

纳米晶构筑一维多孔氧化锌的合成与表征

贾志刚¹ 岳林海^{*,1} 郑遗凡² 徐铸德¹

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

关键词: 氧化锌; 草酸锌; 纳米晶; 多孔材料

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1277-05

Preparation and Characterization of One-dimensional Porous Zinc Oxide Constructed by Nanocrystal

JIA Zhi-Gang¹ YUE Lin-Hai^{*,1} ZHENG Yi-Fan² XU Zhu-De¹

(¹ Chemistry Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract: One-dimensional porous zinc oxide was prepared via the calcination of zinc oxalate precursor obtained by solvothermal method. The products were characterized by XRD, SEM, TEM, photoluminescence (PL) spectrum and nitrogen adsorption-desorption. The results show that the obtained zinc oxide sample is porous and constructed by nanoparticles about 30 nm in size. The specific surface area and total pore volume are $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The PL properties related with defects in ZnO nanoparticles were discussed for porous zinc oxide samples.

Key words: zinc oxide; zinc oxalate; nanocrystalline; porous material

0 引言

多孔材料具有大比表面积、高孔隙率、高的透过性、可组装性、高吸附性等诸多性能,在有害气体吸附分离、色谱分离材料、环境污染处理、催化材料、催化载体等领域均有广泛应用^[1-3]。同时,多孔材料具有比致密材料更为优越的物理、机械和热性能^[4]。制备形貌和尺寸可控的多孔材料引起了人们的高度关注。

氧化锌是当前研究十分活跃的无机功能材料之一。在橡胶、陶瓷、特种陶瓷、防晒剂、催化、吸波材料、导电材料领域具有广阔的应用前景^[5,6]。更为重要

的是,氧化锌也是低压甲醇合成所用复合催化剂的重要成分^[7,8]。理论计算表明,氧化锌晶体表面的氧空缺可以作为甲醇合成过程中一氧化碳(或二氧化碳)吸附的活性位点^[9,10]。纳米级氧化锌由于其尺寸小、比表面积大,在磁、光、电等方面具有普通氧化锌微粒无法比拟的特殊性能和新用途。由纳米晶构筑而成的多孔材料,不仅具有很好的强度和韧性,且纳米颗粒还可保持很高的反应和催化活性^[11]。多孔氧化锌的传统制备方法主要有溶胶凝胶法或模板法^[12-15]。最近, Li 等^[16]发展了溶剂热压方法,以十二烷基硫酸钠(SDS)的水溶液为造孔剂,氧化锌纳米粉体为原料,制备了纳米颗粒组装的 ZnO 多孔块体材

收稿日期:2007-03-08。收修改稿日期:2007-05-09。

*通讯联系人。E-mail: zjchem_yue@126.com

第一作者: 贾志刚, 男, 30岁, 博士研究生; 研究方向: 无机材料合成。

料。Shan 等^[17]以 ZnSe 纳米线为原料,采用热氧化法制备了由纳米颗粒排列而成的多孔氧化锌纳米线。相比较而言,这些方法大多需要模板剂如淀粉、糖苷等,或较为特殊的原料,制备成本较高。

草酸盐前驱体法制备氧化物,具有工艺简单、组分可控、煅烧温度低、性能稳定且重现性好等优点;另一方面,以草酸盐为前驱体制备氧化物,草酸根离子本身可作为造孔剂,可通过煅烧工艺除去,制得多孔氧化物。基于以上考虑,本工作采用溶剂热方法,首先制备了一维棒状草酸锌,并以此为前驱体通过简单的煅烧得到了由纳米晶构筑的一维多孔氧化锌结构。该多孔纳米材料的孔道壁由纳米颗粒构成,孔道表面则由纳米颗粒的表面形成。

1 实验部分

1.1 所用试剂

乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);六水硝酸锌(分析纯,杭州萧山黄山化工厂);草酸(分析纯,杭州双林化工试剂厂)

1.2 实验步骤

(1) 分别配制含 5 mmol 硝酸锌和 5 mmol 草酸的乙醇溶液各 40 mL,室温时将二者充分混合。将混合液转移至 100 mL 的高压釜中,密闭。在 130 °C 条件下,保持 10 h。待自然冷却至室温后打开反应釜,所得产物 A 分别用去离子水及无水乙醇洗涤数次,并于 100 °C 下干燥 6 h。

(2) 将步骤(1)所得产物 A 分 3 份,以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率,分别升温至 450 °C、600 °C、750 °C,并保持 2 h。对应产物分别编号为 a、b、c。

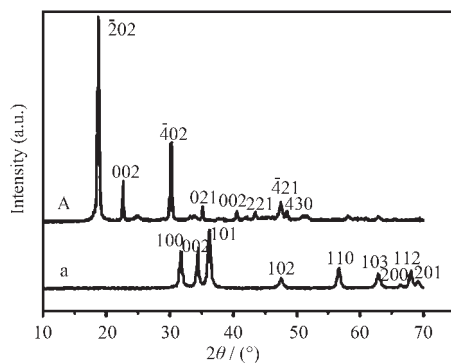
1.3 产物表征

X 射线衍射用 Xpert MPD Philips 全自动衍射仪,功率为 40 kV×30 mA,选用 Cu K α 辐射 ($\lambda=0.15418$ nm),固体探测器,Ni 滤波片。采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02°,步速为 1°·min⁻¹,扫描范围 2θ 从 10°~70°。采用 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜(SEM,工作电压为 5 kV)和日本日立 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM,加速电压 160 kV)观察产物形貌。紫外可见光谱由日本 Shimadzu UV-2550 型可见光谱仪测得。室温荧光光谱采用 Hitachi F2500 以 325 nm 为激发波长测得。TG-DTA 分析采用 WCT-1A 型微机差热天平(北京光学仪器厂),静态空气气氛下进行,相应的升温速率为 10 °C·min⁻¹;TG 量程为 10 mg,DTA 量程为 100 μ V。

2 结果与讨论

2.1 草酸锌前驱体和纳米晶构筑一维多孔氧化锌的物相分析和微结构表征

图 1A、1a 分别为溶剂热条件下所得前驱体及其煅烧产物的 XRD 图。从图可见,前驱体样品分别在 $2\theta=18.70^\circ$ 、 22.73° 、 30.31° 、 35.20° 、 40.70° 、 43.51° 等处出现衍射峰,对照 PDF 卡片 25-1029,其峰位置与强度与二水草酸锌相一致。煅烧样品的 XRD 在 $2\theta=31.66^\circ$ 、 34.34° 、 36.29° 、 47.54° 、 56.68° 、 62.80° 等处出现衍射峰,分别对应氧化锌相(PDF 80-0075)的 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 002 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 102 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 103 \rangle$ 等晶面,且衍射峰明显宽化。由 Scherrer 公式计算可得,氧化锌晶粒约 35 nm。

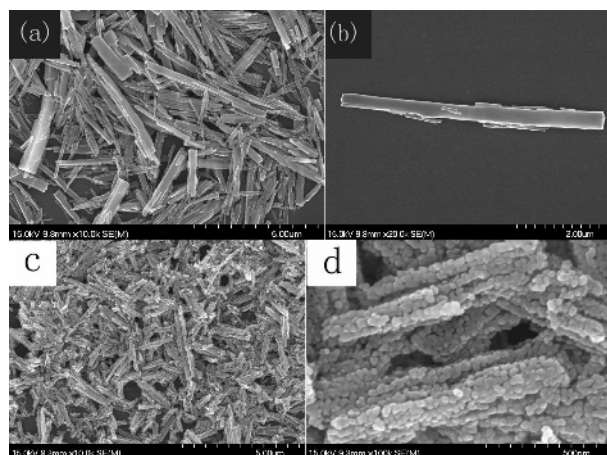


A: zinc oxalate dihydrate; a: zinc oxide

图 1 二水草酸锌前驱体和氧化锌样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of zinc oxalate dihydrate precursor and zinc oxide samples

图 2a、2b 为草酸锌前驱体不同放大倍数的扫描电镜照片。从图可见溶剂热条件下所得草酸锌前



a, b: zinc oxalate dihydrate; c, d: zinc oxide

图 2 草酸锌和氧化锌样品不同放大倍数的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of zinc oxalate dihydrate and zinc oxide samples with different magnifications

驱体一维取向生长,呈棒状,平均直径和长度分别为300 nm和3 μm 。图2c、2d为氧化锌样品不同放大倍数的扫描电镜照片。显然,煅烧后样品基本保持了前驱体样品的宏观形貌。这可归因于前驱体样品的形貌限域效应。进一步的观察表明,氧化锌样品平均较前驱体尺寸有“收缩”现象(图2a与2c),其外观呈麦穗状;高倍数电镜照片显示(图2d),该穗状体由粒径在30 nm左右的粒子构筑而成。

2.2 氧化锌样品光谱性质表征

图3A为氧化锌样品a的紫外可见吸收光谱,可以看出,样品从可见光到紫外光均有不同程度的吸收,在200~370 nm范围内具有强烈的吸收峰,表明该纳米ZnO有较强的紫外光吸收性能,并且在可见光区的吸收也较强,371 nm处的吸收带表明室温条件下氧化锌样品的激子特征。图4B中a、b、c分别为草酸锌前驱体在不同煅烧温度下所得氧化锌样品的光致发光光谱,从图可见,450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧样品在近紫外区398 nm处有一强吸收峰,在可见光区分别在448、466 nm出现吸收峰,在485、508 nm处出现吸收肩峰。600 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧样品光致发光光谱峰型相近,除448、466 nm处出现明显吸收峰外,在419、485、508 nm处均表现为吸收肩峰。

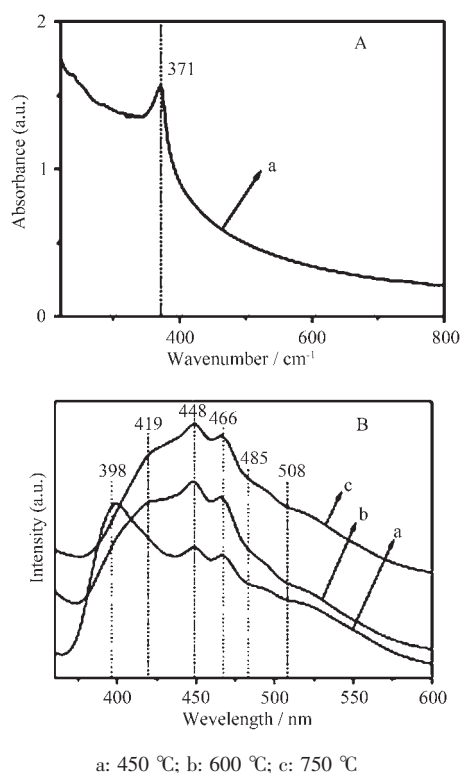


图3 氧化锌样品的紫外光谱图(A)和荧光光谱图(B)

Fig.3 UV spectrum (A) and PL spectra (B) of zinc oxide

氧化锌光致发光效应,主要表现为近带边紫外发光和深能级发光。近带边紫外发射峰是由于氧化锌近带边变化,即激子-激子碰撞过程产生的自由激子复合;深能级发射与结构缺陷和杂质相关,其中结构缺陷主要来自氧化锌生长过程中锌和氧化学计量比的失衡。氧化锌样品在398 nm处的吸收峰与其近带边发射有关。而在448、466 nm处的吸收峰则可能与氧化锌生长过程中的结构缺陷有关^[18,19]。485 nm处的吸收肩峰可归因于氧空位或锌填隙^[20]。508 nm处的绿光发射峰起源于氧化锌样品晶格中的氧空位^[21]。同时我们还注意到,随煅烧温度的升高,氧化锌样品近带边紫外发射峰消失,而在419 nm处出现吸收肩峰,这可能是由于间隙氧或晶粒界面缺陷与价带间的过渡态引起的^[22]。值得注意的是,氧化锌纳米颗粒中氧空位缺陷结构的存在正是催化尤其是低压甲醇合成所需要的^[23]。有关氧化锌多样的荧光发光现象逐渐引起越来越多的研究人员所报道和关注,其具体发光机制仍有待于进一步研究。

2.3 多孔性表征

图4为氧化锌样品不同放大倍数的透射电镜照片。从图可见,氧化锌样品由纳米粒子一维无序排列而成,与SEM观察结果一致。而TEM结果显示,氧化锌穗状体中存在白色区域,为纳米晶粒间相互搭建而成的纳米孔道结构。即所得氧化锌样品为由纳米颗粒构筑而成的一维多孔穗状体。多孔纳米材料的孔道壁由纳米颗粒构成,孔道表面则由纳米颗粒的表面形成,氧化锌纳米颗粒的这种构筑方式对于保持材料的反应和催化活性具有重要意义^[17]。图5A为氧化锌样品a的氮气吸附-脱附等温线,为IV型吸附线,在相对压力 $P/P_0=0.4\sim0.96$ 的范围内出现了滞后环,表明发生了 N_2 气在介孔孔道内的凝聚。图5B是由脱附曲线得到的BJH孔径分布图,为双模态孔径分布,平均孔径分别为1.5 nm和14 nm。样

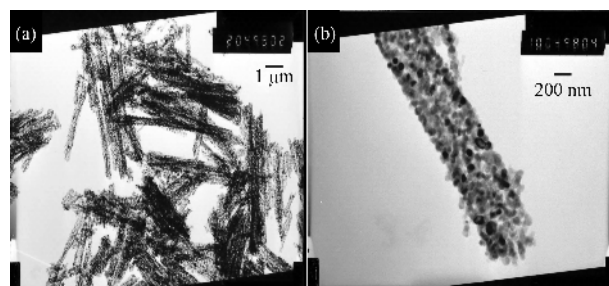


图4 氧化锌样品不同放大倍数的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of zinc oxide sample with different magnifications

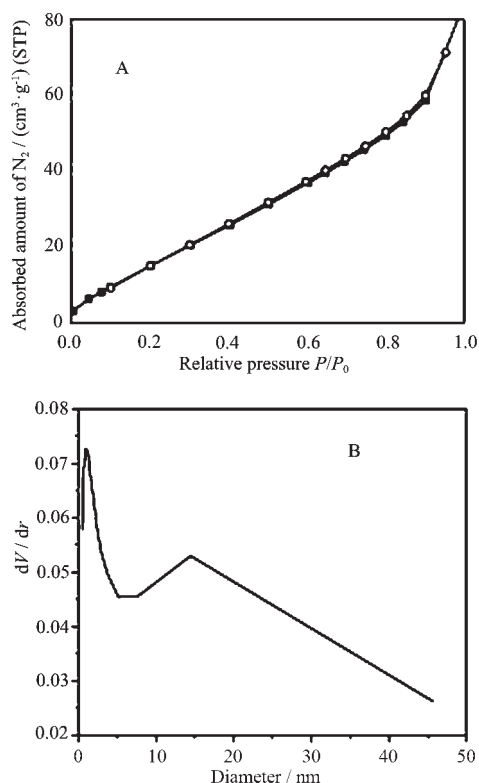


图5 450 °C煅烧样品的氮气等温吸附-脱附曲线(A)和孔径分布曲线(B)

Fig.5 Nitrogen adsorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of zinc oxide sample calcined at 450 °C

品的比表面积为 $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 形成机理分析

氧化锌样品与前驱体的宏观形貌的相似性,说明氧化锌穗状体的形成与前驱体形貌相关。草酸锌前驱体在溶剂热条件下一维生长,一方面,可能与其线形的分子结构有关。单斜草酸锌具有一维链状结构,两个草酸根离子与同一个锌离子配位,交替链接而成,晶体结构的这种特殊性有利于晶体的取向生长,类似于二氧化锰晶体的定向生长^[24]。另一方面,在草酸锌晶体生长过程中,溶剂分子乙醇可能定向吸附到晶体的某一晶面上,从而导致了晶体的一维生长。类似于乙醇对草酸锰晶体生长习性的影响^[25]。

从前驱体二水草酸锌的扫描电镜观察(图2a, 2b),一维棒状草酸锌表面光滑,无次级颗粒出现。而煅烧产物氧化锌虽然保持了前驱体的一维宏观形貌,却明显观察到表面次级纳米颗粒的出现(图2c, 2d)。对样品的热分解分析表明(图6),前驱体草酸锌首先失去两个结晶水,然后无水草酸锌再分解为氧化锌。二水草酸盐失去结晶水会产生一定的孔道^[26],

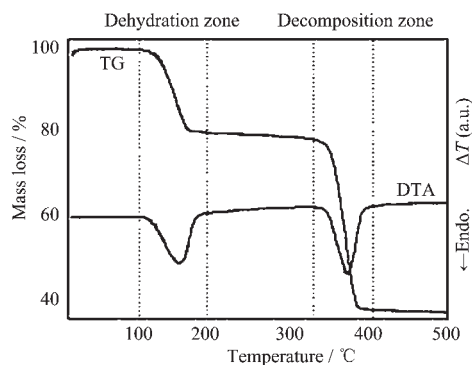


图6 二水草酸锌前驱体 TG-DTA 曲线

Fig.6 TG-DTA curve of zinc oxalate dihydrate

Zhang 等^[27]报道孔道的存在是样品进一步分解过程中维持自身结构的必要因素。因此,我们认为二水草酸锌失去结晶水后产生的孔道可能为无水草酸锌的进一步分解、释放气体的过程提供了条件。草酸锌分解过程中产生的纳米粒子,出于最小化表面能的需要,相互间聚集、融合,以减少固-气接触面,达到体系最稳定状态^[28]。前驱体分解过程中大量气体的产生,对纳米粒子中的这种接触、融合起到了抑制作用,改变了纳米粒子间的融合方式,并导致了颗粒间纳米孔洞的形成。

3 结论

利用草酸盐制备氧化物煅烧温度低、性能稳定且重现性好的优点,采用溶剂热方法,合成了一维棒状草酸锌,并以此为前体,通过煅烧制备了由纳米晶构筑、具有较高比表面及特殊缺陷结构的一维多孔穗状氧化锌。通过其形成机理的分析,认为草酸锌分解过程中,气体的释放以及新产生纳米粒子间的聚集融合,是氧化锌样品孔结构产生的主要原因。

参考文献:

- [1] Stei A. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(10):763~775
- [2] Schuth F. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(10):3184~3195
- [3] Sanchez C, Lebeau B, Boilot J P, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, *15*(23):1969~1994
- [4] Lorna J G, Michael F A, Translated by LIU Pei-Sheng (刘培生). *Cellular Solids: Structure and Properties (Second Edition)* (多孔固体结构与性能(第二版)). Beijing: Tsinghua University Press, **2003**.5
- [5] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**, *291*:1947~1949
- [6] Wacogen B, Roe M P, Pattinson T A P, et al. *Appl. Phys.*

- Lett., **1995**,**67**(12):1674~1679
- [7] Waugh K C. *Catal.Today*, **1992**,**15**(1):51~75
- [8] Peppley B A, Amphlett J C, Kearns L M, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**179**(1-2):21~29
- [9] Lavalley J C, Saussey J, Rais T. *J. Mol. Catal.*, **1982**,**17**(2~3): 289~298
- [10] French S A, Sokol A A, Bromley S T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**(23):4437~4440
- [11] Li M, Liu X L, Cui D L, et al. *Mat. Res. Bull.*, **2006**,**41**(7): 1259~1265
- [12] Yoon D H, Choi G M. *Sensors and Actuators B, Chemical*, **1997**,**45**(3):251~257
- [13] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**(11):2544~2550
- [14] Jiu J, Kurumada K, Tanigaki M. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **81**(1):93~98
- [15] Liu Z F, Jin Z G, Li W. *Mat. Res. Bull.*, **2006**,**41**(1):119~127
- [16] LI Mei (李 梅), SUN Hai-Yan (孙海燕), CUI De-Liang (崔得良), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chinese J. Chinese Universities)*, **2006**,**27**(3):414~418
- [17] Shan C X, Liu Z, Hark S K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(23):11176~11179
- [18] Wu J J, Liu S C. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(3):215~218
- [19] Zhang X H, Xie S Y, Jiang Z Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(37):10114~10118
- [20] Hu J Q, Ma X L, Lee S T, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **344**(1~2):97~100
- [21] Andelman T, Gong Y Y, Brien O S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(30):14314~14318
- [22] Xu X L, Lau S P, Tay B K, et al. *J. Cryst. Growth*, **2001**, **223**(1~2):201~205
- [23] Kohan A F, Ceder G, Van de Walle C G, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**61**(22):15019~15027
- [24] Wang X, Li Y D. *Chem. Commun.*, **2002**, (7):764~765
- [25] JIA Zhi-Gang(贾志刚), YUE Lin-Hai(岳林海), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2007**,**23**(1):181~188
- [26] Hayrapetyan S S, Khachatryan H G. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**,**89**(1~3):33~38
- [27] Zhang B, Davis S A, Mann S. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(3): 1369~1375
- [28] Penn R L, Banfield J F. *Science*, **1998**,**281**:969~971