Vol. 18, No. 8 Aug., 2002

## SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合纳米粒子的制备及表征

夏海龙 唐芳琼\*

(中国科学院理化技术研究所,北京 100101)

采用双注控制沉积法 (Controlled Double-Jet Precipitation, CDJP) 将反应物添加到含有 SiO<sub>2</sub> 的溶液中,通过直接的表面反应 来制备单分散的 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合纳米粒子,并对其进行了表征。透射电镜 (TEM) 观察表明, SiO<sub>2</sub> 表面有一层 ZnO 纳米颗粒或薄 层。对复合纳米粒子 SiO<sub>2</sub>/ZnO 进行 X 射线衍射 (XRD)分析,复合颗粒的衍射峰与单独的氧化锌的衍射峰完全一致。能量弥散 X 射线法 (EDX)分析表明,复合颗粒中含有 Zn、Si、O 元素。荧光光谱表明有 ZnO 的吸收峰。

| 关键词: | SiO₂/ZnO 复合纳米粒子 |          | 双注控制沉积法 | 制备 | 表征 |
|------|-----------------|----------|---------|----|----|
| 分类号: | 0614.24         | 0613. 72 |         |    |    |

## 0 引 言

由于纳米半导体粒子在太阳能转换、光催化及 光电领域中的巨大的潜在应用前景,人们已从理论 和实验中对其进行了广泛的研究<sup>[1~5]</sup>。ZnO 作为一 种研究较多的高功能精细半导体材料,是重要的陶 瓷及催化材料。由于氧化锌是仅有的几种能表现出 量子局域效应的金属氧化物之一,且溶胶-凝胶方 法可简单有效地制备量子尺寸的 ZnO。更由于纳米 ZnO 具有优异的光学、电学、化学和生物等多种效应 可被广泛应用于化工、电子、生物、涂料、传感器、介 电材料、塑料、油墨、造纸、化纤、橡胶等领域。因而, ZnO 半导体粒子也已成为了研究的热点。

近年,已设计了各种方法路线来控制合成大量 含有不同的化学组分,形貌、尺寸调节的半导体胶体 粒子,很多研究者采用自组装方法,或者合成多层的 金属、半导体纳米簇、或者采用化学组分的混杂,或 者采用声化学法已经把半导体纳米颗粒应用到金属 表面<sup>[3-5]</sup>。通过直接的表面反应和水解物种的凝聚, 将包覆物沉积在悬浮的核上形成壳,通过调整实验 参数来达到其要求厚度,控制粒子的尺寸分布及形 貌,合成具有奇特的光学、电学、磁学及催化性能的 核/壳型材料仍是一个挑战的课题。

在本文中,我们首次报道了用双注控制沉积法

- 收稿日期:2002-03-12。收修改稿日期:2002-05-23。
- 国家自然科学基金资助项目(No. 29881001, 69971023)。

\*通讯联系人。E-mail: xiahl2002@ yahoo. com or phfqtang@ yahoo. com

第一作者:夏海龙,男,24岁,硕士生;研究方向:复合颗粒的制备及应用。

(CDJP) 在亚微米级的二氧化硅表面直接合成了氧 化锌包覆层,使其具有纳米氧化锌的性质。以单分散 的二氧化硅粒子作为核,在其外部进行氧化锌包覆, 在改善粒子尺寸的均一性的同时提高复合粒子折射 率。同时采用了透射电镜、能量弥散 X 射线、X 光衍 射等分析方法对其进行表征,也对其荧光性能进行 了初步的研究。

- 1 实验部分
- 1.1 仪器与试剂

正硅酸乙酯、醋酸锌、三乙醇胺、氨水、乙醇等所 用试剂均为分析纯,未经进一步提纯。

XRD 由 Rigaku, D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 测定, Cu 靶; TEM 由日本理学 JEM-100CX II型透射 电子显微镜测定; EDX 由 S-4200 型扫描电子显微镜 测定; 荧光光谱由 F-4500 型 Fluorescence Spectrophotometer 测定; 注入速度及注入量由美国 Cole-Parmer 公司生产的 74900-45 型注射泵控制;用 上海司乐仪器厂生产的 85-2 型恒温磁力搅拌器控 制反应的搅拌速度及反应的温度。

#### 1.2 单分散二氧化硅微球的准备

单分散二氧化硅微球是通过在乙醇溶液中,在 氨作催化剂的条件下,水解正硅酸乙酯(TEOS)制得 的。将反应液离心分离后,二氧化硅颗粒用乙醇洗 • 770 •

# 涤,并将其在乙醇中分散储备。1.3 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合颗粒的制备

双注控制沉积法 (CDJP) 早已被用来制备卤化 银纳米颗粒<sup>[6,7]</sup>。取约 0.1g 的 SiO₂ 分散到乙醇水混 合溶剂中,搅拌升温至 90℃。随后用注射泵按一定 的速度同时添加化学计量比为 1:20 的锌盐和三乙 醇胺溶液。于 90℃下陈化数小时,将得到的颗粒离 心分离后,分别用乙醇和水洗涤,干燥后于 700℃下 培烧 2 小时。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 透射电镜法(TEM)

从透射电子显微镜照片可以看出,与表面光滑的裸露的二氧化硅核(图 la)比较,包覆后的二氧化 硅表面有 ZnO,或为薄层,或为纳米颗粒。二氧化硅 表面几乎完全被氧化锌所包围,没有裸露部分。图 lb 中二氧化硅表面为氧化锌纳米颗粒所包围。而在 图 lc 的高倍电镜照片中,很明显可以看出二氧化硅 表面有一层规则的氧化锌,其厚度大约为 10nm。在



(a)



我们的实验条件(b)、(c)中(Zn<sup>2+</sup>的浓度均为 0.02mol·L<sup>-1</sup>,前者的添加速度较后者快),没有观 察到单独的氧化锌颗粒。但当增大锌离子浓度,使锌 离子浓度大于 0.05mol·L<sup>-1</sup>时,电镜视野中可观察 到单独成核的不规则的氧化锌颗粒,如图 1d 中的所 示,在复合颗粒周围有单独的不规则的氧化锌颗粒。

#### 2.2 能量弥散 X 射线分析法(EDX)

用 S-4200 型扫描电镜分析复合颗粒,可以看到 颗粒中包含 Si, O, Zn 及 Al 元素。其中 Al 元素为铝 箔背景所引起的。而且,对单个复合粒子进行分析, 其中的 Si、O、Zn 元素的质量比接近 2:4:1,原子个 数比为 5:18:1,大体符合其相应的分子式中的计量 比,即为 Zn(O)m。这也表明二氧化硅表面存在氧化 锌。

#### 2.3 X 射线衍射法(XRD)

通过 X 射线衍射分析(见图 3b)可知, SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合颗粒的 XRD 衍射峰与纯 ZnO 的衍射峰的位置 完全一致。在复合颗粒中,由于氧化锌的包覆厚度较







图 1 透射电镜照片 Fig. 1 TEM photographs of (a) SiO<sub>2</sub>, (b) SiO<sub>2</sub>/ZnO, (c) SiO<sub>2</sub>/ZnO and (d) SiO<sub>2</sub>/ZnO



图 2 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合颗粒的 EDX 图 Fig. 2 EDX profile of SiO<sub>2</sub>/ZnO composite

少,因而其峰的强度也相应较弱。且由于所包覆上 的氧化锌粒子为纳米尺寸,故复合粒子的峰有宽化 现象。图 3a 中 2θ 在 21°及 24°处的峰为二氧化硅的 峰。



图 3 颗粒的 XRD 图

Fig. 3 Powder XRD patterns: (a) SiO<sub>2</sub>/ZnO and (b) ZnO

#### 2.4 荧光光谱(Fluorescence)

从图 4 可以看出,包覆后的复合粒子在 400nm 处有一峰,与单独的 ZnO 的荧光峰相比较,峰的位 置与之相近,但略有红移,且峰有增强现象。这说明 复合粒子 SiO<sub>2</sub>/ZnO 也体现了纳米 ZnO 的荧光效 应,也进一步说明了 ZnO 包覆到了二氧化硅表面。

### 3 结 论

采用双注控制沉积法,通过直接的表面反应在 亚微米级的二氧化硅表面直接合成了氧化锌纳米包







覆层。所制备的 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合纳米粒子均一、单分 散性好。对复合纳米粒子 SiO<sub>2</sub>/ZnO 进行 X 光衍射 (XRD)分析,结果表明,复合颗粒的衍射峰与单独的 氧化锌的衍射峰完全一致。能量弥散 X 射线分析表 明,复合颗粒中含有 Zn、Si、O 元素,且对单个复合粒 子进行分析,其中的 Si、O、Zn 元素的原子个数比约 为 5:18:1, 大体符合其相应的分子式中的计量比, 即为 Zn(O)<sub>mo</sub>荧光光谱分析表明复合粒子在 400nm 处有一峰,与单独的 ZnO 一致。

#### 参考文献

- [1] Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P. Nature, 1994, 370, 354.
- [2] Golan Y., Margulis L., Hodes G. et al Surf. Sci., 1994, 311, L633.
- [3] Kamat P. V., Shanghavi B. J. Phys. Chem., 1997, 101, 7675.
- [4] Peng X., Schlamp M. C., Kadavanich A. V. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 7019.
- [5] Kortan A. R., Hull R., Opila R. L. et al J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 1327.
- [6] Stavek J., Sipek M., Hirasawa I. et al Chem. Mater., 1992, 4, 545.
- [7] Leubner I. H., *Reprographic Technology*, American Chemical Society, Washington D. C., **1982**.

## Preparation and Characterization of SiO<sub>2</sub>/ZnO Composite Nanoparticles

XIA Hai-Long TANG Fang-Qiong\*

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

A new method for the preparation of composite nanoparticles  $SiO_2/ZnO$  by the controlled double-jet precipitation (CDJP) technique is described. The transmission electron microscope (TEM) images of  $SiO_2/ZnO$  show that on the silica ( $SiO_2$ ) surface the ZnO nanoparticles are coated as thin layers or nanoclusters, and this result depends on the reaction conditions. The powder X-ray diffraction(XRD) of the initial  $SiO_2/ZnO$  powder yields diffraction peaks corresponding to the ZnO phase. The energy-dispersive X-ray (EDX) analysis shows the presence of Zn, O and Si elements. The fluorescence photograph shows a peak at 400nm, which is in accordance with the sole ZnO particle.

. . . . . .

Keywords: SiO<sub>2</sub>/ZnO composite particle controlled double-jet precipitation preparation characterization