

研究简报

纳米氧化锌的微乳液法合成和吸收性能

冯悦兵¹, 卢文庆¹, 曹剑瑜¹, 蔡政²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院材料科学实验室, 210097, 南京)

(2. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 210093, 南京)

纳米微粒一般是指颗粒尺寸在 1~100 nm 之间的超细微粒, 其本身具有体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 因而展现出独特的物理和化学性能^[1]. 纳米氧化锌由于其粒子大小在纳米级范围, 因此具有与普通氧化锌不同的特殊性能. 纳米氧化锌是一种非常重要的、用途很广的多功能材料, 在许多领域都有着广泛的应用^[2]. 例如, 纳米氧化锌具有很强的紫外吸收能力和优异的可见光透明性, 可用于防晒化妆品、感光材料等诸多方面. 微乳液法是利用某些表面活性剂在非极性溶剂中自发地定向排列形成反胶束, 这种反胶束提供了热力学可控的纳米反应器, 从而可以制备近于单分散的纳米粒子^[3,4]. 该方法所需实验装置简单, 操作容易, 并可人为地控制合成颗粒的大小, 在制备纳米材料方面具有独特的优势. 本文用微乳液法合成了纳米氧化锌, 并研究其在水溶液中的紫外—可见光性能, 得到比较好的结果.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: Beckman L8-80M 型超离心机, 日本理学 D/MAX-RC 型 X-射线粉末衍射仪, 日本日立 Hitachi JEM-200CX 透射电子显微镜, KQ-100 型超声波清洗器, UV-250 型紫外可见分光光度计.

试剂: CTAB(十六烷基三甲基溴化铵), 正丁醇, 正辛烷, 硝酸锌, 碳酸铵, 聚丙烯酸, 氧化锌. 正辛烷和聚丙烯酸为化学纯, 其余药品均为分析纯. 实验用水为去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 纳米氧化锌的制备

微乳体系由 CTAB(99%, 作为表面活性剂)、正丁醇(99.0%, 作为助表面活性剂)、正辛烷(作为连续的油相)和水溶液(作为分散相)组成. 将微乳液 I (由 CTAB、正丁醇、正辛烷和 0.1 mol/L 的硝酸锌水溶液组成)和微乳液 II ((由 CTAB、正丁醇、正辛烷和 0.1 mol/L 的碳酸铵水溶液组成)混合, 生成的碳酸锌沉淀物用超离心法分离, 然后用甲醇和氯仿的混合液洗涤沉淀物, 将沉淀物在 100 °C 下干燥, 最后在 300 °C 下焙烧就得到了纳米氧化锌^[5].

1.2.2 纳米氧化锌和普通氧化锌的分散处理

取用微乳液法制得的纳米氧化锌 0.3 g, 加入 10 mL 质量百分比浓度为 5% 的聚丙烯酸水溶液混合搅拌约 4 h, 得到纳米氧化锌水溶胶, 用去离子水稀释成质量分数分别为 0.035%、0.025%、0.0125% 和

收稿日期: 2002-09-28.

基金项目: 南京大学固体微结构物理国家重点实验室资助项目(M011609).

作者简介: 冯悦兵, 1968-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 黑龙江省克山师范专科学校化学系讲师, 主要从事无机非金属材料的学习和研究.

通讯联系人: 卢文庆, 1953-, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 硕士生导师, 从事材料化学的教学与研究.

0.005%的水溶胶,超声分散0.5 h;同样取分析纯的普通氧化锌2.0 g,加入25 mL质量百分比浓度为5%的聚丙烯酸水溶液混合搅拌约4 h,得到氧化锌水溶胶,并用去离子水稀释成质量分数分别为0.08%、0.05%、0.035%、0.025%、0.0125%和0.005%的水溶胶,超声分散0.5 h^[6].

2 结果和讨论

2.1 纳米氧化锌的XRD分析

图1为纳米氧化锌粉体的X-射线衍射图谱.由图1看出,用微乳液法合成的中间体经300℃焙烧得到了很纯的氧化锌晶体,与PDF卡对比,物相单一,没有发现其它的杂质峰.指标化结果如图1所示.

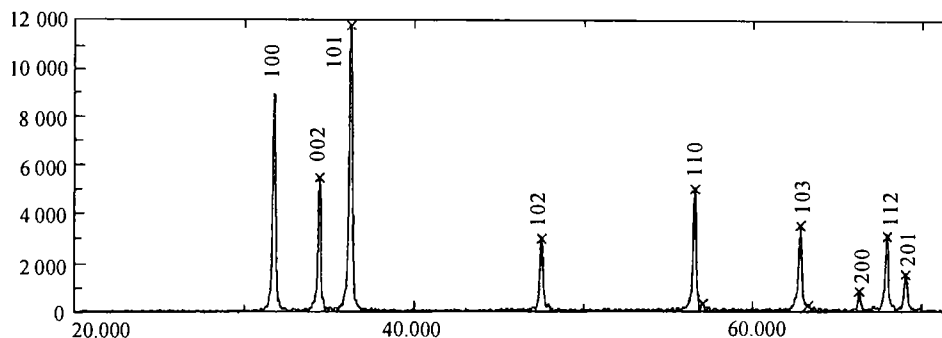


图1 纳米氧化锌的X-衍射图谱

2.2 纳米氧化锌和普通氧化锌的粒径大小表征

图2为放大10万倍的纳米氧化锌的透射电子显微镜照片.从照片中可以看到,粒子大小均匀,分散性很好,粒径在10~30 nm之间.图3为放大2万倍的普通氧化锌的透射电子显微镜照片.从照片中可以看出,粒子很大,有部分团聚,粒径在150~350 nm之间.

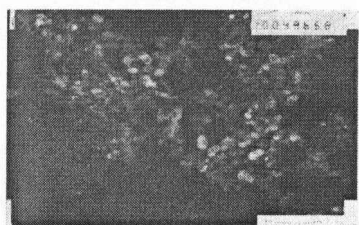


图2 纳米氧化锌的TEM照片

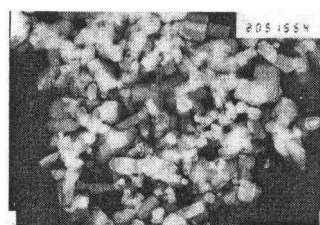
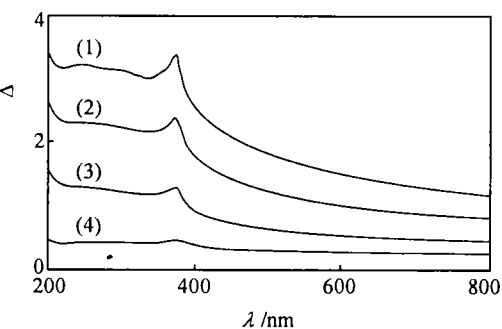


图3 普通氧化锌的TEM照片

2.3 纳米氧化锌的紫外—可见光性能

用1 cm的比色皿,以去离子水作参比,在UV-250型紫外可见分光光度计上测定200~800 nm之间不同质量分数的纳米氧化锌水溶胶的吸光度,其吸光度曲线见图4.

由图4可以看出,随着质量分数的降低,纳米氧化锌在可见光区的吸光度逐渐减小,即透过率逐渐增大.在紫外光区,同一质量分数的纳米氧化锌,其吸光度远远大于可见光区的吸光度,这表明纳米氧化锌对紫外光有较强的遮蔽性,而且其质量分数越大,对紫外光的遮蔽性越大.综合考虑,既要在可见光区透明性好,又要在紫外光区吸收强,纳米氧化锌的质量分数在0.035%以上比较适宜.



(1)0.035%,(2)0.025%,(3)0.0125%,(4)0.005%

图4 纳米氧化锌的紫外—可见光吸光度曲线

从图4还可以看出,在360~380 nm之间,有一个很强的吸收峰,说明纳米氧化锌对长波紫外线的

吸收能力特别强,这对于它的实际应用非常有意义.例如,长波紫外线对衣物和人体皮肤的穿透性远比中波紫外线深,长波紫外线对皮肤虽然不会引起急性炎症,但长期积累仍可导致皮肤老化和严重损害,而许多防晒剂对长波紫外线是无效的.

图4还显示,在紫外区纳米氧化锌有强的宽带吸收,即在整个紫外区,纳米氧化锌的吸收能力都是很强的.而诸如有机防晒剂对紫外线的波长有很强的选择性导致有机防晒剂必须混合使用,不但使产品的成本提高,而且还要考虑各防晒剂单体之间叠加的协同效应,能否使紫外线吸收功能正常发挥等一系列问题.为减少一些化学吸收剂可能带来的皮肤问题,还要在产品中添加一些抗炎剂.而利用纳米氧化锌在紫外区有强的宽带吸收的特性,有望单独使用纳米氧化锌作为防晒剂成分,就能高效吸收紫外线,达到保护皮肤的目的.从结构上考虑,氧化锌的电子结构由充满电子的价电子带和没有电子的空轨道形成的传导带构成,存在禁止带间隙,其值为3 eV,电子可由紫外线或可见光激发.当氧化锌受光照射时,比禁止带间隙能量大的光被吸收,价电子带的电子激发至传导带^[7].

2.4 普通氧化锌与纳米氧化锌的紫外—可见光性能的比较

图5为不同质量分数的普通氧化锌与0.035%纳米氧化锌的紫外—可见光性能的比较.其中(1)为0.035%纳米氧化锌的吸光度曲线,(2)~(7)为普通氧化锌的吸光度曲线,其质量分数分别为0.08%、0.05%、0.035%、0.025%、0.0125%、0.005%.

由图5可见,将0.035%的纳米氧化锌与0.08%的普通氧化锌相比,在可见光区,纳米氧化锌对可见光的吸收弱一些,有很好的透过率,因此,具有良好的透明性.在紫外区两种氧化锌对紫外线都有吸收,但纳米氧化锌对紫外线的吸收能力远强于普通氧化锌,并且纳米氧化锌的质量分数还远小于普通氧化锌.

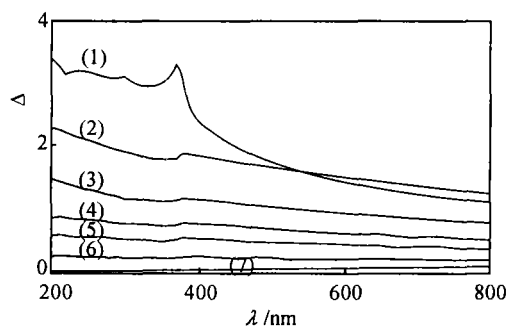


图5 普通氧化锌与纳米氧化锌的紫外—可见光吸光度曲线

3 结论

微乳液法合成的纳米氧化锌的粒径在10~30 nm之间,粒度均匀,单分散性好.与普通氧化锌相比,粒径减小了一个数量级,并具有特殊的光学性能,即在可见光区有良好的透光率,在紫外区表现出强的宽带吸收,特别对长波紫外线有很强的吸收能力.综合考虑,既要在可见光区透明性好,又要在紫外光区吸收强,纳米氧化锌水溶胶的质量分数在0.035%以上比较适宜.

[参考文献]

- [1] 李泉,曾广赋,席时权.纳米粒子[J].化学通报,1995,(6):29~34.
- [2] 王宇晓,任宇红.超细氧化锌的制备[J].南昌大学学报(自学科学版),1999,23(6):136~139.
- [3] Ch Beck, W Härtl, R Hempelmann. Size-controlled synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ by a sol-gel type hydrolysis in microemulsion-provided nanoreactors[J]. J Mater Res, 1998,13(11):3174~3180.
- [4] M Singhal, V Chhabra, P Kang, et al. Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol OT microemulsion[J]. Materials Research Bulletin, 1997, 32(2): 239~247.
- [5] S Hingorani, V Pillai, P Kumar, et al. Microemulsion mediated synthesis of Zinc-oxide nanoparticles for varistor studies[J]. Mat Res Bull, 1993,28:1303~1310.
- [6] 刘建本,陈上,吴竹青,等.纳米氧化锌水溶胶的紫外—可见光特性[J].精细化工,2002,19(2):93~94.
- [7] 李国辉,李春忠,朱以华.防晒化妆品用纳米氧化钛的表面处理及紫外吸收性能[J].化学世界,2000,(2):59~63.

[责任编辑:孙德泉]