

文章编号: 1001- 2486(2009) 05- 0130- 05

微米级 NaCl 微粒的粒度与分散性控制*

代梦艳, 胡碧茹, 吴文健

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 通过控制酸性环境、添加表面活性剂、加入纳米 SiO_2 粒子和引入超声波场, 利用盐析结晶方式制备了粒度较为均匀的 NaCl 微粒, 粒径范围为 1~ 11 μm 。采用 SEM、XRD 对 NaCl 微粒进行了表征, 结果表明微粒具有完好的立方体晶体特征和 NaCl 特征峰。根据实验结果分析了 NaCl 微粒结晶粒子的形成机理。

关键词: NaCl; 晶体; 分散性; 超细微粒

中图分类号: TQ124.4 文献标识码: A

Control of Dispersion and Granularity of Micron-sodium Chloride Particles

DAI Meng-yan¹, HU Bi-ru, WU Wen-jian

(College of Aerospace Technology and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: By means of adding surfactant, controlling the pH value and introducing the ultrasonic wave field, the NaCl particles were prepared. The particles perform uniformity granularity with the granularity scope ranging from 1 to 11 μm . The product was characterized by SEM and XRD. The results show that the particles appear cubic crystal outline and sodium chloride characteristic band. Finally, the growth mechanism of the ultrafine sodium chloride particles was studied.

Key words: sodium chloride; crystal; dispersion; ultrafine particles

超细 NaCl 具有空中悬浮性能好、比表面积大、化学活性好等优点, 在干粉灭火剂^[1]、暖云催化剂^[2]等领域应用广泛。由于其具有高吸湿性, 粒子间少量水分子的存在就可使其在毛细管作用下形成氢键结合力, 产生硬团聚体, 无法保持微粒粒度的稳定和良好分散性。微粒的粒度越小, 越容易吸湿, 因此微米级和亚微米级 NaCl 的制备和分散性研究一直未能得到很好解决。一般的蒸馏结晶方式只能得到较粗的盐粒, 如何制备超细的 NaCl 粒子少有报道。张丽等^[3]初步探索了非水反相微乳法制备 NaCl 粒子的可行性, 但未考虑其分散性能。将 NaCl 稀溶液喷雾干燥后可形成微米级的盐核^[4], 但产率小, 成本高。利用某些有机溶剂的盐析作用, 可实现混合溶剂盐水体系的结晶、分离和纯化^[5-6]。例如乙醇对钠盐有很强的盐析作用^[7], 采用 NaCl-C₂H₅OH-H₂O 三元体系作为盐析条件可得到 NaCl 结晶粒子, 通过改变结晶条件还可对结晶粒子的粒度和分散性进行调节^[8-9]。根据晶体桥连理论和毛细管吸附理论^[10], 在易团聚物中加入表面活性剂对微粒进行改性, 可在其表面形成疏水性保护膜阻止粒子吸湿团聚。Andrews^[4]、Hansson^[11]发现有机物改性后 NaCl 吸湿性明显降低。超声波作为一种辅助结晶手段可有效防止晶体团聚和碰并长大, 对晶体生长过程和粒度分布进行调控^[12-13]。本文利用盐析结晶方式, 通过控制饱和溶液 pH 值、添加表面活性剂 F-127、加入纳米 SiO_2 粒子和引入超声波场辅助结晶等条件调控结晶粒子粒度, 经热处理将表面活性剂脱除后得到微米级的 NaCl 微粒, 并分析了 NaCl 结晶微粒生长机理。

* 收稿日期: 2009-02-20

基金项目: 国家部委基金资助项目 (411010208)

作者简介: 代梦艳 (1981-), 女, 博士生。

1 实验部分

1.1 试剂

NaCl、浓盐酸、无水乙醇均为分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷 F127(分析纯),BASF 公司;纳米 SiO₂,粒度为 20~ 50nm,上海润河纳米材料科技有限公司。

1.2 实验方法

配制 NaCl 饱和水溶液 100mL,加热至 60℃,滴加浓盐酸调节 pH 值至 1;将 4gF127 和 0~ 0.3g 纳米 SiO₂ 溶于 400mL 无水乙醇溶液中,置于超声波场中(KQ- 50E 型超声波清洗器,昆山)震荡分散 30min,然后将酸化后的饱和 NaCl 溶液滴定于纳米 SiO₂ 无水乙醇溶液中(控制滴定时间为 1~ 5min),撤去超声场,真空抽滤,将抽滤产物置于真空干燥箱中,分为两份,分别置于 150℃和 400℃下热处理烧结 4h,即得目标产物。

1.3 材料表征

采用日本 Hitachi 公司的 S- 4800 型扫描电子显微镜(SEM),观察结晶粒子的表面形貌;采用英国 Malvern 公司的 Microplus 型激光衍射粒度仪进行粒度分析;采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX2200 型 X 射线衍射仪测定样品的 X 射线衍射谱图(XRD)。

2 结果与讨论

2.1 微粒表面形貌及粒度分析

为排除其他因素的干扰,在无超声波和未添加纳米粒子条件下,比较酸性环境和表面活性剂对结晶粒子的影响,图 1 为不同制备条件下产物的 SEM 照片。饱和溶液 pH 值为 7、无表面活性剂时,NaCl 结晶颗粒表面棱角圆润,有明显的溶解和粘团结块现象(见图 1(a))。酸性环境有利于晶体的析出和粒度的细化^[14-15],且盐酸的加入提高了 Cl⁻ 离子的浓度,缩短了成核诱导期^[16-17],可对晶体的表面形貌产生影响。饱和溶液 pH 值为 1 时,结晶颗粒的表面棱角变得分明(见图 1(b)),但还有部分晶体边缘比较圆滑,表面有溶解的趋势。

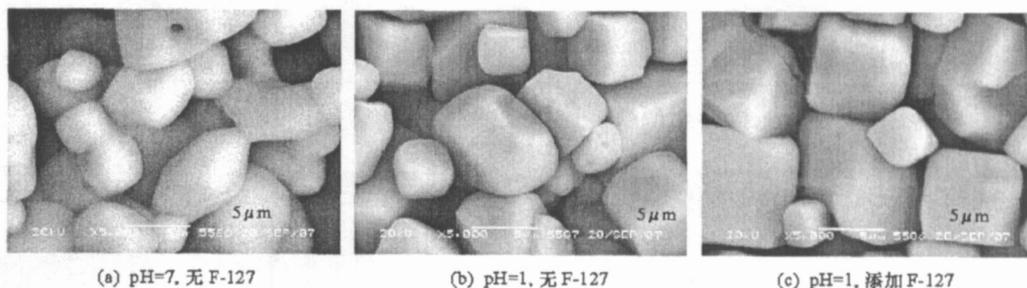


图 1 结晶条件对 NaCl 微粒表面形貌的影响($\times 5000$)

Fig. 1 SEM photos of NaCl particles with different crystal condition

在晶体生长过程中加入 F- 127,可利用高分子聚合物的长链结构增加空间位阻,使晶核的自由生长受到限制;热处理过程中聚合物大分子分解释放气体,还可防止微粒进一步长大^[18]。图 1(c)中 F- 127 改性后生成的 NaCl 晶体具有非常规整的立方体形貌,颗粒间的团聚现象明显降低。酸性环境和表面活性剂对 NaCl 颗粒进行改性,降低了颗粒之间的表面结合力,明显减轻了吸湿潮解和团聚结块现象。

图 2 比较了有或无超声波场条件 NaCl 结晶粒子的 SEM 照片,无超声波场时粒子整体粒度极不均匀,具有双峰谱特征(2~ 10 μ m、20~ 40 μ m)。引入超声波场后,粒子粒度分布范围明显变窄(2~ 15 μ m)。超声波辅助结晶可抑制晶核的碰并结合和结晶粒子的团聚,进一步减小结晶颗粒的粒度。图 3 比较了其他条件(有机溶剂为无水乙醇、表面活性剂为 F- 127、饱和 NaCl 饱和水溶液 pH= 1、超声波辅助结晶)

同样时有或无纳米 SiO₂ 得到 NaCl 粒子的 SEM 照片。无 SiO₂ 时, 大部分粒子粘结成大块, 有明显的“抱团”现象(图 3(a))。无水乙醇(400mL) 中加入 0. 1g 纳米 SiO₂ 时, 分散性已有明显改进; SiO₂ 量为 0. 3g 时, 分散性很好, 大部分结晶粒子可以单个颗粒形式存在(图 3(b))。

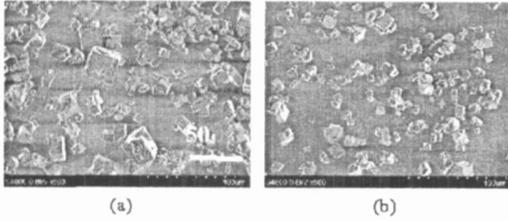


图2 无超声波(a)和有超声波(b) NaCl 微粒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of NaCl particles with the effect of ultrasonic (a no ultrasonic; b with no ultrasonic)

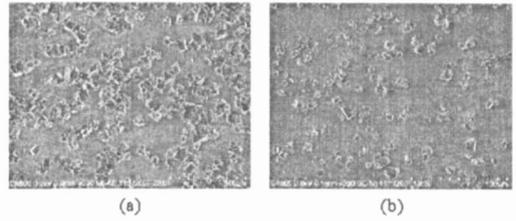


图3 有或无纳米 SiO₂ 的 NaCl 粒子的分散性比较(×500)

Fig. 3 Dispersion of NaCl particles adsorbed with SiO₂

通过实验分析了酸性环境、表面活性剂、超声波和纳米粒子对晶体粒度和分散型的影响, 除上述条件外, 饱和溶液的滴定时间 t_a 的减小有利于增大溶液饱和比^[19], 增大成核率和降低晶体粒度。表 1 给出了不同结晶条件制备产品的粒度分析结果。在控制饱和溶液 pH 值为 1、加入 F- 127、添加 0. 3g 纳米 SiO₂、引入超声波场、 t_a 为 1min 的条件下, NaCl 结晶粒子粒度分布范围为 1~ 12 μ m, $D_{(v,0.1)}$ 为 1. 16 μ m, $D_{(v,0.5)}$ 为 6. 49 μ m, $D_{(v,0.9)}$ 为 11. 71 μ m。

表1 不同结晶条件对 NaCl 晶体粒度的影响

Tab. 1 Size distribution of NaCl particles with different crystal condition

结晶条件				t_a	T_d	$D_{(v,0.1)}$	$D_{(v,0.5)}$	$D_{(v,0.9)}$	$D_{[4,3]}$	$D_{[3,2]}$
pH	F127	超声	纳米 SiO ₂ /g	/ min	/ °C	/ μ m	/ μ m	/ μ m	/ μ m	/ μ m
7	无	无	0	5	150	0. 74	29. 79	52. 21	23. 54	4. 06
1	有	有	0	5	150	1. 28	17. 15	35. 84	17. 75	3. 71
1	有	有	0	2	150	4. 25	12. 79	21. 61	12. 96	5. 25
1	有	有	0	1	150	1. 38	7. 40	16. 30	8. 35	3. 65
1	有	有	0. 3	1	150	1. 16	6. 49	11. 71	6. 65	3. 32

* t_a : 滴定时间; T_d : 热处理温度; $D_{(v,0.5)}$: 中位径; $D_{[4,3]}$: 体积平均径; $D_{[3,2]}$: 面积平均径

2.2 XRD 分析

NaCl 微粒经 F- 127 表面改性后在 400 °C 热处理后可将表面活性剂脱除^[20]。图 4 为分别于 150 °C 和 400 °C 热处理后的 NaCl 微粒的 XRD 谱图, 发现 400 °C 条件下与 150 °C 下热处理的产品谱图保持了相同的结构性能和纯 NaCl 的立方晶体特征, 与 NaCl 的标准特征峰也完全吻合, 表明表面活性剂经 150 °C 热处理即可完全脱除。

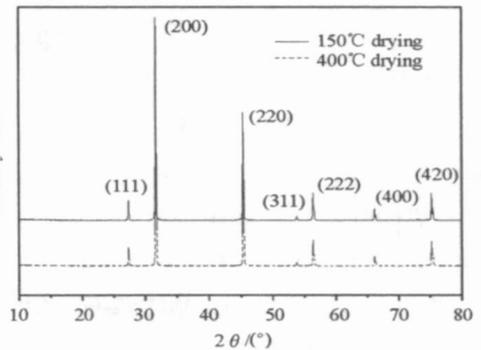


图4 NaCl 微粒的 XRD 谱图

Fig. 4 The XRD of NaCl particles

2.3 结晶生长过程分析

超声波场、表面活性剂 F- 127 和纳米 SiO₂ 粒子共同作用调节和控制了 NaCl 微粒的溶液结晶生长过程。随着在无水乙醇中不断滴加 NaCl 饱和水溶液, 由于两者溶解度的差异, 无水乙醇中开始析出大量晶核, 其中均匀分散的表面活性剂分子在超声波作用下也开始参与晶体生长过程。图 5 为 NaCl 结晶微粒的 SEM 照片, 我们发现一个有趣的现象, 部分晶体表面分布有明显的孔洞(图 5(a)), 孔洞的大小不一(2~ 5 μ m), 而没有添加表面

活性剂获得的产品是没有孔洞的。这表明,在 NaCl 结晶粒子生长过程中,表面活性剂溶于无水乙醇后形成胶束并充分分散于溶液中,晶核与胶束相互接触、混合,相邻的晶核中间有少量的胶束存在而连接在一起(类似粘结剂作用),这些晶核相互紧挨着并长大成为晶体后,形成了部分交叉的晶体,例如一个较小的晶体嵌入另一个大个晶体之中(见图 5(b)),或大小相当的两个晶体互相连接(见图 5(c))。由于热处理和超声波振动等原因,这些晶体之间的有机物胶束被脱除,原本相互依附的晶体丧失了“粘结剂”,相互分离,大的晶体与小的晶体分开后,大晶体表面上小晶体嵌入后留下的位置就形成了孔洞,这一过程的简图如图 6 所示。

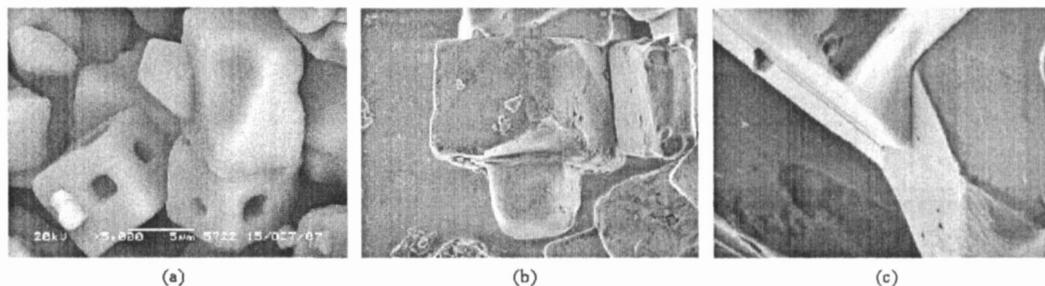


图 5 表面具有孔洞的 NaCl 微粒的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of NaCl particles with eyelet

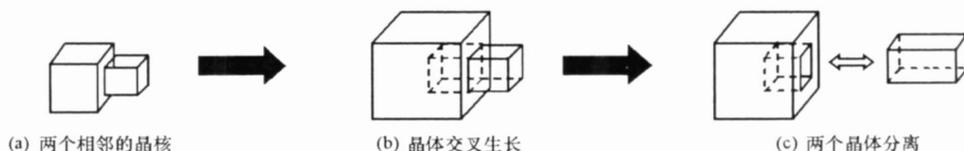


图 6 晶体生长过程简图

Fig. 6 The sketch map of the process of crystal growth

由此可知,在晶体的生长过程中表面活性剂的存在对控制微粒的形状和尺寸非常关键^[21]。表面活性剂在晶体表面的吸附减小了形成晶核的界面能,增大了成核速率;另一方面,表面活性剂和纳米粒子的吸附会封闭晶面上的关键位置,降低了碰撞几率,阻塞了形成晶核的活性中心,降低了二次成核的可能^[22];并且表面活性剂和纳米粒子在晶核外部形成包裹层,破坏了水分子氢键在 NaCl 晶体之间的架桥作用,防止了晶体的团聚。与此同时,超声波通过对溶液施加压强,形成气泡和空穴,为晶核生长提供特殊的空间和能量,缩短成核诱导时间,阻碍晶体团聚^[23-24];并加速溶液的混合和热质传递,对正在生长的晶体产生破碎作用,防止晶体颗粒碰并长大。由于表面活性剂、纳米 SiO₂ 的存在和超声波场的震荡作用,使粒子的结晶生长时间和碰并团聚现象得到抑制,很好地控制了晶体的粒度和分散性。

3 结论

利用盐析结晶法,通过添加表面活性剂、加入纳米 SiO₂、控制饱和溶液的 pH 值和引入超声场等调控结晶粒子的粒度和分散性,经 150 °C 热处理将表面活性剂脱除后,制备了得到分散性较好的 NaCl 微粒,粒度范围为 1~ 11 μm。经 XRD 分析表明,制备微粒与 NaCl 标准样品的特征峰完全符合。分析表明,超声场、表面活性剂 F-127 和纳米 SiO₂ 粒子共同作用调节和控制了 NaCl 微粒的结晶生长过程。

参考文献:

- [1] 余生才. 氯化钠干粉灭火剂及生产方法[P]. 中国: CN1093295, 1994. 10. 12.
- [2] 黄美元, 徐华英. 云和降水物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 1- 12.
- [3] 张丽, 程虎民, 马季铭. 非水反相微乳中 NaCl 纳米粒子的制备[J]. 物理化学学报, 2002, 18(1): 79- 81.
- [4] Elleabeth A, Susan M L. Effects of Surfactant Layers on the Size Changes of Aerosol Particles as a Function of Relative Humidity[J]. Environ. Sci. Technol, 1993, 27: 857- 865.
- [5] 胡满成, 孟梅, 高世扬, 等. CsCl- C₂H₅OH- H₂O 三元体系多温下平衡溶解度的研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1219- 1221.

- [6] 张逢星, 魏小兰, 史启祯, 等. 三元体系 $MgCl_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ 在 $25^\circ C$ 时的等温溶解度与新相研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(9): 1449- 1452.
- [7] 杨吉民, 陈见见, 张润芝. $20^\circ C$ 时 $NaCl - C_2H_5OH - H_2O$ 三元体系的相平衡研究[J]. 河南化工, 2007, 24(2): 20- 22.
- [8] 叶明泉, 韩爱军, 马振叶, 等. 超细粒子及其复合技术在冷气溶胶灭火剂中的应用[J]. 南京理工大学学报, 2005, 29(2): 236- 239.
- [9] 胡维杰, 宁桂玲. 结晶过程[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1991: 21- 49.
- [10] 宋海香, 孙保平, 茹宗玲. 防结块剂的研究方法和进展[J]. 化工进展, 2001(6): 50- 52.
- [11] Hansson H C. NaCl Aerosol Particle Hygroscopicity Dependence on Mixing with Organic Compounds[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1998(31): 321- 346.
- [12] 周甜, 钱刚, 周兴贵, 等. 超声波对甘氨酸溶析结晶过程的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 728- 732.
- [13] 田军. 超声波在碱式氯化镁结晶中的应用[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2005, 21(2): 221- 222.
- [14] 李先华, 党乐平, 殷萍. 硫酸铵蒸发结晶过程影响因素研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 40- 43.
- [15] 党亚固, 胡秀英, 费德君, 等. 磷酸二氢钾结晶的影响因素研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(6): 16- 18.
- [16] 郁平, 朱贤, 陶建伟. 多孔球形超细碳酸钙制备及其生成机理[J]. 上海交通大学学报, 2006, 40(11): 1979- 1982.
- [17] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 90- 92.
- [18] 白世河, 潘伟, 房明浩, 等. 硬脂酸在制备超细 $\alpha - Al_2O_3$ 粉体中的防团聚作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 164- 166.
- [19] 胡维杰, 宁桂玲. 结晶过程[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1991: 21- 49.
- [20] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures[J]. J. Am. Chem. Soc, 1998, 120: 6024- 6036.
- [21] Gulun M A, Nguyen M H, Kriven W M. Polymerized Organic-inorganic Synthesis of Mixed Oxides. Cream[J]. J. Am. Chem. Soc, 1999, 121: 556- 560.
- [22] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1995: 135- 146.
- [23] McCausland L, Cains P. Ultrasound to Make Crystals[J]. Chem. Ind., 2003(5): 15- 17.
- [24] Guo Z, Zhang M, Li H, et al. Effect of Ultrasound on Anti-solvent Crystallization Process[J]. J. Cryst. Growth, 2005, 273: 555- 563.

(上接第 53 页)

从实验结果整体来看, 事件查询结果的查全率和查准率总体都较低, 主要原因是事件探测本身存在误差, 而在进行底层语义镜头探测和语义镜头特征提取时也会存在较大误差, 因此改进底层特征提取和语义镜头探测算法的效率是需要解决的一个问题。对比以上两类查询方式的结果可以看到, 用户定义事件查询结果在一定程度上有所提高, 这主要是由于实验数据集包含了两个广播公司的视频, 两公司对于比赛的转播规则存在差异, 采用用户定义事件查询时, 用户可以根据不同的广播公司对同一类事件发生的规律进行总结分析, 设计不同的 Petri 网结构进行事件表示, 即 Petri 网结构可以根据广播公司的不同而进行自适应的调整, 从而改善事件查询结果的精确度。

5 总结与展望

本文提出了一个新的足球视频语义镜头表示及事件查询框架。结合足球领域知识, 根据特征属性对语义镜头进行细致分类。在此基础上, 基于语义镜头 Petri 网表示模型, 提出了一种用户自定义语义事件的查询方式, 以弥补传统语义事件查询方式的不足。实验证明该查询方式灵活有效, 能适应不同广播公司的转播规则。

实验结果显示查询结果总体还是偏低, 其中底层特征提取算法和语义镜头探测算法的改进是今后需要解决的一个问题。另外, 如何将这种表示查询框架推广到其他球类视频, 如篮球、网球等, 也是值得研究的一个内容。

参考文献:

- [1] Smeulders A W M, Worring M, Gupta A, et al. Content Based Image Retrieval at the End of the Early Years[J]. IEEE Trans. PAMI., 2000, 22(12): 1349- 1380, 2000.
- [2] Alejandro J, Christel M, Sebastien G, et al. Multimedia Information Retrieval: What is it, and Why isn't Anyone Using It? [C]//Proc. of ACM MIR, 2005: 3- 8.
- [3] Xu C S, Wang J J, Wan K W, et al. Live Sports Event Detection Based on Broadcast Video and Web-casting Text [C]//Proc. of ACM Multimedia, 2006: 221- 230.
- [4] Bezerra F N, Lima E. Low Cost Soccer Video Summaries Based on Visual Rhythm[C]//Proc of ACM Multimedia Information Retrieval, 2006: 71- 77.
- [5] Snoek C, Worring M. Multimedia Event Based Video Indexing using Time Intervals [J]. IEEE Trans. Multimedia, 2005.
- [6] Tong X F, Liu Q S, Duan L Y, et al. A Unified Framework for Semantic Shot Representation of Sports Video [C]//Proc. of ACM Multimedia, 2005: 127- 134.
- [7] Lao S Y, Smeaton A F, Jones G J F, et al. A Query Description Model Based on Basic Semantic Unit Composite Petri-nets for Soccer Video Analysis [C]//Proc. of ACM Multimedia, 2005: 143- 150.