

简捷微波合成多角星形氧化锌

胡寒梅^{*} ¹ 邓崇海² 张克华¹ 孙 梅¹

(¹ 安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 合肥 230022)

(² 合肥学院化学与材料工程系, 合肥 230022)

关键词: ZnO; 半导体; 微波辐照; 星形结构

中图分类号: O611.62; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0495-04

Facile Microwave Heating Approach to Multigonal Star-shaped ZnO

HU Han-Mei^{*} ¹ DENG Chong-Hai² ZHANG Ke-Hua¹ SUN Mei¹

(¹ College of Materials and Chemical Engineering, Anhui Institute Architecture & Industry, Anhui, 230022)

(² Department of Chemistry and Materials Engineering, Hefei University, Anhui, 230022)

Abstract: Using $\text{Zn}(\text{acac})_2$ as precursor, ethylenediamine as base, distilled water as solvent, multigonal (octagonal and above) star-shaped ZnO microcrystals with high purity and even particle size have been prepared in domestic microwave oven by low heating for 8 min. The obtained powder was characterized by XRD, FESEM and TEM. The individual star-shaped ZnO microcrystal was composed of some hexagonal nanocones with diameters of 100~500 nm and lengths of 0.6~1 μm growing along c axis. The room temperature PL spectrum showed a strong broad yellow emission with peak located at 564 nm. The deep-level involved in the yellow luminescence is attributed to interstitial oxygen.

Key words: zinc oxide; semiconductor; microwave irradiation; star-shaped structure

ZnO 为直接宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度达到 3.37 eV, 束缚激子结合能高达 60 meV, 可广泛用于光电器件^[1,2]、表面声波器件^[3]、场发射材料^[4]、传感器^[5]、紫外激光器^[6]及太阳能电池^[7]等。由于结构形貌与材料的性能和应用相关, ZnO 纳米材料形貌控制一直是该材料研究领域的热点^[8]。由 ZnO 纳米棒和纳米线组成一定规则的聚集体, 可以构筑特殊的纳米功能材料和纳米器件, 已引起人们的高度关注。具有特殊花样的 ZnO 单晶聚集体的制备方法有水热法^[9-11]、热蒸发输运沉积法^[12-14]和超声辐照法^[15,16]

等。如介万奇等^[11]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料水热法制备了菜花状 ZnO, 王中林等^[14]以纯氧化锌粉热蒸发输运沉积获得了梳状 ZnO, 朱英杰等^[16]以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的异丙醇反应液超声辐射得到了星状 ZnO 等。

1967 年, Williams^[17]首次报道了微波可以加快某些化学反应, Samy El-Shall^[18]指出了微波的能量可以直接传递给被加热的分子。目前, 用微波辅助制备纳米 ZnO 的报道还甚少, 朱英杰课题组^[19,20]采用微波辅助均相沉淀法合成了棒状和花状 ZnO 粒子。本

收稿日期: 2007-11-06。收修改稿日期: 2007-12-26。

国家自然科学基金(No.20501002), 安徽省教育厅自然科学基金(No.2005KJ110, No. 2006KJ159B), 安徽省高校青年教师科研计划(No.2005jq1147zd, No.2006jq1228)资助项目。

^{*} 通讯联系人。E-mail: hmhu@ustc.edu

第一作者: 胡寒梅, 女, 31 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料的合成和性能研究。

工作以乙酰丙酮合锌为前驱体、乙二胺为碱源,在纯水体系中用家用微波炉低火加热 8 min,制得了高纯度粒径分布均匀的多角星形 ZnO 微晶。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: WG800SL23-K6 格兰仕微波炉(输出功率 800 W,微波频率 2450 MHz), Philip XPert PRO X-射线衍射仪(管压 60 kV,管流 55 mA,采用正比探测器,X-射线源为石墨单色器滤波的 Cu K α 线,波长为 0.154 18 nm,扫描范围为 20°~70°),场发射扫描电子显微镜(JEOL-6700F, 15 kV),透射电子显微镜(JEOL-2010, 200 kV),稳态/寿命荧光光谱仪(FluoroLog-3-TAU)。

试剂:氯化锌(A.R.),乙酰丙酮(A.R.),乙二胺(A.R.),无水乙醇(A.R.)等均购自国药集团上海化学试剂有限公司,使用前未经进一步纯化。前驱物乙酰丙酮合锌以氯化锌和乙酰丙酮为原料按照文献^[2]方法改进合成。蒸馏水自制。

1.2 合成

典型的实验操作如下:称取 0.263 g 乙酰丙酮合锌加入到 60 mL 瓷坩埚中,加入 40 mL 蒸馏水,然后滴加 0.3 mL 乙二胺,搅拌均匀,用盖子盖好。将其置入家用微波炉中,低火(LOW)加热 8 min,自然冷却,抽滤,沉淀物依次用无水乙醇、蒸馏水各洗涤 3 次,置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 4 h,用于检测。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 是 ZnO 微晶的 XRD 图。图中所有强且尖锐的衍射峰都能够指标为纯相的六方纤锌矿结构的晶体 ZnO,空间群 $P6_3mc$,与 XRD 标准 PDF 卡片(25-664)一致。根据晶胞参数公式计算的晶胞参数为 $a=0.3245$ nm, $c=0.520$ nm 与文献值 ($a=0.3249$ nm, $c=$

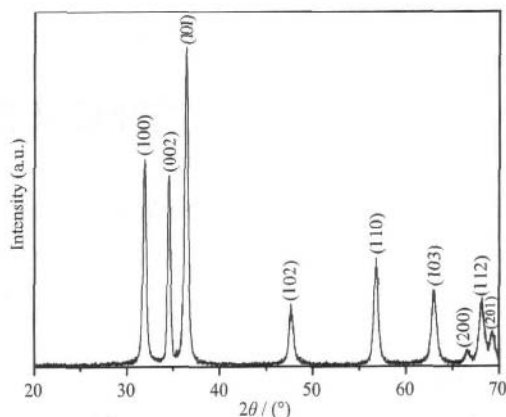


图 1 ZnO 微晶的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnO microcrystals

0.520 5 nm)接近,每个衍射峰清晰尖锐,没有杂相峰,表明产物为纯净的结晶性良好的 ZnO。

2.2 形貌与结构

图 2 是一组样品的场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)照片。从图 2a~c 的 FESEM 照片可以看出粉体主要呈现三维星形微结构,粒径分布均匀。基于扫描电子显微镜观察,我们发现有 50%是八角星形结构,可以进一步描述为具有六次轴对称性的螺旋桨结构(见图 2b 黑色虚线圈所示),图 2c 中特写了一典型的单个八角星形结构的 ZnO 粒子,具有明显的六次轴对称性;还有 50%是多角(八角以上)的星形结构(见图 2b 白色虚线圈所示),这是由于在八角星形结构的晶面接界处发生二次成核生长而成的二次枝晶。对于单个的八角星形 ZnO 粒子来说,每个分支都是由同一成核中心向外辐射生长出来的,呈六方锥形,直径逐渐减小,中心直径在 100~500 nm 左右,长度为 0.6~1 μ m。图 2d 为粉体超声 0.5 h 以后的 TEM 照片,发现晶体仍保持很好的结构稳定性,呈花状的星形结构,分散均匀。对应于一分支尖端的选区电子衍射(SAED,如图 2d 右上角插图)表明组成三维星形微结构的 ZnO 六方锥是单晶结构,且沿 c 轴方向择优取向生长。

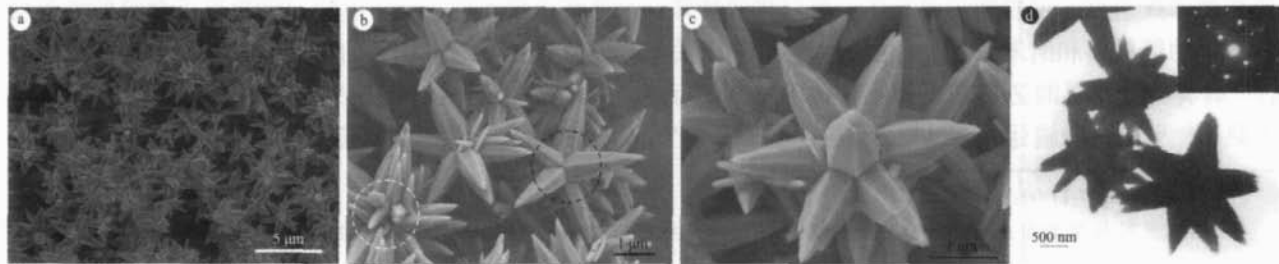
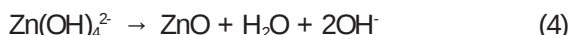
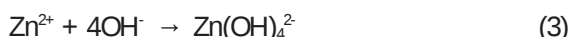


图 2 ZnO 微晶的 FESEM(a~c)和 TEM(d)照片

Fig.2 FESEM(a~c) and TEM(d) images of ZnO microcrystals

2.3 生长过程

在反应混合物体系中, 首先, 配合物前驱体 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 在碱性溶液中发生解离释放出 Zn^{2+} ; 其次, Zn^{2+} 与乙二醇水解产生的 OH^- 配合生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; 然后, 在微波辐照作用下, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 发生分解快速生长成三维多角星形 ZnO 微晶。整个化学反应过程可用化学方程式描述如下:



与传统的水热法相比, 微波水热合成是利用微波对水的介电作用进行能量传递, 具有加热速度快、反应灵敏、受热体系均匀等特点。在对 Zn^{2+} 的前驱体溶液进行微波辐照时, 反应物分子获得的能量可以快速达到系统热力学结晶的能量要求, 大大提高溶液中 ZnO 晶核的生成速率, 进而快速的聚集成核生长, 有利于三维 ZnO 微晶的生成; 一般情况下, 微波辐照时, 所有取向的生长速率都能加速, 而对六方相的 ZnO 来说, 由于各向异性的生长习性, 沿 $[001]$ 方向生长所需的能量最小, 导致沿 c 轴方向生长更快, 最后 (001) 晶面消失形成锥顶。聚集成核的晶体向四周沿 c 轴方向择优取向生长, 就形成了八角星型(六次轴对称性的螺旋桨)的基本结构, 同时, 在八角星的晶面接界处, 表面自由能高, 活性点多, 又会快速的进行二次成核、生长成二次枝晶, 随着生长过程中 Zn^{2+} 源的迅速消耗, 经熟化后形成多角星形(八角以上)的 ZnO 微晶。

实验表明, 如果微波辐照时间小于 4 min, 几乎得不到 ZnO 粉体; 辐照 6 min 即可得到纯相的纤锌矿 ZnO 粉体, 形貌基本与 8 min 差不多, 只是二次枝晶要小些; 时间延长至 10 min, 二次枝晶则得到较充分的发育而长大。另外, 在相同试验条件下, 直接用 ZnCl_2 为原料替代 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 前驱体做对比试验, 得到的主要是 ZnO 纳米棒和少许的花状聚集体, 这表明 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 前驱体的结构及其在溶液中的离解反应对 ZnO 晶核的形成和生长起到有效的控制作用, 进而影响了产品形貌。

2.4 光致发光

通常 ZnO 的光致发光谱大都在 380 nm 和 510 nm 附近 2 个发射峰, 可分别归属为 ZnO 的紫外近带边发射和绿色发光带, 前者是自由激子发光引起的, 后者是与氧空位有关的深能级缺陷发光产生

的^[22]。而我们所制备的 ZnO 粉体在这两个位置均未出现明显的发射峰, 图 3 为在室温紫外光激发下测得的星形 ZnO 微晶的光致发光(PL)图, 激发光波长为 325 nm, 在 564 nm 处出现非常强的且宽的发光谱峰, 为黄色发光带, 这是与间隙氧(填隙氧)有关的深能级缺陷发光引起的^[23,24], 由于整个实验过程是在空气的气氛中进行, 随着氧化锌物相快速形成时, 空气中的氧就化学吸附在氧化锌表面上形成氧填隙、氧过量, 从而形成黄光的发光中心。同时, 在 390 nm 处也有一非常弱的紫外近带边发射峰(局部放大大部分见左上角插图)。

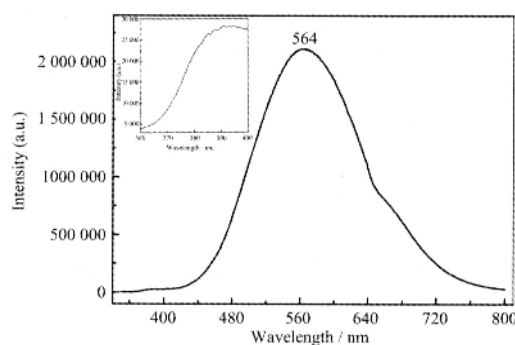


图3 ZnO 微晶的 PL 光谱图

Fig.3 PL spectrum of ZnO microcrystals

3 结 论

以乙酰丙酮合锌、乙二醇和水的混合物体系在家用微波炉中低火加热 8 min, 制得了高纯度的由一维 ZnO 纳米六方锥组成的多角星形 ZnO 微晶。XRD 和 ED 表明 ZnO 微晶纯度很高, 结晶非常好; SEM 和 TEM 表明每个星形 ZnO 由多个纳米锥组成, 单个纳米锥沿着 $[001]$ 方向生长, 最终 (001) 晶面消失。粉体的室温光致发光测试表明具有优越的黄光发射性能。该试验清洁、高效, 不需要添加任何模板和表面活性剂, 工艺简单, 操作简便, 产品纯度高, 实验重复性好。

参考文献:

- [1] Munizer P, Budianu E, Rusu E, et al. Thin Solid Films, 2002, 403/404:485~488
- [2] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. Appl. Phys. Lett., 2000,76: 3257~3258
- [3] Gorla C R, Emanetoglu N W, Hang S, et al. J. Appl. Phys., 1999,85:2595~2602
- [4] Jo S H, Lao J Y, Ren Z F, et al. Appl. Phys. Lett., 2003,83:

- 4821~4823
- [5] Arnold M S, Avouris Ph, Pan Z W, et al. J. Phys. Chem. B, 2003,107:659~663
- [6] Yan H Q, He R R, Juhnson J. J. Am. Chem. Soc., 2003,125: 4728~4729
- [7] Senoussaoui N, Krause N, Müller J, et al. Stiebig Thin Solid Films, 2004,451/452:397~401
- [8] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Science, 2001,292:1897
- [9] Gao X D, Li X M, Yu W D. J. Solid State Chem., 2005,178: 1139~1144
- [10] Zhang H, Yang D R, Ji Y J, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108:3955~3958
- [11] LIU Chang-You(刘长友), LI Huan-Yong(李焕勇), JIE Wang-Qi(介万奇). Functional Materials(Gongneng Cailiao), 2005, 36:1753~1756
- [12] Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M. Phys. Rev. Lett., 2003,91: 185502
- [13] Lao C S, Gao P X, Wang Z L, et al. Chem. Phys. Lett., 2006, 417:358~362
- [14] Fang X S, Zhang L D. J. Mater. Sci. Technol., 2006,22:1~18
- [15] Qian D, Jiang J Z, Hansen P L. Chem. Commun., 2003,9: 1078~1079
- [16] SHEN Guo-Zhu(沈国柱), XU Zhen(徐 政), ZHU Ying-Jie(朱英杰). Chin. J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2005, 21:893~896
- [17] JIN Qin-Han(金钦汉), DAI Shu-Shan(戴树珊), HUANG Ka-Ma(黄卡玛). Microwave Chemistry(微波化学). Beijing: Science Press, 1999.
- [18] Panda A B, Glaspell G, Samy El-Shall M. J. Am. Chem. Soc., 2006,128:2790~2791
- [19] Wang W W, Zhu Y J. Inorg. Chem. Commun., 2004,7:1003~1005
- [20] LI Yi(李 轶), SHEN Guo-Zhu(沈国柱), XU Zhen(徐 政). J. Chinese Ceramic Society(Guisuanyan Xuebao), 2005,33: 1142~1144
- [21] Sato H, Minami T, Miyata T, et al. Thin Solid Films, 1994, 246:65~70
- [22] Liu Y C, Xu H Y, Mu R, et al. Appl. Phys. Lett., 2003,83: 1210~1212
- [23] Hu H M, Huang X H, Deng C H, et al. Mater. Chem. Phys. 2007,106:58~62
- [24] Lin C C, Chen S Y, Cheng S Y. J. Crystal Growth, 2005, 283:141~146