

电合成系列锌配合物及纳米 ZnO 的制备

周幸福^{*,a} 韩爱杰^a 褚道葆^a 顾家山^a 林昌健^b 田中群^{b*}

(^a安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

(^b厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用锌金属为“牺牲”阳极,首次在无隔膜电解槽中,电化学一步法制备了纳米 ZnO 前驱体锌配合物 $Zn(OEt)_2$, $Zn(OBu)_2$, $Zn(acac)_2$, $Zn(OEt)_2(acac)_2$, $Zn(OBu)_2(acac)_2$ ($acac$ 为乙酰丙酮基),产物通过红外光谱 (FT-IR)、拉曼光谱和核磁共振进行表征.同时采用含 $Zn(OEt)_2(acac)_2$ 的电解液直接水解制备纳米 ZnO 粉体,纳米 ZnO 通过拉曼光谱、X 射线粉末衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 进行表征.实验表明电解时防止阳极钝化,控制温度在 50~60 °C 之间,采用有机胺溴化物为导电盐,可以提高电合成效率;电解合成 $Zn(acac)_2$, $Zn(OEt)_2(acac)_2$, $Zn(OBu)_2(acac)_2$ 的电流效率比 $Zn(OEt)_2$, $Zn(OBu)_2$ 高,其中 $Zn(OEt)_2(acac)_2$ 适宜作为溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 的原料,制备得到的纳米 ZnO 经 600 °C 煅烧后呈球形单分散结构,平均粒径在 5~10 nm 左右.

关键词 锌配合物,有机电解合成,拉曼光谱,溶胶-凝胶,纳米 ZnO

Electrochemical Synthesis of Zinc Complexes and Preparation of Nano-sized ZnO

ZHOU, Xing-Fu^{*,a} HAN, Ai-Jie^a CHU, Dao-Bao^a GU, Jia-Shan^a

LIN, Chang-Jian^b TIAN, Zhong-Qun^b

(^a School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

(^b State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Zinc complexes were directly prepared by using zinc metal as sacrificing anode in a cell without separating the cathode and anode spaces. The products were characterized by using FT-IR, NMR and Raman spectroscopy. The influence of temperature and conductive additives on product yield was also investigated. The study shows that direct electrochemical preparation of zinc complexes such as $Zn(acac)_2$, $Zn(OEt)_2(acac)_2$ and $Zn(OBu)_2(acac)_2$ has high current efficiency and electrolysis yield than that of $Zn(OR)_2$. Furthermore, these zinc complexes have high purity and can be directly used as sol-gel precursor for preparation of nanometer ZnO. Experimental results show that controlling temperature in the range of 50~60 °C, selecting R_4NBr as conductive additives and preventing zinc anode from being covered by electrochemical products can improve product yield. The study also shows that nano-sized ZnO prepared by this method has monoclinic structure with a narrow size distribution of 5–10 nm.

Keywords zinc complex, organic electrolysis, Raman spectra, sol-gel, nano-sized ZnO

随着材料科学的发展,溶胶-凝胶法制备纳米材料已经成为研究的热点.纳米氧化锌由于粒子尺寸小、比表面积大,具有表面效应、量子尺寸效应和久保效应等.与普通氧化锌相比,展现出许多特殊的

性质, 如无毒和非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力^[1], 广泛用于制造气体传感器、荧光和紫外线屏蔽材料、变阻器、图象记录材料、压电材料、磁性材料、催化剂及载体等重要领域^[2,3]. 近年来, 纳米 ZnO 粉体制备方法有了很大发展, 如物理法、化学气相氧化法、激光诱导气相沉淀法、喷雾热解法、水解沉淀法, 溶胶-凝胶法(Sol gel)等^[4-7], 其中溶胶-凝胶法是低温合成具有特殊结构、高纯度、超细微化及粒度分布均匀的纳米粉体的有效方法, 金属醇盐及其配合物是溶胶-凝胶法制备纳米材料的重要原料^[8]. 因此, 研究金属醇盐及其配合物的新型合成方法具有重要的实际意义^[9].

有机电解合成可通过调节电极电位控制电极反应的方向和电极的反应速度. 根据计算, 过电位改变 1 V, 活化能降低 40 kJ/mol^[10], 这可以使反应速率增加 10⁷ 倍, 所以电合成工业一般在常温常压下进行. 有机电解合成方法制备的金属醇盐纯度高, 工作环境好, 后处理工作容易, 对环境污染少, 属于“绿色化学”范畴, 可望成为今后合成金属醇盐的一个方向.

本文首次报道采用锌金属为“牺牲”阳极, 在有机混合电解液加入少量电解质, 通电流使锌阳极溶解, 阴极还原制备锌醇盐及其配合物. 产物离心沉淀分离后, 进行红外光谱, 拉曼光谱和核磁共振测试. 在电解合成的同时, 将电解液直接水解经溶胶-凝胶法(Sol gel)制备纳米氧化锌. 采用拉曼光谱, XRD, TEM 表征纳米 ZnO.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

试剂均为分析纯, 醇、乙酰丙酮和有机胺导电盐使用前均进一步除水. 红外分析采用 PERKIN ELMER 公司的 2000 型 FT-IR 光谱仪, KBr 片双层窗, 中间放置待测金属醇盐的石蜡油溶液. 拉曼光谱测量采用法国 Dilor 公司生产的 Labram I 型共聚焦显微拉曼系统, 激发线波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 锌醇盐及其配合物在惰性气氛下密封在毛细玻璃管中测定其拉曼谱. 核磁共振谱图采用 EM-360I 型核磁共振仪测定. 用日本 SHIMADZU 公司制造的 XD-3A diffractometer 系统检测微晶的晶型. TEM 测试在日立 H-600 透射电子显微镜上进行. 电解电源采用 HYL-A 型直流电源.

1.2 实验方法

锌金属经打磨、除油、活化后作为“牺牲”阳极. 电解槽自行设计, 80 mL 无隔膜电解槽, 阳极阳极平

行放置, 电解槽装备一个回流冷凝管. 阳极面积为 1~6 cm², 阴极面积为 12 cm². 将醇及醇和乙酰丙酮(体积分数 1%~10%) 混合溶液分别配置成 0.005 mol/L 的四甲基溴化胺溶液电解得到不同的锌醇盐及锌醇盐配合物.

电解合成 Zn(OEt)₂(acac)₂ 时控制电流密度为 350 A·m⁻², 在温度为 50~70 °C 电解 5 h. 将含有 Zn(OEt)₂(acac)₂ 的电解液采用氨水调节 pH 为 7.5~8.0 左右, 强烈搅拌 12 h 后电解液形成胶状物, 将此胶状物用无水乙醇清洗, 以 3000 r/min 的离心速度进行沉降分离. 对下层胶状物醇洗、离心分离二次, 放置陈化, 得到具有弹性的胶体, 真空干燥 12 h, 得到分散的粉体. 将此粉体分别在 350 °C, 600 °C 煅烧 1 h, 均得到纳米 ZnO 粉体.

2 结果与讨论

2.1 锌醇盐及其配合物的电合成与表征

纯锌片经活化后作为“牺牲”阳极, 在醇或醇与乙酰丙酮混合溶液中电化学溶解锌金属, 即可得到相应的锌醇盐及其配合物. 电解发生后, 生成的锌醇盐不适宜直接作为溶胶-凝胶法的前驱体, 因此尝试滴加体积比 1%~10% 的乙酰丙酮, 乙酰丙酮具有强的螯合能力, 电解得到金属锌醇盐配合物. 图 1 是电合成产物 Zn(OEt)₂(acac)₂ 的拉曼光谱, 2907 cm⁻¹ 附近是 C-H 键的拉曼谱峰, 在 1560 cm⁻¹ 附近有双配位的乙酰丙酮基团中 C=O 键的拉曼谱峰, 1517 cm⁻¹ 附近有乙酰丙酮基中 C=C 键的谱峰^[11], 在 1105 cm⁻¹ 附近是 Zn-O-C 中 C-O 键的拉曼谱峰, 产物在 435 cm⁻¹ 处有拉曼散射, 此为 Zn-O 键的拉曼特征谱峰. 核磁共振¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz)

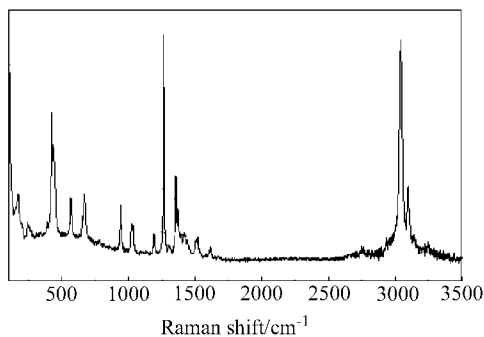


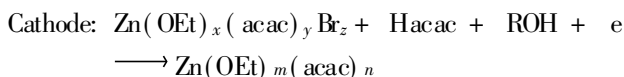
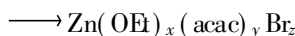
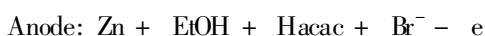
图 1 电合成产物 Zn(OEt)₂(acac)₂ 的拉曼光谱

Figure 1 Raman spectrum of electrochemical product of Zn(OEt)₂(acac)₂

δ : 5.38 (s, 2H), 3.62 (q, $J = 7.8$ Hz, 4H), 2.04 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.12 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 与文献[12]提供的 $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 核磁共振谱类似, 表明此化合物中氢的种类和个数与 $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 类似. 从谱图可以初步判断形成了前驱体 $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

表 1 列出了电合成锌醇盐及其配合物的实验条件、颜色状态及其红外分析. 一般情况下锌醇盐及其配合物在 2960, 2930, 2870 cm^{-1} 处有 C—H 键的伸缩振动, 1465, 1370 cm^{-1} 之间有甲基变形振动吸收峰, 在 1135, 1014 cm^{-1} 附近有末端醇氧键 Zn—O—C 中的 C—O 键的振动, 700 cm^{-1} 以下是 Zn—O 的振动吸收峰^[13], 锌醇盐配合物在 1560, 1517 cm^{-1} 附近有双配位的乙酰丙酮基团中 C=O 键和 C=C 键的谱峰^[11, 13].

电解合成锌醇盐时, 阴极有大量气泡放出, 当阳极溶解生成锌醇盐后, 由于锌醇盐在醇溶液中的溶解度极小, 电解一定时间后, 锌醇盐吸附在锌阳极表面, 阻止反应继续进行使电流迅速下降, 所以合成锌醇盐时应防止阳极吸附产物. 电合成钛醇盐的反应机理表明在阳极生成的醇盐卤化物, 如果是可溶性的, 将被传输到阴极, 然后这种金属醇盐的卤化物在阴极被逐渐还原, 生成金属醇盐^[14]. 电解合成锌醇盐配合物时电流效率高达 100% 以上, 是由于乙酰丙酮基呈现强配位基团的特性, 在电极活化后自动与锌进行化学反应, 其可能的电化学反应表达如下:



导电盐 Bu_4NClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NBr , Bu_4NBF_4 , NaBr , NH_4Br 和 NH_4Cl 等在乙醇、异丙醇中, 20 $^\circ\text{C}$ 时电导率 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 70 $^\circ\text{C}$ 时为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 所以升高温度可以提高电合成金属醇盐的电流效率. 实验表明在一定槽电压下, 随着温度的升高, 在 25~60 $^\circ\text{C}$ 之间温度与电流呈线性关系, 而在 60~80 $^\circ\text{C}$ 之间出现平台, 所以反应的最佳温度控制在 50~60 $^\circ\text{C}$ 之间. 最佳导电盐为 Bu_4NBr , Bu_4NBF_4 和 NaBr , 这些导电盐使用寿命长, 而 NH_4Cl , NH_4Br , NH_4Cl 仅在电流 0.6~2.0 A 时使用 1 h 左右发生分解反应失去导电功能. 由于有机金属溴化物和有机金属碘化物在有机溶剂中的还原电势比有机金属氯化物低, 碘化胺的价格比溴化胺贵且对电极不稳定, 所以, 最佳导电盐选择有机溴化胺, 如 $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{Br}$, $\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{Br}$ 等.

2.2 电解液直接水解法制备纳米 ZnO

分别采用含 $\text{Zn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OBu})_2(\text{acac})_2$ 的电解液水解制备纳米 ZnO, 研究发现 $\text{Zn}(\text{OBu})_2(\text{acac})_2$ 水解速度慢, 形成凝胶的时间长使水解反应不易控制. 图 2 为采用 $\text{Zn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 前驱体制备的纳米 ZnO 粉体的 XRD 图, 谱图表明经 350, 600 $^\circ\text{C}$ 煅烧后有氧化锌(002), (101), (100) 面 (JCPDS Card No: 36-1451) 的谱线产生^[15], 表明电化学溶解锌金属阳极—直接水解法制备得到了纳米氧化锌.

表 1 电化学方法制备锌配合物及产物的性质

Table 1 Electrochemical preparation of zinc complexes and characteristics of products

电极	电压/ V	电流/ A	时间/ h	产物	电流效率/ %	收率/ %	电流密度 $/(A \cdot m)^{-2}$	颜色、状态	IR (ν/cm^{-1})
Zn	30	0.18	5	$\text{Zn}(\text{OEt})_2$	34	35.4	180	白色固体	2964, 2879, 1480, 1347, 1024, 640
Zn	30	0.18	3	$\text{Zn}(\text{OBu})_2$	20	23.6	180	白色固体	2947, 2920, 2889; 1395, 1265; 1072, 1024; 934, 756, 625, 478
Zn	5	0.4	3	$\text{Zn}(\text{acac})_2$	150	97.6	400	白色针状 结晶	2998, 2975; 1599, 1518; 1420, 1265; 1191, 1017; 932, 770, 658
Zn	10	0.35	6	$\text{Zn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$	120	85.7	350	白色针状 结晶	2975, 2842; 1598, 1527; 1459, 1406, 1262, 1019; 764, 669
Zn	10	0.35	8	$\text{Zn}(\text{OBu})_2(\text{acac})_2$	98	70.3	350	白色固体	2970, 2871; 1591, 1517; 1396, 1258; 1094, 1022; 923, 799, 652

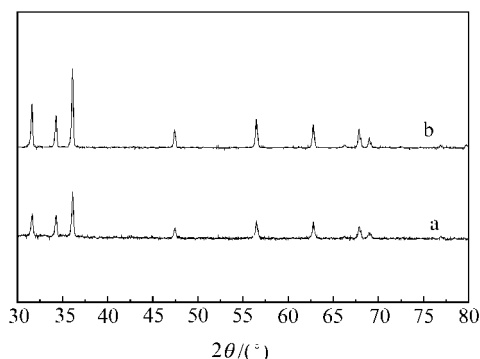


图2 纳米 ZnO 粉体的 XRD 图

Figure 2 XRD spectra of nano sized ZnO powder

a—calcined at 350 °C; b—calcined at 600 °C

图3a 为 350 °C 烧结 1 h 后的 ZnO 拉曼光谱, 谱图在 433 cm^{-1} 附近已出现 ZnO 特征拉曼谱峰, 1478 和 1580 cm^{-1} 附近为残存乙酰丙酮基的拉曼谱峰, 这是由于水解后粉体中的乙酰丙酮官能团在 350 °C 烧结 1 h 后未能完全除去的结果, b 为 600 °C 烧结 1 h 后的 ZnO 拉曼光谱, 在 $433, 377, 329\text{ cm}^{-1}$ 处产生 ZnO 拉曼光谱, 此时乙酰丙酮基的拉曼谱峰完全消失, 说明烧结温度高于 350 °C 时才能彻底除去有机官能团^[16].

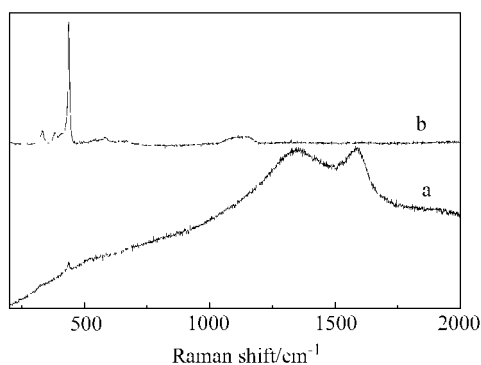


图3 纳米 ZnO 粉体的拉曼光谱

Figure 3 Raman spectra of nano sized ZnO powder

a—calcined at 350 °C; b—calcined at 600 °C

图4 为不同烧结温度的纳米 ZnO 超声分散在乙醇中的透射电镜图片(放大倍数为 100×1000 倍), a 为 350 °C 烧结 1 h 后的 ZnO, 粒径分布在 5 nm 左右; b 为 600 °C 烧结 1 h 后的 ZnO, 粒径分布在 10 nm 左右. 这表明随着处理温度的升高, 纳米 ZnO 的粒径逐渐增大, 与 Scherrer 方程计算结果符合.

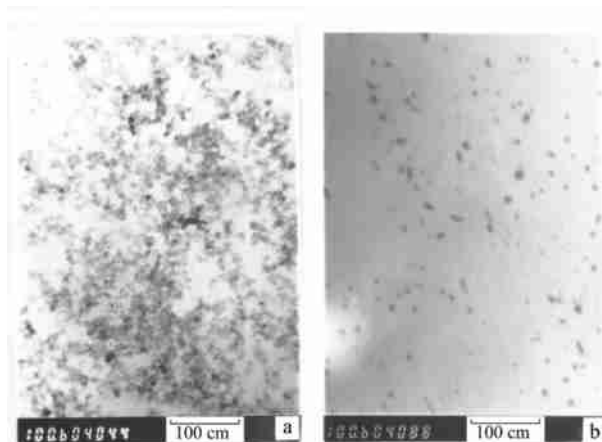
图4 纳米 ZnO 粉体的 TEM 照片 ($\times 10^5$ 倍)

Figure 4 TEM photographs of nano sized ZnO powder

a—calcined at 350 °C; b—calcined at 600 °C

综上所述, 采用锌金属为“牺牲”阳极, 可以直接一步法制备纳米 ZnO 前驱体锌醇盐及其配合物. 电解时防止阳极吸附产物, 控温 $50 \sim 60\text{ °C}$, 采用有机胺溴化物为导电盐, 可以提高电合成效率; 电解合成 $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Zn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$, $\text{Zn}(\text{OBu})_2(\text{acac})_2$ 的电流效率比 $\text{Zn}(\text{OEt})_2$, $\text{Zn}(\text{OBu})_2$ 高, 其中 $\text{Zn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 的电流效率高达 120%, 且其更适宜作为溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 的原料. 采用 $\text{Zn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 为前驱体制备得到的纳米 ZnO 经 600 °C 煅烧后呈球形单分散结构, 平均粒径在 5~10 nm 左右.

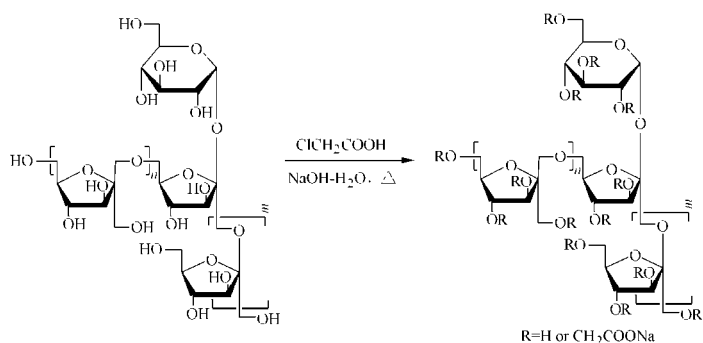
References

- Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
- Sakohara, S.; Tickazen, L. D.; Anderson, M. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 11086.
- Harada, K.; Asakura, K.; Ueki, Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9730.
- Messing, G. L.; Minehan, W. T. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi* **1991**, *99*, 1036.
- Fujika, K.; Matsuda, K.; Mizsawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2270.
- Nakajima, T.; Nakagama, S.; Mishima, S. *Nippon Kagaku Kaishi* **1993**, 1029.
- Tsuchiya, T.; Kitajima, S. *J. Mater. Sci.* **1993**, *27*, 2713.
- Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C. *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**, p. 145.

- 9 Banait, J. S.; Pahil, P. K. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1986**, *16*, 1865.
- 10 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, *17*, 367 (in Chinese).
(周幸福, 褚道葆, 林昌健, 物理化学学报, **2001**, *17*, 367.)
- 11 Baranwal, B. P.; Mehrotra Ram, C. *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 220.
- 12 Errington, J. R.; John, R.; William, C. *Polyhedron* **1998**, *17*, 659.
- 13 Masahiro, T.; Junko, W.; Toshifumi, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, *15*, 93.
- 14 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1327 (in Chinese).
(周幸福, 褚道葆, 林昌健, 化学学报, **2000**, *58*, 1327.)
- 15 Misunobu, I.; Yoichi, I.; Seishiro, I. *J. Mater. Lett.* **1997**, *16*, 1503.
- 16 Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C.; Livage, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, *89*, 206.

(A0204087 PAN, B. F.; LING, J.)

Studies on the Preparation, Structure and Bioactivity of CM AbPS

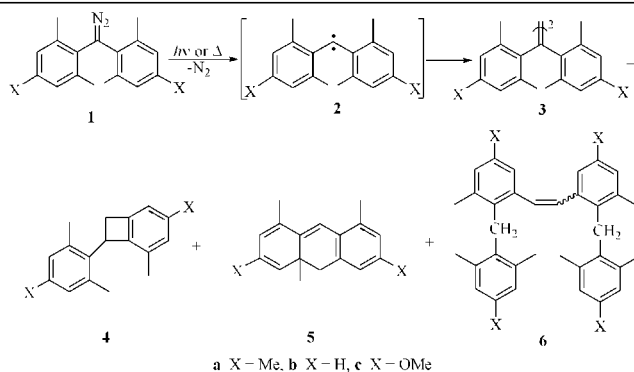


AbPS was carboxymethylated by ClCH₂COOH in aqueous NaOH and the gross products were purified by successive DEAE Cellulose and Sephadex G 25 column chromatography to yield homogeneous carboxymethylated products (CM AbPS), which were detected by high performance liquid chromatography (HPLC) and capillary electrophoresis (CE). By the methylation method and GG MS analysis, the distribution of carboxymethyl groups in the sugar backbone of CM AbPS was studied, and it is concluded that the carboxymethyl groups mainly distributed in the 4 position of the fructofuranose of sugar backbone. The product has anti tumor activity.

DENG, Le Hua; TIAN, Geng Yuan

Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (11), 2049

Generation and Reaction of Triplet Bis(2, 6 dimethyl 4 methoxyphenyl) carbene



Bis(2, 6 dimethyl 4 methoxyphenyl) carbene (**2c**) shows rather high reactivity and instability than **2a** and **2b** owing to the strongly electron donating methoxy group at the para position, and it decays besides dimerization to form tetra(aryl) ethylene (**3c**) or attacks at an σ methyl group to afford 1, 2 dihydrobenzocyclobutenes (**4c**) like **2a** and **2b**, and also generates 3, 6 dimethoxy 1, 4a, 8 trimethyl 4a, 10 dihydroanthracene (**5c**) and 2, 2'-di(2, 6 dimethyl 4 methoxybenzyl)-3, 3'-dimethyl 5, 5'-dimethoxystilbene (**6c**) by attacking on the σ methyl group in solution.

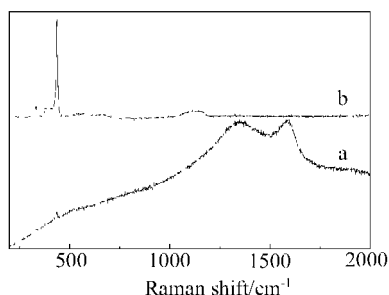
HU, Ying Mo; HIRAI, Katsuyuki; TOMIOKA, Hideo

Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (11), 2056

Electrochemical Synthesis of Zinc Complexes and Preparation of Nano-sized ZnO

ZHOU, Xing Fu; HAN, Ai Jie; CHU, Dao Bao; GU, Jia Shan; LIN, Chang Jian; TIAN, Zhong Qun

Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (11), 2064



Zinc complexes of Zn(OEt)₂, Zn(OBu)₂, Zn(acac)₂, Zn(OEt)₂(acac)₂ and Zn(OBu)₂(acac)₂ were directly synthesized by using zinc metal as sacrificing anode in nonaqueous media. Nano-sized ZnO (5–10 nm) was prepared by direct hydrolysis of the electrolyte solution containing Zn(OEt)₂(acac)₂ precursor.