加纳米级氧化锌的 AC 分解速度是添加微米级氧化锌的分解速度的 2 倍以上 (0.985 mg/min)。表明纳米氧化锌能够降低偶氮二甲酰胺的分解温度, 加快 AC 的分解速度。

氧化锌等能够促进 AC 的分解, 主要是由于锌化合物中的锌离子的外围电子排布为 $4s^2 4p^2$, 具有空轨道, 而 AC 的分子式为: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{CNH}_2$, 其中 N, O 上皆有孤对电子, 根据路易斯酸碱配位原理, 二者进行络合, AC 的 N, O 原子上的孤对电子进入 Zn^{2+} 的空轨道, $-\text{N}-\text{C}-$ 是 π 键, 由于 N, O 原子上的孤对电子的流失, 使 $-\text{N}-\text{C}-$ 电子云浓度流向两边中间重叠程度减少, 导致 $-\text{N}-\text{C}-$ 键断裂, 从而使 AC 活化分解^[9]。纳米氧化锌除了具有空轨道外, 还因粒度小, 表面能高, 表面悬空键多, 可吸收空气中的紫外线在其表面生成自由基和正负离子, 因而具有较强的反应能力和氧化还原性, 可与 AC 发生反应, 使 AC 的分解温度降低。

3.2 纳米氧化锌对聚氯乙烯糊发泡性能的影响

将超重力法制得的纳米氧化锌和从它处得到的微米氧化锌分别添加到 PVC 糊中, 作 PVC 糊的发泡促进剂, 表 1 是实验所得结果。

表 1 不同配方的 PVC 糊发泡率

Table1 Frothing rates of PVC with different recipes

添加不同氧化锌的 PVC	发泡率		
	15 min	17.5 min	20 min
未添加氧化锌	0.65	0.75	0.85
添加微米级氧化锌	0.75	0.9	1.2
添加实验制得纳米级氧化锌	0.90	1.2	1.5

纳米氧化锌对 PVC 糊发泡有明显的促进作用, 发泡率明显高于添加微米级氧化锌和未添加任何氧化锌的 PVC 糊树脂。

参 考 文 献

[1] 刘超峰, 祖 庸, 陈晓东. 纳米氧化锌的制备与研究 [J]. 化工新型材料, 1995(11): 13 - 15

- [2] 祖 庸,刘超峰,李晓娥. 均匀沉淀法合成纳米级氧化锌[J]. 现代化工,1997(7):33 - 35
- [3] 朱 勇,沈 辉. 激光加热制备 ZnO 纳米粉体[J]. 无机材料学报,1993,8(1):111 - 113
- [4] 王宇晓,任宇红. 超细氧化锌的制备[J]. 南昌大学学报(理科版),1999,23(2):136 - 139
- [5] 勒建华,白炳贤. 氨水沉淀法制备纳米粉氢氧化锌和氧化锌[J]. 无机盐工业,2000,32(6):7 - 8
- [6] 王玉红,贾志谦. 改性纳米 CaCO_3 悬浮液流变行为及填充聚酯氨基清漆性能研究[J]. 材料科学与工程,1998(2):65 - 67
- [7] 刘雪宁,杨治中. 表面改性的纳米氧化锌的制备及其吸收特性[J]. 物理化学学报,2000,16(8):746 - 748
- [8] 毋 伟,陈建峰,卢寿慈. 超细粉体表面修饰[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- [9] 周兆良,王世辉,徐丽丽. AC 发泡剂的改性[J]. 化工生产与技术,1996(1):17 - 20

Preparation of nano zinc oxide by high gravity method and its characterization and applications

WU Wei ZHANG Xin-jun CHEN Jian-feng WANG Guo-quan

(Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education; Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Sphere and strip nano zinc oxide were prepared by the tating packed bed (RPB) and characterized by TEM, XRD, TG and ultraviolet-visible spectrophotometer. The prepared nano zinc oxide was applied to lower AC decomposing temperature and froth PVC. The mechanisms were analyzed. It is verified that nano zinc oxide prepared by this method has narrow size distributions, smaller size and strong absorption ability for ultraviolet radiation.

Key words: nano zinc oxide; high gravity method; characterization

(责任编辑 云志学)

(上接第 24 页)

On pilot plant of a new water-reused process

ZHENG Ke-jia DU Jun-qi LIU Gang LIU Yong-ping

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new wastewater reuse process was developed in scale of a pilot plant mainly consisting of a moving bed biofilm reactor (MBBR) as the key unit in which a new style bio-media and an apparatus for producing kalium hydroxyl radical disinfectant are employed. When the ratio of air to water load is 5:1 and HRT is 4~6 h, the removal of COD reaches 90% and the luminosity of the wastewater rises from 65%~75% to 98%~99.5%. Adding 60~100 g disinfectants to 1 m³ effluent, the total amount of bacteria reduce 98%~99% and coliform is not found. The effluents contain 7.7~12.9 g/m³ kalium salt and reach the standard of reused water in Beijing (GB/T 18920-2002). Compared with the biological contact oxidation process, the HRT of the new process is proved to be reduced near 50% when the removal of COD is up to 85%.

Key words: MBBR; bio-media; reused water; kalium hydroxyl radical disinfectant

(责任编辑 云志学)