

## 三聚磷酸钠辅助水热合成制备氧化锌纳米片

王艳香\* 范学运 余 熙  
(景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001)

摘要: 以三聚磷酸钠为表面活性剂, 采用水热合成法制备了氧化锌纳米片。采用场发射扫描电镜, 透射电镜, 紫外可见分光光度计和荧光光谱仪对氧化锌纳米片的显微结构和光学性能进行了表征, 并对氧化锌纳米片的形成机理进行了探讨。结果表明: 在 220 °C 水热反应 28 h 可得到尺寸大约为 600 nm × 500 nm × 50 nm (长 × 宽 × 高) 结晶良好的六角形氧化锌纳米片, 氧化锌纳米片对可见光的反射率超过 90%, 对紫外光的反射率小于 20%, 在 395 nm 附近均存在较强的紫外发射峰。氧化锌纳米片的形成是由于氧化锌晶体的正极面 {001} 晶面上显露的 OH<sup>-</sup> 悬键部分被具有负电性的磷酸根取代, 这种取代的发生, 阻碍了溶液中的生长基元 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在该晶面上叠合, 使得本应生长最快的 (001) 晶面生长受限, 所以得到了片状的纳米氧化锌。

关键词: 氧化锌纳米片; 水热合成; 光学性能

中图分类号: O614.24\*1; TH145.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0434-05

### Preparation of ZnO Nanosheets via Sodium Tripolyphosphate Assisted Hydrothermal Synthesis

WANG Yan-Xiang\* FAN Xue-Yue YU Xi  
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001)

Abstract: ZnO nanosheets were synthesized via hydrothermal technique by using sodium tripolyphosphate as the surfactant. The microstructure and optical properties of ZnO nanosheets were characterized by means of FSEM, TEM, UV-Vis and fluorescence spectrophotometry. The growth mechanism of the ZnO nanosheets was also discussed. The results show that hexagonal ZnO nanosheets with about 600 nm × 500 nm × 50 nm are obtained at 220 °C for 28 h. The reflectivity of the as-prepared products at UV band and visible light band are less 20% and over 90%, respectively. Room temperature photoluminescence spectrum showed a strong UV band emission at 395 nm. Some negative P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> replace of OH<sup>-</sup> dangling bond on ZnO positive polar faces {001}. These replacement hinders splicing growth of Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> growth units along the [001] direction, resulting in the formation of zinc oxide nanosheets.

Key words: ZnO nano-sheets; hydrothermal synthesis; optical properties

ZnO 是重要的 II-VI 族半导体氧化物, 具有很高的导电、导热性能和化学稳定性及良好的紫外吸收性能, 其室温下禁带宽度 3.37 eV, 对应紫外光的波长, 有望实现可见、紫外荧光和激光发射, 进而开发短波长发光二极管和激光器。自从在室温下观测到微晶薄膜(具有纳米结构)的光泵激光发射, ZnO 迅速

成为短波半导体激光器材料研究的热点<sup>[1-3]</sup>。

氧化锌粉的制备方法主要有: 直接沉淀法<sup>[4-7]</sup>、均匀沉淀法<sup>[8]</sup>、水热合成法<sup>[9,10]</sup>、超声波合成法<sup>[11,12]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>和喷雾热分解法<sup>[14]</sup>, 尽管纳米氧化锌的制备方法很多, 但用各种方法制备所制得的纳米氧化锌据报道大都为一维(如氧化锌纳米棒、氧化锌纳

收稿日期: 2007-11-05。收修改稿日期: 2008-01-10。

江西省教育厅 2006 年度科技计划资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: yxwang72@163.com

第一作者: 王艳香, 女, 35 岁, 博士, 副教授, 硕士生导师; 研究方向: 纳米材料和先进结构陶瓷。

米线 and 四角针状的氧化锌等)和三维颗粒状的纳米氧化锌<sup>[15-17]</sup>,而有关二维纳米氧化锌材料的研究和报道却很少见,因此,寻求行之有效的二维纳米氧化锌的制备方法,探讨其微观结构和形成机制及奇异性能,对于加快纳米氧化锌的研究是有必要的。本工作采用水热合成法,通过添加表面活性剂,制备了二维氧化锌纳米片,并初步探讨其形成机理,对其光学性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验用硫酸锌为锌源,以三聚磷酸钠为表面活性剂。硫酸锌,三聚磷酸钠,氨水均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 工艺过程

配制  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸锌溶液、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的三聚磷酸钠溶液,备用。取定量锌盐溶液,在磁力搅拌下匀速滴加氨水,调节 pH,得到白色沉淀后,将沉淀产物陈化 12 h 左右离心分离,并依次分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤数次,至产物为中性并去除杂质和表面吸附的离子。然后将产物置于烘箱中 60 °C 干燥,得到前驱体产物,备用。称取 3 g 前驱体产物于 70 mL 高压反应釜内,加入 20 mL 的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的三聚磷酸钠溶液和 20 mL 的去离子水,用浓氨水调节 pH 值至 9,密封后,在 220 °C 下水热反应 28 h; 反应完毕后将产物从反应釜中取出,随室温冷却,产物离心分离,并依次分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤数次,产物置于烘箱中

60 °C 干燥,获得氧化锌粉体。

### 1.3 样品的表征

#### 1.3.1 显微形貌

采用由日本株式会社电子会公司(JEO)提供的型号为 JSM-6700 场发射扫描电镜(测试条件:室温 25 °C,湿度小于 60%,加速电压 5.0 kV)和高分辨分析透射电子显微镜 JEM2010(加速电压 200 kV)对样品的显微形貌进行观察。

#### 1.3.2 紫外-可见光吸收性能

样品的紫外可见吸收性能测试采用美国 PerkinElmer 公司提供的型号为 Lambda850 的双光束紫外可见分光光度计,其扫描范围为 250~900 nm,波长精度为 0.08 nm。

#### 1.3.3 室温光致发光性能

采用 Perkin-Elmer.LS-55 荧光光谱仪对氧化锌的光致发光性进行分析,Xe 灯作激发源,测量范围为 200~800 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的显微结构

图 1 给出了所制得的粉体的场发射扫描电镜照片和透射电镜照片。从照片上可以看出所制得的氧化锌粉体呈清晰的六角片体结构。片状的厚度大约为 50 nm,片状氧化锌的长和宽大约为 600nm 和 500 nm。在图 1(c)中左下角为选区的电子衍射(SAED)照片,分析电子衍射可知,所得到的 ZnO 为六角纤锌矿型单晶结构,而且其显露面为(001)面。

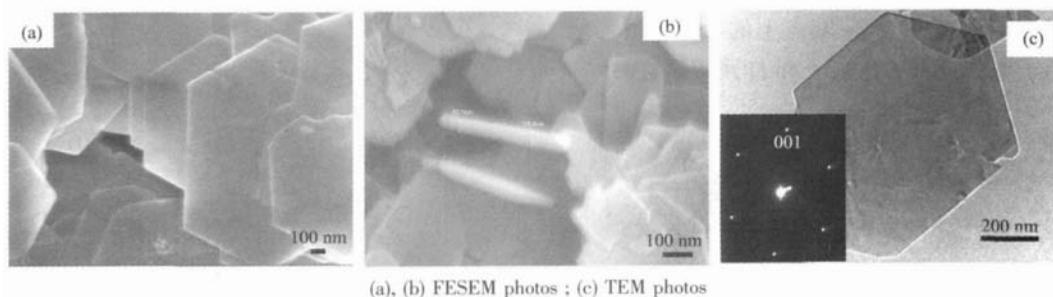


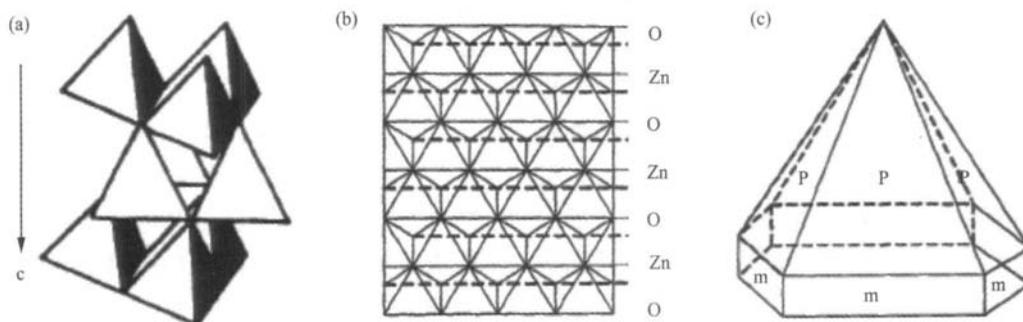
图 1 氧化锌纳米片的显微结构照片

Fig.1 Microstructure images of ZnO nanosheets

### 2.2 氧化锌纳米片的形成机理

ZnO 晶体属六方晶系,点群为  $6mm$ ,  $a=0.3249 \text{ nm}$ ,  $c=0.5205 \text{ nm}$ ,  $Z=2$ ,晶体中的负离子配位四面体为  $[\text{Zn-O}_4]^{6-}$ ,  $\text{ZnO}_4$  四面体是以顶角相联接,四面体中的一个三次对称轴与  $c$  轴平行,四面体中的一个面

与正极面平行,与之相对应的顶角指向负极面,  $\text{ZnO}_4$  四面体沿  $c$  轴呈层状分布,上下两层四面体的结晶方位不同,两层四面体绕  $c$  轴旋转  $60^\circ$ ; 见图 2(a)。Zn-O 四面体在(110)方向的投影,见图 2(b),从图中可以明显地看出,Zn 在  $c$  轴方向不是对称分布的,



(a) The distribution orientation of  $\text{ZnO}_4$  tetrahedra in the crystal; (b)  $\text{Zn-O}_4$  tetrahedron on (110), (c) The ideal morphology of the crystal

图 2 ZnO 晶体结构和显微形貌图

Fig.2 Structure and morphology of ZnO crystal

其分布是偏向于(001)面, 远离(00 $\bar{1}$ )面, 所以氧化锌晶体在 c 轴方向有极性。虽然氧化锌晶体在(001)方向是密排面, 但是由于氧化锌晶体在 c 轴方向有极性, 这样 c 轴方向的生长速度反而快, 所以一般情况下水热合成易得到长柱状、单锥状和颗粒状的氧化锌粉体<sup>[18-20]</sup>。本实验所得氧化锌晶体则形成了片状结构。

在 ZnO 晶体的结构中锌、氧两种原子的配位数都是 4, 并且每个四面体均有一个顶点指向 c 轴, 但在氧化锌晶体的生长过程中, 具体各晶面的界面是由配位多面体按各自的规律连接而成, 在各界面上配位多面体的部分顶角、棱或面被显露, 被显露的各个顶角、棱或面的端点(即悬键)是与阳离子配位的  $\text{OH}^-$  配体。水热合成中, 在溶液中 ZnO 晶体的生长基元为  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , 那么其[001]方向的界面结构如图 3 所示<sup>[21]</sup>, 由图可知, 生长基元在晶面上叠合时, 在晶面上留下了大量的  $\text{OH}^-$  悬键。当然在改变溶液酸碱度或在溶液中存在其它阴离子时, 一部分端点上的  $\text{OH}^-$  悬键可能会被其它离子取代或被  $\text{OH}^-$  离子和  $\text{H}^+$  离子屏蔽<sup>[21]</sup>。

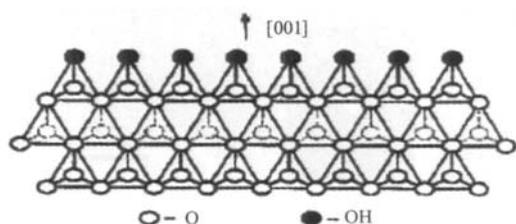


图 3 氧化锌晶体[001]方向的界面结构

Fig.3 Interface structure characteristics of ZnO crystal in [001] direction

本工作采用三聚磷酸钠作为水热改性介质, 其属于小分子量无机聚合物, 是线性聚磷酸盐(线性聚磷酸盐是指由 2 个或 2 个以上的  $\text{PO}_4$  四面体通过共用氧原子而形成的直链结构磷酸盐), 三聚磷酸钠在

水溶液中可以发生离解而带电, 且磷酸根与锌离子有很强的配位能力, 其配离子的稳定常数  $\log K_1$  为 9.7, 而锌离子与  $[\text{OH}^-]$  的配离子稳定常数  $\log K_1$  为 4.4, 这样在氧化锌晶体的正极面[001]晶面上显露的顶点即  $\text{OH}^-$  悬键极易部分被具有负电性的磷酸根取代, 其取代方式可能有如图 4(1)、(2)所示的不同方式, 一种是直链结构的磷酸根平行于(001)面取代, 另一种是垂直于(001)面取代。由于这种取代的发生, 阻碍了溶液中的生长基元在该晶面上叠合, 使得本应生长最快的(001)晶面生长受限, 甚至不能沿极轴方向生长, 制得的氧化锌晶体在 C 轴方向尺寸较小, 另外, 由配位多面体生长习性法则可知: 氧化锌的[00 $\bar{1}$ ]晶面方向生长速度最慢, 因而在本工作条件下, 正负极面由于生长受限或生长速率下降而显露出来, 使得到的氧化锌晶体的正极面和负极面均得以保留, 形成了片状晶体结构。

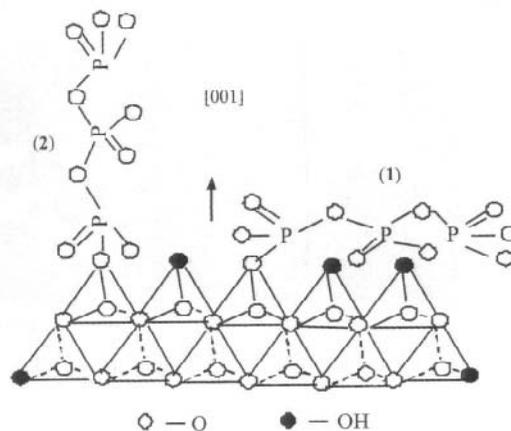


图 4 磷酸根在氧化锌晶体[001]方向的界面取代

Fig.4 substitution patterns of phosphate on ZnO crystal in [001] direction

Tian<sup>[22]</sup>等通过掺杂高浓度的 Sb, 制备出了宽 90 nm, 厚度 10 nm 左右的六角纤锌矿型氧化锌纳

米片,他们认为氧化锌片状结构的形成是因为掺入的Sb进入到氧化锌的晶格内部,使氧化锌晶体各晶面的化学性质发生变化,各晶面的能量差异因此发生改变,最终限制了[001]方向的生长。这与本文对片状结构形成机理的分析有所不同。

### 2.3 氧化锌样品的光致发光光谱分析

图5为氧化锌纳米片的紫外-可见光反射率曲线,采用积分球法室温下测得的,由图可知:样品在369 nm附近有一低的紫外反射,显示了明显的激子吸收,与体相ZnO材料的激子吸收峰(373 nm)相比略有蓝移,纤锌矿型氧化锌的带隙值为3.37 eV,与之对应的自由激子的吸收带边始于374 nm。从反射率曲线可以发现,在可见光区域的反射达到90%以上,说明对可见光的吸收能力较小,在紫外区的反射率在10%~20%之间,表明样品在紫外区有很强的吸收能力。

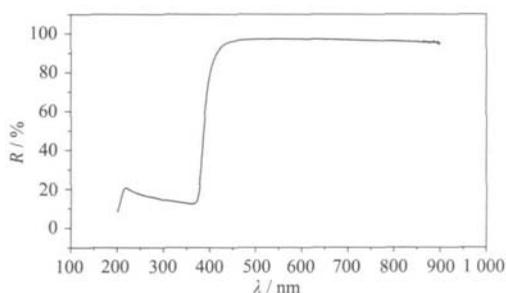


图5 氧化锌纳米片的紫外-可见反射光谱图

Fig.5 UV-Vis reflection spectrum of ZnO nanosheets

图6为样品的室温下的光致发光光谱,激发波长为300 nm,由图6可知,样品在395 nm附近均存在较强的单一紫外发光峰。紫外发光峰普遍认为是ZnO的近带边激子跃迁产生的,即施主能级的电子跃迁至价带的激子复合发光,紫外发光强度高的,说

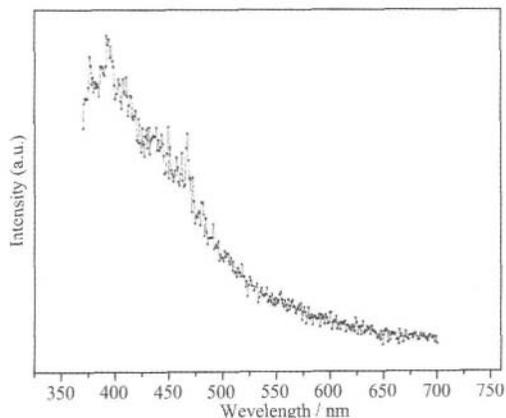


图6 氧化锌纳米片的光致发光谱

Fig.6 PL spectrum of ZnO nanosheets

明样品的结晶程度高,由图1样品的透射电镜照片可知,在220 °C的条件下水热28 h所得氧化锌粉结晶良好,故有较强紫外发光性。郭书霞等<sup>[23]</sup>采用醋酸锌、乙二醇一甲醚、乙醇胺体系制备的粒状ZnO粉体在310 nm光激发下除了有电子、空穴直接复合而产生的紫外荧光外,还存在电子、空穴通过复合中心复合而产生的强可见荧光。贾志刚等<sup>[24]</sup>制备的具有较高比表面及特殊缺陷结构的一维多孔穗状氧化锌样品,在398 nm处有一弱的与近带边发射有关吸收峰,同时还存在着与各种结构缺陷相关的可见光发射。上述所列不同形貌的氧化锌样品均存在两个不同峰位的发光,且可见光的发光稍强,这与本样品有所不同。

## 3 结论

(1) 以三聚磷酸钠为表面活性剂,采用水热合成法在220 °C水热反应28 h可得到尺寸大约为600 nm × 500 nm × 50 nm结晶良好的六角形氧化锌纳米片。

(2) 由于氧化锌晶体的正极面{001}晶面上显著的OH<sup>-</sup>悬键部分被具有负电性的磷酸根取代,这种取代的发生,阻碍了溶液中的生长基元Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>在{001}晶面上叠合,使得本应生长最快的(001)晶面生长受限,同时由于氧化锌的[001]晶面方向生长速度最慢,所以得到了片状的纳米氧化锌。

(3) 氧化锌纳米片对可见光的反射率超过90%以上,对紫外光的反射率小于20%,在395 nm附近均存在较强的紫外发光峰。

### 参考文献:

- [1] WU Li-li (吴莉莉). Thesis for the Doctorate of Shandong University(山东大学博士论文). 2005.
- [2] Noriaki M, Osamu F, Masato T, et al. Surf. Coat. Technol., 2005,196:50-55
- [3] Zhou H, Pan H, Chan T, et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2007,206:299-303
- [4] Kanade K, Kale B, Aiyer R, et al. Mater. Res. Bull., 2006, 41:590-600
- [5] Masuda Y, Kinoshita N, Koumoto K. Electrochim. Acta, 2007,53:171-174
- [6] Wahab R, Ansari S G, Kim Y S, et al. Mater. Res. Bull., 2007,42:1640-1648
- [7] Zhang SC, Li X G, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem.

- Eng. Aspects. 2003,226:35~44
- [8] Liu Y, Zhou J E, Larbot A, et al. J. Mater. Process. Technol., 2007,189:379~383
- [9] Wu L L, Wu Y S, Wei L U. Physica E, 2005,28:76~82
- [10] Liu C Y, Li H Y, Jie W Q, et al. Mater. Lett., 2006,60:1394~1398
- [11] Sivakumar M, Towata A, Yasui K, et al. Current Appl. Phys., 2006,6:591~593
- [12] Zhang X, Zhao H L, Tao X J, et al. Mater. Lett., 2005,59:1745~1747
- [13] Liu Z F, Jin Z G, Li W, et al. Mater. Lett., 2005,59:3620~3625
- [14] ZHAO Xin-YU(赵新宇), ZHENG Bo-Cun(郑柏存), LI Chun-Zhong(李春中). Chin. J. Inorg. Mater. Rev. (Wuji Cailiao Daobao), 1996,11(4):611~615
- [15] Hua H M, Huang X H, Deng C H, et al. Mater. Chem. Phys., 2007,106:58~62
- [16] Suliman A E, Tang E Y, Xu L. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2007,91:1658~1662
- [17] Lester E, Blood P, Denyer J, et al. J. Supercrit. Fluids, 2006,37:209~214
- [18] WANG Bu-Guo(王步国), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), SHI Er-Wei(施尔畏), et al. Chin. J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao), 1997,26(2):102~107
- [19] WANG Bu-Guo(王步国), SHI Er-Wei(施尔畏). Chin. J. Sci. Bull. (Kexue Tongbao), 1997,42(10):1113~1117
- [20] WANG Bu-Guo(王步国), SHI Er-Wei(施尔畏). J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao), 1997,25(2):223~229
- [21] LI Wen-Jun(李汶军), SHI Er-Wei(施尔畏). Chin. J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao), 1999,28(2):117~125
- [22] Tian Z R R, Voigt J, Liu J, et al. Nat. Mater. 2003,2:821
- [23] GUO Shu-Xia(郭书霞), ZHANG Xing-Tang(张兴堂), ZHAO Hui-Ling(赵慧玲), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2006,22(4):724~728
- [24] JIA Zhi Gang(贾志刚), YUE Ling-Hai(岳林海), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2007,23(7):1277~1281