

超声化学合成多角星形氧化锌

邓崇海¹ 胡寒梅^{*2} 黄显怀³

(¹ 合肥学院化学与材料工程系, 合肥 230022)

(² 安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 合肥 230022)

(³ 安徽建筑工业学院环境工程学院, 合肥 230022)

摘要: 室温下将乙酸锌和三乙胺的水溶液超声辐照 30 min, 制得三维的多角星形半导体 ZnO 微晶。粉体用 XRD、FESEM、TEM 和 EDS 进行了表征。结果表明: 粉体 ZnO 为六方纤锌矿相结构的多角星形微晶, 星形结构由纳米锥组装而成, 纳米锥由微小的纳米粒子构筑而成。改变超声时间和三乙胺浓度的对比实验跟踪了晶体的生长过程, 分析了可能的反应机理。粉体室温下的 PL 表明在 387nm 处有一弱的紫外发射峰, 在 561 nm 处出现强且宽的黄色发光带, 黄光是与间隙氧(填隙氧)有关的深能级缺陷发光引起的。

关键词: ZnO; 半导体; 超声化学; 多角星

中图分类号: O644.3; O614.24⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0469-05

Synthesis of Multigonal Star-Shaped ZnO via Sonochemical Technique

DENG Chong-Hai¹ HU Han-Mei^{*2} HUANG Xian-Huai³

(¹Department of Chemistry and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230022)

(²College of Materials and Chemical Engineering, Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei 230022)

(³College of Environment Engineering, Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei 230022)

Abstract: Three dimensional (3D) multigonal star-shaped semiconductor ZnO microcrystal have been successfully obtained through ultrasound irradiating the mixture aqueous solution of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and triethylamine ($(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$) for 30 min at room temperature. The as-obtained powder was characterized by XRD, FESEM, TEM and EDS. The experimental results indicate that the multigonal star-shaped ZnO with hexagonal wurtzite structure were composed of some nanocones which were self-assembled by nanoparticles. The possible formation mechanism associated with the sonochemical effect of ultrasound times and triethylamine concentrations is discussed. The room temperature PL spectrum showed a weak UV emission and a strong broad yellow emission with peak located at 387 nm and 561 nm respectively. The deep-level involved in the yellow luminescence is attributed to interstitial oxygen.

Key words: zinc oxide; semiconductor; sonochemistry; multigonal star

氧化锌是 II-VI 族的具有半导体、发光和压电性能的多功能晶体材料, 其室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 束缚激子结合能高达 60 meV, 在光电器件^[1]、场发射材料^[2]、紫外激光器^[3]及太阳能电池^[4]等方面都

收稿日期: 2008-09-23。收修改稿日期: 2008-12-15。

国家自然科学基金(No.20501002)、安徽省教育厅自然科学基金(No.2005KJ110)、安徽省高校青年教师科研资助计划(No.2005jq1147zd)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: hmhu@ustc.edu; Tel: 86-551-3526891

第一作者: 邓崇海, 男, 35 岁, 硕士, 讲师; 研究方向: 无机纳米材料的合成和性能研究。

有重要的应用价值。纳米材料的物理化学性质及其应用领域不仅与粒子尺寸相关,还与粒子形貌相关。由低维的纳米粒子、纳米棒和纳米线等结构单元组装成复杂的三维(3D)有序超结构,可以构筑具有特殊性能的纳米功能材料和纳米器件,已引起人们的高度关注。目前已见报道的 ZnO 高级有序超结构有纳米管^[5,6]、纳米带^[7,8]、多角星^[9,10]、环和弹簧^[11]、纳米片和碟^[12]、壳、笼和空心球^[13,14]等,其主要制备方法多是热蒸发输运沉积法和水热/溶剂热合成法,前者需要较昂贵的实验设备,而后者多采用表面活性剂做模板。

超声化学是通过“声空化”提高化学反应产率和引发新的化学反应的学科^[15],其“声空化”的作用原理是指液体中微小泡核的形成、生长、崩溃及其引起的物理、化学变化。声空化产生的空化泡崩溃时,在极短的时间内、在空化泡周围的极小空间中,将产生瞬间的高温(5 000 K)和高压(20 MPa)及超过 $1\ 010\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速度,并伴随强烈的冲击波、射流及光电作用。这种瞬间产生的高温高压条件在新材料合成中展现了其他方法不可比拟的优点,如有效控制形貌、加快反应速率、产率高、易操作和清洁环保等。Gedanken 等^[16]超声辐照 Zn^{2+} 的 H_2O -DMF 混合溶液合成了无规则的 ZnO 纳米颗粒;朱英杰等^[17]在 Zn^{2+} 的异丙醇反应液中超声辐射得到了纳米棒基 ZnO 聚集体;徐铸德等^[18]采用超声-回流两步过程制得了哑铃状 ZnO 微晶;朱俊杰等^[19]在超声 Zn^{2+} 的 PEG-20000 和三乙醇胺的水溶液制备了 ZnO 纳米球。本工作在不使用有机溶剂和表面活性剂作用下,以乙酸锌和三乙醇胺的水溶液为前驱体溶液,采用超声化学法制得了单分散的三维多角星形 ZnO 微晶,讨论了超声时间和碱的浓度对生长过程的影响,并研究了多角星形 ZnO 在室温下的光致发光性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:KQ-50E 超声波清洗器(昆山,40 kHz,50 W),Philip X'Pert 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 $\text{Cu}\ K\alpha$ 线,波长为 $0.154\ 18\ \text{nm}$,扫描范围为 $20^\circ\sim 70^\circ$),JEOL-6300F 场发射扫描电子显微镜(附带 Oxford INCA 能谱仪,15 kV),JEOL-2010 透射电子显微镜(200 kV),稳态/寿命荧光光谱仪(FluoRoloG-3-TAU,Xe 灯光源)。

试剂:乙酸锌(A.R.),三乙醇胺(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,蒸馏水自制。

1.2 合成

典型的实验操作如下:在 100 mL 的高脚烧杯中,依次加入 $0.219\ 5\ \text{g}$ 乙酸锌,2.8 mL 三乙醇胺和 60 mL 蒸馏水,充分搅拌均匀,用聚乙烯膜覆盖,置入超声波发生器中超声辐照 30 min,将反应混合液取出,自然冷却至室温,抽滤,依次用蒸馏水和无水乙醇淋洗 3 次,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 6 h,收集粉体用于测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

ZnO 微晶的 XRD 图谱如图 1。图中每个衍射峰清晰尖锐,与 XRD 标准 PDF 卡片(25-664)一致,可指标化为 ZnO 晶体的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) 衍射晶面,为结晶性良好的六方纤锌矿结构,空间群 $P6_3mc$,计算晶胞参数 $a=0.324\ 6\ \text{nm}$, $c=0.520\ 3\ \text{nm}$ 。没有杂相峰,表明产物纯度较高。

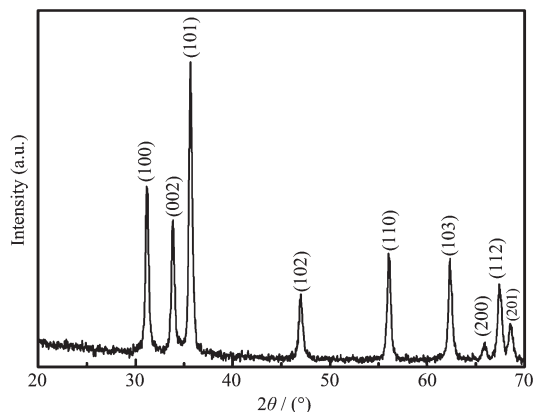


图 1 ZnO 微晶的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of ZnO microcrystals

2.2 形貌与结构

图 2 是一组样品的 FESEM 和 TEM 照片。从图 2a,b 的 FESEM 照片中可以看出,ZnO 粒子为单分散的三维多角星微结构,颗粒分布均匀,纯度高,粒径介于 $1.0\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 之间,多角星由多个纳米锥组装而成。在高倍 FESEM 照片(图 2b)中清晰可见,纳米锥由微小的纳米粒子构筑而成,纳米锥的底部直径在 $280\sim 400\ \text{nm}$ 之间,长径比约为 1:1,有幸发现 1 个典型的由 8 个纳米锥组装成的八角星形结构(如图中白色虚线圈所示)。大多数多角星(八角以上)是

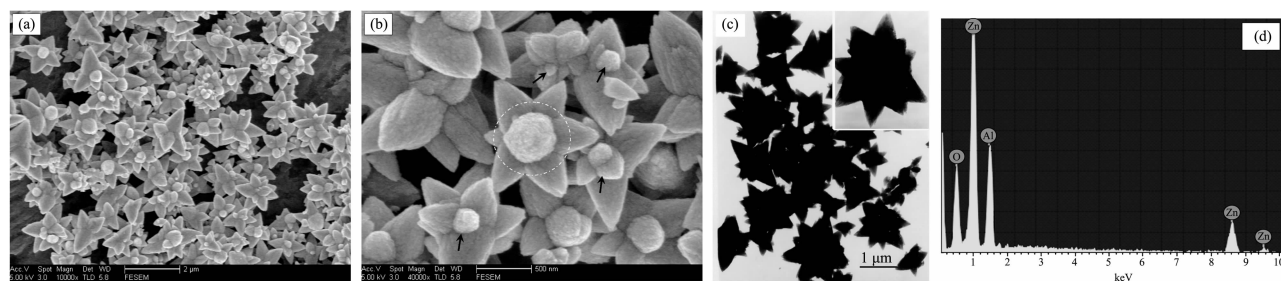


图2 ZnO 微晶的 FESEM(a,b)、TEM(c)照片和 EDS(d)分析

Fig.2 FESEM (a, b) and TEM (c) images and EDS (d) results of ZnO microcrystals

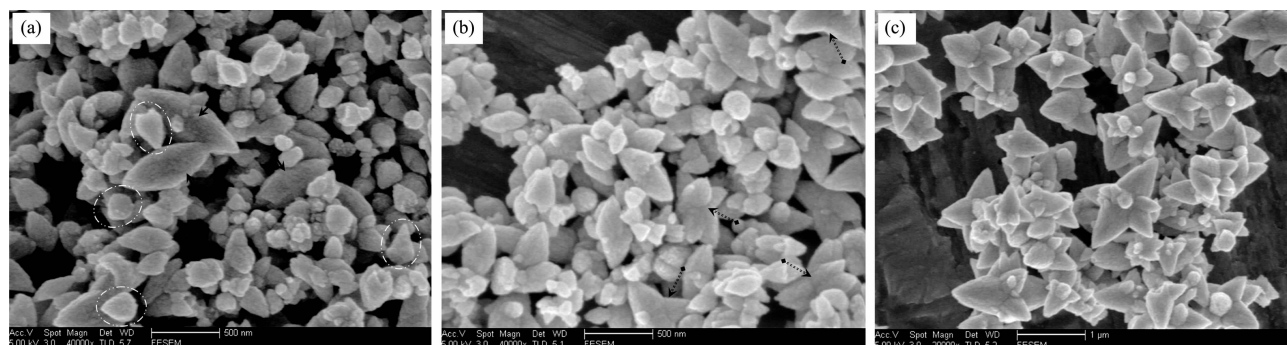
在八角星结构的晶面接界处发生二次成核生长而成的二次枝晶(如图中黑色箭头所示),二次枝晶的粒径明显要小,在 160 nm 左右。为进一步考察其形貌结构,粉体在超声 30 min 后的 TEM 照片如图 2c,从图中发现粉体分散性好,保持了多角星的结构稳定性,其右上角插图为一典型的单个微晶的特写照片,呈花形结构。图 2d 是能量色散 X 射线分析图(EDS),图中显示有 Zn、O 和 Al 3 种元素,其中 Al 元素来源于铝片基质,Zn 和 O 的原子数比通过计算近似为 1:1,表明其化学成分组成为 ZnO。

2.3 影响因素

为考察多角星形 ZnO 的生长过程,通过改变超声时间和三乙胺的浓度做一系列对比实验。在三乙胺剂量(2.8 mL)不变,超声时间低于 20 min 时,粉体的收率太低,收集不到足够测试的产品;而延长超声时间到 60 和 120 min,粉体形貌基本上没有变化,依然是多角星形结构(图略),但产率逐渐提高。

这表明:特殊的超声条件能迅速地达到晶体生长所需的能量要求,进而快速地成核生长,体现了超声化学合成的晶体生长速度快、反应时间短的特点。

图 3 是在超声时间(30 min)不变,改变三乙胺剂量的对比实验的 FESEM 照片。从图中可以看出,三乙胺为 0.7 mL 时(图 3a),粉体是由多数无规则的纳米粒子、少量单分散的纳米塔(如图 3a 中虚线圈所示,相当于半个纳米梭结构)和较少量的完整的纳米梭(如图 3a 中箭头所示)构成;当三乙胺为 1.4 mL 时(图 3b),纳米梭的成份明显增多,而且还发现了少许从纳米梭中部生长的分枝结构(如图 3b 中箭头所示);继续增加三乙胺量为 2.1 mL 时,围绕在纳米梭的中部及晶体接界处,二次枝晶成核、生长,基本上形成了多枝结构(图 3c),但尚未发育成熟;而当三乙胺量为 2.8 mL 时,得到了单分散的分布均匀的多角星形 ZnO 微晶(图 2a~c)。实验表明碱的量对 ZnO 微晶形貌的控制生长有显著作用。



a: 0.7 mL; b: 1.4 mL; c: 2.1 mL

图3 不同三乙胺剂量制得的 ZnO 样品 FESEM 照片

Fig.3 FESEM images of ZnO samples at different volume of triethylamine

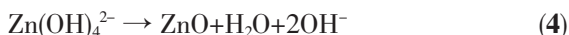
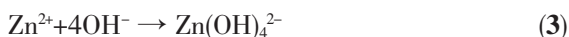
2.4 机理分析

在超声条件下,没有碱存在时,生成 ZnO 的生长机理可认为是 Zn^{2+} 在空化泡与液体体相的气液界面上的一步水解过程^[16],其反应方程式如下:



在超声波空化效应产生的高温高压作用下,在气液界面上为 ZnO 晶核的形成提供了足够的能量,大大提高晶核的生成速率,迅速降低了溶液相中 Zn^{2+} 浓度,从而抑制了 ZnO 晶核的长大,有利于形成微小的纳米颗粒^[16]。

而在反应体系中有三乙胺存在时,在液体体相中可能还同时存在以下平衡反应:



在有二乙胺存在的反应体系中,同样在声空化效应下,能够加速二乙胺的水解反应(反应式(2))。而对于六方相的极性晶体 ZnO 来说,其富 Zn^{2+} 面为正极性面((0001)面),富 O^{2-} 面为负极性面((000 $\bar{1}$)面)^[18],生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 在正极性面上聚集成核,因此容易取向于一维生长。由二乙胺水解产生的 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ 可通过静电吸附 ZnO 晶核的(000 $\bar{1}$)晶面,有利于降低 ZnO 晶核的表面能,促进了 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 在正极性(0001)面上聚集(反应式(4)),从而加速推动晶体沿着[0001]方向生长。

通过以上分析,可以认为当二乙胺浓度较低时,界面反应(1)占主导作用,由于成核速度较快,较多地形成了无规则的纳米粒子,这也与文献^[16]一致。而对于少数通过静电吸附了 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ 离子的 ZnO 晶核来说,则有助于取向[0001]方向聚集生长,从而形成了纳米塔结构(图 3a 中虚线圈所示);随着二乙胺浓度的增大,反应(2)、(3)的作用越来越强,溶液中 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ 离子和生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 数量也增多,当 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ 同时吸附 2 个 ZnO 晶核时,经快速生长就形成了纳米梭结构(图 3),由于在晶体晶面接界处的表面自由能高,活性点多,很容易的发生二次成核、长成二次枝晶(图 3b,c),经过充分发育和熟化后,就形成了单分散的多角星形 ZnO 微晶(图 2a~c)。整个生长过程的示意图如图 4 所示。

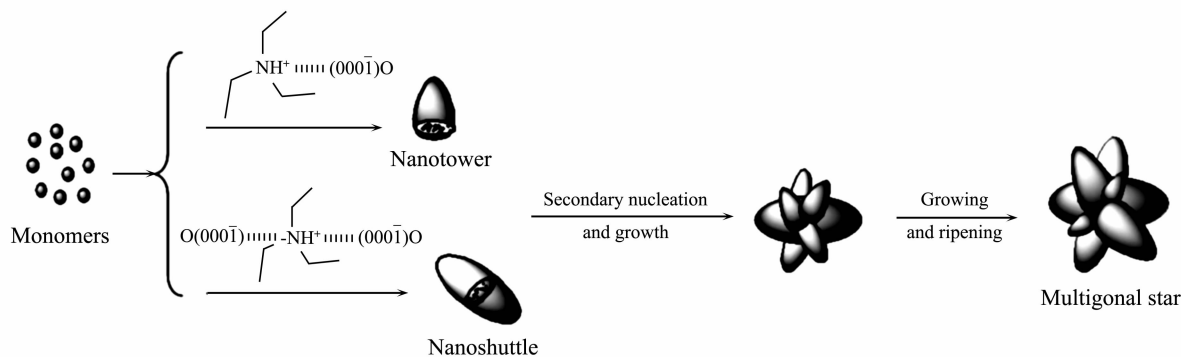


图 4 多角星形 ZnO 的组装过程示意图

Fig.4 Schematic illustration of self-assembly process of multigonal star-shaped ZnO

2.5 光致发光

在室温下,以 325 nm 为激发光波长,多角星形 ZnO 微晶的光致发光谱(PL)如图 5 所示。通常,ZnO 的 PL 谱一般有 2 个发射峰,1 个是由自由激子发光引起的紫外近带边发射,位于 380 nm 左右;另 1

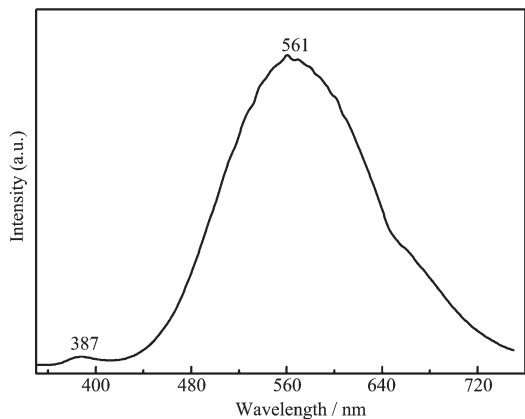


图 5 ZnO 微晶的 PL 光谱图

Fig.5 PL spectrum of ZnO microcrystals

个是位于 510~550 nm 之间的绿光发射带,认为是与氧空位有关的深能级缺陷发光产生的^[20]。从图 5 中可见,在 387 nm 处有 1 个较弱的发射峰,可归属为 ZnO 的紫外近带边发射峰;在 561 nm 处出现非常强的且分布较宽的发光谱峰,属于黄色发光带,可认为是与间隙氧(填隙氧)有关的深能级缺陷发光引起的^[79]。由于整个实验过程都是在空气气氛下进行的,尤其在 ZnO 晶核形成和生长时,超声空化产生的空化泡中有大量的氧存在,在 ZnO 晶体表面形成了氧填隙、氧过量,从而产生了黄光发射带。

3 结 论

以乙酸锌和三乙胺的水溶液为前驱体溶液,超声辐照 30 min,制得了单分散的多角星形 ZnO 微晶。XRD 和 EDS 表明 ZnO 的纯度很高,结晶性好;FESEM 和 TEM 表明所制备的多角星形 ZnO 分散性好,粒径分布均匀,由多个纳米锥组成,纳米锥由

微小的纳米粒子组装而成。讨论了超声时间和三乙胺剂量对 ZnO 晶体生长过程的影响,为探讨超声条件下的晶体生长机理研究提供一定的参考意义。室温下的 PL 光谱表明粉体具有优越的黄光发射性能。试验过程中不使用表面活性剂和有机溶剂,清洁高效,操作简便,产品纯度高。

参考文献:

- [1] Munizer P, Budianu E, Rusu E, et al. *Thin Solid Films*, **2002**, **403/404**:485~488
- [2] Jo S H, Lao J Y, Ren Z F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83**: 4821~4823
- [3] Yan H Q, He R R, Juhnson J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125** (16):4728~4729
- [4] Senoussaoui N, Krause N, Müller J, et al. *Stiebig Thin Solid Films*, **2004**,**451/452**:397~401
- [5] Zhang B P, Binh N T, Wakatsuki K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**(20):4098~4100
- [6] Kong X Y, Ding Y, Wang Z L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 570~574
- [7] Hu H M, Huang X H, Deng C H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**106**:58~62
- [8] Hughes W L, Wang Z L. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**82**:2886~2888
- [9] HU Han-Mei(胡寒梅), DENG Chong-Hai(邓崇海), ZHANG Ke-Hua(张克华). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):495~498
- [10] Umar A, Lee S, Lee Y S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**277**: 479~484
- [11] Kong X Y, Ding Y, Yang R S et al. *Science*, **2004**,**303**:1348~1351
- [12] Umar A, Hahn Y B. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:2174~2180
- [13] Gao P X, Wang Z L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:11299~11305
- [14] Umar A, Hahn Y B. *Applied Surface Science*, **2008**,**254**: 3339~3346
- [15] Suslick K S. *Science*, **1990**,**247**:1439~1445
- [16] Vijaya Kumar R, Diamant Y, Gedanken A. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:2301~2305
- [17] SHEN Guo-Zhu(沈国柱), XU Zhen(徐 政), ZHU Ying-Jie(朱英杰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(6):893~896
- [18] ZHAO Rong-Xiang(赵荣祥), XU Zhu-De(徐铸德), HUANG Wan-Zhen(黄宛真). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1609~1613
- [19] Geng J, Liu B, Xu L, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:10286~10293
- [20] Liu Y C, Xu H Y, Mu R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83**: 1210~1212