

ZnO 粉体的两种不同制备途径

张耀华 张士成 李星国*

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

本文用沉淀法和气相沉积法两种方法制备了 ZnO 粉体, 对所得样品用粉末 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和红外吸收光谱 (IR) 进行了鉴定和表征, 初步探讨了气相沉积法制备的 ZnO 微粒的生长机理, 并对所用的两种制备方法作了简要的比较。

关键词: 纳米颗粒 氯化锌 红外吸收光谱 沉淀法 气相沉积法
分类号: O614.24*1

ZnO 是一种多功能的半导体材料, 具有良好的紫外吸收功能和良好的压电性能, 广泛应用于橡胶、陶瓷、日用化工、涂料等方面, 可以用来制造橡胶添加剂、气体传感器、紫外线遮蔽材料、变压器和多种光学装置。因其在室温下可产生激射现象而引起人们的广泛关注, 使其成为纳米材料研究领域中的热点。本文用气相沉积法和沉淀法两种方法制备 ZnO 的纳米颗粒, 试图比较这两种不同的制备途径所得到的产物性状的异同。

1 实验方法

ZnO 纳米颗粒分别通过沉淀法和气相沉积法制备得到。沉淀法的实验步骤为在 80℃ 恒温水浴及机械搅拌下把 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液缓慢滴入等体积的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液中, 再继续加热 1h。经抽滤、去离子水洗涤以及干燥等程序获得中间产物 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, 产率约 99.5%, 再在 700℃ 焙烧即得到 ZnO 纳米颗粒。气相沉积法的制备步骤是把分析纯的商品 ZnO 粉末放置在石墨坩锅中, 在 $7 \times 10^4 \text{Pa}$ 的 Ar 气氛下用电弧击打使之蒸发, 然后收集反应器壁上沉积的 ZnO 粉体。所用反应器如文献^[1]所描述。得到的 ZnO 粉体材料呈异常的灰色, 不同于常见的白色。

试样的物相组成由 X-射线衍射仪进行测定, 实

验采用 Cu 靶的 $K\alpha$ 线为工作射线; 试样形态用 TEM 观察; 红外吸收光谱采用岛津的 FTIR8400 机型进行分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 样品的外形与结构

用沉淀法和气相沉积法分别制得的 ZnO 粉体样品的透射电子显微镜 (TEM) 照片 (图 1、图 2)、粉末 X 射线衍射 (XRD) 衍射结果 (图 3) 和红外吸收光谱 (图 5) 如下所示。

沉淀法得到的 ZnO 粉体呈白色, 从 TEM 照片 (图 1) 中可看出, 颗粒大小均匀, 粒径约 10~20nm。XRD 图 (图 3(a)) 中衍射峰因晶粒细化而有

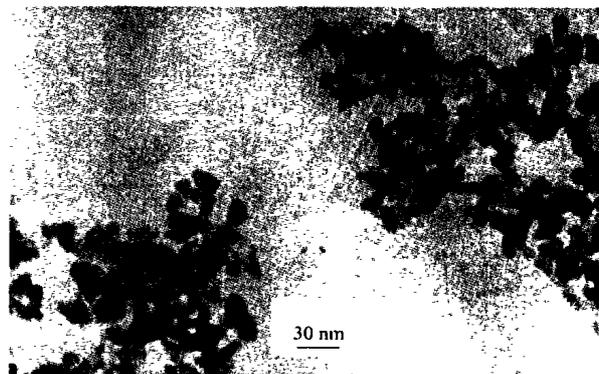


图 1 沉淀法制备的 ZnO 试样的 TEM 照片
Fig. 1 TEM image of ZnO synthesized by precipitation method

收稿日期: 2002-09-11。收修改稿日期: 2002-11-07。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20171002) 和国家杰出青年基金资助项目 (No. 20025103)。

* 通讯联系人。E-mail: xgli@chem.pku.edu.cn

第一作者: 张耀华, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属氧化物纳米材料的制备及其催化性能的研究。

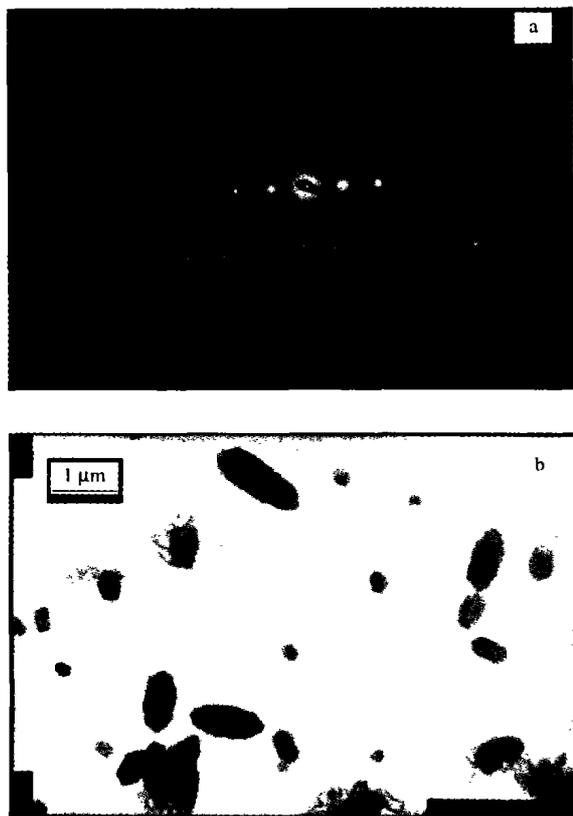


图 2 气相沉积法制备的 ZnO 试样的电子衍射图(a)以及明视场照片(b)

Fig. 2 Selected-area diffraction pattern (a) and bright field image (b) of ZnO synthesized by gas-phase deposition method

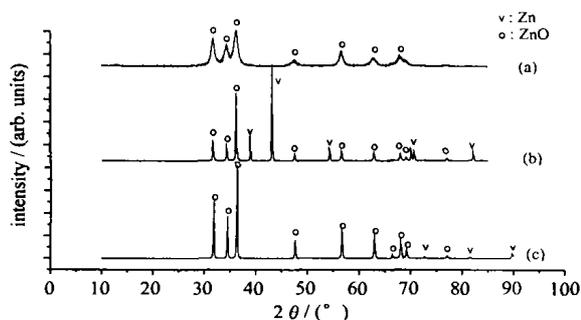


图 3 几种 ZnO 试样的 XRD 图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ZnO samples synthesized by (a) precipitation and (b) gas-phase deposition, and (c) heating sample b at 700 °C in the air

所展宽, 没有杂峰出现。

气相沉积法得到的 ZnO 样品之所以呈现灰色, 结合 XRD 数据(图 3(b))分析是由于掺有 Zn 单质的缘故。从 TEM 图片(图 2)中可以看出, 样品颗粒大小差异比较大, 从约 100nm 到 1 μ m 以上不等, 有

的表面还有须状突出物, 但都具有均一的晶状几何外形, 所以推测样品不是 Zn 颗粒和 ZnO 颗粒的简单混合物。把灰色样品在氧气气氛中 200 $^{\circ}$ C 加热 2h, 颜色没有变化, 由此推测 Zn 单质是被 ZnO 包覆在颗粒内部。可以想象外层的 ZnO 是有许多有间隙的纳米晶组成, 所以颗粒呈灰色而不是壳层 ZnO 的白色; 同时 ZnO 的包覆应达到相当程度, 才能有效地阻止 Zn 单质被氧化。TGA 分析结果(图 4)显示, 在加热到 450 $^{\circ}$ C 左右的时候, 氧分子才成功地穿过包覆层把 Zn 基本氧化。气相沉积法得到的灰色 ZnO 样品在空气中 700 $^{\circ}$ C 加热 2h 的氧化效果由 XRD 数据(图 3(c))给出。

另外, 通过氧化过程中样品增重推算出颗粒中

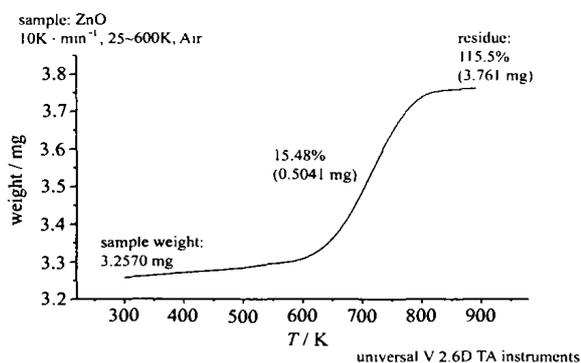


图 4 气相沉积法制得的 ZnO 样品的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curve of ZnO synthesized by gas-phase deposition

ZnO 与 Zn 单质的质量比约为 1: 1.39。据此可进行 ZnO 包覆层纳米晶粒度估算。假设样品颗粒是实心球体, 代入 ZnO 与 Zn 的密度, 可知 ZnO 层厚度相当于粒径的 0.077 倍。换言之, 对于图 3(b)中最大的粒径约 1 μ m 的颗粒, 表面的 ZnO 层厚度不超过 80nm, 组成它的 ZnO 纳米晶粒度应该更小。

2.2 气相沉积法制备的 ZnO 粉体样品的微晶生长机制

根据以上的数据和分析, 我们推测: 在用气相沉积法制备 ZnO 样品的时候, 由于 ZnO 在高温底下不稳定, 而且电弧温度较高, 原料 ZnO 分解成为 Zn 和 O₂。由于 Zn(b. p. 911 $^{\circ}$ C)沸点较低, 所以一旦生成即率先被蒸发出来并凝结成核, 其后 ZnO 再沉积包覆在表层。因为 Zn 和 ZnO 都属于六方晶系, 有类似的晶体结构, 所以外层包覆的 ZnO 与 Zn 内核能够紧密结合, 有效地阻止了 Zn 核的重新氧化。

通常文献报道的 ZnO 微晶形状有椭球状、针状、棒状、六棱柱状、四脚状、多刺球状、花状^[2-5]等

等,但我们得到的微晶形态与以上形状都不同,应该是由 Zn 晶核的诱导生长而得到的。

2.3 几种 ZnO 样品红外吸收光谱的比较

比较用以上两种方法制备的 ZnO 样品以及体相 ZnO 样品的红外吸收光谱(图 5),可以看到:(1) Zn-O 的振动吸收峰在体相材料中出现在 480cm^{-1} 附近,有精细结构($445.5, 487.9, 530.4\text{cm}^{-1}$)。而用两种方法制备的 ZnO 样品的吸收峰中,类似的精细结构都消失了。这是由尺寸效应引起的^[6];(2) Zn-O 振动吸收峰在气相沉积法制备的样品中出现在 490cm^{-1} 附近,相对体相材料中的吸收峰有所蓝移,峰形低矮平缓蓝移现象可以归因于晶格常数随着样品粒径的减小而下降^[7]。虽然 TEM 图片(图 2)里样品颗粒粒度大者至于 $1\mu\text{m}$ 左右,但是如前所述, ZnO 包覆层是许多微晶的堆积,而满足条件的微晶应该是纳米尺度的。吸收峰峰形平缓可归因于气相法得到的样品颗粒不均匀而引起的尺寸分布效应^[6],强度弱应该和 Zn 核的存在降低了 ZnO 的含量有关;(3) 在空气中经过 700°C 加热处理 2h 后,气相沉积法制得的样品 Zn-O 振动吸收峰 ($443.6,$

488.0cm^{-1})强度因为 ZnO 含量提高而变大。同时伴随的吸收峰红移、精细结构出现等现象可以解释为加热过程中样品晶粒长大及内部结构有序化使得其结构性向体相材料靠拢;(4) Zn-O 振动吸收峰在沉淀法制备的样品中出现在 459cm^{-1} 附近,相对体相材料的吸收峰有红移。这可以解释为随着表面原子增多,不饱和配位原子也增多,减小了 Zn-O 振动之间的偶合作用,使得振动频率减小。当这种效应的影响超过了量子尺寸效应蓝移的效果时,就可以观察到吸收带的红移;(5) 体相材料的 ZnO 在 1070cm^{-1} 附近有一个不很明显的吸收带。有趣的是,用沉淀法制得的样品相应的吸收带相对体相材料有蓝移现象,这是蓝移因素的影响大于红移因素了。

2.4 沉淀法和气相沉积法制备的 ZnO 产物特点

对比用沉淀法和气相沉积法得到的 ZnO 粉末样品,可以看到沉淀法得到的样品颗粒更均匀,且外形近似球形,宜用于气体传感器、变阻器或烧结成型作为陶瓷材料;气相沉积法由于气相中晶核在生长过程中相互交换、融合作用较弱,所以得到的产物颗粒分散性好,而且具有不常见的晶体外形,还实现了氧化物对金属单质的良好包覆。但是样品粒径分布比较宽。

3 结 论

(1) 用气相沉积法得到的灰色异常 ZnO 样品的结构是由外层的纳米 ZnO 微晶包覆着内层锌核。样品颗粒具有少见的晶体外形,这可能与微晶在锌核诱导下的生长有关。

(2) 沉淀法和气相沉积法得到的 ZnO 样品在形貌和结构组成上都有不同。可根据需要选用合适的制备方法来调节产物性质。

(3) 随着 ZnO 试样尺寸的细化,红外吸收光谱的吸收峰位移受到由晶格常数减小引起的蓝移因素以及因为不饱和配位原子增多,振动之间的偶合作用减小而使得振动频率减小的红移因素共同作用,并表现出优势因素的位移趋势。

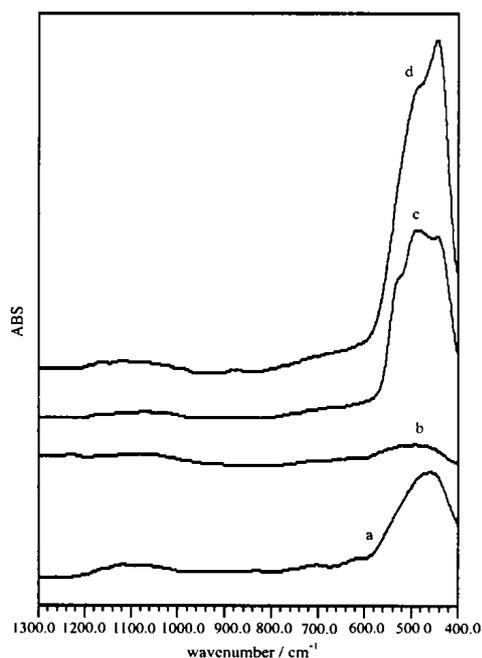


图 5 几种 ZnO 试样的红外吸收光谱

Fig. 5 IR spectra of ZnO

- (a) synthesized by precipitation method;
- (b) synthesized by gas-phase deposition method;
- (c) sample b after 700°C heat-treatment in the air;
- (d) bulk material

参 考 文 献

- [1] Li X. G., Chiba A., Takahashi S. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1997, 170, 339.

- [2] Wu Run, Wu Jun, Xie Changsheng, Zhang Jie, Wang Aihua et al *Material Science and Engineering A*, **2002**, **328**, 196.
- [3] ZHANG Jun(张 军), SUN Ling-Dong(孙聆东), LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯华) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(1), 72.
- [4] Hu J. Q., Li Quan, Wong N. B., Lee C. S., Lee S. T. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 1216.
- [5] Run Liu, Alexey A. Vertegel, Eric W. Bohannon, Thomas A. Sorenson, Jay A. Switzer *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 508.
- [6] ZHANG Li-De(张立德), MU Ji-Mei(牟季美) *Nanomaterials and Nanostructures(纳米材料和纳米结构)*, Beijing: Science Press, **2001**, p302.
- [7] Woltersdorf J., Nepijko A. S., Pippel E. *Surface Science*, **1981**, **106**, 64.

Two Routes of ZnO Powder Fabrication

ZHANG Yao-Hua ZHANG Shi-Cheng LI Xing-Guo*

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

In this paper, we fabricated ZnO Powders via two different routes, using the precipitation method and the gas-phase deposition method, respectively. The obtained samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and infra-red spectra (IR). A possible growth mechanism of the strange-shaped ZnO microcrystals obtained via the gas-phase deposition route is proposed, and a comparison between the two routes is made.

Keywords: nanoparticle ZnO IR precipitation gas-phase deposition