



苯甲酸对化学沉淀法制备氧化锌纳米粉体的影响

王炳山¹, 袁建军², 刘文茂¹

(1. 景德镇学院 生物与化学工程系, 江西 景德镇 333000; 2. 江西师范大学 分析测试中心, 江西 南昌 330022)

摘要: 利用化学沉淀法, 对前驱体沉淀物在采用苯甲酸水热改性和未改性 2 种条件下分别制备氧化锌粉体, 通过 X 射线衍射、扫描电镜等表征手段考察苯甲酸水热改性对氧化锌颗粒形貌的影响, 并对苯甲酸水热改性片状氧化锌纳米颗粒的形成机理进行探讨。结果表明: 在未改性条件下制得的氧化锌为颗粒状, 平均粒径为 300~400 nm; 采用苯甲酸对前驱体沉淀物进行水热改性可得片状氧化锌纳米颗粒, 片层厚度为 30~60 nm。

关键词: 化学沉淀法; 苯甲酸; 氧化锌纳米颗粒; 水热改性

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2014)06-0060-03

Effect of Benzoic Acid on Zinc Oxide Nano-powders Prepared by Chemical Precipitation Method

WANG Bingshan¹, YUAN Jianjun², LIU Wenmao¹

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Jingdezhen University, Jingdezhen 333000, China; 2. Center of Analysis-Test, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: By the method of chemical precipitation, zinc oxide powders were prepared with the precipitated precursors hydrothermal modified and unmodified by benzoic acid respectively. The effect of hydrothermal modification by benzoic acid on morphology of zinc oxide particles were characterized by XRD, SEM and other methods. The formation mechanism of zinc oxide nano-particles hydrothermal modified by benzoic acid was discussed. The results show that the zinc oxide particles obtained under the unmodified conditions are granular with average diameter of 300 to 400 nm. Through hydrothermal modifying precipitated precursors by benzoic acid, the zinc oxide nano-sheets can be prepared with thickness of 30 to 60 nm.

Keywords: chemical precipitation method; benzoic acid; zinc oxide nano-particle; hydrothermal modification

粒径为 1~100 nm 的纳米级氧化锌是性能优异的无机功能材料, 粒子尺寸小, 比表面积大, 具有量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 与普通氧化锌

相比, 展现出许多特殊的性质, 在光学、气敏、电极、活性催化、磁性、杀菌材料等方面具有广阔的应用前景^[1-3]。目前以制备纳米氧化锌粉、控制形貌、开发性质和应用以及开发纳米器件为纳米氧化锌的主要研究方向。拓展氧化锌性能和应用以纳米氧化锌的制备和形貌控制为基础。氧化锌属于极性晶体, 容易沿极性轴生长, 形成长棒状结构, 不能自发生成二维片状结构, 因此关于一维氧化锌纳米粉制备的研究^[1-9]相对较多, 二维氧化锌纳米粉的研究^[10-11]较少。单相共沉淀法是化学液相法中最常见的制备方法, 它在溶液状态下通过加入适当的沉淀剂(如 OH⁻、CO₃²⁻等)制备前驱体沉淀物, 再将此前驱体沉淀物进行干燥或煅烧制得粉体。此法虽然操作简单, 对设备、技术要求不高, 成本低, 但是反应快, 沉淀颗粒大, 通常情况下通过此法制得的粉体很难达到纳米级。本文中利用化学沉淀法, 采用苯甲酸对前驱体沉淀物进行水热改性制备片状氧化锌纳米粉体, 对比研究未改性条件下制得的氧化锌粉体, 并探讨苯甲酸对单相共沉淀法制备纳米氧化锌粉体的影响及作用机理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂包括硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、苯甲酸(C₇H₆O₂)等, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

采用 X 射线衍射仪(D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司, Cu 靶, K α 射线, 波长 λ 为 0.154 056 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描时间为 10 min, 扫描范围为 4~90°)对粉体进行物相分析, 以确定制得目标产物的物相; 采用扫描电子显微镜(S-3400N 型, 日本日立公司)观察样品的微观形貌及大小。采用高温差热分析仪(CRY-2P 型, 上海精密科学仪器有限公司, 样品质量为 20 mg, 升温速率为 10 °C/min)进行差热分析。采用元素分析仪(EA3000 型, 意大利欧维特公司)进行元素分析。

1.2 实验过程

1) 在温度为 3~5 °C 的条件下将 150 mL 物质的量浓度为 0.24 mol/L 的 NaOH 溶液缓慢注入 150 mL 物质

收稿日期: 2014-02-19, 修回日期: 2014-03-07。

基金项目: 江西省教育厅 2014 年度科技计划项目, 编号: GJJ14785; 江西省景德镇市 2014 工业科技资助项目, 编号: 14-1-23。

第一作者简介: 王炳山(1973—), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为功能材料。电话: 15807088278, E-mail: wbs31@163.com。

的量浓度为 0.12 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,磁力搅拌 30 min 后陈化 4 h 得前驱体沉淀物,抽滤,洗涤,将湿前驱体沉淀物平均分成 2 份待用。

2) 将 1 份前驱体沉淀物在 80 °C 干燥 12 h,然后在 600 °C 煅烧 2 h,所得白色粉末即为氧化锌粉体样品。

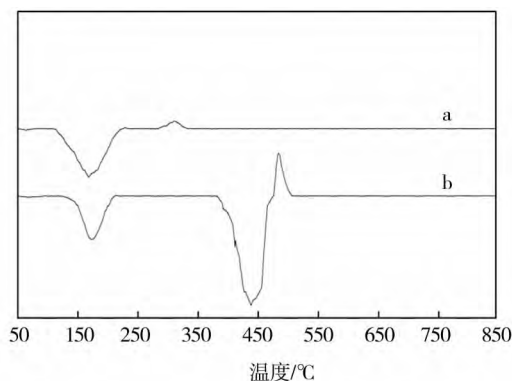
3) 在另一份前驱体沉淀物中加入 0.512 g 苯甲酸后移入 100 mL 聚四氟乙烯水热反应釜内,加入 80 mL 去离子水搅拌均匀后密封,在 95 °C 反应 12 h。反应结束后过滤,用去离子水、乙醇反复洗涤,然后将样品在 80 °C 干燥,600 °C 煅烧 2 h,所得白色粉末即为另一份氧化锌粉体样品。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性与组分分析

图 1 所示为前驱体沉淀物采用苯甲酸水热改性前、后的差热(DTA)曲线。由图可知,曲线 a 在 173 °C 左右有一个向下的吸热峰,产生的主要原因是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 失去分子中的结晶水及分解脱水生成无定形氧化锌;在 305 °C 左右有一个向上的峰,为无定形氧化锌转变为晶相氧化锌产生的微弱放热峰;曲线 b 在 178 °C 左右的吸热峰主要表现为失去层间水及氢氧化锌层中少量羟基的脱水峰。随着热分解温度的升高,试样分别在 441、483 °C 产生强吸热、放热峰,441 °C 时的吸热峰为苯甲酸盐融化产生的强吸热峰,483 °C 时的放热峰为苯甲酸盐在空气中氧化和分解产生的放热峰^[12]。对比图 1 中曲线 a、b 可知,苯甲酸水热改性提高了前驱体沉淀物的热稳定性,但是无论曲线 a 还是曲线 b,在 600 °C 前均分解生成氧化锌,因此本实验改性前、后前驱体沉淀物煅烧温度选为 600 °C,时间为 2 h。

前驱体沉淀物改性后样品的元素分析结果如下: Zn、C、H 元素的质量分数分别为 43.62%、27.08%、2.63%。由此可推算前驱体沉淀物与苯甲酸在 95 °C 水热反应 12 h 后化合物组成为 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.52}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{0.48}$ 。

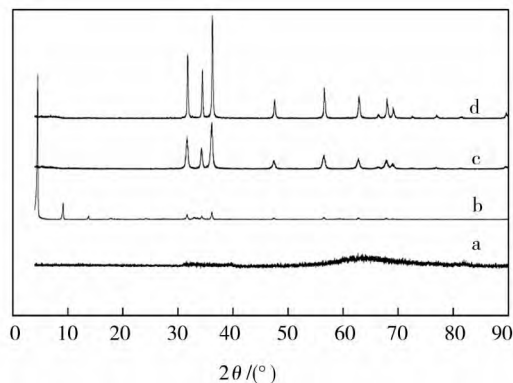


a—前驱体沉淀物;b—前驱体沉淀物改性后样品。

图 1 前驱体沉淀物采用苯甲酸水热改性前、后的差热曲线
Fig. 1 DTA curves of precipitated precursors unmodified and modified by benzoic acid

2.2 物相分析

图 2 为前驱体沉淀物采用苯甲酸水热改性前、后样品及其 600 °C 热分解样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。由谱线 a 可知,初始原料即前驱体沉淀物仅有一个小宽衍射带,无明显衍射峰,表明该初始原料为非晶态物质,经鉴定分析该原料中没有 NO_3^- 和氧化锌,化学组成为 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,说明为无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。由谱线 b 可知,前驱体沉淀物即无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与苯甲酸在水热 95 °C 条件下反应 12 h 后,生成的主要物质是晶面间距为 1.92 nm 的层状氢氧化苯甲酸锌,主要衍射峰的晶面间距 d 值为 1.922、0.961、0.642、0.485 等,由该层状相的第 4 级典型衍射线也可以看出,说明合成产物具有规则的层状构造^[13];同时衍射角 2θ 为 30~40° 时出现微弱的氧化锌衍射峰,说明无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与苯甲酸反应不完全,少量的无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 水热改性过程中分解失水,导致产物中有少量氧化锌存在。由谱线 c、d 可知,前驱体沉淀物改性前后 600 °C 热分解样品的衍射峰与氧化锌(JCPDS 卡片,编号 36-1451)相吻合,没有杂峰,说明前驱体沉淀物改性前、后 600 °C 热分解的产物均为纯相氧化锌。



a—前驱体沉淀物;b—前驱体沉淀物改性后样品;c—前驱体沉淀物 600 °C 热分解后样品;d—改性后前驱体沉淀物 600 °C 热分解样品。

图 2 前驱体沉淀物采用苯甲酸水热改性前、后样品及其 600 °C 热分解样品的 X 射线衍射谱图

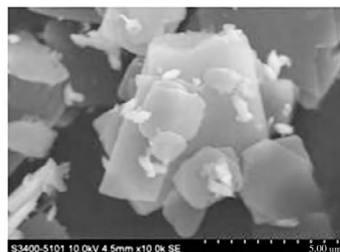
Fig. 2 XRD patterns of precipitated precursors unmodified and modified by benzoic acid and their thermal samples at 600 °C

2.3 形貌分析

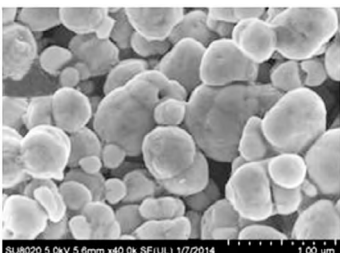
图 3 为前驱体沉淀物采用苯甲酸水热改性前、后样品及其 600 °C 热分解样品的扫描电镜(SEM)图像。由图 3(a)可以看出,前驱体沉淀物形貌为颗粒状,平均粒径约为 600 nm,颗粒表面粗糙不光滑,结晶度低,主要以无定型 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 存在,这与 XRD 分析结果相吻合。由图 3(b)可知,前驱体沉淀物经苯甲酸水热改性后的形貌主要是片状结构,结合 XRD 分析结果,主要为层片状氢氧化苯甲酸锌,片层厚度约为 150 nm,长度与宽度均大于 2 μm,此外除了层片状氢氧化苯甲酸锌,还可看到少量像小羽毛的物质落在层片状氢氧化



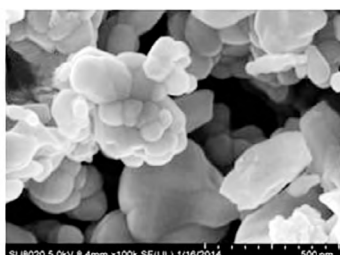
(a) 前驱体沉淀物



(b) 前驱体沉淀物改性后样品



(c) 前驱体沉淀物 600 °C 热分解样品



(d) 前驱体沉淀物改性后 600 °C 热分解样品

图 3 前驱体沉淀物采用苯甲酸水热改性前、后样品及其 600 °C 热分解样品的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of precipitated precursors unmodified and modified by benzoic acid and their thermal samples at 600 °C

苯甲酸锌上,根据 XRD 分析结果,这些小羽毛状的物质为氧化锌。由图 3(c)可知,前驱体沉淀物即无定型 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 热分解 2 h 后产物即氧化锌的形貌没有发生改变,仍保留原来的颗粒状,只是热分解失水导致颗粒变小,最小颗粒的粒径约为 150 nm,平均粒径为 300~400 nm,颗粒表面光滑,为结晶完整氧化锌颗粒。由图 3(d)并结合图 2 中的 XRD 谱线 d 可知:层片状氢氧化苯甲酸锌热分解生成氧化锌过程中层状结构被完全破坏;与热分解前层片状氢氧化苯甲酸锌(图 3(b))相比,片状形貌因分解熔断虽发生一定程度的变化,但是基本保留片状结构,片层厚度为 30~60 nm,与热分解前层片状氢氧化苯甲酸锌相比,其厚度及长度、宽度都因分解熔断而大大减小。综上,苯甲酸水热改性

对氧化锌形貌影响很大,原因是苯甲酸在水热条件下与无定型氢氧化锌反应生成了层片状苯甲酸锌,层片状苯甲酸锌在 600 °C 分解时虽然结构遭到一定程度的破坏,但是基本保持了片状形貌。

3 结论

1) 利用化学沉淀法首先制得无定型前驱体沉淀物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 前驱体沉淀物 600 °C 热分解 2 h 后制得颗粒状氧化锌, 平均粒径为 300~400 nm。此法虽然操作简单, 对设备、技术要求不高, 成本低, 但是反应快, 沉淀颗粒大, 通常通过此法制得的颗粒很难达纳米级。

2) 无定型前驱体沉淀物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 经苯甲酸低温水热改性后制得层片状氢氧化苯甲酸锌, 层片状氢氧化苯甲酸锌 600 °C 热分解过程中发生熔断, 层状结构虽然完全被破坏, 但是基本保持片状形貌, 只是尺寸大大减小, 生成的纳米氧化锌的片层厚度为 30~60 nm。

参考文献 (References):

- [1] 宋彦良, 张华林, 李超, 等. ZnO 纳米棒的制备与气敏性能的研究[J]. 材料导报: B, 2011, 25 (6): 109-111.
- [2] 谢志强, 陈拥军. 氧化锌纳米棒的水热合成及光催化性能[J]. 化学研究, 2012, 23 (5): 52-56.
- [3] SARIKA D, SHINDE G E, PATIL D, et al. Synthesis of ZnO nanorods by hydrothermal method for gas sensor applications[J]. International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems, 2012, 5 (1): 57-70.
- [4] POLSONGKRAMA D, CHAMNINOK P, PUKIRD S, et al. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method[J]. Physica: B, 2008, 403: 3713-3717.
- [5] CHANG P C, CHIEN C J, STICHTENOTH D, et al. Finite size effect in ZnO nanowires[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90 (11): 1131-1135.
- [6] 赵永红, 王玲玲, 任真. 苯甲酸改性纳米氧化锌的制备及表征[J]. 中国粉体技术, 2012, 18 (2): 59-62.
- [7] SRIVASTAVA V, BABU E S, HAN S K, et al. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the presence of a surfactant[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2012, 12 (2): 1328-1331.
- [8] PARK J H, PARK J G. Synthesis of ultrawide ZnO nanosheets[J]. Curr Appl Phys, 2006, 6: 1020-1024.
- [9] GRUZINTSEV A N, REDKIN A N, YAKIMOV E E, et al. Luminescence of CVD ZnO nanocrystals of different shapes [J]. Inorganic Materials, 2006, 42: 508-514.
- [10] ZHAO L F, MIAO J Y. Transformation of layered hydroxide zinc benzoate nanosheets into ZnO nanocrystals by electron beam irradiation [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116 (5): 657-660.
- [11] ZHANG Lexi, ZHAO Jianghong, LU Haiqiang, et al. Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets[J]. Sensors and Actuators: B: Chemical, 2012, 161: 209-215.
- [12] 王文武, 席美云, 孙聚堂. 苯甲酸锌的合成及光谱特性[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23 (5): 1-4.
- [13] 苗建英, 王宏社, 赵立芳, 等. 氢氧化锌合苯甲酰层状化合物的水热合成与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22 (5): 900-904.