

文章编号: 1003-7837(2003)02-0105-05

# 纳米氧化锌的制备及表征

吴振玉, 方正, 张俊

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 以镀锌厂含铁锌渣和碳酸钠为原料, 先后加入离子型和非离子型表面活性剂, 在超声波搅拌的作用下, 用化学沉淀法制得淡黄色纳米氧化锌粉体。用 XRD、TEM、 $S_{\text{BET}}$  等方法分别对产品的粒径、颗粒形状及晶体结构等进行检测。结果表明, 所得产品为六角相氧化锌, 平均粒径约 25 nm, 外观近似球形, 分散性较好。

**关键词:** 氧化锌; 纳米微粒; 超声波; 表面活性剂

**中图分类号:** TF123.12

**文献标识码:** A

纳米氧化锌的用途非常广泛, 如用于防晒抗菌化妆品、纺织、陶瓷、玻璃、橡胶、涂料、电磁学、声学、光学等领域<sup>[1,2]</sup>。纳米微粒的制备方法有很多种<sup>[3]</sup>, 氧化锌纳米微粒的制备方法也有很多报道。方法不同, 所制备的氧化锌纳米微粒的平均粒径也有很大差异。如纯有机相的胶体化学法可制得 2~6 nm 的氧化锌微粒<sup>[4,5]</sup>, 柠檬酸体系的凝胶化方法可制得 11~175 nm 的氧化锌微粒<sup>[6]</sup>, 不同的微乳化方法可制得 10 nm 左右<sup>[7,8]</sup>和 150 nm 左右<sup>[9]</sup>的氧化锌微粒, 利用热爆法可制得针棒状的纳米氧化锌<sup>[10]</sup>, 均匀沉淀法能制得平均粒径为 15~80 nm 的氧化锌微粒<sup>[11]</sup>, 冷冻干燥前驱体的方法可制得粒径约为 100 nm 的氧化锌微粒<sup>[2]</sup>, 高温喷雾热解法可制得粒径范围为 100~200 nm 的氧化锌<sup>[12]</sup>, 激光气相冷凝法能制得 10~15 nm 和 50~60 nm 的氧化锌微粒<sup>[13]</sup>, 用不同的表面修饰方法可制得几纳米或 50~60 nm<sup>[14]</sup>的氧化锌微粒。

本试验以镀锌厂废液中回收的锌离子和碳酸钠为原料, 先后加入适当的离子型和非离子型表面活性剂, 利用生成的前驱体粒子的表面荷电性质, 经离子型和非离子型表面活性剂分别对前驱体粒子进行包缚, 减少前驱体在沉淀反应、洗涤和干燥过程中的团聚。在超声波搅拌的作用下, 利用功率超声的声空化现象强化反应过程<sup>[15]</sup>, 用化学沉淀法制得纳米氧化锌粉体。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

超声波清洗器(SB-8500, Series Branson 8500 上海必能信超声有限公司); 热重差热分析仪(TGA/SDTA85/ Mettler toledo, 美国); X 射线衍射仪(SIEMENS-D-500, 德国), 管压=

收稿日期: 2003-04-18

作者简介: 吴振玉(1970-), 男, 河南潢川人, 博士。

36 kV, 管流 = 30 mA; 透射电镜 TEM (H-800, 日本);  $S_{BET}$  比表面测定仪 (Monsorb-1, 美国)。

碳酸钠 (A. R. 级); 无水乙醇 (A. R. 级); 表面活性剂油酸钠和 PEG-4000 (均为化学纯); 一次蒸馏水。

## 1.2 试验方法

由废锌渣加工而成的纯净的含  $Zn^{2+}$  溶液, 稀释为含  $Zn^{2+}$  1.0 mol/L。在稀释液中加入阴离子表面活性剂油酸钠 ( $w=0.05\%$ ) 和无水乙醇 ( $w=5\%$ ), 在  $Na_2CO_3$  (1.0 mol/L) 溶液中加入同种表面活性剂, 在超声波搅拌一定时间后, 以适当的比例混合两溶液。在超声波搅拌的条件下, 在混合溶液中加入非离子型表面活性剂 PEG-4000 ( $w=0.05\%$ ), 继续超声波搅拌 30 min, 然后过滤, 用蒸馏水和无水乙醇多次交替洗涤洗沉淀, 洗涤时伴以超声波搅拌。制得的前驱体碳酸锌在 75 °C 下干燥 1 h 后, 置于马弗炉中, 在 450 °C 下灼烧 1 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 灼烧温度的确定

将前驱体碳酸锌分别在 300, 400, 450, 500, 550 °C 下灼烧, 测定其粒度及分解情况。结果表明, 在 400 °C 以下产品不纯, 分解不完全 (采用 EDTA 法测定 Zn 的含量); 超过 500 °C 时粒径由于烧结而变得较大。TG/DTG 分析表明, 前驱体碳酸锌在 450 °C 左右分解完全 (图 1)。为保证碳酸锌分解完全和减少在灼烧过程中的团聚, 选择灼烧分解温度为 450 °C。

### 2.2 $Zn^{2+}$ 浓度和 $n(CO_3^{2-}) : n(Zn^{2+})$ 的选择

为了降低成本和实现规模化生产,  $Zn^{2+}$  的浓度应尽可能大。但试验发现,  $Zn^{2+}$  浓度过大过小, 前驱体的粒度都会增大。这可能是由于  $Zn^{2+}$  浓度过大导致前驱体微粒相互碰撞而长大;  $Zn^{2+}$  浓度过小, 前驱体的成核速率小于其生长速率而导致粒度变大。只有在一定的  $Zn^{2+}$  浓度下, 前驱体的成核速率大于生长速率, 粒度才较小。分析测试结果得出: 最佳  $Zn^{2+}$  浓度为 1.0 mol/L (图 2), 最佳  $n(CO_3^{2-}) : n(Zn^{2+})$  为 1.2 (图 3)。

### 2.3 表面活性剂的影响

用液相法制备纳米微粒时, 加入适当的表面活性剂有利于粒度控制。根据前驱体微粒的性质和在溶液中的表面电荷性质, 采用先后加入两种不同类型的表面活性剂, 即先加入离子型的表面活性剂油酸钠, 再加入非离子型的表面活性剂 PEG-4000, 可控制前驱体的粒度。油酸钠在溶液中容易被生成的晶核吸引而在晶核表面形成一次保护层, 而 PEG-4000 又对已被离子型表面活性剂油酸钠包缚的前驱体微粒进行二次包缚。用沉淀法制备的金属氧化物粉体, 其分散性与前驱体微粒的表面电位有关, 在洗涤过程中若不采取一定措施, 会使其表面电位发生变化而产生团聚<sup>[16]</sup>。如用一定 pH 的酸性或碱性溶液进行洗涤, 由于电位随反应条件不同而变化, 洗涤液的 pH 也要随时调整, 很不方便。用非离子型的表面活性剂对前驱体微粒进行二次包缚, 可以防止在洗涤过程中表面电位发生变化, 减少在洗涤过程中只加离子型表面活性剂使

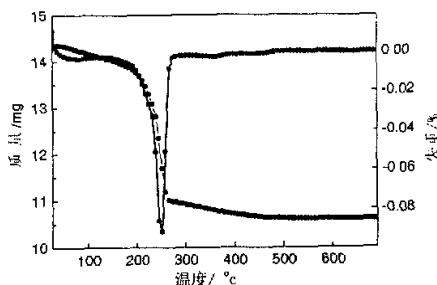


图 1 前驱体碳酸锌的热重曲线

Fig. 1 TG-DTG curve of precursors

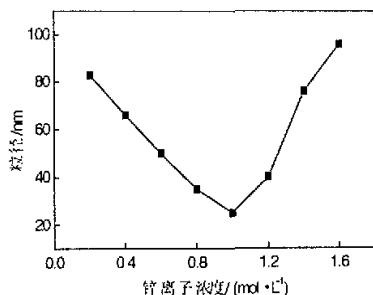


图2 锌离子浓度对粒径的影响

Fig. 2 Effect of zinc ion concentration on crystal size

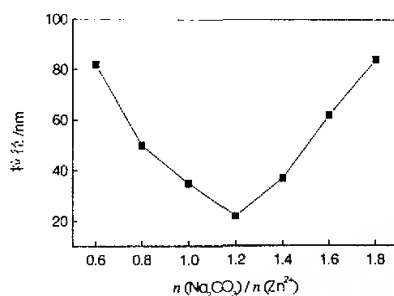


图3 反应物比例对粒径的影响

前驱体微粒表面的电位改变而引起的团聚;若只加入非离子型表面活性剂,则不易对生成的前驱体晶核进行有效的包缚。同时,表面活性剂的大分子可以阻止水或其他离子在粒子上吸附所引起的团聚,洗涤干净后再用无水酒精或其他表面张力比水小的有机溶剂对前驱体进行洗涤,以除尽水分和可能残留的少量杂质离子,否则这些水分和杂质离子会在前驱体微粒间形成盐桥,干燥时盐桥将会被固化而形成硬团聚。两种表面活性剂同时加入和顺序分开加入的试验结果表明,顺序分开加入的方式效果较好。

试验中还发现,当表面活性剂的加入量较少时,生成的颗粒反而大于不加表面活性剂时微粒的尺寸,这可能是由于表面活性剂用量太少,不足以包裹生成的沉淀微粒,而使表面活性剂大分子长链的桥链作用增加了沉淀微粒的互相接触而进一步长大;用量较多时,虽然对生成的微粒能起到迅速包缚的作用,阻碍沉淀进一步长大,得到尺寸更小的沉淀微粒,但同时也会迅速地包缚较多的杂质离子,不容易洗涤干净,导致在马弗炉中灼烧的过程中有机物较多又不易及时排出而造成炭化使产品变黑。从粒度测试的结果分析得出,两种表面活性剂的适当用量  $w$  为 0.05%~0.08%(图4)。

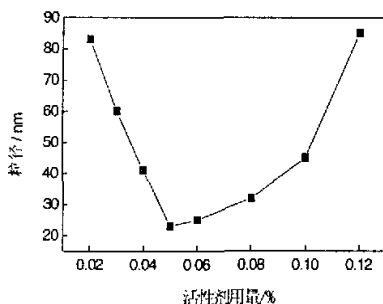


图4 表面活性剂用量对粒径的影响

Fig. 4 Effect of the quantity of surface-active reagents on crystal size

## 2.4 产品的形貌和晶形表征

观察 TEM 照片(图5),可以看出颗粒近似球形,其平均粒径约 20 nm。产品经 XRD 测定(图6),对照 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 编辑出版的 PDF (Powder Diffraction Standards) 卡 36-1415 号,各衍射谱线均能很好的与之吻合,且无杂质峰,证明所得产品为六角相的纯品氧化锌。

## 2.5 纳米氧化锌微粒尺寸的评估

评估纳米微粒粒径的方法有很多种<sup>[3]</sup>,目前最常用的有透射电镜观察法、X 射线衍射线宽法(谢乐公式法)、比表面积法等,但每种方法都存在不同的缺点和不足。在用谢乐公式计算所制备产品的粒径时,将 XRD 谱图上半峰值强度处的峰宽测量值代入公式计算粒径<sup>[3]</sup>,由计算

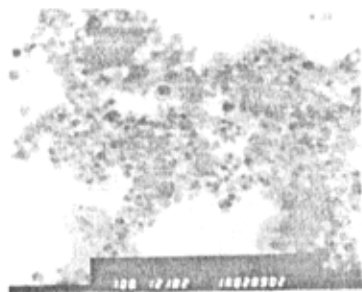


图5 纳米ZnO的电镜图,100k×  
Fig. 5 TEM image of ZnO,100k×

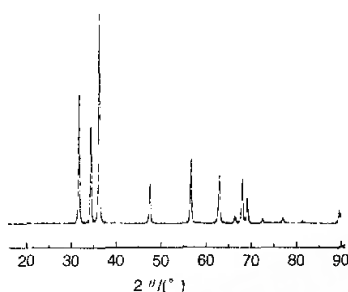


图6 纳米ZnO的X射线衍射图  
Fig. 6 X-ray diffraction of ZnO

机自带程序计算的结果为26.4 nm。用透射电镜观察所制备的氧化锌微粒,可以看出微粒的粒径主要为20 nm左右,且分散比较均匀; $S_{\text{BET}}$  (BET specific surface area analyzer)比表面积法的计算公式为 $d=6/\rho \cdot S_{\text{BET}}^{[3]}$ ,其中 $\rho=5.72$ ,  $S_{\text{BET}}=45.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ,测定粒径约为23.2 nm。虽然每种方法测定的粒径不尽相同,但相差不是很大,基本上互相吻合。综合各种测试结果,可得出本方法所制备的氧化锌微粒平均粒径约为25 nm。

### 3 结 论

用直接沉淀法制备的纳米氧化锌经XRD,TEM, $S_{\text{BET}}$ 等手段测定,证明所得纳米氧化锌为六角相氧化锌,外观近似球形,分散性较好,平均粒径约25 nm。本方法采用的表面活性剂加入方式和表面活性剂的不同极性选择,克服了在洗涤过程中由于前驱体表面电位的改变而产生的二次团聚,不需要控制洗涤pH来防止洗涤过程中的二次团聚。本试验为工业化生产提供了可靠的试验依据。

#### 参考文献:

- [1] 祖庸,雷闰盈,王训,等. 纳米ZnO的奇妙用途[J]. 化工新型材料,1999,27(3):14—16.
- [2] Fabio F M, Eric J F, Michael J, *et al.* Preparation of zinc oxide nanopowder by freeze-drying[J]. Jour Met Nano Mater, 2002,14:71—76.
- [3] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:北京出版社,2001. 112—160.
- [4] 张昕彤,庄家骥,徐金杰,等. 量子尺寸氧化锌颗粒的表面光电电压谱研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(12):1945—1947.
- [5] Noack V, Eychmuller A. Annealing of nanometre-sized zinc oxide particles[J]. Chem Mater, 2002, 14:1411—1417.
- [6] Mondelaers D, Vanhoyland G, Van den Rul H, *et al.* Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37:901—914.
- [7] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, *et al.* Grain size control and sensing properties of ZnO gas sensor[J]. Sens Acta, 2000,B66:277—279.
- [8] Yu B L, Zhu V S, Gan F X, *et al.* Electron spin resonance properties of ZnO microcrystallites[J]. Materials Letters, 1998,33:247—250.

- [9] Plim B, Wang J, Ng S C, *et al.* A Bicontinuous Microemulsion Route to Zinc Oxide Powder[J]. *Cera Inter* 1998, 24: 205—209.
- [10] 陈德峰, 施国顺, 马礼敦. 热爆法制取纳米氧化锌[J]. 复旦大学学报(自然科学版), 1997, 36(2): 112—116.
- [11] 刘超峰, 郑燕青, 仲维卓, 等. 氧化锌纳米晶取向连生[J]. 人工晶体学报, 1999, 28(8): 245—248.
- [12] Oliver M, Vladimir G, Joze V, *et al.* Synthesis and deposition of ZnO based particals by aerosol spray pyrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 296: 44—48.
- [13] El—shall M S, Graiver D, Pernisz U. Synthesis and characterization of nanoscale zinc oxide particles Laser vaporization/condensation technique[J]. *NanoStructured Materials*, 1995, (6): 297—300.
- [14] Guo L, Yang S H, Yang C L, *et al.* Synthesis and chacterization of Poly(vinylpyrrolidone)—Modified zinc oxide nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2002, 12: 2268—2274.
- [15] 应崇福. 超声学[M]. 北京: 北京出版社, 1990. 507—526.
- [16] 李强, 高濂, 栾伟玲, 等. 纳米 ZnO 制备中 $\xi$ 电位与分散性的关系[J]. 无机材料学报, 1999, 14(5): 813—817.

## Preparation and characterization of ZnO nanometer powder

WU Zhen-yu, FANG Zheng, ZHANG Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineer, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Hard zinc from thermo plating zinc factory was treated for preparation of ZnO nanometer powder by chemical precipitation. It is very important in preparing process that ion- and non-ion type surface-active reagents are added in steps and agitated under ultrasonic condition. Thermo-decomposition temperature of the precursor is determined to be about 450 C by TG/DTG (thermal gravity/differential thermal gravity). The obtained ZnO product is light yellow powder. The ZnO powder is characterized by XRD,  $S_{\text{BET}}$  (BET specific surface area analyzer), and TEM (transmission electron microscopy). The results show that the product is sphere particles with good disperse, and the average diameter of the particles is approximately 25 nm. The crystal is pure ZnO with hexahedral structure.

**Key words:** zinc oxide; nanoparticle; ultrasonic; surface-active reagent