

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.022

# 铝掺杂氧化锌纳米粉末制备及其对PET的抗静电改性

杨昕悦<sup>1</sup>, 关丽涛<sup>1</sup>, 杨崇岭<sup>2</sup>

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642; 2. 广东轻工职业技术学院轻化工程系, 广州 510300)

**摘要:** 采用化学共沉淀法制备了不同含量的Al单元掺杂氧化锌(AZO)纳米粉体, 并将自制的纳米AZO粉末用于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)制备, 以提高PET的抗静电性能。利用X射线衍射、扫描电子显微镜、热重分析、表面电阻测试仪等测试手段, 探究了Al单元掺杂对AZO粉体结构、形貌及电性能的影响。在PET制备过程中加入AZO, 探究AZO对PET抗静电性能的影响。结果表明: 所制备的AZO纳米粉体为结晶度良好的六方纤锌矿结构。Al掺杂浓度影响AZO粉体形貌、晶体结构及电性能。随着Al掺杂浓度的增加, 粉体的结晶质量降低, 电性能先变好后变差, 粉体尺寸变大, 出现团聚、结块现象。适度的Al掺杂可使AZO电阻率达到最低, 改善AZO的导电性能。在Al掺杂浓度为2%时, AZO纳米粉体的电性能最佳, 电阻率为 $5.3 \times 10^4 \Omega/\text{m}^2$ 。使用制备的AZO纳米粉末作为导电填料能有效改善PET的抗静电性能, 降低PET/AZO复合材料的表面电阻率, 使材料由绝缘体转变为静电耗散体, 抗静电性能增强。AZO填充量在0.005%时复合材料的表面电阻率最低, 为 $1.16 \times 10^{10} \Omega/\text{m}^2$ 。

**关键词:** 化学共沉淀法; 掺杂改性; 纳米氧化锌; PET复合材料; 表面电阻率

**中图分类号:** TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0138-08

## Preparation of aluminium doped zinc oxide nanopowder and its antistatic modification of PET

YANG Xinyue<sup>1</sup>, GUAN Litao<sup>1</sup>, YANG Chongling<sup>2</sup>

(1. South China Agricultural University, School of Materials and Energy, Guangzhou 510642, China;

2. Guangdong Industry Polytechnic, Department of Light and Chemical Engineering, Guangzhou 510300, China)

**Abstract :** Aluminium (Al) unit doped zinc oxide (AZO) nanopowders with different contents were prepared by chemical co-precipitation method and the homemade AZO nanopowders were used for polyester preparation in order to improve the antistatic properties of polyethylene terephthalate (PET). The effects of Al unit doping on the structure, morphology and electrical properties of AZO powders were investigated by using X-ray radiography, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, surface resistance tester and other testing methods. In the next step, AZO was added in the process of PET polyester preparation to investigate the effect of AZO on the antistatic properties of PET polyester. The results show that the prepared AZO nanopowders are hexagonal zinc oxide with good crystallinity, and the Al doping concentration affects the morphology, crystal structure and electrical properties of ZnO nanopowders. With the increase of Al doping concentration, the crystalline quality of the powder decreases, the electrical properties become better and then worse, the size of the powder becomes larger, and the phenomenon of agglomeration and agglomeration occurs. Moderate Al doping can make the zinc oxide resistivity to reach the lowest, improve the electrical conductivity of zinc oxide. At Al doping concentration of 2%, the nanopowder has the best electrical properties with resistivity of  $5.3 \times 10^4 \Omega/\text{m}^2$ . The produced AZO powder is used as a conductive filler to prepare PET/AZO nanocomposites, and the lowest surface resistivity of the composites is observed at 0.005 wt% of AZO filler, which is  $1.16 \times 10^{10} \Omega/\text{m}^2$ .

**Keywords :** chemical co-precipitation ; dopant modification ; zinc oxide nanoparticle ; polyethylene terephthalate composite ; surface resistivity

**基金项目:** 2021年广东轻工职业技术学院教育教学改革项目(JG202127)

**通信作者:** 关丽涛, 副教授, 主要从事木塑复合材料、林产品化学加工及功能高分子材料研究

**收稿日期:** 2023-11-01

**引用格式:** 杨昕悦, 关丽涛, 杨崇岭. 铝掺杂氧化锌纳米粉末制备及其对PET的抗静电改性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 138-145.

YANG Xinyue, GUAN Litao, YANG Chongling. Preparation of aluminium doped zinc oxide nanopowder and its antistatic modification of PET[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 138-145.

氧化锌(ZnO)是一种广泛应用于光电子、传感器、催化和生物医学等多个领域的材料<sup>[1-7]</sup>。ZnO的直接带隙为3.2 eV,电子迁移率高达180 cm<sup>2</sup>/(V·s),因此适合应用于透明导电方面<sup>[1,8-11]</sup>。得益于ZnO自身的结构,使其非常容易被掺杂,众多科研人员也热衷于研究ZnO的掺杂改性<sup>[2]</sup>。通过掺杂不同的元素,如铝、镓、铟、锡和铜等<sup>[12-13]</sup>,能够改变ZnO的晶体结构,提高载流子浓度,降低ZnO的电阻率,改善他的电学特性,并改变其光学和结构特性等<sup>[3]</sup>。Seid等<sup>[8]</sup>及其团队使用溶胶-凝胶技术,通过掺杂铟元素来降低三维氧化锌(In:ZnO)纳米粉末的能带隙,使其从3.27 eV下降至3.21~0.01 eV。并观察到铟元素的掺杂对ZnO粉末光吸收峰“红移”特征的出现具有一定影响。Auhs等<sup>[14]</sup>使用水热法,在添加适量NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的基础上制备异质结构的n-GZR/p-Si纳米棒,观察发现Ga元素掺杂后材料的载流子浓度最高可达10<sup>21</sup>/cm<sup>3</sup>。另一方面,刘芊芊等<sup>[15]</sup>使用微波辅助法制备了不同Al掺杂量的ZnO颗粒,通过提高粉末中Al元素的掺杂比例,观察发现粉末的电阻率呈先降低后升高的趋势。

总之,ZnO是一种能通过掺杂其他元素来改进其原有电性能的多功能材料。在掺杂过程中,掺杂方法和参数是影响ZnO结构、形态、成分和相位的重要原因,从而进一步影响其透明度和导电性能。

许多研究人员已经广泛研究了元素掺杂对氧化锌电学特性的影响。例如,Al掺杂ZnO(AZO)是一种透明导电氧化物(TCO),近年来因其在各个领域的广泛应用和优势而备受关注。透明导电氧化物是一种具有独特性质的材料,具有高光学透明度和良好的导电性,因此被广泛应用于太阳能电池、发光二极管、触摸屏、智能窗户和气体传感器等各种领域<sup>[16-19]</sup>。在各种TCO中,铟锡氧化物(ITO)因其高导电性和透明度而被广泛使用<sup>[20-21]</sup>。然而,ITO也存在一些缺点,如成本高、丰度低、热稳定性低、层刚性差和具有潜在毒性<sup>[22-28]</sup>。因此,有必要寻找能改善这些缺陷并提供类似或更好性能的材料来替代ITO<sup>[29]</sup>。人们开始探索将镓、铝和铈等其他元素作为氧化锌的替代掺杂剂。这些元素可以通过形成浅供体水平或降低缺陷密度来提高氧化锌的导电性和稳定性。此外,这些元素还可以通过改变吸收边或产生新的发射峰来调整氧化锌的光学特性。

在各种TCO中,AZO粉末因其成本低、环保、供

应充足且性能优异而备受关注,是有希望取代ITO的候选材料之一<sup>[30-31]</sup>。AZO由氧化锌和掺杂铝组成,铝和锌都是常见且价格较低的元素,相比之下,铟则更稀有昂贵。AZO具有热稳定性高、层柔性好、无毒等优点,因此AZO比ITO应用范围更加广泛、更耐用,最重要的是更环保。此外,AZO在可见光和红外区域的透射率很高,这说明与ITO相比,它能允许更多光线透过,并能更好地控制热传导。但AZO也有一些待改进的缺陷,如导电性比ITO低、耐腐蚀性较差以及难以掺杂等。

影响AZO特性和性能的因素有很多,其中AZO的制备方法是最关键的因素之一。制备AZO的方法多种多样,如化学气相沉积、喷雾热解、溶胶-凝胶、脉冲激光沉积和化学共沉淀(CCP)等<sup>[32-35]</sup>。每种方法在成本、复杂性、可扩展性、质量和可重复性等方面都各有优缺点。在这些方法中,化学共沉淀法是一种相对简单、成本低和可重复、扩展的方法,可以制备出尺寸和形状较均匀的AZO粉末。CCP简单来说就是:通过调节pH值,同时沉淀水溶液中的锌、铝两种元素,形成氢氧化物,然后进行高温煅烧以获得金属氧化物粉末。CCP的优点是可以通过改变pH值、煅烧温度和时间等参数来控制AZO的掺杂浓度、粒度和形态,且CCP的操作相对简单,对设备仪器的要求较低,成本低,可以大规模生产,对环境也更加友好。但CCP制备AZO也存在一些缺点,如在制备过程中容易形成团聚体、制备参数难以精确地控制、煅烧过程中可能会有元素的损失进而影响其电性能等。

AZO的电学特性主要表现为导电率和电阻率,二者受制备方法和参数的影响,取决于载流子浓度和迁移率。载流子浓度和迁移率受掺杂水平、晶粒尺寸、晶体结构和缺陷等因素的影响。因此优化CCP的合成条件对于获得具有理想电学性能的高质量AZO粉末非常重要。影响AZO粉末电学性能的一些关键因素包括锌和铝的物质的量比、溶液pH值、搅拌时间和速度、煅烧温度和时间以及气氛等。

得益于Al的高价态,适宜的Al元素掺杂能为材料提供更多自由电子,并由此改善其导电性能。关于Al掺杂ZnO纳米粉体的研究观点各异,目前还无法确定将AZO用于制备聚酯时,什么掺杂比例为最佳,以及掺杂比例增加到什么程度就会导致导电性能降低。因此,笔者拟采用化学共沉淀法制备

AZO纳米粉体,探究Al掺杂含量对AZO结构、微观形貌以及导电性能的影响,并进行电学性能的分析,筛选出Al的最佳掺杂量。后将制得的AZO纳米粉末作为导电填料用于改性聚对苯二甲酸乙二醇(PET),增强复合聚酯的抗静电性能。希望这些工作能为化学共沉淀法合成AZO的优化提供一些启示,从而制备出具有更佳性能的AZO粉末,推动纳米氧化锌在透明导电物领域中的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

氯化锌:分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

硝酸铝、氢氧化钠、无水碳酸钠:分析纯,广东广试试剂科技有限公司;

聚乙二醇(PEG):分析纯,上海润捷化学试剂有限公司;

对苯二甲酸(PTA):分析纯,珠海碧辟化工有限公司;

三氧化二锑:分析纯,成都金山化学试剂有限公司;

亚磷酸三苯酯(TPP):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 仪器及设备

场发射扫描电镜(FESEM):Merlin,德国蔡司公司;

多位自动进样X射线衍射(XRD)仪:Xpert Powder,荷兰帕纳科公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1,德国耐驰公司;

表面电阻测试仪:ACL-800,美国ACL Staticide公司;

光电子能谱(XPS)仪:Axis Supra,英国Kratos公司;

多功能聚合实验装置:PLT-JH5L,扬州普利特科技发展有限公司;

能量色散谱(EDS)仪:HORIBA EX250,日本堀场HORIBA公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) AZO纳米粉体制备。

所合成粉末的成分设计见表1。利用化学共沉淀法共设计了6组实验,研究Al单元素掺杂对氧化锌的形貌特征及电热性能影响。采用化学共沉淀法制备AZO纳米粉体,具体工艺流程如图1所示。

首先将 $\text{ZnCl}_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,加入PEG-2000(质量约为 $\text{ZnCl}_2$ 的1.5%),搅拌0.5 h。根据 $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=2:1$ 配制混合碱溶液作为沉淀剂,将沉淀剂和盐溶液在磁力搅拌下逐滴加入蒸馏水中,保证反应过程中 $\text{pH}=8$ ,温度 $60^\circ\text{C}$ 反应2.5 h,得到白色水热产物。反应完全后将水热产物静置陈化2 h,利用水循环式抽滤机抽滤并用去离子水洗涤7次,用无水乙醇洗涤1次,在 $100^\circ\text{C}$ 低温干燥12 h,得到白色AZO前驱体粉末。将AZO前驱体粉末置于管式炉中,在 $300^\circ\text{C}$ 保温2 h,在 $800^\circ\text{C}$ 保温2 h,得到AZO纳米粉末。

表1 铝掺杂氧化锌粉末成分设计

Tab. 1 Composition design of aluminium doped zinc oxide powder

| Sample                         | Acronyms       | ZnO/% | Al/% |
|--------------------------------|----------------|-------|------|
| ZnO                            | ZnO            | 100   | 0    |
| ZnO-1% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | A <sub>1</sub> | 99    | 1    |
| ZnO-2% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | A <sub>2</sub> | 98    | 2    |
| ZnO-3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | A <sub>3</sub> | 97    | 3    |
| ZnO-4% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | A <sub>4</sub> | 96    | 4    |
| ZnO-5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | A <sub>5</sub> | 95    | 5    |
| ZnO-6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | A <sub>6</sub> | 94    | 6    |

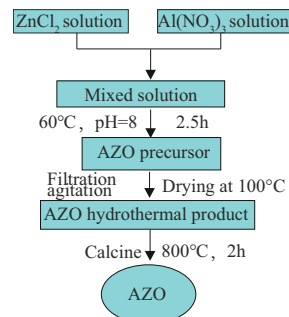


图1 化学共沉淀法制备AZO纳米粉体工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram for the preparation of AZO nanopowders by chemical co-precipitation method

#### (2) PET/AZO复合材料制备。

合成PET采用的单体为PTA和EG,具体原料投放比见表2。PTA和EG物质的量比为1:1.4,在酯化过程中能防止因EG挥发导致反应不能正常进行,同时保证反应的正向进行。

PET/AZO复合材料制备的具体步骤为:将适量AZO粉末加入250 mL EG中,搅拌后放入超声波破碎仪进行超声破碎处理,振幅60%,超声时间5 min,制得AZO的EG溶液。

将反应釜预热后,加入EG,随后少量多次加入PTA,调节搅拌转速为50 Hz,搅拌5~10 min。往反应釜中缓慢充入氮气至150 kPa,10 s后泄压,重复两次,再次充氮气至100 kPa保压,反应釜夹套温度

设定为 260 °C。

维持反应釜压力 360 ~ 400 kPa,待酯化水达到理论值的 80%,且压力降至 300 kPa 以下时,酯化阶段结束,缓慢泄压。确定釜内压力为 0 后,关闭酯化通道,打开缩聚通道,少量多次加入 AZO 的 EG 溶液、TPP 及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。反应 5 ~ 10 min 后,调节微真空阀至 -100 kPa,反应釜夹套温度设定为 270 °C。铸头温度设定为 260 °C,反应釜功率达到 90 W 时调节转速为 25 Hz,功率下降至 80 W 时关闭搅拌器及真空泵,充入氮气降压至压力为 0 后即可出料,制得 PET/AZO 复合材料。

表 2 原料投放比

Tab. 2 Ratio of raw material input

| Item                         | PTA   | EG  | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | TPP   |
|------------------------------|-------|-----|-------------------------|-------|
| Ratio of amount of substance | 1     | 1.4 | 0.001                   | 0.001 |
| Actual grams/g               | 1 000 | 525 | 0.45                    | 0.60  |

#### 1.4 测试与表征

##### (1) AZO 粉体 SEM 测试。

采用 SEM 对 AZO 纳米粉体进行观察,观察粉体的微观形貌、颗粒尺寸、是否出现团聚现象。测试前需要对样品进行喷金处理,增加导电性。

##### (2) AZO 粉体 XRD 分析。

采用 XRD 仪对 AZO 粉体进行晶体结构分析,观察粉体有无精细谱峰结构、粉体的物相组成、有无杂相峰。使用常规 BB 聚焦光路,  $2\theta$  差值  $\geq 60^\circ$ ,扫描速度为  $12^\circ/\text{min}$ ,步长为  $0.013^\circ$ ,角度范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

##### (3) AZO 粉体 TG 分析。

采用 TG 仪对 AZO 粉体进行热稳定性和组分分析,观察样品质量随温度的变化过程。测试为氮气气氛,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度范围  $30 \sim 900^\circ\text{C}$ 。

##### (4) AZO 粉体表面电阻率分析。

对 AZO 粉体进行表面电阻率测试,观察不同掺杂量的 AZO 粉体表面电阻率的区别,分析掺杂量对 AZO 粉体表面电阻率的影响。

##### (5) AZO 粉体 EDS、XPS 分析。

对 AZO 粉体进行 EDS 及 XPS 全谱图测试。EDS 配合 FESEM 使用,用电子探针固定的点析法,分析样品元素种类及含量。XPS 测试范围:  $0 \sim 1\,200\text{ eV}$ ,表征样品的组成成分及其相对含量。

##### (6) PET/AZO 复合材料表面电阻率分析。

对 PET/AZO 复合材料进行表面电阻率测试,观

察样品的电阻率是否能达到静电耗散级别,比较不同 AZO 用量的 PET 复合材料的表面电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AZO 粉末性能研究

#### (1) 不同 Al 掺杂量对 AZO 粉末形貌的影响。

金属氧化物导电性能主要有三个影响因素:粉体颗粒自身形态、表面光滑程度及分散程度。如果粉体分散不均,出现过度凝聚现象,不仅会降低粉体本身的导电性能,也会扰乱粉体在使用介质中的分散,进一步影响粉体所制备材料的导电性能。如果粉体用量过大,就会对材料除导电性外的其他性能造成影响,并提高加工成本。图 2 为不同 Al 含量掺杂 AZO 纳米粉体的 SEM 图像,根据图像可以观察到,利用化学共沉淀法制备的 AZO 纳米粉末颗粒分布较为均匀,同时随着 Al 元素掺杂量的改变,纳米粉体颗粒尺寸与形状也相对应发生变化。AZO 颗粒主要是聚集在一起的类球状颗粒,Al 掺杂含量低时粒径更均匀,颗粒形状更接近球形,几乎没有短棒状结构<sup>[36]</sup>。随着 Al 掺杂含量的增加,粉体颗粒尺寸增大,原因可能是由于 Al 原子比 Zn 原子半径较小,因此 Al 原子替换 Zn 原子进入氧化锌晶胞后,晶粒尺寸减小。Al 掺杂含量高时粉体的小颗粒团

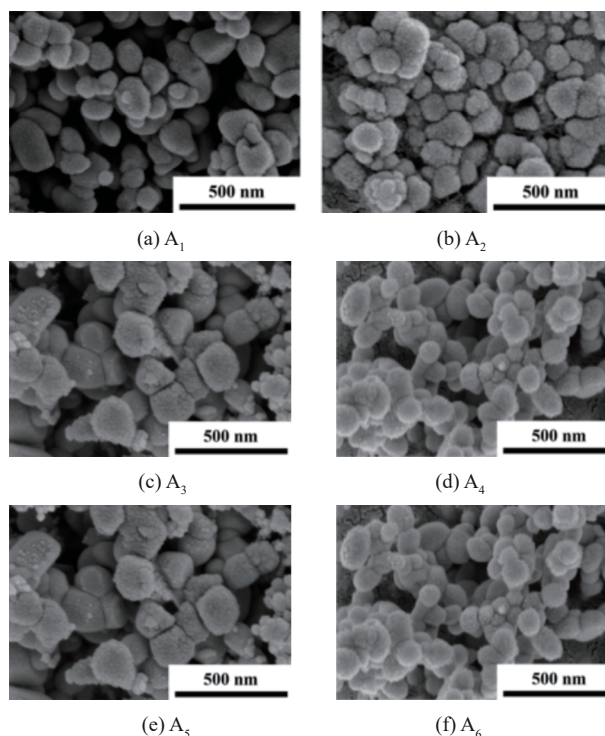


图 2 不同 Al 含量的 AZO 粉末 SEM 图( $\times 100\text{ k}$ )

Fig. 2 SEM images of AZO powders with different Al contents( $\times 100\text{ k}$ )

聚成大颗粒,粉体黏结现象严重,出现短棒状或团状结构。

## (2) XRD 分析。

图3a是化学共沉淀法制备并干燥后的铝掺杂氧化锌前驱体的XRD图谱,图3b是前驱体800℃煅烧后得到的铝掺杂氧化锌XRD图谱。衍射峰尖锐明显,说明样品结晶度很高。该图谱的衍射峰与纯氧化锌的XRD图谱基本对应吻合,说明制备出的AZO是六角纤锌矿结构<sup>[37]</sup>。Al原子进入ZnO晶胞替换了离子半径较大的Zn原子,形成AZO相<sup>[38-39]</sup>,Al并未单独成相,因此无杂相衍射峰。

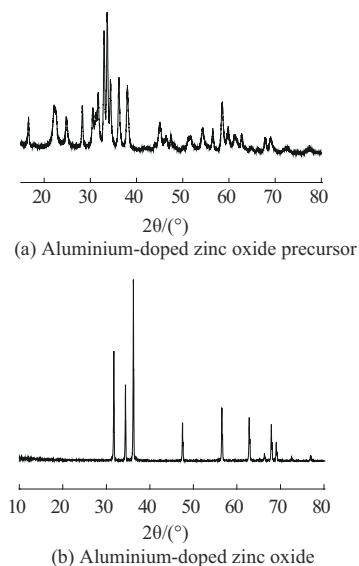


图3 XRD图

Fig. 3 XRD pattern

## (3) TG 分析。

图4是Al掺杂量为2%的AZO前驱体的TG曲线,可以看出在100~200℃、400~500℃两个温度区间中,样品质量损失较快,这是由于前驱体分解产生ZnO时伴随着少量结晶水和表面吸附水的汽化过程;之后就是到700℃的缓慢失重阶段。因此选择800℃作为煅烧温度,保证前驱体完全分解。

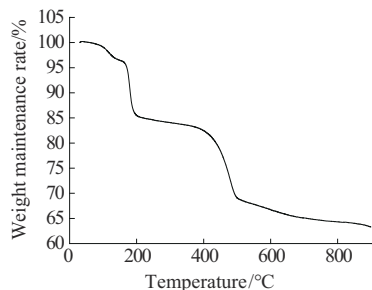


图4 AZO前驱体TG曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curve of AZO precursor

## (4) 表面电阻率分析。

将不同Al含量的AZO粉末的表面电阻率取对数后作图进行比较,见图5所示。从图5可知,Al掺杂量对ZnO纳米粉体的影响非常明显,掺杂后粉体的表面电阻率变化趋势为先减小后增大,随后再略微下降,当掺杂量为2%时粉体的表面电阻率最小,导电性最好。原因可能是当Al的掺杂量小于2%时,Al进入ZnO晶胞取代了Zn,形成固溶体,优化了粉体的导电性能。当Al的掺杂量大于2%时,ZnO晶胞可以被取代的Zn逐渐减少,当Al趋于饱和时就会更倾向于与ZnO结合成尖晶石相物质( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ),使自由电子数量减少,从而导致粉体的表面电阻率增大,导电性能随之降低。因此最适宜的掺杂量应为2%左右。

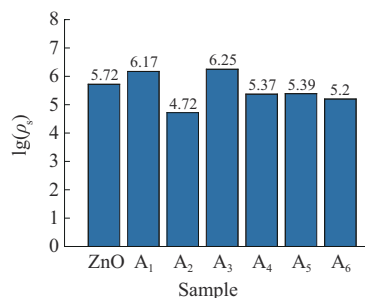


图5 不同Al含量的AZO粉末的表面电阻率对数

Fig. 5 Surface resistivity logarithm of AZO powders with different Al contents

## (5) EDS 和 XPS 分析。

为了验证AZO掺杂成分的有效性,通过EDS检测了Al掺杂量为3%的AZO样品。图6是EDS能谱,在图谱中可以明显观察到O,Zn,Al元素的峰,不含其他杂质元素。在图6中,观察到Al元素的原子百分比为3.17%,接近实验设定的掺杂含量3%。

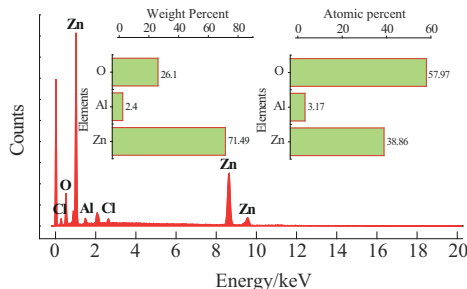


图6 AZO粉末的EDS分析

Fig. 6 EDS analysis of AZO powder

图7是掺杂量为2%的AZO粉末的XPS全谱图,从图谱中可以观察到Zn,O,C三种元素的峰较为明显,Al的掺杂量非常少,且Al离子的散射截面

较小,因此导致Al元素的峰较难观测到。结合图3,在XRD实验中,AZO粉末展示的是ZnO的六方纤锌矿结构谱线,而未出现其他杂质峰。这证明实验所用方法成功进行了掺杂,Al元素完全进入了ZnO晶格中。

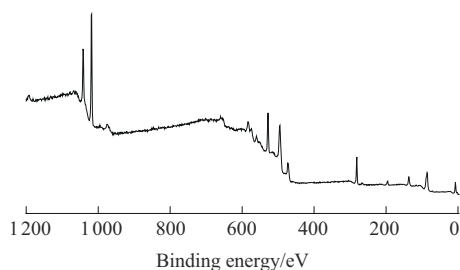


图7 AZO粉末的XPS全谱分析

Fig. 7 XPS full spectrum analysis of AZO powder

## 2.2 PET/AZO纳米复合材料抗静电性能研究

选取Al掺杂量为2%的AZO粉末作为导电填料,研究AZO填料含量对于PET表面电阻率的影响。结果如图8所示,样品1#,2#,3#,4#,5#,6#的AZO粉末填充量分别为0.001%,0.002%,0.003%,0.005%,0.01%,0.05%。表面电阻率的测量结果表明在填充量小于0.005%时表面电阻率随填料含量的增加而减小,填充量超过0.005%后,表面电阻率增大。当填充量在0.005%时复合材料的表面电阻率最低,达到 $1.16 \times 10^{10} \Omega/\text{m}^2$ 。复合材料的表面电阻率在0~0.005%的AZO含量内急剧减小,表明AZO在0.005%含量以下时就已经形成了连通结构,PET/AZO复合材料的电渗流阈值出现在0.005%含量以下,并且使材料由绝缘体转变为静电耗散体。添加量超过0.005%后观察到材料表面电阻率有一定的增加,这可能是由于PET基质中AZO填料分散不均匀或出现团聚现象。尺寸越小的颗粒越容易团聚,作为导电填料的AZO粉末尺寸达到纳米级别,本身就是极容易团聚的。因此实验结果表明AZO粉末

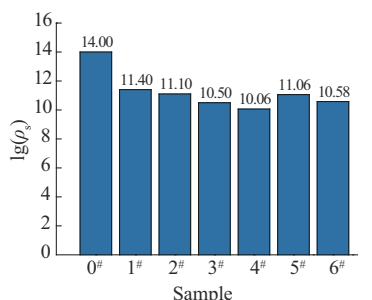


图8 不同AZO填充量的PET/AZO纳米复合材料的表面电阻率对数

Fig. 8 Surface resistivity logarithm of PET/AZO nanocomposites with different AZO fillings

的填充量过高时无法提高PET/AZO纳米复合材料的抗静电性能。影响PET/AZO纳米复合材料导电性能的关键因素是AZO填料与PET基质的相互作用,包括填料在基质中的分散情况,及填料是否在基质中形成了有效的连通结构。

## 3 结论

采用化学共沉淀法制备AZO纳米粉体,通过TG,XRD,SEM,EDS,XPS等手段对纳米粉体进行表征,研究不同铝掺杂量对AZO分体结构、形貌、导电性能的影响,并将AZO作为导电填料应用于PET聚酯的改性,增强聚酯的抗静电性能。具体结果如下:

(1) 采用绿色环保、可大规模生产的化学共沉淀法制备出AZO前驱体,然后在氮气氛围下煅烧,制备AZO纳米粉末,原子半径较小的Al原子(0.053 5 nm)通过原位掺杂的方式进入ZnO晶格中替换原子半径较大的Zn原子(0.074 nm)。

(2) Al元素掺杂量对AZO粉末相貌影响较大。随着元素掺杂量的增加,AZO粉体由较均匀的接近球形的颗粒状团聚为团状或短棒状。

(3) XRD测试显示实验制备的AZO粉末为ZnO的六方纤锌矿晶体结构,EDS和XPS测试确认了粉末中存在Zn,Al,O元素。XRD,EDS和XPS的综合分析,确认了Al元素的成功掺杂。

(4) 随着Al掺杂量的增加,AZO粉末的表面电阻率先减小后变大,表面电阻率在Al元素掺杂量为2%时达到最小为 $5.3 \times 10^4 \Omega/\text{m}^2$ 。该浓度下的AZO粉末具有ZnO的六方纤锌矿结构,且未出现杂相,如尖晶石相( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ),说明Al的掺杂浓度在2%左右即可使AZO粉末的导电率达到最佳。

(5) 制备PET/AZO纳米复合材料过程中,当填充量小于0.005%时表面电阻率随填料含量的增加而减小,填充量超过0.005%后,表面电阻率出现增大的现象。当填充量在0.005%时复合材料的表面电阻率最低,达到 $1.16 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ ,材料由绝缘体转变为静电耗散体。使用AZO作为导电填料能有效改善PET的抗静电性能,但填料的添加量并不是越高越好。

## 参考文献

- [1] KAUR D, BHARTI A, SHARMA T, et al. Dielectric properties of ZnO-based nanocomposites and their potential applications[J]. International Journal of Optics, 2021, 2021:1–20.
- [2] ALKAHLOUT A, AL DAHOUDI N, GROBELSEK I, et al.

- Synthesis and characterization of aluminum doped zinc oxide nanostructures via hydrothermal route[J]. *Journal of Materials*, 2014: 1–8.
- [3] ZHANG P, HONG R Y, CHEN Q, et al. Aluminum-doped zinc oxide powders: synthesis, properties and application[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(2): 678–692.
- [4] HASSAN A K, ALI G M. Thin film NiO/BaTiO<sub>3</sub>/ZnO heterojunction diode-based UVC photodetectors[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2020, 147. DOI:10.1016/j.spmi.2020.106690.
- [5] GHICA D, VLAICU I D, STEFAN M, et al. Tailoring the dopant distribution in ZnO:Mn nanocrystals[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9 (1). DOI:10.1038/s41598-019-43388-z.
- [6] NEMATI H, LIU S, MOHEGHI A, et al. Enhanced reflection band broadening in polymer stabilized cholesteric liquid crystals with negative dielectric anisotropy[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 267: 120–126.
- [7] GU B, PLISS A, KUZMIN A N, et al. In-situ second harmonic generation by cancer cell targeting ZnO nanocrystals to effect photodynamic action in subcellular space[J]. *Biomaterials*, 2016, 104: 78–86.
- [8] SEID E T, DEJENE F B. Controlled synthesis of In-doped ZnO: the effect of indium doping concentration[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(12): 11 833–11 842.
- [9] VITO A D, PECCHIA A, CARLO A D, et al. Characterization of non-uniform InGaN alloys: spatial localization of carriers and optical properties[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58 (SC): SCCC03. DOI:10.7567/1347-4065/ab06ba.
- [10] PEARTON S J, NORTON D P, IP K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2003, 34(1): 3–32.
- [11] NAGARAJU P, VIJAYAKUMAR Y, REDDY G L N, et al. ZnO wrinkled nanostructures: enhanced BTX sensing[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(13): 11 457–11 465.
- [12] AHMAD M, AHMED E, ZHANG Y, et al. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(4): 697–704.
- [13] TRENQUE I, MORNET S, DUGUET E, et al. Establishment of the correlation law between electron density, infrared absorption and doping concentration in Ga<sup>3+</sup>-doped ZnO[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(3): 1 155–1 159.
- [14] Auh R, Kim H S. NH<sub>4</sub>OH treatment for an optimum morphological trade-off to hydrothermal Ga-doped n-ZnO/p-Si heterostructure characteristics[J]. *Materials*, 2018, 11(1). DOI: 10.3390/ma11010037.
- [15] LIU Qianqian, Zhu P, Li G, et al. In: *Proceedings of the 17th international conference on electronic packaging technology (ICEPT)*. Wuhan, China, 2016.
- [16] MARIKKANNU S, SANJEEVIRAJA C, PIRAMAN S, et al. Studies on the structural, optical, and electrical properties of jet-nebulized spray pyrolysis ITO thin films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(4): 2 531–2 537.
- [17] TAHA H, HENRY D J, YIN C Y, et al. Probing the effects of thermal treatment on the electronic structure and mechanical properties of Ti-doped ITO thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 333–346.
- [18] SEONG S, JUNG Y C, LEE T, et al. Enhanced uniformity in electrical and optical properties of ITO thin films using a wide thermal annealing system[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 79: 14–19.
- [19] 范丽琴. AZO和ITO薄膜性能对比及其在太阳能电池中的应用[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(9): 280–283.
- FAN Liqin. Property comparison and application of AZO and ITO film in solar cell[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(9): 280–283.
- [20] 李佳明, 姜良宝, 陈牧, 等. 非晶态ITO透明导电薄膜的制备及热处理晶化技术研究进展[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(5): 24–35.
- LI Jiaming, JIANG Liangbao, CHEN Mu, et al. Research progress in preparation and crystallization technologies of amorphous ITO film[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(5): 24–35.
- [21] 邱阳, 陈玉峰, 祖成奎, 等. ITO薄膜的研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2016, 37(5): 303–324.
- QIU Yang, CHEN Yufeng, ZU Chengkui, et al. Research progress of ITO thin films[J]. *Advanced Ceramics*, 2016, 37(5): 303–324.
- [22] AMALATHAS A P, ALKAISI M M. Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(10): 11 064–11 071.
- [23] POORALI M S, BAGHERI-MOHAGHEGHI M M. Effect of the graphene doping level on the electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by spray pyrolysis[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27 (10): 10 411–10 420.
- [24] TUNA O, SELAMET Y, AYGUN G, et al. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(5). DOI: 10.1088/0022-3727/43/5/055402.
- [25] KHACHATRYAN H, KIM D J, KIM M, et al. Roll-to-Roll fabrication of ITO thin film for flexible optoelectronics applications: The role of post-annealing[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 88: 51–56.
- [26] WEN L, SAHU B B, HAN J G. Approach for the optimization of characteristic properties of very high conductive ITO thin films using advanced magnetron plasma process[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(6). DOI: 10.1088/2053-1591/aacae1.
- [27] LEBBAD A, KERKACHE L, LAYADI A, et al. Surface morphology, structural and electrical properties of RF-sputtered ITO thin films on Si substrates[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2018, 41 (3). DOI: 10.1007/s12034-018-1595-1.
- [28] SHAKIBA M, KOSARIAN A, FARSHIDI E. Effects of processing parameters on crystalline structure and optoelectronic behavior of DC sputtered ITO thin film[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(1): 787–797.
- [29] LU Y, WANG S, YANG M, et al. Comparative study of AZO and

- ITO thin film sputtered at different temperatures and their application in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(20):17 525–17 532.
- [30] 刘宏燕, 颜悦, 望咏林, 等. 透明导电氧化物薄膜材料研究进展[J]. *航空材料学报*, 2015, 35(4):63–82.
- LIU Hongyan, YAN Yue, WANG Yonglin, et al. Recent progress in study of transparent conducting oxide films[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2015, 35(4):63–82.
- [31] 段光申, 丁春华, 姜宏, 等. 磁控溅射法制备掺杂 ZnO 透明导电薄膜及其研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(S1):235–240.
- DUAN Guangshen, DING Chunhua, JIANG Hong, et al. Research progress on preparation of doped zno transparent conductive film by magnetron sputtering method[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(S1):235–240.
- [32] MOHAMMAD REDHA Z, ABDULLA YUSUF H, BURHAN S, et al. Facile synthesis of ZnO nanospheres by co-precipitation method for photocatalytic degradation of azo dyes: optimization via response surface methodology[J]. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2021, 12(3):453–466.
- [33] VYAS S. A short review on properties and applications of zinc oxide based thin films and devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors[J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2020, 64(2): 202–218.
- [34] CHEN B, LIU J, SHI F, et al. Synthesis of dual functional Al-doped ZnO particles for photocatalysis and heat shielding property applications[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 86(1):198–205.
- [35] BAI S, GUO T, ZHAO Y, et al. Mechanism enhancing gas sensing and first-principle calculations of Al-doped ZnO nanostructures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(37): 11 335–11 342.
- [36] LIU C, MENG D, WU X, et al. Synthesis, characterization and optical properties of sheet-like ZnO[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(9):1 414–1 416.
- [37] SHARMA A, FRANKLIN J B, SINGH B, et al. Electronic and chemical properties of ZnO in inverted organic photovoltaic devices[J]. *Organic Electronics*, 2015, 24:131–136.
- [38] HONG W K, SOHN J I, CHA S N, et al. Interplay between temperature effects and surface recombination process in UV photoresponse of ZnO nanowires[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324:512–516.
- [39] KOLHE P S, SHINDE A B, KULKARNI S G, et al. Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for  $\text{H}_2\text{S}$  detection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748:6–11.

## (上接第 131 页)

- [9] 刘正军, 韩克清, 周洪梅, 等. 长玻璃纤维增强尼龙 6 的力学性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2005(5):4–8.
- LIU Zhengjun, HAN Keqing, ZHOU Hongmei, et al. Studies on mechanical properties of long glass fiber reinforced PA6[J]. *Engineering Plastic Application*, 2005(5):4–8.
- [10] 熊玉竹, 刘滢, 王超先, 等. 短切玻璃纤维增强 PA6 的缺口冲击性能[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2008, 37(1):20–24.
- XIONG Yuzhu, LIU Ying, WANG Chaoxian, et al. Notched izod impact of short glass fibre reinforced PA6[J]. *Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition)*, 2008, 37(1): 20–24.
- [11] 王仲霞, 陈春风, 庄毅, 等. 生物基聚酰胺及其单体研究进展[J]. *精细化工中间体*, 2023, 53(4):11–17.
- WANG Zhongxia, CHEN Chunfeng, ZHUANG Yi, et al. Progress of bio-based polyamide and its monomer[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2023, 53(4):11–17.
- [12] 赵昆崙, 赵燕会, 庄肖, 等. 增塑剂合成及应用研究现状及分析[J]. *橡塑技术与装备*, 2023, 49(1):62–66.
- ZHAO Kunyu, ZHAO Yanhui, ZHUANG Xiao, et al. Research status and analysis of plasticizer synthesis and application[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2023, 49(1): 62–66.
- [13] 张永. 增塑剂对尼龙 6 性能与结晶行为的影响[J]. *塑料工业*, 2022, 50(4):53–57, 103.
- ZHANG Yong. Effect of plasticizer on properties and crystallization behavior of nylon 6[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(4): 53–57, 103.
- [14] 杨竹根, 章自寿, 麦堪成.  $\beta$ -成核聚丙烯/尼龙 6 合金的非等温结晶与熔融行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(9):39–42.
- YANG Zhugen, ZHANG Zishou, MAI Kancheng. Non-isothermal crystallization and melting behavior of  $\beta$ -nucleated PP/PA6 alloys[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(9):39–42.
- [15] 宁冲冲, 崔益, 吴银财, 等. 降低尼龙制品吸水率的研究进展[J]. *塑料科技*, 2013, 41(1):105–109.
- NING Chongchong, CUI Yi, WU Yincui, et al. Research progress of lowering moisture absorption for nylon products[J]. *Plastics Science and Technology*, 2013, 41(1):105–109.
- [16] 张锦萍, 张成, 谭鹏, 等. 含氧官能团对提质褐煤复吸水特性的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(35):6 279–6 285.
- ZHANG Jinping, ZHANG Cheng, TAN Peng, et al. Influence of oxygen-containing groups on moisture Re-adsorption characteristics of upgraded lignite[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2014, 34 (35):6 279–6 285.