

# 低成本无团聚纳米氧化锌的制造<sup>\*</sup>

李国栋<sup>1,2</sup>, 李本林<sup>2</sup>, 陈晓熠<sup>2</sup>, 张勇<sup>2</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083; 2. 襄樊学院化学化工系, 湖北襄樊 441053)

**摘要:**以硫酸锌、碳酸氢铵为原料, 借鉴传统的直接沉淀法生产工艺优点并进行原理性改进, 开发出低成本、无团聚、产量大、粒径可控、高品质新型的纳米氧化锌生产工艺, 即沉淀-分散法生产工艺。在反应前加入表面活性剂, 制得无团聚表面改性的碱式碳酸锌前驱体, 用含有表面活性剂的水溶液洗涤, 压滤干燥, 在 380~550℃下保温 0.5~1.5 h 分解制得少团聚的粒径 < 60 nm 的纳米氧化锌; 然后用无水乙醇作分散介质, 将纳米氧化锌球磨 2 h, 进行分散和无团聚化处理, 回收乙醇, 即制得无团聚、平均粒径 35.6 nm 纳米氧化锌。在实验的基础上分析了纳米氧化锌团聚与分散的机理。

**关键词:** 纳米氧化锌; 无团聚; 纳米材料; 沉淀-分散法

**中图分类号:** TQ 132.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2003)05-0423-05

纳米氧化锌(0.1~100 nm)具有表面效应、小尺寸效应和量子效应, 近年来发现其在催化、光学、磁性、力学等方面展现出许多特异功能, 使其在陶瓷、化工、电子、光学、生物、医药等许多领域有重要的应用价值<sup>[1,2]</sup>, 在很多场合下是一种不可替代型生产资料, 市场需求量不断增长, 前景非常广阔。因此, 对于纳米氧化锌的制备, 成为国内外研究的热点, 80 年代报道的 CVD 法、水解法、溶胶-凝胶法; 90 年代的沉淀法<sup>[3]</sup>、喷雾热解法<sup>[4]</sup>、超声辐射沉淀法<sup>[5]</sup>、水热法<sup>[6]</sup>、氧化热爆分解法<sup>[7]</sup>、微乳液法<sup>[8]</sup>、微波辐射<sup>[9]</sup>及最近报道的室温固相反应法<sup>[10-11]</sup>等。这些方法, 有的需要专用设备; 有的工艺复杂, 原料成本高; 有的污染严重, 有的产量低不易推广。如利用均匀沉淀法<sup>[12-14]</sup>制备出粒径小于 80 nm 的氧化锌, 该方法克服了传统的直接沉淀法存在反应速率不易控制、粒径大等缺点, 是一种先进的生产方法。但该工艺采用尿素做沉淀剂, 反应温度低时反应速度慢, 产率低; 反应温度较高时尿素易聚合。反应时间较长, 反应釜要密封, 能耗较高, 工艺复杂, 生产批量小, 成本高, 而且不能克服粉体团聚的难题。张永康<sup>[15]</sup>等采用常温固相反应合成纳米氧化锌, 也未能从根本上克服粉体团聚的问题, 且粒度不均匀。

基于上述原因, 本研究借鉴传统的直接沉淀法

氧化锌生产工艺优点并进行原理性改进, 研制出粒径小于 60 nm、大批量、低成本、无团聚、高品质纳米氧化锌的生产工艺, 即沉淀-分散生产工艺。它的特点是生产成本低, 能大批量生产, 生产设备易得, 可全部采用通用设备, 生产控制容易, 可在传统湿法氧化锌生产工艺上改造实现; 产品无团聚、粒径分布窄、粒径可控、活性高、质量稳定; 一套设备可生产无团聚、少团聚、表面改性的纳米氧化锌等多种产品, 满足橡胶、陶瓷、涂料等不同行业对氧化锌纳米粉体的不同要求。

## 1 实验与测试

**1.1 原料与试剂** 硫酸锌(工业品提纯), 碳酸氢铵(化学纯或化肥), 去离子水, 无水乙醇(分析纯), PEG2000(化学纯), Trion100(生化制剂)。

**1.2 实验方法** 在 2.0 mol/L 硫酸锌与 1.2 mol/L 碳酸氢铵溶液中加入少量 PEG2000, 在高速搅拌的条件下将硫酸锌溶液加入碳酸氢铵溶液之中, 反应制得碱式碳酸锌前驱体, 用加入含有少量 PEG2000 的蒸馏水或去离子水洗涤至无  $\text{SO}_4^{2-}$  离子为止, 压滤, 105℃干燥 1 h, 制得无团聚纳米碱式碳酸锌。在 380~550℃下保温 0.5~1.5 h, 分解制得少团聚的粒径  $\Phi < 60$  nm 的纳米氧化锌; 然后将纳米氧化锌和无水乙醇一起加入球磨机之中, 球磨 2 h, 出磨, 分

\* 收稿日期: 2003-02-18

基金项目: 湖北省教育厅基金资助项目(2003J003)。

作者简介: 李国栋(1963-), 男, 湖北人, 博士, 副教授, 主要从事高性能材料、纳米材料方面的研究。

离并回收乙醇, 即制得无团聚纳米氧化锌。

**1.3 测试** 用比表面积测定仪(Gemini 2 360 V 5.00 Instrument ID= 1 382, Micromeritics instrument corporation) 进行比表面积测定, 按公式  $d_{\text{平均}} = 6/(\rho S_A)$  计算粉体的平均直径; 用无水乙醇作分散介质, 在超声器中分散 5 min, 取样, 用透射电镜(JEM- 2000FXII, 日本理学) 观察颗粒形貌特征与大小; 以水为介质, Trion 100 为分散剂, 在超声器中分散 5 min, 制样, 用扫描探针电镜(SPI13800Nprobe station + SPA- 400 SPM Unit, 日本精工) 观察粉体的分散与均匀性; 用 X 射线衍射仪(D/max- rB, 日本理学) 考察晶体的晶型; 采用乙二胺四乙酸(EDTA) 络合滴定法测定锌离子的含量。

## 2 结果与分析

**2.1 无团聚纳米氧化锌的测定与表征** 纳米粉体的表征至少应包括 3 个方面: ①粒子的尺寸与形貌; ②粒子团聚与分散状态; ③晶体的类型与纯度。根据用途和需要, 还包括其它方面表征, 如物理、化学性质等。由图 1 可知: 氧化锌的粒径在 15~ 60 nm 之间分布, 多数为 30~ 40 nm, 粉体大多为球形, 无针状或长柱状, 团聚体少。比表面积测定  $S_A = 30.0608 \text{ m}^2/\text{g}$  (图 3), 取面密度  $\rho = 5.606 \text{ kg}/\text{m}^2$ , 则按公式计算平均粒径为  $d_{\text{平均}} 35.6 \text{ nm}$ , 与图 1 结果基本一致, 并说明粉体间无团聚或团聚很少; 如果团聚, 则比表面积测定结果必然偏大, 并随着团聚的程度的增加偏离加大。扫描探针电镜的测试(图 4, 5) 进一步证明是无团聚的, 且可在水中用表面活性剂很好地分散, 基本为单分散态, 粒径细小均匀, 粒径分布范围窄小, 同时也可观察颗粒的形貌, 与透射电镜测试吻合。由 XRD 测试(图 2)

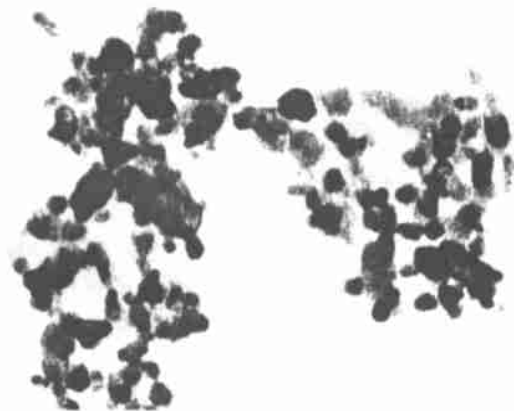


图 1 纳米 ZnO 透射电镜( $\times 150\,000$ )照片  
Fig. 1 TEM photograph of ZnO nanoparticles

可知: 除氧化锌六方晶系结构的衍射峰外并无其它杂峰, 说明所制得的纳米氧化锌纯度较高, 晶型单一完整。测定 ZnO 的质量分数为 99.8%, 总产率为 91.0%~ 92.5%, 低团聚、无团聚纳米氧化锌生产总成本分别为 8 010, 9 200 元/t。

**2.2 工艺因素对无团聚纳米氧化锌制备的影响** 无团聚纳米氧化锌的制备工艺分 3 个主要步骤: 第 1 步是无团聚纳米碱式碳酸锌的制备; 第 2 步是碱式碳酸锌的焙烧制备纳米氧化锌; 第 3 步是纳米氧化锌的无团聚化处理。其中第 1, 2 步与传统的沉淀法制氧化锌的工艺有相似, 但又有本质的区别。关键是第 1 步所制得的碱式碳酸锌粒度均匀细小、无团聚, 表面覆有表面活性改性剂。焙烧过程不可避免会产生一定量的团聚, 无团聚化处理对于无团聚纳米氧化锌制备是不可少的。

**2.2.1 搅拌速度的影响** 对比发现, 均匀连续投料比一次性投料粒度更均匀、细小; 搅拌速度越快, 粒度越细小均匀; 加料速度快且量大, 则搅拌速度需提高。搅拌速度在 5 000 r/min 以上较好, 低于 2 000 r/min 时, 有较多大于 100 nm 的粒子出现, 图 1~ 6 皆为搅拌速度在 10 000 r/min 时的结果。配以表面活性剂的作用, 所制备的碱式碳酸锌粒度就可达到均匀、细小、无团聚。

**2.2.2 焙烧温度、时间的影响** 纳米氧化锌焙烧温度低, 需要分解时间长, 否则分解不完全; 焙烧温度高, 分解时间应缩短, 否则会导致晶体的长大, 粒度的不均匀性增加, 团聚严重。本研究采用表面活性剂的改性包覆, 制得的碱式碳酸锌粒子均匀细小(50~ 100 nm) 无团聚, 因而在较高的温度下保温较长的时间, 也不会生产中出现严重的团聚和严重的不均匀, 生产周期在一定范围内可长可短。可根

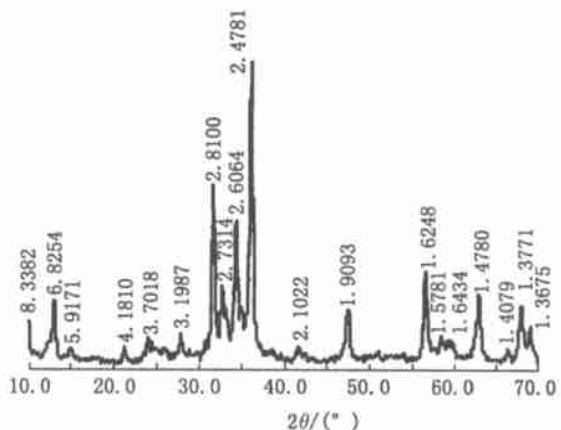


图 2 纳米 ZnO 的 XRD 图片  
Fig. 2 XRD photograph of ZnO nanoparticles

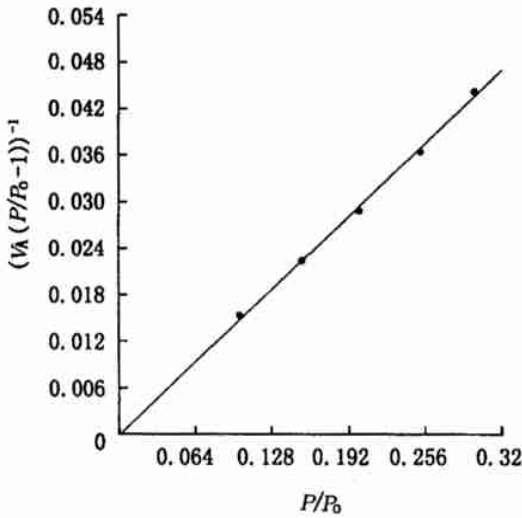


图 3 纳米 ZnO 的 BET 曲线  
Fig. 3 BET curve of ZnO nanoparticles

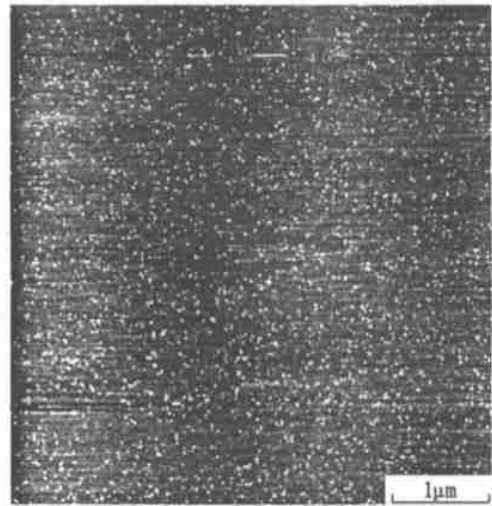


图 4 纳米 ZnO 扫描探针电镜照片  
Fig. 4 SPM photograph of ZnO nanoparticles

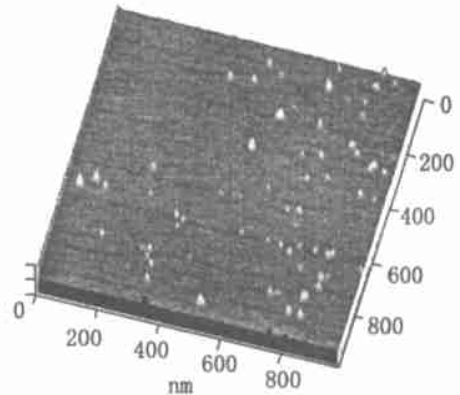
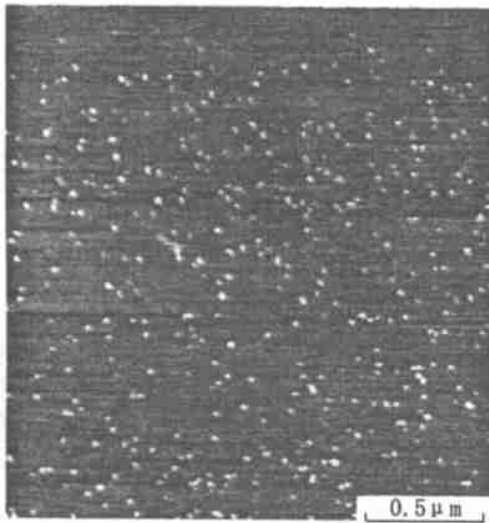


图 5 纳米 ZnO 扫描探针电镜照片  
Fig. 5 SPM photographs of ZnO nanoparticles

据不同的产品的需要选择工艺参数, 作到一条生产线生产多品种纳米氧化锌产品。图 1~ 6 为 500 °C 保温 1h 制备的纳米氧化锌的结果。缩短烧结时间可提高纳米氧化锌的表面活性, 对于用于催化、杀菌、环保的纳米氧化锌有利; 延长烧结时间、提高烧结温度, 可促使表面钝化, 对于用于陶瓷釉料、电子陶瓷、涂料等的纳米氧化锌有利, 但又要防止烧结过程的严重团聚。通过采用不同的表面活性剂, 改变烧结时间与温度等可改变纳米氧化锌的形状, 生产球状、棒状、纤维状无团聚纳米氧化锌。对于橡胶、

轮胎用纳米氧化锌, 棒状、纤维状优于球状, 无团聚粉远优于团聚粉。用于抛光、磨料则需要球状的纳米氧化锌粉。

2. 2. 3 表面活性剂的作用 表面活性剂的作用主要有 2 个: 一是在反应生成碱式碳酸锌时, 迅速吸附在粒子界面上, 尤其是吸附在晶体生长取向占优的晶面, 降低界面能, 在一定程度上抑制晶体粒子的长大; 二是起到立体空间位阻作用, 防止碱式碳酸锌团聚。

用含有表面活性剂的水对碱式碳酸锌进行洗

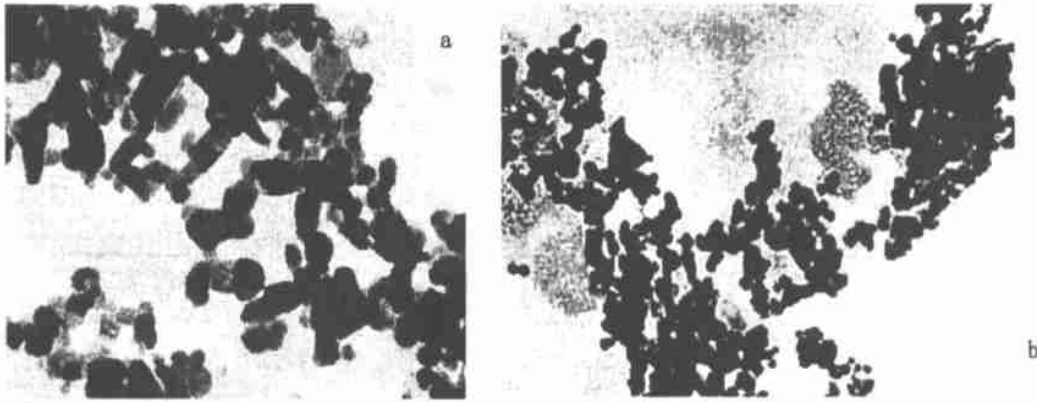


图 6 纳米 ZnO 透射电镜(a.  $\times 100\ 000$ ; b.  $\times 150\ 000$ ) 照片

Fig. 6 TEM photographs of nanometer ZnO

涤, 不仅使制得的纳米氧化锌的粒子细小均匀, 实现无团聚化控制, 性能远优于无水乙醇, 而且工艺简单, 生产成本大幅度下降. 无团聚、低成本正是本发明的技术优势. 图 6a 为无水乙醇洗涤后在  $500\ ^\circ\text{C}$  保温 1 h 制备的纳米氧化锌 TEM 照片 ( $\times 100\ 000$ ), 团聚较严重, 粒子大小不均匀, 有大颗粒存在, 这种粉体经 2h 的无团聚化处理也不能得到图 1, 4, 5 无团聚的粉体. 用氨水溶液也有类似结果. 这 2 种情况又比水洗涤好得多. 图 6b 为 Triton 100 水溶液洗涤后在  $500\ ^\circ\text{C}$  保温 1 h 制备的纳米氧化锌 TEM 照片 ( $\times 150\ 000$ ), 团聚情况明显较少, 粒子大小均匀, 无大颗粒, 这种粉体经 2h 的无团聚化处理就得到图 1, 4, 5 无团聚的粉体.

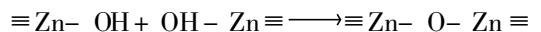
**2.3 无团聚纳米氧化锌制备机理分析** 根据胶体化学 DLVO 理论, 在原料中加入表面活性剂, 使生成的碱式碳酸锌表面被表面活性剂所包裹, 一方面, 表面活性剂在生成的碱式碳酸锌表面的空间位阻排斥作用, 使碱式碳酸锌粉体间无法靠近接触, 避免因氢键或范德华力的作用及粉体间的反应而导致团聚、长大. 另一方面, 大幅度降低碱式碳酸锌在分解过程中产生的 ZnO 的团聚和长大. 这是由于干燥后, 表面活性剂仍保留在粉体的表面, 碱式碳酸锌粉体间有一定间距, 尽管在焙烧升温过程中表面活性剂全部挥发排除, 但粉体间的间距在很大程度上保留, 降低了分解所产生的 ZnO 接触和团聚的几率, 同时也降低团聚的程度. ZnO 在低于  $550\ ^\circ\text{C}$  时的蒸汽压不大, 因而纳米级的 ZnO 粉体在焙烧过程中的团聚和长大, 主要是通过相互接触的纳米粉体间产生烧结颈, 以空位扩散等机制进行传质的, 所以粉体间的团聚产生机理实际上就是粉体

烧结机理. 这就很好地解释焙烧温度越高, 焙烧时间越长, 则氧化锌粒度越大, 团聚越严重. 实际上也可进行烧结模型计算, 帮助确定工艺最佳参数, 估计团聚程度.

这种低团聚、少团聚的纳米 ZnO 粉体的性质与形貌特征已经大大优于其它化学沉淀方法制备的纳米氧化锌, 并且也有利于后序无团聚化处理.

**2.4 无团聚化处理的机理与作用** 无团聚化处理工艺的作用是将已轻度团聚的氧化锌用机械力打散. 影响无团聚化处理的因素主要有: 有机溶剂的种类与纯度、球磨时间、球磨介质的大小与种类.

经筛选认为, 无水乙醇是较好的有机溶剂, 不易带入杂质, 容易回收和纯化. 工艺的关键是乙醇中的水含量要低. 纳米氧化物高的比表面积和高的表面能导致高的表面活性, 能强烈吸附  $\text{H}_2\text{O}$  迅速反应生成表面羟基结构  $\text{Zn}-\text{OH}$ , 粉体间的氢键形成并产生下列反应



高的表面能和羟基结构是导致氧化物纳米粉体团聚的根本原因<sup>[16]</sup>. 因此乙醇要无水才能作到无团聚化处理, 否则, 如果用含水有机溶剂就变成了团聚化处理.

这个工艺的另一个作用是进行各种用途的表面改性, 作到一种工艺、多种产品, 提高企业的市场占有率和竞争能力. 如利用偶联剂或硬脂酸改性, 能提高橡胶、塑料、纤维的增强增韧耐磨性能以及涂料的遮盖率、抗菌灭菌性能. 进行特殊的表面处理以满足化妆品、防晒霜、消毒剂、除臭剂、透皮给药剂等特殊的要求.

### 3 结 论

采用硫酸锌、碳酸氢铵为原料, 在反应前及洗涤时加入表面活性剂, 搅拌速度在 5 000 r/min 以上, 制得无团聚表面改性的碱式碳酸锌前驱体, 有利于无团聚、少团聚纳米氧化锌的制造。在 380~550 °C 下保温 0.5~1.5 h 分解碱式碳酸锌前驱体制得少团聚的粒径 < 60 nm 的纳米氧化锌; 用无水乙醇作分散介质, 将纳米氧化锌球磨 2 h, 进行分散和无团聚化处理, 压滤干燥并回收乙醇, 即制得低成本、无团聚、平均粒径 35.6 nm 纳米氧化锌。

### 参考文献:

- [1] KOUDELKA L, HORAK J. Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties [J]. *J Mater Sci*, 1994, 29: 1 497—1 499.
- [2] CHITTOFRATI A, MATIFEVIC E. Uniform particles of zinc oxide of different morphologies [J]. *Colloid and Surface Science*, 1990, 48: 65—67.
- [3] 何勇宁, 沈孝良, 马礼敦. 纳米氧化锌的合成及表征 [J]. *应用化学*, 1996, 13(4): 92—94.
- [4] 赵新宇, 郑柏存, 李春忠, 等. 喷雾热解合成 ZnO 超细粒子工艺及机理研究 [J]. *无机材料学报*, 1996, 11(4): 612—616.
- [5] 王文亮, 李东升, 侯向阳, 等. 超声辐射沉淀法纳米氧

化锌的制备及表征 [J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(2): 157—159.

- [6] 李汶军, 施尔畏, 田民原, 等. 水热法制备氧化锌纤维及纳米粉体 [J]. *中国科学 (E 辑)*, 1998, 28(3): 212—219.
- [7] 陈道峰, 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(1): 112—116.
- [8] 余保龙, 张桂兰, 汤国庆. 氧化锌纳米微晶的顺磁共振特性 [J]. *物理化学学报*, 1995, 11(7): 587—589.
- [9] 石晓波, 李春根, 汪德先. 纳米氧化锌的制备与表征 [J]. *江西师范大学学报 (自然科学版)*, 2002, 26(1): 43—45.
- [10] 周益民, 忻新泉. 低温固相合成化学 [J]. *无机化学学报*, 1999, 15(3): 273—292.
- [11] 李清文, 曹雅丽, 李娟, 等. 室温固相反应制备 AgX 纳米粉末 [J]. *化学物理学报*, 1999, 12(1): 99—102.
- [12] 祖庸, 刘超峰, 李晓娥, 等. 均匀沉淀法合成纳米氧化锌 [J]. *现代化工*, 1997, (7): 33—35.
- [13] 刘超峰, 胡行方, 祖庸. 以尿素为沉淀剂制备纳米氧化锌粉体 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(3): 391—396.
- [14] 卫志贤, 雷闫盈, 李晓娥, 等. 纳米氧化锌中试研究 [J]. *无机盐工业*, 1999, 31(5): 8—10.
- [15] 张永康, 刘建本, 易保华, 等. 常温固相反应合成纳米氧化锌 [J]. *精细化工*, 2000, 17(6): 343—344.
- [16] 李国栋. 氧化物超细粉体团聚机理的研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(5): 645—648.

## Study on preparation of low cost, non-aggregation ZnO nanoparticles

LI Guo-dong<sup>1,2</sup>, LI Bei-lin<sup>2</sup>, CHEN Xiao-yi<sup>2</sup>, ZHANG Yong<sup>2</sup>

(1. State Laboratory on Powder Metallurgy of Chinese South University, Changsha 410083, China;

2. Chemistry and Chemical Engineering Department of Xiangfan University, Xiangfan 441053, China)

**Abstract:** The preparation method of ZnO nanoparticles, sedimentation dispersion method, was developed with low cost, large yield, diameter controlled, non-aggregation and high quality by drawing lessons from some of the advantages about traditional sedimentation method of zinc oxide powder and by proceeding essential improvement. By used ZnSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and adding surface active agent to solution before reaction into the ZnCO<sub>3</sub>·2Zn(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, the forerunner of ZnO, was prepared with non-aggregation. After the forerunner washed by water with surface active agent, filtered and dried, heated 0.5—1.5 h at 380—550 °C, the ZnO nanoparticles was made with less aggregation and diameter smaller than 60 nm. The ZnO nanoparticles with non-aggregation, average diameter 35.6 nm was manufactured by grinding the less aggregative ZnO nanoparticles two hours with alcohol. On the basis of experiments, the principles of aggregation and dispersion of ZnO nanoparticles were analyzed.

**Key words:** ZnO nanoparticles; non-aggregation; nanocrystalline particles; sedimentation dispersion method