

电喷雾和第二步热处理制备无硬团聚纳米氧化锌

张攀, 李建林

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 通过电喷雾和第二步热处理法制备得到无硬团聚的 ZnO 纳米微粒, 为制备无硬团聚氧化物纳米粉体提供了一种新方法. 试验采用添加适量 PVP 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液作为电喷雾液体, 经过锥形喷雾得到均匀的微米级小液滴. 干燥后的喷雾产物先后在氮气炉和空气炉中分别 600℃ 和 400℃ 保温 1h 进行第二步热处理. SEM、XRD 测试结果表明, 使用该方法制备得到的 ZnO 纳米微粒粒度均匀, 结晶完整, 无硬团聚, 具有六角纤锌矿结构.

关键词: ZnO; 电喷雾; 纳米微粒

中图分类号: TN304

文献标识码: A

Fabrication of Agglomerate-free ZnO Nanoparticles by Electrospraying and Subsequent Two-step Heat Treatment

ZHANG Pan, LI Jian-Lin

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Agglomerate-free ZnO nanoparticles were prepared by electrospraying and subsequent two-step heat treatment, providing a novel way for the fabrication of agglomerate-free oxide nanopowders. Using $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ethanol solution added proper polyvinylpyrrolidone as electrosprayed liquid, a cone-jet was successfully formed that produced symmetrical micron droplets. The electrosprayed products were dried then. Agglomerate-free ZnO nanoparticles were derived after annealing the dried electrosprayed products in nitrogen at 600℃ for 1h followed by annealing in air at 400℃ for 1h. Results of SEM and XRD tests demonstrate that the as-prepared ZnO nanoparticles are well developed with a uniform size, and a hexagonal wurtzite structure.

Key words: ZnO; electrospray; nanoparticle

无硬团聚的氧化物纳米微粒是制备高性能陶瓷材料的基础, 例如用于激光介质的透明陶瓷, 通常需要一次颗粒粒径在 50nm 左右的高纯超微粒子作原料. 均匀、单相的纳米粒子是制备高强度结构陶瓷的重要原料, 它具有表面与界面效应、量子尺寸效应、体积效应和宏观量子隧道效应等特殊功能, 而被广泛用于磁、光、电和化工等领域. 目前一些制备氧化物纳米微粒的方法, 如沉淀法^[1]、溶胶-凝胶法^[2]、燃烧法^[3]、水热法^[4]、超声雾化热解^[5-6]、微波辅助热解^[7]、反相乳液法^[8]、喷雾热解法^[9]等, 但一直未能很好地解决硬团聚的问题.

为避免硬团聚的形成, Xia 等^[10]提出热解添加盐的气溶胶方法, 利用盐的析出包裹住生成的纳米微粒来避免硬团聚的形成. Shen 等^[11]在热解制备纳米 ZnO 时直接将盐混入粉末原料中, 一定程度降低了硬团聚的形成. 陈伟凡等^[12]采用盐助溶液燃烧法,

即在传统的溶液燃烧法中引入 KCl 以形成纳米微粒的盐层包裹, 制备出高比表面积的氧化铈纳米粉体. 但是, 硬团聚问题还远未很好解决.

近来, 电喷雾法主要是锥形喷雾模式, 用于材料的合成以及薄膜、纤维和包覆材料的制备方面^[13-15]. 本工作提出了一种制备无硬团聚氧化物纳米微粒的新方法, 采用添加适量聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的乙酸锌的乙醇溶液作为电喷雾液体, 通过电喷雾装置得到均匀的微米级小液滴, 然后对喷雾产物进行干燥, 再在氮气炉和空气炉中二步热处理, 最后得到无硬团聚的 ZnO 纳米微粒.

1 实验

1.1 电喷雾装置

实验采用的电喷雾装置由五部分组成: 高压电源

(PS/FC12P10. 0-22, GLASSMAN HIGH VOTAGE. INC.)、液体泵(AJ-5803, 上海安吉尔电子仪器有限公司)、长焦距显微镜实时观察系统(DH-HV3103UC-T, 上海蔡康光学仪器有限公司)、喷雾细管和收集板。

实验选用不锈钢质细管(内径 0.60mm, 外径 0.90mm)作为喷雾细管, 圆形石墨纸($\phi 25\text{mm} \times 0.2\text{mm}$)作为收集板, 放在喷雾细管正下方 18mm 处。喷雾细管接高压电源正极, 收集板接高压电源负极。调节高压电源电压使形成稳定的锥形喷雾(Cone-jet), 用带有摄像功能的长焦距显微镜实时观察记录电喷雾过程。

1.2 实验试剂与步骤

实验所用试剂: 二水合乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30, 医药级)、无水乙醇(分析纯)。

配制两份浓度为 0.1mol/L 的乙酸锌的乙醇溶液各 100mL, 分别称取 0.1g、5.0g PVP 溶入其中, 室温搅拌 2h, 得到均匀的电喷雾液体。用 20mL 的一次性注射器汲取适量电喷雾液体, 固定在液体泵上, 液体泵以 0.1mL/h 速率匀速将电喷雾液体通过硅橡胶细管推入喷雾细管中, 进入强电场, 调节高压电源电压至 5.50kV, 形成稳定的锥形喷雾如图 1 所示, 用石墨纸收集。得到的喷雾产物放于 50℃ 恒温干燥箱中干燥 2h, 先后在氮气炉(STF 15/180, CARBOLITE, England)和空气炉(LH 30/14, Nabertherm Industrial Furnaces Ltd. Co.)中分别 600 和 400℃ 各保温 1h 进行二步热处理, 升温速率分别为 10 和 5℃/min。

采用美国 TA 公司的 SDT Q600 型同步热分析仪表征了 PVP 热分解行为, 日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型冷场发射扫描电镜, Rigaku 公司的 D-max/3C 型 X 射线衍射仪观察了生成微粒的形貌以及微观结构。

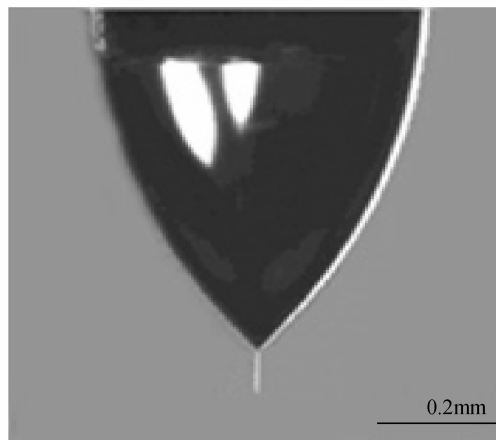


图1 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PVP}(1\text{g/L})$ 的电喷雾液体在 5.50kV 电压下的锥形喷雾侧面图

Fig.1 Profile showing the cone-jet of $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PVP}(1\text{g/L})$ subjected to a voltage of 5.50kV

2 结果与讨论

2.1 PVP 热分析

图 2 是 PVP 粉体在氮气氛中的 TGA-DTA 曲线。从 TGA 曲线中看出: 从 50 ~ 110℃ 间, PVP 脱水失重, 失重值 16.0%, 与理论计算值 16.4% 基本相符。370℃ 时 PVP 开始碳化分解, 470℃ 左右 PVP 已热解完全。DTA 曲线中, 80 和 435℃ 处的吸热峰分别对应吸附水的脱附和 PVP 的碳化分解。

空气中, 乙酸锌接近 200℃ 时开始分解出 ZnO , 300℃ 左右伴随着放热反应基本分解完全^[16]。因此, 在经过 600 和 400℃ 的退火二步热处理后, 喷雾产物中的乙酸锌也分解完全生成 ZnO 。

2.2 ZnO 纳米微粒表征

电喷雾液体 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PVP}(1\text{g/L})$ 的喷雾产物先后在氮气和空气中 600℃ × 1h 和 400℃ × 1h 退火进行二步热处理, 得到 ZnO 纳米微粒(图 3(a))。从图中可以看出, 生成的 ZnO 微粒没有硬团聚, 大小均匀, 平均粒径为 60nm, 这是因为锥形喷雾得到微米级小液滴很均匀所致。

PVP 是一种柔性链状结构的水溶性酰胺类聚合物。氮气氛中 600℃ 时, PVP 已完全热解生成少量残余碳包裹在 ZnO 微粒外围, 有效地阻止了生成的 ZnO 微粒间的团聚。随后在空气中 400℃ 二次退火处理, 包裹在 ZnO 外围的残余碳被氧化去除, 同时减少了 ZnO 中氧空位的生成, 使得单个 ZnO 晶体发育完整, 并且保持良好的分散性, 避免了微粒间的硬团聚。

电喷雾液体 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PVP}(50\text{g/L})$ 的喷雾产物先后在氮气炉和空气炉中 600℃ × 1h 和 400℃ × 1h 退火进行二步热处理, 得到 ZnO 微粒(图 3(b))。可以看到, ZnO 微粒粒度均匀, 平均尺寸为 600nm, 远大于 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PVP}(1\text{g/L})$ 生成的 ZnO 颗粒尺寸。这是由于 PVP 添加量增多, 电喷雾液体的粘度随之变大, 致使锥形喷雾出的小液滴尺寸变大,

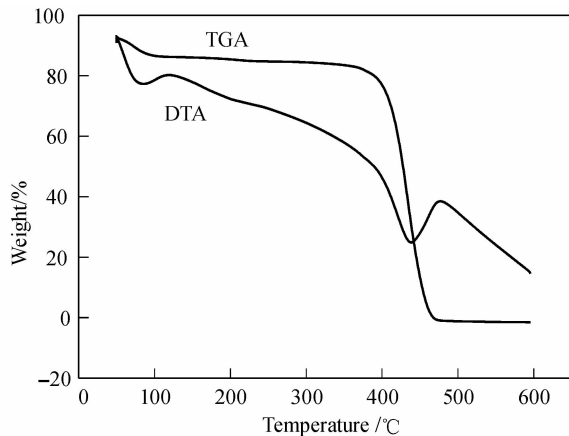


图2 PVP 在氮气氛中的 TGA-DTA 曲线

Fig.2 TGA-DTA curves of PVP in nitrogen

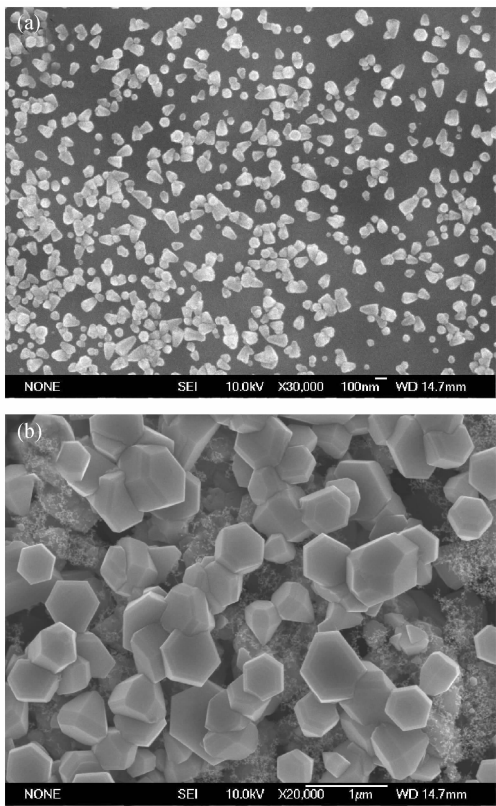


图 3 二步热处理后得到的 ZnO 微粒 SEM 照片, 其中电喷雾液体中 PVP 添加量分别为 0.1 g (a), 5.0 g (b)
Fig. 3 SEM micrographs showing ZnO nanoparticles after the two-step heat treatment with PVP addition of 0.1 g (a) and 5.0 g (b) to the sprayed liquids

二步热处理后得到了尺寸较大的 ZnO 纳米颗粒. 这与预先设想的结果一致: 当 PVP 添加量不足时不能有效阻止微粒间的团聚, 过量时则会导致生成的 ZnO 微粒尺寸变大.

电喷雾液体 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PVP}(1\text{g/L})$ 经过锥形喷雾和热处理得到粉体的 XRD 图谱(图 4)中, 图谱 a 是喷雾产物只在氮气炉中 $600^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 退火处理后得到的粉体 XRD 图谱, 图谱 b 是喷雾产物先后在氮气炉和空气炉中 $600^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 和 $400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 退火, 二步热处理后得到的 ZnO 微粒的 XRD 图谱. 可以看到, b 中 (101) 衍射峰较 a 中有明显增强, b 中衍射峰强度、位置与 JCPDS 卡片 No. 36-1451 的六方相 ZnO 数据一致, 未见杂峰, 衍射峰尖锐, 表示粒子结晶性良好.

3 结论

本研究提出一种新颖而简单、方便的制备无硬团聚 ZnO 纳米微粒的方法——电喷雾和第二步热处理法. 该方法包括两个步骤: 电喷雾液体进行锥形喷雾得到均匀的微米级小液滴, 干燥后的喷雾产物分别在氮气和空气中退火进行二步热处理. 此过程中 PVP 热解生

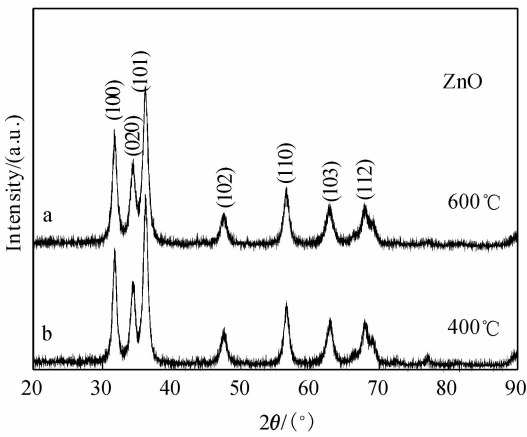


图 4 热处理后纳米粉体的 XRD 图谱, 其中电喷雾液体中 PVP 添加量为 0.1 g
Fig. 4 XRD patterns of nanoparticles after heat treatment with addition of 0.1 g PVP to the sprayed liquid

成的残余碳起到阻止 ZnO 纳米微粒团聚的作用. 该方法可以用来制备诸多无硬团聚的氧化物纳米粉体.

参考文献:

[1] Higashi K, Sonoda K, Ono H, et al. *J. Mater. Res.*, 1999, **14** (3): 957-967.
[2] Huang K, Feng M, Goodenough J B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (2): 357-362.
[3] Purohit R D, Sharma B P, Pillai K T, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36** (15): 2711-2721.
[4] Vasylykiv O, Sakka Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **84** (11): 2489-2494.
[5] Yuan F L, Chen C H, Kelder E M, et al. *Solid State Ionics*, 1998, **109** (1/2): 119-123.
[6] Kammler H K, Madler L, Pratsinis S E. *Chem. Eng. Tech.*, 2001, **24** (6): 583-596.
[7] Lasheras J C, Kennedy I M, Dryer F L. *Combustion Sci. Tech.*, 1981, **26** (3/4): 161-166.
[8] Lenka R K, Mahata T, Sinha P K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (12): 3871-3873.
[9] Wang W N, Kim S G, Lenggoro I W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90** (2): 425-432.
[10] Xia B, Lenggoro I W, Okuyama K. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (20): 1579-1582.
[11] Shen L M, Guo L C, Bao N Z, et al. *Chem. Lett.*, 2003, **32** (9): 826-829.
[12] Chen W F, Li F S, Yu J Y, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **133** (1/2/3): 151-156.
[13] Cloupeau M, Prunet-Foch B. *J. Aerosol Sci.*, 1994, **25** (6): 1021-1036.
[14] Grace J M, Marijnissen J C M. *J. Aerosol Sci.*, 1994, **25** (6): 1005-1019.
[15] Miao P, Balachandran W, Wang J L. *J. Electr.*, 2001, **51-52**: 43-49.
[16] Yang Y, Chen H L, Zhao B, et al. *J. Crystal Growth*, 2004, **263** (1-4): 447-453.