

水热法制备 ZnO 抗静电导电粉研究

刘雪佳¹ 张有为¹ 张丹丹¹ 郑 冀²

(1.北京航空材料研究院隐身材料科技重点实验室,北京 100095;2.天津大学材料学院,天津 300072)

摘 要 采用水热法制备掺杂镓(Ga)的氧化锌(ZnO)导电粉体,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDX)等,对材料的组织结构、形貌、粒度等进行了分析和表征。结果表明,制得的 ZnO 纳米导电粉体具有六方纤锌矿结构,结晶完好,颗粒呈棒状、球状或片状,平均粒径 20.04nm,具有导电性,在 160℃水热反应 3h,Ga 用量为 1.8%(wt,质量分数)条件下,ZnO 纳米导电粉体的电阻率最低,为 $2.18 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词 水热法,纳米氧化锌,掺杂,导电性,六方纤锌矿结构

Hydrothermal synthesis of conductive ZnO powder with good anti-static electricity

Liu Xuejia¹ Zhang Youwei¹ Zhang Dandan¹ Zheng Ji²

(1.Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Stealth Materials,Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095;2.School of Materials Science And Engineering,Tianjin University,Tianjin 300072)

Abstract Nanometer zinc oxide powder was prepared by using hydrothermal synthesis method.The structure, component and grain size of prepared powder were tested by XRD, SEM and EDX.The results indicated that the samples were hexagonal wurtzite structure with rod-like, spherical or flake shape and exhibited electrical conductivity. The average particle size of nanometer powder was 20.04nm. When the reaction time was 3h and the doping concentration of Ga was 1.8wt%, zinc oxide powder had the lowest resistivity of $2.18 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words hydrothermal synthesis, nano-ZnO, doping, conductivity, hexagonal wurtzite structure

随着电子工业的迅速发展和人们生活水平的提高,导电粉体作为塑料、涂料和纤维等制备过程中的一种功能性填料,能够赋予其抗静电、电磁屏蔽等性能,已引起科研人员的广泛关注^[1]。常用的导电性粉体主要有金属粉体如银、镍等,非金属粉体如石墨、碳黑等,金属氧化物如氧化锌(ZnO)、氧化铟(Sb₂O₃)等,另外还有复合型粉末和碘化物如氧化锡-氧化铟(SnO₂-In₂O₃)包覆云母或无机矿物粉体、碘化铜等。碳黑和金属材料的导电性能优异,但颜色深或比重较大,不易分散;碘化铜掺杂的聚合物的化学稳定性很差;掺铟的氧化锡有很好的导电性,但是铟掺杂使得聚合物带有蓝黑色调,此外铟掺杂也会产生毒性^[2]。因上述原因,这些材料的应用受到了很大的限制,使得科研人员的目光逐渐转向分散性能良好、无毒、白度高、物理化学稳定性好且生产成本低的 ZnO 粉体的研究开发。

本研究采用水热法掺杂镓(Ga)或锡(Sn)制得 ZnO 纳米导电粉体,主要用于制备涂覆在航空飞机雷达罩上的抗静电涂料^[3]。通过考察不同反应参数对制得的纳米 ZnO 粉体性能的影响,确定最佳工艺条件,为大规模工业化生产开辟一条路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸锌、偏磷酸钠,均为分析纯,北京化工厂;氢氧化钠、硝酸镓、硝酸锡,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;水热反应釜(KH-200mL 型),上海凌科实业发展有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD, SEMXRD-6000 型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM, SU8000 型),

基金项目:国家自然科学基金青年基金(11505011,11405168)

作者简介:刘雪佳(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为纳米复合材料的制备。

日立高新技术公司;扫描能谱仪(EDX, JSM-5600LV型),日本 JEOL 公司。

1.2 ZnO 纳米导电粉体的制备

称取硝酸锌、硝酸镓或四氯化锡,分别按一定质量配合比加入蒸馏水中,同时加入聚乙烯吡咯烷酮;采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌成澄清溶液 A;将氢氧化钠加入去离子水配制成一定浓度的溶液,缓慢滴入到 A 溶液中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)恒温搅拌 30min,得到白色沉淀为前驱物。随后将前驱物采用水热反应釜(KH-200mL 型,上海凌科实业发展有限公司)160℃水热反应 3h,水热反应的产物经过离心、洗涤之后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)75℃干燥 20h,即制得掺杂镓或锡的 ZnO 纳米导电粉体。样品制备条件见表 1。

表 1 样品制备条件

掺杂元素	掺杂量 ^① /%	掺杂量/g	硝酸锌用量/g	反应时间/h
Ga	1.2	0.077	7.437	3
Ga	1.4	0.090	7.437	3
Ga	1.6	0.103	7.437	3
Ga	1.8	0.116	7.437	3
Ga	2.0	0.128	7.437	3
Sn	1.0	0.07	5.950	5
Sn	1.5	0.11	5.950	5
Sn	2.0	0.14	5.950	5
Sn	2.5	0.18	5.950	5
Sn	3.0	0.21	5.950	5

注:①掺杂量/%为 wt,质量分数,下同。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, SU8000 型,日立高新技术公司)对样品的填料分散情况进行测试。采用扫描能谱仪(EDX, JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 导电性能分析

在 160℃水热反应 3h 条件下,掺杂 Ga 的 ZnO 纳米导电粉体电阻率曲线见图 1。从图可以看出,在 160℃水热反应 3h 条件下,掺杂 Ga 的 ZnO 纳米导电粉体电阻率随着 Ga 用量的增加呈快速下降态势,在 Ga 用量为 1.8%条件下,ZnO 纳米导电粉体

的电阻率下降至最低为 $2.18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$;随着 Ga 用量继续增加,ZnO 纳米导电粉体的电阻率不降反而呈升高态势。

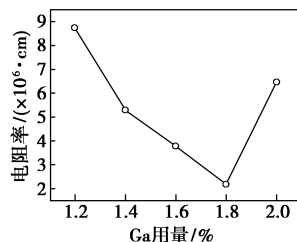


图 1 掺杂 Ga 的 ZnO 纳米导电粉体电阻率曲线图

2.2 XRD 分析

掺杂 Ga 的 ZnO 纳米导电粉体的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,掺杂 1.8% Ga 的 ZnO 纳米导电粉体的谱线表明产物为 ZnO,其衍射数据与 PDF 卡片 89—0510 上的六方晶系 ZnO 的数值吻合较好,属于六方纤锌矿结构,衍射峰尖锐,表明粒子结晶度较好,没有其他结构相存在;掺杂 Ga 后的 ZnO 晶胞参数有一定的畸变。这是由于 Ga^{3+} 和 Sn^{4+} 对 Zn^{2+} 的替代,使得 Ga^{3+} 、 Sn^{4+} 多余的正电荷之间相互排斥作用增大,系统能量升高而引起的,但变化并不显著^[4]。

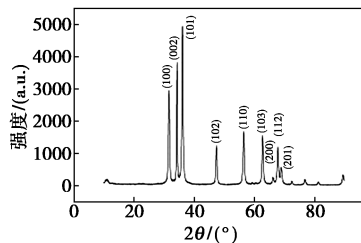


图 2 掺杂 Ga 的 ZnO 纳米导电粉体的 XRD 谱图

通过 Scherrer 公式计算粉体的平均粒径,ZnO 纳米导电粉体的平均粒径为 20.04nm。减小晶粒尺寸有利于降低电阻率,提高其导电性。

2.3 EDX 分析

在 160℃水热反应 3h, Ga 用量为 1.8% 条件下,ZnO 纳米导电粉体的 EDX 谱图见图 3。从图可以看出,ZnO 纳米导电粉体由 O、Ga 和 Zn 三种元

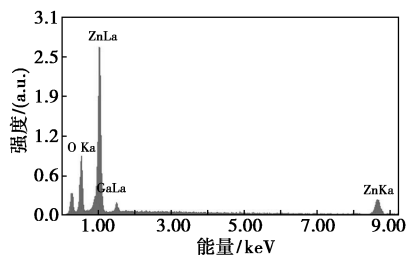


图 3 ZnO 纳米导电粉体的 EDX 谱图

素组成,这进一步说明了元素 Ga 已被掺杂进了 ZnO 的晶体中。

2.4 SEM 分析

在 160℃ 水热反应 3h, Ga 用量为 1.8% 条件下, ZnO 纳米导电粉体的 SEM 图见图 4。从图可以看出, ZnO 纳米导电粉体的颗粒基本呈片状, 片与片之间层叠交叉, 片状颗粒的尺寸有所增大且比较均匀, 表面有少量小的 ZnO 颗粒附着, 此时其电阻率为 $2.18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 片状颗粒粉体的电阻率最低, 导电性最好^[5]。

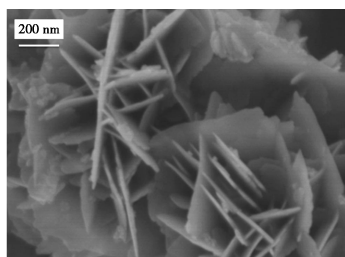


图4 ZnO 纳米导电粉体的 SEM 图

3 结论

(1)通过水热合成法成功制得 ZnO 纳米导电粉体。对样品进行了测试,确定了最佳工艺条件:在 160℃ 水热反应 3h, Ga 用量为 1.8% 条件下, ZnO

纳米导电粉体的电阻率最低,为 $2.18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(2)制得的 ZnO 纳米导电粉体为六角纤锌矿结构,结晶完好,且无第二相存在。掺杂的元素 Ga、Sn 分别掺杂进了 ZnO 的晶格中。

(3)ZnO 纳米导电粉体的颗粒大小均匀,分散性较好,颗粒形貌呈棒状、片状或球状,颗粒与颗粒之间相互交叉层叠,平均粒径为 20.04nm。减小晶粒尺寸有利于降低电阻率,提高其导电性。

参考文献

- [1] 赵彦挺,税安泽,李晓明.导电氧化锌粉体在抗静电涂料方面的研究与应用[J].陶瓷,2008(4):26-30.
- [2] 杜尚丰,陈运法,梁云.导电氧化锌粉体的掺杂和制备[J].功能材料,2004,35(S1):968-972.
- [3] He J H, Lao C S, Chen L J, et al. Large-scale Ni-doped ZnO nanowire arrays and electrical and optical properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(47):16376-16377.
- [4] 李世帅,冯秀鹏,黄金昭,等.简单水热法制备棒状纳米氧化锌及其表征[J].功能材料,2010,41(S1):113-116.
- [5] Yoshimaru K, Komiya H, Hayashi T, et al. Method for preparing electrically conductive zinc oxide: EP, EP0070413[P]. 1982-06-24.

收稿日期:2017-05-29

修稿日期:2018-06-22

(上接第 252 页)

- [2] 马书荣,米勤勇,余坚,等.基于纤维素的气凝胶材料[J].化学进展,2014,26(5):796-809.
- [3] Pierre A C, Pajonk G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(11):4243-4265.
- [4] Akimov Y K. Fields of application of aerogels (review)[J]. Instruments and Experimental Techniques, 2003, 46(3):287-299.
- [5] 徐朝阳,李健昱,石小梅,等.聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能[J].复合材料学报,2017,34(4):708-713.
- [6] He M, Kwok R T K, Wang Z G, et al. Hair-inspired crystal growth of HOA in cavities of cellulose matrix via hydrophobic-hydrophilic interface interaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12):9508-9516.
- [7] Wang Z G, Fan X L, He M, et al. Construction of cellulose-phosphor hybrid hydrogels and their application for bioimaging[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 43(2):7559-7566.
- [8] Han Y Y, Zhang X X, Wu X D, et al. Flame retardant, heat-insulating cellulose aerogels from waste cotton fabrics by in situ formation of magnesium hydroxide nanoparticles in cellulose gel nanostructures[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(8):1853-1859.

- [9] 刘红玲,彭俊军,李明,等.玻璃固载 TiO₂/纳米纤维素复合薄膜的制备及其光催化性能[J].复合材料学报,2013,30(4):163-167.
- [10] 米春虎,姜勇刚,石多奇,等.陶瓷纤维增氧化硅气凝胶复合材料力学性能试验[J].复合材料学报,2014,31(3):635-643.
- [11] Cai J, Kimura S, Wada M, et al. Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution[J]. Chem Sus Chem, 2008, 1(1/2):149-154.
- [12] Cai J, Liu S L, Feng J, et al. Cellulose-silica nanocomposite aerogels by in situ formation of silica in cellulose gel[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2012, 51(9):2076-2079.
- [13] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6):3479-3500.
- [14] Shi J J, Lu L B, Guo W T, et al. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose-SiO₂ composite aerogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1):282-289.
- [15] 莫尊理,赵仲丽,陈红,等.纳米 SiO₂/纤维素复合材料的非均相制备及其性能[J].复合材料学报,2008,25(4):24-28.
- [16] 李慧媛,吴清林,周定国.纳米二氧化硅/纳米纤维素复合材料制备及性能分析[J].农业工程学报,2015,31(7):299-303.

收稿日期:2017-05-11

修稿日期:2018-06-26