

文章编号 :1009-038X(2001)02-0174-04

沉淀法制备纳米 ZnO 超细粉体

徐华军, 朱振中, 陈烨璞

(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

摘要:以硝酸锌、碳酸钠为原料,通过在沉淀反应中加入表面活性剂的方法制备出 ZnO 超细粉体.讨论了制备过程中 Zn^{2+} 浓度、反应物配比、表面活性剂的浓度和种类对 ZnO 粉体平均粒径的影响,并对其作用机理进行了分析.试验结果表明:在阴离子表面活性剂的作用下得到的沉淀粒子于 450 °C 热分解 3 h 得到的 ZnO 粉体的晶体尺寸约为 50 nm 左右.

关键词:沉淀法;超细粉体;氧化锌;制备;表面活性剂

中图分类号:O 655.24

文献标识码:A

Preparation of Superfine Particles of Zinc Oxide by Precipitation Method

XU Hua-jun, ZHU Zhen-zhong, CHEN Ye-pu

(School of Chemical & Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

Abstract: Zinc oxide nanoparticles were prepared by using zinc nitrate and sodium carbonate as the starting materials. The crystalloid growth of precipitated zinc carbonate hydroxide precursor was inhibited by adding surfactants during the precipitation process. The effects on the average diameter of ZnO crystals of the Zn^{2+} concentration, mixing ratio of reactants and the concentration, the types of surfactants were discussed. The mechanism of inhibition on the crystalloid growth was also analyzed. The results indicated that the particle size of ZnO at 450 °C, 3 h was about 50 nm.

Key words: precipitation method; superfine particles; ZnO; preparation; surfactant

超细颗粒一般是指尺度介于原子簇与普通的微粒之间,颗粒尺寸为纳米级($10^{-9} \sim 10^{-6}$ m)的微小固体颗粒.尺寸为纳米级的颗粒 ZnO,由于其本身所具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,因而表现出许多特有的性质,使得其在化妆品、橡胶工业、陶瓷材料、电子以及生物、医药等方面有广阔的应用前景^[1].

制备超细 ZnO 的方法很多,分为气相法、液相法和固相法.其中,化学沉淀法是制备超细 ZnO 的

最常用的合成方法.工业上一般用草酸锌盐分解的方法制备氧化锌粉体,但所得粉体粒度大、分布宽且烧结性能差^[2].因此,如何解决沉淀粒子的团聚问题是这些方法能否工业化的关键.但总体上说,超细 ZnO 粉体的制备与应用研究尚处于初级阶段,还有许多技术和理论问题需进一步探讨.

在沉淀反应体系中,结晶的形成过程包括新相的形成及其两个生长阶段.对于球形晶核,根据化学反应动力学理论,其形成速率为^[3]:

收稿日期 2000-09-13;修订日期 2000-12-22.

作者简介:徐华军(1976-),男,安徽安庆人,应用化学专业硕士研究生.

万方数据

$$B_0 = Z_c \exp(-16\pi\delta_{s-1}^2 M^2 N_a / (3RT)) (\ln S)^2 \rho_s^2 \quad (1)$$

而晶核线性生长速率为:

$$R = A_1 RT \ln S \exp(-R/T) \quad (2)$$

其中 S 为过饱和度, ρ_s, A_1, Z_c 为常数.

比较式(1)(2)可见,成核速率对过饱和度的敏感程度高于晶核生长速率对过饱和度的敏感程度.因此,在反应条件恒定的情况下,要得到粒径小的晶核粒子,反应体系必须满足以下两个条件:1)反应溶液要保持高的过饱和度,这样才能加快晶核的生成速率,使得其大于晶核的生长速率,在较短的时间内形成足够多的晶核,这是形成小粒径晶核的必要条件.2)要设法抑制新生成晶核的进一步长大,使得原来用于晶核长大的离子不断形成新的晶核,从而使得颗粒的平均粒度向小粒径的方向移动.

在所研究的 $Zn(NO_3)_2$ 和 Na_2CO_3 反应体系中加入表面活性剂,利用表面活性剂在固液界面的双亲性,使其吸附在新生成的晶核表面上,并在界面上形成双电层保护膜^[5].晶核粒子由于表面活性剂亲水吸附层的空间位阻作用相互排斥而不再团聚,从而达到阻碍沉淀粒子进一步长大的目的,并获得了满意的 ZnO 超细粉体.这种方法与其它沉淀方法相比,具有成本低、条件容易控制、操作简单等优点,具有极为广阔的应用前景.

1 仪器与方法

1.1 实验方法

称取一定量的 Na_2CO_3 固体溶于二次去离子水中,加入少量表面活性剂溶液,待溶液混合均匀后,搅拌加入到等体积的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液中,反应得到的碱式碳酸锌固体经抽滤、洗涤、烘干,再经不同温度灼烧即得氧化锌粉体样品.

1.2 实验仪器

粉体的二次粒径及团聚情况的分析采用南京化工大学的 NSKC-1A 离心式光透射粒度测定仪.粉体粒子的形貌和大小用飞利浦 XL30TMP 扫描电子显微镜(SEM)观察.

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度对粒径的影响

Zn^{2+} 浓度对粒径的影响见表 1.
万方数据

表 1 Zn^{2+} 浓度对粒径的影响

Tab.1 Effect of Zn^{2+} concentration on the ZnO particle size

Zn^{2+} 浓度/(mol/L)	D_{50}/nm	D_{97}/nm
0.15	320	870
0.68	340	1 150
1.70	280	880
2.21	260	1 300
2.72	250	1 560

表 1 表明,溶液的反应浓度对生成沉淀的颗粒度有很大的影响.在沉淀反应其它条件恒定的情况下,如果增加反应物的浓度,即增加了反应体系中沉淀离子的过饱和度,则在反应开始的瞬间,晶核形成速率远大于晶核生长速率,溶液中会迅速形成大量晶核,这样就有利于生成沉淀粒子一次粒径的超细化.但当反应浓度过高时,体系的粘度就会增加,引起搅拌和抽滤等操作上的困难,粒子的团聚就更加容易,从而使得粒子的二次粒径增大,分布变宽.因此,反应物的浓度不宜过高,一般应取 1.7 mol/L 左右为宜.

2.2 反应中 Na_2CO_3/Zn^{2+} 配比对粒径的影响

Na_2CO_3/Zn^{2+} 配比对粒径的影响见表 2.

表 2 Na_2CO_3/Zn^{2+} 配比对粒径的影响

Tab.2 Effect of the Na_2CO_3/Zn^{2+} molar ratio on the ZnO particle size

配比(Na_2CO_3/Zn^{2+})	D_{50}/nm	D_{97}/nm
1.00	340	2 780
1.39	320	1 690
1.73	280	960
2.31	330	2 240
3.47	340	2 540

由表 2 中的数据可以看出,生成超细 ZnO 的最佳 Na_2CO_3/Zn^{2+} 配比为 1.7 左右.这是因为:在沉淀反应体系中,反应物配比太低,当沉淀反应结束后,溶液的 pH 值在 7~8 之间,而碱式碳酸锌沉淀的等电点在 pH 7.9 处^[4].由于此时沉淀所处的环境靠近等电点,从而使得沉淀晶核粒子的表面电位降低,排斥力减小,导致团聚现象加剧.而当配比太高时,溶液的碱性明显增强,溶液中大量存在的 OH^- 极易与 Zn^{2+} 作用形成 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 等四面体配位离子^[7],从而明显降低了 Zn^{2+} 的有效浓度,使得溶液的过饱和度降低,影响了成核速率,粒子的平均粒径随之增大.

2.3 表面活性剂种类对粒径的影响

表面活性剂种类对粒径影响见表 3.

表3 表面活性剂种类对粒径影响

Tab.3 Effect of the surfactant types on the ZnO particle size

表面活性剂种类	D 50/nm	D 97/nm
阴离子表面活性剂	280	880
阳离子表面活性剂	340	2 850
非离子表面活性剂	320	1 720

从表3可以看出,加入表面活性剂可以降低氧化锌的平均晶粒度.由于各种表面活性剂在固体表面的吸附能力不同,因而抑制晶核生长的能力也不同,其强弱顺序依次为:阴离子表面活性剂 > 非离子表面活性剂 > 阳离子表面活性剂.这是因为:在制备碱式碳酸锌中间体的过程中,新生成的晶核粒子由于两性解离而使其表面带正电荷,因而容易从溶液中吸引异性电荷,排斥同性电荷⁶¹.阴离子表面活性剂由于离解后带负电,容易被吸引到晶核粒子的表面上,亲水基朝内,疏水基朝向溶液中,形成一层致密的双电层保护膜.新生成的晶核粒子在溶液中由于其双电层保护膜的排斥作用而高度分散,不易团聚.而阳离子表面活性剂由于其离解后带正电,很难吸附到荷正电的晶核表面上,因而粒子在溶液中的分散性差,得到的粉体的平均颗粒度也较大.对于非离子表面活性剂,虽然其在晶体表面的吸附量远大于离子型表面活性剂,但由于其与晶体表面主要靠分子间作用力结合(阴离子表面活性剂与晶核主要靠化学键结合,结合力较强,不易破坏),这种结合力很弱,在强烈搅拌下,容易造成表面活性剂的脱附.因此,非离子表面活性剂的作用能力处于两种离子型表面活性剂之间.

2.4 表面活性剂加入量对粒径的影响

表面活性剂加入量对粒径的影响见表4.

表4 表面活性剂加入量对粒径的影响

Tab.4 Effect of the surfactant amounts on the ZnO particle size

表面活性剂的加入量/mL	D 50/nm	D 97/nm
0	470	4 120
1	340	1 420
6	320	960
9	280	880
18	220	740

由表4可知,表面活性剂的加入量对氧化锌的粒度分布影响极大.用一般沉淀法得到的氧化锌平均粒径较大,且分布较宽;而在加入表面活性剂后,得到的颗粒粒度趋于均匀.其主要原因是:在反应刚开始时,反应体系处于高度过饱和状态,溶液中大量的 CO_3^{2-} 与 Zn^{2+} 迅速结合,生成大量细小的碱

式碳酸锌晶核.这时,由于溶液中没有表面活性剂,因此也就没有抑制晶核长大的条件存在.随着反应的进行,溶液中过量的 CO_3^{2-} 一部分和溶液中剩余的 Zn^{2+} 结合形成新的晶核,而另一部分则加入到已形成的晶核上,使得已生成的晶核继续长大,生成更大的晶体.因此,在溶液中晶核的生成与生长同时进行,先生成的晶核由于长大而粒径较大,后生成的晶核粒径较小,从而导致分布变宽.

当溶液中加入表面活性剂后,表面活性剂会在固液界面上形成一层致密的双电层保护膜,阻碍溶液中的 CO_3^{2-} 和 Zn^{2+} 在已生成的碱式碳酸锌晶格表面聚集,从而抑制了晶核的长大,并使得溶液中的沉淀处于高度的分散状态,促进了新晶核的形成,因此得到的ZnO颗粒粒度更加均匀.但是,残留在碱式碳酸锌晶体中的少量表面活性剂将会对灼烧后的氧化锌的性能(如纯度等)产生不良的影响,因此表面活性剂的加入量也不是越多越好,一般取9 mL左右比较合适.

2.5 氧化锌粉体的特征

图1~2为ZnO样品的SEM照片.从图中粒径

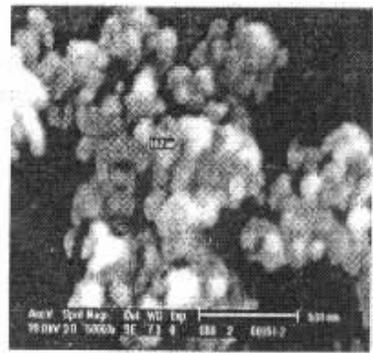


图1 560 °C灼烧3 h得到的ZnO样品SEM照片

Fig.1 SEM photograph of ZnO particles calcined at 560 °C for 3 h

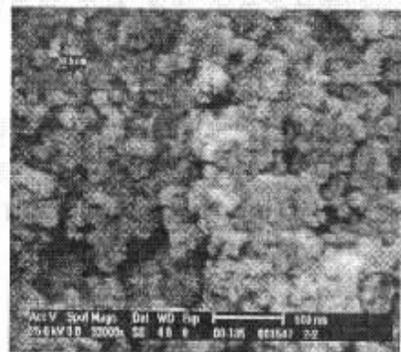


图2 450 °C灼烧3 h得到的ZnO样品SEM照片

Fig.2 SEM photograph of ZnO particles calcined at 450 °C for 3 h

(上接第 176 页)

分布的统计数据来看,加入阴离子表面活性剂后,经 450 °C, 3 h 热分解得到的氧化锌的颗粒粒径绝大部分在 40~60 nm 之间,粒度分布比较均匀。

3 结 论

1) 以硝酸锌为原料,碳酸钠为沉淀剂,在不同条件下制备了分散性良好,粒子平均粒度在 50 nm

左右的 ZnO 超细粉体。

2) 与一般沉淀法相比,表面活性剂的加入有效地抑制了晶体的进一步长大,明显地降低了粉体的团聚程度,因而制得的 ZnO 粉体粒径小,分布均匀。

3) 阴离子表面活性剂比其他类型的表面活性剂对晶核生长的抑制作用更好。

4) 本方法工艺简单,易于放大,适于工业化生产。

参考文献:

- [1] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
- [2] 雷家珩. 草酸盐分解法制备 ZnO 超细粉体的工艺研究[J]. 武汉工业大学学报,1999(4):55~61.
- [3] 张乐从,张乐惠. 晶体生长[M]. 北京:科学出版社,1981.
- [4] 李强. 纳米 ZnO 制备工艺中 ζ 电位与分散性的关系[J]. 无机材料学报,1999(5):813~817.
- [5] SHARAD G DIXIT. Some aspects of the role of surfactants in the formation of nanoparticles[J]. **Colloids and Surfaces**,1998 (13):69~75.
- [6] HIEMENZ PAUL C. Principles of colloid and surface chemistry[M]. NewYork:Marcel Dekker INC,1986.
- [7] 北京师范大学. 无机化学(下册)(第二版)[M]. 北京:高等教育出版社,1986.

(责任编辑:李春丽)