

文章编号:1008-1534(2012)01-0016-04

超声波法制备纳米硫酸钡影响因素分析

乔永志,张云,张志昆,赵丹,熊春燕,张向京

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘要:采用超声波法制备纳米硫酸钡,考察了加料方式、反应介质、反应物浓度、超声功率比、超声反应时间、反应温度对粒径的影响。采用激光粒度仪和扫描电子显微镜对产品的粒径、形貌进行了表征。实验结果表明,以无水乙醇作为反应介质,硫酸钠与氯化钡的浓度均为 0.25 mol/L,采用等体积同时加料方式,超声功率比为 40%,反应温度为 30 °C,超声反应时间为 15 min,制得的纳米硫酸钡平均粒径为 55 nm,粒度分布窄,形貌呈不规则球形。

关键词:超声波;纳米硫酸钡;粒径;影响因素

中图分类号:TQ125 **文献标志码:**A

Ultrasonic preparation of nano-barium sulfate and the effect factors

QIAO Yong-zhi, ZHANG Yun, ZHANG Zhi-kun, ZHAO Dan, XIONG Chun-yan, ZHANG Xiang-jing

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

Abstract: Nano-barium sulfate was prepared with ultrasonic, and the influence of feeding methods, the reaction medium, reactant concentration, ultrasonic power ratio, ultrasonic response time, reaction temperature in the preparation process on the particle size of the product appearance was studied. The particle size was characterized by Laser granulometer and scanning electron microscopy. The experimental results show that average particle size of nano-barium sulfate is 55 nm with anhydrous ethanol as the reaction medium when reactant concentration is 0.25 mol/L, feeding methods are adopted simultaneously, ultrasonic power ratio is 40%, reactant temperature is 30 °C and ultrasonic dispersion time is 15 min. The distribution of the particle size is narrow and it is in irregular spherical shape.

Key words: ultrasonic wave; nano-barium sulfate; size; effect factor

纳米硫酸钡是一种新型无机材料,它既具有普通硫酸钡的功能,如可应用于填料、涂料、橡胶、油墨等行业^[1],又具有新的特殊功能,在催化、非线性光学、磁性材料、医药及新材料等方面具有广阔的应用前景^[2]。近年来,许多研究者探索新的合成方法以获得合适粒度和形貌的硫酸钡颗粒^[3]。中国对纳米

硫酸钡的研究起步较晚,生产的大部分硫酸钡产品与国外产品相比存在明显差距^[4],研究开发粒径小、分布窄的高性能纳米硫酸钡产品势在必行^[5]。目前,制备纳米硫酸钡的方法有微乳液法^[6]、反胶束法^[2]、LB膜诱导法^[7],而采用超声波法制备纳米硫酸钡的方法还未见报道。微乳液法制备的纳米粒子单分散性好,但该方法引入了大量的有机物质,易造成环境污染;反胶束法制得的粒径较均匀,但粒径大小难以控制;LB膜诱导法存在工艺相对复杂、成本较高的缺点。利用化学沉淀法制备纳米粒子的过程中,由于纳米粒子具有很大的比表面能,有自动凝结

收稿日期:2011-08-29;修回日期:2011-11-13

责任编辑:张士莹

作者简介:乔永志(1985-),男,河北保定人,硕士研究生,主要从事催化反应过程与工艺方面的研究。

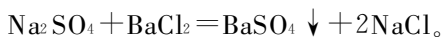
通讯作者:张向京副教授。E-mail:joymy@126.com

的趋势而形成团聚,从而使测得的粒径较大。超声波在控制粒径大小和防止团聚方面能够起到很好的作用,笔者拟采用超声波法制备纳米硫酸钡。

1 实验部分

1.1 反应机理

以一定浓度的硫酸钠(Na_2SO_4)和氯化钡(BaCl_2)溶液为原料,采用液-液共沉淀法反应生成 BaSO_4 沉淀。主要反应方程式为



1.2 主要原料(见表 1)

表 1 主要原料

Tab.1 Main raw materials

药品名称	规格	生产厂家
氯化钡	分析纯	天津市永大化学试剂开发中心
无水硫酸钠	分析纯	天津市红岩化学试剂厂
六偏磷酸钠	分析纯	天津市永大化学试剂开发中心
无水乙醇	分析纯	天津市化学试剂一厂

1.3 实验过程

分别配制相同浓度的 Na_2SO_4 和 BaCl_2 溶液,等体积直接倒入放有部分乙醇的反应器中进行反应,同时开动超声波发生器,设定一定的超声功率,超声反应一定时间。反应结束后取出适量乳浊液,用质量浓度为 4 g/L 的六偏磷酸钠溶液稀释,使硫酸钡的质量浓度为 0.3 g/L,用超声波清洗器超声分散 15 min(按最佳分散条件进行预处理)后即可对产品进行分析。

1.4 产品表征

粒径分布的测定:用激光粒度仪测定产品 BaSO_4 的粒径及其分布。

粒径形貌的表征:用 SEM 观察颗粒大小和形貌特征。

2 结果与讨论

超声波法制备纳米硫酸钡有众多影响因素,笔者重点考察加料方式、反应物浓度、反应介质、反应温度、超声功率比、超声反应时间等因素对纳米硫酸钡粒径的影响。

2.1 加料方式对粒径的影响

以乙醇作为反应介质, Na_2SO_4 与 BaCl_2 的浓度均为 0.25 mol/L,且等体积加入;超声功率比为 40%;反应温度为 30 °C;超声反应时间为 15 min。在较优分散条件下预处理后,用激光粒度仪测定产品粒径及其分布。在超声波制备纳米硫酸钡的过程

中同时做没有超声的对比实验,探索不同加料方式对粒径的影响,结果见表 2。

表 2 不同加料方式下的粒径

Tab.2 Particle size under different feeding methods

方式	同时加入	nm	
		BaCl_2 加入到 Na_2SO_4 中	Na_2SO_4 加入到 BaCl_2 中
超声	68	54	73
不超声	231	289	301

由表 2 可以看出:采用 BaCl_2 加入到 Na_2SO_4 中的加料方式制得的纳米硫酸钡粒径较小。经多次重复实验可知,此种加料方式测得的粒径分布不均匀,因此决定采用同时加料的方式,而且施加超声波比不施加超声波制得的硫酸钡粒径小。

2.2 反应介质对粒径的影响

Na_2SO_4 与 BaCl_2 的浓度均为 0.25 mol/L,采用等体积同时加料方式,超声功率比为 40%,反应温度为 30 °C,超声反应时间为 15 min。在较优分散条件下预处理后,用激光粒度仪测定产品粒径(d)及其分布,测定结果见图 1 和图 2。

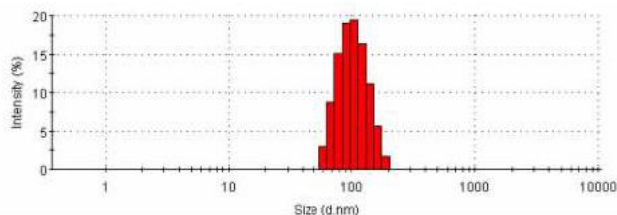


图 1 以水为反应介质粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution with water as the reaction medium

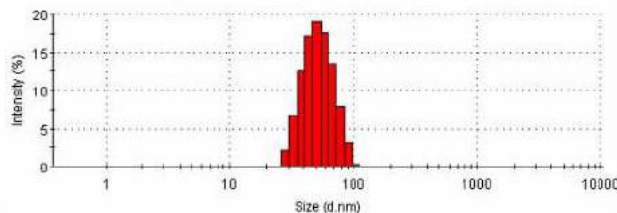


图 2 以乙醇为反应介质粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution with ethanol as the reaction medium

图 1 为以水作为反应介质的粒径分布图,平均粒径为 100 nm;图 2 为以乙醇作为反应介质的粒径分布图,平均粒径为 53 nm。通过对比可以发现,以

乙醇作为反应介质制得的纳米硫酸钡粒径较小,这可能是因为乙醇是非极性溶液,水是极性溶液。纳米粒子从液相中析出是由2个过程构成的^[8]:一是核的形成过程,另一个过程是核的长大,称为生长过程。当成核速率小于生长速率时,有利于生成大的粒子;当成核速率大于生长速率时,有利于纳米粒子的形成。为了获得纳米粒子须保证成核速率大于生长速率,即保证反应在较大的过冷度或高的过饱和度下进行。采用乙醇作为反应介质,可大大提高反应的相对过饱和度,使反应在短时间内形成大量的晶核,大大抑制了晶核的生长,得到粒径小的硫酸钡颗粒。因此,反应介质选乙醇为宜。

2.3 反应物浓度对粒径的影响

以乙醇作为反应介质,Na₂SO₄与BaCl₂等体积同时加入,超声功率比为40%,反应温度为30℃,超声反应时间为15min。在较优分散条件下预处理后,用激光粒度仪测定产品粒径及其分布,实验结果如图3所示。

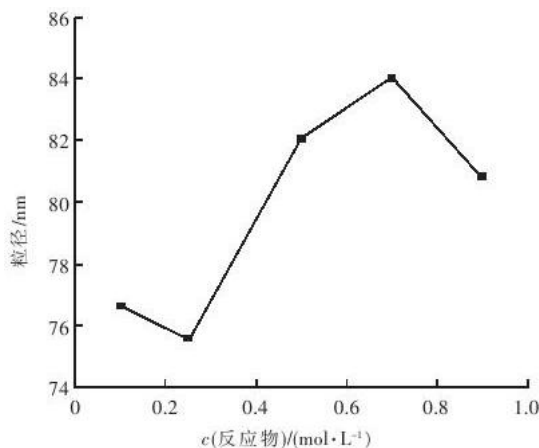


图3 粒径随反应物浓度变化情况

Fig.3 Particle size changes with the concentration of reactants

由图3可知:随着反应物浓度的增大,制得的纳米硫酸钡的粒径先减小后增大,既而又减小,当反应物浓度为0.25 mol/L时制得的纳米硫酸钡粒径最小。因此,反应物浓度以0.25 mol/L为宜。

2.4 超声功率比对粒径的影响

以乙醇作为反应介质,Na₂SO₄与BaCl₂的浓度均为0.25 mol/L,采用等体积同时加料方式,反应温度为30℃,超声反应时间为15min,在较优分散条件下预处理后,用激光粒度仪测定产品粒径及其分布,测定结果如图4所示。

由图4可以看出:随着超声功率比的增大,制得的纳米硫酸钡的粒径先增大,再减小,之后又增大,这可能是由于随着超声功率比的增大,超声波细胞

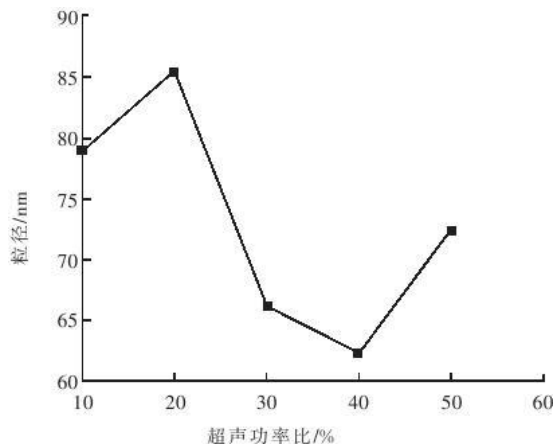


图4 粒径随超声功率比的变化情况

Fig.4 Particle size changes with the ultrasonic power ratio

粉碎机所释放出来的能量越来越多,使反应溶液的温度升高,之前超声分散开的纳米硫酸钡又重新发生团聚。从图4中可以看出,当超声功率比为40%时,制得的纳米硫酸钡粒径最小。因此反应采用40%的超声功率比。

2.5 超声反应时间对粒径的影响

以乙醇作为反应介质,Na₂SO₄与BaCl₂的浓度均为0.25 mol/L,采用等体积同时加料方式,超声功率比为40%,反应温度为30℃。在较优分散条件下预处理后,用激光粒度仪测定产品粒径及其分布,测定结果如图5所示。

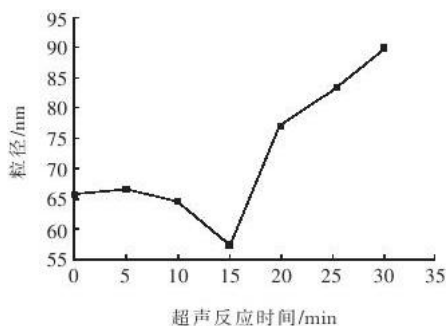


图5 粒径随超声反应时间的变化情况

Fig.5 Particle size changes with the ultrasonic reaction time

由图5可以看出:随着超声反应时间的增大,制得的纳米硫酸钡的粒径先稍增大,后减小,之后又增大,这可能是由于随着超声反应时间的增大,超声波发生器所释放出来的能量越来越多,使反应溶液的温度升高,之前超声分散开的纳米硫酸钡又重新发生团聚。从图5可以看出,当超声反应时间为15min时,制得的纳米硫酸钡粒径最小。因此,超声反应时间以15min为宜。

2.6 反应温度对粒径的影响

以乙醇作为反应介质, Na_2SO_4 与 BaCl_2 的浓度均为 0.25 mol/L , 采用等体积同时加料方式, 超声功率比为 40% , 超声反应时间为 15 min , 在较优分散条件下预处理后, 用激光粒度仪测定产品粒径及其分布, 结果如图 6 所示。

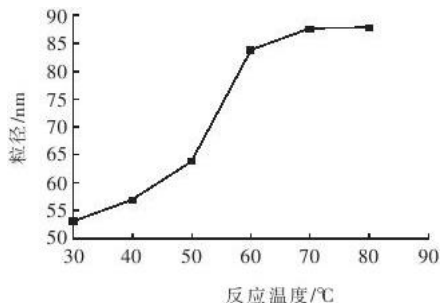


图 6 粒径随反应温度的变化情况

Fig. 6 Particle size changes with the reaction temperature

由图 6 可以得知, 随着反应温度的升高, 制得的硫酸钡粒子粒径变大, 并且在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内时, 平均粒径随反应温度的变化不大。当温度超过 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 粒子粒径随温度的升高增加很快。这可能是由于在低温区有利于生成大量的晶核, 从而细化硫酸钡颗粒。随着温度的上升, 晶粒的表面能下降, 使硫酸钡颗粒团聚; 其次, 温度升高, 分子热运动加剧, 颗粒之间的碰撞几率增加, 粒径迅速长大; 另外, 湿化学法制得的颗粒粒径通常与其成核机理有关, 当温度升高时, 生长基元的稳定性降低, 晶体的成核速率减小, 使制得的硫酸钡颗粒粒径增大。因此, 反应温度应控制在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内, 优选值为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.7 在最佳条件下制得的纳米硫酸钡性能

以乙醇作为反应介质, Na_2SO_4 与 BaCl_2 的浓度均为 0.25 mol/L , 采用等体积同时加料方式, 超声功率比为 40% , 反应温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 超声反应时间为 15 min , 即可得到纳米硫酸钡乳液。取刚制得的硫酸钡乳液, 用质量浓度为 4 g/L 的六偏磷酸钠溶液稀释, 使硫酸钡的质量浓度为 0.3 g/L , 用超声波清洗器超声分散 15 min 后, 用激光粒度仪测定产品粒径及其分布, 结果如图 7 所示。用扫描电子显微镜对此条件下制备的纳米硫酸钡产品的粒径、形貌进行了表征, 见图 8。由图 8 可以看出, 所得纳米硫酸钡粒度分布窄, 形貌呈不规则球形。平均粒径为 $50 \sim 60 \text{ nm}$, 与激光粒度仪测得的结果基本一致。

3 结论

1) 超声波技术具有清洁、耗能低、污染小等特

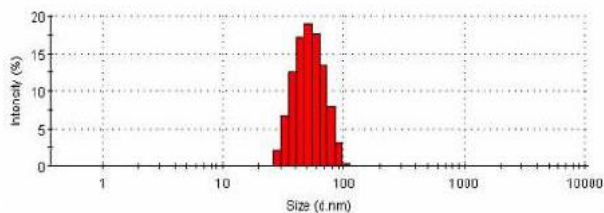


图 7 纳米硫酸钡粒径分布图

Fig. 7 Size distribution pattern of nano-barium sulfate

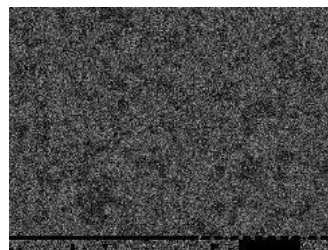


图 8 纳米硫酸钡的 SEM 图片

Fig. 8 SEM image of nano-barium sulfate

点, 可以合成粒径小、分布均匀的纳米硫酸钡颗粒, 是一种较好的纳米材料合成技术。

2) 超声波制备纳米硫酸钡以乙醇作为反应介质, Na_2SO_4 与 BaCl_2 的浓度均为 0.25 mol/L , 采用等体积同时加料方式, 超声功率比为 40% , 反应温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 超声反应时间为 15 min , 即可得到分布窄、呈不规则球形的纳米硫酸钡颗粒, 平均粒径为 55 nm 。

3) 在超声波条件下, 温度对纳米硫酸钡的粒径影响较大, 所以在制备过程中温度的控制比较重要。

参考文献:

- [1] 天津化工研究院. 无机盐工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [2] 刘有智, 李军平. 硫酸钡纳米粒子制备方法研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2001, 9(2): 8-11.
- [3] 张明, 李新海, 胡启阳, 等. EDTA 络合法合成硫酸钡微粒[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1511-1516.
- [4] 崔红, 欧阳朝斌, 刘有智. 纳米硫酸钡的制备工艺及其应用[J]. 山东化工, 2004, 33(6): 23-25.
- [5] 员汝胜, 刘有智, 李军平, 等. 硫酸钡纳米粉体的液相合成方法[J]. 化学工程师, 2001(4): 9-10.
- [6] JIA Z Q, LIU Z S. Synthesis of nanosized BaSO_4 particles with a membrane reactor; Effects of operating parameters on particles[J]. J Member Sci, 2002, 209(1): 153-161.
- [7] 袁金芳, 姚莉, 郭保林, 等. P (St-co-Ma) 水溶性聚合物对硫酸钡晶体形貌的调控[J]. 功能高分子学报, 2007, 19(1): 49-52.
- [8] 张克从, 张乐惠. 晶体生长[M]. 北京: 科学出版社, 1981.