

沉淀法制备纳米氧化锌的研究

祖庸, 李晓娥, 樊安, 刘超峰

(西北大学 化学工程学系, 陕西 西安 710069)

摘要:通过实验和理论分析,对均匀沉淀法和直接沉淀法制备纳米 ZnO 进行了比较。结果表明:以硝酸锌为原料、尿素为均匀沉淀剂制得的纳米 ZnO 粒径小、分布窄、分散性好、收率大体相等,远优于直接沉淀法制备的纳米 ZnO。

关键词:纳米氧化锌;均匀沉淀法;直接沉淀法

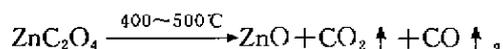
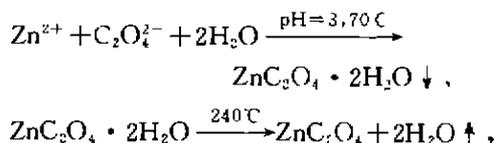
中图分类号:TQ13 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(2001)03-0232-03

纳米粒子具有许多特殊的性能,如量子效应、宏观量子隧道效应、表面效应、小尺寸效应等^[1],因而赋予纳米 ZnO 许多新的性质和用途。如用于制造气体传感器、荧光体、紫外线屏蔽材料、变阻器、图像记录材料、压电材料、精密陶瓷材料、化妆品及医药材料等。纳米 ZnO 的制备方法很多^[2~4],我们采用沉淀法进行制备,沉淀法可制得颗粒细、分布窄、纯度高的纳米粒子,且产品综合成本低、工艺简单,易实现工业化生产。本文对均匀沉淀法和直接沉淀法制备纳米 ZnO 进行了比较,认为均匀沉淀法优于直接沉淀法,并给出均匀沉淀法制备纳米 ZnO 的最佳工艺条件。

1 沉淀法制备纳米 ZnO 的原理

1.1 直接沉淀法(DPM)^[3]

该法的原理是在可溶性锌盐溶液中加入沉淀剂后,溶液中离子的浓度积超过沉淀化合物的溶度积时,即有沉淀从溶液中析出。经过滤、洗涤、干燥、热处理后,得到纳米 ZnO。实验中,以 $Zn(NO_3)_2$ 为原料,草酸铵为沉淀剂,反应生成草酸锌沉淀,经干燥、热处理得纳米 ZnO。

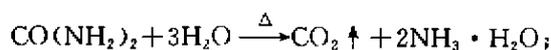


直接沉淀法操作简单易行,对设备技术要求不高,产物纯度高,不易引入其他杂质,成本较低。但是,这种方法的缺点是洗涤沉淀中的阴离子较困难,且生成的产品粒子粒径分布较宽。

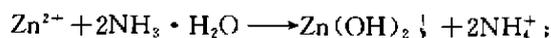
1.2 均匀沉淀法(HPM)^[4]

利用某一化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢地、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生成。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,所以沉淀物的颗粒均匀而致密,便于过滤洗涤。同时,它可以避免杂质的共沉淀,这样得到的粒子粒径分布均匀。然而,在直接沉淀法中由于沉淀剂来不及扩散,造成局部浓度过高,使溶液中同时进行着均相成核与非均相成核作用,造成产品粒子粒度分布过宽。显然,均匀沉淀法优于直接沉淀法。以硝酸锌为原料,尿素为均匀沉淀剂,其反应方程式如下:

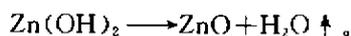
①尿素水解反应



②沉淀反应



③热处理反应



收稿日期:1999-11-05

基金项目:陕西省教委重点科研资助项目(96JZK18)

作者简介:祖庸(1937-),女,安徽巢县人,西北大学教授,从事纳米材料的制备、改性和应用研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸锌、尿素、草酸铵、盐酸、氨水等均为分析纯,水为高纯水。

磁力加热搅拌器(78-1 型);电热式蒸汽消毒器(YXQGD2 型);真空干燥箱(888 型)。

2.2 实验方案

2.2.1 直接沉淀法 选取硝酸锌、草酸铵为原料,用网络法对其原料配比、反应时间、煅烧温度和时间进行优化,寻找直接沉淀法合成纳米 ZnO 的最佳工艺条件。

2.2.2 均匀沉淀法 以硝酸锌为原料、尿素为沉淀剂,用均匀沉淀法合成纳米 ZnO;分别选取反应时间、反应温度、反应物配比、煅烧温度和时间,采用网络法进行优化。

2.3 分析测试方法

透射电镜(TEM,日立 H-600)给出粒子的形态及大小;热分析仪(LCT-1 型)测沉淀颗粒表面吸附物的脱附或分解反应机理;差热分析(DTA)表示晶型转变温度;X 射线衍射仪(D/max-3C)测试晶型结构及大小;红外光谱谱图(IR-400 型)测定粒子的化学组成;EDTA 滴定法测定 ZnO 含量。

3 实验结果与讨论

3.1 反应温度的优化

直接沉淀法得到最佳反应温度为 70℃。均匀沉淀法温度上限受尿素水解反应的限制,由于温度过高,会发生异构化缩合,所以反应温度不宜高于 130℃;若反应温度太低,则尿素水解速率太慢,不能在溶液中形成较高的过饱和度,对产物纳米 ZnO 的收率和粒径都不利,最佳温度为 120℃。

3.2 反应物的量比对收率的影响

不同原料配比下,ZnO 收率不同。为保证反应进行完全,沉淀剂一般过量。直接沉淀法结果表明: $n(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 : n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 1 : 1.05$ 时,ZnO 的收率最高。对于采用尿素均匀沉淀法,当 $[\text{Zn}^{2+}]$ 一定时,尿素与硝酸锌的配比越大,相应溶液中尿素浓度增大,pH 值上升,过饱和度增加,有利于形成粒径小的沉淀,最佳配比为 $n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) : n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 3 : 1$ 。

3.3 反应时间的寻找

直接沉淀法,由于沉淀剂是直接加入,属于快反应,收率随反应时间的延长而增大。选取 2.5 h 为最佳反应时间,而均匀沉淀法则要考虑尿素水解反应完全所需的时间,要得到高的收率,必须维持一定的时间。实验表明,4 h 最优。

3.4 煅烧时间和温度的优化

煅烧温度和时间也影响 ZnO 的粒径,煅烧温度与时间过低、过短,则煅烧不完全,产品的纯度不够;煅烧温度过高,煅烧时间愈长,导致粒子的粒径变大。实验结果表明:沉淀法煅烧最佳温度为 600℃,煅烧时间为 3 h。

3.5 两种沉淀法的比较

直接沉淀法和均匀沉淀法合成的纳米 ZnO 的透射电镜照片(图 1,2)表明:两种方法得到的产品,经 X 射线衍射分析,其结晶性好,将其 d 值与 JCDPS 卡片 361451 对比完全一致,是具有六方晶系结构的 ZnO。在粉末衍射图上无其他杂质相存在,产物 ZnO 的纯度高。

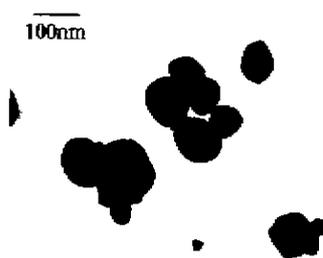


图 1 直接沉淀法透射电镜照片

Fig.1 TEM photograph of ZnO by DPM

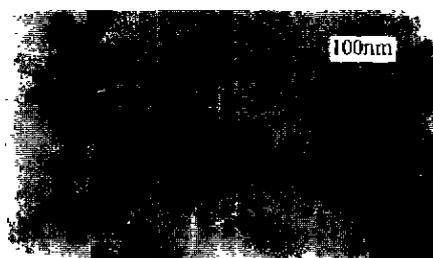


图 2 均匀沉淀法透射电镜照片

Fig.2 TEM photograph of ZnO by HPM

3.5.1 纳米 ZnO 粒径大小 由图 1 可见,直接沉淀法合成的纳米 ZnO 的平均粒径介于 10~100 nm 之间,粒子以球形为主。利用均匀沉淀法合成纳米 ZnO(图 2),其粒径在 8~60 nm 之间,主要为球形。

3.5.2 纳米 ZnO 粒径分布 图 1 与图 2 比较,可

清楚地看出,均匀沉淀法所制得的纳米 ZnO 粒径大小分布均匀,而用直接沉淀法所得到的产物粒径分布宽,粒子大小相差悬殊。

3.5.3 分散性 从两幅电镜照片可直观地看出,均匀沉淀法所得 ZnO 的颗粒分散性好,团聚少。

3.5.4 收率 利用直接沉淀法合成纳米 ZnO,产物收率在 96% 以上,而均匀沉淀法,产物收率也达到 95% 以上。可见,两种方法的收率都很高。尽管均匀沉淀法所需的反应时间比直接沉淀法长,但它可以得到分散性更好、分布更窄的纳米 ZnO。经综

合比较认为均匀沉淀法优于直接沉淀法制备纳米 ZnO。

4 结 论

实验结果表明,沉淀法是一种较好的制备纳米 ZnO 的方法。其中的均匀沉淀法,以其工艺简单、投资少、产品综合成本低等优点,得到了粒度小、分布窄、团聚少、收率高的高品质产品,远远优于直接沉淀法。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料科学[M]. 沈阳:辽宁出版社,1994.
- [2] 祖 庸,刘超锋,李晓娥. 超细氧化锌的合成技术进展[J]. 化工新型材料,1997,25(8):11-15.
- [3] 刘超锋,祖 庸,陈晓东,等. 纳米氧化锌的制备与研究[J]. 化工新型材料,1995,23(11):13-15.
- [4] 祖 庸,刘超锋,李晓娥,等. 均匀沉淀法合成纳米氧化锌[J]. 现代化工,1997,17(9):33-35.
- [5] 李汶军,施尔畏,王步国,等. 水热法制备氧化锌粉末[J]. 无机材料学报,1998,13(1):27-32.
- [6] 齐藤兼弘. 酸化亚铅および化粧料[P]. JP 平 3-183620[91,183,620],1991-08-09.
- [7] 山本信之,根本正弘,乘竹史智. 酸化亚铅系导电性粉末[P]. JP 平 3-60429[91,060,429],1991-03-15.
- [8] FUJITA K, MATSUDA K, MITSUZAWA S. Formation of zinc oxide by homogeneous precipitation method[J]. Bull Chem Soc Japan, 1992,65(8):2 270.

(编辑 杨丙雨)

A study on preparation of nanometer-sized zinc oxide via precipitation method

ZU Yong, LI Xiao-e, FAN An, LIU Chao-feng

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The comparison of a direct precipitation method (DPM) with a homogeneous precipitation method (HPM) for preparation of nanometer-sized zinc oxide is made through discussion in theory and experiment. By using zinc oxide nitrate as the material and urea as the homogeneous precipitate, the particle size of nanometer-sized ZnO is much smaller than that by using the direct precipitation method. Moreover, it has a narrow distribution and high dispersion.

Key words: nanometer-sized zinc oxide; direct precipitation method; homogeneous precipitation method

· 学术动态 ·

新型固体气肥发生剂及相关技术研究项目顺利通过鉴定验收

由我校化学系农药研究与开发中心承担完成的陕西省科技攻关课题——“新型固体气肥发生剂及相关技术研究”于 2001 年 3 月 2 日顺利通过鉴定验收。

鉴定会由省教育厅科技与产业处窦海潮处长主持,并由邹志荣教授等 7 位专家组成的鉴定委员会,以及由相关科技主管部门负责同志和专家组成的验收委员会,对课题组提供的相关技术资料和王科忍高级工程师、花成文高级工程师所作的“研究工作报告”、“技术工作报告”等进行了严格认真的讨论和审查,课题组相关研制人员对专家组的质询和提高作了解释和答复。最后,专家组对该项目技术成果给予客观公正的评价,认为该技术达到国内先进水平,具有广阔的应用前景。

(薛 鲍)