

研究简报

单分散超细 ZnO 粉体的制备与表征

王金敏 高 濂*

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

关键词: 减压蒸馏 单分散 超细 ZnO
分类号: O613.3 O614.24*1 TB383

氧化锌是一种用途广泛的功能材料, 可用作压敏变阻器、气敏传感器、发光器件、能量转换器、橡胶添加剂、颜料、化妆品、抗菌剂等^[1-4]。材料的超细化使其具有许多传统材料所无法比拟的独特性能。例如, 由于颗粒尺寸的减小, 材料的比表面积大大提高, 催化性能得以提高^[5]; 作为添加剂用于塑料、涂料以及纺织品中, 小颗粒更容易均匀分散于基体中^[6]; 颗粒细化可使陶瓷的烧结温度大幅度降低^[7]。由于氧化锌具有重要的应用价值和许多新颖的特性, 因此超细氧化锌的制备已成为材料制备领域的研究热点之一^[8-10]。

目前制备超细氧化锌粉体的方法已有很多, 如溶胶-凝胶法^[11]、均相沉淀法^[12]、水热法^[13]、喷雾热解法^[14]、电弧等离子体法^[15]等, 但这些方法使用的原料或设备价格较高而使工业化生产受到限制。而直接沉淀法^[16, 17]具有工艺简单、操作简便、对设备要求低、容易批量生产等优点。但是由于液体的表面张力和颗粒间范德华力的作用, 颗粒的尺寸越小就越容易团聚^[18]。因此, 许多防止超细粉体颗粒团聚的技术已被研究并用于超细粉体的制备过程中, 如溶剂置换、超临界干燥、冷冻干燥、真空干燥以及使用各种表面活性剂等^[19-21]。但是这些技术仍存在一些不足之处, 如有机溶剂浪费严重、表面活性剂分解温度较高、污染环境、设备昂贵、效率低等。

共沸蒸馏技术可以有效去除前驱体吸附的水分子, 从而避免硬团聚的形成^[22]。正丁醇被选作脱水剂是因为它具有如下优点: (1) 正丁醇的表面张力

($\gamma_{\text{正丁醇}} = 27.18 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 大约只有水的 $1/3$ ($\gamma_{\text{水}} = 75.83 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)^[23]; (2) 正丁醇分子具有较大的空间位阻; (3) 正丁醇与水可形成共沸混合物, 其中水的组成高达 42.5%^[23], 因此正丁醇的脱水效率较高; (4) 被蒸馏出来的正丁醇可以方便地回收。对非均相蒸馏来说, 对体系的充分搅拌是一个难题, 尤其在大规模制备、比较高的温度下蒸馏时, 如果体系内部存在较大的温度差异, 则容易形成暴沸现象, 严重时会导致蒸馏容器的破裂。减压蒸馏技术可以大幅度降低体系的沸点, 使水分子的去除可以在较低的温度甚至可以在室温下进行。同时采用旋转蒸发仪代替一般的蒸馏装置, 体系的混合可通过容器的旋转来完成, 而不必使用各种搅拌装置。本实验用正丁醇作溶剂, 通过对沉淀与正丁醇混合体系在旋转蒸发仪中进行减压蒸馏处理, 成功制备出了单分散的超细氧化锌粉体。

1 实验部分

1.1 粉体制备

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用蒸馏水溶解, 配制成浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液; 将浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 稀释至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在磁力搅拌下, 将 230 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢滴入 300 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。将得到的白色沉淀用蒸馏水洗涤、抽滤, 反复数次, 得到滤饼。将滤饼分为两份, 一份与正丁醇充分混合后转入烧瓶中, 在旋转蒸发仪上进行减压蒸馏处理, 水与正丁醇被全部蒸馏出来

收稿日期: 2003-05-22。收修改稿日期: 2003-07-01。

国家重点基础研究发展规划资助项目 (No. G1999064506)。

* 通讯联系人。E-mail: liangaoc@online.sh.cn

第一作者: 王金敏, 男, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料制备及性能研究。

直至沉淀完全干燥, 所得前驱体记为 (a); 另一份用无水乙醇洗涤两次后, 放入烘箱干燥, 干燥产物记为 (b)。将一部分前驱体 (a) 在 200℃ 煅烧 2h, 得到的粉体记为 ZnO-(a); 再将前驱体 (a) 和 (b) 放入马弗炉中, 在 300℃ 煅烧 2h, 得到的粉体分别记为 ZnO-(b) 和 ZnO-(c)。按同样的方法, 只是将两种溶液的滴加顺序交换一下, 即将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 其它步骤与 ZnO-(c) 的制备相同, 最后得到的粉体记为 ZnO-(d)。

1.2 表征

粉体的晶相组成用 Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, 40kV, 60mA) 表征; 粒子形貌用 JEM-200CX 型透射电子显微镜观察; 比表面积用 Micromeritics ASAP 2010 型氮吸附仪由 BET 法测定; 前驱体的热分解行为用 Netzsch STA 449C 型综合热分析表征, 空气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的生成

用氨水作沉淀剂制备超细氧化物粉体时, 一般将盐溶液滴入过量氨水中来制备沉淀, 即采用返滴定法。虽然锌离子与氨水可生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (或水合氧化锌) 沉淀, 但当氨水过量时, 此沉淀与氨水会生成配合物而溶解, 因此不宜采用返滴定法制备超细氧化锌粉体, 而应将沉淀剂氨水滴入稍过量的硝酸锌溶液中。本实验中 ZnO-(a)、ZnO-(b) 和 ZnO-(c) 的制备均符合上述要求, 为了比较滴加顺序对所制备的超细氧化锌粉体的影响, 采用返滴定法制备 ZnO-(d)。

2.2 前驱体的热分解行为

为防止纳米粒子团聚, 实验中用正丁醇及乙醇取代沉淀颗粒表面的水分子。为确定纳米氧化锌粉体适宜的煅烧温度, 分别对前驱体 (a) (经正丁醇共沸蒸馏处理)、(b) (经无水乙醇洗涤处理) 进行差热-热重分析, 图 1(a)、(b) 分别为两前驱体 (a)、(b) 的 TG-DSC 曲线。在前驱体 (a) 的 DSC 曲线上, 在 135℃、197℃ 和 260℃ 左右共有 3 个吸热峰; 而在前驱体 (b) 的 DSC 曲线上, 同样有 3 个吸热峰, 分别在 128℃、149℃ 和 308℃ 左右, 而且在 292℃ 左右有一个放热峰。不难看出, 两条曲线的 3 个吸热峰除第一个位置相差不大外, 其余两个相差较大。考虑到两

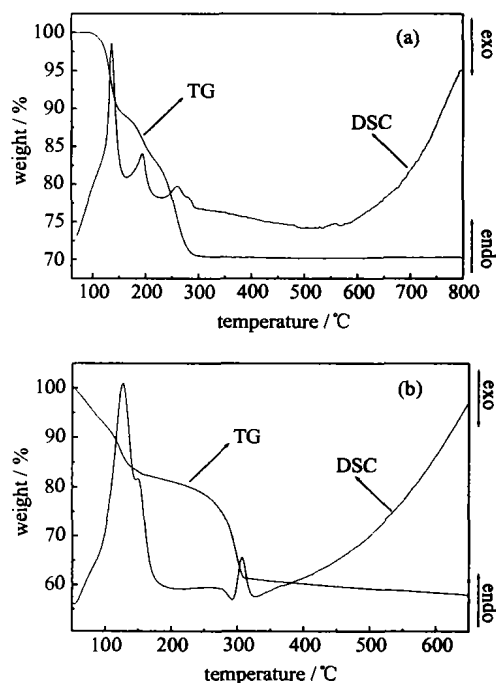


图 1 减压蒸馏和乙醇洗涤得到的两种前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of the precursors obtained by (a) the decompressed distillation process and (b) washing with absolute ethanol

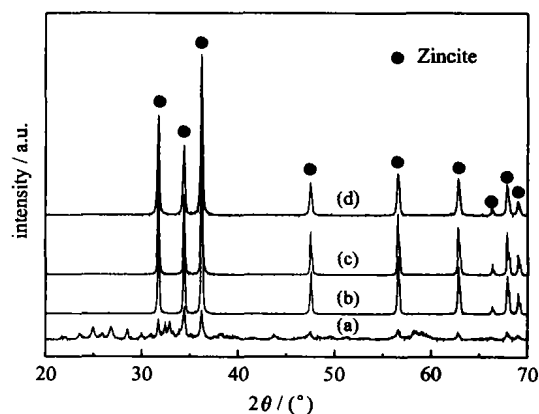


图 2 几种超细氧化锌粉体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the samples

(a) ZnO-(a); (b) ZnO-(b); (c) ZnO-(c); (d) ZnO-(d)

前驱体是同一种沉淀, 只是后处理工艺有所不同, 因此可以确定第一个吸热峰是由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的热分解而引起的。在它们相应的 TG 曲线上, 第一个吸热峰均对应于一个明显的失重阶段。两 DSC 曲线的第二、三个吸热峰不能对应是因为两前驱体吸附的有机物不同, 因此这两个吸热峰应该是由前驱体吸附

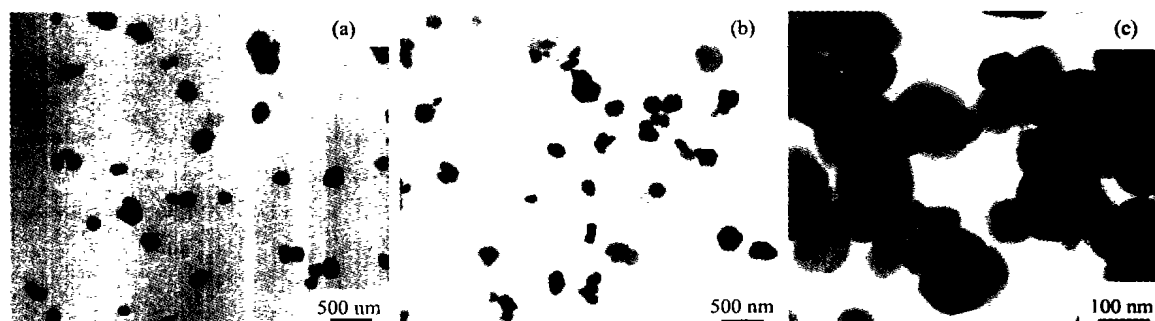


图 3 几种超细氧化锌粉体的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photos of superfine particles

(a) ZnO-(b); (b) ZnO-(c); (c) ZnO-(d)

的有机基团的脱附及分解而引起的, 这对应于 TG 曲线上的第二个失重阶段。前驱体 (b) 的 DSC 曲线上的放热峰对应于无定形氧化锌向晶型的转变。前驱体 (a) 的 DSC 曲线上没有出现结晶所对应的放热峰, 可能是由于它所吸附的正丁醇较多且正丁醇分解较乙醇分解吸热多^[23], 而且吸热峰和放热峰位置又较接近, 故粉体吸收的部分热量抵消了结晶所放出的热量。两前驱体 (a)、(b) 的 TG 曲线分别在 290℃ 和 310℃ 后趋于平缓, 表明经减压共沸蒸馏处理的前驱体 (a) 可以在更低的温度下热处理而得到超细氧化锌粉体。

2.3 粉体的晶相组成

图 2 为所得样品的 XRD 谱图。可以看出, 300℃ 煅烧得到的粉体均为结晶很好的红锌矿型氧化锌。减压蒸馏和无水乙醇洗涤得到的两种粉体 ZnO-(b) 和 ZnO-(c) 的 XRD 峰形基本一样, 说明两粉体晶型相同且颗粒尺寸相差无几。用返滴定法制备的超细氧化锌粉体 ZnO-(d) 也只有红锌矿相。200℃ 煅烧得到的粉体 ZnO-(a) 中已生成了氧化锌, 这证实了从 DSC 曲线推测的结果, 即本实验合成的前驱体在约 127℃ 就已分解为氧化锌。ZnO-(a) 的 XRD 谱图还显示除红锌矿型氧化锌外, 还含有其他物质, 说明前驱体分解后还生成了一些杂质, 需要在更高的温度 (如 300℃) 才能被去除。因此, 本实验所得超细氧化锌粉体的煅烧条件应为 300℃ 保温 2h。

2.4 TEM 观察

图 3 为超细氧化锌粉体 ZnO-(b), ZnO-(c) 和 ZnO-(d) 的透射电镜照片。可以看出, 返滴定法制备的超细氧化锌粉体 ZnO-(d) 有团聚且颗粒大小非常不均匀, 这充分显示了返滴定法制备超细氧化锌粉体的弊端。300℃ 煅烧得到的另两种超细氧化锌粉体

ZnO-(b) 和 ZnO-(c) 颗粒尺寸相近, 大多数均为 200 ~ 400nm。两种超细粉体颗粒均呈单分散状态, 相比而言, 用正丁醇作溶剂减压蒸馏比用无水乙醇洗涤得到的超细氧化锌粉体分散得更好。

2.5 比表面积测定

几个样品的比表面积用 BET 法测定, 粉体的平均颗粒尺寸可由以下公式计算:

$$d = 6000 / (\rho \cdot A)$$

其中 d 为颗粒的粒径, 单位 nm; ρ 为粉体的密度, 单位 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; A 为粉体的比表面积, 单位 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。将计算值与 TEM 观察得到的颗粒尺寸进行比较, 将结果列于表 1。由表 1 可以看出, ZnO-(b) 和 ZnO-(c) 的比表面积相差不大, 因此颗粒尺寸的计算值相近, 这与 TEM 直接观察得到的结果一致。由比表面积计算得到的颗粒尺寸与 TEM 观察的结果相符, 说明两种粉体均分散得很好, 这也与 TEM 观察到超细氧化锌粉体颗粒呈单分散状态的结果相吻合。

表 1 ZnO-(b) 和 ZnO-(c) 的比表面积与颗粒尺寸的比较

Table 1 Comparison of the BET Surface Areas and Particle Sizes of the Samples

sample	specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	theoretical particle size / nm	real particle size / nm
ZnO-(b)	3.134	342	200 ~ 400
ZnO-(c)	3.076	348	200 ~ 400

参 考 文 献

- [1] Clarke D. R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, *82*(3), 485.
- [2] Shimizu Y., Lin F. C., Takao Y. et al *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*(6), 1633.
- [3] Gao L., Li Q., Luan W. L. *J. Am Ceram. Soc.*, **2002**, *85*

- (4), 1016.
- [4] Kong Y. C., Yu D. P., Zhang B. et al *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**(4), 407.
- [5] WANG Zhen-Lü(王振旅), MA Hong-Chao(马红超), ZHU Wan-Chun(朱万春) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **2002**, **23**(11), 2163.
- [6] ZHOU Shu-Xue, WU Li-Min *Cailiao Daobao* (*Materials Review*), **2002**, **16**(3), 41.
- [7] GAO Lian(高 廉), LI Wei(李 蔚) *Nanoceramics*(纳米陶瓷), Beijing: Chemical Industry Press, **2001**.
- [8] Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L. *Science*, **2001**, **291**(5510), 1947.
- [9] Zhang J., Sun L. D., Liao C. S. et al *Chem. Commun.*, **2002**, 262.
- [10] Wang L. N., Muhammed M. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**(11), 2871.
- [11] Lakshmi B. B., Dorhout P. K., Martin C. R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**(3), 857.
- [12] LIU Chao-Feng(刘超峰), HU Xing-Fang(胡行方), ZU Yong(祖 庸) et al *Wuji Cailiao Xuebao* (*J. Inorganic Materials*), **1999**, **14**(3), 392.
- [13] Li W. J., Shi E. W., Zheng Y. Q. et al *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, **20**(15), 1381.
- [14] Zhao X. Y., Zheng B. C., Li C. Z. et al *Powder Technol.*, **1998**, **100**(1), 20.
- [15] Dong L. F., Cui Z. L., Zhang Z. K. *Nanostruct. Mater.*, **1997**, **8**(7), 815.
- [16] Rodriguez-Paze J. E., Caballero A. C., Villegas M. et al *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, **21**(7), 925.
- [17] YI Qiu-Shi(易求实), WU Xin-Ming(吴新明), TAN Zhi-Cheng(谭志诚) et al *Wuji Cailiao Xuebao* (*J. Inorganic Materials*), **2001**, **16**(4), 835.
- [18] LIU Yang-Qiao(刘阳桥), GAO Lian(高 廉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **2002**, **23**(11), 2155.
- [19] LUAN Wei-Ling(栾伟玲), GAO Lian(高 廉), GUO Jing-Kun(郭景坤) et al *Wuji Cailiao Xuebao* (*J. Inorganic Materials*), **1997**, **12**(6), 835.
- [20] Hu Z. S., Dong J. X., Chen G. X. *Powder Technol.*, **1999**, (101), 205.
- [21] Bermejo E., Dantas T., Lacour C. et al *Mater. Res. Bull.*, **1995**, **30**(5), 645.
- [22] Qiu H. B., Gao L., Qiao H. C. et al *Nanostruct. Mater.*, **1995**, **6**(1~4), 373.
- [23] Dean J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, Beijing: McGraw-Hill Book Co., **1999**, 5. 91; 5. 134; 5. 58; 6. 10; 6. 24.

Investigation on Monodispersed Superfine ZnO Powders Prepared by Decompressed Distillation Process

WANG Jin-Min GAO Lian*

(State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Monodispersed superfine ZnO powders with particle size of about 200 ~ 400nm were successfully prepared by the decompressed distillation process with *n*-butyl alcohol as the solvent. The starting materials were $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. TG-DSC, XRD, TEM and BET surface areas techniques were used to characterize the precursor and as-prepared superfine ZnO powders. In the preparation process of superfine ZnO powders, two techniques including the decompressed distillation with *n*-butyl alcohol and washing with absolute ethanol were used to avoid agglomeration. It is showed that the decompressed distillation process has a better effect in avoiding agglomeration than washing with absolute ethanol. The precursor obtained by the decompressed distillation technique has a lower calcination temperature than the one obtained by washing with absolute ethanol. Zincite phase of ZnO with some impurities was obtained when the precursor was calcined at 200°C for 2h. After it was calcined at 300°C for 2h, pure superfine ZnO powder was obtained.

Keywords: decompressed distillation monodispersed superfine ZnO