文章编号:1006-544X(2004)01-0080-04

水热沉淀法制备 ZnO 纳米粉体

何顺爱，周双喜，张 兰，杨荣兴

（桂林工学院 材料与化学工程系，广西 桂林 541004）

摘 要：采用水热沉淀法工艺制备出粒径小、粒度均匀、高品质的纳米氧化锌，粉体颗粒分散性好，纯度高，平均粒度为74 nm. 通过正交实验分析了工艺过程中各因素对粉体制备的影响，进行了XRD、TEM、IR、BET测试，对样品结构、组成、粒度、大小进行分析和表征；讨论了络合物浓度、煅烧温度以及保温时间等对粉体粒径的影响. 制备纳米氧化锌的最佳工艺条件为：$ZnSO_4$浓度0.25 mol·L^{-1}；氨水与$ZnSO_4$的络合比为1∶1.5；煅烧温度350 ℃；保温时间1 h. 对水热沉淀法制备的纳米氧化锌粒子在液相中成核与生长机理进行了初步探讨.

关键词：水热沉淀法；纳米氧化锌；正交实验；工艺参数

中图分类号：TB383 **文献标识码**：A①

纳米ZnO是具有新型高功能附加值的一种精细化工产品，具有许多特殊性质，如体积效应、表面效应和久保效应等. 在催化、滤光光化、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景[1].

纳米ZnO的制备方法很多，主要有化学沉淀法、溶胶-凝胶法[2]、微乳液法、固相化学反应法等[3-5]. 以碱式锌盐氢氧化锌为前驱体，可制备纳米ZnO的液相沉淀，但所得前驱体含有一定量的酸根或共存的碱式盐杂质，反复洗涤也难充分除去，而这些杂质对纳米ZnO粉体的质量和性能有一定的影响.

本文使用氨水溶解络合硫酸锌,加入氢氧化钡沉淀分离硫酸根,得到单组分的$Zn(NH_3)_4(OH)_2$溶液.采用水热沉淀法,在高温高压下一次完成制备前驱体粉体. 将前驱体粉体过滤并洗涤，进行热处理制得纳米ZnO粉体. 为了得到粒度最佳、性能优越的纳米ZnO，采用正交实验法确定各因素对粉体制备的影响：选取氨水与硫酸锌络合比、硫酸锌的浓度、煅烧温度、保温时间为4个独立因素，每个因素取3个水平；进行多因素线性分析，得出最佳粒径时的工艺参数. 实验制得的粉体粒度分布窄、团聚程度低、纯度高，制备过程污染小、成本低.

1 水热沉淀法制备纳米氧化锌

样品的制备工艺流程见图1. 取一定浓度的可溶性锌盐溶液600 mL置于烧杯中，搅拌状态下缓慢加入一定浓度的氨水150 mL（以生成$Zn(NH_3)_4^{2+}$计过量1倍），强烈搅拌下缓慢加入沉淀剂25.6 g，继续搅拌6 h，离心分离. 得透明的前驱体溶液. 将以上滤液转入到高压釜中进行水热沉淀反应,填充度为80%.在高温高压下反应得到



图1 工艺流程图

Fig. 1 Process chart

① **收稿日期**：2003-03-03

基金项目：广西区科技厅重点推广项目（桂科攻022801347）

作者简介：何顺爱（1976-），男，助理工程师，硕士研究生，材料学专业.

白色沉淀. 将沉淀抽滤，用 pH = 9 的氨水洗涤沉淀至不含 SO_4^{2-} 离子为止，80℃干燥. 将干燥处理后的白色沉淀送入马弗炉中，一定温度下煅烧，得到白色纳米 ZnO 粉体.

2　正交实验和结果分析

2.1　正交表的设计

采用正交设计方法安排实验，确定影响显著的工艺因素. 据研究，造成氧化锌成核与长大的主要影响因素为锌盐的浓度、络合比（锌盐与氨水的络合比）、煅烧温度和保温时间，所以设计了 4 因素 3 水平的正交实验 L_9（3^4）. 然后按规定的试验条件进行试验，测出产品的试验指标. 各因素水平如表 1.

2.2　正交实验及结果

正交实验安排如表 2 所示，样品编号范围为 ZN1 ~ ZN9，比表面积（BET）的测定采用中南工业大学粉末冶金所直读式比表面积分析仪，型号 Monosorb；煅烧炉是 SX - 5 - 12 型马弗炉. 等效平均粒径 D（nm）可由以下公式计算

$$D = 6\,000/(\rho_b S_g).$$

式中：ρ_b 为氧化锌的密度，5.6 g/cm^3；S_g 为氧化锌的比表面积.

表 1　正交实验因素水平表

Table 1　Cross experimental design level

水平	锌盐浓度 /(mol · L^{-1})	络合比	煅烧温度/℃	保温时间/h
1	0.25	1∶1.5	350	1
2	0.2	1∶2	400	2
3	0.167	1∶2.5	450	3

表 2　正交实验安排与测试结果

Table 2　Design and results of cross experimental design

编号	影响因素				测试结果	
	络合比	锌盐浓度/(mol · L^{-1})	煅烧温度/℃	保温时间/h	比表面积/(m^2 · g^{-1})	颗粒尺寸/nm
ZN1	1∶1.5	0.250	350	1	26.48	40
ZN2	1∶1.5	0.200	400	2	14.72	73
ZN3	1∶1.5	0.167	450	3	10.76	99
ZN4	1∶2	0.250	400	3	22.44	48
ZN5	1∶2	0.200	450	1	13.48	79
ZN6	1∶2	0.167	350	2	12.40	86
ZN7	1∶2.5	0.250	450	2	12.88	83
ZN8	1∶2.5	0.200	350	3	13.92	77
ZN9	1∶2.5	0.167	400	1	12.24	87

2.3　分析与讨论

2.3.1　样品粒径大小、晶型和纯度　（1）XRD 分析. 采用日本理学 D/max - 3C 自动 X 射线衍射仪（铜靶 K_α 射线）对制得的粉体 ZN1 进行物相鉴定（图 2）.

样品 ZN1 的 XRD 衍射峰的 d 值为 2.816（100），2.604（002），2.478（101），1.912（102），1.625（110），1.478（103），1.378（112），1.358（201）. 对照 ZnO 的 X 射线衍射图的三强线 2.820，2.482，2.600，可知，样品 ZN1 为 ZnO，属于六方晶系. 衍射峰尖锐，表明粒子结晶性好. 用 Scherrer 公式计算粉体的平均晶粒尺寸

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda/(\beta \cdot \cos\theta).$$

式中：D_{hkl}—垂直于 hkl 晶面方向的嵌镶块尺寸（nm）；λ—实验所用的 X 射线波长（nm），0.154 18 nm；β—嵌镶块细化引起的衍射峰的宽化（弧度）；θ—衍射峰的 Bragg 角度；K—常数，用半高宽 $\beta_{1/2}$（弧度），则 K 取 0.9. 经计算得粒子的平均粒径约为 41 nm.

（2）纳米氧化锌的形貌及大小. 用 TEM（H - 600，Hitachi）观察了粉体 ZN1 颗粒的形貌及大小. 可以看出，实验制备的 ZN1 粒度分布均匀，基本无团聚，粒径较小，平均约为 40 nm. 颗粒大多呈六方形，有少量团聚.

（3）纳米氧化锌的 IR 分析. 样品 ZN1 的红外光谱分析结果（图 3）表明，所制样品为氧化锌. 在3000 ~ 3500cm^{-1}的吸收谱带区域，为—OH

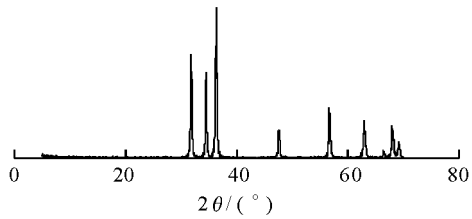


图 2　水热法制备的纳米 ZN1 样品的 XRD 图

Fig. 2　XRD picture of nanometer zinc oxide

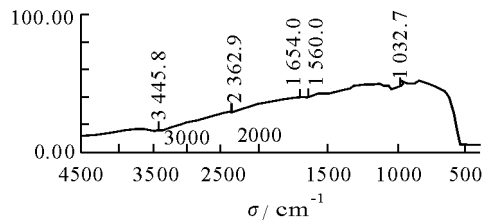


图 3　纳米 ZN1 样品的 IR 图

Fig. 3　IR picture of nanometer zinc oxide

基团，应是吸附水所产生的吸收谱带，同时可以看出不含碳酸根、硝酸根、硫酸根等杂质离子，说明制备过程中无杂质引入，样品纯度较高.

2.3.2 正交实验结果讨论 (1)极差分析. 对正交实验结果进行极差分析,计算各列的 K,k 和 R,确立因素的主次顺序,选择最优方案. 计算公式如下：

K_i(第 j 列) = 第 j 列中数字“i” 对应的指标之和；

$$k_i(\text{第 } j \text{ 列}) = \frac{K_i(\text{第 } j \text{ 列})}{\text{第 } j \text{ 列中“}i\text{” 的重复次数}};$$

R(第 j 列) = 第 j 列中的 $k_1, k_2, \cdots, k_n$ 中最大值减去最小值的差.

结果如表 3 所示. 主次因素的确定是通过正交实验的极差的大小来确定的. 极差大的为主要影响因素,其余依次类推;最优方案根据 K_i 或 k_i 的大小来确定,选出每一组中每个因素的 K_i 或 k_i 最大值的那个水平,确立为最佳方案.

由正交实验的极差分析可以得出,在水热沉淀法制备的纳米氧化锌正交实验中,锌盐浓度、络合比、煅烧温度、保温时间 4 个影响因素,影响主次顺序为 B→C→A→D. 实验最优方案为 $A_1B_1C_1D_1$,其工艺条件:$ZnSO_4$浓度 0.167 mol/L;氨水与 $ZnSO_4$的络合比为 1∶1.5；煅烧温度 350℃；保温时间 1 h.

(2) 多因素线性分析. 粉体的晶粒尺寸随各因素变化：随着锌盐浓度的增大（图 4a)，粉体的晶粒尺寸迅速减小，即过饱和度的增加有利于核生长，从而在溶液中析出细小的晶粒.

随着氨水浓度的增加（图 4b)，粉体的晶粒尺寸将增大. 氨水溶液在加热条件下缓慢水解是整个反应的控制步骤，加大氨水的浓度，也就是加快了整个反应的速度，因而造成溶液中新生成的晶粒尺寸变大.

表 3 正交实验的极差分析

Table 3 Analysis of cross experimental results

因素	A 络合比	B 锌盐的浓度	C 煅烧温度	D 保温时间
K_1	51.96	61.80	52.80	52.20
K_2	48.32	42.12	49.40	40.00
K_3	39.04	35.40	37.12	47.12
k_1	17.32	20.60	17.60	17.40
k_2	16.11	14.04	16.47	13.33
k_3	13.01	11.80	12.37	15.71
R	4.31	7.00	5.23	4.07
因素主次顺序		B C A D		
最优方案		A_1 B_1 C_1 D_1		

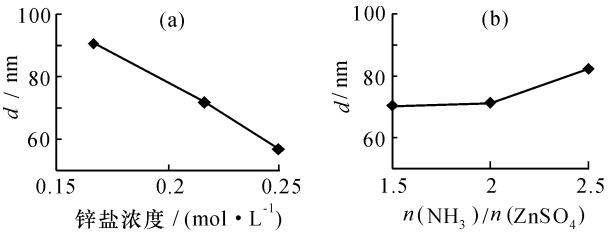


图 4 锌盐浓度(a)和络合比(b)对粒径的影响

Fig. 4 Influence of concentration (a) and complexation (b) to grain size

随着煅烧温度的升高（图 5a)，晶粒尺寸将变大. 这是因为温度提高后，一些小的晶粒开始迅速长大，故煅烧温度不宜过高.

随着保温时间的延长（图 5b)，晶粒尺寸增加不明显. 保温时间对晶粒尺寸影响不是很大.

2.3.3 成核与生长机理的探讨 粒径小、粒度分布均匀是纳米氧化锌具备的基本特征，在制备粉体过程中，希望晶核的形成及核的生长过程得到很好的控制. 对于化学沉淀法制备工艺，当沉淀剂直接与反应物反应时，因沉淀剂局部浓度过大而使溶液中同时进行均相成核和非均相成核，造成氧化锌粒度不均匀. 在水热法中以氨水为络合剂制备纳米氧化锌的过程中，沉淀剂不直接与锌盐反应，而是随着氨气的慢慢蒸发，水解生成构晶离子 OH^- 与锌盐反应，反应（Ⅲ）是慢反应，反应（Ⅳ）是快反应，氨水溶液在加热条件下缓慢水解是整个反应的控制步骤，构晶离子均匀的分布在溶液中各个部分，因而不会造成溶液中反应物浓度的突然增大，与反应物锌盐可达到分子水平的混合，因而能够确保在整个溶液中均匀的反应生成沉淀.

$$4\,NH_3\cdot H_2O + Zn^{2+} = Zn[(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O, \quad (\text{Ⅰ})$$

$$B + C = E\downarrow + 2(OH)^-, \quad (\text{Ⅱ})$$

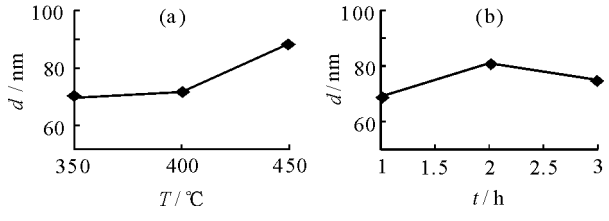


图 5 煅烧温度 (a) 和保温时间 (b) 对粒径的影响

Fig. 5 Influence of sintering temperature (a) and holding (b) to grain size

$$NH_3 \cdot H_2O = NH_4^+ + OH^-, \quad (Ⅲ)$$

$$Zn^+ + 2(OH^-) = Zn(OH)_2\downarrow. \quad (Ⅳ)$$

过饱和度影响成核速率和成核长大：过饱和度越大，成核速率越快，有利于生成粒径细小的晶粒，但过饱和度的增加也有利于晶核生长. 图 6 描述了过饱和度 ΔC 对成核速率 I、生长速率 U 以及析出晶粒半径 r 的影响，随着过饱和度的增加，成核速率和生长速率均增加，但进一步提高过饱和度，成核速率增长占优. 由此可见，过饱和度的提高有益于在溶液中析出细小的晶粒.

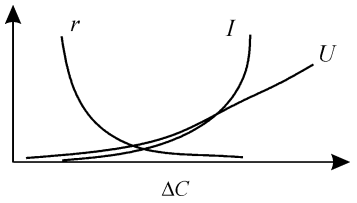


图 6　过饱和度对成核速率 I、生长速率 U 及晶粒尺寸 r 的影响

Fig. 6　Influence of supersaturation to nucleation ratio and growth ratio and crystalline size

在图 7 所示的氢氧化锌固相分解反应中，S 形的图形是固相分解反应的典型动力学曲线：纵坐标表示某一时刻分解压与完全分解后总压之比，即分解的百分率 $p(t)$；横坐标为时间 t. 曲线的 AB 段相当于与分解反应无关的物理吸附气体的解析，CD 段相当于加速阶段，在 C 点反应开始加速，反应速度迅速上升到最大值 D 点，然后又逐渐减慢，直到 E 点反应完成. BE 间的 BC 段相当于诱导期，这时的反应是一种缓慢的、几乎是线性的气体生成反应. BE 间的 S 形曲线可以理解为：核的生成、核的迅速长大和扩展、核之间相互交联等 3 个阶段. 因此煅烧和保温时间需要有一定的控制，一般煅烧控制在分解温度350℃左右，保温时间约为 1 h，以保证充分分解，同时颗粒又不会因为保温时间太长而异常长大.

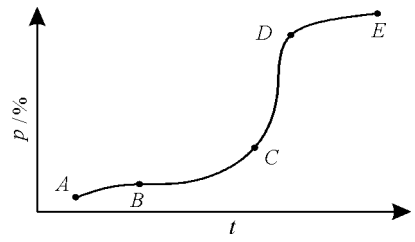


图 7　氢氧化锌固相分解动力曲线

Fig. 7　Dynamic curve of solid phase decomposition of zinc hydroxide

3　结　论

（1）利用水热合成法成功地制备了高纯度纤锌矿型结构的纳米氧化锌. 在水热合成实验中，随着保温时间的延长，晶粒尺寸增加不明显. 正交实验证明，对纳米氧化锌粒径影响最大的是锌盐的原始浓度，其后依次是前驱体的煅烧温度、氨水的浓度，煅烧时的保温时间对其粒径的影响不大.

（2）通过正交实验确定制备纳米 ZnO 的最佳工艺参数：$ZnSO_4$ 浓度 0.25 mol/L；氨水与 $ZnSO_4$ 的络合比为 1∶1.5；煅烧温度 350℃；保温时间 1 h.

参考文献

[1] 易求实，吴新明，谭志诚，等. 纳米粉 ZnO 的制备及低温热容研究[J]. 无机材料学报，2001，16(4)：620－624.

[2] Chen Jian-xun，Huang Bai-yun，Zhao Rui-rong. Preparation of ZnO crystal by sol-gel method [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China，2001，11 (1)：154－156.

[3] 郁　平，房鼎业. 纳米氧化锌的制备 [J]. 化学世界，2000，(6)：293－295.

[4] 廖莉玲，刘吉平，孙洪强，等. 添加剂在制备纳米氧化锌中的作用[J]. 贵州师范大学学报，2001，19(4)：45－47.

[5] 刘超峰，胡行方，祖　庸，等. 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.

Affection factors of preparation nanometer zinc oxide powders by hydrothermal precipitation

HE Shun-ai，ZHOU Shuang-xi，ZHANG Lan，YANG Rong-xing

(*Department of Materials and Chemistry Engineering*，*Guilin Institute of Technology*，*Guilin* 541004，*China*)

Abstract：Nanometer zinc oxide powder can be prepared in a method of hydrothermal precipitation. The cross experimental design and the analyses of influencing factors are studied. The powder structure，component and grain size of the prepared powder are tested by means of XRD，IR and TEM. The results of the influence factors，such as concentration，sintering temperature and holding time etc，are discussed in detail. It is demonstrated that the ZnO powders decentralization is better，the purification is high，the mean grain size is about 74 nm.

Key words：hydrothermal precipitation；nanometer zinc oxide；cross experimen；technical parameters