

文章编号: 1000-5862(2013)04-0331-06

掺铝氧化锌纳米粉体的制备及其隔热性能研究

刘雷英^{1,2,3}, 张 玉^{1*}, 徐启杰^{1,3}, 刘大勇³, 邢建军¹

(1. 河南大学特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475000;

2. 河南师范大学新联学院, 河南 新乡 453007; 3. 黄淮学院化学化工系, 河南 驻马店 463000)

摘要: 以碳酸钠为沉淀剂, 以聚乙二醇 1 000 为修饰剂, 采用简单的化学共沉淀方法制备了不同掺铝量的掺铝氧化锌(AZO) 纳米粉体. 用热重-分析仪(TG-DTA)、X-射线衍射仪(XRD)、X-射线光电子能谱仪(XPS)、元素分析仪(EDS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征方法研究了不同铝掺杂量 AZO 的结构和形貌. 研究结果显示: 所制备的 AZO 纳米粉体为六方晶系氧化锌结构, 颗粒分散性和结晶性较好, 呈类球形. 将所制备的 AZO 纳米粉体与聚丙烯酸树脂复合制成涂料, 利用线棒涂膜技术在玻璃基底上制备了 AZO/聚丙烯酸树脂复合涂层, 对其进行隔热性能测试. 结果表明, 所制得的隔热涂层具有较好的隔热效果, 有望在隔热领域得到应用.

关键词: AZO 纳米粉体; 沉淀法; 隔热性能

中图分类号: O 626.4

文献标志码: A

0 引言

六方晶系氧化锌(ZnO)是典型的 n 型半导体, 但由于 ZnO 本身存在间隙锌离子和氧空位导致其电阻率较高, 禁带宽度较窄^[1], 限制了其应用范围. 研究发现: 在 ZnO 中掺杂一些替代元素, 如 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 等能够降低 ZnO 的电阻率, 提高其禁带宽度, 改善其光电性能^[2-3], 扩大应用领域. 掺铝氧化锌(AZO)与掺铟氧化锡(ITO)相比, 不仅具有导电性、光致发光特性、透光性、红外特性等性能^[4-6], 而且具有来源丰富、价格低廉、热稳定性高、无毒等优点, 被认为是 ITO 的最佳替代产品^[7], 引起了国内外学者的广泛关注. 目前对 AZO 薄膜的研究较多, 根据文献调研, 几乎所有的制膜方法(如磁控溅射法、溶胶-凝胶法、气相沉积法等)都可以用来制备 AZO 薄膜^[8-10]. 但薄膜的制备存在着工艺条件难以控制、设备投资大、成本高、成膜重复性和均匀性较差等弊端, 限制了其商业化生产^[11]. 即便如此, 目前 AZO 膜的制备和性能研究仍然占主流, 而其粉体的研究较少, 仅有少量文献报道^[7, 12].

与 AZO 薄膜相比, AZO 纳米粉体的制备成本较低, 制备工艺也相对简单, 不需要昂贵的仪器、苛刻

的环境, 而且粉体的应用范围比较广泛. 可以将 AZO 粉体以不同的聚合物为成膜基质制备性能优异的透明隔热涂料等功能涂料. AZO 纳米粉体的制备方法主要有化学共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法等^[13-15]. 其中共沉淀法由于对设备的要求简单, 实验条件容易控制, 制备的粉体有粒径均一、分散性好等优点, 成为制备 AZO 粉体的理想方法. 但也有一些缺点, 如阴离子难以洗去、烧结时易引起产物的团聚导致其性能变差等.

本文用相对廉价易得的碳酸钠作为沉淀剂, 以聚乙二醇 1 000 为修饰剂, 采用简单的化学共沉淀法制备出结晶性好、粒径均匀、尺寸较小的不同掺铝量的 AZO 纳米粉体. 并采用多种手段对其表征, 比较不同铝掺杂量对产物结构、形貌的影响. 然后将所制得的 AZO 纳米粉体与聚丙烯酸树脂复合制得隔热涂层, 测试、评价其隔热性能, 并对隔热机理进行了初步探究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验仪器: 热重分析仪(EXSTAR 6000, 日本,

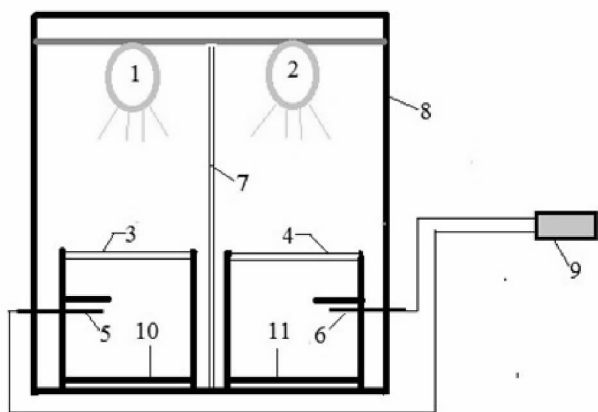
收稿日期: 2013-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(21271062)资助项目.

通信作者: 张 玉(1977-), 女, 河南开封人, 讲师, 主要从事纳米材料的研究.

Seiko Instruments Inc); X-射线衍射仪(X-PertPro, 荷兰飞利浦) 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$; 管电压/电流 $40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$; 扫描范围角度: $20^\circ \sim 80^\circ$. X-射线光电子能谱仪(KRATOS, AXIS ULTRA), 单色铝靶($\text{Al K}\alpha$, $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$), 工作电压 15 kV , 发射电流 15 mA , 以 C1s ($E_b = 284.8 \text{ eV}$) 进行校正. 扫描电子显微镜(JSM 5600LV, 日本电子), 加速电压 20 kV ; 透射电子显微镜(JEM-400CX II, 日本电子株式会社), 加速电压 100 kV .

隔热性能测试装置自制, 如图 1. 外木盒上方固定高度处分别装有 2 个 275 W 的红外灯模拟太阳光源, 内木盒内侧分别置有热电偶测温仪. 测温仪链接电脑. 测试时, 将涂有不同样品玻璃涂层向上覆盖于用木盒顶部, 加热相同的时间后, 观察样品的平衡温度, 并与空白玻璃做比较, 分析其隔热性能.



1 和 2 为红外灯泡 3 为空白玻璃 4 为涂膜玻璃 5 和 6 为热电偶测温仪 7 为空白挡板 8 为隔热保温层 9 为数字温度显示面板 10 和 11 为木盒子.

图 1 隔热性能测试装置图

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 均为分析纯, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司; 聚乙二醇 1 000(PEG-1 000), 化学纯, 天津市光复精细化工研究所; 碳酸钠(Na_2CO_3), 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 安徽安特食品股份有限公司; 蒸馏水, 市售; 热塑性丙烯酸树脂, 市售.

1.2 AZO 纳米粉体的制备

配制 150 mL 10 g/L 的 PEG-1 000 溶液, 加入 22.31 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和原子百分比分别为 0%、1%、3%、5% 和 7% 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成 0.5 mol/L 的锌铝盐混合溶液, 倒入 500 mL 三颈烧瓶中 75°C 恒温水浴下剧烈搅拌 30 min . 然后用恒压滴液漏斗滴加 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液至 pH 值为 $7 \sim 8$, 滴加结束后继续保温反应 2 h . 反应结束后弃

上层清液, 将得到的白色沉淀抽滤, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次. 然后将白色沉淀在 80°C 下真空干燥 12 h ; 研磨后 600°C 煅烧 2 h 得到淡黄色 AZO 纳米粉体.

1.3 AZO/聚丙烯酸树脂复合涂层的制备

将 1.5 g 合成的 AZO(原子百分比为 3%) 纳米粉体分散在 10 mL 丁酮中, 超声 10 min , 将所得溶液加入到 15 g 聚丙烯酸树脂中, 并加入质量分数为 0.8% 的消泡剂, 剧烈搅拌至形成均匀、稳定溶液, 静置 10 min . 将以上所制得涂料用 $50 \mu\text{m}$ 的线棒涂布器涂覆于 $26.5 \text{ cm} \times 26.5 \text{ cm}$ 的平板玻璃上(涂膜前用氢氧化钠溶液, 蒸馏水和无水乙醇对玻璃表面进行预处理, 使玻璃表面洁净, 无杂质影响), 涂布完成后, 室温下表干, 然后置于恒温干燥箱, 在 80°C 下固化 2 h 成膜用于隔热性能测试.

2 结果与讨论

2.1 AZO 前驱体的 TG-DTA 分析

利用热重分析仪对干燥后的 AZO(原子百分比为 3%) 前驱体粉末进行测试, 结果如图 2 所示. 从图中 TG 曲线可看到, 在 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间失重率约

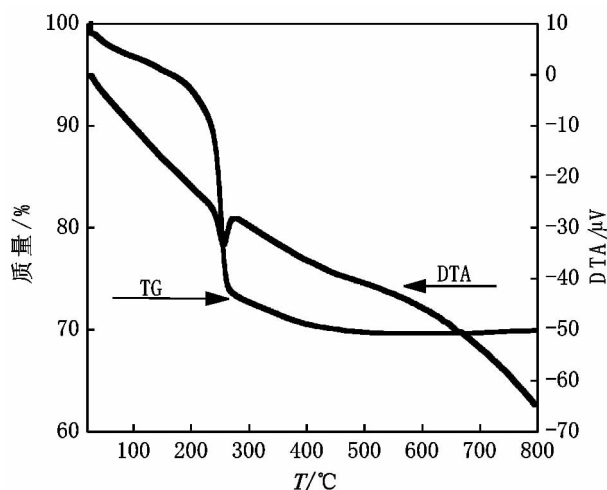
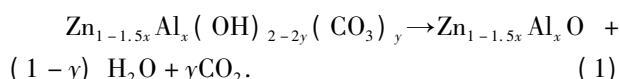


图 2 AZO 前驱体的 TG-DTA 曲线图

为 5%, 为吸附水和碱式碳酸锌在 90°C 缓慢释放二氧化碳的失重. 在 200°C 之后 TG 曲线迅速下降, 尤其在 255°C 处失质量达 20% 左右, 说明前驱体发生了明显的失质量反应. 与此对应的 DTA 曲线上在 255°C 左右有一明显的吸热峰, 推测可能为复合碱式碳酸盐晶体 $\text{Zn}_{1-1.5x}\text{Al}_x(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$ (其中 x 是 Al 原子的掺杂比) 受热分解生成 AZO 的过程, 其分解转化如方程式如式 1 所示^[7]. 450°C 之后对应的 TG 曲线变化平缓, DTA 曲线无明显放热、吸热

峰出现,可知此温度后为无定型 AZO 的进一步转换。600 ℃ 以后,失重曲线不再变化。由此可确定 AZO 前驱体的热处理温度应在 450 ℃ 以上。根据 TG-DTA 的测试结果,本文选择在 600 ℃ 对 AZO 前驱体进行煅烧。因为当煅烧温度过低时,AZO 前驱体可能未完全转化为 AZO,不利于 AZO 晶体的结晶;煅烧温度过高时,容易造成 AZO 粉体的团聚,会影响 AZO 晶体的应用。综合前驱体的分解条件及节约能耗、减少产物高温团聚等因素,本实验选择最适宜的煅烧温度 600 ℃。



2.2 不同掺铝量 AZO 粉体的 XRD 分析

图 3 为用碳酸钠作沉淀剂制备的不同掺铝量 AZO 纳米粉体的 XRD 图。从图 3 可以看出,未掺 Al 时粉体的晶相为六方晶系纤锌矿 ZnO 结构^[16],与标准卡片 JCPDS 36-1451 相吻合。当 Al 的掺杂量百分比从 0 增加到 5% 时,AZO 粉体的 XRD 图与纯 ZnO 基本一致,没有明显的偏移现象,表明在此合成条件下,Al 离子能够完全进入 ZnO 晶格,实现均匀掺杂。这是由于 Al 掺杂 ZnO 为替代型掺杂,铝原子的半径小于锌原子的半径,因此 Al^{3+} 能替代 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格,形成 Al/ZnO 固溶体。但是当 Al 的原子百分比提高到 7% 时,XRD 图中出现了 ZnO 特征峰外的杂峰($2\theta = 23.73^\circ$ 和 $2\theta = 39.45^\circ$),可能是过多的掺杂铝形成 ZnAl_2O_4 相。因为衍射角的偏离(晶格畸变)是有限的,当 Al^{3+} 替代 Zn^{2+} 达到一定程度时就会饱和, Al^{3+} 就不再起掺杂替代作用了。因此采用化学共沉淀法制备 AZO 粉体时铝元素的掺杂量不能太高,否则会形成杂质相。在本实验的性能表征中选取掺杂原子百分比为 3% 的 AZO 粉体进行测试也是基于此种原因。

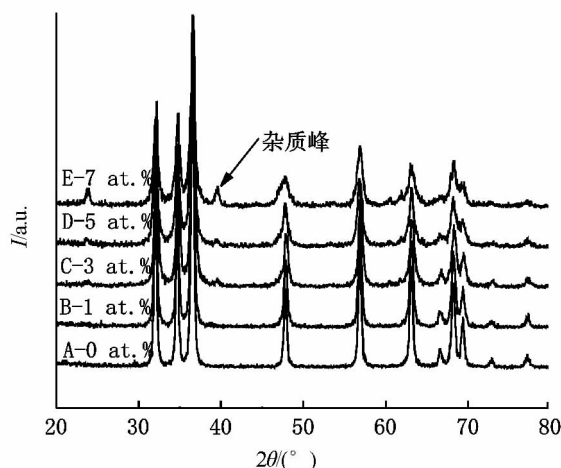


图3 不同掺铝量 AZO 粉体的 XRD 图

2.3 不同掺铝量 AZO 粉体的 SEM、TEM 和 EDS 分析

图 4(a)~(e) 为用碳酸钠作沉淀剂制备的不同掺铝量 AZO 粉体的 SEM 图。由图中可以看出,未掺 Al 时制得的产物 AZO 为近球形的颗粒,颗粒有组成棒状的趋势,颗粒的分散相对均匀,粒径均一,颗粒大小为 50 nm 左右。当 Al 掺杂量为原子百分比小于 3% 时,颗粒的分散性和均匀性均较好,颗粒有连成棒状的趋势。但是掺铝量提高到原子百分比为 5% 时,团聚程度增加。图 4(f) 是掺 Al 的原子百分比为 3% 的 TEM 图,可以看出制备的 AZO 为粒径均匀、分散良好的球形颗粒,与 SEM 图相符合。图 4(g) 是 Al 原子百分比为 3% AZO 的 EDS 图,从图中可以看出,AZO 粉体中包含 Zn、O 和 Al 元素,且 Al/Zn 的原子比为 1.03:32.43,这与掺杂 Al 原子百分比为 3% 的理论值相吻合。

2.4 AZO 粉体的 XPS 分析

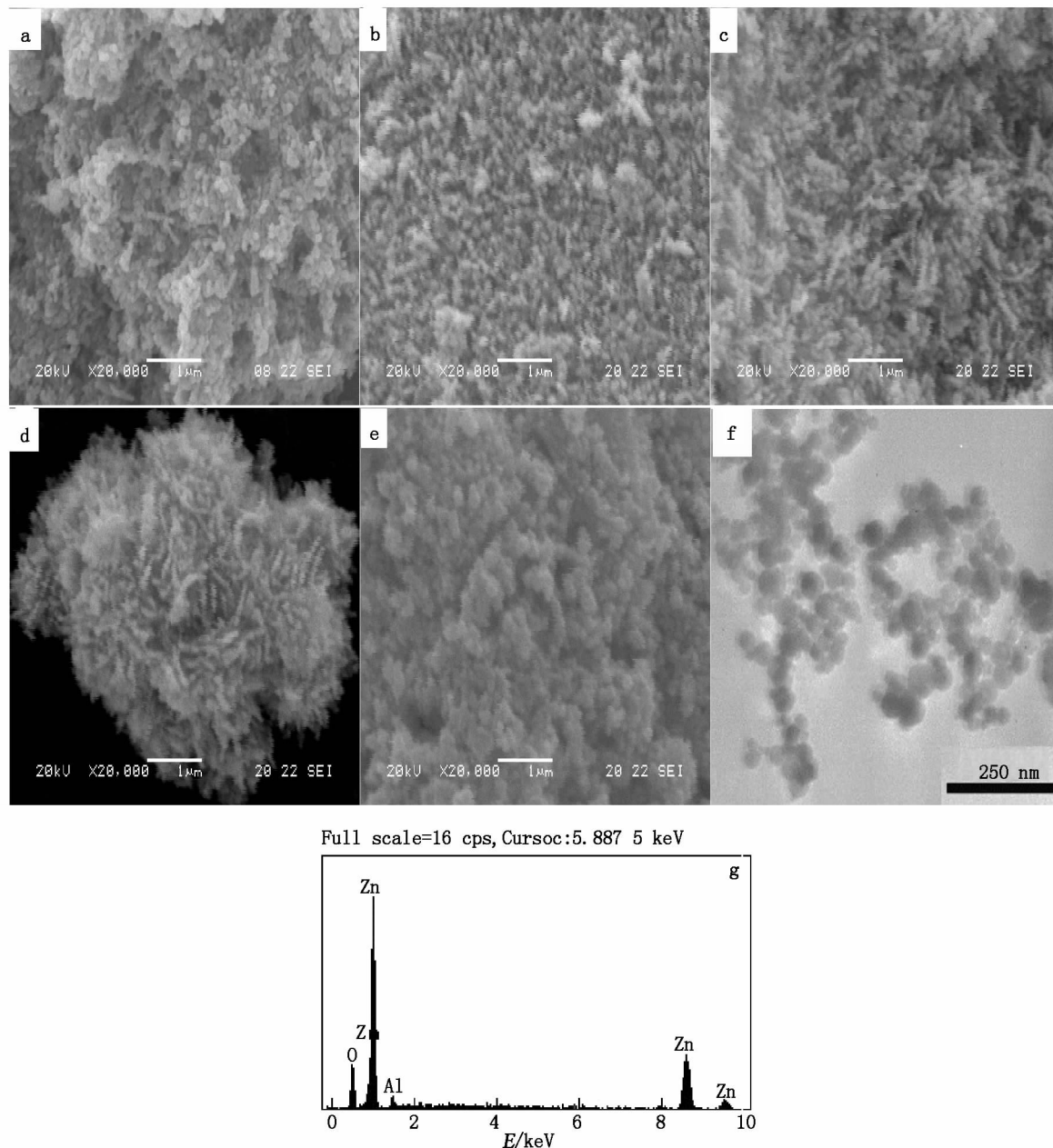
图 5 为碳酸钠做沉淀剂制备 AZO(原子百分比为 3%) 粉体的 XPS 图。由图 5(a) 可见,Zn 2p 1/2 和 Zn 2p 3/2 峰位于 1 044.91 eV 和 1 020.94 eV 处,这与 ZnO 的 Zn 2p 1/2(1 044.8 eV) 和 Zn 2p 3/2(1 021.8 eV) 的标准结合能相比没有明显偏移,说明未破坏六方晶系氧化锌的晶格结构。由图 5(b) 可见 Al 2p 的峰位于 74.3 eV 处,符合文献上报道的 Al 2p 处 74.3 eV 的结合能,表明 Al 元素成功掺杂到 ZnO 晶格中, Al^{3+} 部分取代 Zn^{2+} ,进入 ZnO 晶格中,形成了 Al—O 化学键。O 1s 峰分别对应于化学吸附氧(H_2O 、 O_2 、 CO_3^{2-})、氧空位及 ZnO 晶格中的氧离子^[17],其中 531.15 eV 代表了 ZnO 晶格中的缺陷氧,强度越强说明缺陷氧越多;530.50 eV 的能级峰归因于 ZnO 晶格中氧离子,ZnO 晶格中的氧离子对应为 Al—O 和 Zn—O 化学键^[18],即形成了氧化锌铝固溶体。

2.5 AZO/聚丙烯酸树脂复合涂层的隔热性能

挑选颗粒相对规则、分散性好、粒径均匀的掺杂原子百分比为 3% 的 AZO 粉体和未纯 ZnO 与聚丙烯酸树脂复合,进行隔热性能测试,结果如图 6。从图 6(a) 中可以看出,在相同的测试条件下,随着测试时间的延长,隔热箱内的温度不断升高,2 h 之后温度趋于平稳。覆盖涂有 ZnO/聚丙烯酸树脂涂膜玻璃的箱内温度比覆盖空白玻璃的箱内温度低 2.8 ℃,而覆盖涂布有 AZO/聚丙烯酸树脂涂膜玻璃的箱内温度比覆盖空白玻璃的箱内温度低 5.0 ℃。图 6(b) 为空白树脂和空白玻璃的温度曲线局部放大图,从图中可以发现温度相差不大,即进一步证明

了起隔热作用的是 AZO 粉末,而非空白树脂. 对其他掺杂浓度的 AZO 也进行了隔热性能测试,测试结果显示有一定的隔热性能,但是均不如掺杂原子百分比为 3% 条件下的隔热性能好. 这可能与 Al 原子在 ZnO 晶格中的掺杂浓度有限有关,掺杂浓度过低

时载流子浓度相对较低,隔热性能受到限制;掺杂浓度过高时容易形成杂质相铝酸锌,也不利于载流子浓度的提高. 这说明 AZO 纳米材料添加到聚丙烯酸树脂中制备的复合涂料具有一定的隔热性能.

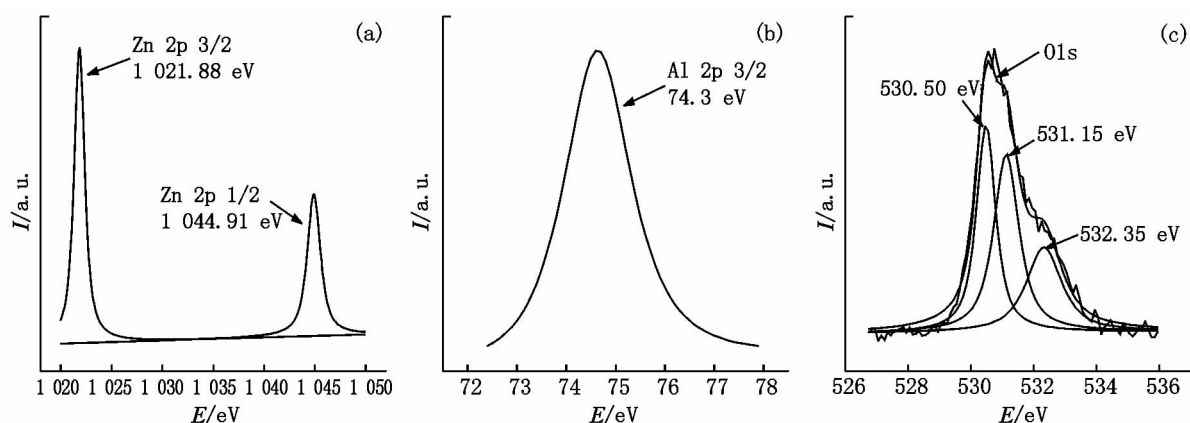


原子百分比: (a) 0% (b) 1% (c f g) 3% (d) 5% (e) 7%.

图4 不同掺铝量 AZO 粉末的 SEM、TEM 和 EDS 图

隔热机理分析: 在掺铝氧化锌半导体中,由于 Al^{3+} 固溶到 ZnO 形成氧空位从而产生自由载流子^[19]. 当光源照射到透明隔热涂层表面时,载流子能够吸收一部分热辐射,另一部分被等离子体反射. 入射光源的频率低于等离子体振荡的固有频率,因

此推测涂层对热辐射的阻隔作用是吸收和反射共同作用的结果^[20]. 吸收和反射共同起到了屏蔽红外光的作用,使其产生了良好的隔热性能. 因此可以得出结论: 廉价、易得、无毒的 AZO/聚丙烯酸树脂复合涂层在透明隔热材料领域具有广泛的应用前景.



(a) Zn 2p (b) Al 2p (c) O 1s.

图5 AZO (原子百分比为3%) 粉体的 XPS 图

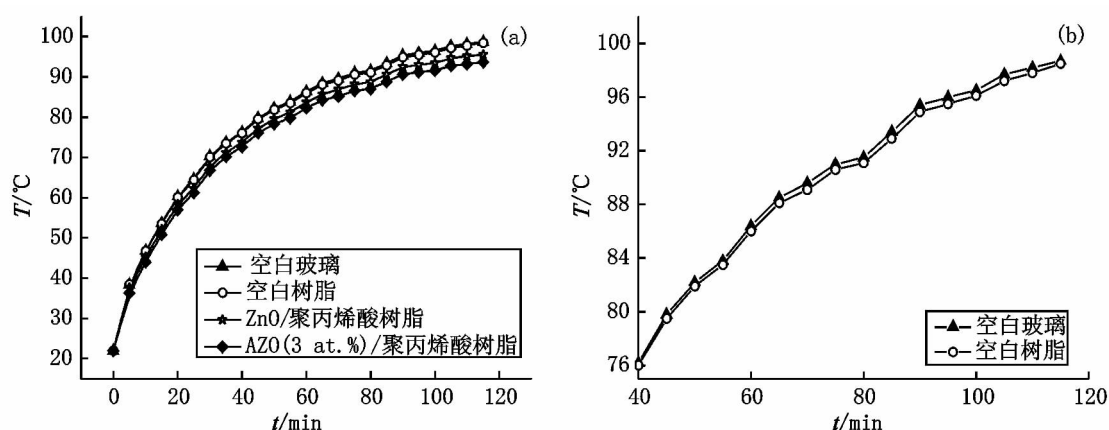


图6 (a) AZO 原子百分比为3% / 聚丙烯酸树脂复合涂层的温度曲线 (b) 空白树脂和空白玻璃温度曲线的局部放大图

3 结论

本文运用相对简单的化学共沉淀法,加入一定量的PEG-4000做表面活性剂,成功制备了尺寸较小、分散性好、粒径均匀的AZO粉体。表征结果显示所制备的AZO粉体为类球形,Al离子成功掺杂到了氧化锌晶格中,未破坏ZnO的六方纤锌矿结构。

粒径均匀、掺杂原子百分比为3%的AZO样品与聚丙烯酸树脂复合制备了透明隔热涂料,并对涂料隔热性能进行了评估。结果表明所制备的AZO/聚丙烯酸酯涂层拥有一定的隔热性能,在隔热领域有一定的发展前景。

4 参考文献

- [1] Zhou Zhen, Kato K, Komaki T, et al. Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 139-146.
- [2] Sernelius B E, Berggren K, Jin Z, et al. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping [J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1988, 37(17): 10244-10248.
- [3] Tominaga K, Kataoka M, Manabe H, et al. Transparent ZnO: Al films prepared by co-sputtering of ZnO: Al with either a Zn or an Al target [J]. Thin Solid Films, 1996, 290: 84-87.
- [4] Sagar P, Shishodia P K, Mehra R M, et al. Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(2): 800-806.
- [5] 江民红, 刘心宇. Al掺杂ZnO薄膜的热处理工艺与性能研究 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 53-56.
- [6] 付恩刚, 庄大明, 张弓. 掺铝氧化锌薄膜的红外性能及机制 [J]. 金属学报, 2005, 41(3): 333-336.
- [7] Luo Yongsong, Yang Jiaoping, Dai Xiaojun, et al. Preparation and optical properties of novel transparent Al-doped-ZnO/epoxy nanocomposites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(21): 9406-9411.
- [8] Sanchez-Juarez A, Tiburcio-Silver A, Ortiz A, et al. Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis [J]. Thin Solid Films, 1998, 333(1): 196-202.
- [9] Salam S, Islam M, Akram A. Sol-gel synthesis of intrinsic

- and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films* 2013, 529(1): 242-247.
- [10] 李丽, 刘素芳, 江莎, 等. AZO 薄膜的光学性质研究 [J]. *重庆邮电大学学报: 自然科学版*, 2009, 21(6): 781-784.
- [11] 何秋星, 涂伟萍, 胡剑青. 透明隔热纳米涂料的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2006, 33(12): 8-12.
- [12] 岳春晓, 姚兰芳, 汪国庆, 等. ZAO 纳米粉体的制备及其在红外隐身中的应用研究 [J]. *材料导报*, 2009, 21(4): 139-141.
- [13] Huang Suping, Xiao Qi, Zhou Hao, et al. Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod-like whiskers [J]. *J Alloys Compd* 2009, 486: 124-126.
- [14] 黄杏芳, 吴华忠. 影响溶胶凝胶法制备 ZAO 粉体的结构与形态的因素分析 [J]. *化学工程与装备*, 2011(8): 17-19.
- [15] 鲁彬, 李平, 李征, 等. 沸腾回流法制备 Al 元素掺杂 ZnO 及表征 [J]. *河北师范大学学报: 自然科学版*, 2007, 31(2): 222-224.
- [16] Chen Kuan-Jen, Fang et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles [J]. *Applied surface science* 2008, 254(18): 5791-5795.
- [17] Sining Yun, Lim Sangwoo. Improved conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on electrospun Al-doped ZnO nanofiber electrodes prepared by seed layer treatment [J]. *Journal of Solid State Chemistry* 2011, 184(2): 273-279.
- [18] Sining Yun, Lim Sangwoo. Effect of Al-doping on the structure and optical properties of electrospun zinc oxide nanofiber films [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011, 360(2): 430-439.
- [19] 薄占满. 掺 Sb 二氧化锡半导体导电机理的实验探讨 [J]. *无机材料学报*, 1990, 5(4): 324-329.
- [20] 刘成楼. 纳米 ATO 透明隔热涂料的研制 [J]. *现代涂料与涂装*, 2010(002): 6-9.

The Preparation of Aluminum Doped Zinc Oxide Nanopowder and the Study of Its Heat Insulation Performance

LIU Lei-ying^{1,2,3}, ZHANG Yu^{1*}, XU Qi-jie^{1,3}, LIU Da-yong³, XING Jian-jun¹

(1. Key Lab for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng Henan 475000, China;

2. Xinlian College, Henan Normal University, Xinxiang Henan 453007, China;

3. Department of Chemistry & Chemical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian Henan 463000, China)

Abstract: Sodium carbonate was chosen as precipitant and polyethylene glycol as the surfactant to prepared aluminum doped zinc oxide (AZO) nanopowder with different Al dosage by a simple precipitation method. The micro-structure and morphology of different Al dosage AZO were systematically characterized by thermal analysis system (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive spectrometry (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The experimental results showed that the AZO was spherical and had good dispersibility and excellent crystallinity. Moreover, the AZO was uniformly dispersed in commercial polyacrylic acid and coated onto flat glass plates by wire rod coating technology to generate AZO/polymer composite coating. The heat insulation performance of the composite coating was evaluated. The results revealed that the AZO/acrylic resin composite coating possessed a certain degree of heat insulation property and was expected to apply in the field of heat insulation.

Key words: AZO nanopowder; precipitation method; heat insulation performance

(责任编辑: 刘显亮)