

微乳液法制备纳米氧化锌及微乳体系相行为研究

张晓丽, 王瑶*, 赵璐, 李翔

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 研究了表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与助表面活性剂正丁醇微乳体系的相行为, 考察了表面活性剂与助表面活性剂的质量比、油相种类、锌离子浓度对微乳液拟三元相区大小的影响, 以确定适宜制备纳米氧化锌的微乳体系。研究表明, 当 $m(\text{CTAB}) : m(\text{正丁醇}) : m(\text{正辛烷}) = 1.2 : 1 : 4.4$ 时, 微乳体系具有较高的增溶水量, 采用该配比, 在微乳体系中制备出粒径小、尺寸分布窄的纳米氧化锌, 并用扫描电镜(SEM)、粉末X射线衍射(XRD)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)等对纳米氧化锌的形态和晶体结构进行了表征。

关键词: 微乳液法; 氧化锌; 纳米颗粒; 相行为

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201403001

0 引言

纳米氧化锌(ZnO)是一种重要的多功能无机材料, 在化学、材料、光电、催化、美容制品等领域具有广阔的开发和应用前景^[1-6]。纳米 ZnO 的性能与粒子的形貌和粒度密切相关, 因此研究精确控制成核过程并制备出粒径小、尺寸分布窄的纳米 ZnO 的方法至关重要。微乳液法是制备高质量纳米 ZnO 颗粒的方法之一^[7-8]。微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油相(通常为烃类)和水(或电解质水溶液)组成的澄清透明且各向同性的热力学稳定体系, 在化工、材料制备、生物技术和环境科学等领域得到了广泛应用。微乳液法制备超细纳米材料的特点在于: 粒子表面包裹一层表面活性剂分子, 从而阻止粒子间聚结, 因而可以控制颗粒尺寸。用微乳液法制备超细纳米颗粒关键是要选择合适的反应物以及对该反应物溶液具有大增溶水量的微乳体系。采用十二烷基苯磺酸钠(DBS)^[9] 或十二烷基硫酸钠(SDS)^[10] 作为表面活性剂, 在微乳体系中可以合成出不同形貌的纳米 ZnO, 但存在微乳体系增溶水量小的缺点。本文采用相变点观察法研究十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)-正丁醇-正辛烷-水

(或者反应物的水溶液)微乳体系的拟三元相图, 考察表面活性剂与醇的质量比、油相的种类、锌离子浓度对拟三元相图 W/O 区域大小的影响, 从而获得能够增溶较多水量的微乳体系。

1 实验部分

1.1 试剂与表征仪器

试剂: CTAB 和丙酮均为分析纯试剂(天津市科密欧化学试剂开发中心); 正丁醇、正辛烷、正庚烷、正己烷、硫酸锌(ZnSO_4)和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯试剂(天津福晨化学试剂厂)。

表征仪器: X 射线衍射仪(XRD)采用 Rigaku RAD-2X 型, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 电流 30 mA。可见分光光度计为日本 JASCO 公司的 UV-550 型仪器, 扫描波长范围为 190~800 nm。场发射扫描电子显微镜为美国 FEI 公司的 Nova NanoSEM 450, 加速电压为 3.0 kV。激光粒度分析仪为济南微纳颗粒仪器股份有限公司产品。

1.2 CTAB 微乳体系的拟三元相图

25 °C 恒温下, 将表面活性剂 CTAB 与正丁醇按一定质量比于锥形瓶中混合均匀, 再将油相

收稿日期: 2013-09-21; 修回日期: 2014-01-16。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20773020, 20973030, 21173033, U1162203); 教育部博士学科点专项科研基金资助项目(20100041110016)。

作者简介: 张晓丽(1987-), 女, 硕士生; 王瑶*(1965-), 女, 博士, 副教授, E-mail: wangyao@dlut.edu.cn。

(烷烃)以一定比例加入到上述混合物中, 摆匀。在搅拌条件下, 慢慢滴加去离子水(或反应溶液), 平衡时用目视法来判断微乳液的稳定区域, 从而确定最大增溶水量。在滴加过程中, 体系由浑浊变为完全澄清时为第一相变点(即开始进入 W/O 微乳液区域相变点), 再由澄清变为浑浊并形成黏稠状液晶时为第二相变点(即离开 W/O 微乳液区域进入双连续相区域相变点)。

1.3 纳米 ZnO 的制备

通过微乳体系相行为分析, 发现微乳液中 CTAB、正丁醇、正辛烷的质量比为 1.2 : 1 : 4.4 时所形成的微乳区域最大。将 CTAB、正丁醇和正辛烷按照上述比例混合, 然后将 NaOH 水溶液缓慢滴加到上述混合物中, 充分搅拌混合制成透明的微乳液 M₁; 将硫酸锌的水溶液滴加到上述混合物中可得微乳液 M₂。将上述两个微乳液室温稳定 0.5 h 以上, 然后将其快速混合, 并于恒温下反应。陈化 1~2 h 后除去上层清液, 将下层浑浊液于 4 000 r/min 下离心 10 min。沉淀物分别用无水乙醇、丙酮和去离子水洗涤, 所得固体在 130 °C 下干燥 2 h, 然后在 550 °C 下焙烧 3 h, 所得产物为纳米 ZnO 颗粒。

2 结果与讨论

2.1 微乳体系相行为研究

2.1.1 CTAB 和正丁醇质量比的影响 将 CTAB 和正丁醇按不同质量比(1.2 : 1、1 : 2、1 : 3、2 : 3、3 : 1 和 3 : 2)混合, 然后与不同质量的正辛烷混合, 最后滴加去离子水, 得到 CTAB-正丁醇与正辛烷、水四元体系的拟三元相图(见图 1)。

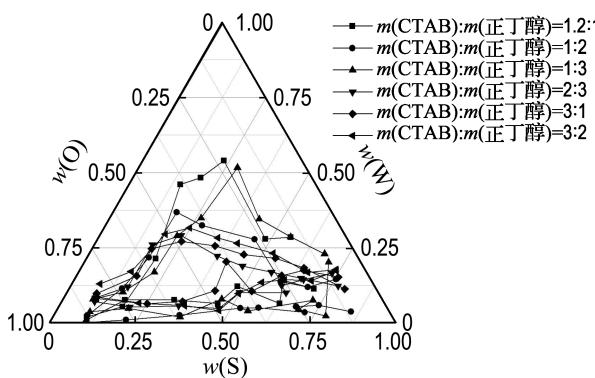


图 1 不同组成比例下 CTAB-正丁醇-正辛烷-水微乳体系拟三元相图

Fig. 1 Pseudo-ternary phase diagram of microemulsion of CTAB-n-butyl-alcohol-1-octane-H₂O with different ratios

CTAB 与正丁醇质量比会影响体系界面膜的亲水亲油平衡值(HLB), 从而影响界面膜的柔牲^[11-12], 进而影响微乳体系的相行为。

由图 1 可见, 当 CTAB、正丁醇质量比为 1.2 : 1 时, 微乳体系出现了最大的微乳区域。继续降低 CTAB、正丁醇质量比, 微乳区域则变小。因为醇作为助表面活性剂, 存在于界面表面活性剂分子之间, 而醇的碳氢链比表面活性剂的碳氢链短很多, 所以当界面醇质量浓度增加时, 表面活性剂碳氢链之间的空隙也增大, 使界面强度减弱, 微乳区域相应减小。

2.1.2 油相种类的影响 在 CTAB、正丁醇的质量比为 1.2 : 1 的条件下, 研究了正己烷、正辛烷和正庚烷作油相时的拟三元相图。图 2 为 25 °C 时 CTAB-正丁醇-不同油相-水体系的拟三元相图。

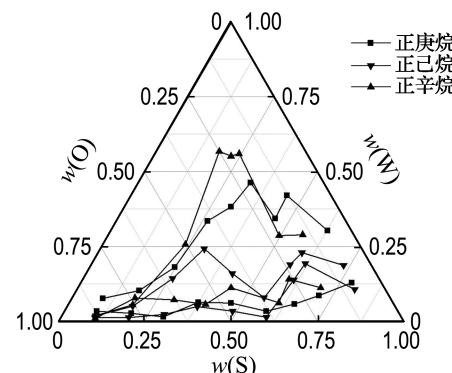


图 2 CTAB-正丁醇-不同油相-水微乳体系的拟三元相图

Fig. 2 Pseudo-ternary phase diagram of microemulsion of CTAB-n-butyl-alcohol-different oil-H₂O

由图 2 可见, 油相碳链长度对增溶水量有显著影响。当油相为正辛烷时, 微乳区域最大。微乳液法制备纳米材料时, 为了降低成本, 所选微乳体系应该尽可能增溶较多的水相, 而且为了使整个反应在微乳体系下进行, 微乳区域面积应尽可能大。在所考察的体系中, 当油相为正辛烷且 CTAB、正丁醇、正辛烷的质量比为 1.2 : 1 : 4.4 时, 微乳液中水相质量分数最大。

2.1.3 锌离子浓度的影响 当 CTAB、正丁醇的质量比为 1.2 : 1 时, 正辛烷为油相, 分别选用不同浓度 ZnSO₄ 溶液代替去离子水考察溶液浓度对微乳区域的影响, 结果如图 3 所示。

可见, 当以 ZnSO₄ 溶液作为水相时, 微乳区域比去离子水时明显减小, 且随着 ZnSO₄ 溶液浓

度提高而减小。随着离子浓度的增加,胶束双电层受到压缩,削弱了表面活性剂极性端之间的斥力,使其亲水作用减弱,水相和界面膜之间的界面张力与油相和界面膜之间的界面张力接近,相界面不容易弯曲,相应的微乳区域减小^[13]。

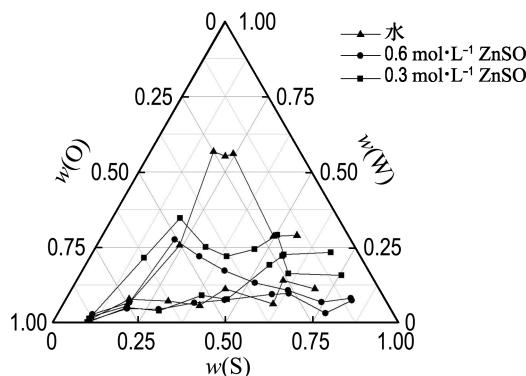


图3 CTAB-正丁醇-正辛烷-水(不同浓度的ZnSO₄溶液)微乳体系拟三元相图

Fig. 3 Pseudo-ternary phase diagram of microemulsion of CTAB-n-butyl-alcohol-1-octane-H₂O at different concentrations of ZnSO₄

2.2 微乳液法制备纳米ZnO颗粒

2.2.1 水相质量分数对纳米ZnO的影响
ZnSO₄和NaOH水溶液浓度分别为0.5 mol/L和1.0 mol/L,配制不同水相质量分数(5%、10%和15%)的微乳液,选用水相质量分数相同的两种微乳液进行混合反应。图4是不同水相质量分数的微乳液反应所得前体经550℃焙烧得到纳米ZnO颗粒的XRD谱图,图5是所合成纳米ZnO颗粒的粒度分布图。

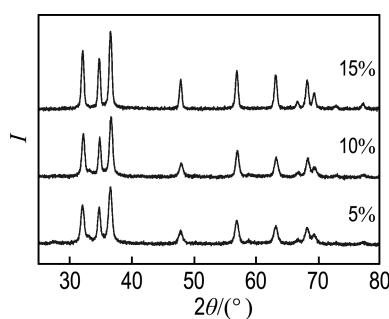


图4 微乳液中不同水相质量分数下制得的纳米ZnO颗粒的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of ZnO nanoparticles synthesized at different water mass fractions in the microemulsions

由图4可见,随着水相质量分数的提高,衍射峰强度变强。根据Debye-Scherrer方程计算了晶粒直径D($D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$, λ 为X射线的波长, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, β 为衍射峰最大半峰宽, θ 为X射线的Bragg衍射角),所合成的纳米ZnO颗粒平均粒径分别为12.7、19.2、23.0 nm。这一结果与激光粒度仪所测得的平均粒径和粒度分布变化趋势一致(见图5)。微乳液法合成纳米材料时,颗粒的生成在水核中进行,因而水核大小会限制纳米颗粒大小,水相质量分数越小,包在油中的水核越小,制得的纳米颗粒粒度越小^[14]。

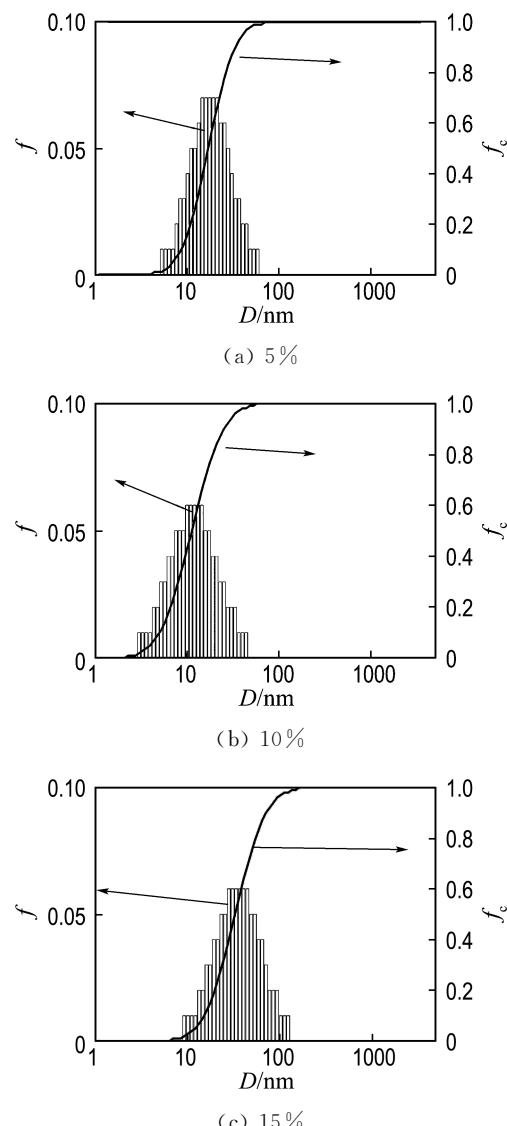


图5 不同水相质量分数下合成的纳米ZnO颗粒的粒度分布图

Fig. 5 Size distribution of ZnO nanoparticles synthesized at different water mass fractions

图6为微乳液中水相质量分数分别为5%和

15%时所合成的纳米 ZnO 颗粒的紫外-可见吸收光谱。可见,随着水相质量分数的降低,纳米 ZnO 的紫外-可见吸收光谱发生了蓝移,这可能是由量子尺寸效应引起的^[15-16]。

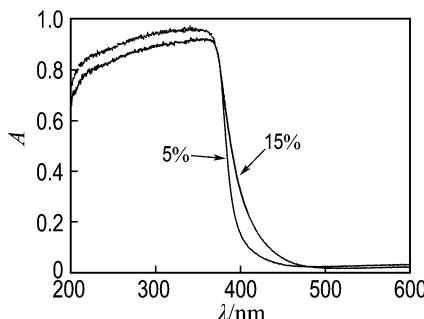


图 6 不同水相质量分数下合成的纳米 ZnO 颗粒的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-vis absorption spectra of ZnO nanoparticles synthesized at different water mass fractions

2.2.2 焙烧温度的影响 将微乳液中水相质量分数为 15% 条件下合成的纳米 ZnO 前体分别在 450、550、650 ℃ 下焙烧, 考察焙烧温度对纳米 ZnO 颗粒形态和性质的影响, 图 7 和图 8 分别为不同温度下

焙烧所得纳米 ZnO 颗粒的 XRD 谱图和 SEM 照片。

由图 7 可见, 随着焙烧温度的升高, 衍射峰变得尖且强度增强, 表明纳米 ZnO 颗粒在高温焙烧时其颗粒尺寸变大。温度升高到 650 ℃ 时, SEM 照片观察到了明显的颗粒聚集现象(见图 8), 而 450 ℃ 和 550 ℃ 焙烧所得纳米 ZnO 颗粒则分散较好。因为在 450 ℃ 焙烧不能完全去除表面活性剂, 因此适宜的焙烧温度为 550 ℃。

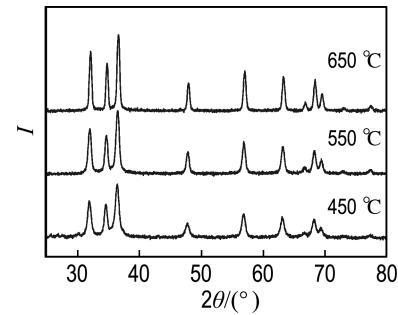


图 7 不同温度焙烧所得纳米 ZnO 颗粒的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of ZnO nanoparticles obtained at different calcination temperatures

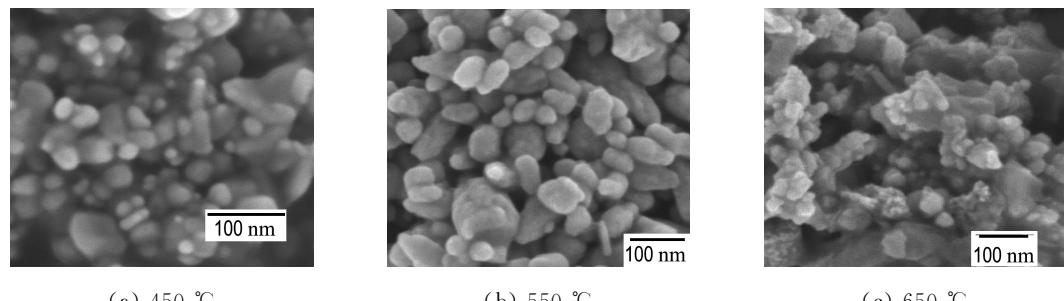


图 8 不同温度焙烧所得纳米 ZnO 颗粒的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of ZnO nanoparticles obtained at different calcination temperatures

3 结 论

(1) 研究了 CTAB-正丁醇-正辛烷-水微乳体系相行为, 确定微乳液中 CTAB、正丁醇、正辛烷的最佳质量比为 1.2 : 1 : 4.4。

(2) 以 ZnSO₄ 和 NaOH 为原料, 采用微乳液法, 在 CTAB-正丁醇-正辛烷-水(NaOH 和 ZnSO₄ 水溶液)组成的微乳液中合成出平均粒径为 10~30 nm 的纳米 ZnO 颗粒, 且粒度分布窄。随着微乳液中水相含量的降低, 纳米 ZnO 颗粒的粒径变小, 其对紫外-可见光吸收发生了小幅蓝移。

(3) 当焙烧温度为 550 ℃ 时, 可获得小粒径、

高分散的纳米 ZnO 颗粒。

参 考 文 献:

- [1] 祖庸, 雷闫盈, 王训, 等. 纳米 ZnO 的奇妙用途 [J]. 化工新型材料, 1999, 27(3):14-16.
ZU Yong, LEI Yan-ying, WANG Xun, et al. Unique uses of nanometer ZnO [J]. New Chemical Materials, 1999, 27(3):14-16. (in Chinese)
- [2] YU Bao-long, ZHU Cong-shan, GAN Fu-xi, et al. Electron spin resonance properties of ZnO microcrystallites [J]. Materials Letters, 1998, 33(5-6):247-250.

- [3] LIU Ying-kai, LIU Zhi-hui, WANG Guang-hou. Synthesis and characterization of ZnO nanorods [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**(1-3): 213-218.
- [4] Baxter J B, Aydil E S. Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**(5): 607-622.
- [5] WANG Zhong-lin, SONG Jin-hui. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, **312**(5771): 243-246.
- [6] Karacan F, Simsek E H, Togrul T. Photocatalytic dissolution of two Turkish lignites in tetralin: effects of UV irradiation, TiO₂ and ZnO as photocatalyst [J]. *Energy Sources*, 2005, **27**(16): 1523-1533.
- [7] 朱艳, 李莉. 邻苯二甲酸氢钾与十六烷基三甲基溴化铵胶团相互作用 [J]. 西安工程大学学报, 2010, **24**(1): 87-91.
- ZHU Yan, LI Li. The interaction between CTAB and potassium hydrogen phthalate mixing aqueous solution [J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2010, **24**(1): 87-91. (in Chinese)
- [8] LI Xiang-cun, HE Gao-hong, XIAO Gong-kui, et al. Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **333**(2): 465-473.
- [9] GUO Lin, JI Yun-liang, XU Hui-bin, et al. Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(50): 14864-14865.
- [10] SUN Gen-ban, CAO Min-hua, WANG Yong-hui, et al. Anionic surfactant-assisted hydrothermal synthesis of high-aspect-ratio ZnO nanowires and their photoluminescence property [J]. *Materials Letters*, 2006, **60**(21-22): 2777-2782.
- [11] Prince L M. *Microemulsions: Theory and Practice* [M]. New York: Academic Press, 1977: 5.
- [12] Wasan D T, Ginn M E, Shah D O. *Surfactants in Chemical/Process Engineering* [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1988: 345.
- [13] Schulman J H, Stoeckenius W, Prince L M. Mechanism of formation and structure of microemulsions by electron microscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, **63**(10): 1677-1680.
- [14] Moumen N, Cizeron J, Petit C, et al. Synthesis in situ of nanoparticles in reverse micelles [J]. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1993, **93**: 1-9.
- [15] HOU Xian-ming, ZHOU Feng, LIU Wei-min. A facile low-cost synthesis of ZnO nanorods via a solid-state reaction at low temperature [J]. *Materials Letters*, 2006, **60**(29-30): 3786-3788.
- [16] LIU Jin-ping, HUANG Xin-tang, LI Yuan-yuan, et al. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures [J]. *Scripta Materialia*, 2006, **55**(9): 795-798.

Research on preparation of ZnO nanoparticles by microemulsion method and phase behavior of microemulsion system

ZHANG Xiao-li, WANG Yao*, ZHAO Lu, LI Xiang

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The phase behavior of microemulsion system with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the surfactant and *n*-butanol as the co-surfactant was investigated. The effects of organic solvent, the mass ratio of CTAB to *n*-butanol and the concentration of Zn²⁺ on the microemulsion pseudo-ternary phase region were studied in order to prepare proper microemulsion for making ZnO nanoparticles. It is indicated that the large and stable microemulsion region is formed when the mass ratio of CTAB, *n*-butanol and 1-octane is 1.2 : 1 : 4.4. Zinc oxide nanoparticles with small grain size and narrow size distributions are synthesized at the optimum ratio by the microemulsion approach. The morphologies and crystalline structures of the obtained nano-sized ZnO particles are characterized by scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD) and UV-vis absorption spectroscopy.

Key words: microemulsion method; zinc oxide; nanoparticle; phase behavior