

科研与开发

无模板合成三维花状氧化锌微晶 及其形成机理

李平^{1,2}, 许方香², 郭海容², 魏雨^{2,3}, 王心葵¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001; 2. 河北师范大学化学与材料科学学院, 河北石家庄 050016; 3. 河北省新型薄膜重点实验室, 河北石家庄 050016)

摘要:以硝酸锌[Zn(NO₃)₂]和氢氧化钠(NaOH)为原料,不添加任何模板剂,采用简单的低温陈化法一步合成出了各种形貌 3D 花状 ZnO 微晶。所制备的 3D 花状 ZnO 粉体均为六方晶系纤锌矿 ZnO,由多个沿 *c* 轴方向生长的单晶体(花瓣)组成。对 3D ZnO 晶体的形成机理进行了详细探讨,并分别讨论了反应温度、反应物浓度及 Zn(NO₃)₂ 与 NaOH 的摩尔比对生成产物的影响。

关键词: ZnO; 3D 花状; 液相合成; 形成机理

中图分类号: O614.241; TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)02-0031-03

Template-free synthesis of 3-D flower-like ZnO microcrystals and its formation mechanism

LI Ping^{1,2}, XU Fang-xiang², GUO Hai-rong², WEI Yu^{2,3}, WANG Xin-kui¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China; 3. Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: Three-dimensional (3D) flowerlike ZnO microcrystals, with a diversity of well-defined morphology, were successfully prepared from Zn(NO₃)₂ and NaOH via a simple one-step solution route without any template. All the samples of product are hexagonal phase wurtzite, which are made of many single crystals growing along *c*-axis. The formation mechanism for solution synthesis of 3D ZnO microcrystals was investigated in detail. The influences of temperature, reactant concentration and molar ratio of Zn(NO₃)₂ to NaOH on particle size and shape were also studied.

Key words: ZnO; 3D flowerlike; solution synthesis; formation mechanism

ZnO 是一种重要的宽禁带半导体材料,室温下能带带隙为 3.37 eV,激发子束缚能高达 60 meV,在紫外波段具有很强的自由激子跃迁发光,因而在光电领域如变阻器、气体传感器、太阳能电池、紫外遮蔽材料、紫外激光器等具有广泛的应用前景^[1-2]。此外 ZnO 还可用作颜料、橡胶添加剂、催化剂、高档化妆品、药物载体等^[3-4]。目前已合成出各种形貌的一维 ZnO 纳米结构,包括纳米棒、纳米线、纳米带、纳米管、纳米钉等^[5-8]。最近又出现了一些 3D ZnO 微/纳米结构的报道,如花状、星状、树枝状、海胆状、蒲公英状等^[9-12]复杂结构。常用的 ZnO 制备法有化学气相沉积法^[11]、高温热解法^[13]、微乳液法^[14]、水热法^[10-15]等,近年来发现在 ZnO 微晶的液相合成中,使用不同类型的模板剂对其形貌和大小的调控有突出的作用。但由于模板剂的使用,尤其

是高分子有机物模板剂,可能会造成不同程度的环境污染。笔者采用简单的方法,以 Zn(OH)₄²⁻ 为反应前驱体,不添加任何模板剂,低温 (< 100℃) 陈化 3 h 即可得到形貌完美的 3D 花状 ZnO 晶体,产率可达 90%。通过改变合成条件,能人为调控颗粒的形貌和大小,为 ZnO 晶体的工业化生产开辟一条简单易行的绿色合成路线。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

用日本电子的日立 S-570 扫描电镜(SEM)和日立 H-9000 透射电镜(TEM)观察样品的形貌。用德国生产的 Bruker AXS D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪(XRD,辐射源 CuK_α, λ = 0.15406 nm)、高分辨透射电镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)等测试手段表

收稿日期: 2006-10-31

基金项目: 河北省自然科学基金(501115)资助

作者简介: 李平(1972-),女,博士生;魏雨(1955-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为纳米金属氧化物的液相合成、形成机理及自组装技术,通讯联系人,0311-86268342, weiyu@mail.hebtu.edu.cn。

征样品的晶体结构。

硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯,水为一次蒸馏水。

1.2 实验过程

配制 1 mol/L 的 Zn(NO₃)₂ 水溶液和 4 mol/L 的 NaOH 水溶液各 500 mL,备用。实验时按预先设计的反应条件量取一定体积的上述 1 mol/L Zn(NO₃)₂ 溶液,置于 200 mL 套杯(自制,与控温低温恒温槽连接)中,以一定量蒸馏水稀释后冷却至 3℃。稍后边搅拌边滴加一定体积的 4 mol/L NaOH 溶液,得到 100 mL 接近澄清的反应液,Zn(NO₃)₂ 与 NaOH 的摩尔比为 1:(7~8)。将此混合溶液转移到 250 mL 带磨口塞的锥形瓶中,浸入已升温至预定温度的水浴锅中陈化 3 h。反应结束后,立刻将反应液冷却至室温,产品经抽滤、蒸馏水洗涤 2~3 次,室温环境中自然晾干后密封保存。

2 结果与讨论

2.1 3D ZnO 微晶的结构和形貌研究

实验选用 Zn(NO₃)₂-NaOH 体系,通过改变反应温度、反应物浓度及 Zn(NO₃)₂ 与 NaOH 的摩尔比,制备出各种形貌 3D 花状 ZnO 微晶。图 1 为不同实验条件所制备的产品的 SEM 照片,表 1 列出了与之相对应的各产品的制备条件及产品性能指标。SEM 照片均选取最有代表性的颗粒形貌进行拍照,且对产品的性能表征均选取不少于 100 个颗粒的样品求取平均值。由 SEM 照片可以清楚地看到,所得的 ZnO 晶体均为 3D 结构,以某一点为中心,向四周放射生长成多脚状,外形很像植物的花冠。轻微改变

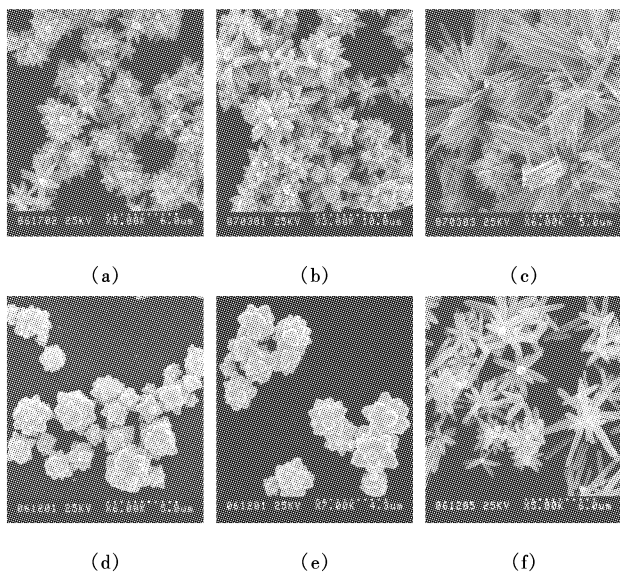


图 1 3D 花状 ZnO 微晶的 SEM 照片

实验条件,得到的花状形貌迥异,其“花瓣”的数目,长度及轴比各不相同(见表 1)。

表 1 3D 花状 ZnO 微晶的制备条件及产品性能指标

样品	Zn(NO ₃) ₂ 浓度/ mol·L ⁻¹	Zn(NO ₃) ₂ 与 NaOH 摩尔比	陈化 温度/ ℃	SEM 标号	晶粒 尺寸/ μm	长、径(长径比)/ μm
1	0.2	1:7	95	a	2.5	1.2,0.4(长径比 3.0)
2	0.2	1:7	85	b	6.1	2.7,0.6(长径比 4.5)
3	0.2	1:7	75	c	11.0	4.8,0.2(长径比 24)
4	0.1	1:7	95	d	2.4	0.6,0.6(长径比 1.0)
5	0.05	1:7	95	e	2.1	0.5,0.5(长径比 1.0)
6	0.2	1:8	95	f	4.4	2.1,0.4(长径比 5.3)

产品的 X 射线衍射(XRD)图谱证明各产品均为六方晶系纤锌矿 ZnO,没有其他的杂质峰,产物纯度很高。笔者选取样品 1,做了 TEM、HRTEM 及 SAED 分析,见图 2。

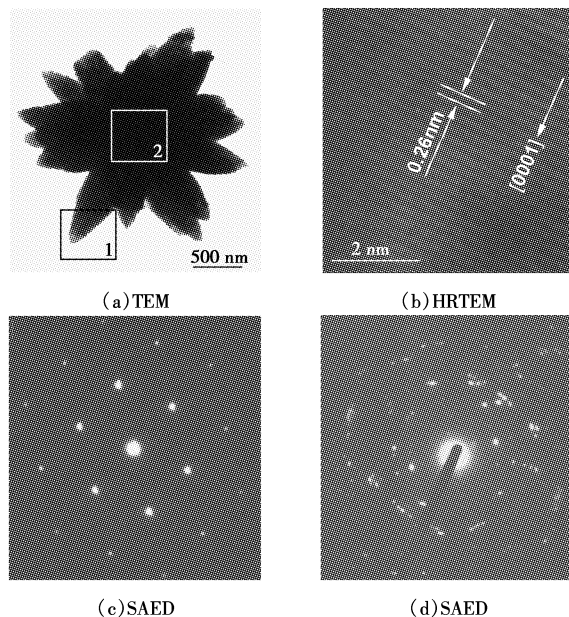


图 2 3D 花状 ZnO 微晶的结构表征

从图 2(a) TEM 照片可以证实各“花瓣”的确是由一个共同的核心向四周放射生长的,图 2(b)是对图 2(a)黑框“1”中区域拍摄的 HRTEM 照片。从照片中只能观测到一种方向的衍射条纹,经测量得到条纹间距为 ~0.26 nm,与 ZnO 晶体中(002)晶面间距十分吻合,说明 3D ZnO 微晶中的单个“花瓣”为单晶结构,其生长方向为垂直于(002)晶面的极轴方向(即沿 c 轴方向)。图 2(c)为单个“花瓣”,即图 2(a)黑框“1”区域的电子衍射图谱。排列规整的点阵结构说明单个“花瓣”为六方晶相的单晶结构。图 2(d)为 ZnO 微晶“花心”部位(白框“2”区域)的电子衍射图谱,图谱显示该区域既非单晶的点阵排列,

亦非多晶的环状排列,而像是多组不同取向点阵排列的重叠,且其外形轮廓近似六方相,这说明 3D ZnO 微晶的花心部位正是由多个单晶体(“花瓣”)有序排列的核心。

2.2 3D 花状 ZnO 微晶的形成机理

多次的实验结果表明,ZnO 晶体的这种特殊的 3D 形貌,是在其特定的高碱度条件下形成的。此体系中 OH^- 离子的浓度非常高,溶液中的 $\text{Zn}(\text{II})$ 主要以 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子的形式存在。随反应温度的升高, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 发生分解生成 ZnO : $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ 。

由于溶液的过饱和度较高,反应速度非常快,ZnO 的成核相当容易^[16]。实验测定了样品 1 的反应液在恒温陈化过程中 $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度随时间的变化曲线(图 3)。在反应的最初阶段(5 min 内), $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度急剧下降(由 0.19 mol/L 降至 0.05 mol/L),短时间内生成了大量晶核,即粒度仅为数个纳米的初级粒子。这些晶粒比表面大,表面自由能高。在此强碱性介质中(富 OH^-),晶粒表面显露的阳离子(Zn^{2+})吸附溶液中的 OH^- 离子,降低了其表面电荷,从而削弱了晶粒之间的静电斥力,使粒子间的引力占绝对优势。大量的初级粒子相互靠近,发生高频率的碰撞,使得它们聚集起来形成较大的三维结构,即次级粒子。由于反应速度非常快(从图 3 曲线可以看到,反应 20 min $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度已基本达到平衡),溶液中析出的晶核瞬间便发展成次级粒子,次级粒子之间继续碰撞,聚集形成更大的 3D 结构。进而通过接触-再结晶的生长机制^[17],在各粒子接触的界面上原子发生从无序到有序的重排,然后按照其固有的结晶习性,形成具有一定结构和形貌的由多个单晶体组合而成的 3D 结构。当溶液的过饱和度大大降低以后,晶粒的进一步生长则是由溶液中不断结晶出来的初级粒子往较大晶粒上粘接实现的。实验证明,反应液陈化 5 min 的产品即为 3D 花状 ZnO。由其 SEM 照片(图 4)可以看到,颗粒粒径

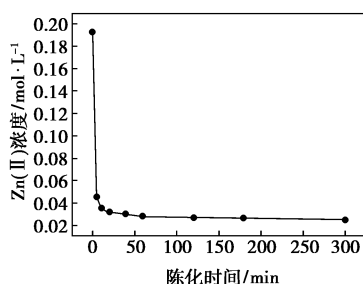


图 3 反应液在陈化过程中的 $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度随时间的变化曲线

大多为 2.2~2.5 μm ,与最终产品相差不多,这也说明 ZnO 微晶的生长速度很快。从图 4 箭头所指部位还可以发现有一些花状颗粒的雏形,像是由许多小晶粒的花(次级粒子)堆积而成,其结晶程度较差,还未实现晶体内部结构的进一步调整,即再结晶的过程。

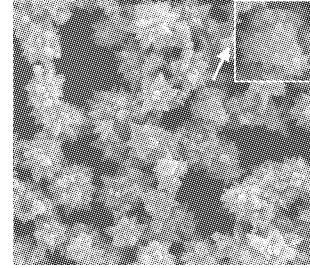


图 4 反应液陈化 5 min 所得 ZnO 微晶的 SEM 照片

2.3 不同实验条件对产品形貌和大小的影响

从图 1 SEM 照片及表 1 所对应的实验条件可以看出,反应温度、反应物浓度及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaOH 的摩尔比对生成产品的形貌和大小均有不同程度的影响。在该实验体系中,成核数目、生长物源的数量和晶体的生长速度是最主要的驱动因素,这 3 个因素通常是相互影响、协同作用的。随反应温度从 95℃ 降低至 85℃,晶体的形貌变化不大,但颗粒粒度明显增大。这是由于随温度降低,反应速度减慢,在较充分的反应时间(3 h)内成核数目减少起主导作用的缘故。反应温度由 85℃ 降至 75℃,整个颗粒的粒度增大,而且包含的分支数目增加,各分支的轴比明显增大,晶化程度也明显提高。此时成核数目减少和晶体成长速度减慢为主要控制因素,一方面为晶核的聚集提供了更多的时间和空间,使分支的数目增加;另一方面各分支在生长过程中有充分的时间按结晶习性,沿 c 轴有选择性地极性生长,使轴比增大,晶化更完美。随反应物浓度降低,生长物源的减少成为最主要的影响因素,导致微晶中各分支的长度缩短(直径相差不多)。当 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaOH 摩尔比由 1:7 减小到 1:8 时,由于 OH^- 离子浓度增大,抑制了 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的分解,降低了晶体成核和生长的速度,使在充分的反应时间内有更多的生长物源供其选择性地极性生长,从而使各分支的轴比增大(直径相差不多),晶化程度明显提高。

参考文献

- [1] Ni mY H, Wei X W, Hong J M, *et al.* Hydrothermal preparation and optical properties of ZnO nanorods Mater[J]. Sci Eng B, 2005, 121: 42-47.

胎购于青岛绿叶公司。所有原料均需烘干、粉碎、过筛(60目),其工业分析与元素分析见表1。

表1 原料的工业分析和元素分析

原料	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%				
	固定碳	挥发分	灰分	水分	C	H	O	S	N
废轮胎	26.50	66.90	4.80	1.80	82.10	7.50	7.40	0.67	1.66
玉米芯	17.16	77.67	1.53	3.64	47.63	4.91	37.72	0.14	0.84
木屑	14.57	81.03	0.59	3.81	50.40	5.49	44.08	0.01	0.02
米糠	18.95	70.55	7.20	3.30	49.69	4.92	44.70	0.05	0.42

1.2 实验装置及过程

实验装置下部为热解反应区,上部为脱硫区。加热功率分别为2.2、0.8 kW,由程序温控仪控制温度。热解过程产生的气体经冷凝管冷凝收集在烧瓶内,未冷凝下来的气体通过气囊收集后分析。实验时先将约300 g原料放入下部反应器,上部加入氧化锌后,连接好各接口,检验密封性。然后通入氮气(流速为90 mL/min),开始加热升温。升温速率为30 K/min,其终点温度分别为350、400、450、500、550、600℃,加热至无气体产生为止,一般需3~4 h。

1.3 样品分析与表征

气体用气相色谱仪GC/900-DC分析,固定相为

GDX-502的双柱,氮气为载气。其中用热重法(TCD检测)分析H₂、CH₄、CO、CO₂;红外吸收光谱(FID检测)分析C₂H₆、C₂H₂、C₃H₈、C₃H₆、CH₄;通过外标准曲线进行定量;液体用红外光谱仪(Bio-IR)及色质联用仪GC-MS(HP-6890/5973)分析;热重分析采用德国NETZSCH-STA409C热重分析仪。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

对不同种类的生物质、废轮胎及其混合物进行了热重分析,考察生物质与废轮胎2种物料之间能否产生协同效应。在载气流速为90 mL/min、加热速率30 K/min的条件下,生物质、废轮胎及混合物的失重过程分别见图1和图2。从图1可以看出,尽管生物质种类不同,但和废轮胎失重的起始温度和终点温度相近,均在178~521℃,其最大热分解的温度相差不大。尤其是木屑、玉米芯的第2个最大热分解温度(360℃)几乎和废轮胎的最大热分解温度(361℃)重合,而米糠的最大热分解温度为330.4℃。为考察共热解相互产生的影响,对生物质和废轮胎不同比例(质量比1:1、1:2、3:1)的混合物热重行为进行了研究(见图2)。从图2的生物质与废轮胎以

(上接第33页)

- [2] Zhang S C, Li X G. Preparation of ZnO particles by precipitation transformation method and its inherent formation mechanisms[J]. Colloid Surface A, 2003, 226: 35-44.
- [3] Gao X P, Zheng Z F, Zhu H Y, et al. Rotor-like ZnO by epitaxial growth under hydrothermal conditions[J]. Chem Commun, 2004: 1428-1429.
- [4] Gao X D, Li X M, Yu W D. Flower-like ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc-ethylenediamine complex[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(3): 1155-1161.
- [5] Yu H D, Zhang Z P, Han M Y, et al. A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2378-2379.
- [6] Wang J M, Gao L. Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 2551-2554.
- [7] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. Science, 2001, 291: 1947-1949.
- [8] Lao J Y, Huang J Y, Wang D Z, et al. ZnO nanobridges and nanonails[J]. Nano Lett, 2003, 3(2): 235-238.
- [9] Wang J, Cao M, Fang B Q, et al. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids[J]. Mater Lett, 2005, 59: 1405-1408.
- [10] McBride R A, Kelly J M, McCormack D E. Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1196-1201.
- [11] Zhang Y, Jia H B, Luo X H, et al. Synthesis, microstructure, and growth mechanism of dendrite ZnO nanowires[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 8289-8293.
- [12] Xie Q, Dai Z, Liang J B, et al. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties[J]. Solid State Commun, 2005, 136: 304-307.
- [13] Wang Y G, Yuen C, Lau S P, et al. Ultraviolet lasing of ZnO whiskers prepared by catalyst-free thermal evaporation[J]. Chem Phys Lett, 2003, 377: 329-332.
- [14] Guo L, Ji Y L, Xu H B, et al. Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 14864-14865.
- [15] Zhang H, Yang D R, Li D S, et al. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process[J]. Cryst Growth Des, 2005, 5(2): 547-550.
- [16] Blesa M A, Matijević E. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media[J]. Adv Colloid Interf Sci, 1989, 29: 173-221.
- [17] Sugimoto T, Yamaguchi G. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels[J]. J Cryst Growth, 1976, 34(2): 253-262. ■