

季铵碱水溶液中微波辅助制备纳米 ZnO

刘 领, 林敬东*, 杨乐夫, 廖代伟

(厦门大学 化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以四丁基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵和四甲基氢氧化铵等季铵碱水溶液为反应体系, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 为原料, 微波辅助制备了球状、圆片状、细长薄片状及多脚状等纳米 ZnO ; 对样品进行了 XRD 和 SEM 表征, 分析了微波辅助下纳米 ZnO 的可能生长过程. 结果表明: 季铵阳离子能有效屏蔽晶核; 季铵碱浓度越高, OH^- 浓度越高, 或者前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度越低, 则样品粒径越小且越趋于球状.

关键词: 纳米 ZnO ; 微波辅助; 季铵碱水溶液

中图分类号: O 611.62

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)06-1011-05

新功能材料纳米 ZnO 因其独特的光电学与光化学性质, 在半导体、陶瓷、光催化及抗菌材料等领域已得到了广泛的应用^[1-4]. 不同粒径及形貌纳米 ZnO 的制备及性质应用一直是研究的热点^[5-7]. Li 等^[8-9] 将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 分散在液态四丁基氢氧化铵(TBAH)中形成离子液体前驱体, 水浴回流制备出筒状、花状与多孔片状等 ZnO . 纳米 ZnO 的常见制备方法有均匀沉淀法、水热法、离子热法以及微波辅助法等. 其中微波辅助法与传统方法相比, 条件温和, 反应迅速, 受到了越来越多的重视^[10-11]. 邓崇海等^[12] 以氯化锌和乙二胺的水溶液为前驱体溶液, 采用微波辅助制备出结晶性较好的 ZnO 纳米棒.

本文在 TBAH 等季铵碱水溶液中, 以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 为原料, 微波辅助制备了较小尺寸的特殊形貌的纳米级 ZnO , 并对该体系微波条件下样品的生长过程进行了分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水、 NaOH 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、10% (质量分数, 下同) 及 25% TBAH 水溶液、25% 四乙基氢氧化铵 (TEAH) 水溶液与 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液, 以上均为分析纯试剂. 图 1 为 3 种季铵碱的化学结构.

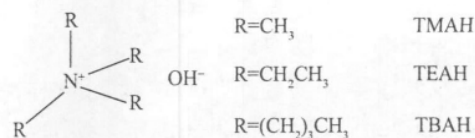


图 1 季铵碱的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of quaternary ammonium hydroxide

Galanz WP700L 17-K2 型微波炉, 额定微波频率为 2 450 MHz; Panalytical X'pert PRO 型粉末 X 射线衍射仪, 石墨单色器, Cu 靶, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_1) = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 使用步进扫描方式, 扫描速度 10 s/步, 步长为 $0.016\ 7^\circ$, 扫描范围: 2θ 值 $10^\circ \sim 90^\circ$; HITACHI S-4800 型扫描电镜.

1.2 实验方法

由于家用微波炉局限性: 一是微波发生装置在侧边, 局部辐射可能不均; 二是无法直接控温. 为了降低其差异性的影响, 使用小剂量反应物置于内径为 1.2 cm 聚四氟乙烯杯中, 放入炉腔中心反应. 功率设为 490 W, 反应时间为 50~70 s.

称取适量 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 加入到盛有 4 mL 季铵碱水溶液的聚四氟乙烯杯中, 充分搅拌后置于微波炉中反应. 产物依次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 离心沉淀, 60°C 下干燥 4 h, 得纳米 ZnO 样品.

2 结果与讨论

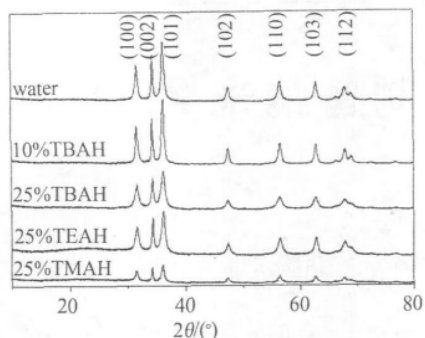
2.1 X 射线粉末衍射

图 2 为不同体系中制备的部分纳米 ZnO 样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱图. 各样品特征衍射峰均与六

收稿日期: 2010-10-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CBA00508)

* 通信作者: jldlin@xmu.edu.cn



$m(\text{NaOH}) = 0.30 \text{ g}; m(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.20 \text{ g}.$

图2 不同条件下制备的部分纳米 ZnO 样品 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of ZnO prepared under different conditions

方 ZnO(ICDD 01-080-0075)匹配,可知其构型是六方纤锌矿.谱图峰形尖锐,且无杂峰,说明微波条件下各体系中所产物结晶度均良好.

表1反映了不同实验条件对纳米 ZnO 样品粒径 D 的影响. D 采用 X 射线衍射法测定,大小取 3 个主要晶面法线方向晶粒粒径平均值,各方向粒径由谢乐公式计算得.

首先考察了季铵碱浓度对纳米 ZnO 粒径的影响.25%TBAH 体系中纳米 ZnO 粒径范围为 17~70 nm,明显小于同等条件下 10%TBAH 体系中的样品粒径.可知,对于同一季铵碱,浓度越高,粒径越小.此外, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 4 时,同等条件下季铵碱体系中的纳米 ZnO 粒径比水溶液中的粒径小,说明季铵碱的存在导致粒径降低.

接着考察 OH^- 浓度的影响.当 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量取 0.20 g 时,可以看出在 10%TBAH,25%TBAH 与 25%TMAH 3 种反应体系中,未加 NaOH 时粒径相对较小; $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 2 时,粒径最大,之后

随着 NaOH 用量成倍增加所得纳米 ZnO 粒径减小.说明 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) \geq 2$ 的前提下,体系 OH^- 浓度越大,所得纳米 ZnO 粒径越小.

而在 25%TEAH 体系中,NaOH 未添加时,纳米 ZnO 粒径最大;添加量为 0.075 g 时,样品粒径减小;此后继续加入 NaOH,粒径不变.这与其他体系中规律不一致,后文将进一步分析.

下一步考察前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度的影响.反应物的添加量按 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 取值为 4 的比例逐倍增加,分别以 10%TBAH 与 25%TBAH 2 种体系为例,可知随着前驱体浓度增加,纳米 ZnO 粒径增大.

最后考察季铵阳离子结构大小的影响,相同条件下 25%TBAH 体系中纳米 ZnO 粒径总小于 25%TMAH 体系中的粒径,而与 25%TEAH 体系中纳米 ZnO 粒径相比却无一致规律.

2.2 SEM 形貌表征

为进一步考察微波条件下各反应条件对纳米 ZnO 形貌的影响,本文选用部分样品进行 SEM 表征,如图 3 所示.

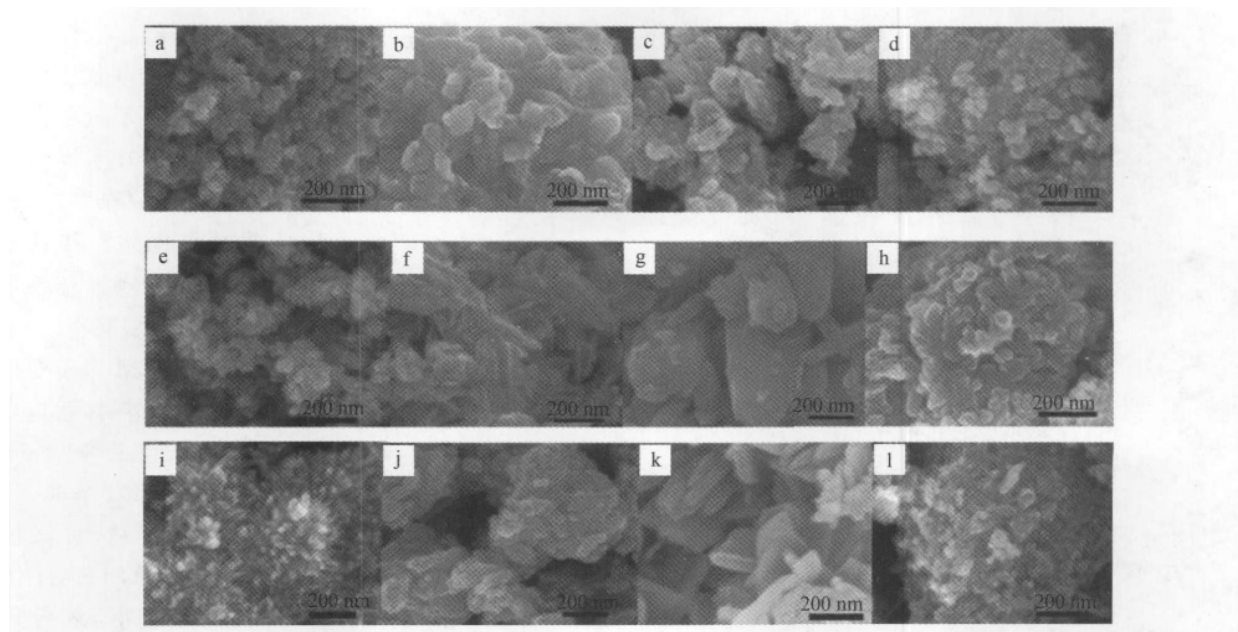
1) 季铵碱浓度对样品形貌的影响.以 TBAH 体系为例,图 3 中 h, d 分别对应 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 取 0.20 g, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 8, 10%TBAH 与 25%TBAH 时的样品. h 为小圆片状; d 为小球状颗粒,粒径比 h 的小.可看出季铵碱的浓度增加,粒径变小,与上文一致.另外,水溶液中样品 k 为长条状,而同样条件下 25%TBAH 体系中样品 c 为较小的细长薄片状与球状,则说明了季铵碱的存在,导致形貌变小.

2) OH^- 浓度的影响.以 25%TBAH 体系为例,图 3 中样品 a, b, c, d 对应 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 取 0.20 g, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 分别为 0, 2, 4, 8 时的样品. a 为球状颗粒; b 为圆片状,片状尺寸较大; c 为较小的细

表1 不同条件下制备的纳米 ZnO 样品的晶粒粒径

Tab. 1 Particle size of nano-ZnO prepared under different conditions

NaOH/g	$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$	D/nm				
			10%TBAH	25%TBAH	25%TEAH	25%TMAH	水
0	0.20	0	70	33	57	88	—
0.075	0.20	2	116	62	20	94	—
0.15	0.20	4	60	20	20	36	98
0.30	0.20	8	31	17	20	29	29
0.225	0.30	4	100	41	—	—	—
0.30	0.40	4	104	70	—	—	—



a, b, c, d, 25% TBAH, $m(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.20 \text{ g}$, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) = 0, 2, 4, 8$; e, f, g, 25% TBAH, $m(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.10, 0.30, 0.40 \text{ g}$, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) = 4$; h, i, j, 10% TBAH, 25% TEAH, 25% TMAH, $m(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.20 \text{ g}$, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) = 8$; k, l, 水, $m(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.20 \text{ g}$, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) = 4, 8$.

图3 不同实验条件下制备的纳米 ZnO 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of nano-ZnO samples prepared under different conditions

长薄片状,部分球状颗粒粘附其上;d形貌与a近似,只是球状颗粒粒径较小.其中b,c,d颗粒尺寸依次减小,表明体系中 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) \geq 2$ 的前提下, OH^- 浓度越大,纳米 ZnO 粒径越小,与上文分析相符.

3) 前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度的影响.以 25% TBAH 体系为例,图3中样品 e,c,f,g 对应 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 4 时, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别取 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 g 时的样品.e 为尺寸较小的球状颗粒,c 中出现细长薄片状,到 f 时薄片状明显变长变厚,g 中片状更大,其中最大片宽达 300 nm 左右.这印证了上文结论前驱体浓度增加,纳米 ZnO 粒径增大.样品 g 颗粒尺寸明显较 XRD 粒径大,说明其 SEM 图显示的是二次颗粒.

4) 季铵阳离子结构大小的影响.图3中样品 d,i,j,l 对应 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 取 0.20 g, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 8 时,体系分别为 25% TBAH, 25% TEAH, 25% TMAH, 水溶液时的样品. d 为球状颗粒;i 为多脚状结构,各个纳米棒脚沿各自[001]晶向放射生长^[13],棒脚直径约 20 nm,长约 80 nm;j 与 d 形貌近似,但 j 球状颗粒较大;而 l 则为球状和细小长片状.可以看出,同等条件下不同体系中所得纳米 ZnO 形貌各异.

2.3 生长过程分析

由上文分析可知季铵碱的浓度、 OH^- 的浓度、

$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的浓度或者季铵阳离子结构的大小等均对纳米 ZnO 样品形貌产生不同的影响.为进一步了解形貌控制机制,本文结合水热反应中配位正四面体生长基元模型^[14],分析了微波辅助下的纳米 ZnO 样品的可能生长过程.配位正四面体生长基元模型认为 ZnO 晶体的生长实际上是 Zn^{2+} 离子以 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 络合物的形式为生长基元在界面上不断叠合的过程.图4为纳米 ZnO 的生长示意图, Zn^{2+} 为正极轴, O^{2-} 为负极轴,自身电场导致其极性生长,其中沿[0001]晶向方向生长最快.

本文中季铵碱除了增加体系对微波能量的吸收外,其本身的流动性和离子电导率^[15]也因微波场的存在得到了增强,一方面强极性环境加速了 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 阴离子基团的质子化反应形成 ZnO 晶核;另一方面季铵阳离子与晶核上带负电的 O^{2-} 结合,屏蔽晶核,其较大的分子结构可有效地阻碍晶体的极性生长与聚集.如图3所示,水溶液中样品 k 为极性生长占优势的粒径较大的长条状,而 TBAH 体系中样品 c 则由粒径较小的细长薄片状和球状颗粒组成.但是当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 8 时,10% TBAH 与 25% TMAH 体系中样品 h 与 j,其 XRD 粒径却跟水溶液中样品 l 相近(相同条件下,其他体系中样品 XRD 粒径均小于水溶液体系中样品),只是形貌不一样,如图3所示,样品 h 为小

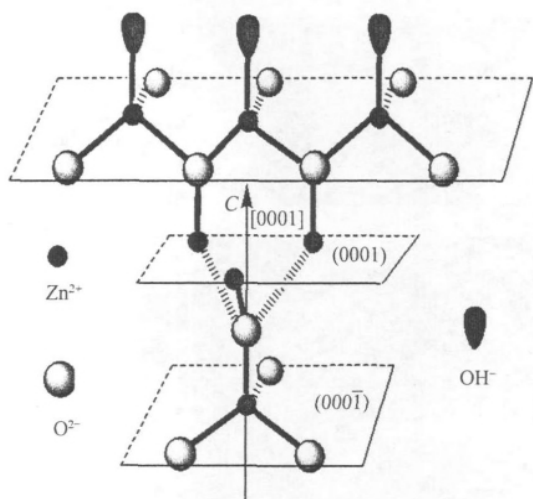


图 4 纳米 ZnO 的生长示意图

Fig. 4 Growth schematic diagram of ZnO nanostructures

圆片状, *j* 为球状, *l* 则是球状和细小长片状. 可知产生屏蔽作用的除了季铵阳离子外, 还有 OH^- .

季铵碱的浓度越大, 其阳离子越多, 对 ZnO 晶核的屏蔽能力越强, 导致样品粒径越小, 趋为小球状颗粒. 如表 1 所示, 25% TBAH 体系中的样品粒径总比同等条件下 10% TBAH 体系所得样品的粒径小; 图 3 所示, 10% TBAH 体系下样品 *h* 为圆片状, 而 25% TBAH 体系下样品 *d* 为较小的球状. 另外, 当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 0 时, 只有体系自身提供的 OH^- 参与反应, 生成少量的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. 由于此时季铵碱浓度相对过多, 屏蔽作用强, 则样品尺寸较小, 形貌为球状颗粒. 如表 1 所示, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 0 时, 粒径相对较小; 其中 25% TBAH 体系下样品 *a* 为球状, 如图 3 所示.

OH^- 的浓度直接影响着纳米 ZnO 样品的形貌尺寸. 由图 4 可知, 由于正极轴方向上 OH^- 悬键多, 过量的 NaOH 易吸附其上, 脱水生成 $\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{ONa})^{2-}$, 从而屏蔽晶核, 阻碍晶体极性生长. 当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) \geq 2$ 时, 随着 OH^- 浓度增加, 样品粒径均下降, 如表 1 所示 (TEAH 除外). OH^- 浓度越高, 越趋于球状颗粒, 如图 3 所示, 25% TBAH 体系下样品 *b* 为较大的圆片状, *c* 主要为细长薄片状, 而添加过量 OH^- 的 *d* 则为较小球状颗粒; 水溶液中样品 *k* 为长条状颗粒, 而添加过量 OH^- 的 *l* 则为球状和细小长片状.

生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的浓度增大, 晶体的生长率加快; 同时季铵阳离子浓度相对变小, 其对晶核的屏蔽作用减弱, 晶核更容易沿 *C* 轴生长, 成为偏长的片状

颗粒. 如图 3 所示, 25% TBAH 体系下样品 *e, c, f, g* 随着 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度变大, 颗粒由球状向长片状变化.

季铵阳离子结构越大, 则屏蔽晶核时引入的空间位阻越大, 屏蔽作用越好, 越能阻碍 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 在晶核界面上的生长. 如表 1 所示, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) \geq 2$ 时, 同一条件下, 25% TBAH 体系中样品粒径总比 25% TMAH 体系中样品小; 图 3 所示, TBAH 体系下样品 *d* 的粒径比 TMAH 体系下样品 *j* 的粒径小.

但是 TEAH 体系中 XRD 粒径及 SEM 形貌变化却与上述分析不符. 其原因除了空间位阻外, 体系自身碱性差异也对纳米 ZnO 的生长形貌产生影响. 由于 TEAH 碱性较强, 当 NaOH 添加量为 0.075 g 时, 体系中 OH^- 浓度已经过量至完全屏蔽晶核, 再添加 NaOH, 其屏蔽作用变化不大. 如表 1 所示, TEAH 体系中, NaOH 取 0.075 g 时, 粒径已最小, 之后随 NaOH 添加量增多保持不变. 当 NaOH 加入量为 0.30 g 时样品形貌特殊为多脚状结构, 如图 3i 所示. 而纳米 ZnO 出现多脚状形貌, 可能与体系的过饱和度相关^[6]. 本文中多脚状纳米 ZnO 仅在 TEAH 体系下得到, 其原因可能是由于前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 在 3 种季铵碱体系中的溶解能力不一致, 微波加热时 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的过饱和度在各体系中则不同. 只有在 TEAH 体系中, 前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 过饱和度才恰好合适, 多个小晶粒可以在多面体状 ZnO 晶核结构相容的外露晶面上共面取向连生, 放射性极性生长占优势, 形貌为多脚状. 在生长成多脚状的过程中, TEAH 除了屏蔽作用外, 其特殊的极性环境也可能导致晶核产生一些新的活性点让晶面各向异性生长.

3 结 论

在季铵碱体系下, 以水热反应为基础微波辅助快速合成了多种形貌纳米 ZnO 样品. 通过考察各因素对样品生长及形貌的影响, 可知季铵碱浓度越高, OH^- 浓度越高, 或者前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度越低, 所得粒径越小且越趋于球状. 在微波特殊的加热环境下, 季铵碱不但充当溶剂与微波吸收剂, 而且其阳离子对晶核有显著的屏蔽效应. 通过改变各因素, 在温和反应条件下实现了形貌可控, 得到球状、圆片状、细长薄片状及多脚状等纳米 ZnO. 25% TBAH 体系中, 不同条件下所制样品 XRD 粒径较小, 范围为 17~70 nm. 25% TEAH 体系中得到了多脚状结构颗粒, 各放射生长的棒脚直径约为 20 nm, 长约 80 nm.

参考文献:

- [1] 吕航, 成绍恒, 桑丹丹, 等. 在金刚石薄膜上生长微米/纳米结构氧化锌[J]. 超硬材料工程, 2008, 20(1): 8-10.
- [2] 田清波, 王玥, 尹衍升. 不同氧化物 (ZnO 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2) 对 SiO_2 - MgO - Al_2O_3 -F 玻璃陶瓷析晶的影响[J]. 陶瓷, 2005 (12): 21-23.
- [3] 程晓丽, 霍丽华, 徐英明, 等. 氧化锌纳米粉体的制备及其光催化性能研究[J]. 光散射学报, 2006, 18(4): 306-308.
- [4] 林璋, 张振, 杨乐夫, 等. 纳米氧化锌及负载沸石的抗菌性能研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(9): 1309-1313.
- [5] 李新华, 徐家跃, 申慧, 等. ZnO 晶体生长新方法研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(1): 21-24.
- [6] 曲江英, 王旭珍, 邹龙江. 微米棒构筑的多脚状 ZnO 水热合成及生长机理探讨[J]. 化工新型材料, 2006, 34(1): 24-26.
- [7] 陈政, 王玲玲, 赵晓鹏, 等. 多孔纳米氧化锌的模板法优化制备与电致发光特性[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 901-906.
- [8] Li Z H, Gebner A, Richters J P, et al. Hollow zinc oxide mesocrystals from an ionic liquid precursor (ILP) [J]. Advanced Materials, 2008, 20(7): 1279-1285.
- [9] Li Z H, Luan Y X, Mu T C, et al. Unusual nanostructured ZnO particles from an ionic liquid precursor [J]. Chemical Communications, 2009(10): 1258-1260.
- [10] Wang W W, Zhu Y J. Shape-controlled synthesis of zinc oxide by microwave heating using an imidazolium salt [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7(9): 1003-1005.
- [11] 徐晓冬, 高秀敏, 刘建清, 等. 微波辅助离子液体法在无机纳米材料合成中的应用[J]. 材料导报, 2008, 22(7): 53-55.
- [12] 邓崇海, 胡寒梅, 韩成良, 等. 简捷微波合成氧化锌纳米棒[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(2): 390-393.
- [13] 江浩, 胡俊青, 顾锋, 等. 花状 ZnO 超细结构的水热自组装[J]. 无机材料学报, 2009, 24(1): 69-72.
- [14] 李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 负离子配位多面体生长基元的理论模型与晶粒形貌[J]. 人工晶体学报, 1999, 28(2): 117-152.
- [15] Goharshadi E K, Ding Y L, Nancarrow P. Green synthesis of ZnO nanoparticles in a room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(8): 2057-2060.

Microwave-assisted Preparation of ZnO Nanostructures in Quaternary Ammonium Hydroxide Aqueous Solution

LIU Ling, LIN Jing-dong*, YANG Le-fu, LIAO Dai-wei

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: ZnO nanoparticles were synthesized by microwave heating, using $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as raw materials, in the solvent of quaternary ammonium hydroxide aqueous solution such as tetrabutyl ammonium hydroxide (TBAH). Fundamental characterizations by XRD and SEM were conducted for the nano-ZnO. By controlling experimental conditions, exclusive sphere-like, sheet-like, rod-like or multipod-like microcrystals could be synthesized in a very short period of time. The growth process of nano-ZnO samples was simply analysed. The results indicated that the large quaternary ammonium cation played an important role in the crystal growth process, and the particle size of nano-ZnO decreased with increasing concentration of quaternary ammonium base, concentration of OH^- or with decreasing concentration of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

Key words: ZnO nanoparticle; microwave-assisted; quaternary ammonium hydroxide aqueous solution