



不同形貌 ZnO 纳米粒子的超声化学法制备与表征

沈国柱^{*1} 徐政¹ 朱英杰²

(¹ 同济大学材料科学与工程学院微电子材料研究所, 上海 200092)

(² 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

关键词: 超声辐照; ZnO; 纳米

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0893-04

Preparation and Characterization of Different Morphological ZnO Nanoparticles via Sonochemical Method

SHEN Guo-Zhu^{*1} XU Zheng¹ ZHU Ying-Jie²

(¹Institute of microelectronic Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 20092)

(²State Key of High-Performance Ceramics and Superfine Microstructures,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 20050)

Abstract: One-dimensional ZnO nanorods and shuttle-like ZnO nanoparticles have been successfully achieved by ultrasonic irradiation of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aqueous solution and Zn-NH_3 complexes solution. The obtained ZnO nanoparticles have been characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electronic diffraction (SAED). And the formative mechanism of the prepared different morphological ZnO nanoparticles is also discussed under ultrasonic irradiation.

Key words: ultrasonic irradiation; ZnO; nanoparticles

0 引言

近年来,一维氧化锌纳米粒子由于在纳米激光、太阳能电池和光电子仪器等方面的潜在应用价值,越来越引起人们的关注。不同的方法,例如:模板法^[1]、前驱体分解法^[2]、水热法^[3,4]及微乳法^[5]已被用来制备形貌可控的氧化锌纳米粒子。最近,由于超声的空化效应使得超声化学法成为合成纳米材料的一种重要方法。使用该方法已经成功地制备了如 HgSe ^[6]、 CdS ^[7]、 Bi_2S_3 ^[8]等一维金属硫族化合物纳米粒子。Qian 等^[9]也报道了利用超声辐照方法制备氧化

锌纳米粒子,他们把 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和乙醇的混合物先蒸馏浓缩,然后用乙醇稀释冷却,再加入 LiOH 的乙醇溶液,制得悬浮液,最后超声,用庚烷沉淀,得到纳米级的 ZnO 粒子,但通过这种方法得到的是球形粒子。到目前为止,利用超声化学法制取一维氧化锌纳米粒子还未见文献报道。

本文报道了在不同条件下通过声化学途径制备具有不同形貌的一维 ZnO 纳米粒子,即纳米棒和梭形纳米粒子。本方法不需使用任何的模板和表面活性剂,只需 15 min 就可获得良好结晶的一维 ZnO 纳米粒子。

收稿日期:2004-10-20。收修改稿日期:2004-12-21。

*通讯联系人。E-mail: shengz3@126.com

第一作者:沈国柱,男,33岁,博士研究生;研究方向:无机功能材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R); 异丙醇 (A.R); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (37%)。

仪器: 粉末 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-2550, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15405 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 150 mA, 扫描速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$), 透射电子显微镜 (Hitachi-800, 加速电压 175 kV), 超声细胞粉碎机 (Xinzhi JY92-2D)。

1.2 实验步骤

称取 55 mg $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 将其溶于 30 mL 水和 5 mL 异丙醇 (作产物分散剂) 中, 待溶解完全后, 加水至 50 mL, 再向溶液中滴入适量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 使溶液的 pH 到达一定值 (见表 1)。然后将溶液转入 100 mL 大试管中, 敞口, 使用超声细胞粉碎机在空气中 800 W 超声辐照一定时间 (见表 1)。反应结束后, 所得沉淀经离心、洗涤、干燥, 得到白色粉末。试样 S1~S4 的最终产物及其形貌列于表 1。

表 1 试样 S1-S4 反应条件和产物形貌

Table 1 Reaction conditions and products morphologies of sample S1~S4

Sample	pH	Product	Time / min	Morphology
S1	10.6	ZnO and $\text{Zn}(\text{OH})_2$	15	Star-like
S2	11.0	ZnO	15	Plane-like
S3	11.2	ZnO	15	Shuttle-like
S4	6.1	ZnO	30	Rod-like

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为样品 S1~S4 最终制得的粉末样品 X 射线衍射 (XRD) 图, 从图中可以看出反应条件对产物的结构影响较大。图 1b 和 c 为样品 S2 和 S3 的 XRD 图, 由此确定这二个样品为六方相 ZnO (JCPDS card No.36-1451, $a=0.3249 \text{ nm}$, $c=0.5206 \text{ nm}$), 并且纯度高, 这表明当 $\text{pH}>11.0$ 时, 使用超声化学法可制得高纯六方相点阵结构的 ZnO 粒子。图 1a 是在 $\text{pH}=10.6$ 时的产物 XRD 图, 由图可看出此时得到的是 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的混合物, 这表明在该实验条件下得不到纯相 ZnO 。图 1d 是不使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作配位剂时 ($\text{pH}=6.1$), 用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液直接超声 30 min, 得到产物的 XRD 图, 衍射图也显示为六方相 ZnO , 且纯度高。

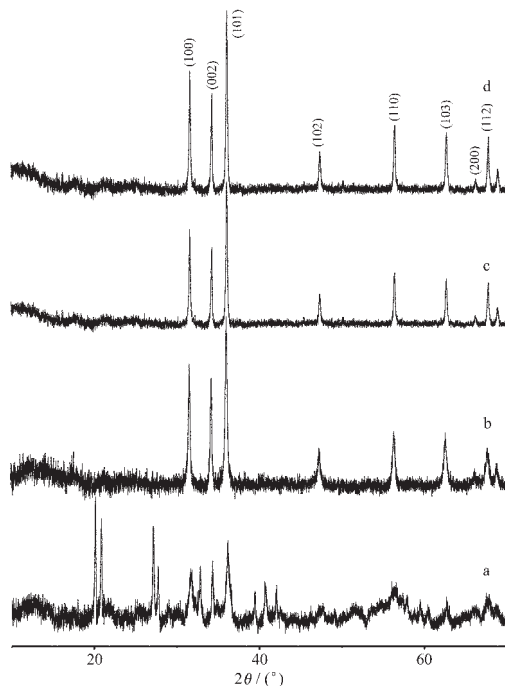


图 1 试样 S1~S4 制备产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products for samples S1~S4

(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

2.2 形貌分析

用透射电子显微镜 (TEM) 对制备的产物进行形貌分析。图 2a 为 $\text{pH}=10.6$ 时样品 S1 的 TEM 图, 可以看出其形貌为星状, 并且形貌均匀性较差。图 2b 为样品 S2 ($\text{pH}=11.0$) 的 TEM 图, 从图中可以看出这些粒子更象一个一个的小飞机, 每个“飞机”的主体部分是梭形, 其直径大约为 200~500 nm, 长度约为 1.1~1.7 μm 。样品 S3 ($\text{pH}=11.2$) 的 TEM 图见图 2c, 图中显示粒子的形貌大多为梭形, 其直径和长度分别为 60~300 nm 和 0.9~2.0 μm 。图 2d 是从 S3 中挑选出的单个 ZnO 粒子的 TEM 图, 该粒子的直径和长度分别为 240 nm 和 1.0 μm , 图 2d 右上角插入的是对应粒子的选区电子衍射图 (SAED), 衍射图显示梭形 ZnO 粒子是典型的单晶, 晶体结构完整, 衍射花样可标定为六方相点阵结构的 ZnO (与 XRD 结构一致), 晶格的择优取向为 c 轴, 这个结果与文献^[1]模板法制取的 ZnO 纳米棒结果一致。图 2e 是直接利用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液 ($\text{pH}=6.1$) 超声得到的 TEM 图, 粒子形状主要为棒状, 棒状产物中间存在极少量的薄片状产物, 棒直径约为 100~220 nm, 长度为 0.4~1.0 μm , 可见, 氨水的存在对最终形成的一维纳米粒子形貌影响极大。图 2f 是从 S4 中选出的单个 ZnO 棒状粒子的 TEM 图, 右上角插入的是对应粒子的选区

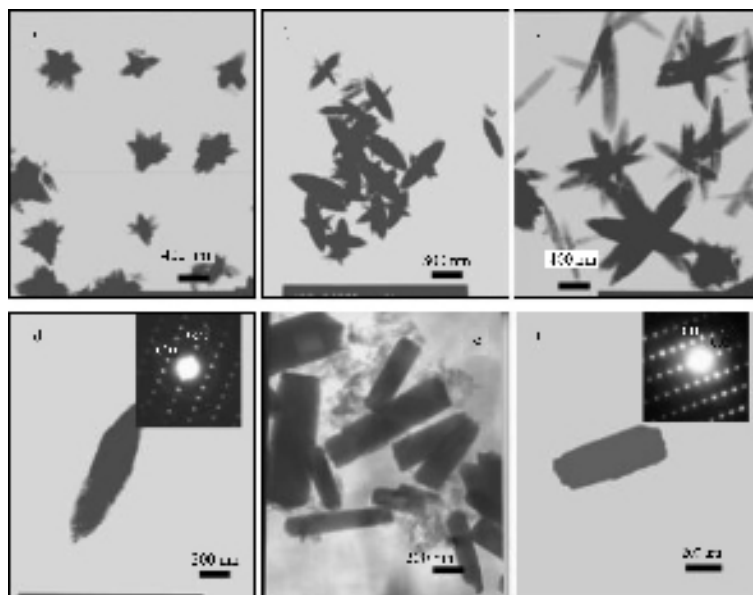


图2 试样 S1-S4 制备产物的 TEM 和 SAED 图片

Fig.2 TEM images of products of S1-S4

- (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) individual ZnO nanoparticle from S3 and SAED pattern (insert);
(e) S4; (f) individual ZnO nanoparticle from S4 and SAED pattern (insert).

电子衍射,衍射花样显示棒状 ZnO 粒子也为六方相点阵结构的 ZnO 单晶,晶体结构完整,晶格的择优取向为 c 轴。

2.3 讨论

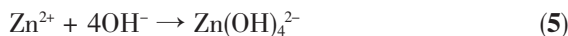
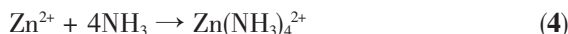
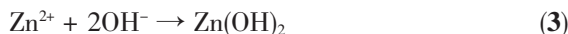
根据上面的实验结果,超声辐照条件下,在 Zn(CH₃COO)₂ 溶液和 Zn(CH₃COO)₂ 及 NH₃ 的络合溶液中,一维 ZnO 纳米粒子的形成过程可以归纳如下:当氨不存在时,超声辐照条件下,Zn²⁺发生一步水解直接生成 ZnO,反应如下:



我们知道,超声化学效应源于声空化,即在液体中发生空化气泡的形成、生长和急剧崩溃的过程,通过塌缩气泡气相中的绝热或冲击波所导致的这种突然崩溃会产生局部热点,实验测得热点中的瞬态温度约为 5000 K,压力约为 182385 kPa,冷却速率大于 1010 K·s⁻¹[10,11]。对 Zn²⁺溶液的超声辐照,由于存在空化效应,在溶液中形成的这些热点满足了热力学结晶体系必须满足一定能量的要求,提高了 ZnO 晶核的生成速率,有利于 ZnO 微小颗粒的形成。一般来说,在超声辐照下,所有取向的生长速率同时增加,但对六方相 ZnO 来说,由于各向异性生长习性,沿 c 轴方向生长所需能量更小,导致晶体沿该轴方向生长更快,所以易形成棒状 ZnO 粒子[12,13]。

当氨水滴加到醋酸锌溶液中时,可能同时存在

下列平衡反应:



刚开始滴加时,即在低的 pH 条件下,根据 NH₃·H₂O 的离解常数 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ 、Zn(OH)₂ 的溶度积常数 $K_{sp}=1.2 \times 10^{-17}$ 、Zn(NH₃)₄²⁺ 配离子的逐级累积稳定常数 β_n (分别为 102.37、104.81、107.31 和 109.46) 以及 Zn(OH)₄²⁻ 配离子的逐级累积稳定常数 β_n (分别为 104.4、1010.1、1014.2 和 1015.5) 判断,由于 NH₃ 和 OH⁻ 离子浓度小,直接生成 Zn(NH₃)₄²⁺ 和 Zn(OH)₄²⁻ 可能小;而 Zn²⁺ 和 OH⁻ 的浓度积大于其 K_{sp} ,因此能够生成 Zn(OH)₂ 沉淀,实验中我们也观察到了白色胶状的 Zn(OH)₂ 沉淀生成,所以低的 pH 下主要按反应式(2)和(3)进行[14,15]。随着氨浓度的增加,Zn(OH)₂ 沉淀消失,根据 Zn(NH₃)₄²⁺ 的逐级累积稳定常数,发生下列反应:



Zn(OH)₂ 转变成 Zn(NH₃)₄²⁺ 配离子,沉淀溶解,当氨水滴加到一定量时,pH 上升极慢,这是由于溶液中存在的 NH₄⁺ 离子抑制了 OH⁻ 离子浓度的上升,这对 Zn(NH₃)₄²⁺ 配离子的形成有促进作用。当 pH>11.0 时,Zn²⁺ 几乎全被 NH₃ 配位。

综上所述,在低的 pH 下,由于发生反应(3),在超声辐照下,短时间内 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 不能分解,因此产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 的混合物。而在较高的 pH 条件下,即在 $\text{pH}>11.0$ 时, Zn^{2+} 几乎全被 NH_3 配位, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子在碱性条件下超声辐照时,发生下列反应:



生成 ZnO 。由于反应是在敞口体系下进行,上述反应产生的副产物 NH_3 逐渐溢出,这有助于阻止过饱和溶液中晶核的聚集,同时 NH_3 的溢出对产物粒子的形貌也有影响,得到 ZnO 梭形粒子,而非棒状。

3 结 论

用超声化学法成功地合成了一维单晶 ZnO 纳米粒子,并且发现作为配位剂的 NH_3 能控制一维 ZnO 纳米粒子的形貌,当 NH_3 足量($\text{pH}>11.0$)时,主要得到纯相梭形 ZnO 纳米粒子,当 NH_3 不足以配位 Zn^{2+} 时,生成星形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 的混合物,而 NH_3 不存在时,超声得到棒状 ZnO 纳米粒子;并且讨论了超声辐照下 ZnO 纳米粒子的形成机理。试验结果证明这种超声化学法制备一维 ZnO 纳米粒子是简单的和有效的,同时本工作对理解超声辐照下纳米材料的形成机理及制备其它金属氧化物具有一定的借鉴意义。

参考文献:

[1] Hung Chin-Hsien, Whang Wha-Tzong. *Mater. Chem. Phys.*,

2003,**82**:705~710

[2] Guo Lin, Ji Yunliang, Xu Huibin, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:754~757

[3] Wang Jinmin, Guo Lian. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:2551~2554

[4] Li Zhengquan, Xiong Yujie, Xie Yi. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**: 8105~8109

[5] Zhang Jun, Sun Lingdong, Pan Huayong, et al. *New J. Chem.*, **2002**,**26**:33~34

[6] Ding Tao, Zhang Jian-Rong, Hong Jian-Ming, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**260**:527~531

[7] Zhou S M, Feng Y S, Zhang L D. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**:2936~2939

[8] Zhu J M, Yang K, Zhu J J, et al. *Opt. Mater.*, **2003**,**23**:89~92

[9] Qian Dong, Jiang J Z, Hansen Poul-Lenvig. *Chem. Commun.*, **2003**,**9**:1078~1079

[10] Suslick Kenneth S, Hammerton David A, Cline Raymond E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**,**108**:5641~5642

[11] Suslick Kenneth S. *Science*, **1990**,**247**:1439~1445

[12] Wang Hui, Zhang Jian-Rong, Zhao Xiao-Ning, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**55**:253~258

[13] Guo Lin, Ji Yun Liang, Xu Huibin, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:14864~14865

[14] SHAO Xue-Jun(邵学俊), DONG Ping-An(董平安), WEI Yi-Hai(魏益海). *Inorganic Chemistry, Vol.2*(无机化学(下册)). Wuhan: Wuhan University Press, **2003**.282~298

[15] Wuhan University(武汉大学). *Analytical Chemistry, Vol.3* (分析化学). Beijing: Higher Education Press, **1995**.154~182