

油分散性氧化锌纳米微粒的制备及表征

龚海燕 李小红 张治军*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

摘要: 采用直接沉淀法制备了异丁酸修饰纳米氧化锌微粒, 用 XRD、TEM、XPS、IR、UV-Vis、PL 等检测手段对样品进行结构表征。结果表明: 所制的样品为纤锌矿结构的氧化锌颗粒, 粒度约为 20 nm, 异丁酸分子与表面锌原子以双齿螯合的形式结合。Zn(II) $2p_{3/2}$ 的结合能与 Zn 的标准峰位相比, 向低结合能方向移动了 1.5 eV, 其在可见光区比紫外区的荧光发射显著增强。分散性实验表明, 样品在有机溶剂中有良好的分散性。

关键词: 氧化锌纳米微粒; 表面修饰; 分散性

中图分类号: O611.4; O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0426-05

Preparation and Characterization of Dispersible ZnO Nanoparticles

GONG Hai-Yan LI Xiao-Hong ZHANG Zhi-Jun*

(Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

Abstract: Isobutyric acid modified ZnO nanoparticles were prepared by direct precipitation method in water solution. The sample was characterized by TEM, XRD, IR, XPS, UV-Vis, PL. The results show that the nano-ZnO has an average diameter of *ca.* 20 nm with a hexagonal wurtzite structure, and isobutyric acid molecules coordinate to the surface of ZnO in bidentate modes. The hydrophobic groups formed by the organic layer on the surface of ZnO particles made the nanoparticles have better dispersibility in organic solvent. Moreover, binding energy of Zn $2p_{3/2}$ was located at 1 020.3 eV, 1.5 eV lower than that of Zn(II) (1 021.8 eV). A blue-shift in the absorption band edge of absorption spectrum and an intensive green photoluminescence (PL) band were observed. These effects were caused by interior and organic layer on the surface of ZnO nanoparticle.

Key words: ZnO nanoparticle; surface modification; dispersibility

0 引言

氧化锌是一种多功能精细无机材料, 大量用于橡胶、涂料、催化、气敏器件和压敏电阻器件^[1,2]等重要的工业应用领域。纳米氧化锌与普通氧化锌相比, 除具有一般纳米材料的特点外, 还在光电转换^[3]、光催化^[4]以及化学传感器^[5]等领域中有特殊性能。氧化锌纳米微粒作为一种无机添加剂, 可显著的改变聚合物材料的性质, 如力学性能、硬度、气体渗透性

等^[6-8]。纳米氧化锌与聚合物通过简单的混合, 会产生严重的团聚, 不能达到均匀分散的目的。为了提高无机颗粒与有机介质之间的相容性, 使其能均匀分散, 对纳米氧化锌微粒进行表面修饰是非常必要的^[9]。本实验采用直接沉淀法, 在水溶液中制备了异丁酸修饰的氧化锌纳米微粒, 所得产物在极性较弱的有机溶剂中能均匀分散。样品的表征中发现 Zn(II) 的结合能与可见光区的荧光强度均发生了较大的变化, 在本文中对其进行了初步的讨论。

收稿日期: 2005-08-29。收修稿日期: 2005-12-09。

国家高技术研究发展计划(863)计划基金资助项目(No.2002AA302607)。

*通讯联系人。E-mail: zhangzhijun@henu.edu.cn

第一作者: 龚海燕, 女, 25岁, 硕士研究生; 研究方向: 氧化锌纳米材料表面改性的研究。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 氨水, 分析纯, 莱阳市双双化工有限公司; 异丁酸, 化学纯, 上海试剂一厂; 蒸馏水, 自制。

1.2 仪器

用 JEM-100CX 型电子显微镜(TEM)进行形貌观察, 并用电子衍射(ED)考察了样品的晶型。用 Philips X' Pert Pro X 射线粉末衍射仪(XRD)($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 扫描范围: $10^\circ \sim 90^\circ$)考察了样品的晶体结构。XPS 分析在 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司)上进行。用 Exstar 6000 型热分析仪(TG-DTA) ($10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2)研究了样品的热稳定性。在 AVATAR 360FTIR 红外光谱仪上考察了氧化锌纳米微粒表面修饰层的键合结构。分别用荧光光谱仪(SPEXF 212, 激发光源为 Xe 灯)和 HEIOS 型紫外-可见光谱仪(英国 UNICAM 公司)检测样品的光学性能。

1.3 氧化锌纳米微粒的制备

在 250 mL 的三口烧瓶中将 3.0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 蒸馏水中, 并不断搅拌, 然后向该体系滴加 50 mL 异丁酸与氨水的混合水溶液(含

1.78 mL 异丁酸和 3.2 mL 氨水), 待滴加完毕后, 体系升温至 60°C , 反应 1 h。抽滤, 用蒸馏水与乙醇的混合溶液洗涤, 在 150°C 下处理 2 h, 真空干燥, 制得白色粉状氧化锌纳米微粒(在表 1 中用 ZnO-I 表示)。

在上述反应体系中不加入异丁酸, 即得到未修饰的 ZnO(在表 1 中用 ZnO 表示)。

1.4 分散性实验

取 5 mL 水、乙醇、甲苯、氯仿、四氯化碳、液体石蜡于试管中, 分别加入质量分数为 0.1% 的异丁酸修饰纳米氧化锌和未修饰的氧化锌粉末, 超声 5 min 后观察其 2 h 后的分散性。

2 结果与讨论

2.1 分散性实验

异丁酸修饰 ZnO 纳米微粒与未修饰的 ZnO 在不同溶剂中的分散性见下表。由表 1 可以看出, 修饰后的氧化锌表现出很强的疏水性, 在不同的溶剂中(如乙醇、甲苯、氯仿、四氯化碳、液体石蜡)有较好的分散性。而未修饰的氧化锌在以上的溶剂中均不能分散, 并且很快下沉。结果表明了修饰后的 ZnO 微粒表面存在疏水基团。

表 1 异丁酸修饰的 ZnO 纳米微粒和未修饰的 ZnO 在不同溶剂中的分散性

Table 1 Dispersion of modified and non-modified ZnO nanoparticles in solvents

Solvent	Water	Ethanol	Toluene	Chloroform	Phenixin	Paraffin
ZnO-I	H	D	D	D	D	D
ZnO	N	N	N	N	N	N

The samples were dispersed in different solvent via ultrasonic irradiation for 5 min.

D: well dispersed for 2 h, N: aggregated immediately, H: hydrophobic particles.

2.2 XRD 结果分析

图 1 为样品的 X 射线粉末衍射图。样品在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 间显示多重衍射峰。其中在 2θ 为 31.75° , 34.4° , 36.2° , 47.9° , 56.5° , 62.8° 处的峰, 分别对应于六方晶

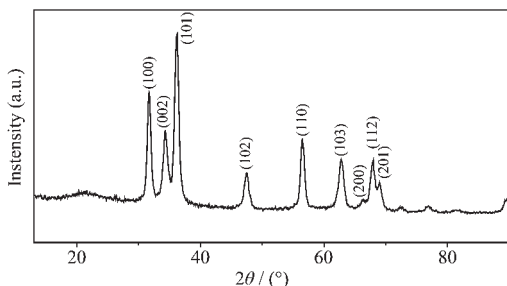


图 1 ZnO 纳米微粒 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnO nanoparticles

型纤锌矿氧化锌(JCPDS NO.36-1451)结构中的(100), (002), (101), (102), (110), (103)晶面衍射。另外在 21° 有一衍射强度较低的宽峰, 应指标为氧化锌表面修饰剂与 Zn(II)结合的羧酸盐的散射峰^[10]。由图可见样品的 X 射线衍射峰有宽化现象, 表明样品的粒径较小。

2.3 透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(ED)分析

将样品超声分散在无水乙醇中, 滴在喷有碳膜的铜网上, 进行 TEM 和 ED 观察。图 2a 为样品的透射电镜形貌, 表现为类球状颗粒, 大小分布均匀, 平均粒径 20 nm 左右。图 2b 为样品的电子衍射图, 其电子衍射为均匀的衍射环, 说明所合成的是纳米晶 ZnO 的粉末, 这些衍射环分别归属于 ZnO 的

(100),(002),(101),(102),(110),(103),(112),(201)晶面衍射。

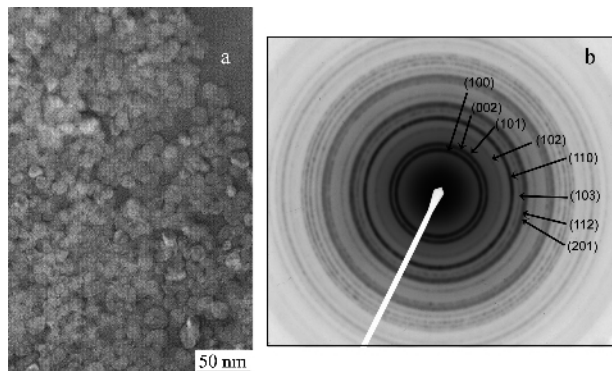


图 2 ZnO 纳米微粒的透射电镜(a)和电子衍射照片(b)

Fig.2 TEM image (a) and ED pattern (b) of ZnO nanoparticles

2.4 红外图谱分析

图 3 为样品的红外谱图, 图中位于 $3\,433\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰是由于 O-H 伸缩振动所产生的, 它可归因于氧化锌纳米微粒表面的羟基和吸附水的存在。 $2\,956, 2\,928, 2\,871\text{ cm}^{-1}$ 分别为甲基或亚甲基 C-

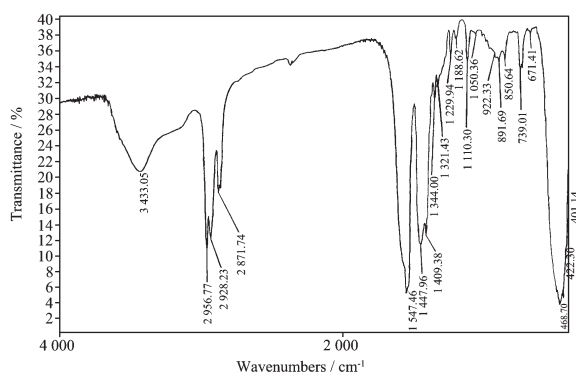


图 3 氧化锌纳米微粒的红外谱图

Fig.3 IR spectrum of ZnO nanoparticles

H 振动的 3 个强吸收峰, 一般来说, 羧酸二聚体在 $1\,400\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内只有 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处有一强的振动吸收峰, 羧酸盐在这个范围内有 2 个吸收峰^[11,12], 所以在 $1\,547\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,447\text{ cm}^{-1}$ 处出现的 2 个宽而强的吸收峰是羧基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ 吸收峰。

Deacon 和 Phillips^[13]认为含羧基配位体可以采用多种配位方式与金属离子配位: 单齿配位、双齿螯合、桥键配位(如图 4 所示), 并且得到锌与醋酸根不同配位方式的吸收峰值, 通过红外谱图中 $\nu_{\text{C=O}}$ 与 $\nu_{\text{C-O}}$ 之间的差值来判断其配位方式(如表 2 所示)。在样品的红外谱图中 $\Delta\nu=100\text{ cm}^{-1}$, 所以我们认为是修饰剂与 ZnO 通过羧基与 Zn(II)以双齿螯合的形式化学键合。红外光谱分析表明了异丁酸与氧化锌表面的 Zn(II)以螯合键的形式相结合。

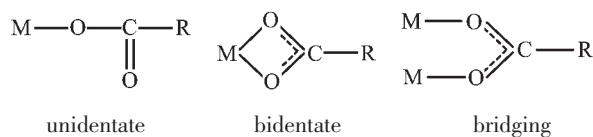


图 4 羧酸离子与金属结合形式

Fig.4 Types of bonding structures between carboxyl ions and metal

表 2 Zn(II)与醋酸根离子在不同配位方式中的吸收峰位
Table 2 Peak wavenumber of compounds with zinc and acetate groups^[13] (cm^{-1})

	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\Delta\nu$
Unidentate	1 577	1 425	152
Bidentate	1 550	1 456	94
Bridging	1 600	1 441	159

2.5 XPS 分析

图 5 为异丁酸修饰 ZnO 纳米微粒中 Zn2p、C1s 和 O1s 电子的 XPS 谱图。图中谱线是以污染碳的

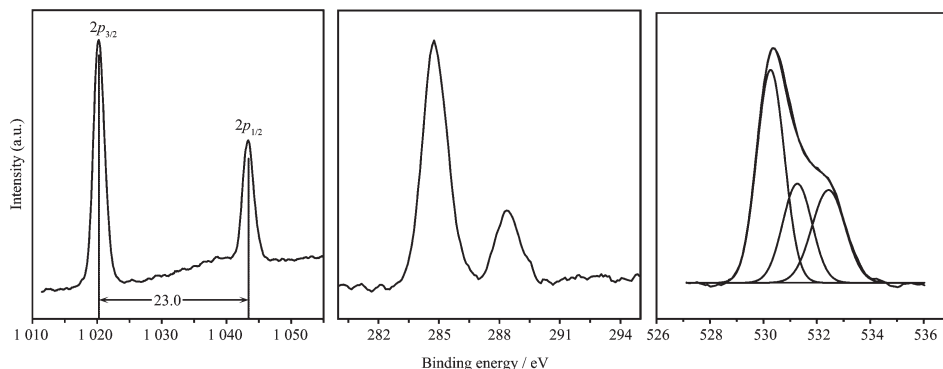


图 5 氧化锌纳米微粒的 X 光电子能谱

Fig.5 XPS spectra of ZnO nanoparticles (a) Zn2p; (b) C1s; (c) O1s

C1s 的 284.8 eV 定标的。图 5a 是 Zn2p 电子能级的 XPS 谱,从线型对称性上看,1 020.3 eV 和 1 043.3 eV 分别是对应于 ZnO 晶格中 Zn(II)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,两峰的间距为 23.0 eV,与标准手册中 Zn(II)的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰间距相一致。Zn2p_{3/2} 结合能的位置在 1 020.3 eV,与 ZnO 中 Zn(II)的标准峰位(1 021.8 eV)相比,向低能级方向移动了 1.5 eV,表明了由于修饰剂与样品表面锌离子的化学键合作用,锌离子的化学环境受到了影响^[14]。

图 5b 是 C1s 的 XPS 谱,从谱图中可以看出有 2 种碳的光电子峰,分别是 284.8 eV 和 288.4 eV,它们分别是由烷基碳与污染碳的重合峰和羰基碳所产生的。图 5c 是 O1s 态电子能级的 XPS 谱,其非对称的高斯线型表明,该峰由多种氧的键合状态叠加而成,通过对其拟合,可以得到位于 530.3 eV、531.3 eV 和 532.5 eV 的 3 个光电子峰,位于 530.3 eV 的峰是来自化学配位 ZnO 晶格中的 O²⁻氧离子,位于 531.3 eV 的光电子峰,通常认为是 ZnO 中表面层 O²⁻的不充足性引起的^[15,16],位于 532.5 eV 的峰是来自修饰剂中羰基上的氧。XPS 分析结果,进一步说明了 ZnO 纳米微粒表面修饰层的存在及其键合结构。

2.6 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分析

图 6 为异丁酸修饰 ZnO 纳米微粒的紫外-可见吸收光谱。在 250~400 nm 之间的紫外区有强的吸收,吸收带边在 345 nm 处,同体相 ZnO 材料的带隙 3.2 eV(386 nm)相比发生了蓝移^[17],也说明了在表面修饰剂的作用下氧化锌的颗粒较小,量子尺寸效应的影响大于库仑作用能和表面极化能的影响。

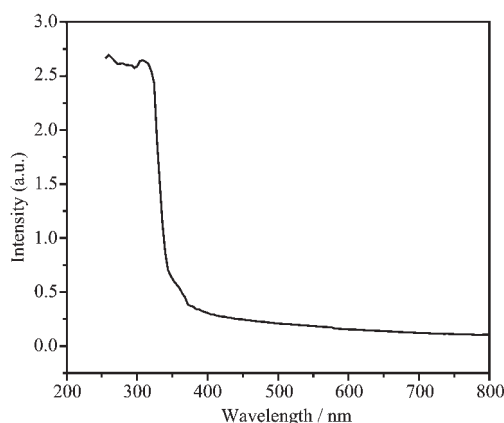


图 6 氧化锌纳米微粒的紫外-可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis spectrum of ZnO nanoparticles

图 7 为室温下不同激发波长下,被修饰的氧化

锌纳米微粒的荧光光谱图。如图 7a 所示,激发波长为 330 nm 时,氧化锌在 360~400 nm 之间的紫外区有一激发峰,中心波长位于 375 nm,其发光机制已被人们所认同,是氧化锌激子辐射复合发光^[18]。

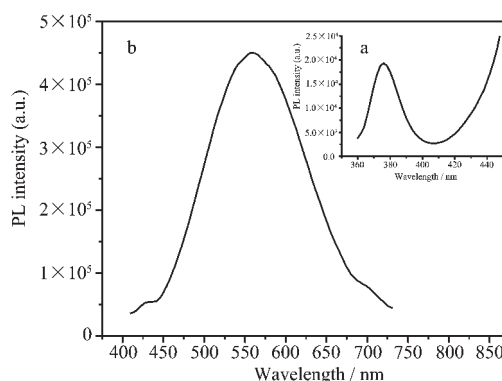


图 7 室温下 ZnO 纳米微粒的荧光光谱图

Fig.7 Emission spectrum of ZnO nanoparticles at room temperature for (a) 330 nm, (b) 380 nm excitation

在图 7b 中,当激发波长为 380 nm 时,在 450~750 nm 范围内出现强而宽的 PL 峰,其发射中心在 560 nm,与已有关于氧化锌可见区发光报道相比^[19,20],其发射中心不仅红移,而且绿光区的发光强度显著增大,比紫外区发光强度提高了一个数量级。一方面由于氧空位引起的深能级缺陷^[19],另一方面经过表面修饰的氧化锌的表面态被改变,其无规的表面层被钝化,因而有效的提高了其可见光的发射强度^[21]。

3 结 论

通过直接沉淀法在水溶液中制备了异丁酸修饰的氧化锌纳米微粒。分析结果表明:表面修饰 ZnO 纳米微粒为六方晶系的纤锌矿结构,粒径约为 20 nm。修饰剂与氧化锌通过羧基与 Zn(II)以双齿螯合的形式化学键合。所得 ZnO 纳米微粒的紫外-可见吸收有所蓝移,有明显的量子尺寸效应。可见光的发射强度大大提高,是由于氧空位引起的深能级缺陷和修饰剂导致氧化锌的表面态的改变。样品在有机溶剂中有良好的分散性,在应用中可以有效阻止团聚,极大的提高氧化锌与有机介质的相容性。

参考文献:

- [1] Gulino A, Fragala I. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(1):116~121
- [2] WU Juan(吴 隽), XIE Chang-Sheng(谢长生), HUANG

- Kai-Jin(黄开金), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2004**,**19**(1):239~243
- [3] Cao H, Zhao Y G, Ong H C. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**,**73**(25): 3656~3658
- [4] Perales-Perez O J, Tomar M S, Singh S P, et al. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2004**,**1**(4):803~806
- [5] Zayer N K, Greef R, Rogers K, et al. *Thin Solid Films*, **1999**, **352**(1):179~184
- [6] Zhou Z W, Liu S K, Gu L X. *J. Appl. Poly. Sci.*, **2001**,**80**: 1520~1525
- [7] Manias E, Touny A, Wu L, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**(10): 3516~3523
- [8] Baron P L, Wang Z, Pinnavaia T. *Appl. Clay Sci.*, **1999**,**15**: 11~
- [9] Khrenov V, Klapper M, Koch M, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**,**206**(1):95~101
- [10] WANG Zhi-Hua(王治华), ZHOU Jing-Fang(周静芳), ZHANG Zhi-Jun(张治军), et al. *Gongneng Gaofenzi Xuebao(J. Functional Polymer)*, **2002**,**3**:291~295
- [11] ZHOU Ling(邹玲), WU Xue-Dong(乌学东), CHEN Hai-Gang(陈海刚), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2001**,**17**(4):305~309
- [12] Sakohara S J, Ishida M, Anderson M A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**(50):10169~10175
- [13] Deacon G B, Phillips R J. *J. Coord Chem. Rev.*, **1980**,**33**: 227~250
- [14] MAO Liu-Qun(毛立群), FENG Cai-Xia(冯彩霞), JIN Zheng-Sheng(金振声), et al. *Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue (Photographic Science and Photochemistry)*, **2005**,**23**(1):61~65
- [15] Chen M, Wang X, Yu Y H, et al. *J. Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **158**(1):134~140
- [16] Yang X J, Miao X Y, Xu X L, et al. *Opt. Mater.*, **2005**,**27** (10):1602~1605
- [17] ZHANG Xin-Tong(张昕彤), ZHUANG Jia-Qi(庄家骐), REN Yu-Lin(任玉林). *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2000**,**16**(7):636~624
- [18] Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **363**(2):134~138
- [19] Wang Y D, Zhang S, Wu X H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, **4**:727~731
- [20] Geng C Y, Jiang Y, Yao Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**(6):589~594
- [21] YANG Xiu-Jian(杨秀健), SHI Chao-Shu(施朝淑), XU Xiao-Liang(许小亮). *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2003**,**18**(1):1~10