第 10 期 2002 年 10 月

无机 化 学 学 报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 18, No. 10 Oct.,2002

研究简报

碱式碳酸锌煅烧制备纳米氧化锌

张宪玺 王晓娟 翟冠杰 姜建壮* (山东大学化学与化工学院,济南 250100)

关键词:	纳米	氧化锌	煅烧	过程分析
分类号:	0614			

ZnO 作为一种用途广泛的传统功能材料,具有 独特的物理、化学性能, 被广泛应用于变阻器^{[11}、气 体敏感材料^{[21}、透明导电材料^[3]以及光子材料^[4]等 重要领域。随着纳米科学与技术的发展,纳米 ZnO 的制备、特性及其应用也越来越受到人们的关注,关 于纳米 ZnO 的制备也发展出了多种方法,如溶液沉 淀法^[5-7]、超声辐射沉淀法^[8]、微乳液法^[9]以及水热 法^[10,11]等等。溶液沉淀法由于其操作简便、成本低 廉、易于工业化等特点尤其受到关注。然而,我们发 现在已有的文献中关于纳米氧化锌的制备条件及表 征手段仍然众说纷纭,相互之间差异很大,这就给进 一步的实验改进和工业化开发造成了一定的困难和 混乱。

本文通过对碱式碳酸锌前驱体的热失重分析以 及在不同温度下煅烧产物的红外光谱、X 射线衍射 谱和透射电镜分析,推断了碱式碳酸锌热分解转变 成氧化锌的各步过程,确定了碱式碳酸锌的最佳分 解温度,并发现了 X 射线衍射谱在鉴定物质纯度方 面的局限性。

1 实验步骤

本文制备方法参考文献^[5],所用试剂均为分析 纯。将15g Zn(NO₃)₂·6H₂O和9g Na₂CO₃分别溶于 90mL的去离子水中,在快速搅拌下混合,得到胶状 沉淀。在文献^[5]中,离心分离后,先用去离子水洗涤 数次,再用稀氨水洗,最后用无水乙醇洗。由于粉体 的分散性能与粉体的表面电位有关,表面电位偏离 等电点越大,粉体分散性能就越好^[12]。碱式碳酸锌 沉淀条件为碱性,表面电位为负,采用蒸馏水洗涤将 使溶液环境向等电点移动,从而使颗粒团聚加剧,因 此我们省去了去离子水洗涤的步骤,直接用 0.1mol・L⁻¹的稀氨水洗涤前驱体以保持粉体表面 的电位,控制前驱体的团聚程度,再用无水乙醇洗 涤,洗涤时均配以超声振荡。以上操作均在室温下、 空气气氛中进行。产物自然晾干后,常温真空干燥一 昼夜,即得到前驱体碱式碳酸锌。

将所得前驱体进行热失重分析,在 METTLER TOLEDO TGA/SDTA851 热重分析仪上进行, 氮气 保护,氮气流量为40mL·min⁻¹,分析范围为40~ 700℃, 升温速率为 20℃ · min⁻¹, 所得 TG-DTG-DTA 曲线如图1所示。取适量该前驱体样品分成6份,分 别在 200、220、250、300、400 和 500℃下煅烧 2 小 时,所得产物及前驱体分别进行表征。红外光谱在 Nicolet 20SX 型 FTIR 红外光谱仪上进行, 分辨率为 2cm⁻¹,扫描次数为 32 次,所得谱图如图 2 所示。X 射线衍射在日本理学 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪 上进行, CuKα辐射, 工作电压 40kV, 工作电流 50mA, 以 1° · min⁻¹的扫描速率在 10°~70°范围内 连续扫描记录衍射曲线,所得谱图如图3所示。形貌 观察采用 JEOL TEM-1200EX 型透射电子显微镜进 行,最高加速电压120kV,最高放大倍数为100万 倍,最高分辨率为1、4Å,所得照片如图4所示。

нггг

收稿日期:2002-05-15。收修改稿日期:2002-07-25。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171028),国家科技部 973 项目(No. 2001CB6105-04, 2001CB6105-06)和山东省自然科学基金资助项目(No. Z99B03, Y2001B05)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: jzjiang@ sdu. edu. cn

第一作者:张宪玺,男,24岁,博士生;研究方向:纳米材料合成。

第 18 卷

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG-DTA 曲线

热失重分析所得 TG-DTG-DTA 曲线如图 1 所示。从图中可以看出,在 60℃到 110℃区间有微量的失重,应为颗粒表面吸附水分的脱附造成的。 从 140℃到 300℃为一个主要的失重带,为 OH⁻和 CO₃²⁻的分解过程。失重率为 24.20%,与按 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ 计算所得的理论失重率 25.96% 相接近,表明前驱体是 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂。从图中可以 看出,前驱体在 300℃时已基本分解完全,因此选择 反应温度为 300℃是合适的。TG 曲线只有一个平 台,DTG 和 DTA 曲线均只在 250℃左右有一个明显 的峰,表明前驱体中 OH⁻和 CO₃²⁻的分解基本上是 同步进行的,并没有分为两个阶段分别分解。



图 1 前驱体 TG-DTG-DTA 曲线 Fig. 1 TG-DTG-DTA curve of the precursor

2.2 红外光谱

图 2 中 a、b、c、d、e、f 和 g 分别为前驱体和 200、 220、250、300、400 和 500℃下煅烧 2h 所得产物的红 外光谱。

从图中可以看出, 在前驱体红外光谱 a 中, 450cm⁻¹ 处没有氧化锌的特征吸收峰。到了 200℃热 分解产物图谱 b 上, a 图中 450cm⁻¹ 左右两侧的两 个小峰已经合并成了一个较强的吸收峰, 这表明已 经有氧化锌生成了, 这与 TG-DTG-DTA 曲线上 200℃时前驱体已经有部分发生分解相符合。在 220℃热分解产物图谱 c 中, 450cm⁻¹ 左右的宽大吸 收峰进一步增强, 而 700~1100cm⁻¹ 区间的一些较



- 图 2 前驱体及不同温度下所得产物的红外光谱
- Fig. 2 IR spectra of precursor and products obtained at different temperatures
 - (a) precursor; (b) 200°C; (c) 220°C;
 - (d) 250℃; (e) 300℃; (f) 400℃; (g) 500℃

尖锐的吸收峰大大减弱,只剩下一些微弱的波动曲 线: 1383cm⁻¹和1505cm⁻¹的两个强吸收峰也大大 减弱,分裂为三个吸收峰。当温度达到 250℃时,450 cm⁻¹的吸收峰已经变得很强,而 700~1100cm⁻¹区 间的吸收峰已经只剩下几个小鼓包, 1380~ 1630cm⁻¹区间的三个吸收峰进一步减弱。这表明 450cm⁻¹ 左右的吸收峰强度随氧化锌的生成逐渐增 强,确实是氧化锌的特征吸收峰;而700~1100cm⁻¹ 区间与 1380~1630cm⁻¹ 区间的吸收峰强度随碱式 碳酸锌的分解而减弱,表明它们是与化合物中的氢 氧根和碳酸根相关联的吸收峰。在300℃分解所得 产物的红外光谱如图中 e 所示, 与氧化锌的标准图 谱相对照,发现除了吸收峰的位置发生蓝移(这是颗 粒粒径大大减小的标志)之外,氧化锌的特征吸收峰 均出现,且峰形与标准图谱相一致,因此在这个温度 下反应物基本上是分解完全的。

图中 450cm⁻¹ 处的峰为氧化锌的特征吸收峰。 文献^[5]认为 1384 和 1625cm⁻¹ 处的峰为少量未分解 的中间产物 ZnCO₃ 的吸收峰。708、834 和 1384cm⁻¹ 处的吸收峰在文献^[6] 中被指认为 CO₃²⁻的晶格振动 引起的吸收峰。然而在一项关于分析纯氧化锌的分 析中,作者将 880cm⁻¹、1053cm⁻¹和 1383cm⁻¹处的 吸收带以及 1500~1600cm⁻¹ 处的吸收峰看作是 Zn-O 的振动吸收带^[13],根据本文的分析,我们认为 这些峰可能是由于分析纯的氧化锌样品中含有的微 量碱式碳酸锌引起的。与 400℃和 500℃分解产物的 谱 图 相比较, 图中 300℃分解产物的谱图在

· 1039 ·

1384cm⁻¹ 和 1450cm⁻¹ 残存的微弱吸收峰表明 300℃分解产物中可能还存在微量的 ZnCO₃。

以上红外图谱中均在 3430cm⁻¹ 处有一宽大的 吸收峰, 该峰为形成分子间氢键的 OH 的伸缩振动 吸收带^[7],表明样品中存在大量的氢氧根。随着温度 的升高, 该峰明显变弱,表明样品中氢氧根大量分 解。在 1635cm⁻¹ 处在 a、b、c 谱线中均有一个肩峰, 在 d、e、f、g 谱线中各成为一个独立的峰出现, 该峰 为自由水的 H-O-H 弯曲振动峰^[14],表明各个温度下 获得的产物在测定时均含有水分, 该水分应为在制 样及测试过程中吸收的空气中的水分。

2.3 X射线衍射谱

图 3 中 a、b、c、d、e、f 和 g 分别为前驱体和 200、 220、250、300℃、400℃和 500℃下煅烧所得产物的 X 射线衍射图谱。由图中可以看出, a 曲线上 2 θ 等 于 13. 2°、32. 9°和 36. 2°等处碱式碳酸锌的三个特征 衍射峰都已出现, 与 PDF 卡 19-1458 符合很好, 表明 是碱式碳酸锌微晶。从 220℃以后的各个图谱的衍 射峰均与六方氧化锌的 PDF 卡 36-1451 符合良好, 没有不能与 PDF 卡匹配的衍射峰。从前驱物图谱与 300℃热分解产物的图谱的比较来看, 二者差别很



图3 前驱体及在不同温度下所得产物的 XRD 谱图

- Fig. 3 XRD spectra of precursor and products obtained at different temperatures
 - (a) precursor; (b) 200°C; (c) 220°C;
 - (d) 250℃; (e) 300℃; (f) 400℃; (g) 500℃

大. 几乎没有相同的峰. 表明是两种截然不同的物 质。在 200℃热分解产物的图谱中, 峰形仍很混乱, 但仔细分辨可以看出、氧化锌的七个标准衍射峰已 经初露端倪,这表明已经开始有氧化锌的相形成,这 与 TG-DTG-DTA 曲线和红外光谱的分析结果是一 致的。对于 220℃ 分解产物的 X 射线衍射图谱, 可以 看到七个主要的特征衍射峰已经形成,而其它杂相 衍射峰已经基本消失。这表明达到 220℃时,样品的 相结构已经与氧化锌的相非常接近。到 250℃时,样 品的相结构已经与氧化锌的相完全吻合、然而从 TG-DTG-DTA 曲线和红外光谱的分析结果可以知 道,此时碱式碳酸锌并未完全分解,只达到了总的失 重量的一半左右、产物中必然还含有相当数量的氢 氧根和碳酸根。因此,这反过来说明了一个问题,单 纯靠 X 射线衍射图谱中是否出现了目标产物的特 征衍射峰来判断产物是否纯是不够可靠的。从 300℃到 500℃, 衍射峰渐趋尖锐, 表明氧化锌颗粒 逐渐长大,晶形生长更加完整,这与纳米尺度范围内 颗粒尺寸越小衍射峰越容易发生宽化是相符合的。

2.4 透射电镜照片

图 4 所示为前驱体和不同温度下所得产物的透 射电镜照片。由图中可以看出,前驱体碱式碳酸锌为 椭球状微晶,颗粒尺寸较大,约为10~70nm。当在 200℃加热 2h 之后,有部分微晶已经碎裂成更小的 颗粒,也仍有部分微晶仍然保持较好的晶形,这表明 在 200℃加热 2h 只是使前驱体发生了小部分的分 解。这与前面 TG-DTG-DTA、IR 和 XRD 的分析结果 是一致的。当在 220℃ 加热 2h 后, 大部分微晶已经 碎裂成更小的颗粒,其单个颗粒尺寸约为6~20nm, 已经基本不存在保持较好晶形的碱式碳酸锌大颗粒 了。这表明前驱体分解程度进一步加剧、与前面 TG-DTG-DTA、IR 和 XRD 的分析结果也是一致的。 当在 250℃加热 2h 后,颗粒开始出现团聚,团聚体 尺寸约为10~120nm, 单个颗粒尺寸为10~30nm, 与 220℃产物相比有所增大。这表明在前驱体分解 的同时,生成的氧化锌已经开始生长。当在 300℃加 热 2h 后, 单个颗粒大小分布约为 8~35nm, 表明有 些颗粒发生了进一步的分解而减小,也有些颗粒进 一步生长而增大。图中也出现了较密实的团聚体,表 明在此温度下已经开始有硬团聚发生。400℃分解产 物的照片显示颗粒已经长大,而且团聚情况已经比 较严重。500℃下分解产物的照片显示颗粒已经长得

TIT





相当大,平均粒径已经达到 50nm 左右。

从以上分析可知,纳米碱式碳酸锌热分解制备 纳米氧化锌经历了如下过程:前驱体碱式碳酸锌在 140℃左右开始缓慢分解,在分解过程中伴随着碱式 碳酸锌微晶的碎裂。至220℃左右微晶基本都已碎 裂,但分解仍不完全,这时的混合物的晶相已经基本 表现为氧化锌的晶相。至250℃左右,碱式碳酸锌迅 速分解,大量氧化锌生成并开始生长,混合物的晶相 已经表现为典型的氧化锌的晶相。这时仍有少部分 前驱体未完全分解,虽然从 XRD 图谱中不能直接观 察到其晶相信息,但从 TG-DTG-DTA 曲线和 IR 图谱 中能够得到其存在的佐证。至300℃时,前驱体基本 完全分解为氧化锌,并开始有团聚现象发生。温度 继续升高,颗粒粒径逐步长大,团聚情况也逐步加 剧。

3 结 论

根据以上分析,对于碱式碳酸锌热分解制备纳 米氧化锌的最佳工艺,应选择加热分解温度为 300℃左右。温度太低则前驱体分解不完全,产物纯 度不高;温度太高则产物颗粒增大,且可能导致严重 的团聚,影响产物的质量。另外对于产物的表征分析 应借助TG-DTG-DTA、IR、XRD 和 TEM 等多种手段, 尤其不能单独根据 XRD 一种分析结果就得出得到 目标产物的结论。

TT 1 1 TT

第 10期

参考文献

- [1] Gupta Tapan K. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73(7), 1817.
- [2] Yoon Dang Hyok, Yu Ji Haeng, Choi Gyeong Man Sensors and Actuators B, 1998, 46, 15.
- [3] Ataev B. M., Bagamadova A. M., Mamedov V. V. et al Materials Science and Engineering B, 1999, 65, 159.
- [4] Chen Yefan, Bagnall Darren, Yao Takafumi Materials Science and Engineering B, 2000, 75, 190.
- [5] HE Yong-Ning(何勇宁), SHEN Xiao-Liang(沈孝良), MA Li-Dun(马礼敦) Yingyong Huaxue(J. Appl. Chem.), 1996, 13(4), 92.
- [6] LIU Chao-Feng(刘超峰), HU Xing-Fang(胡行方), ZU Yong(祖 庸) Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mat.), 1999, 14(3), 391.
- [7] Rodríguez-Paéz J. E., Caballero A. C., Villegas M. et al J. Euro. Ceram. Soc., 2001, 21, 925.
- [8] WANG Wen-Liang(王文亮), LI Dong-Sheng(李东升),
 HOU Xiang-Yang(侯向阳) et al Huaxue Yanjiu Yu

Yingyong (Chem. Res. Appl.), 2001, 13(2), 157.

- [9] YU Bao-Long (余保龙), ZHANG Gui-Lan (张桂兰), TANG Guo-Qing (汤国庆) et al Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sin.), 1995, 11(7), 587.
- [10]Chen D. R., Jiao X. L., Cheng G. Solid State Commun., 2000, 113, 363.
- [11] ZHANG Jun(张 军), SUN Ling-Dong(孙聆东), LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯化) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 2002, 18(1), 72.
- [12]LI Qiang(李 强), GAO Lian(高 濂), LUAN Wei-Ling (栾伟玲), YAN Dong-Sheng(严东生) Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.), 1999, 14(5), 813.
- [13] ZHANG Li-Hua(张丽华), WANG Zi-Chen(王子忱), LI Xi(李 熙), XU Bao-Kun(徐宝琨), ZHAO Mu-Yu(赵慕 愚) Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis), 1993, 2, 116.
- [14] Nyquist Richard A., Kagel Ronald O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press: New York and London, 1971.

Nanometer ZnO Preparation through Basic Zinc Carbonate Calcination

ZHANG Xian-Xi WANG Xiao-Juan ZHAI Guan-Jie JIANG Jian-Zhuang* (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

The reaction process of nanometer ZnO preparation through basic zinc carbonate calcination was investigated via TG-DTG-DTA, IR, XRD and TEM methods. The spectra features and morphology variations of precursor and target products calcinated at different temperatures were investigated. The reaction process was deduced to be three stages, which include breaking of precursor crystallites, their decomposition, and growth of ZnO crystal nucleus. The most appropriate temperature for this reaction was demonstrated to be about 300°C.

Keywords: nanometer zinc oxide calcination process analysis