

微乳液法制备纳米氧化锌及其光催化性能探究

江梓键, 刘雨昂, 宗毅健, 范勇, 朱万春*, 郭玉鹏

吉林大学化学国家级实验教学示范中心, 长春 130012

摘要: 纳米氧化锌的制备是一项特色鲜明的经典无机化学实验, 制备途径多样。本文针对综合化学实验“纳米氧化锌粉的制备”的现有实验流程所存在的问题进行了创新性的改进。设计了基于微乳液法的氧化锌纳米粒子的制备实验、微乳液形成影响因素的探究性实验与光催化性能的动力学实验。本实验方案反应温和易控, 操作安全, 现象明显, 绿色环保。相对于传统的纳米氧化锌制备实验, 本方案内容充实, 时间利用率更高, 实验内容安排更科学合理; 现象明显, 趣味性更强; 综合性、探究性更强, 在巩固学生的基本实验技能的基础上, 可进一步培养学生的科研思维, 提升科研技能。

关键词: 微乳液法; 氧化锌; 纳米粒子; 光催化

中图分类号: G64; O6

Preparation of Nano Zinc Oxide by Microemulsion Method and Study on Its Photocatalytic Activity

Zijian Jiang, Yuang Liu, Yijian Zong, Yong Fan, Wanchun Zhu*, Yupeng Guo

National Experimental Teaching Demonstrating Center of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

Abstract: The preparation of nano zinc oxide is a classic inorganic chemistry experiment with distinctive characteristics. In this paper, an innovative improvement is made to solve the existing problems in the experimental process of basic chemistry experiment “preparation of nano zinc oxide powder”. The preparation and photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles based on the microemulsion method were designed. This experiment features a mild reaction, simple operation, obvious phenomenon, and environmental friendliness. It can not only cultivate students' basic operation skills but also stimulate students' interest in experiments, and exercise students' comprehensive ability. Compared to the traditional experiment for the preparation of nano zinc oxide, this approach has higher time efficiency and a scientifically reasonable experimental arrangement. The phenomena are more apparent, and it is more interesting. It is comprehensive and exploratory, as it not only consolidates students' basic experimental skills but also nurtures their scientific research thinking and expands their research skills.

Key Words: Microemulsion method; Zinc oxide; Nanoparticle; Photocatalysis

1 引言

纳米氧化锌是一种能够被紫外光激发的宽带隙半导体, 与人们的生活密切相关, 被广泛应用于美容防晒、生物医药、催化降解等领域, 体现化学对人类生产生活的推动作用。其制备所用试剂价格低廉, 原料及产物无毒, 实验安全, 性能优异, 贴近科研前沿, 是非常理想的本科实验教学内容。

收稿: 2023-11-29; 录用: 2024-02-04; 网络发表: 2024-04-10

*通讯作者, Email: wczhu@jlu.edu.cn

基金资助: 吉林大学本科教学改革研究项目(2023XZD032); 基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20212019)

传统的实验方案采用水热法进行纳米氧化锌的制备^[1]。反应体系在密闭的反应釜中，反应过程难以观察，且实验中的焙烧环节需要较长的等待时间，时间利用率较低；缺乏材料制备后的应用板块，综合性较低；且实验整体偏向验证性，对学生的思维训练有待提高。

因此，我们结合科研实际，提出改进方案如下：将微乳液法制备纳米粒子方案引入本科实验教学当中，将无机制备实验与物理化学中胶体与界面的知识产生衔接，现象明显，趣味性增强；增添探究性内容，可在此板块中鼓励学生自主调研，设计实验方案，探索配制微乳液的不同条件；缩短了反应时间，并在等待焙烧的过程之中，合理安排其他实验内容，学时利用率提高；结合科研实际，开展氧化锌应用于光催化降解有机污染物的实验，进一步提高实验的综合性。经改进后，该实验对学生操作技能的培养更加全面，涉及称量、溶解、离心、沉淀洗涤、焙烧等操作；产物可通过X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等进行表征和鉴定；试剂价格低廉、反应条件温和、实验安全、绿色环保，因此，适合开设为本科教学实验，具有很高的可推广性和普及性。同时，其实验现象明显，将书本知识与实验现象紧密联系，可培养学生分析问题的能力和发散思维，在课堂知识与实验现象紧密结合的同时可培养学生解决实际问题的能力，显著提升学生的科学素养。

2 实验部分

2.1 实验原理

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂、油和水或电解质水溶液组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系。如图1所示，在体系中，微小的水滴被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子膜所包围而形成微乳液滴，其大小可控制在10–200 nm之间^[2]。这种特殊的微环境，已被证明是多种化学反应，如酶催化反应、聚合物合成、金属离子与生物配体的络合反应等的理想介质^[3]。

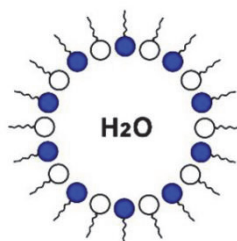


图1 W/O微乳液的微观结构

蓝球代表表面活性剂，白球代表助表面活性剂；电子版为彩图

微乳液滴在微乳液中不断地作布朗运动。其界面处的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢链在不同液滴碰撞的过程之中可以相互渗入。因此微乳液滴可以作为一个微反应器，其中的物质在碰撞的过程中可以穿过有机界面进行交换，并进一步发生化学反应，机理见图2^[4]。

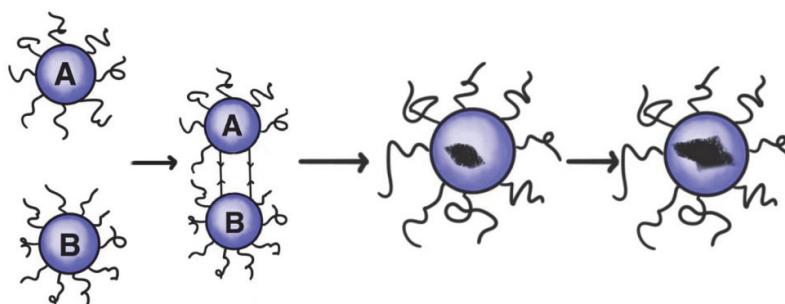


图2 微乳液反应机理

使用微乳液制备纳米粒子, 就是微乳液滴作为微反应器的典型应用。本实验将制备纳米氧化锌所使用的硫酸锌水溶液和氢氧化钠水溶液通过相同的质量配比, 制成两种微乳液, 而后将其快速进行混合, 在混合的过程之中, 微乳液滴间发生物质交换, 从而不断生成氢氧化锌。由于微乳液滴界面的作用, 氢氧化锌生长的大小受到限制, 将以纳米粒子的形式分散在体系中。

氧化锌纳米粒子具有宽带隙能带结构, 其电子结构是由一个满的低能价带和一个空的高能导带构成, 价带和导带之间禁带宽度为3.37 eV, 当用能量等于或大于带隙能的光照射纳米粒子时, 电子就可从价带激发跃迁至导带, 在价带上产生相应的空穴, 空穴在电场作用下分离并迁移到粒子表面。光生空穴具有极强的得电子能力, 能将其表面吸附的氢氧根和水分子氧化成羟基自由基。自由基具有强氧化性, 可以将有机污染物氧化并最终降解为二氧化碳和水^[5]。

甲基橙是一种典型的有机污染物, 在水中稳定且有毒。本实验使用甲基橙水溶液模拟工业污染物, 通过观测溶液吸光度的变化趋势, 探究实验所得的纳米氧化锌粒子的光催化降解反应性能^[5]。

2.2 实验试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(AR)、正丁醇(AR)、正辛烷(CR)、无水乙醇(AR)、丙酮(AR)、0.5 mol·L⁻¹氢氧化钠水溶液、0.5 mol·L⁻¹硫酸锌水溶液、甲基橙(AR)。

2.3 仪器和表征方法

100 mL烧杯; 胶头滴管; 10 mL量筒; 布氏漏斗; 磁力加热搅拌器(IKA); 紫外-可见分光光度计(北京普析T6新悦); 离心机(合肥中科中佳HC-3514); 烘箱(上海森信DGG-9070BD); 马弗炉(南京博蕴通KF1200); 氙灯(北京纽菲莱MICROSOLAR300); 超级恒温水浴(南京桑力); 天平(苏州乐祺LQ-C3003); 扫描电子显微镜(日本Hitachi SU8020); X射线衍射仪(日本Shimadzu XRD-6100)、动态光散射测试仪(英国马尔文Zetasizer Pro)。

2.4 实验内容

2.4.1 制备微乳液

向250 mL烧杯中加入3.22 g CTAB、4.8 mL正丁醇和20 mL正辛烷, 室温搅拌混合均匀。之后将3.8 mL 0.5 mol·L⁻¹的硫酸锌水溶液缓慢滴加到上述混合物中, 充分搅拌混合制成透明的硫酸锌微乳液M1。

向250 mL烧杯中加入6.44 g CTAB、9.5 mL正丁醇和40 mL正辛烷, 室温搅拌混合。然后将7.6 mL 0.5 mol·L⁻¹的氢氧化钠水溶液缓慢滴加到上述混合物中, 充分搅拌混合制成透明的氢氧化钠微乳液M2。

对两种微乳液进行动态光散射测试。

2.4.2 纳米氧化锌的制备

纳米氧化锌采用微乳液法制备^[6]。将硫酸锌微乳液和氢氧化钠微乳液室温稳定30 min后分三组进行制备实验。详细步骤如下:

第一组, 将微乳液M2快速加入微乳液M1中, 并于恒温下搅拌反应1 h。

第二组, 将微乳液M1快速加入微乳液M2中, 并于恒温下搅拌反应1 h。

第三组, 将微乳液M1与M2同时加入100 mL正辛烷中, 并于恒温下搅拌反应1 h。

搅拌结束后, 将三组体系陈化30 min后除去上层清液, 将浊液于7500 r·min⁻¹下离心10 min。沉淀物分别用无水乙醇、丙酮和去离子水洗涤。所得固体在烘箱中干燥除水, 然后用马弗炉在550 °C下焙烧1 h, 所得产物为纳米氧化锌颗粒。第一组产物记作ZnO (a); 第二组产物记作ZnO (b); 第三组产物记作ZnO (c)。

采用SEM与XRD对产物形貌和晶相组成进行表征。

2.4.3 影响微乳液形成因素的探究

在焙烧步骤的等待过程之中, 开展对影响微乳液形成因素的探究性实验, 提高实验时间利用率, 使整体内容安排更科学合理。各专业可根据教学时长开展探究离子强度对微乳液形成的影响, 以及

探究油水比例对微乳液形成的影响。

探究离子强度对微乳液形成的影响：在5个100 mL烧杯中，依次加入1.61 g CTAB、10 mL正辛烷、2.4 mL正丁醇。在搅拌下向其中分别缓慢滴入2 mL的蒸馏水，0.5、1、1.5、2 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液，观察体系变化。

探究油水比例对微乳液形成的影响：在3个100 mL烧杯中，依次加入1.61 g CTAB、10 mL正辛烷、2.4 mL正丁醇。在搅拌下向其中分别缓慢滴加2、4、6 mL蒸馏水，观察体系变化。

2.4.4 光催化性能测试

将50 mg纳米氧化锌固体粉末加入到50 mL (20 mg·L⁻¹)的甲基橙溶液中，得到的悬浮液在暗处搅拌30 min以达到甲基橙在催化剂表面的吸附解吸平衡。使用氙灯照射浊液，等光照时间间隔取悬浮液，离心分离后上清液用紫外可见分光光度计测量吸光度，测试波长设定为465 nm。

3 结果与讨论

3.1 通过动态光散射对微乳液滴大小进行检测

将硫酸锌与氢氧化钠微乳液分别进行动态光散射(DLS)实验，结果如图3所示。

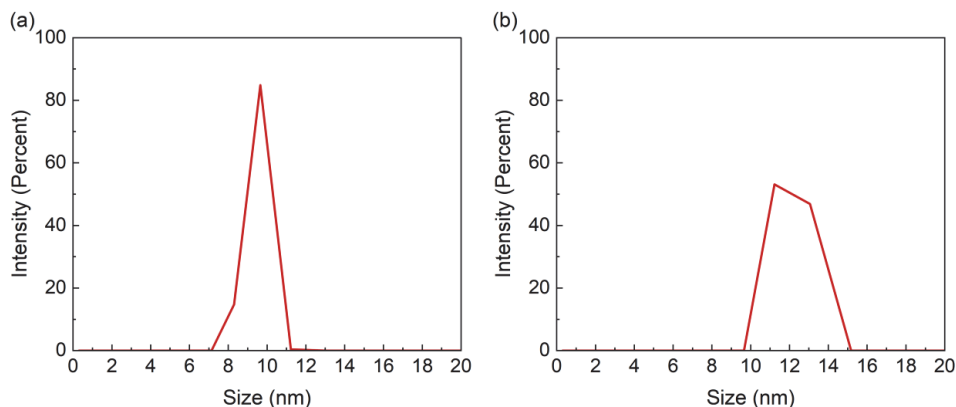


图3 硫酸锌(a)和氢氧化钠(b)的微乳液DLS图

结果表明，二者的直径均在10 nm左右，证明硫酸锌与氢氧化钠微乳液直径均处于纳米尺度，可用于合成纳米粒子。在没有动态光散射仪的情况下，可用激光笔照射硫酸锌与氢氧化钠微乳液，观察其丁达尔现象，可初步验证产物粒径，从而可提高实验的乐趣和可推广性。

3.2 通过扫描电镜和X射线衍射仪对产品形貌与结构进行表征

将纳米氧化锌样品进行扫描电镜测试，结果如图4所示。

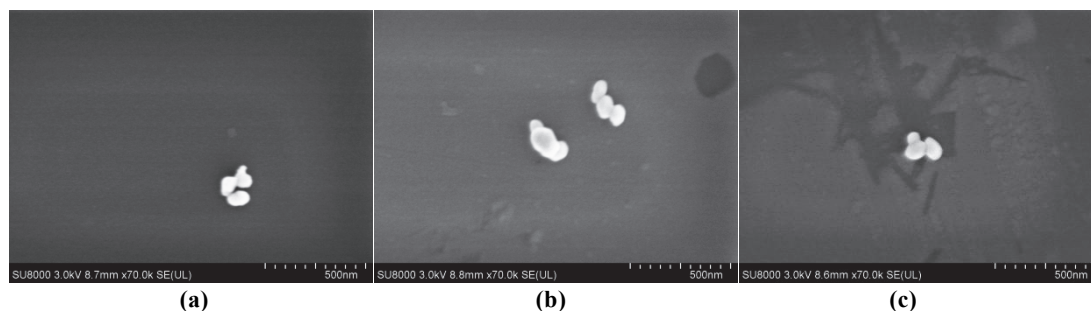


图4 不同方案制备得到的纳米氧化锌的形貌

(a) 为氢氧化钠微乳液加入硫酸锌微乳液中所得产物；(b) 为硫酸锌微乳液加入氢氧化钠微乳液中所得产物；
(c) 为两种微乳液同时加入正辛烷中所得产物

由图4a、4b、4c可知，三种微乳液混合方式得到的产物形貌一致，均为短棒状纳米粒子，表明微乳液法制备纳米氧化锌不受混合方式的影响，液滴间传质方式较为稳定。但由图4可知，将两种微乳液同时倒入正辛烷的制备方案所得到的纳米ZnO (c)粒径小，表明微乳液浓度较低时，更易形成粒径更小的纳米粒子。

将纳米氧化锌样品进行X射线衍射测试，结果如图5所示。ZnO样品XRD图显示 31.8° ， 34.4° ， 36.3° ， 47.5° ， 56.6° ， 62.9° ， 66.4° ， 68.0° ， 69.1° ， 76.9° 处衍射峰归属晶相ZnO (JCPDS, 36-1451)，并具有很高的纯度。通过查阅对应的PDF卡片可知，纳米氧化锌属六方晶系，空间群为 $P6_3mc$ ，这与电镜中观察到的短棒状纳米粒子形貌相吻合。

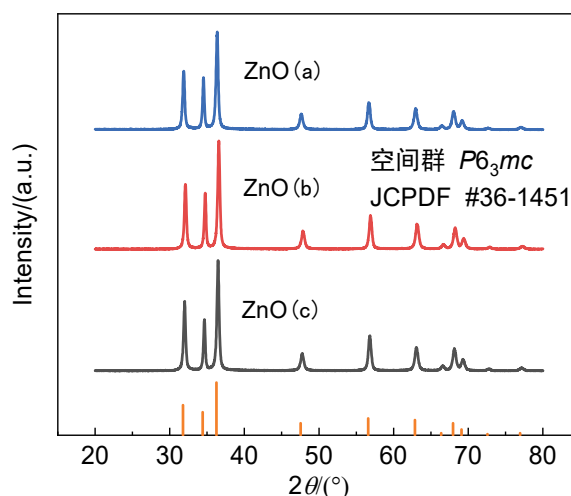


图5 纳米氧化锌样品的X射线衍射图

通过电镜结果分析和X射线衍射结果分析，可充分锻炼学生对结构化学知识的运用，进一步理解空间群与纳米粒子形貌之间的关系以及XRD的工作原理，使得理论知识和实验教学有机融合。同时，培养和锻炼了学生使用Origin软件绘制XRD图像和使用Jade处理XRD数据以及数据比对的能力，提高了学生的基本科研能力。

3.3 微乳液形成的影响因素

水相中的离子强度对于微乳液体系的影响结果如图6所示。控制投料比例一定，不断增加氢氧化钠的浓度，微乳液出现明显的乳浊现象，表明离子强度过大，不利于微乳液体系的形成。

油水比例对于微乳液体系的影响结果如图7所示。保持其他物质投料量不变，不断增加体系中的水的含量，可以看到微乳液由原本的澄清透明，变为乳浊，表明微乳液的油水比例不宜过小。

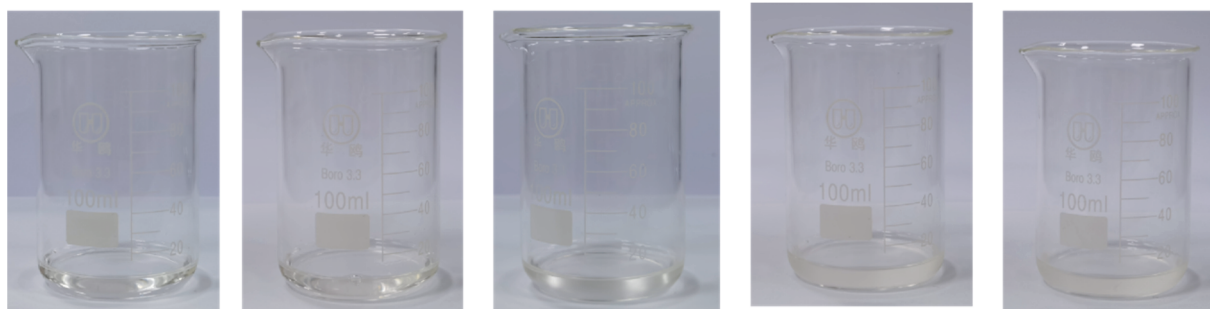


图6 离子强度对微乳液体系的影响结果

从左至右氢氧化钠浓度依次为0、0.5、1、1.5、2 mol·L⁻¹



图7 油水比例对微乳液体系的影响结果

从左至右蒸馏水含量依次为2、4、6 mL

3.4 光降解性能

不同方案制备的纳米氧化锌光催化分解甲基橙溶液的效果如图8a所示。不加入纳米氧化锌的甲基橙溶液100 min内降解率仅为4%，加入ZnO (a)、ZnO (b)、ZnO (c)并用氙灯照射100 min后，甲基橙降解率可达到99%、76%、98%，表明微乳法制备的纳米氧化锌具有优异的光催化性能。

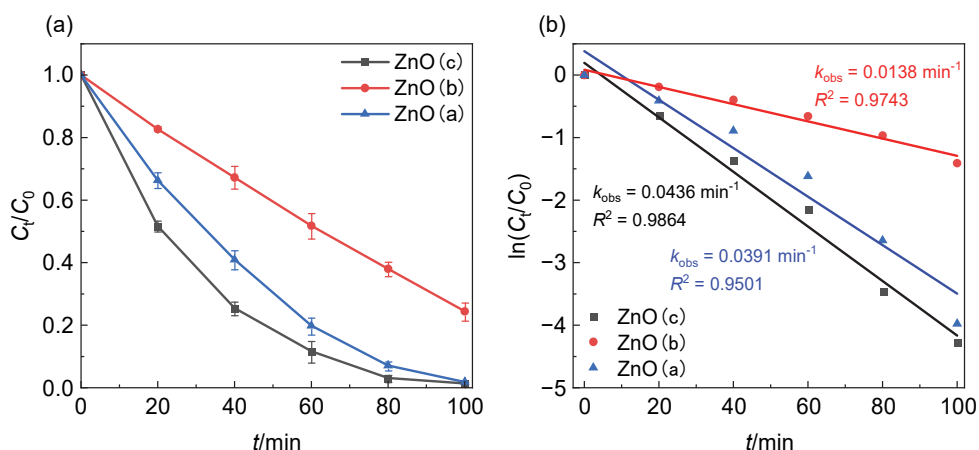


图8 不同方案制备的纳米氧化锌的光催化性能

光催化降解甲基橙的 $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间的关系如图8b所示。方程线性拟合后 R^2 均大于0.95，表明纳米氧化锌光催化降解甲基橙遵循一级动力学规律。表观反应速率常数 $k_{ZnO(c)} > k_{ZnO(b)} > k_{ZnO(a)}$ 。光催化活性与电镜观察到的顺序相符。随着纳米粒子粒径的变小，光催化活性增强。

以ZnO (c)组为例，实验中甲基橙溶液颜色变化如图9所示。可以看出，随着光降解反应的进行，甲基橙浓度逐渐减小，颜色逐渐变浅，最终接近无色。该实验现象明显，趣味性强，有利于引起学生兴趣，激发实验热情。

3.5 对于教学方法的改进

从一个任务型实验到一个探究开放型实验，随着实验的进行，教师可引导学生思考和探究更多更深入的实验细节，举例如下：

(1) 硫酸锌微乳液与氢氧化钠微乳液混合时，若将“快速混合”改为“缓慢滴加”对实验结果有影响吗？为什么？

(2) 实验室一般采用什么方式确定化合物的大致焙烧温度范围？本实验中，焙烧温度和时间不同对纳米氧化锌的粒径、形貌有什么影响？

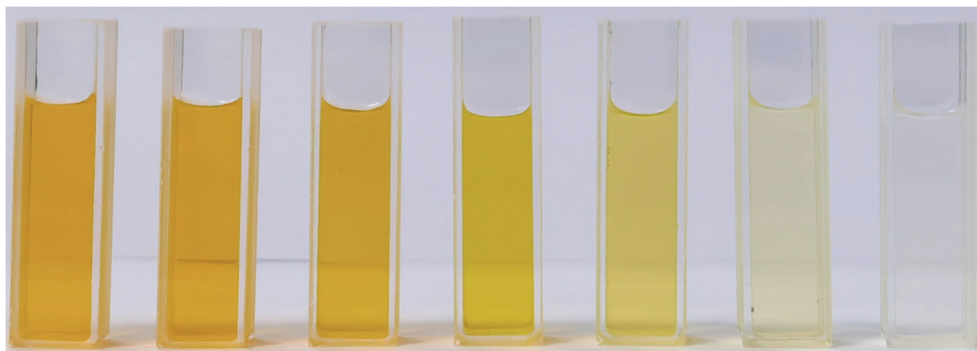


图9 甲基橙溶液随着实验进行的颜色变化图

(3) 微乳液的形成过程中，助表面活性剂有什么作用？表面活性剂过多或过少分别对实验有什么影响？

(4) 洗涤步骤中，乙醇、丙酮、去离子水的作用分别是什么？如果改为“乙醇、去离子水多次洗涤”会导致什么后果？

(5) 为什么纳米氧化锌加入甲基橙溶液后，需在暗处搅拌至吸附解吸平衡再进行下一步实验？如果不进行这一步，会产生什么影响？

(6) 影响纳米粒子光催化性能的因素有什么？分别可以通过什么方式控制与优化其光催化性能。

(7) 如何解释不同产物间光催化活性的差异？

学生通过结合课本知识进行分析，加强学生发现问题、思考问题、讨论问题、解决问题的能力，提升学生的科学素养。

4 结语

相对于传统实验教学方案，本实验方案在以下方面有所改进和创新：

1) 实验内容更为综合：结合了无机化学中的材料制备，物理化学中的乳液、界面知识及光催化降解有机物机理，仪器分析中的材料结构性质表征、分光光度计的使用等多门学科的内容，实验内容更为综合，能够提高学生的综合能力。

2) 实验安排更为合理：采用微乳液法制备纳米氧化锌，相比传统的水热法，时间利用率更高，时间统筹安排更加合理，并且实验现象更为明显，能够更好地激发学生的学习兴趣。

3) 实验思路更为开放：提供了一个可行的必做方案，同时也鼓励学生通过调研文献、尝试分组合作开展改变配制微乳的投料比例、混合微乳的方式、微乳搅拌反应时长、焙烧温度等内容，来探究不同因素对最终产物的产率、形貌、粒径和光催化性能的影响，并尝试结合课本知识进行分析，加强学生发现问题、思考问题、讨论问题、解决问题的能力，培养学生的科研思维。

在学时安排上，氧化锌的制备、微乳液形成条件探究和形貌表征部分预计用时8–9学时，氧化锌光催化活性的探究部分预计用时3–4学时，且本实验反应条件温和，操作安全，所用试剂绿色环保，成本低廉，具有很好的可行性与可推广性。

5 实验创新点声明

(1) 微乳法制备纳米粒子引入本科无机综合实验教学，题材新颖，难度适中。

(2) 融合无机、分析、物理化学知识，模块化教学，适应不同教学需求。

(3) 理论知识与实际研究相结合，充分提高学生的协作能力与科研素养。

参 考 文 献

- [1] 罗春华, 董秋静, 张宏. 材料化学专业综合实验. 北京: 机械工业出版社, 2015: 87-89.
- [2] 白永, 龚福忠, 李丹, 徐运贵. 化工技术与开发, **2007**, *36* (11), 24.
- [3] 沈兴海, 高宏成. 化学通报, **1995**, No. 11, 6.
- [4] 施利毅, 华彬, 张剑平. 功能材料, **1998**, *29* (2), 136.
- [5] 滕洪辉, 徐淑坤, 王猛. 无机材料学报, **2010**, *25* (10), 1034.
- [6] 张晓丽, 王瑶, 赵璐, 李翔. 大连理工大学学报, **2014**, *54* (3), 267.