

纳米 ZnO 制备工艺中 ζ 电位与分散性的关系*

李 强 高 濂 栾伟玲 严东生

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

摘 要

本工作采用化学工艺制备 10nm 左右的 ZnO 粉体,并对工艺过程中碱式碳酸锌前驱体分散性和表面电位之间的关系进行了研究.专门对洗涤后粉体表面电位进行了分析.发现采用蒸馏水洗涤后粉体的 ζ 电位明显降低,接近其等电点,并导致粉体团聚.因此,在洗涤过程中,使用 0.1M 氨水取代蒸馏水来控制 pH 值,提高 ζ 电位,改善粉体的分散性.

关键词 ZnO, 纳米, ζ 电位, 团聚, 洗涤

分类号 TF 123

1 引言

ZnO 是用途十分广泛的功能材料,大量用于电子、涂料、催化等重要的工业技术应用领域^[1~3].此类材料应用的基础在于它们独特的物理特性,如材料的光谱特性,能带特性等.而当材料的尺寸达到纳米数量级时,由于具有量子限域效应、尺寸效应、表面效应等重要的结构特性,它的物理特性与普通材料迥然不同.基于以上原因,近年来,纳米 ZnO 的制备成为纳米材料制备领域中的热点.

化学制备工艺是纳米材料制备工艺中常用的合成手段,具有成本低、设备简单、易放大工业化生产的优点.但纳米材料化学法制备工艺,特别是液相反应工艺,存在一个缺点,即容易产生纳米粉体的团聚现象.如何减轻粉体的团聚成为研究中的重点.

本文在纳米 ZnO 化学工艺法制备过程中,对沉淀反应所获得的碱式碳酸锌前驱体的表面电位与处理工艺的关系进行了讨论.

2 实验步骤

2.1 粉体制备

粉体制备工艺如图 1 所示.首先, 2M 的 Na_2CO_3 溶液 300mL 在剧烈搅拌下与 2M 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 200mL 反应获得前驱体——碱式碳酸锌沉淀.所获得沉淀的洗涤采用两种工艺:蒸馏水洗和 0.1M 稀氨水洗.洗涤后的沉淀再用无水乙醇洗涤并烘干,经 250°C 煅烧后得到纳米 ZnO.

* 1998-11-30 收到初稿, 1999-01-05 收到修改稿 本项目得到上海市科委新材料研究中心资助 (98JC14021)

李 强:男, 1969 年生, 博士, 助研

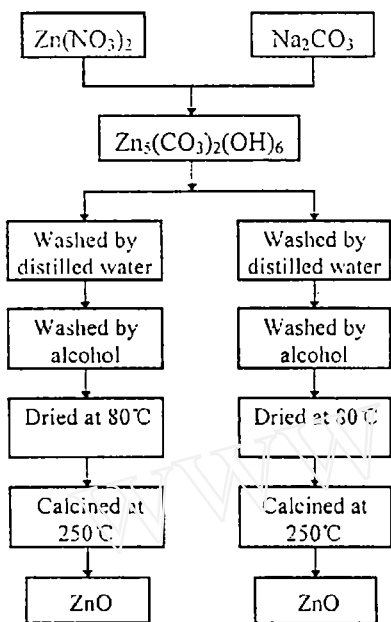


图 1 纳米 ZnO 的制备工艺

Fig. 1 Preparation process of nano-scale ZnO

3 结果和讨论

沉淀法制备金属氧化物粉体在工业生产中应用十分广泛, 因此用于制备纳米氧化物粉体的工艺具有很好的大规模工业化生产的前景. 然而团聚现象始终是此类工艺中亟待解决的问题.

围绕沉淀法制备纳米粉体工艺中的团聚现象, 已经有人做了大量的研究工作, 主要集中在沉淀反应的选择、浓度的控制及干燥方式的改进这几个方面^[5~7]. 对于反应所得沉淀的洗涤工艺所做的工作不是很多, 而且基本忽略了一个重要的问题, 即洗涤过程中粉体表面电位的变化.

现在普遍认为粉体的分散性能与粉体表面电位有关^[8,9]. 根据 DLVO 理论^[10], 由于颗粒表面双电层所产生的排斥能

$$\Phi = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa d) \quad (1)$$

式中 κ 相当于双电层的厚度, 与表面吸附的离子价态、电解质浓度及介电常数有关; 而 γ_0 是与表面电位 (0 直接相关的物理量

$$\gamma_0 = \frac{\exp(ze\psi_0/2kT) - 1}{\exp(2e\psi_0/2kT) + 1} \quad (2)$$

随表面电位 ψ_0 的增大, γ_0 增大, 表面排斥能增加. 只有当 ψ_0 很高时, γ_0 约等于 1, 表面排斥能才与表面电势无关. 因此一般情况下, 提高颗粒的表面电位是改善粉体分散性的有效途径. 因此首先考察碱式碳酸锌沉淀在不同 pH 值的水溶液中的分散性与表面电势的关系.

2.2 粉体表征

制备工艺过程中, 粉体二次粒径及团聚情况的分析采用布鲁克海文公司的 BI90 激光粒度分析仪, 它采用激光动态散射法, 其依据的原理是^[4]: 由于布朗运动, 溶液中分散的颗粒质点的散射光以入射光的原频率为中心展宽. 其展宽程度与描述布朗运动强度的扩散系数成正比, 由扩散系数可推算出颗粒的二次粒径.

沉淀颗粒表面的 ζ 电位采用布鲁克海文的 Zeta Plus 电位分析仪测定. 它同样采用激光动态散射法测出带电颗粒质点在电场作用下的迁移率, 从而得出颗粒的表面电位.

煅烧后粉体采用 JEM-200CXJ 透射电镜分析粉体的颗粒形貌及团聚状态.

首先, 测试了不同 pH 值下所得沉淀的 ζ 电位, 结果如图 2 所示. 碱式碳酸锌沉淀的等电点在 pH 值为 7.9 处.

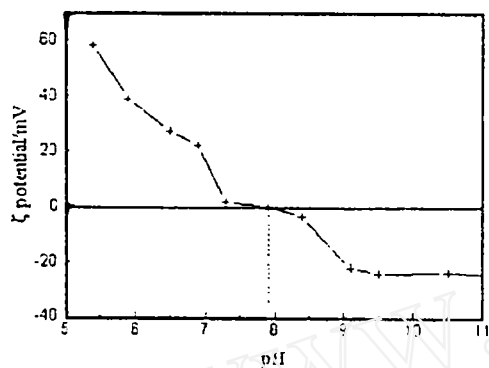


图 2 pH 值与碱式碳酸锌 ζ 电位的关系

Fig. 2 Relation between pH and ζ potential of zinc carbonate hydroxide

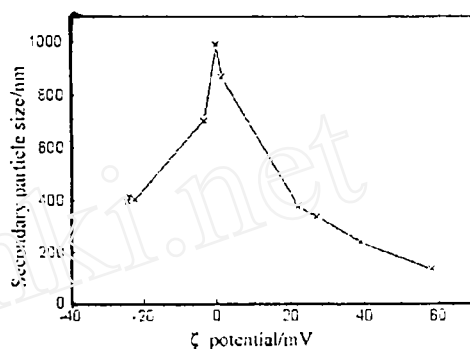


图 3 碱式碳酸锌 ζ 电位与二次粒径的关系

Fig. 3 Relation between ζ potential and secondary particle size of zinc carbonate hydroxide

同时我们还采用 BI-90 激光粒度分析仪考察了 ζ 电位与沉淀的粒径的关系. 结果如图 3 所示.

BI-90 采用激光动态散射法分析颗粒的二次粒径, 反应颗粒的团聚情况. 从图 3 可以看出随 ζ 电位绝对值的减小, 沉淀的二次粒径逐步增大. 当到达等电点时, ζ 电位为 0, 粒径达到最大值 (867nm). 这时沉淀的团聚情况最严重. 这说明沉淀表面的 ζ 电位决定了粉体的分散情况. 当然这种团聚是一种范德华引力所产生的软团聚, 然而若不加以解决, 在粉体干燥及煅烧过程中将很可能转变为硬团聚.

从以上结果中可以看出传统蒸馏水洗涤工艺中存在的问题^[5,6]. 采用沉淀法制备纳米氧化物粉体 (ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等) 工艺过程中, 沉淀条件往往为碱性 (或酸性), 而很多氧化物的等电点一般接近中性. 因此采用蒸馏水洗涤, 将使沉淀所处的溶液环境向等电点移动, 从而将使沉淀颗粒的表面电位降低, 团聚情况加剧.

为此我们改用 0.1M 的稀氨水溶液对沉淀所得的碱式碳酸锌进行洗涤, 并将洗涤后粉体与采用蒸馏水洗涤的粉体进行对比分析. 结果见表 1 所示.

表 1 不同洗涤工艺所得沉淀的比较

Table 1 Comparisons of precipitates with different washing processes

Washing process	pH	ζ potential/mV	Secondary particle size/nm
Washed by distilled water	7.60	0.64	1274
Washed by 0.1M ammonia	10.3	-27.9	413

沉淀反应结束时, 溶液的 pH=10.3, 碱式碳酸锌沉淀的二次粒径为 751nm. 从表 1 中

可以看出, 采用蒸馏水洗涤所得的粉体 pH 值减少到 7.6, 接近等电点, ζ 电位很低, 为 0.64mV, 二次粒径为 1274nm. 而采用稀氨水洗涤的沉淀, 保持了溶液的 pH 值, 因此 ζ 电位很高 (-27.9mV), 二次粒径明显减小, 为 413nm.

在相同 pH 值 (10.3) 条件下, 初始沉淀二次粒径偏高, 与沉淀洗涤前溶液的高电解质浓度有关. DLVO 理论中双电层厚度随电解质浓度增大而减小, 从而导致颗粒排斥能降低, 团聚现象加剧, 二次粒径增大. 因此洗涤前沉淀二次粒径明显大于氨水洗涤后沉淀的二次粒径.

两种洗涤工艺所得到的沉淀的分散性能对后续工艺中粉体的团聚状态有很大的影响. 对不同洗涤工艺处理后的粉体经干燥及煅烧工艺后, 同样用 0.1M 的稀氨水分散粉体后进行粒度分析, 二次粒径有很大差别 (表 2).

表 2 两种洗涤工艺所得粉体干燥及煅烧后二次粒径

Table 2 Secondary particle size of dried powders and calcined powders with different washing process

Washing process	Secondary particle size/nm(dried)	Secondary particle size/nm(calcined)
Washed by distilled water	1034	673
Washed by 0.1M ammonia	318	214

从表 2 中可以看出, 采用蒸馏水洗涤的样品, 在干燥及煅烧后, 即使在 0.1M 氨水的碱性分散条件下, 粉体的团聚现象仍然很严重, 已无法改善, 明显已转化为硬团聚.

煅烧后所得到的纳米 ZnO 粉体的分散性的差别从 TEM 照片中也能明显看出. 图 4 为不同洗涤工艺所得碱式碳酸锌沉淀, 经 250°C 煅烧 3h 后所得纳米 ZnO 的透射电镜照片. 从中可以看出稀氨水洗涤工艺明显改善纳米 ZnO 粉体的分散状况.

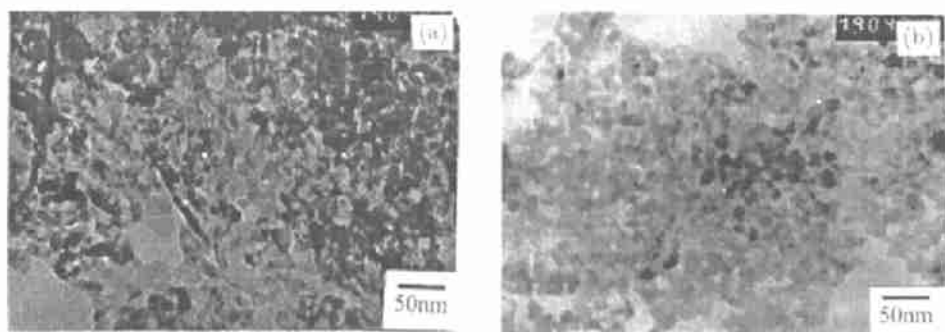


图 4 不同洗涤工艺所得纳米 ZnO 粉体的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photographs of nano-scale ZnO with different washing processes

(a) Washed by distilled water; (b) Washed by 0.1M ammonia

4 结论

制备工艺过程中, 颗粒表面的 ζ 电位是影响粉体分散性能的重要因素. 采用传统的蒸馏水洗涤工艺, 将使溶液环境向等电点移动, 从而使颗粒团聚加剧. 在纳米 ZnO 的化学制备工艺过程中, 对于碱式碳酸锌沉淀前驱体的洗涤, 改用 0.1M 的稀氨水溶液可以提高颗粒表面的 ζ 电位, 从而明显降低粉体的团聚程度.

参 考 文 献

- 1 Martin, Dadon D, Rosen M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79 (10): 2652-2658
- 2 Gupta. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (7): 1817-1840
- 3 Zhang D H. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 45: 248-252
- 4 周祖康, 顾惕人, 马季绪. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1991. 208-212
- 5 顾 达, 胡慕明. '96 中国材料研讨会: 功能材料. 北京: 化学工业出版社, 1997. 36-39
- 6 何勇宁, 沈孝良, 马礼教. 应用化学, 1996, 13 (4): 92-94
- 7 潘庆谊董晓雯张剑平等 (PAN Qing-Yi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12 (4): 494-498
- 8 孙 静, 高 濂, 郭景坤 (SUN Jing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12(1): 35-40
- 9 孙 静, 高 濂, 郭景坤. 现代技术陶瓷, 1998, 19 (3): 898-902
- 10 Hiemenz Paul C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. New York: Marcel Dekker. INC. 1986. 710-730

Relation between ζ Potential and Dispersity in the Preparation Process of Nano-scale ZnO

LI Qiang GAO Lian LUAN Wei-Ling YAN Dong-Sheng

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Nano-scale powders (about 10nm) of ZnO were prepared by chemical method. Also the relation between ζ potential and dispersity of zinc carbonate hydroxide precursor in the procedure was studied. After being washed, the ζ potential of particles was specially examined. It was found that the ζ potential of particles decreased obviously and closed to its isoelectric point after being washed by distilled water. This phenomenon certainly caused the aggregation of particles. So in washing process, the 0.1M ammonia was used instead of distilled water to controll pH value and increase ζ potential. Finally the dispersity of powders was improved.

Key words ZnO, nano-scale, ζ potential, aggregation, washing