

# 新法合成碳酸锌纳米晶及其数据挖掘

姜求宇, 廖森, 王建设, 关裕时, 罗芬, 张开芬

(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 以七水硫酸锌粉末与碳酸氢铵粉末作原料, 在适量的表面活性剂(聚乙二醇-400)存在下, 在室温下充分混合研磨得到反应混合物, 洗去其中的可溶性无机盐后烘干, 所得前驱体为结晶良好的纯相碳酸锌纳米晶, 从而获得了一种简易的合成纳米氧化锌前驱体的新方法. 基于均匀设计、回归分析及最优计算, 对纳米碳酸锌合成实验中得到的小型数据库作数据挖掘, 所获取的优化工艺条件为: 反应物摩尔比  $n_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}:n_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}=1:1$ , 表面活性剂用量 20  $\mu\text{L}$ , 研磨时间 40 min. 在此条件下合成的碳酸锌粉末及其在 350  $^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 所得到的氧化锌粉末的一次粒子的平均粒径分别约 35 和 20 nm.

关键词: 纳米碳酸锌; 数据挖掘; 室温固相反应; 均匀设计

中图分类号: TQ13

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)01-0082-04

## 1 前言

以碱式碳酸锌为前驱体合成纳米氧化锌是一种颇具潜力的合成方法<sup>[1-7]</sup>, 尤其是以碳酸氢铵与硫酸锌为原料合成该前驱体更受关注<sup>[2,4]</sup>. 综合已有的报道, 本研究选择用碳酸氢铵与硫酸锌作原料, 应用室温固相法<sup>[8]</sup>探索制备前驱体碱式碳酸锌的新方法, 简易合成了结晶良好的单一相的碳酸锌纳米晶体.

数据挖掘(Data mining)是指从大型数据库或数据仓库中提取隐含的、未知的、非平凡的及有潜在应用价值的信息或模式<sup>[9]</sup>. 本研究以碳酸锌纳米晶体的合成为例, 探讨了在普通科研实验中得到的小型数据基础上有效地应用数据挖掘技术的方法.

## 2 实验

### 2.1 实验设计

借鉴相关文献的报道<sup>[1-7]</sup>, 设计用碳酸氢铵与七水硫酸锌作原料, 在适量表面活性剂(聚乙二醇-400)存在下进行室温固相反应合成前驱体, 前驱体经热分解制备纳米氧化锌晶体. 合成前驱体的主要影响因素为  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  与  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比  $X_1$ , 聚乙二醇-400 的用量  $X_2(\mu\text{L})$ , 研磨时间  $X_3(\text{min})$ . 各因素水平见表 1, 表 2 为合成前驱体的均匀设计<sup>[10]</sup>实验方案.

表 1 因素水平表

Table 1 Table of factors and levels

No.	1	2	3	4	5
$X_1$	1.0	1.3	1.6	1.9	2.2
$X_2(\mu\text{L})$	20	40	60	80	100
$X_3(\text{min})$	20	25	30	35	40

表 2 均匀设计实验方案及结果

Table 2 Experimental project of uniform design and the results

No.	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y(\%)$
1	1.0	40	25	32.8
2	1.0	60	35	46.0
3	1.3	100	20	38.5
4	1.3	20	30	42.8
5	1.6	40	40	50.9
6	1.6	80	20	31.1
7	1.9	100	30	34.4
8	1.9	20	40	31.0
9	2.2	60	25	46.1
10	2.2	80	35	36.0

### 2.2 实验步骤

实验方案(表 2)共安排了 10 次合成实验,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  每次用量固定为 10 mmol(2.88 g), 并以此为基准. 为便于直观理解, 以表 2 实验 No.8 为例说明前驱体的合成过程. 用电子天平称取 1.50 g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  与 2.88 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  粉末于研钵中, 再用微量进样器吸取 20  $\mu\text{L}$  表面活性剂(聚乙二醇-400)与之混合均匀, 接着在研钵中用研磨棒以 50 r/min 的速度进行充分研磨, 研磨的力度自然适中即可, 开始时反应混合物逐渐变得润湿, 紧接着很快便成为糊状, 并伴有  $\text{CO}_2$  气体产生, 研磨反应 40 min, 在室温下静置 4 h 后, 用蒸馏水洗去反应混合物中的可溶性无机盐, 直到用 1 mol/L 的氯化钡检验不出硫酸根离子后, 抽滤, 并用 5~10 mL 无水乙醇洗涤, 抽干后置于烘箱中, 在 110  $^\circ\text{C}$  烘干 1 h 得到前驱体. 按刘建本等<sup>[11]</sup>报道的方法, 将其中的聚丙烯酸换成了明胶, 前驱体粒子分散后用分光光度计进行表观粒度的比较, 每个前驱体样品平行测定 3 次, 所得透光率的平均值  $Y$  列于表 2 的最后一列.

收稿日期: 2004-01-14, 修回日期: 2004-04-20

基金项目: 广西教育厅科研项目(桂教科研字 2002 第 316 号); 广西大学博士启动基金(2001 年); 广西大学创新实践基金资助项目(2003 年)

作者简介: 姜求宇(1970-), 男, 广西玉林市人, 硕士, 讲师, 主要从事优化设计及材料的应用研究; 廖森, 通讯联系人, E-mail: liaosen@gxu.edu.cn.

### 2.3 数据处理

均匀设计实验法倚重于对实验数据进行回归分析处理从而获得丰富的信息. 对表 2 的数据用微机进行逐步回归分析<sup>[12]</sup>处理, 所得到的方程及相应的参数如下:

$$Y=40.18572+12.75114(X_1-1.6)+0.8934932(X_3-30)+(-1.859524)(X_1-1.6)(X_3-30)+(-1.986016 \times 10^{-2})(X_2-60)^2(X_1-1.6)+(-0.2332191)(X_3-30)^2(X_1-1.6).$$

$B_0=40.18572$ (常数项),  $F=1672.66$ ( $F$  统计量),  $R=0.999761$ (相关系数),  $S=0.2338624$ (标准偏差),  $F_0=1.5$ ( $F$  临界值). 经  $F$  检验获悉, 方程各项及总方程均通过了  $\alpha=0.01$  的  $F$  显著性检验.

### 2.4 各因素影响动态分析

用网格法<sup>[13]</sup>对回归方程进行最优化计算, 所得到的优化工艺参数为:  $X_1=1.0$ ,  $X_2=20 \mu\text{L}$ ,  $X_3=40 \text{ min}$ ,  $Y=85.7\%$ . 回归方程中各因素对  $Y$  的贡献比较复杂, 为了获取直观的信息以指导进一步的实验研究, 可进一步分析回归方程中各因素对  $Y$  的动态影响. 具体的方法是: 将待分析的因素作自变量, 回归方程中其余因素以优化工艺参数值代入作常数项处理, 从而确定  $Y$  与待分析因素之间的关系. 按此法由回归方程变换得到的方程如下:

$$Y=49.120652-60.942266(X_1-1.6),$$

$$Y=66.62026+1.1916096 \times 10^{-2}(X_2-60)^2,$$

$$Y=51.6007916+2.0092076(X_3-30)+0.13993146(X_3-30)^2.$$

由上述方程可见,  $X_1$  对  $Y$  的影响为负相关的直线,  $X_1$  越小,  $Y$  值越大, 为了得到粒径较小的前驱体,  $X_1$  在实验范围内取最小值.

$X_2$  对  $Y$  的影响为一条开口向上的抛物线,  $X_2$  越小或者越大时,  $Y$  值越大, 考虑到  $X_2$  小对应的成本低, 故  $X_2$  在实验范围内应取最小值. 在优化工艺条件下, 适量的表面活性剂能有效降低前驱体小粒子的表面能, 抑制粒子的团聚现象, 有利于得到尺寸较小的前驱体粒子. 因  $Y$  随  $X_2$  减小而增大, 在进一步实验中, 可适当减小表面活性剂的用量, 既可能得到更好的结果, 又可以降低合成的成本.

而  $X_3$  对  $Y$  的影响作图, 为一条开口向上的抛物线的右边部分, 总的趋势是  $X_3$  越大,  $Y$  值越大, 这表明研磨时间越长得到的前驱体粒子便越小, 所以研磨时间在实验范围内应取最大值. 另外, 适当的研磨时间可使反应物微粒充分接触反应, 从而保证产物的收率.

### 2.5 实验验证与表征结果

用优化工艺参数进行实验, 实验所得的前驱体粉末

的透光率  $Y=85.2\%$ , 接近理论预报值  $85.7\%$ .

把所得到的前驱体在  $350^\circ\text{C}$  下热分解  $2 \text{ h}$ , 得到裂解产物. 图 1 与图 2 分别为验证实验得到的前驱体及其裂解产物的 XRD 图. 经计算机检索获知, 图 1 的衍射峰位置与 PDF 卡 08-0449 号菱方(三方)晶系的碳酸锌一致, 无杂质峰; 图 2 与 PDF 卡 65-3411 号六角晶系氧化锌的谱图相吻合, 无杂质峰. 图 1, 2 的基线比较平滑, 衍射峰尖锐, 说明前驱体碳酸锌及其热分解的产物氧化锌均为结晶良好的晶体.

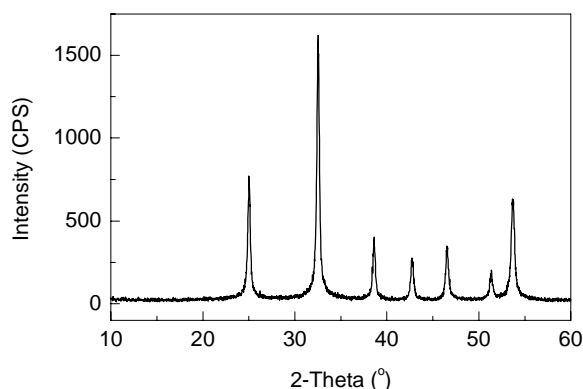


图 1 碳酸锌产物的 XRD 图

Fig.1 XRD spectrum of the zinc carbonate

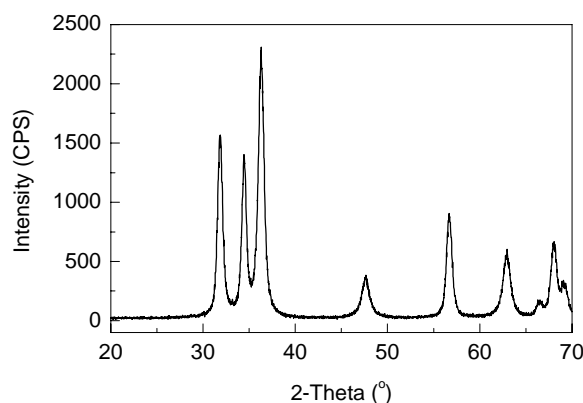
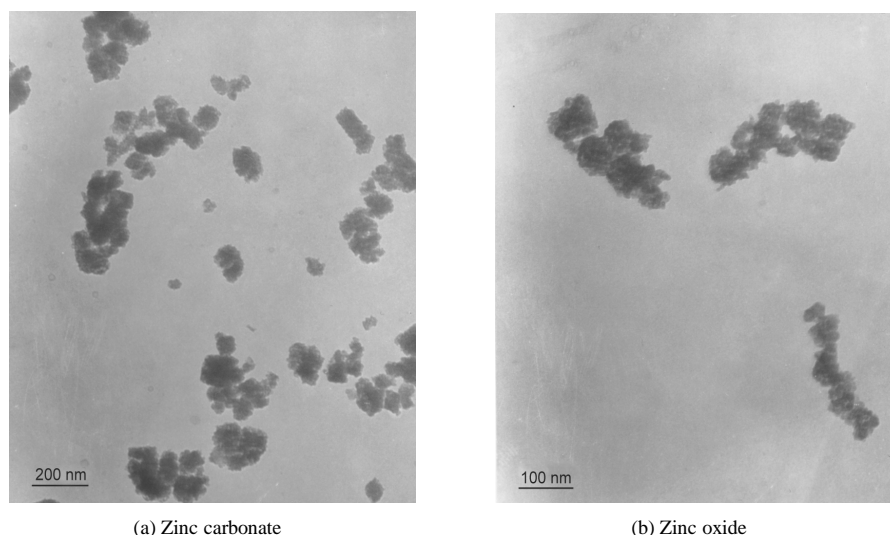


图 2 氧化锌产物的 XRD 图

Fig.2 XRD spectrum of zinc oxide

采用  $2\theta < 50^\circ$  的 3 条主要衍射峰的半峰宽  $\beta$ , 根据 Scherrer 公式  $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$  计算, 式中  $D$  为粒子直径,  $K=0.9$  为 Scherrer 常数,  $\lambda=0.15406$  为 X 射线波长. 得到碳酸锌及氧化锌粉末的一次粒子的平均粒径分别约为  $35$  及  $20 \text{ nm}$ . 图 3 为碳酸锌及氧化锌的 TEM 图, 由图可见, 其一次粒子的大小与 Scherrer 公式的计算结果基本一致.



(a) Zinc carbonate

(b) Zinc oxide

图3 碳酸锌和氧化锌产物的 TEM 图

Fig.3 Images of zinc carbonate and zinc oxide

### 3 液相与固相反应的对比

设计用碳酸氢铵与硫酸锌进行固相反应,探索合成碱式碳酸锌的新方法,但得到的产物却是碳酸锌晶体,与此形成鲜明对比的是,凌远兵等<sup>[2]</sup>及时文中<sup>[4]</sup>的报道表明,用硫酸锌与碳酸氢铵在水溶液中反应得到的是碱式碳酸锌,而不是碳酸锌,这说明固相反应的机理与液相反应不同。

固相反应可分为四个阶段:扩散-反应-成核-生长,即在热力学可行的条件下,固相反应的发生起始于两个反应物分子的扩散接触,接着发生化学作用,生成产物分子;当产物分子集积到一定大小,才能出现产物的晶核,从而完成成核过程;随着晶核的长大,达到一定的大小后便出现产物的独立晶相<sup>[8]</sup>。固相反应通常以研磨的方法使反应物充分混合,研磨是一种增加反应物分子接触、促进其扩散的有效手段,但不是一种动力学化学过程(即物质在机械能作用下发生化学反应),虽然研磨的确可使反应的速度加快,但固相反应的速度更大程度上依赖于固体在一定温度下的可扩散性<sup>[14]</sup>。另外,固相反应进行与否在很大程度上取决于缺陷浓度<sup>[15]</sup>。本工作通过充分混合研磨,使反应物  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  中的结晶水释放出来,一方面在晶格中产生了缺陷,另一方面在反应物表面形成液膜,使部分反应物溶解,溶解的反应物在液膜中有较快的传质速度,从而能加快固相反应的速度。相比之下,溶液中没有缺陷的概念,溶液中反应物分子处于溶剂的包围中,分子碰撞的机会各向相等,因而反应主要由反应物的分子结构决定。在固相反应中,反应物的晶格是高度有序排列的,晶格分子的移动相对较为困难,只有合适取向的晶面上的分子足够靠近,才

能提供合适的反应中心,使固相反应得以进行,固相反应的这一特征提供了合成新化合物的独特途径<sup>[8]</sup>。

我们认为,固相反应与液相反应的差异导致了本工作合成的前驱体是结晶良好的碳酸锌而不是碱式碳酸锌,尽管碳酸锌及碱式碳酸锌经高温裂解均可以得到纳米氧化锌,不过碳酸锌是晶化良好的晶体,与晶化不完全的碱式碳酸锌相比,洗涤、分离更容易一些,而且对杂质的吸附也相对少一些。

### 4 结论

(1) 室温固相反应合成纳米氧化锌的前驱体不但可行,而且还可以得到液相法所无法获得的碳酸锌纳米晶。

(2) 应用基于均匀设计、回归分析及最优计算的数据挖掘,所获取的信息有助于规划进一步的实验,从而对实验条件实现最优控制。

#### 参考文献:

- [1] Jing L Q, Xu Z L, Shang J, et al. The Preparation and Characterization of ZnO Ultrafine Particles [J]. Mater. Sci. Eng., 2002, A332: 356-361.
- [2] 凌远兵,李晋林,黄淑兰,等. 碱式碳酸锌的制备及其热解性能 [J]. 化工冶金, 1997, 18(1): 63-66.
- [3] 郭胜惠,彭金辉,范兴祥,等. 微波煅烧碱式碳酸锌制取氧化锌 [J]. 有色金属, 2002, 54(4): 53-55.
- [4] 时文中. 碳酸氢铵法制备活性氧化锌的理论研究 [J]. 天中学刊, 2002, 17(2): 18-21.
- [5] 张宪玺,王晓娟,翟冠杰,等. 碱式碳酸锌煅烧制备纳米氧化锌 [J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 1037-1041.
- [6] 马正先,韩跃新,刘春生,等. 碱式碳酸锌热分解机理及动力学 [J]. 中国工程科学, 2003, 5(10): 78-82.
- [7] 张永康,刘建本,易保华,等. 常温固相反应合成纳米氧化锌 [J]. 精细化工, 2000, 17(6): 343-344, 355.

- [8] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学 [J]. 无机化学学报, 1999, 3(5): 273–292.
- [9] 吉根林, 帅克, 孙志挥, 等. 数据挖掘技术及其应用 [J]. 南京师大学报(自然科学版), 2000, 23(2): 25–27.
- [10] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表 [M]. 北京: 科学出版社, 1994. 13–52.
- [11] 刘建本, 陈上, 吴竹青, 等. 纳米氧化锌水溶胶的紫外-可见光特性 [J]. 精细化工, 2002, 19(2): 93–94, 111.
- [12] 周纪芎. 实用回归分析方法 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 95–121.
- [13] 夏念凌. 最优化问题的计算机实用算法 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1990. 1–79.
- [14] 雷立旭, 忻新泉. 室温固相反应与固体结构 [J]. 化学通报, 1997, (2): 1–6.
- [15] 忻新泉, 郑丽敏. 固相配位化学反应 [J]. 化学通报, 1992, (2): 23–28, 49.

## Synthesis of Zinc Carbonate Nano-crystals with a Novel Method and Data Mining

JIANG Qiu-yu, LIAO Sen, WANG Jian-she, GUAN Yu-shi, LUO Fen, ZHANG Kai-fen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China)

**Abstract:** Solid state reaction occurred when  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  powders were mixed and grinded at room temperature with surfactant PEG-400 added. Then, the soluble inorganic salts were removed by washing with water, and the fully crystallized and pure nanometer zinc carbonate precursor was obtained after it was dried. This was a new and simple method for synthesizing precursor of zinc oxide. Based on the uniform design, stepwise regression and optimization calculation, data mining was conducted to the small database from synthesis of nanometer zinc carbonate. The optimization parameters of the experiment were gained: 1:1 in molecular ratio of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  to  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (based on 10 mmol of Zn), 20  $\mu\text{L}$  in volume of PEG-400, and 40 min in grinding time. Under such conditions, the average diameter of particles for the zinc carbonate powder was about 35 nm. The nanometer zinc oxide was obtained when the zinc carbonate was pyrolyzed at 350 for 2 h, and its average diameter of particles was about 20 nm.

**Key words:** nanometer zinc carbonate; data mining; room temperature solid state reaction; uniform design