

文章编号:1671-6833(2008)02-0052-03

## 微乳液法制备纳米 ZnO 粉体的研究

侯铁翠, 曾昭桓, 于霖, 张锐, 卢红霞

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 纳米 ZnO 具有良好的物理、化学性质, 在压电材料、光电材料、传感器、陶瓷材料、催化材料等领域有广阔的开发应用前景。反胶簇微乳液法是一种新型的液相制备纳米微粒的方法, 它利用独特的微反应器制备纳米粒子, 具有工艺简单、产品分散性好、粒径可控、可以包覆不同的表面活性剂以修饰产品等性能。重点介绍了微乳液法制备纳米 ZnO 的方法与原理以及改变制备参数对 ZnO 粒径大小的影响。

**关键词:** ZnO; 纳米; 微乳液

**中图分类号:** TB 34

**文献标识码:** A

### 0 引言

ZnO 是一种宽禁带(300 K 时为 3.3 eV), 高激子束缚能(约 60 meV)的半导体材料, 由于其优良的光、电、磁性能, 使它在催化剂、光电子器件、传感器、压电器件等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。纳米尺寸的 ZnO, 由于具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特殊性能, 能进一步改善 ZnO 的性能。如: X. M. SUI<sup>[2]</sup>等人通过制备出的纳米 ZnO 棱晶表现出强烈的室温近带边紫外发射; 冯勋<sup>[3]</sup>制备的纳米 ZnO 粉体气敏器件具有低温高气敏性等。由于纳米 ZnO 的性能很大程度取决于粒径的大小, 因此制备出粒径小、粒径分布窄的纳米 ZnO 是一个重要的研究课题<sup>[4]</sup>。

制备纳米 ZnO 的方法有机械粉碎法、喷雾热分解法、溶胶-凝胶法、化学沉淀法、水热合成法、化学气相氧化法、激光诱导气相沉积法等<sup>[5-11]</sup>。近年来, 国内外学者在纳米 ZnO 粉体的制备方面做了大量研究, 产生了很多新的或者改良的制备纳米 ZnO 的方法, 如: 熔化-燃烧法<sup>[12]</sup>、双模板电合成法<sup>[13]</sup>等。但这些方法不是制备的产物质量差, 就是设备昂贵、操作繁琐、成本高, 还有待进一步研究改进。

1982 年, BOUTONNET 首先报道应用微乳液制备出纳米金属颗粒, 微乳液法逐渐成为合成纳

米材料的重要方法之一。微乳液法具有制备的纳米材料粒径、形貌可控; 团聚小; 粒径分布窄; 设备简单等优点, 是比较理想的纳米粉体制备途径。现已报道微乳液可合成的材料包括: 金属材料、无机材料、高分子材料、复合材料、包裹材料等<sup>[14-15]</sup>, 可合成的形貌包括: 粉体、纳米空心球、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米薄膜、纳米板、纳米花等<sup>[16-18]</sup>。

### 1 实验原理与实验过程

微乳液体系一般由水相、油相、表面活性剂、助表面活性剂 4 个部分组成。油相多为 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 直链烃或环烷烃; 表面活性剂有 SDS(十二烷基硫酸钠)等阴离子表面活性剂、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)等阳离子表面活性剂、TritonX(聚氧乙烯醚类)非离子表面活性剂; 助表面活性剂一般为中等碳链 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 的醇。

根据体系油水比例及其微观结构, 微乳液分为正相微乳液与过量的油共存(winsor I); 反相微乳液与过量的水共存(winsor II); 中间态的双连续相与过量的油和、水共存(winsor III); 和单一均相分散的微乳液(winsor IV)。单一均相分散的微乳液由其连续相和分散相的成分可分为水包油(O/W)型即正相微乳和油包水(W/O)型即反相微乳液和双连续型相微乳液, 如图 1 所示。其中 W/O 型常被作为纳米粒子制备的反应介质。

常用双微乳液混合法制备纳米 ZnO: 在一定

收稿日期: 2008-01-17; 修订日期: 2008-03-27

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(072300440070); 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2007430018)

作者简介: 侯铁翠(1964-), 女, 陕西咸阳人, 郑州大学副教授, 硕士研究生导师, 主要从事功能陶瓷粉体的研究,

Email: houtc@zzu.edu.cn.

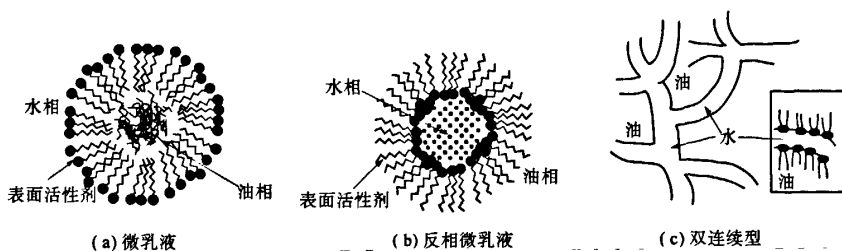


图1 微乳液的结构

Fig.1 The structure of microemulsion

配比范围内,把油(有机溶剂)、表面活性剂、助表面活性剂混合均匀,然后向体系中加入  $\text{Zn}^{2+}$  的可溶性盐,并不断搅拌,直到澄清透明,形成微乳液 A;加入氨水或  $\text{CO}_3^{2-}$  的可溶性盐代替  $\text{Zn}^{2+}$  的可溶性盐,重复以上步骤,得微乳液 B. 再将微乳液 A 和 B 混合,快速搅拌,当体系由无色逐渐变成白色乳光体时,再搅拌一段时间. 然后,分离,洗涤,干燥,得纳米 ZnO.

在微乳液中,表面活性剂吸附在水滴表面形成“水池”,“水池”可以看作一个微反应器. 混合两个微乳液后,含有不同反应物的“水池”通过布朗运动不停地相互碰撞,在微乳颗粒间,组成界面的表面活性剂和助表面活性剂可以相互渗入,“水池”中的物质进入另一个“水池”中,并进行化学反应,颗粒就在“水池”中成核、生长. 由于微乳液界面有一定的强度,使得颗粒长大有一定的限度,并可以阻止颗粒的团聚<sup>[19]</sup>.

## 2 影响 ZnO 纳米颗粒性能的主要因素

一般认为随着水与表面活性剂的摩尔比增大,反胶簇水核会变大. 而纳米粒子在水核中形成,形成过程中受到水核大小的制约,因此颗粒会变大. 何秋星等人<sup>[20]</sup>用  $\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9$  作微乳液的主表面活性剂,乙醇作助表面活性剂,正己烷作油相,  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{NaOH}$  水溶液作水相,制备纳米 ZnO,结果表明:产物 ZnO 粒度随  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9]$  的增大而增大,如表 1 所示.  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9]$  为 5, 10, 15, 20, 30 时 ZnO 平均直径为 20, 25, 27, 62, 120. 但是,这并不代表所有情况,实际上反胶簇制备纳米粉体影响因素很多,很难总结一个普遍的规律. 另外,水与表面活性剂的摩尔比还影响反胶簇的形态,形成球状、棒状、线状、盘状等结构.

反应物浓度增加会导致反应离子增加,有利于成核,可能会生成较小的粒子. 周富荣等<sup>[21]</sup>以

煤油/正辛醇/氨水/乙酸锌反胶束微乳体系,制备了纳米 ZnO,考察反应物浓度对粒径的影响发现:在其他条件不变的情况下,随着乙酸锌浓度的增大,产物的粒径也逐步增大,如图 2 所示.

表 1  $n[\text{H}_2\text{O}]/n[\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9]$  对产物ZnO 粒径的影响<sup>[20]</sup>Tab. 1 Influence of  $n[\text{H}_2\text{O}]/n[\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9]$  on grain size of ZnO

$n[\text{H}_2\text{O}]/n[\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9]$	$d_{0.1}/\text{nm}$	$d_{0.5}/\text{nm}$	$d_{0.9}/\text{nm}$
5	20	32	50
10	25	40	52
15	27	51	60
20	62	85	108
30	120	157	263

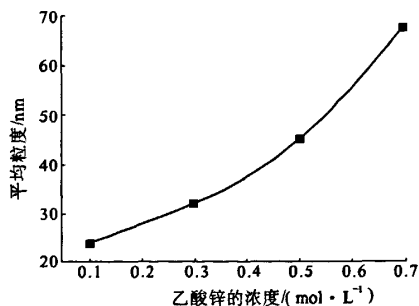
图2 乙酸锌的浓度对 ZnO 粒径的影响<sup>[21]</sup>

Fig.2 Influence of concentration of zinc acetate on particle size of ZnO

表面活性剂不仅影响胶束的半径和胶束界面强度从而影响粒径,而且决定晶核之间的结合点,从而有可能影响纳米粒子的晶型. J. Q. XU<sup>[22]</sup>等人研究了不同表面活性剂对微乳液制得的纳米 ZnO 粉体质量,结果如表 2 所示. 可以看出,采用阴离子型表面活性剂 ABS 时产物的粒径最小,而且分散均匀,采用阳离子表面活性剂  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}$  时粒径最大,而采用其他非离子型表面活性剂时产物的粒径介于上述两者之间.

表 2 不同表面活性剂下纳米 ZnO 的晶格畸变和平均值<sup>[22]</sup>

Tab.2 Distortion and mean grain of nanometer ZnO

	ABS	Tween -80	Tween -40	ABS + Tween - 80	ABS + C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> BrN
ZnO 半径/nm	17.9	49.8	23.7	23.4	56.5

适当加入助表面活性剂,该分子会插入形成油-水界面膜的表面活性剂分子之间,消弱离子型表面活性剂分子的离子头之间的静电斥力,增强界面膜的稳定性、流动性和强度.但是助表面活性剂的用量要适度,加入过多时,表面活性剂碳氢链之间的空隙会增大,界面膜强度反而会降低.张海平<sup>[23]</sup>等人研究 TritonX/正己醇/环己烷/水溶液组成微乳液体系,Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和氨水为反应物灼备纳米 ZnO 时发现:表面活性剂和助表面活性剂的摩尔比为 2:3、1:3 时,相图中微乳液的形成区很小,不利于纳米 ZnO 粉体的形成;不加入助表面活性剂时虽然能形成很小的微乳区,但发现体系黏性过大,如图 3 所示.实验还表明,最佳表面活性剂和助表面活性剂摩尔比为 3:2.

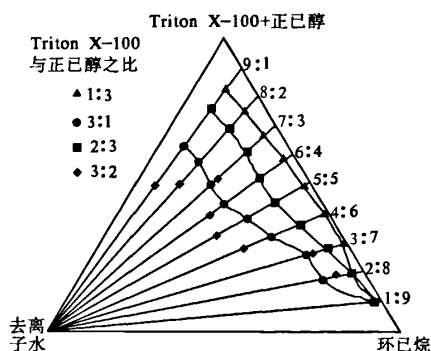


图 3 不同表面活性剂和助表面活性剂之比的微乳液相图<sup>[23]</sup>

Fig.3 Phase diagram of microemulsion if different ratios of surfactants and cosurfactants

#### 4 结论

微乳液法作为一种新的制备纳米材料的方法,具有实验装置简单、操作方便、应用领域广,并且有可能控制颗粒的粒度等优点,但微乳反应器内的反应原理、反应动力学、热力学和化学工程等有关问题还有待解决;同时对微乳液聚合动力学研究还缺乏统一的认识;对于聚合工程设计和生产控制理论的研究也不充分;还没有完全解决微乳液聚合中高乳化剂含量、低单体量这一根本问题.但是随着研究不断深入、理论不断完善,微

乳液制备 ZnO 将有更加广阔而深远的研究意义和应用价值.

#### 参考文献:

- [1] LOOK D C. Recent advances in ZnO materials and devices[J]. Materials Science and Engineering, 2001, 80, (1-3):383-387.
- [2] SUI X M, LIU Y, SHAO C L, et al. Structural and photoluminescent properties of ZnO hexagonal nanoprism synthesized by microemulsion with polyvinyl pyrrolidone served as surfactant and passivant[J]. Chemical Physics Letters, 2006, (4-6):424:340-344.
- [3] 冯 勋. 超细氧化锌的制备及气敏性能研究[D]. 郑州:郑州大学学位论文,2004.
- [4] ZHOU J G, ZHAO F Y, WANG Y L, et al. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties[J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123(10):195-197.
- [5] 曹建明. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 微粉工艺研究[J]. 化学工程师, 2005, 115(4):4-6.
- [6] VAFAR M, SASANI G M. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route[J]. Materials Letters, 2006, 61(14-15):3265-3268.
- [7] 许宗祥, 张 健, 林敬东, 等. 纳米 ZnO 粉体的制备及其影响因素[J]. 厦门大学学报:自然科学版, 2002, 41(4):472-475.
- [8] 赵新宇, 郑柏存, 李春忠, 等. 喷雾热解合成 ZnO 超细粒子工艺及机理研究[J]. 无机材料学报, 1996, 4(7):611-616.
- [9] 姜秀平, 高艳阳, 贾素云. 纳米 ZnO 的制备方法简述[J]. 高校理科研究, 2003, 4(3):257-258.
- [10] 王 赛. 纳米 ZnO 的制备[D]. 长沙:中南大学, 2003.
- [11] LIU Y, ZHOU J E, LARBOT A, et al. Preparation and characterization of nano-zinc oxide[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189(3):379-383.
- [12] CHEN L, SONG W L, XIE C S, et al. A novel combustion method to prepare tetrapod nano-ZnO[J]. Materials Letters, 2007, 61(23-24):4603-4605.
- [13] CHOI B Y, MYUNG N S, RAJESHWAR K N. Double template electrosynthesis of ZnO nanodot array[J]. Electro Chemistry Communications, 2007, 9(7):1592-1595.
- [14] 赵振国. 胶簇催化与乳液催化[M]. 北京:化学工业出版社.

(下转第 58 页)

- [2] 冯立明,王月,王玉景. 6063 铝合金化学镀 Ni - P 合金工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(2): 69 - 71.
- [3] 王森林, 孙永国, 郑一雄, 等. 工艺条件对化学镀 Ni - Co - P 合金的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(10): 18 - 19.
- [4] 毕韶丹. 化学镀 Ni - Co - P 合金的工艺控制因素[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 46 - 47.
- [5] 宣天鹏, 郑晓桦, 邓宗拓. 镍钴离子浓度比对化学镀 Ni - Co - P 合金工艺的影响[J]. 材料保护, 1997, 31(2): 20 - 22.

## Study on Electroless Ni - Co - P Alloy Plating on Aluminum

YANG Er - bing<sup>1</sup>, WANG Jie - min<sup>2</sup>

(1. Chemistry department of Zhengzhou University Zhengzhou 450001, China; 2. Central China Petroleum Natural Gas Development. Co. Ltd., Zhengzhou 450007)

**Abstract:** pH value of the bath was modulated using caustic soda in this paper. High depositing rate and good stable bath that temperature was 85 °C, boric acid content was 5 g · L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> / (Ni<sup>2+</sup> + Co<sup>2+</sup>) mol content was 3, Ni<sup>2+</sup> / Co<sup>2+</sup> mol content was 2, complexant 1 content was 70 g · L<sup>-1</sup>, complexant 2 content was 15 g · L<sup>-1</sup>, accelerant content was 8 g · L<sup>-1</sup>, and pH value was 8.5 was obtained based on the orthogonal experiments. Four factors of effecting plating ratio badly were found through range analysis. Performance tests of the plating layer were carried out.

**Key words:** electroless plating; Ni - Co - P alloy; process

(上接第 54 页)

- [15] 宋杰, 陈晓明, 闰玉华. 微乳液法在纳米粒子制备中的应用[J]. 材料导报, 2003, 17(1): 36 - 38.
- [16] BAI W, YU K, ZHANG Q X, et al. Large - scale synthesis of ZnO flower - like and brush pen - like nanostructures by a hydrothermal decomposition route[J]. Materials Letters, 2006, 61(16): 3469 - 3472.
- [17] LI C, FANG G J, GUAN W J, et al. Multipod ZnO 3D microstructures[J]. Materials Letters, 2007, 61(14 - 15): 3310 - 3313.
- [18] JIANG Y Q, ZHAO J Z, BALA H, et al. Synthesis of stable hollow spheres of Si/Al composite oxide with controlled pore size in the shell wall[J]. Materials Letters, 2004, 58(19): 2401 - 2405.
- [19] TADROS T, IZQUIERDO P, ESQUENA J, et al. Formation and stability of nano - emulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108 - 109: 303 - 318.
- [20] 何秋星, 刘蕤, 杨华, 等. 微乳液法制备纳米 ZnO 粉体[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 23(8): 224 - 226.
- [21] 周富荣, 郭晓洁, 匡亚琴. 反胶束微乳液法制备纳米 ZnO[J]. 应用化工, 2005, 34(11): 690 - 691.
- [22] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, et al. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor[J]. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2000, 66(1): 277 - 279.
- [23] 张海平, 谈定生, 韩月香, 等. 微乳液法制取 ZnO 超细粉末. 上海大学学报: 自然科学版, 2001, 7(2): 128 - 132.

## Investigation on the Preparation of Nano ZnO Particles by Microemulsion Method

HOU Tie - cui, ZENG Zhao - huan, YU Lin, ZHANG Rui, LU Hong - xia

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** With good physical and chemical properties, nano ZnO shows potential applications in many fields such as piezoelectric material, photoelectric material, sensors, ceramic material, catalytic material. Reverse micelle microemulsion method is a new liquid phase method to prepare nano particles. It shows advantages of simple process, good dispersion, controllable particle size, and decorative surface modification. In this paper microemulsion methods is discussed for the preparation of ZnO nano particles. Several aspects determining the particle size of ZnO particles are investigated.

**Key words:** ZnO; Nano; Microemulsion