

ZnO 及其掺杂纳米粒子的反相微乳液法合成及表征*

信文瑜, 姚敬华, 杨中民
(云南大学 化学系, 云南 昆明 650091)

摘要: 分别以 OP/正庚烷/正己醇/水溶液和吐温 60/溴代十六烷基吡啶/二甲苯/正戊醇/水溶液反相微乳液体系, 合成了 ZnO 及 ZnO - Cr₂O₃, ZnO - Cr₂O₃ - NiO, ZnO - Cr₂O₃ - NiO - MnO 掺杂纳米粒子. 研究了前驱物、反应物浓度和后处理对粒子制备和粒径的影响. 结果表明: 所给微乳液体系适合 ZnO 及其掺杂纳米粒子的制备; 通过选择反应途径及控制反应物浓度可实现对粒径的控制; ZnO 纳米粒子的粒径为 10~200 nm, 二元、三元、四元掺杂型纳米粒子的粒径均约为 20 nm.

关键词: 纳米粒子; 微乳液法; 氧化锌; 掺杂

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2003)01-0057-04

氧化锌超细粉体是一种重要的 n 型半导体材料^[1], 可用作压电陶瓷材料、光催化剂、非线性光学材料^[2]等, 具有广阔应用前景. 在合成纳米氧化锌的方法中, 水热法虽然制法简单但设备要求高, 产物粒度大; 化学沉淀法不易控制晶体的生长; 溶胶-凝胶法易造成不可逆的硬团聚. 微乳液法是一种简单易行而又具有智能化特点的新方法, 是目前研究的热点. 微乳液法在国内研究起步较晚, 研究的微乳液体系很少. S. Hingorani^[3]和成国祥^[4]分别用阳离子表面活性剂 CTAB 和 AOT 制备了 ZnO 纳米粒子. 用廉价易得的非离子表面活性剂 OP 制备 ZnO 纳米粒子, 及采用微乳液法制备 ZnO 二元、三元、四元掺杂型纳米粒子, 文献未见报道. 我们筛选了 OP/正庚烷/正己醇/水溶液和吐温 60/溴代十六烷基吡啶/二甲苯/正戊醇/水溶液 w/o 微乳液体系, 作为“纳米反应器”制备 ZnO 及其掺杂纳米粒子; 探索了不同前驱物、反应物浓度、分解温度及分离洗涤等后处理条件对纳米粒子制备和粒径的影响, 并对合成产物进行了表征.

1 实验部分

1.1 仪器 ICPS-1000 II 岛津等离子体发射光谱仪, JL 1200 型超声波清洗仪(浙江), D/max-3B X 射线衍射仪(日本理学公司), 1-XJ-64-01 型离心机(北京医疗仪器修理厂), JEM-100 CXII 透射电子显微镜, CRY-1 型热重分析仪(上海天平

仪器厂), U-3400 紫外-可见分光光度计(日本日立).

1.2 试剂 聚乙二醇辛基苯基醚(乳化剂 OP)、吐温 60 和溴代十六烷基吡啶为化学纯, 其他试剂均为分析纯, 实验用水为重蒸水.

1.3 微乳液的配制和纳米粒子的制备 以正庚烷为油相, OP 为表面活性剂, 正己醇为助表面活性剂, 锌盐(或沉淀剂)溶液为水相; 或以二甲苯为油相, 吐温 60 和溴代十六烷基吡啶组成混合表面活性剂, 正戊醇为助表面活性剂, 锌盐(或沉淀剂)溶液为水相, 按 Schulman 法或 Shah^[5]法配制成微乳液.

将水溶液小心滴入系列一定组成比的 OP、正己醇和正庚烷混合液, 同时边振荡边观察, 以确定微乳液形成的范围.

将配制好的含锌盐水溶液的 w/o 型微乳液与含沉淀剂水溶液的相同微乳液在电磁搅拌下混合反应 30 min, 高速离心分离得前驱物沉淀, 用水、乙醇和丙酮多次洗涤, 洗涤过程中伴随超声波分散, 然后将样品于 80℃ 下烘干, 得前驱物样品. 将此样品在一定温度下煅烧, 分解得氧化锌.

1.4 纳米粒子的表征 产物样品用无水乙醇分散, 用透射电镜观测形貌和粒径. 用 X 射线衍射(XRD)鉴定其物相构成. 用热重分析仪观测前驱物的热分解过程. 用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)检测掺杂样品中各组分的含量.

* 收稿日期: 2001-12-02

作者简介: 信文瑜(1973-), 女, 河北人, 硕士生, 讲师, 主要从事胶体表面化学、微乳液方向研究.

2 结果和讨论

2.1 ZnO 纳米粒子的制备与表征

2.1.1 前驱物对纳米粒子制备的影响 分别以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为沉淀剂, 研究不同的前驱物、不同反应途径对纳米粒子制备的影响. 经 XRD 和电镜分析表明: 不同沉淀剂、不同反应途径均得到氧化锌. 但粒径和形貌不同. 结果见表 1, 电镜照片如图 1(a~e).

表 1 前驱物对纳米粒子制备的影响

Tab. 1 The influence of precursors on preparation of ZnO nanoparticles

沉淀剂	前驱物	形貌与粒径/nm
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	ZnC_2O_4	100 nm, 不规则形状; 图 1(a)
Na_2CO_3	ZnCO_3	10 nm, 球形, 分布均匀; 图 1(b)
NaHCO_3	ZnCO_3	10 nm, 不规则形状, 分布均匀; 图 1(c)
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	20 nm, 不规则形状, 分布均匀; 图 1(e)
NaOH	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	20 nm, 不规则形状, 分布均匀; 图 1(d)

以二甲苯/吐温 60/溴代十六烷基吡啶/正戊醇/水溶液微乳液体系制备的氧化锌纳米粒子均为较规则的六方晶形.

不同沉淀剂的碱性强弱对后处理也影响. 碱性越强胶态严重, 过滤洗涤困难.

2.1.2 反应物浓度的影响 反应物浓度对粒径有明显影响, 浓度越稀粒径越小, 见表 2.

表 2 反应物浓度与所得纳米粒子的粒径

Tab. 2 The effect of different reactant concentration

Zn^{2+} 浓度/(mol L^{-1})	沉淀剂浓度/(mol L^{-1})	粒径/nm
1.00	1.00	50
0.10	0.10	10
0.01	0.01	1~2

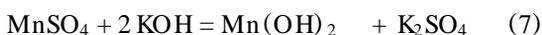
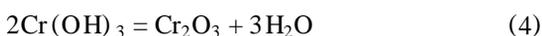
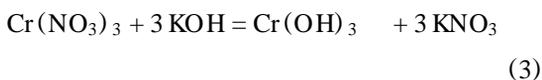
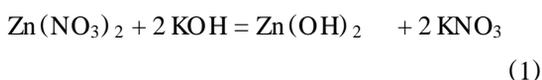
2.1.3 后处理的影响 沉淀的分离、洗涤和煅烧对粒子的粒径等均有影响. 沉淀经超声分散约 15 min 可减少团聚. 高速离心分离后, 用重蒸水洗除

去无机杂质离子, 乙醇洗涤除去有机成分和水分, 减少或避免由于桥接作用而形成的团聚^[6], 实验表明极性较小的丙酮洗涤效果更好.

煅烧温度是后处理的又一要素, 它影响到超细粒子的团聚程度和粒径. 经热重分析和煅烧试验, ZnC_2O_4 , ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 煅烧温度分别定于 360, 300, 250 为宜. 温度过低造成分解不完全, 温度过高导致烧结和团聚. 如 ZnC_2O_4 , 129.8 开始分解, 峰顶温度为 168.4, 终止温度为 190.4. 在 200 下煅烧的样品经 X 射线衍射分析, 有未分解的 ZnC_2O_4 , 当温度高于 360 开始出现团聚, 粒径大于 200 nm.

2.2 掺杂型 ZnO 纳米粒子的制备与表征

(1) 掺杂型纳米粒子的制备按下列反应进行:



$\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 按(1)~(4)进行, $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$ 按(1)~(6)进行, $\text{ZnO} - \text{C}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MnO}$ 按(1)~(8)进行.

(2) 所得纳米粒子经 X 射线衍射和电镜分析表明: 3 种掺杂纳米粒子的晶体结构仍为六方氧化锌, 未发现其它物相存在; 掺杂氧化锌单分散性好, 粒度分布均匀, 均约为 20 nm, 形貌不规则. 电镜照片如图 2(a~c).

X 射线衍射说明掺杂物质与氧化锌未形成混晶、共晶, 由于掺杂量少未能在 XRD 图中反映出来.

$\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 二元体系热重分析没有吸热、放热峰, 原因可能是掺杂后分解温度降低, 在烘干产品时, 氢氧化物就已经分解. XRD 分析样品为 ZnO , 因掺杂量较低, XRD 图未能检测出来. TEM 分析平均粒径为 20 nm. 用等离子体光谱仪检测掺杂样品中各组分的含量. ZnO , Cr_2O_3 含量与掺杂目标一致, 见表 3.

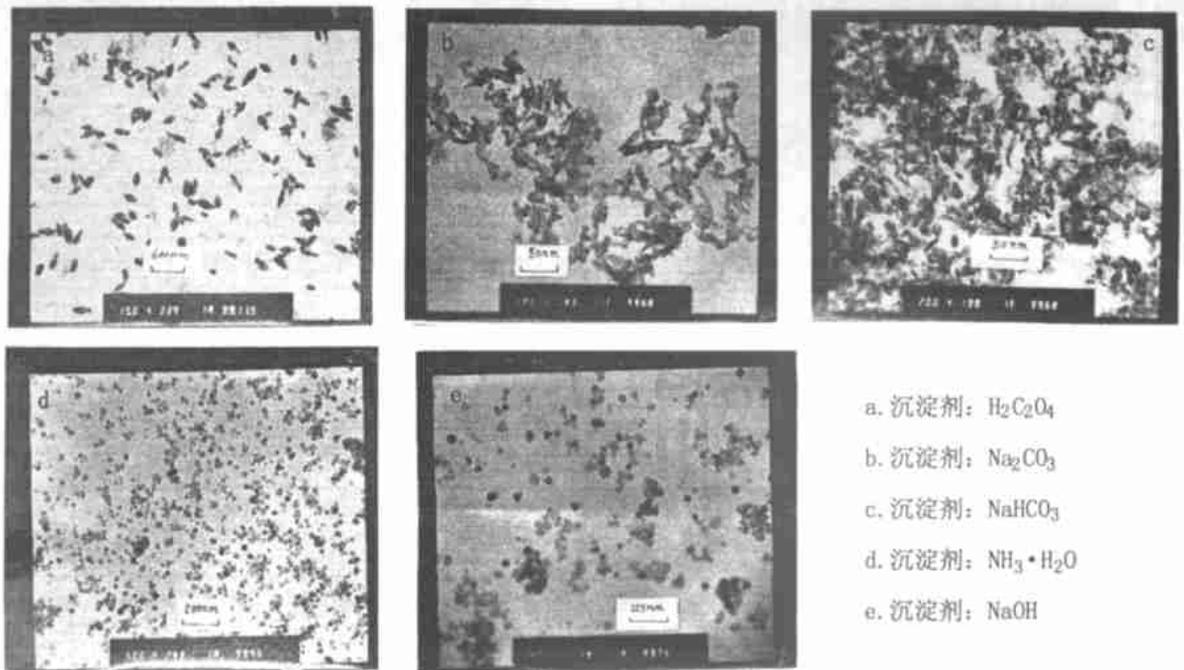


图 1 不同沉淀剂制备的 ZnO 纳米粒子的电镜照片

Fig. 1 The electron micrographs of ZnO nanoparticles from different precipitators

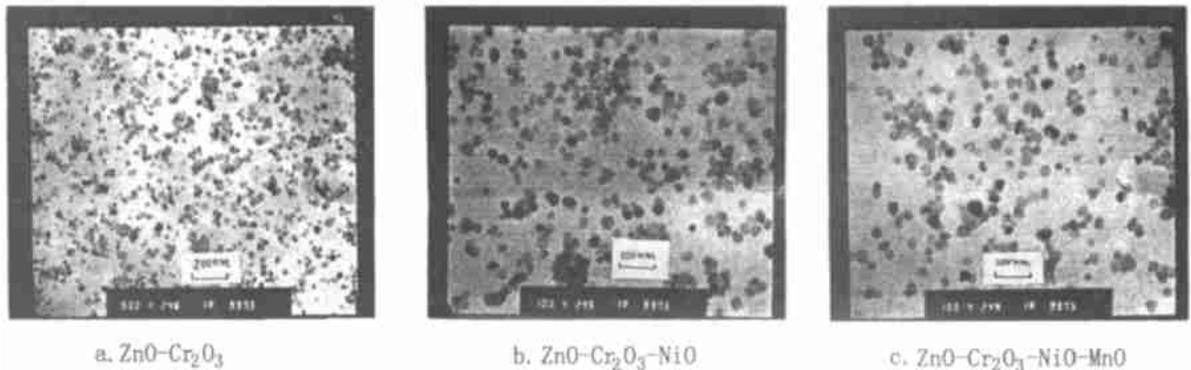


图 2 二元、三元和四元掺杂型 ZnO 纳米粒子的电镜照片

Fig. 2 The electron micrographs of different doted nanoparticles

表 3 ZnO - Cr₂O₃ 二元体系的掺杂目标与结果

Tab. 3 The intention and actual result of preparation of ZnO - Cr₂O₃ doted nanoparticles

化合物	$x(\text{ZnO})/\%$	$x(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\%$
掺杂目标	99.5	0.50
实际组成	99.5 ± 0.09	0.50 ± 0.05

ZnO - Cr₂O₃ - NiO 三元掺杂体系经热重分析,在 139.5 ,176.5 ,225.9 有吸热峰.选择煅烧温度为 250 .XRD 分析样品仍为 ZnO,因掺杂量较低 XRD 未能检测出来. TEM 分析平均粒径为 20 nm.用等离子体光谱仪检测各组分的含量与

掺杂目标不一致,见表 4.

表 4 ZnO - Cr₂O₃ - NiO 三元体系的掺杂目标与结果

Tab. 4 The intention and actual result of preparation of ZnO - Cr₂O₃ - NiO doted nanoparticles

化合物	$x(\text{ZnO})/\%$	$x(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\%$	$x(\text{NiO})/\%$
掺杂目标	99.0	0.5	0.5
实际组成	99.65 ± 0.09	0.27 ± 0.03	0.08 ± 0.01

ZnO - Cr₂O₃ - NiO - MnO 四元掺杂体系经热重分析在 172.5 有吸热峰,370.4 有放热峰,选择煅烧温度为 410 .XRD 分析样品仍为 ZnO,因

掺杂量较低, XRD 未能检测出来. TEM 分析平均粒径为 20 nm. 用等离子体光谱仪检测各组分的含量与掺杂目标不一致, 见表 5.

三元、四元掺杂实际组成与掺杂目标不一致,

可能是由于多种氢氧化物的溶解平衡相互制约的结果. 解决此问题尚待作理论计算或实验探索原料配比.

表 5 ZnO - Cr₂O₃ - NiO - MnO 四元体系的掺杂目标与结果

Tab. 5 The intention and actual result of preparation of ZnO - Cr₂O₃ - NiO - MnO doted nanoparticles

化合物	x (ZnO) / %	x (Cr ₂ O ₃) / %	x (NiO) / %	x (MnO) / %
掺杂目标	98.0	0.5	0.5	0.5
实际组成	99.37 ±0.09	0.5 ±0.05	0.08 ±0.01	0.04 ±0.004

3.3 结论

(1) OP/ 正庚烷/ 正己醇/ 水溶液和吐温 60/ 溴代十六烷基吡啶/ 二甲苯/ 正戊醇/ 水溶液两个反相微乳液体系, 适合于 ZnO 及 ZnO - Cr₂O₃, ZnO - Cr₂O₃ - NiO, ZnO - Cr₂O₃ - NiO - MnO 掺杂纳米粒子的合成.

(2) 通过选择反应途径及控制反应物浓度可实现对粒径的控制; ZnO 纳米粒子的粒径为 10 - 200 nm, 二元、三元、四元掺杂纳米粒子的粒径均约为 20 nm.

参考文献:

[1] 何勇宁, 沈孝良, 马礼敦. 纳米氧化锌的合成和表征

[J]. 应用化学, 1996, 13(4): 92—94.

[2] YAO W R, HUN W X. Optical nonlinearity of ZnO composite nanoparticles with different interfacial chemical environments[J]. Mater Sci, 1997, 3: 50—60.

[3] HINGORANI S, PILLAI V, KUMAR P, et al. Microemulsion mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles for vatistor studies[J]. Mater Res Bull, 1993, 28(12): 1303—1310.

[4] 成国祥, 沈 锋, 姚康德, 等. 智能微反应器结构、特性与纳米制备[J]. 功能材料, 1996, 22(10): 545—546.

[5] 哈润华, 侯斯健, 栗付平, 等. 微乳液结构和丙烯酸反相微乳聚合[J]. 高分子通报, 1995, 1: 10—19.

[6] 杨永来, 宁桂玲, 吕秉玲, 等. 液相法制备的纳米粉体时防团聚方法概述[J]. 材料导报, 1998, 12(2): 11—13.

Microemulsion-mediated synthesis and characterization of zinc oxide and doted nanoparticles

XING Wen-yu, YAO Jing-hua, YANG Zhong-min

(Department of Chemical, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: ZnO nanoparticle and ZnO - Cr₂O₃, ZnO - Cr₂O₃ - NiO, ZnO - Cr₂O₃ - NiO - MnO doted nanoparticles were synthesised. In the systems of OP/ heptane/ 1 - hexanol/ H₂O reversed microemulsion, the effects of precursor, reactant concentrations and subsequent treatments on preparation and size of nanoparticles were studied. The results show that OP/ heptane/ 1 - hexanol/ H₂O reversed microemulsion systems is suit for preparation of ZnO and its doted nanoparticles, and size of nanoparticles can be controlled by choose of precursor and different reactant concentrations. These ultrafine ZnO nanoparticals have size ranging from 10 - 200 nm and the doted ones have size of 20nm.

Key words: nanoparticles; microemulsion-mediated synthesis; zinc-oxide; doted