

液氨沉淀法制备 ZnO 超微粉

袁明亮, 缪永建

(中南大学矿物工程系, 湖南长沙 410083)

摘要:以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, 采用直接沉淀法制备 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 白色沉淀, 经洗涤、干燥、煅烧后生成 ZnO 超微粉末。通过 TEM 观察到 ZnO 为球形晶体, 平均粒径 150 nm。探讨了溶液 pH 值、沉淀剂浓度、反应时间、反应温度对前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒度的影响以及煅烧过程中煅烧温度与煅烧时间对 ZnO 粒度的影响, 得出了最佳工艺条件。

关键词:超细粉; 氧化锌; 液氨沉淀法

中图分类号:TQ132.4 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2002)05-0014-04

Preparation of Ultrafine ZnO by
Ammonia Direct Precipitation Method

YUAN Ming-liang; MIAO Yong-jian

(Department of Mineral Engineering, Central
South University, Changsha, 410083, China)

Abstract: The ultrafine ZnO particles are prepared by using a direct precipitation method, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the starting materials and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the precipitation agent. It is found that the ZnO powder is of uniformly spherical fine grains with average size 150 nm by TEM analization. The effect of pH value, precipitation agent concentration, reaction temperature and reaction time on the $\text{Zn}(\text{OH})_2$ particle size and the influence of calcination temperature and calcination time on ZnO particle size is also studied.

Key words: ultrafine powders; zinc oxide; ammonia precipitation method

氧化锌是一种重要的锌系产品, 它广泛应用于橡胶、涂料、陶瓷、化工、医药和电子等工业部门^[1]。纳米氧化锌由于具有明显的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应以及高透明度、高分散性等特点, 使得它具有许多新的性质和用途^[2]。超细氧化锌具有无毒性、非迁移性、荧光性

和压电性, 具有较强的吸收和散射紫外线的的能力。利用它可制成气体传感器、荧光体、紫外线吸收材料、变阻器、图像记录材料、压电材料、陶瓷材料、化妆品及医药材料, 在军事上可用作雷达波吸收材料等等。

超细粉制备方法较多^[3~5], 直接沉淀法操作简便易行, 对设备、技术要求不高, 不易引入杂质, 产品纯度高, 有良好的化学计量性, 成本较低, 容易实现工业化。

1 实验

1.1 实验所用原料及仪器设备

实验用硝酸锌及氨水(28%)均为化学纯试剂, 硝酸为分析纯试剂。所用水为一次蒸馏水。仪器设备包括: JHS-1 型电子恒速搅拌机, 恒温水浴锅, PHSJ-4A 型酸度计, 恒温干燥箱, 箱式电阻炉。

1.2 前驱体的合成及纯化

称取 60.7 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置成 250 mL 溶液; 另量取氨水 55 mL, 加水稀释至浓度为 10%; 采用电热恒温水浴锅在 60 °C 水浴条件下用滴管将氨水滴加到 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。滴加过程中采用电子恒速搅拌机搅拌, 氨水在 10 min 内滴加完毕。反应 60 min 后得到白色氢氧化锌沉淀。将沉淀用蒸馏水洗涤多次, 最后用无水乙醇洗涤后, 放入烘箱中, 干燥温度 95 °C, 得到氢氧化锌白色粉末。

1.3 氢氧化锌的分解温度

将干燥后的氢氧化锌用 CRY-2 型差热分析仪(上海天平仪器厂)进行差热分析。其实验条件: 升温速度 20 °C/min, 差热量程 100 μV, 空气气氛差热分析(DTA)结果如图 1 所示。

从图中可以看出, 1 峰为吸热峰, 产生的主要原因是脱去分子中结晶水。2 峰为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 分解产生的放热峰。由图 1 可知 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 分解的起始温度为 275.2 °C。

1.4 ZnO 微料的制备

将干燥后的氢氧化锌在 550、600、650、700 °C 温

收稿日期: 2002-03-11

(第一作者简介: 袁明亮(1968-), 男, 博士, 副教授, Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net)

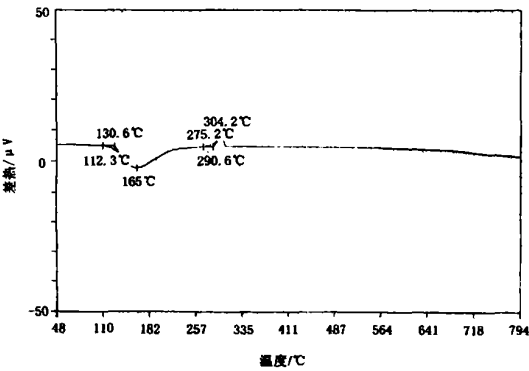


图 1 氢氧化锌的差热分析结果

度点各焙烧 2、2.5、3、3.5 h，得到 ZnO 微粒。

2 结果与讨论

2.1 前驱体制备

两步法制备 ZnO 超细颗粒，首先要经某种反应得到高分散的、易分解的前驱体，然后通过前驱体的热分解反应制得产品。前驱体需要保持细小的粒度，随后的热分解反应才能得到粒径细小的晶体。因此，本文就前驱体制备过程中溶液的 pH 值、氨水浓度、反应时间、反应温度对氢氧化锌粒度的影响以及氢氧化锌煅烧过程中煅烧温度和煅烧时间对 ZnO 粒度的影响做了分析，得出了超细 ZnO 粉末制备的最佳工艺条件。

图 2 为氨水浓度为 10%，反应温度为 60℃时，所测得的溶液 pH 值对 Zn(OH)₂ 粒径的影响曲线。由图可见，当 pH 值处于 6.3~6.5 之间时，所得到前驱体 Zn(OH)₂ 沉淀粒径最小。当 pH 值小于 5.5 时不能生成沉淀，主要是因为当 pH 值太低时抑制了氨水的水解。当 pH 值大于 6.5 时，随着溶液 pH 值增大，沉淀 Zn(OH)₂ 粒径增大。

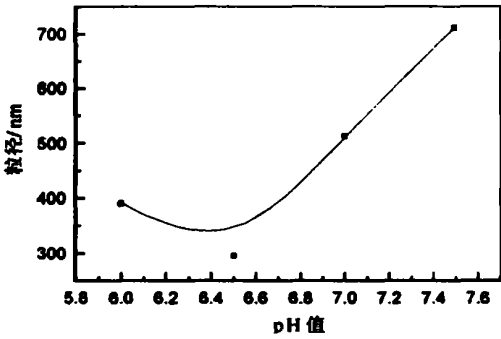


图 2 溶液 pH 值对 Zn(OH)₂ 粒径的影响

当反应温度为 60℃，pH 值为 6.5 时所得到的氨水浓度对 Zn(OH)₂ 粒径的影响曲线如图 3 所示。当氨水浓度为 9%~13%时，所得沉淀 Zn(OH)₂ 粒径较小。当氨水浓度大于 12%时，随着氨水浓度增加，沉淀粒径增大；当氨水浓度小于 12%时，随着氨水浓度增加，沉淀粒径减小。主要原因是当氨水浓度较低时，由于采用滴加工工艺，新滴加进来的氨水水解形成 OH⁻与溶液中 Zn²⁺形成晶核的速率小于晶核成长的速率，故当氨水浓度较低时，抑制了晶核的形成而促进了晶核长大，沉淀粒子粒径较大。

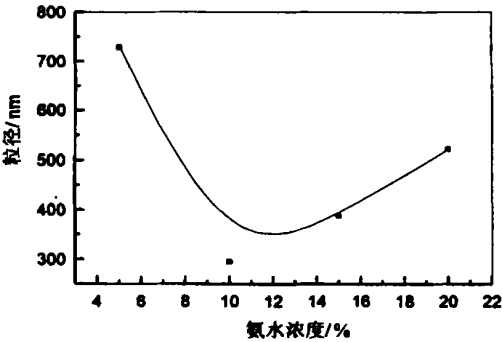


图 3 氨水浓度对 Zn(OH)₂ 粒径的影响

在控制氨水溶液为 10%和 pH 值为 6.5 的条件下，测得反应温度对 Zn(OH)₂ 粒径的影响曲线如图 4。当温度在 60℃时所得 Zn(OH)₂ 粒径最小，当温度升高时，粒径增大。主要原因是当温度升高时，布朗运动加剧，粒子间碰撞几率加大，容易形成大颗粒而使粒度增大。当温度较低时，沉淀粒子粒径较大，主要原因是温度低时氨水水解速率慢，成核速率减慢，促进了沉淀粒子长大。

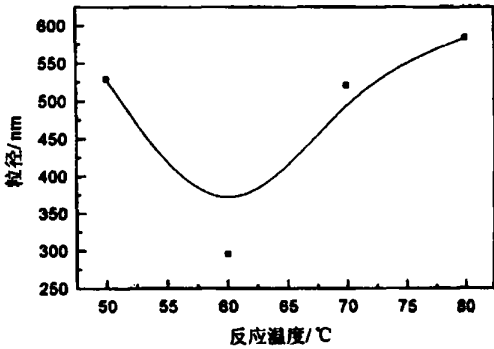


图 4 反应温度对 Zn(OH)₂ 粒径的影响

在保持上述各工艺参数不变的前提下，测得反应时间对 Zn(OH)₂ 粒径的影响如图 5。当反应时间超过 50 min 以后，随着反应时间的延长，沉淀 Zn(OH)₂ 粒径

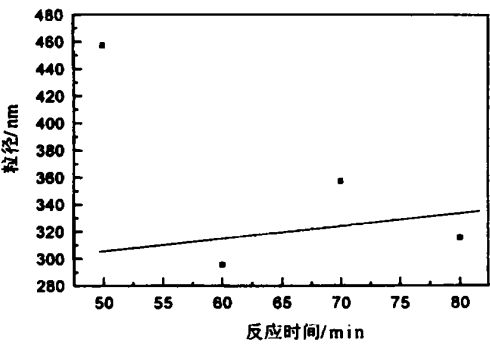


图5 反应时间对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒径的影响

以微小的速率长大,可以认为粒径已不再变大。

2.2 前驱体的煅烧分解

把干燥后的前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 煅烧 3 h 后,测得不同煅烧温度下 ZnO 粒径分布如图 6 所示。当煅烧温度在 $650\sim 670\text{ }^\circ\text{C}$ 时所得 ZnO 粒度最小,当温度较低时由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 未完全分解而测得粉末粒度较大。当煅烧温度超过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于晶粒迅速长大而使 ZnO 粒径增大。

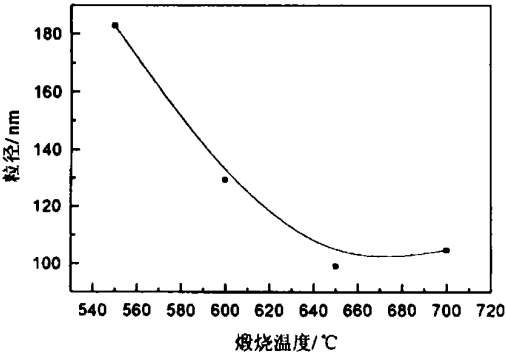


图6 煅烧温度对 ZnO 粒径的影响

在控制煅烧温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 样品分别经煅烧 2、2.5、3、3.5h, 如图 7 所示。当煅烧时间超过 2h 后,

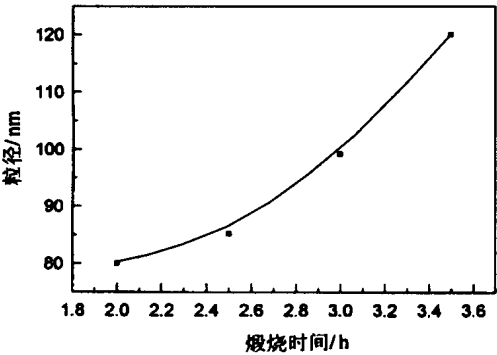


图7 煅烧时间对 ZnO 粒径的影响

随着煅烧时间的延长, ZnO 粒径迅速长大。

2.3 氧化锌的 TEM 照片

氨水与硝酸锌的反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值 6.5, 反应时间 60min, 氢氧化锌的煅烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧时间为 2h 条件下氧化锌的 TEM 照片如图 8 所示。

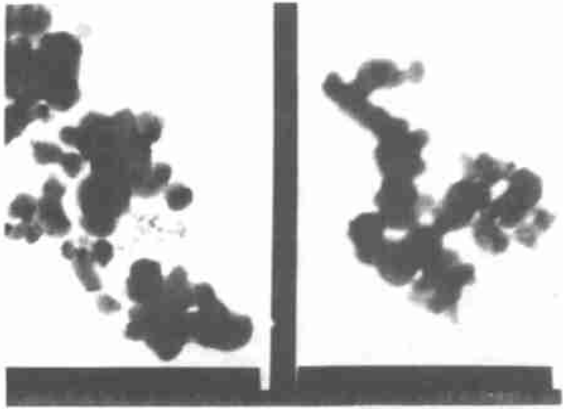


图8 氧化锌粉末的 TEM 照片

从 TEM 照片可看出:(1) ZnO 微粉的团聚现象严重,产生团聚的主要原因是原料的纯度不高,特别是水的纯度不理想,以及后续除去杂质阴离子的工艺有待于进一步优化;(2)粒度较大且分布很不均匀,粒径分布在 $100\sim 300\text{ nm}$ 之间。

3 结 论

(1)采用氨法制备氢氧化锌,再高温分解制得超细氧化锌的方法很好,此法所得的产品品质纯,产率高,且具有操作简便,反应条件易控制,环境污染少,易于实现工业化生产等优点。

(2)实验所得的氧化锌的团聚较多,最主要的原因是杂质含量高。由于实验所用原料为化学纯试剂,纯度低,如使用分析纯试剂,且实验用的水为二次去离子水后,团聚现象将得到改善。产生团聚的另一个原因是沉淀中阴离子的洗涤。这是沉淀法现在面临的最大问题。不过如果用去离子水和无水乙醇多次洗涤沉淀物,并在洗涤过程中引入超声作用,将使团聚现象得到改善。

(3)实验过程,氨水与硝酸锌的反应时间不宜过长。氢氧化锌的煅烧温度在 $550\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,不宜过低也不宜过高,煅烧时间不宜过久,过高温度和过久时间都会使氧化锌的粒度变大,温度过低会使煅烧不完全。

(4)根据本次实验结果得出最佳工艺条件为:氨水与硝酸锌的反应最佳温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值 6.5, 反

应时间 60 min, 氢氧化锌的煅烧温度最佳为 670 ℃、煅烧时间为 2h。

[参考文献]

- [1] 晋传贵, 朱伟长, 方道来, 等. 氧化锌纳米粒子的制备[J]. 精细化工, 1999, (16): 26—28.
- [2] 刘超峰, 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, (11): 13—15.

- [3] 杜仕国, 施冬梅, 韩其文. 纳米颗粒的液相合成技术[J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(1): 46—50.
- [4] 李芳宇, 刘维平. 纳米粉体制备方法及其应用前景[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(5): 29—32.
- [5] Akhtar M K, Vemury S. Nanostructure materials [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(12): 3408—3414.

欢迎订阅 2003 年《矿产保护与利用》

刊号: ISSN 1001—0076
CN41—1122/TD

1981 年创刊, 双月刊, 2003 年改为大 16 开, 全年定价 30 元/份

《中国学术期刊 光盘版》入编期刊、《中国期刊网》入编期刊

《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊

自办发行, 可直接向编辑部汇款订阅, 请自行保留汇款凭证。尚有部分 1995~2002 年合订本, 每年 1 本, 每本(年) 25 元, 欢迎选订。

重点报道

- ☆国家矿产资源保护和开发利用的方针、政策;
- ☆矿政管理理论与实践;
- ☆矿产资源形势及战略分析;
- ☆非金属矿的富集分离、超细粉碎、改性、深加工产品开发应用研究;
- ☆金属矿的选冶工艺、设备、药剂研究;
- ☆共生伴生矿产(特别是含稀贵金属矿)的综合利用;
- ☆采选尾矿、工业废料等二次资源的再利用;
- ☆国外矿产开发利用状况;
- ☆国内外矿产品市场信息等;
- ☆欢迎刊登矿业相关设备、仪器、仪表、技术服务等各类广告。

国土资源部矿产开发管理司 指导

中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所 主办

协办单位

国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心(北京)

国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心

中国选矿科技信息网

国土资源部信息中心

编辑部地址: 郑州市陇海西路 328 号

邮政编码: 450006

联系电话: (0371) 8624974—8026, 8088 8614970

传真: (0371) 8614942

E-mail: KCBH@chinajournal.net.cn

http://kebh.chinajournal.net.cn

欲知粮食流通技术之发展

欢迎订阅 2003 年《粮食流通技术》

《粮食流通技术》是国家粮食储备局郑州科学研究设计院主办的全国惟一以粮食流通为主题的科学技术性期刊。《粮食流通技术》旨在及时准确地宣传党和国家有关粮食流通的方针政策 and 法规; 用现代物流技术改造传统的粮食流通体系。杂志辟有粮食流通专论、工程设计、工艺设备、粮食储藏、制粉工业、饲料工业和食品加工等栏目, 内容丰富详实, 新颖实用, 是粮食行业从事科研、设计、生产、制造、管理和教学等有关人员的理想读物。

《粮食流通技术》为彩色胶印大 16 开本, 图文并茂, 内容丰富, 印刷精美。每期 48 页, 全年共 6 期。每期定价 5 元, 全年共 30 元。本刊为国内外公开发行双月刊, 国内统一刊号: CN41—1241/TS, 国际标准连续出版物号: ISSN1007—3582。全国各地邮局均可订阅, 邮发代号: 36—53。如有漏订, 可与本刊编辑部联系补订。欢迎来稿和联系刊登广告。

地址: 河南省郑州市南阳路 153 号(450053)

电话: 0371—3731409 3753609

传真: 0371—3721015 E-mail: zidiliu@public2.zz.ha.cn

《山东陶瓷》征订启事

《山东陶瓷》是由山东硅苑新材料科技股份有限公司、山东省陶瓷工业科技情报站主办, 中国陶协装饰材料专业委员会、中国陶协节能中心协办, 是一份面向陶瓷行业的综合性科技期刊, 为大 16k、48 页、双月刊。内容包括日用、建筑、卫生和特种陶瓷及相关耐火材料等无机非金属材料工业的新技术、新工艺、新材料、新成果、新设备的研制推广应用等。《山东陶瓷》服务面宽, 信息量大, 在国内同行业中享有较高的声誉。邮局订阅(24—105), 全国发行。

订阅本刊可通过邮局征订或直接汇款订阅, 全年定价: 48.00 元

户头: 山东硅苑新材料科技股份有限公司

开户行: 工商银行淄博市高新技术开发区支行

帐号: 1603001109022104765

本刊地址: 山东淄博高新技术开发区山东硅苑《山东陶瓷》杂志社

邮编: 255086 电话: (0533) 3582242

传真: (0533) 3582244