

文章编号: 1000-324X(2007)02-0219-04

纳米氧化锌的表面修饰及其机理的研究

朱磊¹, 江红¹, 王滨¹, 魏佳², 朱红¹

(1. 北京交通大学理学院, 北京 100044; 2. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 采用改进的直接沉淀法制备了 $\phi 10\text{nm}$ 氧化锌. 分别用油酸 (OA), 山梨醇酐单硬脂酸酯 (Span-60), 月桂酸钠 (SL) 三种表面活性剂修饰纳米氧化锌颗粒. 宏观沉降实验分析了修饰后的纳米氧化锌在液体石蜡中的稳定性, 发现油酸修饰的纳米氧化锌能在液体石蜡有机相中长时间分散而不沉淀, 具有优异的修饰效果, 而山梨醇酐单硬脂酸酯和月桂酸钠则无法长期稳定存在于有机相中; 微观红外光谱分析表明, 油酸与纳米氧化锌以共价键和氢键两种形式结合, 在无机纳米颗粒表面形成单分子膜; 而山梨醇酐单硬脂酸酯和月桂酸钠的修饰则不牢固.

关键词: 氧化锌; 表面修饰; 油酸; 氢键

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Surface Modification for Nano-ZnO and Its Mechanism

ZHU Lei¹, JIANG Hong¹, WANG Bin¹, WEI Jia², ZHU Hong¹

(1. School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nano-ZnO was synthesized by an improved direct precipitation method, followed characterization by both of XRD and TEM. It demonstrates that the diameter of nano particles is 10nm calculated with Scherrer formulate and observed with the photo of TEM. The nano particles were modified with oleic acid, span-60 and sodium laurate, respectively. Macroscopically, the stability of the nano particles was analyzed by the subsidence experiment and discussed the stability of the modified nano-ZnO by the three surfactants. The effect of modification with oleic acid is excellent and the others can not exist in liquid paraffin stably. Microcosmically, the FT-IR spectra indicate that nano particles combine with oleic acid by both types of covalent bond and hydrogen bond to form a singlemolecule layer, but the modification with span-60 and sodium laurate is not stable.

Key words zinc oxide; surface modification; oleic acid; hydrogen bond

1 引言

纳米氧化锌是一种优良的半导体材料^[1]、压电材料^[2]和光催化材料^[3], 具有优良的紫外光屏蔽效应^[4]和荧光性^[5], 也是一种典型的金属氧化物, 因而研究它的表面修饰对于其他类似金属氧化物也具有指导意义. 由于纳米材料表面积大, 其能够自发的团聚在一起. 如果加以表面修饰, 就可以提高这些纳米材料长期的热稳定性和化学稳定性. 宇海银^[6]等人采用水溶性羟丙基甲基纤维素 HPMC 对纳米 ZnO 粒子进行物理吸附处理, 获得了核为无机纳米 ZnO, 外壳为水溶性高分子 HPMC 的粒子, 然后在其上进行了甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的接枝聚合. Wang 等人利用 γ 射线将 PMMA 修饰

TiO₂、 γ -Al₂O₃、SiO₂、ZnO 等多种纳米氧化物粒子上, 并研究了光致发光的特性, 指出这种特性是由有机修饰剂决定的^[7]. 这些文献阐述修饰的原理是由表面活性剂的羧基与纳米粒子表面的羟基发生了酯化反应.

本文纳米氧化锌的制备方法是经过改进的直接沉淀法. 该法制得颗粒粒径较小, 过程简单. 产物采用三种不同的表面活性剂修饰, 通过宏观上沉降法和微观上红外光谱分析法来研究修饰的效果和机理, 用氢键理论的观点, 合理地解释了油酸、山梨醇酐单硬脂酸酯和月桂酸钠三种表面修饰剂的修饰机理. 这与以往的解释有着明显的区别.

收稿日期: 2006-04-26, 收到修改稿日期: 2006-09-11

作者简介: 朱磊 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 江红. E-mail: hongjiang1408@sohu.com

2 实验方法

2.1 化学试剂

无水碳酸钠、硫酸锌、尿素、液体石蜡 (LP)、无水乙醇均为分析纯; Span-60、月桂酸钠 (SL)、油酸 (OA) 均为化学纯.

2.2 表征方法

使用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (日本株式会社岛津制作所) 和 H-700 型透射电子显微镜 (日本日立公司) 对纳米氧化锌进行表征; 使用 EQUINOX55 型的 FT-IR (德国 Bruker 公司) 对修饰过的纳米氧化锌进行分析以判断有机物与无机物之间的结合方式.

2.3 纳米氧化锌的制备及其表面修饰

采用直接沉淀法制备纳米氧化锌. 分别称取无水碳酸钠和七水硫酸锌 (摩尔比为 1:1), 配成 0.2mol/L 的溶液. 在磁力搅拌下, 将硫酸锌溶液逐滴加入碳酸钠溶液中, 同时按同样的滴入速度向溶液中加入三倍摩尔浓度的碳酸钠溶液, 以保证反应体系碳酸根离子的摩尔浓度不变. 反应完全后将所得沉淀物分离干燥后在 300°C 下煅烧 2h, 得到样品. 并进行 TEM 和 XRD 分析.

采用不同的表面修饰剂 (月桂酸钠、Span-60 和油酸) 对纳米氧化锌进行表面改性. 取适量月桂酸钠 (与氧化锌的摩尔比均为 1:1) 分别用 100mL 蒸馏水充分溶解, 再与 0.5g 纳米氧化锌混合, 超声加热反应一定时间, 离心分离, 用去离子水反复洗涤, 真空烘干得样品. 按同样的摩尔比称取 Span-60 和油酸 (经实验证明, 常压下油酸和无水乙醇在无乙醇沸点 73°C 下不发生酯化反应), 分别用 100mL 的无水乙醇充分溶解, 再分别与 0.5g 纳米氧化锌混合, 超声加热反应一定时间, 离心分离, 用无水乙醇反复洗涤, 真空烘干得样品.

2.4 分散稳定性实验

各取上述三种经过表面修饰的纳米氧化锌 0.1268g 放入 25mL 平底试管中, 倒入液体石蜡油至 25mL 刻度线, 此时改性纳米氧化锌的质量分数为 0.5wt%. 将上述三个试管同时进行超声振荡 20min, 竖直放入试管架中, 沉淀 5 天时间, 取上层透明溶液的长度与 25mL 刻度线的高度之比作为沉降率, 以考察各样品在液体石蜡中的分散稳定性.

3 结果讨论与机理分析

3.1 纳米氧化锌的 TEM、XRD 和 IR 分析

图 1 是样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 其衍射峰尖锐, 说明样品结晶程度很好; 且样品的衍射峰明显宽化, 说明样品的粒径很小, 根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda / (B \cdot 1/2\cos\theta)$ 可以计算出纳米氧化锌

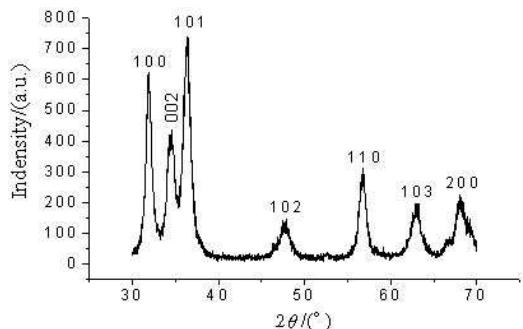


图 1 纳米氧化锌的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of ZnO nanoparticles

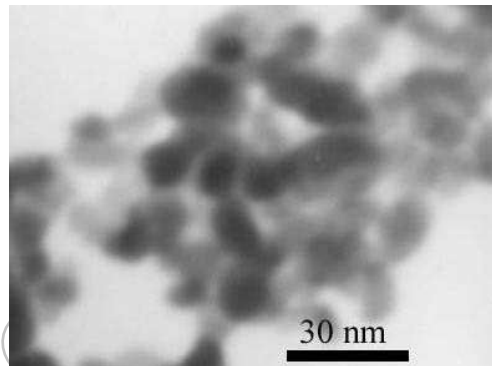


图 2 纳米氧化锌的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of ZnO nanoparticles

的平均粒径为 8.93nm. 将该衍射峰图各峰的 d 值与六方氧化锌的 JCPDF 卡 36-1451 各峰的相对强度比较, 可以看出产物为六方晶形氧化锌, 没有杂峰出现, 说明样品纯度高. 图 2 是样品的 TEM 照片. 从该图可以看出, 产物粒径大小分布均匀, 外形为规则的球形, 无团聚现象, 大小约在 10nm 左右. 这与 XRD 的表征结果相吻合.

目前制备纳米氧化锌的方法较多, 如文献 [8] 报道, 但有些方法在反应过程或煅烧过程中都出现了较高的温度. 如均匀沉淀法尿素与硝酸锌的反应体系温度需要 90°C 以上. 煅烧草酸锌等前驱体需 400°C 以上温度. 过高的温度容易使晶核生长速度过快或产生较为严重的团聚现象, 从而导致纳米颗粒的粒径大, 分布不均匀. 同时, 反应体系的浓度、混合方式也对颗粒的粒径大小和分布产生影响 [9].

本文采用的方法为改进过的直接沉淀法. (1) 反应体系的浓度. 硝酸锌和碳酸钠均为 0.2mol/L. 反应体系的浓度对于成核速度和晶核生长速度影响很大, 浓度越低, 所得的纳米氧化锌粒径越小; (2) 滴加方式. 采用以硝酸锌溶液相同的滴入速度, 补充 0.6mol/L 的碳酸钠溶液加入反应体系, 以维持反应体系碳酸根离子浓度不变. 同时考虑到体系体积增大, 所以补充的碳酸钠浓度应为原反应体系的三倍. (3) 反应体系温度和煅烧温度. 本工作反应体系温度为常温, 煅烧前驱体碳酸锌只需在 300°C 下 2h 即可完成. 因此, 我们所采用改进的直接沉淀法

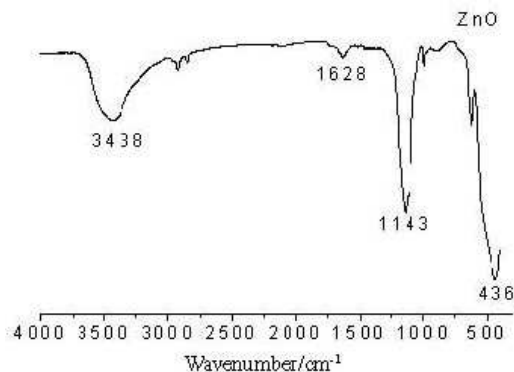


图 3 氧化锌的红外吸收光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of ZnO nanoparticles

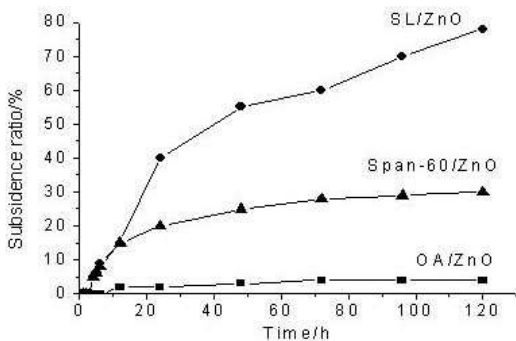


图 4 三种样品的稳定性曲线图

Fig. 4 Dispersing stability curves of the samples

所得的纳米氧化锌颗粒粒径较小, 分布均匀, 稍有轻微的团聚现象。

图 3 为纳米氧化锌的红外吸收光谱图。在 3438cm^{-1} 处表现的宽峰强吸收, 是因为 O-H 键的伸缩振动引起的。这说明了纳米氧化锌表面覆盖了大量羟基, 436cm^{-1} 处峰为氧化锌的 Zn-O 骨架峰。

据文献报道^[10,11], 在 300°C 煅烧出的 $\phi 10\text{nm}$ 氧化锌粒子, 其锌和晶格氧的比值约为 2.5, 即纳米氧化锌粒子表面大量缺失氧原子, 存在氧空位, 这些氧空位是纳米氧化锌的活性位点。据统计^[12], 10nm 的氧化锌粒子大约由 30 个原子组成, 其中 97% 的原子暴露于粒子表面。所以几乎所有氧空位均暴露于粒子表面。锌原子的最外层电子为 $3d^{10}4s^2$, 则粒子中单独存在的锌原子, 其最外层的 $4s^2$ 电子未能成键。其中一部分单独存在的锌原子与空气中的氧结合, 使氧原子在纳米氧化锌粒子表面形成物理和化学吸附, 进而与空气中的水分子结合, 形成羟基。羟基的数量是由氧空位上吸附氧的数量决定的。从理论上说, 羟基的数量应小于等于氧空位的数量。另一部分锌原子仍然有可能单独暴露于粒子表面, $4s^2$ 电子未能与晶格氧或吸附氧成键而形成孤对电子。这就造成了纳米氧化锌的表面态的多样性。

3.2 分散稳定性分析

油酸修饰纳米氧化锌的液体石蜡呈无色透明

状, 其他的样品修饰纳米氧化锌的液体石蜡呈白色半透明状。将样品竖直放入试管架中, 静置 5 天。从图 4 可以看出, 月桂酸钠修饰 (SL) 的样品出现明显分层且有进一步沉降的趋势; 山梨醇酐单硬脂酸酯 (span-60) 修饰的样品出现轻微分层后达到稳定; 油酸 (OA) 修饰的样品几乎没有分层。这说明油酸对纳米氧化锌颗粒具有优异修饰效果; span-60 的修饰效果次之, 可能是因为未充分结合或者是结合不牢固; 月桂酸钠效果最差, 在液体石蜡溶剂中不能长时间稳定。

3.3 表面修饰的纳米氧化锌的红外光谱分析

图 5 是油酸表面修饰的纳米氧化锌的红外吸收光谱图。在这张谱图中, 本应出现在 3200cm^{-1} 以上的氧化锌羟基峰和油酸的羧基峰均已消失。此外在低频段 399cm^{-1} 处出现了吸收谱带, 可能是 Zn-O 骨架的存在所引起的。羧基峰和羟基峰的消失是由于吸附于纳米氧化锌氧空位上的羟基与油酸的羧基发生酯化反应。这也说明, 油酸能够很好地修饰纳米氧化锌, 如图 6(a) 所示, 它们之间是通过共价键结合的, 而不是通过简单的表面吸附相结合。油酸是一种具有一个末端羧基和十八碳且无支链的不和长链, 它接枝到纳米氧化锌颗粒, 形成单分子层。因而纳米氧化锌充分与有机介质接触, 能更好的分散在有机溶剂里, 并能阻挡纳米氧化锌的团聚。类似的情况如文献 [13] 报道, 硬脂酸中的羧基与纳米氧化反应, 锌粉体颗粒表面的羟基发生了酯化并在表面形成单分子膜。经过表面改性的纳米氧化锌由亲水性转化为亲油性。

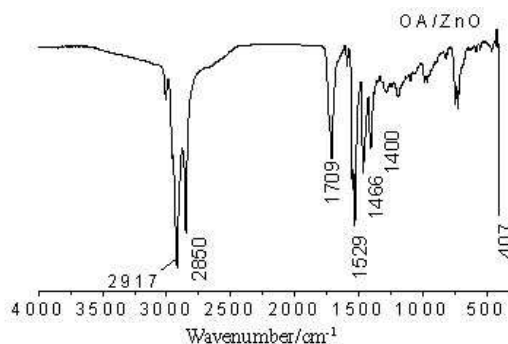


图 5 油酸 / 氧化锌的红外吸收光谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum of oleic acid/ZnO

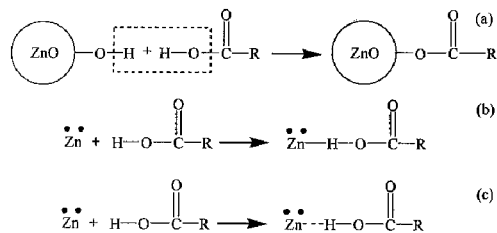


图 6 纳米氧化锌表面修饰反应机理

Fig. 6 Mechanism of surface modification of ZnO nano-particles

我们认为, 锌原子上未成键的 $4s^2$ 孤对电子也可能直接夺取油酸羧基上游离的质子, 而质子再与油酸根形成氢键, 如图 6(b) 所示. 这种氢键较为牢固, 因此也可以产生类似于酯化反应的修饰效果.

图 7 是 span-60 修饰的纳米氧化锌的红外吸收光谱图. 3407cm^{-1} 处为 O-H 的伸缩振动吸收峰; 在低频段 447cm^{-1} 处为 Zn-O 骨架的吸收峰. 与标准 span-60 红外谱图相比, O-H 伸缩振动吸收峰并未受到氧化锌的影响而改变, 而 1740cm^{-1} 处的吸收峰强度减弱, 1119cm^{-1} 处吸收峰强度增强. 这是因为 span-60 缺乏像羧基上那么活泼的氢原子, 不容易发生酯化反应, 这种结合的稳定性要明显低于油酸与纳米氧化锌之间的结合. 如图 6(c) 所示, 与氧化锌和油酸的氢键结合不同的是, 具有孤对电子的锌原子无法夺取 span-60 上羟基的氢原子并以共价键结合, 而是 span-60 与纳米氧化锌之间直接以氢键的形式结合起来.

图 8 是月桂酸钠表面修饰的纳米氧化锌的红外吸收光谱图. 3420cm^{-1} 处应为纳米氧化锌上羟基的吸收峰. 由于 Na 原子的电负性只有 0.9, 与 H 原子 (电负性 2.1) 相比, 具有明显的斥电子作用, 因而产生的诱导效应, 导致 C=O 的电子云转向氧原子, 双键中间电子云密度反而降低, 因而降低了此键的力常数, C=O 的吸收峰发生了红移, 使其向低频方向移动, 所以 1597cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振

动吸收峰. 它的偏移并不是由氧化锌引起的. 在低频 459cm^{-1} 处产生了 Zn-O 骨架的吸收峰. 与标准月桂酸钠红外谱图相比, 除了在低频段增加一个新峰之外, 谱图的形状并没有明显改变. 可能是因为 Na 原子的存在, 影响了月桂酸钠与氧化锌的结合形式, 属于物理吸附. 这种非化学键结合的方式相对不够牢固, 在此也同时反证了前述的氢键作用.

4 结论

制备了 $\phi 10\text{nm}$ 且分布均匀的纳米氧化锌粒子, 采用不同种类的修饰剂修饰, 发现含有活泼氢原子的油酸修饰效果最佳, 原因是油酸的羧基和纳米氧化锌表面的氧空位上的羟基发生酯化反应, 形成单分子膜, 属于共价键结合. 而未结合羟基的氧空位, 即相对应 $4s^2$ 电子未成键的锌原子, 夺取油酸游离的质子, 进而再由氢键与油酸根结合, 因此修饰效果最为理想; span-60 没有非常活泼的氢原子, 但通过氢键, 仍可以以不稳定的方式与纳米氧化锌表面为结合羟基的氧空位结合, 修饰效果次之; 月桂酸钠由于钠原子的影响, 无法与纳米氧化锌进行共价键或者氢键的结合, 修饰效果最差. 因此, 存在羧基或羟基的表面活性剂能够更好地修饰表面缺失原子的纳米材料.

参考文献

- [1] Baxter J B, Aydil E S. *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 2006, **90** (5): 607-622.
- [2] Wang Zhonglin, Song Jinhui. *Science*, 2006, **312**: 242-246.
- [3] Karacan F, Simsek EH, Togrul T. *Energy Sources*, 2005, **27** (16): 1523-1533.
- [4] Li R X, Yabe S, Yamashita M, et al. *Colloid and Polymer Science*, 2002, **284** (4): 422-428.
- [5] Chen S H, Nickel U, Ren X M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, **176** (2): 286-292.
- [6] Yu Hai-yin, Du-Jun, Gu Jia-shan, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis.*, 2004, **24** (2): 177-179.
- [7] Wang Z G, Zua X T, Zhu S, et al. *Physics Letters A.* 2006, **350**: 252-257.
- [8] 何勇宁, 沈孝良, 马礼敦 (HE Yong-Ning, et al). *应用化学 (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, 1996, **13** (4): 93-95.
- [9] 唐国虎. 均匀沉淀法合成纳米氧化锌的研究. 成都理工大学硕士学位论文. 2004
- [10] 杨青林, 郭林, 吴中华 (YANG Qing-Lin, et al) 等. *高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities)*. 2003, **24** (1): 82-85.
- [11] Jing L Q, Yuan F L, Hou H G, et al. *Science in China Series B, Chemistry.* 2005, **48** (1): 25-30
- [12] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G, et al. *Chemical Industry and Engineer Progress.* 2004, **23** (10): 1067-1071.
- [13] 钱建中, 洪若瑜, 王健 (Qian Jian-Zhong, et al). *化学研究 (Chemical Research)*, 2004, **15** (2): 19-21.

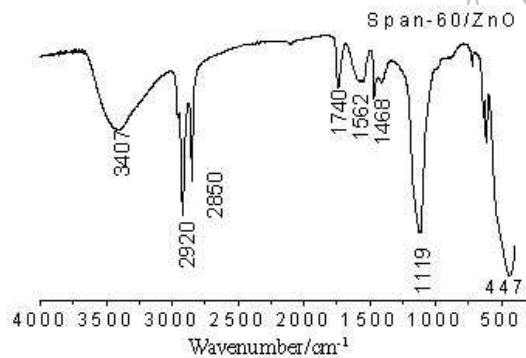


图 7 Span-60/氧化锌的红外吸收光谱图

Fig. 7 FT-IR spectrum of span-60/ZnO

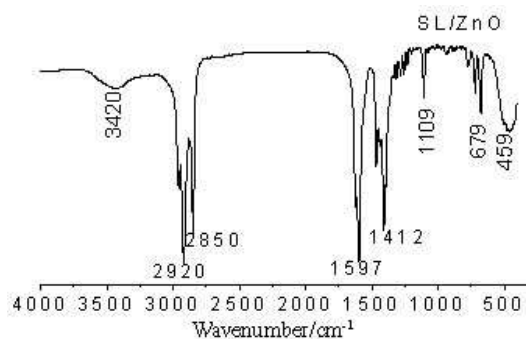


图 8 月桂酸钠 / 氧化锌的红外吸收光谱图

Fig. 8 FT-IR spectrum of sodium laurate/ZnO