

ZnO/Al₂O₃复合纳米颗粒的制备与表征洪若瑜^{1,2}, 刘璐¹, 刘锋¹, 李洪钟²

(1. 苏州大学 化学化工学院 江苏省有机重点实验室, 江苏 苏州 215006; 2. 中国科学院 过程工程研究所 多相反应重点实验室, 北京 100080)

摘要: 为研究 ZnO/Al₂O₃ 复合纳米颗粒在涂料、化妆品等领域的应用, 采用直接沉淀法制备了纳米 ZnO, 用硫酸铝水解生成的 Al₂O₃ 对纳米 ZnO 进行了表面改性。采用 IR、TEM、SEM、XRD 等手段对改性前后的粉体进行表征。分析结果表明, 改性后粉体颗粒的团聚现象减轻。粉体的光催化降解甲基橙的实验研究表明, 改性后 ZnO 粉体的光催化活性明显下降, 进一步证明纳米 ZnO 颗粒表面存在 Al₂O₃ 的包覆层。

关键词: 纳米颗粒; 氧化锌; 三氧化二铝; 表面改性; 光催化

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2005)04-0010-04

Synthesis and Characterization of ZnO/Al₂O₃ NanoparticlesHONG Ruo-yu^{1,2}, LIU Lu¹, LIU Feng¹, LI Hong-zhong²

(1. Department of Chemistry Engineering, Key Lab of Organic Synthesis of Jiangsu Province, Soochow University, Suzhou 215006; 2. Key Lab of Multiphase Reaction, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: In order to study the ZnO/Al₂O₃ composite nanoparticles used in paintings and cosmetics, ZnO nanoparticles were prepared by homogeneous precipitation using ZnSO₄·7H₂O and NaOH, then they were coated with Al₂O₃ by the hydrolysis of Al₂(SO₄)₃. The prepared nanoparticles were characterized by IR, TEM, XRD and SEM. Comparing the SEM of ZnO and ZnO/Al₂O₃, it was found that the agglomeration of nanoparticles was greatly reduced. In addition, photodegradation of methyl orange in aqueous solution is performed using ZnO and ZnO/Al₂O₃ nanoparticles as photocatalysts. The results showed that the photocatalytic activity of ZnO/Al₂O₃ nanoparticles was reduced, which further illustrated that Al₂O₃ was coated on the surface of ZnO nanoparticles as a thin layer.

Key words: nanoparticles; ZnO; Al₂O₃; surface modification; photocatalysis

制备纳米颗粒的途径主要有物理法和化学法。化学沉淀法是制备纳米粉体的主要方法, 依其沉淀方式可分为: 直接沉淀法和均匀沉淀法两种。

收稿日期: 2005-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 20476065)、中国科学院多相反应重点实验室(编号: 2003-5)、国家教委留学回国基金的资助和江苏省有机合成重点实验室的课题资助。

第一作者简介: 洪若瑜(1966-), 男, 博士, 研究员。

均匀沉淀法是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢、均匀地释放出来, 所加入的沉淀剂并不直接与沉淀组分发生反应, 而是通过化学反应让沉淀剂在整个溶液中均匀、缓慢地析出, 让沉淀物均匀生成; 而直接沉淀法是使溶液中的某一种金属阳离子与沉淀剂直接发生化学反应而形成沉淀物, 具有简单、容易实现的优点。

在氧化锌的表面上包覆一层保护膜, 使氧化锌的表面和周围介质之间产生屏障, 从而降低氧化锌的光化学活性, 有利于提高氧化锌的分散性, 使纳米氧化锌涂料的耐光性、耐候性提高。而氧化铝可以反射部分紫外线, 使用氧化铝改性的纳米氧化锌其光化学活性降低, 从而提高涂料的抗粉化性能。本文首先以 ZnSO₄·7H₂O 和 NaOH 为原料, 采用直接沉淀法制备了纳米氧化锌, 然后用 Al₂(SO₄)₃ 水解生成的 Al₂O₃ 对纳米氧化锌进行了表面改性。最后对改性前后粉体的光催化性能进行了实验研究。

1 实验

1.1 试剂

硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O); 氢氧化钠(NaOH); 碳酸氢铵(NH₄HCO₃); 聚乙二醇; 己二胺四己酸二钠(C₁₀H₁₄N₄O₈·2H₂O); 硫酸铝[Al₂(SO₄)₃]; 硫酸(H₂SO₄); 氨水(NH₃·H₂O); 无水乙醇(CH₃CH₂OH)。以上所有药品均为分析纯。

1.2 纳米氧化锌的制备

1.2.1 制备

将 ZnSO₄·7H₂O 和 NaOH 分别溶于去离子水中配成溶液。将硫酸锌溶液置于 1000 mL 装有机搅拌器的烧瓶中, 在搅拌下, 从一侧滴加氢氧化钠溶液。滴加完毕后, 继续搅拌 0.5 h 使反应完全。然后将一定量的表面活性剂加入到反应体系中, 搅拌下溶解。0.5 h 后, 溶解于 50 mL 去离子水中, 在搅拌下滴入 50 mL NH₄HCO₃ 稀溶液, 继续反应 1 h。沉淀物经过滤, 洗涤, 并在 100 °C 下真空干燥 12 h。然后

在 400~500 °C 下煅烧 2~4 h, 得到纳米 ZnO 粉体。

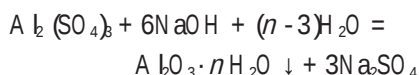
1.2.2 样品测试

以 H-600 型透射电镜(TEM)观察在不同反应条件下生成的氧化锌晶粒尺寸;用红外光谱仪测定反应生成的中间产物热分解前后的变化,以得到热处理过程中基团结构变化的信息;以 DMAX-IIIC 型 XRD 进行物相结构分析;以 S-570 型扫描电镜(SEM)观察粒子的形貌。

1.3 包覆实验

1.3.1 实验原理

将 ZnO 的浆液(ZnO 浆液的浓度控制在 20%~30%)先超声波分散,再磁力搅拌,使纳米 ZnO 颗粒充分分散。然后于 60~80 °C 下加入包膜剂——水溶性的铝盐 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的用量为 ZnO 质量的 1%~5% (以 Al_2O_3 计),配制成含 Al_2O_3 为 30~100 g/L 的溶液,用碱中和至 pH=8.5~11,使铝在 ZnO 颗粒表面以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀析出,理论研究揭示,包覆的 Al_2O_3 约有 50%~75% 是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式存在,其余是以无定形水凝胶的形式存在。反应式为:



处理温度一般控制在 50~80 °C,使生成的膜结构致密,也可以加热至 100 °C 以提高反应速度。一般来说,速度快则生成海绵状膜,使产品遮盖力高,但吸油量也高。欲得到均匀致密的膜,常使中和反应缓慢延续至 5 h 以上,继续搅拌 0.5 h 后冷却。这种表层状膜的特征是(1)包膜厚度基本均匀,并且是连续的(2)不是单纯的物理包膜,而是一种化学键合,这种化学结合的包膜可以保护核体免受化学侵蚀。

1.3.2 包覆过程

预分散:将含 20%~30% 的 ZnO 浆液超声波震荡 20 min,磁力搅拌 45 min。

包膜过程:分别在 60 °C 和 80 °C 下,加入包膜剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学计量控制在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}_2=2\% \sim 3\%$ (以质量计),用 NaOH 溶液(浓度为 10%)调节溶液的 pH 值至 9~10,并保持该 pH 值。反应持续 1~2 h。之后,用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液调节溶液的 pH 值至中性,继续搅拌 0.5 h。

洗涤:冷却后,迅速抽滤,分别用蒸馏水、pH=9 的氨水以及无水乙醇洗涤两次。

干燥:先于真空箱中干燥,将干燥好的产品研磨后,再于 200 °C 烘 2 h。

1.3.3 样品测试

用红外光谱仪测定氧化锌包覆前后的变化,以得到包覆前后基团结构变化的信息;以 DMAX-IIIC 型 XRD 对包覆后的产品进行物相结构分析;以 S-570 型 SEM 观察包覆后粒子的形貌;以 H-600 型 TEM 观察包覆后粒子的尺寸。

1.4 光催化

1.4.1 实验原理

光催化反应在中空玻璃管(内管直径约为 4 cm,水冷夹套的厚度为 1 cm,管身高为 10 cm)中进行,溶液体积约占玻璃管总容积的 1/2,紫外灯光管高度距液面约 16 cm,经过转子流量计的空气由玻璃管下方一小孔中通入,孔径直径约 1~2 mm,在玻璃管的水冷夹套中通入冷却水以保持反应在恒温的环境中进行。

1.4.2 实验过程和样品测试

量取 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的甲基橙溶液 100 mL,加入纳米 ZnO 粉体 0.4 g,磁力搅拌 20 min 后,置于自制的光催化反应装置中进行实验,每 20 min 后搅拌悬浮液一次,每隔 1 h 取样,持续 6~7 h,离心分离后取其上层清液。利用紫外可见分光光度计在 240~242 nm 处测定溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 红外分析(IR)

从图 1-a~图 1-c 可以看出纳米 ZnO 改性前后的表面特性变化。改性前,ZnO 的红外光谱图中有 995.3、910.5 cm^{-1} 等吸收峰,改性后这些吸收峰消失,增加了 871.9 cm^{-1} 的吸收峰,可确定为 $\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}$ 的吸收峰。

2.2 X 射线衍射分析(XRD)

从图 2(a)中可以看出尽管是纳米级的 ZnO,但它的衍射峰仍相当尖锐,这表明粉体的结晶性好,是具有六方晶系结构的 ZnO;在粉末衍射图上无其它杂质峰的存在,说明产物 ZnO 的纯度高。

图 2(b)和图 2(c)是在不同实验条件下改性得到的纳米 ZnO/ Al_2O_3 颗粒的 XRD 谱图。两图相同,证明在一定范围内温度和 pH 值不会对物质晶相造成影响。把图 2 的 3 个图进行比较也非常相似,经检查均未发现氧化铝的衍射峰,但可能含有微量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,这表明 ZnO 表面包覆的化合物是非晶态的氧化铝和微量铝的氢氧化物。

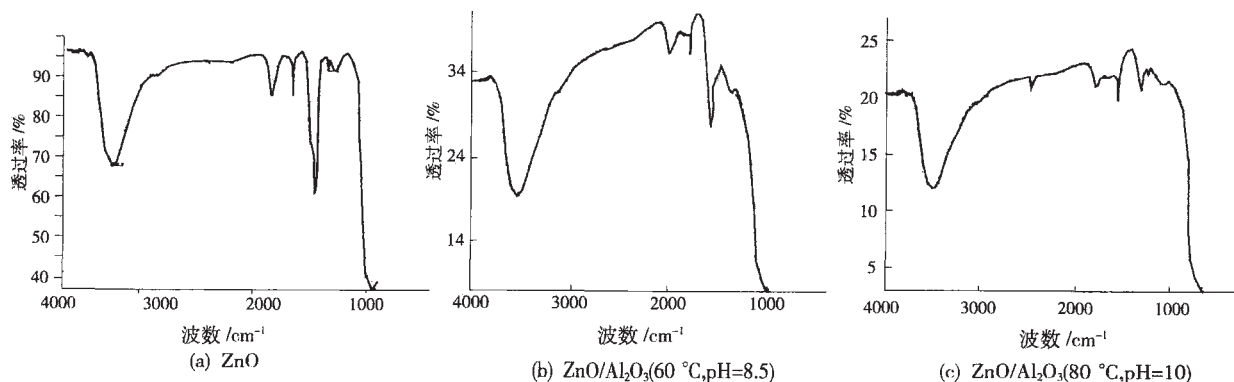


图 1 ZnO 和 ZnO/Al₂O₃ 的 IR 图谱

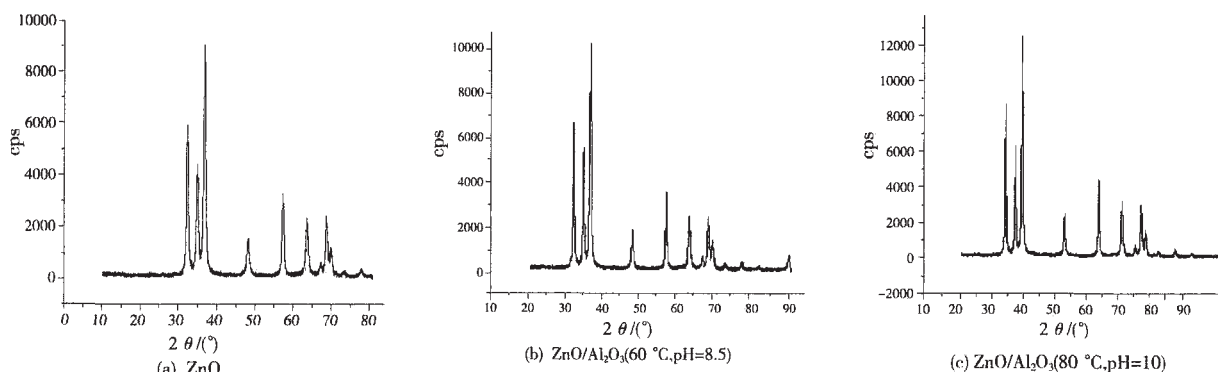


图 2 ZnO 和 ZnO/Al₂O₃ 的 XRD 图谱

2.3 透射电镜(TEM)

图 3 的 5 个图为采用不同浓度的原料制备的纳米 ZnO 的 TEM 照片, 相应的粒径值列于表 1 中。从表 1 可以看出, 在一定浓度范围内制备的是纳米

级 ZnO。

比较图 3-(a)-(e), 可以看出, 当 ZnSO₄·7H₂O 的浓度为 0.0390 g/mL、NaOH 的浓度为 0.020 g/mL 时, 制备的 ZnO 分散性最好, 最适合作为包覆实验的粉体。

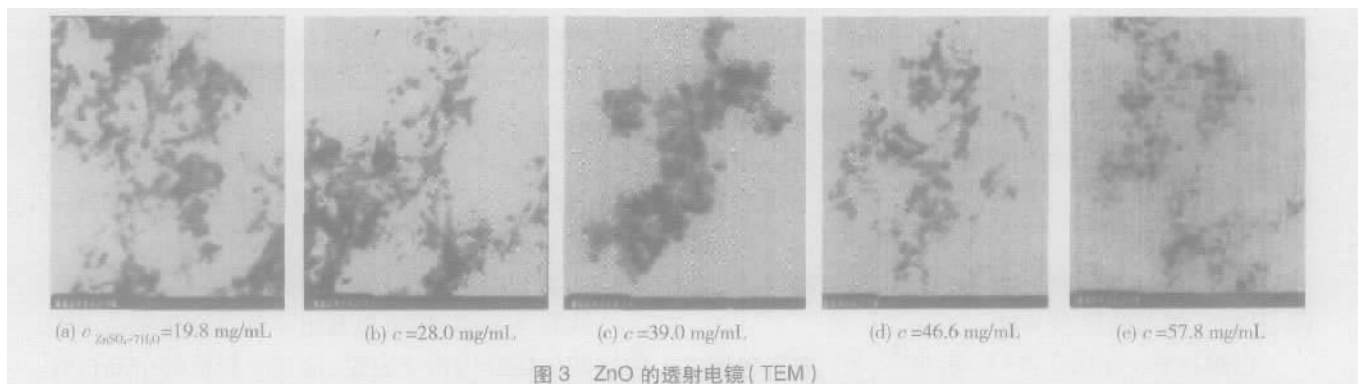


图 3 ZnO 的透射电镜(TEM)

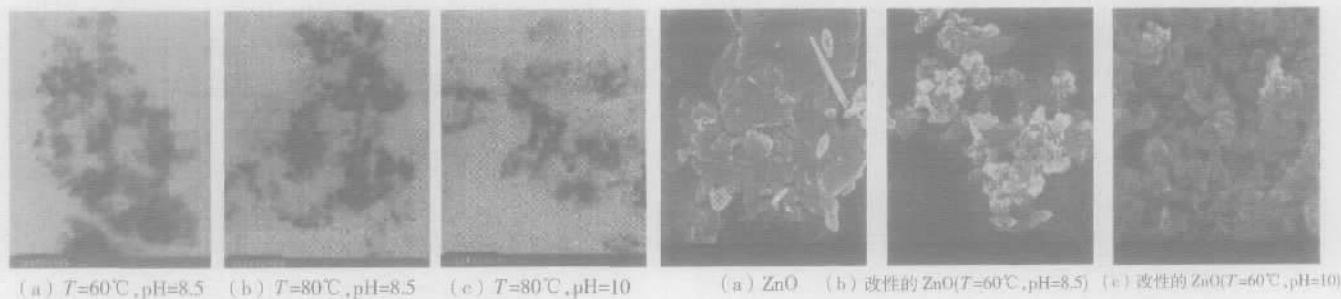


图 4 ZnO/Al₂O₃ 的透射电镜(TEM)

图 5 ZnO 和 ZnO/Al₂O₃ 的扫描电镜(SEM)

表1 不同浓度下制备的 ZnO 的粒径

$\rho(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\rho(\text{NaOH})$ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\rho(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	w (己二胺四 己酸钠)%	粒径 /nm
0.0198	0.010	0.040	1.5	31
0.0280	0.014	0.056	1.5	25
0.0390	0.020	0.080	1.5	50
0.0466	0.024	0.096	1.5	24
0.0578	0.030	0.120	1.5	20

图 4- (a)- (c)为改性后的纳米 ZnO 的 TEM , 其中图 4- (a)为 60 °C、pH=8.5 条件下进行包覆实验得到的产品, 由图可见此条件下的产品团聚现象较为严重 ;图 4- (b)为 80 °C、pH=8.5 条件下进行包覆实验得到的产品。由图可见 , 该条件下产品的团聚现象已大为减轻 , 而图 4- (c)为 80 °C、pH=10 条件下进行包覆实验得到的产品。 由图可见 , 此条件下的产品团聚现象进一步减轻, 产品粒径约为 20 nm , 且粒度均匀, 分散性较好。

2.4 扫描电镜(SEM)

扫描电镜(SEM)分析表明, 改性前的纳米氧化锌颗粒较大, 可能是由于团聚现象较为严重(见图 5 - (a)); 而改性后的产品, 其粒径减小, 团聚现象减轻。但是分析图 5- (b)和图 5- (c)显示的结果, 发现在不同的实验条件下得到的产品其形貌也是不同的, 在 80 °C、pH=10 时(图 5- (c))得到的产品, 其产品形貌较 60 °C、pH=8.5 时(图 5- (b))的产品形貌好, 粒度更均匀, 团聚现象更小。温度较高有利于团聚体分散, 所以 80 °C 下的产品形貌较 60 °C 要好。

纳米 ZnO 包膜质量与其在水中的分散性有很大关系, 包膜前必须保证纳米 ZnO 在浆液中得到良好分散。纳米 ZnO 颗粒表面带电荷, 由于颗粒表面带有电荷, 溶液中一些带反号电荷的粒子靠库仑引力紧密吸附在颗粒表面构成吸附层, 形成双电层, 由此产生 Zeta 电位。Zeta 电位越大, 由颗粒的双电层产生的斥力越大, 越有利于颗粒分散, 当颗粒的 Zeta 电位等于 0 时 (即等电点), 颗粒之间的库仑排斥力将完全消失。当库仑排斥力远小于范德华力时, 颗粒将发生团聚。pH=10 时纳米 ZnO 的 Zeta 电位比 pH=8.5 时的 Zeta 电位大, 故更有利于纳米粒子的分散, 团聚现象减轻。

2.5 UV-vis 分析

ZnO 纳米粉体和 A l₂O₃ 包覆的纳米 ZnO 粉体光催化降解甲基橙溶液, 降解液在约 240~242 nm 的

UV-vis 吸光度数据示于表 2。

表2 ZnO 纳米粉体 A l₂O₃ 包覆前后光催化降解甲基橙溶液的 UV-vis 吸光度

取样时间 /h	0	1	2	3	4	5
A l ₂ O ₃ 包覆前吸光度(abs)	1.250	1.201	1.175	1.147	1.112	1.089
A l ₂ O ₃ 包覆后吸光度(abs)	1.250	1.216	1.195	1.164	1.123	1.194

从表 2 中可以看出, 反应 1 h 为甲基橙溶液吸光度下降幅度最大的时间, A l₂O₃ 包覆前的 ZnO 纳米粉体下降了 3.9% , 而 A l₂O₃ 包覆后则下降了 2.7% , 随后吸光度下降幅度逐步减缓。5 h 后, A l₂O₃ 包覆前下降了 12.9% , 而 A l₂O₃ 包覆后则下降了 4.5% , 这说明 ZnO 纳米粉体具有良好的光催化性能。而且 ZnO 纳米粉体包覆 A l₂O₃ 前后的吸光度差异, 也进一步说明了 A l₂O₃ 已在纳米 ZnO 表面形成了包覆层, 从而降低了纳米 ZnO 的光催化活性, 这与 IR 的分析结果是吻合的。

3 结 论

本实验采用不同浓度的 ZnSO₄·7H₂O 和 NaOH , 使用沉淀法制备纳米 ZnO , 并用硫酸铝水解生成的 A l₂O₃ 对纳米氧化锌进行了表面改性, 进行了光催化实验, 得出如下结论 : (1) ZnSO₄·7H₂O 的浓度为 0.0390 g/mL , NaOH 的浓度为 0.020 g/mL 时, 制得的纳米氧化锌的分散性最好, 适合作为包覆实验的粉体。ZnO 表面包覆的化合物是非晶态的氧化铝和微量铝的氢氧化物。 (2) 改性后的粉体分散性得到很大改善, 粒度更为细小均匀。 (3) 在 80 °C 和 pH=10 时进行包覆实验的条件最佳。 (4) 制备的纳米氧化锌粉体具有良好的光催化性能, 其表面经 A l₂O₃ 包覆后能大幅降低其光催化活性。

参考文献 :

- [1] Xia H ai- long , Tang Fang- qiong. Surface synthesis of zinc oxide nanoparticle on silica sphere: preparation and characterization [J]. J Phys Chem B , 2003, 107: 9175- 9178.
- [2] Gouvea C A K , W ypych F , Moraes S G , et al. Semiconductor- assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution [J]. Chem osphere, 2000, 40: 433- 440.