

文章编号: 1000-324X(2006)01-0065-05

均匀沉淀法制备纳米氧化锌的研究

汤皎宁, 龚晓钟, 李均钦

(深圳大学理学院材料科学与工程系, 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

摘 要: 以硝酸锌、尿素为原料, 采用均匀沉淀法制备纳米氧化锌粉末. 以 TEM 和 BET 等方法对产物进行了表征, 发现可获得 50nm 左右的纳米氧化锌, 粒子的比表面积为 $25.6\text{m}^2/\text{g}$; XRD 分析表明, 产物为六方晶系; 通过 XRD、IR 和 TG-DSC 分析, 确定了纳米氧化锌的形成机理.

关 键 词: 纳米氧化锌; 均匀沉淀法; 机理

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

纳米氧化锌由于其粒子尺寸小, 比表面积大, 具有明显的表面与界面效应等特点, 在化学、光学、生物和电学等方面表现出许多独特优异的物理和化学性能. 纳米氧化锌有着广泛的用途^[1~3], 目前, 国内外就纳米氧化锌的研究报道也很多^[4,5], 在精细陶瓷工业中, 利用纳米 ZnO 抗菌除臭、分解有机物的性能, 可制备高档卫生陶瓷洁具. 用 ZnO 屏蔽紫外线的功能, 在日用化妆品中添加纳米 ZnO, 有很好的护肤美容作用. 利用纳米 ZnO 比表面积大的特点, 可用其作光催化剂和光电材料以及传感器和吸波材料.

纳米氧化锌的制备方法很多^[6~8], 一般可分为物理方法和化学方法两类. 物理法是利用特殊的粉碎技术, 将普通级粉体粉碎. 化学法则是在控制条件下, 原子或分子成核, 生成或凝聚为具有一定尺寸和形状的粒子, 包括水热合成法、溶胶-凝胶法以及化学沉淀法等多种方法.

化学沉淀法是通过在原料溶液中添加适当的沉淀剂, 让原料溶液中的阳离子形成相应的沉淀物, 以制备纳米粉体的主要方法, 化学沉淀法依沉淀方式可分为直接沉淀法和均匀沉淀法.

均匀沉淀法是利用某一化学反应, 使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢、均匀地释放出来. 此时, 加入的沉淀剂不是立刻与被沉淀组分发生反应, 而是通过化学反应使沉淀剂在整个溶液中缓慢地反应. 其优点之一是构晶离子的过饱和度在整个溶液中比较均匀, 所以沉淀物的颗粒晶型完整、均匀且致密. 同时, 它可以避免杂质的共沉淀, 得到的粒子粒径分布均匀. 本文采用均匀沉淀法制备 ZnO 纳米粒子, 并探讨其形成机理.

收稿日期: 2005-01-04, 收到修改稿日期: 2005-04-22

基金项目: 广东省自然科学基金 (021286); 深圳市科技基金

作者简介: 汤皎宁 (1961-), 男, 博士, 教授. E-mail: tjn@szu.edu.cn

2 实验过程和方法

2.1 实验工艺

按硝酸锌浓度 0.1mol/L, 尿素浓度 0.4mol/L 配置 500mL 混合溶液, 放入 95°C 的恒温水浴中, 搅拌保温 8h, 待所得溶液冷却后, 放入离心机中, 用蒸馏水洗涤 2~3 次; 再放入烘箱中干燥 24~48h, 烘箱温度保持在 60°C 左右; 最后, 将干燥后的样品放入马弗炉内煅烧 4h, 温度为 450°C.

2.2 样品性能表征

采用 NETZSCH STA 409 PG/PC 热重分析仪测量前驱体样品的热性能. 利用 D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪对前驱体和煅烧后的样品进行分析, Cu 靶, 扫描范围在 20°~70° 之间, 扫描速度为 0.06°/s, 管电压为 35kV, 管电流为 25mA. 采用 PERKIN-ELMER 1730 型红外光谱仪分析前驱体和煅烧后的样品.

利用 BET 比表面积测定仪测量样品的比表面积, 用 JEM-2010 透射电镜分析煅烧后样品的粒度和形貌.

3 实验结果与讨论

3.1 样品的 X 射线衍射分析

首先对前驱体和煅烧后的样品进行 XRD 分析, 其衍射图谱见图 1.

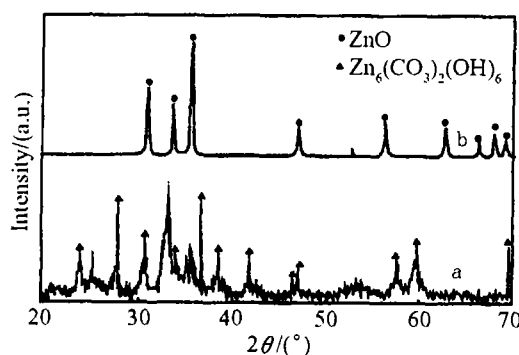


图 1 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

a: Precursor; b: Nanometer ZnO particles

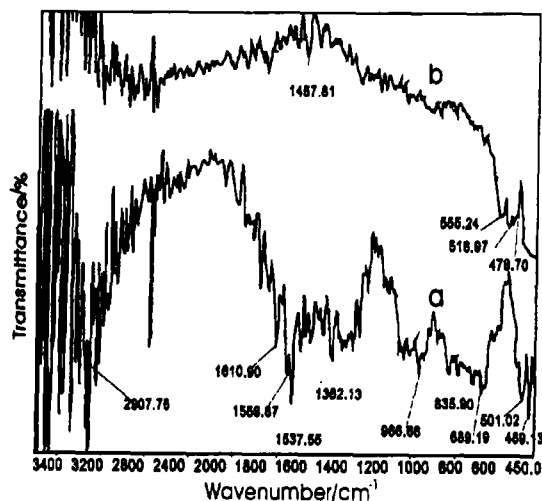


图 2 样品红外光谱图谱

Fig. 2 IR spectra of samples

a: Precursor; b: Nanometer ZnO particles

由图 1 可以看出, 曲线 a 上出现碱式碳酸锌的特征衍射峰, 与 PDF 卡 19-1458 符合较好, 基本确定前驱物是碱式碳酸锌.

煅烧后样品的 X 射线衍射图谱见曲线 b. 煅烧后样品的 X 射线衍射谱变化很大, 与前驱体相比, 两者几乎没有相同的衍射峰, 表明样品是两种截然不同的物质. 煅烧后样品的

X 射线衍射图谱显示是氧化锌的七个主要的特征衍射峰, 而其他物相的衍射峰基本消失。

曲线 b 的衍射峰比较尖锐, 表明样品的结晶性较好, 其衍射峰位置与 PDF 卡片上 36-1451 六方相纯氧化锌的特征衍射峰基本一致, 表明产物为氧化锌, 属于六方晶系结构。在衍射图上无其他物相存在, 说明前驱物分解完全, 产品纯度高。

3.2 样品的红外光谱分析

对前驱体和煅烧后的样品分别进行红外光谱分析, 其结果见图 2。

曲线 a 显示, 在前驱体的红外光谱中, 波数为 1537.55 、 1362.13 、 835.90 、 689.19cm^{-1} 的峰是由 CO_3^{2-} 晶格振动引起的红外吸收, 而在 2907.76cm^{-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, 表明样品中存在大量的氢氧根。由此可估计, 前驱物是以锌的碱式碳酸盐形式存在。前述 X 衍射分析结果也表明前驱物为碱式碳酸锌, 两者所得结果基本一致。因此可确定, 前驱物为碱式碳酸锌。

曲线 b 显示, 煅烧后的样品中未出现碱式碳酸锌的特征吸收峰, 而只在波数为 478.70cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰。该吸收峰归因于氧化锌的本征晶格吸收所致, 除在 1457.81cm^{-1} 处出现一个 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的振动吸收峰外, 仅在 478.70cm^{-1} 处出现氧化锌的特征吸收峰, 说明前驱体分解完全。

3.3 样品的差热分析

对前驱体样品进行差热分析, 其结果见图 3。

从图 3 中的 TG 曲线可以看出, 开始失重时的温度为 250°C 左右, 结束温度为 287.5°C 。从 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 为主要的失重区域, 失重率大约为 24.12% , 与按 $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 计算所得的 [7] 理论失重率 25.96% 相接近, 表明前驱体可能是 $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。当温度高于 300°C 时, 样品的失重率变化很小, 表明前驱物在 300°C 以下基本上已经分解。由 DSC 曲线可以看出, 起始分解温度大约为 250°C , 在 279.0°C 处有一个强烈的吸收峰, 说明前驱物在这一温度下剧烈分解, 随着温度的继续升高, DSC 曲线持续上升, 而分解结束温度为 300°C 。由此可选择煅烧温度为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 。

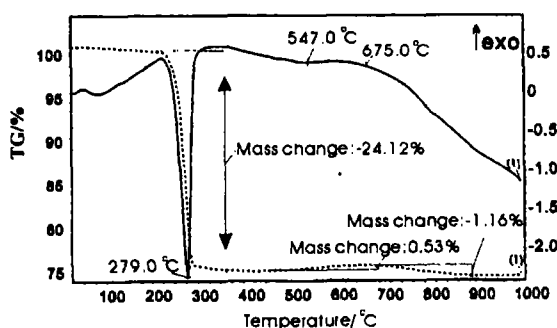


图 3 前驱物的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of precursor

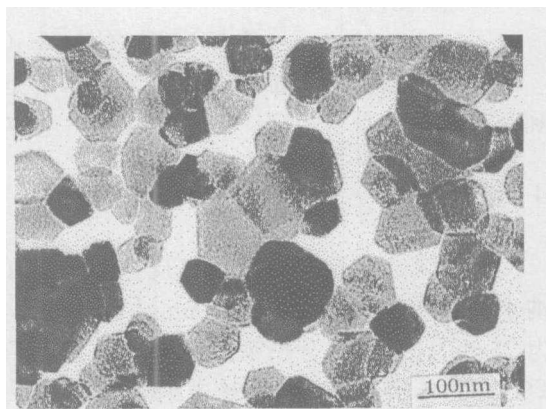


图 4 纳米氧化锌粒子的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of nanometer ZnO particles

3.4 样品的透射电镜分析

煅烧后纳米氧化锌的透射电镜观察结果见图 4。由图 4 可以看到, 以硝酸锌为原料的均匀沉淀法所制备的纳米氧化锌, 粒子尺寸在 50nm 左右, 粒径大小均匀, 粒子形状也相应由

类球形、球形转变为规则的六方形,说明随粒径的增长,氧化锌粒子晶格的完整性逐步得到改善.

3.5 样品的比表面积分析

先测量煅烧后纳米氧化锌的比表面积,再由其比表面积计算平均粒度.假定纳米氧化锌颗粒为球形,其平均粒度 d 与比表面积 S 的关系如下:

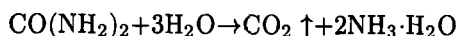
$$d = 6 \times 10^3 / \rho S$$

其中: d 为纳米氧化锌颗粒的粒度, nm; ρ 为样品的密度(纳米氧化锌的密度为 5.622g/cm^3); S 为样品的比表面积, m^2/g . 结果显示,所制备的纳米氧化锌粒子的比表面积可达 $25.6\text{m}^2/\text{g}$,经计算其平均粒径为 41.8nm ,与透射电镜分析结果一致,表明所得的纳米氧化锌粒子致密、无孔洞且没有出现团聚.

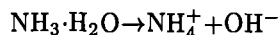
3.6 均匀沉淀法形成纳米氧化锌的机理

粒径小、粒度分布均匀是高品质超细颗粒必须具备的基本特征之一,在以尿素为沉淀剂制备纳米氧化锌的过程中,通过前述红外光谱、X 射线图谱和差热分析可以看出,沉淀剂通过尿素水解生成的构晶离子 OH^- 、 CO_3^{2-} 与硝酸锌反应,生成中间产物碱式碳酸锌混合物,碱式碳酸锌再经过分解得到纳米氧化锌.其反应机理如下:

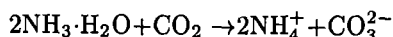
(1) 尿素的水解反应:



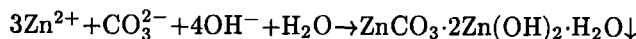
(2) OH^- 的生成



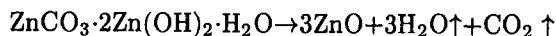
(3) CO_3^{2-} 的生成



(4) 中间产物碱式碳酸锌的形成



(5) 煅烧得产物 ZnO



其中尿素溶液在加热条件下缓慢水解是整个反应的控制步骤,构晶离子与硝酸锌可达到分子水平的混合,因而能够确保在整个溶液中均匀反应,生成沉淀.

4 结论

以尿素为沉淀剂与硝酸锌反应,采用均匀沉淀法制备了纳米氧化锌粉末.结果表明,纳米氧化锌粒子的尺寸为 50nm 左右,最小粒径可达 41.9nm ; BET 分析显示粒子比表面积为 $25.6\text{m}^2/\text{g}$; XRD 分析证明纳米氧化锌粒子为六方晶系;综合 XRD、红外光谱(IR)以及 TG-DSC 各项分析结果,确定纳米氧化锌的形成机理是:在 ZnO 形成过程中,先生成中间产物碱式碳酸锌,经过热处理分解后得到纳米氧化锌.

参考文献

- [1] 王玉棉,侯新刚,王大辉,等 (WANG Yu-Mian, et al). 有色金属 (Nonferrous Metals), 2002, (3): 39-41.
- [2] Posner E G. Colloidal zinc oxide, USA, US24359, 1995-9-14.
- [3] 闫晓燕,卫英慧,胡兰青,等. 兵器材料科学与工程, 2002, 25 (6): 64-68.

- [4] Maganunibl, Smish C, Risbud L. *Nanostuctured Materide*, 1996, **7** (6): 659.
- [5] Yoshinaka, Asakura, Misaki, *et al.* Zinc oxide whiskers having a novel crystalline from and method for making same, USA,US5066475, 1991-11-19.
- [6] 赵新宇, 郑柏存, 李春中, 等 (ZHAO Xin-Yu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (4): 611-616.
- [7] 张宪玺, 王晓娟, 翟冠杰, 等 (ZHANG Xian-Yu, *et al.*). 无机化学学报 (Chinese journal of Inorganic Chemistry), 2002, **18** (10): 1037-1041.
- [8] 祖 庸, 李晓娥, 樊 安, 等 (ZU Yong, *et al.*). 西北大学学报 (Journal of Northwest University), 2001, **31** (3): 232-234.

Synthesis of Nanometer ZnO Particles by Directly Precipitation Method

TANG Jiao-Ning, GONG Xiao-Zhong, LI Jun-Qin

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Material Department, College of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Nanometer ZnO particles were synthesized by the homogeneous precipitation method from urea and zinc nitrate. TEM analysis shows that nanometer ZnO particles obtained are in the nanosize range of 50nm; BET analysis shows that the specific surface area of the ZnO particles is $25.6\text{m}^2/\text{g}$; XRD analysis shows the crystalline of the nanometer ZnO particles is in the hexagonal structure; the formation mechanism of nanometer ZnO particles was concluded by the analysis of XRD, IR and TG-DSC.

Key words nano-zinc oxide; homogeneous precipitation; mechanism