

文章编号:1000-582X(2006)12-0037-04

溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌*

陈怀杰¹,李明伟^{1,2},刘春梅³

(1. 重庆大学 动力工程学院 重庆 400030;

2. 重庆大学“985工程”二期建设“生物功能信息分析与仪器研究中心”,重庆 400030;

3. 河南科技大学 车辆与动力学院,河南 洛阳 471003)

摘要:以醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)为原料,采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备出有机介质中分散稳定性较好的纳米级ZnO粉体,并研究了反应物浓度、溶剂用量、反应条件及改性剂用量对产物的影响.使用原子力显微镜(AFM)对产物进行观测,发现所得ZnO粉体平均粒径为70 nm和30 nm左右,颗粒均匀.经分析,该ZnO粉体纯度达99%以上.

关键词:纳米ZnO粉体;溶胶-凝胶法;原子力显微镜

中图分类号:TK121

文献标识码:A

纳米ZnO是一种面向21世纪的新型高功能精细无机产品,其粒径介于1~100 nm之间,又称超微细ZnO.纳米ZnO材料与普通ZnO材料相比,显示出诸多的特殊性能(如压电性、荧光性、吸收和散射紫外线能力等)和用途(如压电阻、荧光体、化妆品、气体传感器、紫外线屏蔽材料和高效能催化剂等)^[1].目前,纳米ZnO制备技术研究已经十分广泛和深入,制备方法也很多,如沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法等.而溶胶-凝胶法因其制备均匀度高、纯度高及反应温度低、易于控制等优点,吸引了诸多的关注.通常,溶胶-凝胶法利用金属醇盐(烷氧基金属)为先驱物,通过它们的水解和缩聚进行反应,最终合成纳米级ZnO粉体,但是这种方法需首先制备锌醇盐,制备工艺复杂,成本高,所以近年来,人们开始寻找金属醇盐的替代品.丛昱^[2]等人利用醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)为原料,成功的合成了纳米ZnO粉体,但是该粉体继续保留了纳米ZnO粉体亲水疏油的性质,在有机介质中的分散稳定性较差,不能很好的投入到实际使用当中.本实验综合前人方法,以醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)为原料,聚乙二醇-400为改性剂,通过溶胶-凝胶法合成了颗粒均匀,在有机介质中分散稳定性较好的纳米级ZnO粉体,同时对比了聚乙二醇-400和柠檬酸三铵两种改性剂的改性效果.

1 实验

1.1 试剂与仪器

醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$),聚乙二醇-400(平均分子量380~420),柠檬酸三铵($(NH_4)_3C_6H_5O_7$),无水乙醇(C_2H_5OH),氨水($NH_3 \cdot H_2O$),以上试剂均为分析纯,去离子水(H_2O ,用双重蒸馏水发生器自制)

DK-8B型电热恒温水槽(上海精宏),XL-1型箱式电阻炉(河南鹤壁),DZF-6020型真空干燥箱(上海一恒),SZ-93自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣),热天平(ZRY-2P高温综合热分析仪,上海精密),原子力显微镜AFM(SPI3800N PROBE STATION & SPA-400 SPM UNIT,日本精工)

1.2 实验步骤

以醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)为原料,通过溶胶-凝胶法制备纳米ZnO粉末,其制备工艺流程如图1所示:聚乙二醇-400为改性剂,初期加入一定量的氨水($NH_3 \cdot H_2O$)为催化剂,它的作用是提供 OH^- ,促进 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 迅速水解生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀.接下来加入的 $NH_3 \cdot H_2O$ 为胶溶剂, $NH_3 \cdot H_2O$ 可以与 Zn^{2+} 发生络合反应^[3]: $Zn^{2+} + nNH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_n]^{2+}$ ($n \leq 4$),产生的络合物缓慢放出 Zn^{2+} ,从而得到无色透明的 $Zn(OH)_2$ 溶胶.胶溶剂的加入应不

* 收稿日期:2006-4-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50376078)

作者简介:陈怀杰(1981-),男,内蒙古包拉特中旗人,重庆大学硕士研究生,主要从事纳米材料制备和改性方面的研究.

影响产物品质,因此加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量能使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀全部消失即可.将经过真空干燥的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶置于马弗炉中,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧两个小时后,就可以得到白色纳米 ZnO 粉体.

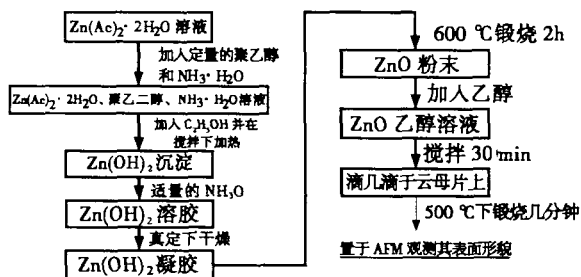


图1 溶胶-凝胶法制备与表征纳米 ZnO 粉体流程图

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度

理论上 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 Zn^{2+} 和 OH^- 的摩尔比为 1:2,能够满足 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水解生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的需要.但是由于 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水解反应速度很慢,在乙醇中的溶解度很低,为了加快其水解,必须增加水的用量.增加的水在制备凝胶的时候要蒸发排除,所以加入的水的量又不能过多,以免后序工作烦琐.通过实验考察了水的用量对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 成胶的影响,确定了将溶液配制成 $0.5 \sim 1\text{ mol/L}$ 较好.

2.2 溶剂的用量

乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)的加入,提高了体系的粘度.由于质点的生长速度与介质的粘度成反比^[4],当体系的粘度增大的时候,质点的生长速度就会放慢,这样,就会有充分的时间来生成更多的晶核,从而得到更多的质点.另外,乙醇还可以缩短成胶时间,提高胶体的稳定性.表1列出了几种不同乙醇用量情况下的实验结果.通过大量的实验,最终确定了乙醇的用量为 $V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}} = 1 \sim 3$.

表1 溶剂用量对溶胶的形成及稳定性的影响
($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3.3\text{ g}$ 聚乙二醇 = 2.5 mL)

序号	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{m}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$	t/h	稳定性
1	0	15	7	不稳定
2	15	15	5	稳定
3	25	15	4.5	稳定
4	30	10	4	稳定
5	40	10	3	不稳定

2.3 改性剂的用量

聚乙二醇-400在体系中为改性剂^[5],它可以改变粉体的润湿和附着特性,改善纳米粉体在基体中的分散行为,它的存在是获得高质量的溶胶和最终产物的关键.表2列出了聚乙二醇-400的用量对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 成胶状态的影响,可见,聚乙二醇-400的适宜用量范围为 1 mol Zn^{2+} 加 $130 \sim 200\text{ ml}$ 聚乙二醇-

400;此外,实验中还使用了另外一种改性剂柠檬酸三铵,因之前已经有人^[2]研究过它的用法和用量,本实验直接引用柠檬酸三铵的用量为 $M_{\text{醋酸锌}}/M_{\text{柠檬酸三铵}} = 2$.

表2 聚乙二醇的用量对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 成胶状态的影响
($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3.3\text{ g}$ 乙醇 = 20 ml $\text{H}_2\text{O} = 15\text{ mL}$)

序号	聚乙二醇/mL	溶胶状态
1	0	白色沉淀,不成胶
2	1	部分成胶,不稳定
3	2	稳定胶体
5	3	稳定胶体
6	4	部分成胶,不稳定

2.4 干燥温度

在真空干燥条件下,干燥温度的选择,对于干凝胶的状态有着重要的影响,表3反映出,随着干燥温度的升高,干凝胶逐渐由透明状态转为不透明状态,这表明胶体粒子不断长大的过程.因此,干燥温度的最佳范围为 $80 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$.

表3 不同干燥温度下凝胶的状态

序号	干燥温度/ $^\circ\text{C}$	凝胶状态
1	80	无色透明
2	90	浅黄色透明
3	100	黄色不透明
4	120	黄褐色
5	150	黄褐黑三色并存

2.5 其它因素

在整个溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 粉体的过程中,还有许多其它的条件影响整个反应的进行和结果,如搅拌速度,反应温度,煅烧温度等.一般认为,搅拌速度越快,溶液混合越均匀,反应越充分;煅烧温度低,会导致分解不完全, ZnO 粉体色泽不好,煅烧温度过高,又会导致晶体的长大,粒度不均匀性增加,团聚严重.本实验采取的搅拌速度为 2500 r/min ,反应温度为 $70 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h,得到的 ZnO 粉体呈白色.

3 比较与表征

3.1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶的差热失重分析

在本实验中,使用了两种不同的改性剂聚乙二醇-400和柠檬酸三铵,并对其对应的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶进行了差热失重分析.图2、3给出的是由溶胶-凝胶法制备的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶在氮气流量为 80 mL/min 的环境气氛下,以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率进行差热失重分析后得出的失重曲线图.从图中可以看出,以聚乙二醇-400为改性剂的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以后完成有机物的煅烧, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时已经完全分解,样品失重率为 80% 以上;而以柠檬酸三铵为改性剂的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 凝胶在近 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 分解完全,TG 曲线趋于平缓,样品失重率在 60% 左右.

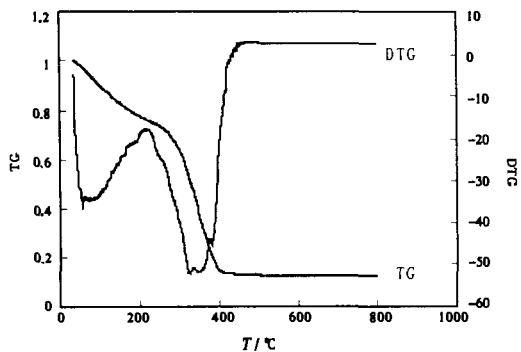


图 2 使用聚乙二醇-400 为改性剂时 Zn(OH)₂ 凝胶的失重曲线

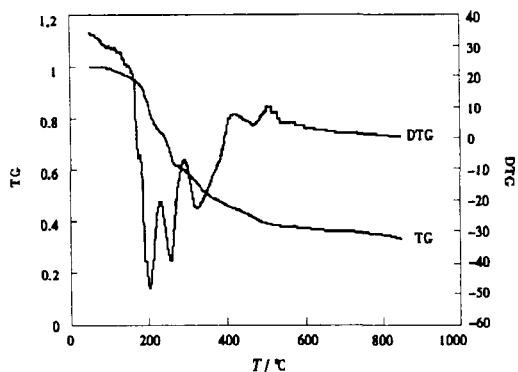


图 3 使用柠檬酸三铵为改性剂时 Zn(OH)₂ 凝胶的失重曲线

3.2 纳米 ZnO 粉体在有机介质中的分散稳定性

分别称取 1 g 使用聚乙二醇-400 为改性剂得到的纳米 ZnO 粉体和使用柠檬酸三铵为改性剂得到的纳米 ZnO 粉体,置于 70 mL 无水乙醇溶液中,剧烈搅拌后配制成悬浮液,将悬浮液移入 100 mL 沉降管中^[6],记录悬浮液中颗粒沉降 8 cm 时所需的时间为: $T_{\text{聚乙二醇-400}} = 480 \text{ min}$, $T_{\text{柠檬酸三铵}} = 300 \text{ min}$,同时对比了使用聚乙二醇-400 为改性剂得到的纳米 ZnO 粉体在无水乙醇和蒸馏水中的沉降时间,发现 $T_{\text{无水乙醇}} > T_{\text{蒸馏水}} = 45 \text{ min}$.由此可见,经过聚乙二醇-400 改性的纳米 ZnO 粉体在有机介质中的分散稳定性要强于使用柠檬酸三铵改性的纳米 ZnO 粉体.

3.3 使用 AFM 观测纳米 ZnO 粉体

将经过 600 °C 煅烧 2 h 得到的 ZnO 粉体少许置于乙醇溶液中,剧烈搅拌 30 min 后,均匀的滴几滴在云母基片上,置于马弗炉中 500 °C 下煅烧几分钟后取出,用 AFM 观测其表面形貌并测量其颗粒大小^[7],结果如图 4、5 所示:用溶胶-凝胶法,使用聚乙二醇-400、柠檬酸三铵两种不同改性剂后得到了分散性好的纳米 ZnO 粉体,颗粒均呈圆球状(图中白色亮点为纳米 ZnO 颗粒).其中,使用聚乙二醇-400 为改性剂得到的纳米 ZnO 粉体平均粒径在 70 nm 左右(图 4);使用柠檬酸三铵为改性剂得到的纳米 ZnO 粉体平均粒径在 30 nm 左右(图 5),两种不同粒径的纳米 ZnO 粉体颗粒均匀,粒径分布范围窄.

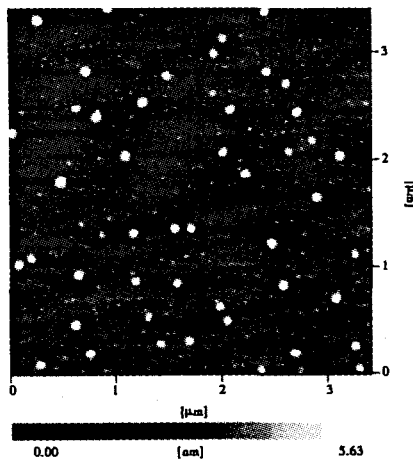


图 4 以聚乙二醇-400 为改性剂的纳米 ZnO 粉体表面形貌

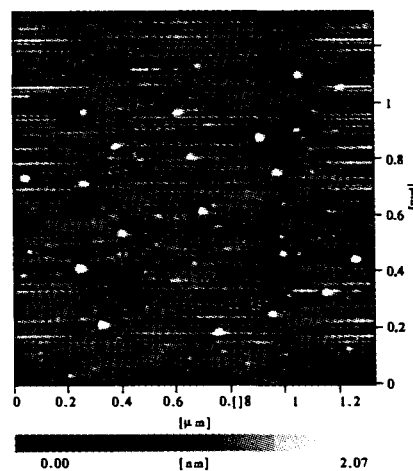


图 5 以柠檬酸三铵为改性剂的纳米 ZnO 粉体表面形貌

4 结 论

(1)以聚乙二醇-400 为改性剂,通过溶胶-凝胶法合成了粒径为 70 nm 左右的 ZnO 粉体,颗粒均匀,粒径分布范围窄;选取一定量的纳米 ZnO 粉体,采用滴定分析法分析其中 ZnO 的含量,发现该粉体纯度达 99% 以上.

(2)较为理想的制备纳米 ZnO 粉体的条件为:Zn(Ac)₂ · 2H₂O 溶液配制成 0.5 ~ 1 mol/L,无水乙醇的用量为 $V_{\text{无水乙醇}}/V_{\text{水}} = 1 \sim 3$,改性剂聚乙二醇-400 的用量为 1 mol Zn²⁺ 加 130 ~ 200 mL 聚乙二醇-400,反应温度为 70 ~ 80 °C,干燥温度为 80 ~ 100 °C, Zn(OH)₂凝胶在 600 °C 下煅烧 2 h 即可.

(3)通过测定沉降时间,发现使用聚乙二醇-400 改性剂得到的纳米 ZnO 粉体在有机介质中的分散稳定性要比使用柠檬酸三铵改性剂得到的纳米 ZnO 粉体好.

(4)通过 AFM 观测样品表面形貌,发现使用两种不同的改性剂,在对纳米 ZnO 粉体粒径大小控制方

面,柠檬酸三铵的改性效果要比聚乙二醇-400好。

参考文献:

- [1] 高濂,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 丛昱,宁桂玲,黄新. 溶胶-凝胶法合成纳米级 ZnO 超细粉末[J]. 仪器仪表学报,1995,16(1):309-313.
- [3] 朱裕贞,顾达,黑思成. 现代基础化学[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [4] DJ 肖. 胶体表面化学[M]. 王好平译. 武汉:华中理工大学出版社,1988.
- [5] 马正先,韩跃新,印万忠. 纳米氧化锌的表面改性[J]. 矿冶,2004,13(2):50-52.
- [6] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:中国建材工业出版社,2003. 8.
- [7] RONGHUA WANG, JOHN HAOZHONG XIN. The Characteristics and Photocatalytic Activities of Silverdoped ZnO Nanocrystallites[J]. Applied Surface Science,2004,(227): 312-317.

Synthesis of ZnO Nanoparticles by Sol-Gel Method

CHEN Hua-jie¹, LI Ming-wei^{1,2}, LIU Chun-mei³

- (1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Research Center of Biological Function Information and Instruments of Chongqing University by Second-Term National 985 Project, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
3. Vehicle and Motive Power Engineering College of Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

Abstract: ZnO nanoparticles which could disperse steadily in organic medium were synthesized from $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ by Sol-Gel method. The effects of reactant concentration, amount of solvent and modifier, reaction conditions on the final product-ZnO are also investigated. The ZnO nanoparticles with the average particle diameter of 70 nm or 30 nm are observed by using the Atomic Force Microscopy. The purity of ZnO nanoparticles reaches more than 99%.

Key words: ZnO nanoparticles; Sol-Gel method; atomic force microscopy

(编辑 张小强)

(上接第33页)

- [6] 王钧铭. 数字通信技术[M]. 北京:电子工业出版社,2003. 40-46.
- [7] JAMES HATTON. United States Patent 856693, Convert Communication System Using Ultraviolet Light[P]. 1992.
- [8] 蔡康. 下一代网络(NGN)业务及运营[M]. 北京:人民邮电出版社,2004. 146-165.

Research of the Key Devices of Solar Blind Ultraviolet Communication System

ZHOU Zhi-bin, XIAO Sha-li, WANG Ke, YUAN Hao, XU Zhi-min

(Key Laboratory of Optoelectronic Technology and System, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The topic of this thesis is ultraviolet communication system, one model of the Free Space Optics (FSO). The Free Space Optics communication system for civil use regards infrared light as transmission medium. However, for military use, if we want to establish a local communication system (about 1.5 km) with jamproof and safe, it is impossible to use infrared as transmission medium. Based on the predecessors' research and struggle, they discovered that ultraviolet light, especially the ultraviolet light in the solar blind light spectrum is a perfect transmission medium. Because of the absorption of air and scattering process in the atmosphere it can provide a suitable transmission distance and the ability to get over obstacles. The importance of the thesis is to introduce the key devices used in the communication system.

Key words: ultraviolet communication; optical filter; photo multiplier tube

(编辑 张小强)