

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,摇匀.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

通过微乳液体系相行为分析,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 M_1 ;将硫酸锌的水溶液滴加到上述混合物中可得微乳液 M_2 .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 微乳液体系相行为研究

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).

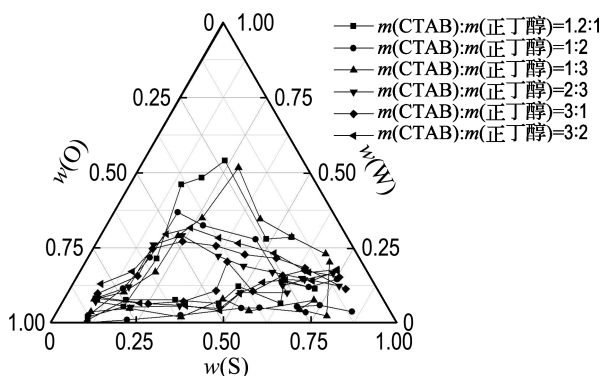


图1 不同组成比例下 CTAB-正丁醇-正辛烷-水微乳液体系拟三元相图

Fig. 1 Pseudo-ternary phase diagram of microemulsion of CTAB-*n*-butyl-alcohol-1-octane- H_2O 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性^[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.

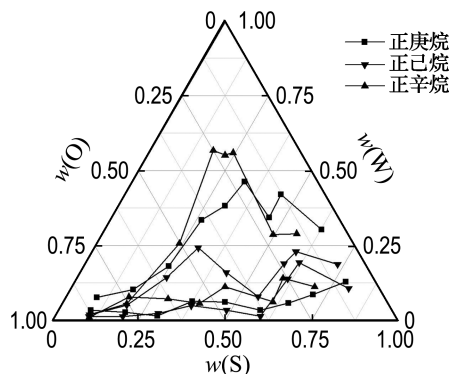


图2 CTAB-正丁醇-不同油相-水微乳液体系的拟三元相图

Fig. 2 Pseudo-ternary phase diagram of microemulsion of CTAB-*n*-butyl-alcohol-different oil- H_2O

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,所选微乳液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液体系下进行,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 $ZnSO_4$ 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 $ZnSO_4$ 溶液作为水相时,微乳区域比去离子水时明显减小,且随着 $ZnSO_4$ 溶液浓

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].

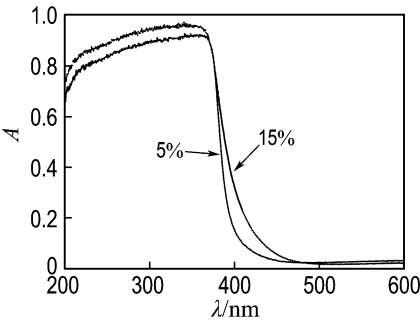


图 6 不同水相质量分数下合成的纳米 ZnO 颗粒的紫外-可见吸收光谱

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,衍射峰变得尖锐且强度增强,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 ℃.

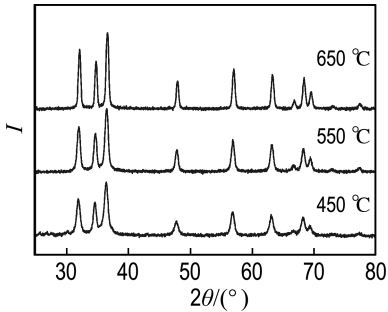
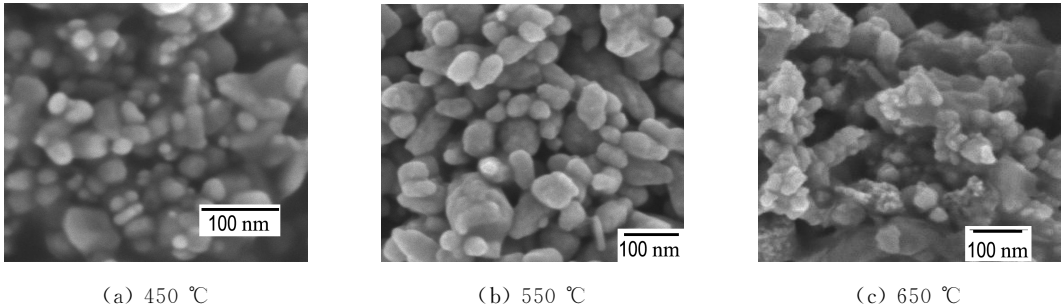


图 7 不同温度焙烧所得纳米 ZnO 颗粒的 XRD 谱图

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



(a) 450 ℃ (b) 550 ℃ (c) 650 ℃

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