

流变相反反应制备纳米 ZnO 及其表征

曹明澈¹, 李大光^{1,2}, 郭清泉¹, 赖桂堂¹

(1 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2 西北工业大学 材料科学与工程系, 陕西 西安 710072)

摘要: 以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnO 为原料, 用流变相反反应制备了纳米 ZnO . 用正交实验法研究确定了最佳合成条件: 用流变相反反应在 60°C 加热 3 h 制得前驱物 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 再将前驱物在 450°C 热分解 3 h 得到纳米 ZnO . 通过 FR-IR、TG-DTA、XRD、TEM 等分别对前驱物的组成、热分解行为与纳米氧化锌的物相结构、粒径等进行了表征. 通过实验现象与结果对反应机理进行了探讨.

关键词: 纳米 ZnO ; 流变相反反应; 正交实验

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2007)04-0006-04

纳米 ZnO 粉体通常称为活性氧化锌, 是一种新型高功能、高附加值的精细化工产品, 它具有光催化性、气敏性、压敏性等性质, 可广泛应用于纺织、橡胶、涂料、电子元件、医药、陶瓷、化妆品等领域^[1-2]. 制备纳米 ZnO 的方法有很多, 主要有化学沉淀法^[3]、溶胶-凝胶法^[4]、气相沉积法^[5]、超声化学法^[6]、热解法^[7]等. 这些方法都不同程度地存在成本较高、对环境不友好或分离困难等问题. 尤其目前我国每年生产的出口氧化锌多为廉价的普通氧化锌^[8], 而相对附加值较高的纳米级氧化锌却主要依赖进口, 因此研究用普通氧化锌为原料生产纳米氧化锌具有现实的经济意义和价值. 本文拟用流变相反反应法^[9-11]制备纳米氧化锌. 该法以 ZnO 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在少量水存在下发生反应, 不引入杂质离子, 只需简单洗涤, 产品纯度高, 分离容易; 反应设备简单、反应温度不超过 100°C , 对环境污染少, 工艺简单.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: 德国 NETZSCH 的 STA409PC 型热分析仪; 美国 Nicolet 380 型傅立叶红外吸收光谱仪; 美国 Micromeritics 的 GEM N IV 2380 型比表面仪; 日本理学 D MAX-IIA 型 X 射线衍射仪; 荷兰 FEI 电子光学有限公司 Tecnai 2 型透射电子显微镜.

主要试剂: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnO , 均为分析纯. 去离子水、无水乙醇.

1.2 前驱物 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备

准确称取质量比为 1.00:1.02 的 ZnO 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 置于同一研钵研磨 5 min, 加入少量去离子水, 调成流变相继续研磨, 研磨中水分迅速减少, 继续加入去离子水, 充分研磨 60 min 至水分不再明显减少, 将研磨所得糊状物转入聚四氟乙烯反应罐, 于烘箱保温一段时间, 冷却取出, 得分层产物, 上层为清澈液体, 下层为白色黏稠产物. 抽滤, 用去离子水洗去过量草酸, 再用少量无水乙醇洗涤两次, 得到白色滤饼, 于 80°C 干燥 6 h, 冷却后研细, 得到白色前驱物粉末.

1.3 纳米 ZnO 粉体的制备

将前驱物分别于一定温度下在马弗炉进行焙烧分解, 自然冷却后取出, 得到微黄色纳米氧化锌.

1.4 前驱物与纳米氧化锌的表征

前驱物的红外光谱分析在美国 Nicolet 380 型傅立叶红外吸收光谱仪上进行, 以 KBr 压片, 在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描.

前驱物的差热-热重分析在德国 NETZSCH 的 STA409PC 型热分析仪上进行, 静态空气气氛下, 以 Al_2O_3 为 DTA 参比, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

纳米氧化锌的比表面测试: 将粉体于 150°C 干燥处理 3 h, 在美国 Micromeritics 的 GEM N IV 2380 型比表面仪上, 用氮气吸附法测试所得粉末的比表面数据.

纳米氧化锌粉体的 X 射线衍射在日本理学 D/MAX-IIA 型 X 射线衍射仪上进行, 选用 Cu 靶辐射,

收稿日期: 2007-03-29

基金项目: 广东省重大工业攻关项目 (040038); 广东省自然科学基金团队资助项目 (04205301)

作者简介: 曹明澈 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机功能材料的制备. 通信作者: 李大光, 教授, 硕士生导师, 电

话: 020-33623136, E-mail: daguang@gdut.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

波长 $\lambda=1.5406\times10^{-10}\text{m}$, 扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围为 $10^{\circ}\sim80^{\circ}$.

纳米氧化锌粉体的透射电镜观测, 将纳米氧化锌置于无水乙醇中超声波振荡 20 min 处理分散, 将分散的乳液滴在铜网上, 在荷兰 FEI 电子光学有限公司 Tecnai2 型透射电子显微镜上观测.

1.5 正交试验设计

在分析单因素实验结果的基础上, 得知烘箱温度影响生成前驱体的反应速率; 烘箱保温时间影响前驱体的反应和生长程度; 焙烧温度决定前驱物能否分解并生成一定晶型的纳米氧化锌; 焙烧时间决定前驱体是否反应完全及纳米氧化锌的晶化和团聚程度. 故本文安排烘箱温度、烘箱加热时间、焙烧温度和焙烧时间 4 个因素, 每个因素按 3 个水平进行正交实验设计, 可选用正交表 $L_9(3^4)$, 其因素与水平见表 1.

表 1 正交实验因素与水平表				
水平	A	B	C	D
	烘箱温度 / $^{\circ}\text{C}$	加热时间 /h	焙烧温度 / $^{\circ}\text{C}$	焙烧时间 /h
1	60	1	450	2
2	80	2	500	3
3	100	3	550	4

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

按表 1 设计进行正交实验, 因为比表面一定程度上能反映粉体的粒径和团聚程度, 本文选用纳米氧化锌粉体的比表面为考察指标, 所得实验结果见表 2, 其中 k_1 、 k_2 、 k_3 分别代表水平为 1、2、3 时的平均值. 由表 2 可知, 由流变法制备纳米 ZnO 时, 影响比表面的主次因素依次为: 焙烧温度 > 烘箱温度 > 焙烧时间 > 烘箱加热时间; 最佳工艺条件为: $A_1B_3C_1D_2$. 在以上最佳条件下制备纳米 ZnO, 得到粉体的 BET(比表面)为 $21.94\text{ m}^2/\text{g}$ 优于以上 9 次实验的效果, 说明正交实验所得到的最佳条件是正确的.

2.2 前驱物的红外图谱

对由优化方案制备的前驱体的红外分析如图 1 所示, 在 3527 cm^{-1} 处没有出现吸收峰, 表明样品中不存在羟基; 3380.5 cm^{-1} 处的强吸收峰归属为结晶水的对称伸缩振动吸收; 前驱物在 $1690\sim1730\text{ cm}^{-1}$ 范围内均无吸收, 这表明两个 $-\text{COOH}$ 都发生了去质子化; 1631 cm^{-1} 和 1318 cm^{-1} 处的吸收峰归属为羧酸根的反对称和对称伸缩振动吸收.

表 2 正交实验结果与极差分析

序号	A	B	C	D	考察指标
	烘箱温度 / $^{\circ}\text{C}$	加热时间 /h	焙烧温度 / $^{\circ}\text{C}$	焙烧时间 /h	BET /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
1	60	1	450	2	20.59
2	60	2	500	3	15.43
3	60	3	550	4	8.59
4	80	1	500	4	11.26
5	80	2	550	2	8.39
6	80	3	450	3	20.89
7	100	1	550	3	5.74
8	100	2	450	4	11.08
9	100	3	500	2	12.04
k_1	14.87	12.53	17.52	13.67	
k_2	13.51	11.63	12.91	14.02	
k_3	9.62	13.84	7.57	10.31	
极差	5.25	2.21	9.95	3.71	
优化方案	A_1	B_3	C_1	D_2	21.94

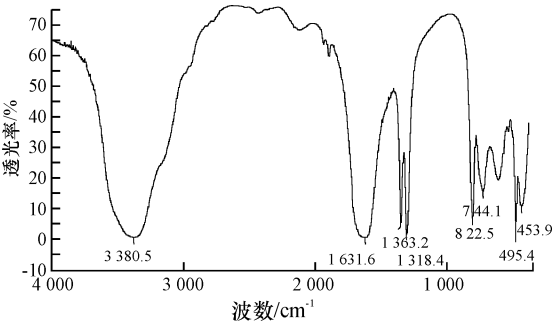


图 1 前驱物红外图谱

2.3 前驱物的热分解

优化所得前驱物的 TG-DTA 曲线如图 2 所示. 由 DTA 曲线可知, 在 164 、 408°C 时各有一个尖锐吸热峰, 分别对应 TG 曲线上 2 个明显的失重台阶. 第 1 个台阶为失去 2 个结晶水阶段, 实际失重率为 18.98% , 与理论失重率 19.05% 基本相同; 第 2 个台阶为草酸锌的完全氧化分解过程, 该过程得到纳米氧化锌产率为 43.21% , 与理论产率 42.85% 基本吻合, 因此可以确定前驱物为 $\text{ZnC}_2\text{O}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$. 408°C 以后 TG 曲线呈直线, 说明前驱体已分解完全, 而 DTA 曲线 408°C 后有微弱的吸热峰, 对应生成的 ZnO 的晶型转变过程^[12]. 由此确定 $\text{ZnC}_2\text{O}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 的热分解温度应高于 408°C .

2.4 纳米 ZnO 的 XRD 分析

对优化结果所得的纳米 ZnO 进行 X 射线粉末衍射结果见图 3 由图 3 可知, 纳米 ZnO 粉末的 X 射线衍射峰相当尖锐, 这表明它们的结晶性较好, 晶化程度较高. 将 ZnO 粉末的 XRD 图上的峰位置和强度与 JCPDS 卡所给出的数值进行对照分析, 证明其

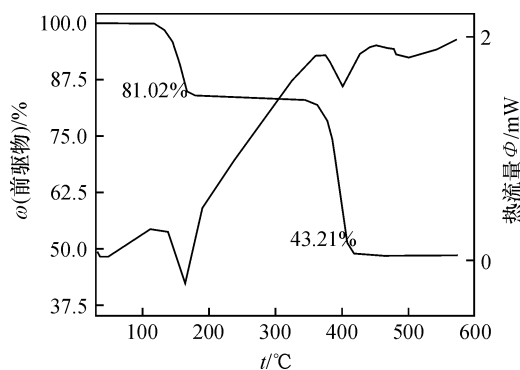


图 2 前驱物差热 - 热重失重曲线

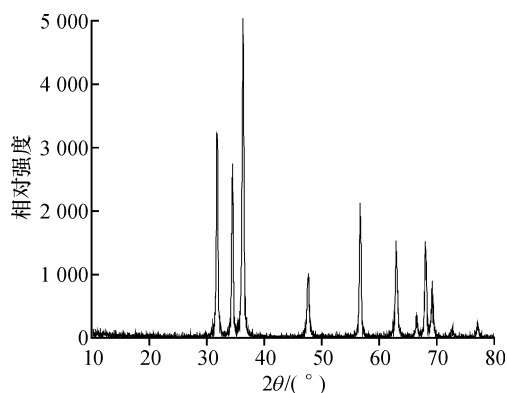


图 3 纳米氧化锌的 XRD 图

为具有六方晶系纤锌矿结构的 ZnO, 晶型单一、粉末纯净. 由半峰宽法按德拜 - 谢乐公式 $D = K\lambda / B\cos\theta$ 计算可知: 450℃ 恒温热处理 3 h 获得的 ZnO 粉末, 其平均粒径为 22 nm.

2.5 纳米氧化锌的 TEM 分析

图 4 为纳米 ZnO 粉末的透射电镜 (TEM) 的照片, 由图 4 可知, 所得样品呈球形, 粒度分布较为均匀, 分散性较好, 粒径大小约为 20 ~ 30 nm, 与 XRD 图谱计算结果相吻合.

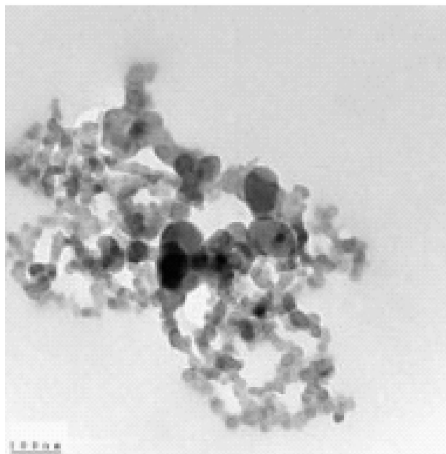
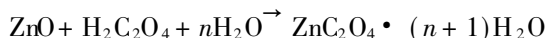


图 4 纳米氧化锌的 TEM

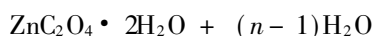
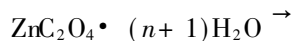
2.6 反应机理的探讨

根据前驱物制备过程的实验现象可知, 在起始的研磨下固体混合物没有湿痕出现, 即 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 没有明显释放结晶水或 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 ZnO 未发生明显反应生成水, 当加入部分水后稍微研磨则水分迅速被吸收, 此时水被吸附进入 ZnO 晶格, 并部分溶解 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

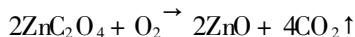
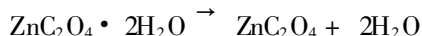
随着研磨继续进行产生的压力和剪应力, 反应体系不断吸收及积累能量, 使分子平均能量增加, 活化能降低, 引起化学键的断裂, 产生新的表面, 造成晶格缺陷, 导致 ZnO 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度增加, 反应加快. 持续研磨一段时间后水分再次明显减少, 可能发生下列反应:



将研磨所得均匀糊状物转入密封反应皿后放于烘箱加热, 冷却后取出上层有大量水, 可能产生如下反应:



由差热 - 热重分析可知, 前驱物的热分解分两步进行, 首先在 164℃ 失去两个结晶水, 得到无水 ZnC_2O_4 , 继而 ZnC_2O_4 进一步分解得到产物 ZnO:



3 结论

1) 以 ZnO 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 用流变相反应首先制得前驱物, 进而前驱物热分解制得产物纳米 ZnO, 为六方晶系结构, 不含其它杂质, 球形, 平均粒径为 22 nm.

2) 影响纳米 ZnO 的比表面的因素由强到弱分别为: 焙烧温度、烘箱保温温度、焙烧时间、烘箱保温时间. 其适宜条件为: 烘箱温度 60℃, 烘箱保温时间 3 h 焙烧温度 450℃, 焙烧保温时间 3 h

3) 前驱体生成过程可能先反应产生中间产物 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot (n+1)\text{H}_2\text{O}$, 然后中间产物加热分解得到前驱体 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 最后前驱体焙烧得到纳米 ZnO.

4) 采用流变相反应制备纳米氧化锌, 溶剂少, 产率高, 反应工艺简单易掌握, 成本低, 无污染, 符合绿色化学的要求.

参考文献:

[1] TAUBERT A, PAIM S D, WW ISS O. Polymer-assisted con-

trolof particle morphology and particle size of Zinc oxide precipitated from aqueous solution[J]. Chem Mater, 2002, 14(6): 2594-2601.

[2] 辛显双, 周百斌, 肖芝燕. 纳米氧化锌的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(5): 601-606

[3] 丁士文, 张鋆岩, 刘淑娟, 等. 直接沉淀法制备纳米 ZnO 及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 1015-1019

[4] 郭书霞, 张兴堂, 张忠锁, 等. 不同溶胶体系对纳米氧化锌发光特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1195-1198

[5] 郭广生, 郑东华, 危晴, 等. 激光蒸凝法制备纳米氧化锌粒子的研究[J]. 应用激光, 2004, 24(3): 145-148

[6] 沈国柱, 徐政, 朱英杰. 不同形貌 ZnO 纳米粒子的超声化学法制备与表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(6): 893-897.

[7] 李群, 陈水林. 草酸锌热分解条件对氧化锌粒径的影响[J]. 精细化工, 2004, 21(1): 5-8

[8] 梁韶华, 伍祥武. 浅谈中国锌盐工业产品的结构调整[J]. 无机盐工业, 2005, 37(5): 1-3

[9] SUN Jutang X E Wei YUAN Liangjie et al Preparation and luminescence properties of Tb3+ - doped zinc salicylates[J]. Materials Science and Engineer, 1999(B64): 157-160

[10] Jutang Sun, Liangjie Yuan, Keli Zhang The thermal decomposition mechanism of zinc monosalicylates[J]. Thermochimica Acta, 1999, 333: 141-145

[11] SUN Jutang YUAN Liangjie ZHANG Keli et al Synthesis and thermal decomposition of zinc phthalate[J]. Thermochimica Acta, 2000, 343: 105-109

[12] 印万忠, 丁亚卓, 韩跃新, 等. 二水合草酸锌为前驱物制备纳米氧化锌[J]. 东北大学学报, 2005, 26(6): 585-587.

Synthesis and Characterization of Nanometer ZnO with Rheological Phase Reaction

CAO Ming-chen¹, LI Da-guang^{1, 2}, GUO Qing-quan¹, LAI Gu-tang¹

(1 Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China
2. College of Material Science and Engineering Northwestem Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ and ZnO used as raw materials, nanometer ZnO was prepared with rheological phase reaction method. The optimal preparation conditions were decided by orthogonal test. The precursor ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) was synthesized by rheological phase reaction at 60℃. After 3h in 450℃, the precursor decomposed into nanometer ZnO. Precursor's constitution and decomposition was characterized by FR-IR and TG-DTA, and substance phase and grain size of nanometer ZnO by XRD and TEM. According to the experimental result, the reaction mechanism was discussed.

Key words nanometer Zinc Oxide, rheological phase reaction, orthogonal test