

氧化锌纳米材料的合成、结构表征、光学及催化性能

魏贵明¹, 杜记民², 戎豪杰², 张德静²

(1. 安阳师范学院图书馆, 河南 安阳 455002; 2. 安阳师范学院化学与化工学院, 河南 安阳 455002)

摘 要: 以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 为表面活性剂, 采用水热法合成了不同形态的氧化锌。利用 X-ray 粉末衍射仪 (Powder X-ray Diffractometer, XRD)、红外光谱仪 (Infrared Spectrometer, IR)、场发射扫描电镜表征所合成材料的结构和形貌。用紫外可见光度计、荧光光度计研究了氧化锌的光学性能。为了评估氧化锌的催化性能, 进行了纳米氧化锌对乙酸和正丁醇合成乙酸正丁酯的催化实验。实验结果表明, 纳米氧化锌对酯化反应具有很好的催化作用, 催化活性与颗粒大小有一定的关系。

关键词: 氧化锌; 合成; 水热法; 表征; 催化

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)03-0054-07

引 言

自从 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 纳米材料因具有许多奇异的化学性质而引起了人们的极大兴趣。近年来, 器件的高度集成和微小化也对材料的尺寸和形貌提出了更高的要求。随着研究的不断深入, 各种新颖的纳米材料相继发现并因其潜在的应用价值而被广泛研究。与宏观材料比较, 纳米材料由于具有量子效应、小尺寸效应、表面效应及隧道效应而体现出良好的光、电、磁、催化等性能。

氧化锌是重要的 II-VI 族氧化物半导体, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 属于宽半导体带材料。由于量子尺寸及小尺寸效应, 纳米 ZnO 表现出特殊性质, 广泛地被应用于光电转换^[2]、光催化^[3]以及气体传感器^[4]等领域。研究发现不同形态的氧化锌具有许多优异的性能, 因此, 氧化锌的形态控制成为研究的热点之

一。研究者在充分发挥材料本征特性的同时开始注重对无机材料尺寸及形貌的控制, 来调节氧化锌的性能, 满足不同领域的应用。目前, ZnO 纳米材料的制备方法主要有气相沉积法^[5]、模板法^[6]、及微乳液法^[7]等。其中, 水热法^[8-9]因设备简单、易于操作而广泛用来合成纳米氧化锌材料。

乙酸正丁酯, 主要作为溶剂广泛应用于化工、制药、香料等行业。因其良好的性能和广泛的用途, 国内外市场供不应求。目前, 工业生产中的乙酸正丁酯一般采用浓硫酸催化合成乙酸正丁酯^[10], 但由于浓硫酸的氧化性和脱水性, 此工艺存在着副反应多、产率低、流程长、污染环境、腐蚀设备等问题。从提高反应的产率和注重环保为目的, 需要寻找价廉、高效、反应条件温和、后处理简单、易回收、可重复使用、无污染的绿色反应介质和催化剂。因此, 开发催化活性高和环保型的合成乙酸酯类的催化剂成为人们研究的重点^[11-12]。

收稿日期: 2011-04-06; 修回日期: 2011-04-28

基金项目: 教育部回国人员启动基金项目; 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010A150001); 安阳师范学院青年骨干教师项目(J10625)

作者简介: 魏贵明(1975-), 女, 助理管理员, 从事纳米材料的合成及性能研究。E-mail: djm@iccas.ac.cn。

以纳米 ZnO 为催化剂催化合成乙酸正丁酯,该反应催化剂用量少,反应时间短,产品易于分离,产品颜色无色透明,酯化率较高,不腐蚀设备,对环境无污染,具有一定的应用价值^[3]。因此,本文利用水热法制备出了不同形态下的 ZnO 纳米材料,考察了反应条件对 ZnO 的尺寸和形貌的影响,研究了 ZnO 纳米材料的光学和催化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

二水合醋酸锌(分析纯);十六烷基三甲基铵溴化胺(CTAB,分析纯);氢氧化钠(分析纯);冰乙酸(分析纯);正丁醇(分析纯);所有主要试剂从国药集团购买。

催化剂的表征及产物分析的仪器。红外光谱(美国 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪);TG-DSC 差热分析(德国 STA 409PC 型同步热分析仪);X-ray 粉末衍射(日本理学 Rigaku Ultima III 型 X-衍射仪);气-质联用仪(美国安捷伦公司生产 GC/MS 7890A-5975C 气-质联用仪);冷场发射 JSM-6701F 扫描电镜。

1.2 实验方法

先称取 0.250 0 g 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 份,分别用 10.00 mL 蒸馏水溶解于烧杯中,编号 1、2、3。在编号 1、2、3 的烧杯中依次加入 0.030 0、0.060 0、0.120 0 g 的 CTAB 表面活性剂,搅拌使其溶解;然后称取 2.100 0 g 的 NaOH 固体,用 30 mL 蒸馏水溶解于烧杯中;在磁力搅拌下,在编号 1、2、3 的烧杯中滴加新配制的 NaOH 溶液,直至生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀刚好消失;最后将编号为 1、2、3 的烧杯中的溶液依次转移至编号为 1、2、3 的体积为 40.00 mL 的聚四氟乙烯高压容器中,放入烘箱中,在 180 °C 下加热 15 h;反应结束后,自然冷却,取出产品,用去离子水反复洗涤,然后放入离心管,用离心机离心之后,倒出液体,将产品放入 80 °C 的烘箱中烘干,得 ZnO 纳米产品。在其它条件和操作不改变的情况下,将反应温度分别

控制在 150 °C、120 °C 的条件下进行,依次获得另外 6 个样品。

1.3 产品的结构及光学性能表征方法

催化剂的结构表征,用日本理学 Rigaku Ultima III 型 X-衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线源,衍射分析条件为,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 8 °/min,扫描范围 10°~90°。催化剂的形貌表征,用 FESEM(JEOL JSM-6701F),电压 15 kV。催化剂的光学性质用 WFZ-26A 型紫外可见光度计及荧光光谱仪进行测定。配制浓度为 20 mg/L 溶液,进行紫外测定。催化剂的红外光谱,用红外光谱仪对纳米 ZnO 样品进行测试,测试试样采用较为严格的定量程序制备,每个试样重约 75 mg,其中纳米 ZnO 为 5 mg, KBr 为 70 mg,粉未经充分研磨并搅拌均匀后压制成薄片状。扫描范围为 500~400 0 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4 氧化锌催化反应下的酯化反应

在装有搅拌器、温度计、分水器的三颈瓶中,加入一定量的冰乙酸、正丁醇和催化剂纳米 ZnO,采用酸碱滴定法测定反应物的起始酸值,缓慢加热升温,保持 80 °C 恒温 20 min,然后再回流反应 3h,停止加热,冷却,测反应结束时的酸值,计算反应的酯化率。过滤反应后的混合物,除去催化剂,滤液经饱和 NaHCO_3 溶液洗至不产生 CO_2 气体,再用水、饱和 NaCl 溶液洗至中性,加无水 MgSO_4 干燥后得乙酸正丁酯粗产品,经常压蒸馏,收集 124~128 °C 馏份,得无色透明的乙酸正丁酯产品。

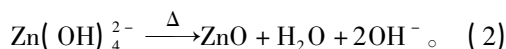
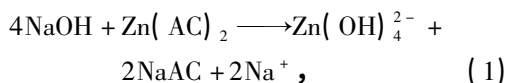
酸值是衡量酯化反应程度的重要理化指标,在酯化反应过程中,通过酸碱滴定的方法来确定反应前后的酸值,然后计算反应的酯化率。反应开始,取 1.00 mL 的反应混合物溶于 19.00 mL 的无水乙醇中,以酚酞做指示剂。用适当浓度的 NaOH 溶液来滴定混合物,测出混合物中酸的含量。反应结束,取 1.00 mL 的混合物溶于 19.00 mL 的无水乙醇中,同样的方法测出混合物中酸的含量。酯化率计算公式为:

酯化率(%) = $\frac{\text{反应起始酸值} - \text{反应结束酸值}}{\text{反应起始酸值}} \times 100$ 。

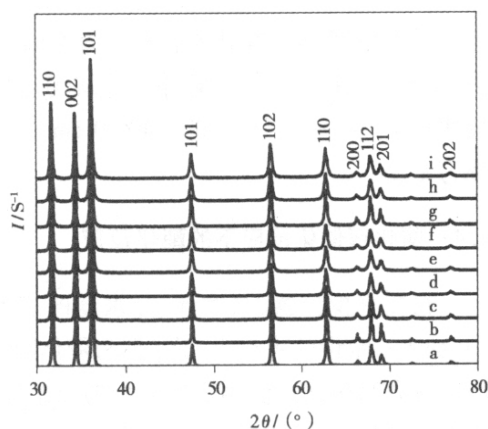
2 结果与讨论

2.1 产品的 XRD 分析

在反应体系中,氧化锌生成反应描述如下:



由反应方程式(1)可知,在碱性条件下,络合 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 可以生成。根据反应方程式(2)可知,络合离子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 经过加热可以生长 ZnO。



(a) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO (180 °C); (b) 为 CTAB 加入量 0.060 0 g 的 ZnO (180 °C); (c) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO (180 °C); (d) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO (150 °C); (e) 为 CTAB 加入量 0.060 0 g 的 ZnO (150 °C); (f) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO (150 °C); (g) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO (120 °C); (h) 为 CTAB 加入量 0.060 0 g 的 ZnO (120 °C); (i) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO (120 °C)

图 1 ZnO 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ZnO synthesized with

(a) 0.030 0 g of CTAB at 180 °C; (b) 0.060 0 g of CTAB at 180 °C; (c) 0.120 0 g of CTAB at 180 °C; (d) 0.030 0 g of CTAB at 150 °C; (e) 0.060 0 g of CTAB at 150 °C; (f) 0.120 0 g of CTAB at 150 °C; (g) 0.030 0 g of CTAB at 120 °C; (h) 0.060 0 g of CTAB at 120 °C; (i) 0.120 0 g of CTAB at 120 °C

利用 X-衍射仪分别对 ZnO 进行 XRD 测

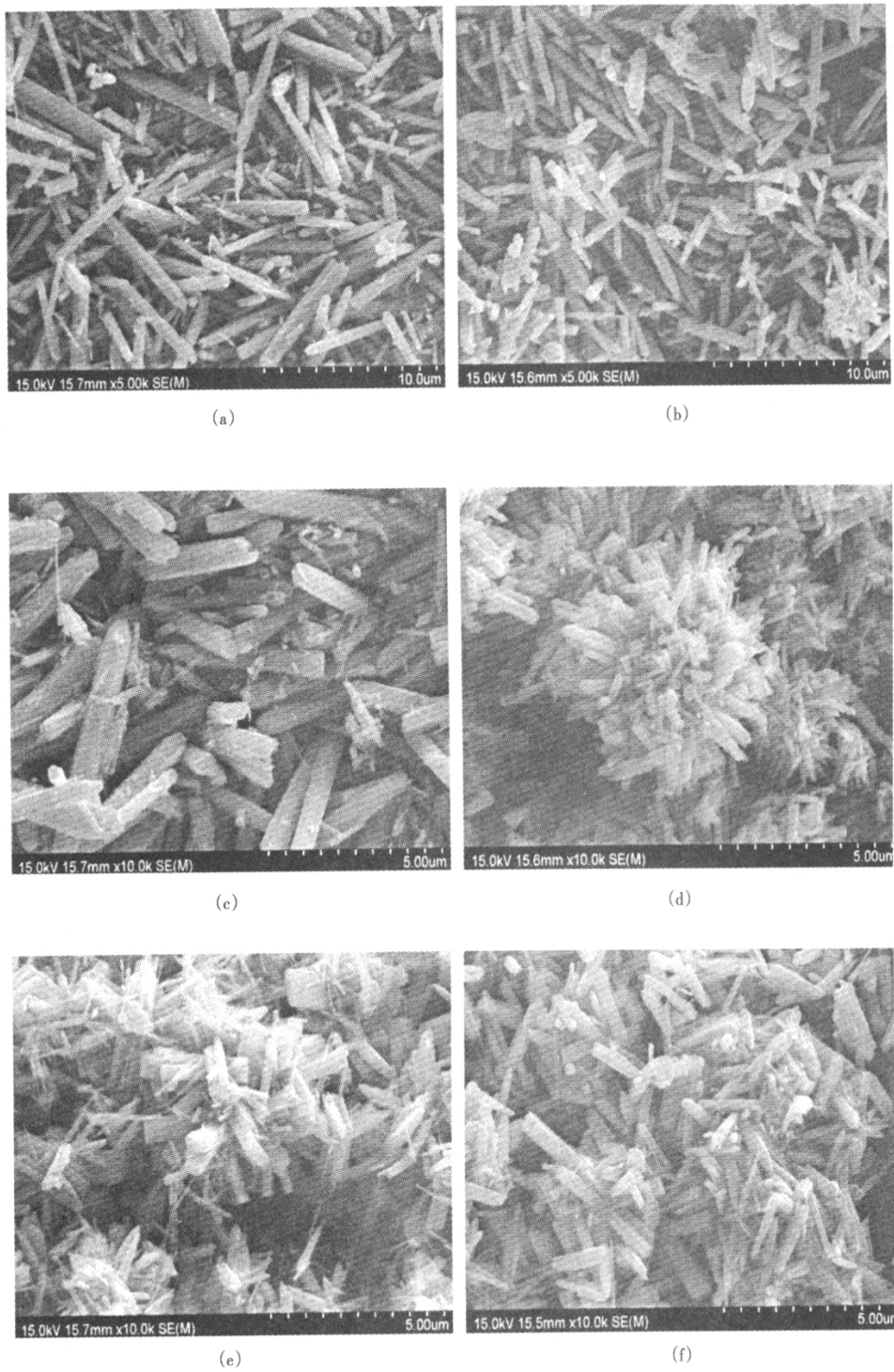
定。如图 1 所示, ZnO 衍射晶面为 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(102), 根据衍射晶面, 所合成 ZnO 属于六方晶相, 空间群为 $P63mc$, 与 ZnO 的标准 XRD 图谱(JCPDS 卡片 36-1451, $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$) 一致。

2.2 产品的 SEM 分析

样品的扫描电镜(SEM)照片如图 2 中所示。由照片(a)、(b)、(c)可知,在表面活性剂 CTAB 的质量为 0.120 0 g 时,所得样品形貌均为 ZnO 纳米棒, ZnO 纳米棒长度不均匀,其长度 5 ~ 10 μm ,其横截面的宽度 100 ~ 500 nm。通过对照片(a)、(b)、(c) SEM 氧化锌照片仔细观察可知,在其他反应条件恒定时,改变体系的反应温度分别为 180、150、120 °C 时,合成的 ZnO 纳米棒长度逐渐变小。在图 2 中,(d)、(e)和(f) ZnO 是在 0.030 0 g 表面活性剂 CTAB,反应温度分别为 180、150、120 °C 时所制备的。通过对(d)、(e)和(f) ZnO 的 SEM 照片分析可知,(d)、(e)和(f) ZnO 纳米材料是 ZnO 纳米棒聚集而呈现“花状”,这由于表面活性剂量减少时, ZnO 晶核之间的作用力增强,遵守反应体系热力学能量低的原理而自组装形成的。另外,合成的(d)、(e)和(f)氧化锌 SEM 照片可以看出,当体系的反应温度分别 180、150、120 °C 时,所合成的氧化锌纳米材料聚集程度逐渐降低。

2.3 产品的红外光谱分析

图 3 为纳米 ZnO 样品的红外吸收光谱测试结果。在谱图上 3 650 ~ 3 600 cm^{-1} 附近的吸收峰^[7]为氧化锌吸附水的 O-H 振动吸收。此外,羟基配位化合物在 1 200 cm^{-1} 以下会出现 MOH 弯曲振动的模式,在图中 1 054 cm^{-1} 处的吸收峰应该为 Zn-OH 弯曲振动的峰。在 850 cm^{-1} 处出现吸收峰可能是 OH 在两个金属之间成桥的桥 OH 基弯曲振动的模式^[8]。在图谱中, 510 cm^{-1} 附近出现的峰为 ZnO 纳米的 Zn-O 化学键吸收振动峰。

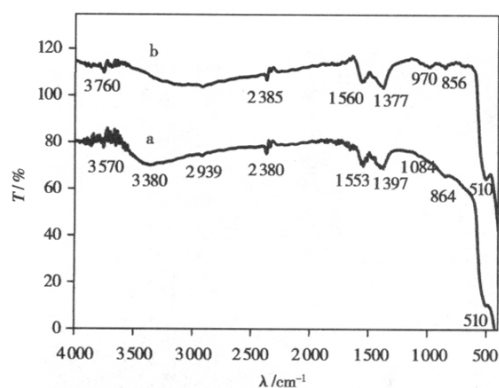


(a) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(180 ℃); (b) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(150 ℃); (c) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(120 ℃); (d) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO(180 ℃); (e) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO(150 ℃); (f) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO(120 ℃)

图 2 氧化锌的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of ZnO synthesized with

(a) 0.120 0 g of CTAB at 180 ℃ ; (b) 0.120 0 g of CTAB at 150 ℃ ; (c) 0.120 0 g of CTAB at 120 ℃ ; (d) 0.030 0 g of CTAB at 180 ℃ ; (e) 0.030 0 g of CTAB at 150 ℃ ; (f) 0.030 0 g of CTAB at 120 ℃



(a) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(120 °C); (b) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(150 °C)

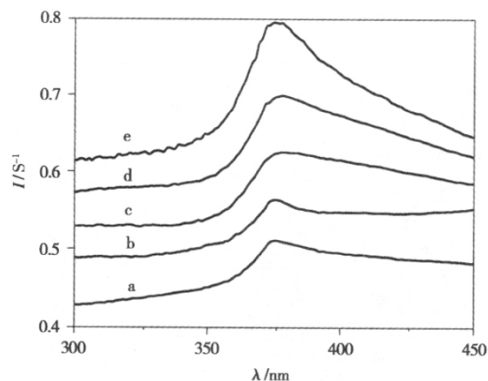
图 3 为 ZnO 的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of ZnO synthesized with

(a) 0.120 0 g of CTAB at 120 °C and (b) 0.120 0 g of CTAB at 150 °C

2.4 产品的紫外—可见光(UV-vis)分析

图 4 为氧化锌的紫外图谱测试结果。纳米 ZnO 样品对紫外波段有较强的吸收能力,主要来源于它的半导体性质,即在紫外光照射下,



(a) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO(180 °C); (b) 为 CTAB 加入量 0.060 0 g 的 ZnO(150 °C); (c) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(120 °C); (d) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(150 °C); (e) 为 CTAB 加入量 0.060 0 g 的 ZnO(120 °C)

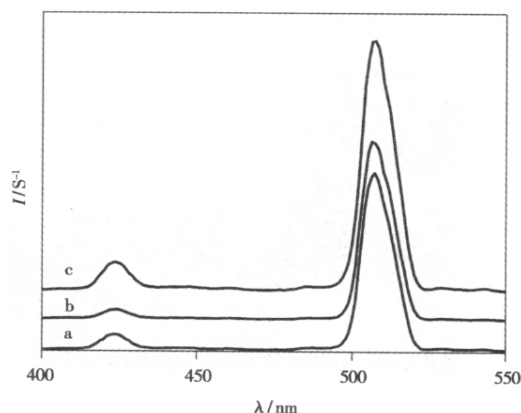
图 4 ZnO 紫外光谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of ZnO synthesized with (a) 0.030 0 g of CTAB at 180 °C; (b) 0.060 0 g of CTAB at 150 °C; (c) 0.120 0 g of CTAB at 120 °C; (d) 0.120 0 g of CTAB at 150 °C; (e) 0.060 0 g of CTAB at 120 °C

电子被激发由价带向导带跃迁引起的紫外光吸收。在我们的实验中,为了测定所合成 ZnO 纳米材料的吸光性能,利用 WFZ-26A 型紫外分光光度计,在一定浓度氧化锌的紫外光谱,分别测出它们在各个谱带的紫外吸收峰的位置。图中所示为上述 5 个样品氧化锌粉(六方晶系)的紫外—可见光吸收特性测试结果。5 种纳米 ZnO 样品在可见光波段几乎没有吸收能力,而在紫外波段却有着吸收能力,吸收峰在 372 nm,相对应带宽宽度 3.33 eV,这与 ZnO 粉末的禁带宽度(3.37 eV)相一致。纳米 ZnO 粉末的紫外吸收相对较弱,这与所合成 ZnO 纳米的晶体缺陷比较多及所用测定方法有关。

2.5 产品的荧光分析

图 5 为纳米 ZnO 样品的光致发光光谱测试结果。如图,在光致发光光谱(PL)中有两个峰,波长分别在 423 nm 和 507 nm,这两个峰都是因为晶体缺陷引起的。引起可见光发射的本征缺陷^[4-14]主要有氧空位(V_o)、锌空位(V_{zn})、氧填隙(O_i)、锌填隙(Zn_i)和氧错位($O-Zn$)等。样品在波长 423 nm 荧光峰的波段处有较弱的峰,可能是导带到价带顶上 V_{zn}]



(a) 为 CTAB 加入量 0.060 0 g 的 ZnO(180 °C); (b) 为 CTAB 加入量 0.030 0 g 的 ZnO(150 °C); (c) 为 CTAB 加入量 0.120 0 g 的 ZnO(120 °C)

图 5 ZnO 光致发光光谱图

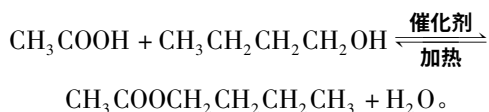
Fig. 5 Photoluminescence spectra of ZnO synthesized with

(a) 0.060 0 g of CTAB at 180 °C; (b) 0.030 0 g of CTAB at 150 °C; (c) 0.120 0 g of CTAB at 120 °C

或 O_i 受主能级的跃迁及 V_o 形成的跃迁等引起的。考虑到 ZnO 是 Zn 原子和 O 原子交替呈六方密堆积排列,空位增加的可能性比填隙更大, O_i 增加而 V_o 减少,从而蓝光很可能来自于导带到 V_{Zn} 或者 O_i 形成的跃迁。对于较宽的 507 nm 蓝绿波段的发光峰,与氧空位有关,可能是 Zn_i 施主到 O_i 受主的跃迁引起的。同时, Zn_i 跃迁到 V_{Zn} 也可能产生该波段发光,峰的产生是 ZnO 的氧空位缺陷和位错共同作用的结果。

2.6 催化性能

为了评估合成材料的催化性能,催化反应条件为酸、醇物质的量比为 1:2,催化剂用量为 0.800 0 g,回流反应时间为 3.0 h,反应温度控制在 91 ~ 116 ℃。酯化反应的反应方程式为



从表 1 可知,纳米 ZnO 对乙酸正丁酯的合成反应具有较高的催化活性。通过酸碱滴定的方法来确定反应前后的酸值,然后计算反应的酯化率,酯化率可达 85.97%。不同的合成条件制备的氧化锌纳米材料的催化性能不同。根据相关文献^[2],不同形态的氧化锌的催化性能不相同,这可能与氧化锌的比表面积大小有关。

表 1 酯化反应中氧化锌纳米材料的催化效果

Table 1 Catalytic efficiency of ZnO nanomaterials for esterification

催化剂(ZnO)	转化率/%
1	84.15
2	83.58
3	82.98
4	82.95
5	80.31
6	85.97
7	84.27
8	83.88
9	83.99

3 结 论

本实验利用水热方法合成了纳米尺寸的 ZnO 材料,调节不同的反应条件能制备不同形态的 ZnO。通过纳米 ZnO 的结构及形貌表征发现,所合成的纳米氧化锌纯度高,颗粒直径大小与温度有关系。从紫外吸收光谱及光致发光光谱的分析可以得出,所合成的氧化锌纳米材料存在一定的晶体缺陷。另外,进行了纳米 ZnO 作为催化剂催化合成乙酸正丁酯,反应条件温和,不腐蚀设备,无三废污染,分离提纯操作简便,催化剂可重复使用,酯化率较高,具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348) : 56 - 58.
- [2] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, *et al.* Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films [J]. Appl. Phys. Lett. 1998, 73(25) : 3656 - 3658.
- [3] 丁士文,张绍岩,刘淑娟,等. 直接沉淀法制备纳米 ZnO 及其光催化性能 [J]. 无机化学学报, 2002, 18(10) : 1015 - 1019.
- [4] 沈如娟,贾殿赠,知永民,等. 纳米 ZnO 的固相合成及其气敏特性 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(4) : 625 - 629.
- [5] Zhang C, Zhi W S, Shou X, *et al.* A novel and a simple growth route towards ultra-fine ZnO nanowires [J]. J. Cryst. Growth, 2004, 265(3 - 4) : 482 - 486.
- [6] Wang J, Gao L. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2003(6) : 877 - 881.
- [7] 施利毅,华彬,张剑平. 微乳液的结构及其在制备超细颗粒中的应用 [J]. 功能材料, 1998, 29(2) : 136 - 139.
- [8] 陈庆春. 山梨醇和 $n(\text{OH})^-/n(\text{Zn}^{2+})$ 对氧化锌形貌的影响 [J]. 精细化工, 2005, 22(4) : 253 - 255.
- [9] Zhang J, Sun L D, Yin J L. Control of ZnO morphology via a simple solution route [J]. Chem. Mater, 2002, 14(10) : 4172 - 4174.
- [10] 周如金,宁正祥,战宇. 不对称富马酸酯的量子化学特征与抗菌活性关系的初步研究 [J]. 粮油加工与食品机械, 2003(9) : 58 - 60.
- [11] 张龙,宋志轩. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成富马酸二甲酯 [J]. 化学世界, 1999, 40(3) : 129 - 131.
- [12] 苏世彦. 食品微生物检验手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 303 - 365.

- [3] 赖文忠,林燕,肖旺钊. 纳米无机氧化物催化合成乙酸正丁酯 [J]. 食品科技,2010,35(2):210-212.
- [4] 林志贤,张永爱等. ZnO 纳米材料制备及其场发射性能的研究 [J], 功能材料,2009,2(41):288-291.
- [5] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, *et al* Correlation between Photoluminescence and Oxygen Vacancies in ZnO Phosphors [J]. Appl. Phys. Lett. 1996, 68(3):403-405.
- [6] Garces N Y, Wang L, Bai L, *et al*. Role of copper in the green iuminescence from ZnO crystals [J]. Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4):622-624.
- [7] Reynolds D C, Look D C, Jogai B. Fine structure on the green band in ZnO [J]. J. Appl. Phys. 2001, 89(11):6189-6191.
- [8] 魏钟晴,马培华,徐刚,等. 水合碱式硫酸镁晶须的物理化学性能表征 [J]. 盐湖研究,1998,6(2):1-10.
- [9] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 [M]. 黄德如,等译. 北京: 化学工业出版社,1986;231-235.

Zinc Oxide Nano-materials Synthesis, Structural Characterization, Optical and Catalytic Properties

WEI Gui-ming¹, DU Ji-min², RONG Hao-jie, ZHANG De-jing

(1. Library of Anyang Normal University, Anyang, 455002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang, 455002, China)

Abstract: The different forms of zinc oxide nanomaterials were synthesized by using $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as reaction precursors and cetyl lycine brominated ammonium (CTAB) for surfactant with the hydrothermal method. The resultant samples were characterized with X-ray diffraction diffractometer (XRD), Infrared Spectrometer (IR) and field emission scanning electron microscope. The optical properties of obtained ZnO nanomaterials with different shapes were recorded by photometric Uv-vis and PL, indicating the existence of crystalline defects. In order to evaluate the performance of ZnO catalyst, nanometer ZnO with various morphologies were used as catalyst for esterification reaction of acetic acid and n-butyl alcohol via a refluxing method. On the base of catalytically experiments, the nanometer ZnO on the esterification reaction was found very good catalytic behavior with transition rate up to 85.79%. Meanwhile, the morphologies of resultant ZnO nanomaterials have an effect on the transition rate of acetic acid and n-butyl alcohol esterification due to their different surface areas.

Key words: Zinc oxide; Synthesis; Hydrothermal method; Characterization; Catalytic