

花状氧化锌的制备与控制生长

张艳辉^{1,2}, 田彦文¹, 邵忠财³, 李慧莉¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 中北大学化工系, 山西 太原 030051;

3. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要: 用聚乙二醇-20000(PEG-20000), 聚乙二醇-20000/环己烷为添加剂, 以不同碱度的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 为前驱体, 在 200℃ 的水热条件下反应 4 h, 经洗涤、干燥处理后, 得到 ZnO 微晶粉体. 产物用全自动 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观测 ZnO 形貌和大小. 结果表明, 生成的产物属于六方晶相, 是由纳米棒状单晶组成的 ZnO 花状集合体, 组成集合体的单晶在不同反应环境中成长为粗壮、尖细、成簇等不同形貌. 0.5~4.0 μm 的集合体可控制制备. ZnO 集合体不是个体的简单聚集, 而是由单晶分枝组成, 单晶生长取向为 c 轴正向, 各单晶以一柱状单晶中部为基准类同心生长. 研究结果对制备形貌可控的金属氧化物具有一定的参考价值.

关键词: 氧化锌; 水热法; 控制生长; 花状纳米晶体

中图分类号: O782⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)02-0215-04

1 前言

目前, 高性能材料的广泛应用越来越取决于对组成材料的晶粒尺寸和形貌的控制. 超细 ZnO 是一种近年来发展较快的新型高功能无机产品, 它具有本体块状物料所无法比拟的优异性能, 如无毒和非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力等. 合成高纯度、大小和形貌可控的粉体是制备高性能 ZnO 材料的第一步. 人们采用多种方法制备特殊形貌的单晶 ZnO, 如微乳液法^[1,2]、溶剂热法^[3]、气相反应法^[4-6]等, 制备出棒状、六角片状、塔状、螺旋状、针状、线状等各种形貌的 ZnO 微晶. 最近几年, 人们开始注重单晶聚集体的制备, 采用不同方法制备了形貌有差异的花状 ZnO 微晶, 制备方法主要有水热法^[7-10]、热蒸发锌粉法^[11]、微波加热法^[12], 其中水热法使晶体在非受限的条件下充分生长, 晶体形貌、大小容易控制, 结晶完好. 环己烷是常用的有机溶剂, 本实验以环己烷为添加剂, 利用它与聚乙二醇在水热环境中的协同作用, 控制花状 ZnO 晶体的生长, 目前尚未见文献报道. 首次以 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 为前驱体制备花状 ZnO. 通过改变添加剂、前驱体及其碱度, 可制备了粒径 0.5~4.0 μm、形貌不同的花状氧化锌, 重复性好, 对 ZnO 的形貌调控研究工作具有参考价值.

2 实验

2.1 氧化锌微晶的制备

分别将 5 和 10 mol/L 的 NaOH 溶液与 0.5 mol/L 的

$\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液等体积混合, 生成碱度不同的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 前驱体. 采用浓氨水将 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液调至 pH=14, 得到 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 前驱体.

称量 1 g PEG-20000 溶于 4 mL 水中, 充分超声振荡, 形成添加剂体系 A. 在 A 中加入 0.4 mL 环己烷, 充分超声振荡, 形成添加剂体系 B.

将 5 mL $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 或 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 前驱体与 55 mL 蒸馏水混合, 然后再加添加剂体系, 充分混合后放入 100 mL 反应釜的聚四氟乙烯内胆中, 在 200℃ 反应 4 h 后, 自然冷却到室温. 将生成的沉淀用无水乙醇、蒸馏水多次洗涤后, 90℃ 温度下真空干燥 4 h, 最后得到 ZnO 微晶粉体.

以 5 mol/L 的 NaOH 溶液与 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液混合, 制备 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 前驱体, 再加入添加剂体系 A, 反应完毕后得到的产物为样品 A₁; 以 5 mol/L 的 NaOH 溶液与 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液混合, 制备 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 前驱体, 再加入添加剂体系 B, 反应完毕后得到的产物为样品 A₂; 以 10 mol/L 的 NaOH 溶液与 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液混合, 制备 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 前驱体, 再加入添加剂体系 B, 反应完毕后得到的产物为样品 A₃; 用浓氨水将 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液调至 pH 14, 制备 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 前驱体, 再加入添加剂体系 B, 反应完毕后得到的产物为样品 A₄.

2.2 氧化锌的分析与表征

ZnO 微晶粉体采用日本理学 D/MAX-RB 全自动 X 射线衍射仪进行物相分析, 选用 Cu Kα 辐射. 用日本

收稿日期: 2005-06-07, 修回日期: 2005-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50174015)

作者简介: 张艳辉(1971-), 女, 黑龙江省北安市人, 博士研究生, 副教授, 冶金物理化学专业, E-mail: zhangyh71@sohu.com; 邵忠财, 通讯联系人.

SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)、荷兰 PHILIS EM 420 透射电子显微镜(TEM)观测 ZnO 形貌和大小.

3 结果与讨论

3.1 氧化锌的 XRD 分析

XRD 结果(图 1)与 JCPDS 卡(No. 36-1451)一致,表明产品均为氧化锌,属于六方晶相,空间群为 $P6_3mc$,晶胞参数 $a=0.3249$ nm, $c=0.5206$ nm,图中每个衍射峰

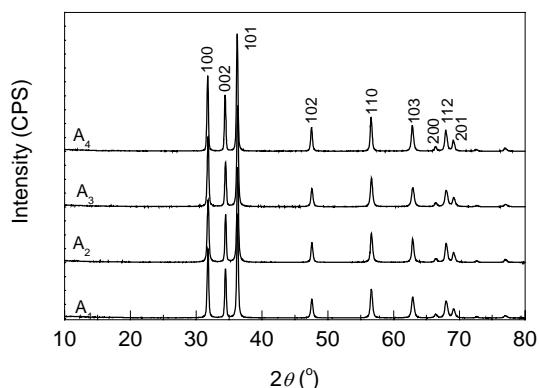


图 1 不同反应条件下花状氧化锌的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of ZnO synthesized under different conditions

都能指标化,没有杂相峰,氧化锌纯度高,氢氧化锌全部转化为氧化锌.衍射峰清晰且尖锐,ZnO 晶体的结晶性能良好.

3.2 氧化锌的 SEM 和 TEM 分析

200 °C 下, $Zn(OH)_4^{2-}$ 在水溶剂与 PEG-20000 体系中分解 4 h, 得到 0.5~1.0 μm 的花状 ZnO 样品 A₁[图 2(a)]. 由图 2(b)的 TEM 图像看出,花状 ZnO 的分枝是单晶,呈明显的六方相,与 XRD 结果一致,单晶生长取向为 c 轴正向.图 2(b)显示,棒状单晶很薄,所以呈透明状.在表面活性剂 PEG-20000 中添加 0.4 mL 环己烷,得到 1.0~2.5 μm 的花状 ZnO 样品 A₂, ZnO 微晶的分枝呈明显的六棱柱锥状[图 2(c)].在 PEG-20000 与环己烷的协同作用下,ZnO 微晶的分枝比样品 A₁ 粗大肥厚[图 2(c),(d)].以上两种 ZnO 微晶与 Zhang 等^[7]及 Gao 等^[9]和 Wang 等^[12]制备的 ZnO 形貌相似,样品 A₂ 与以上研究获得的花状 ZnO 大小接近,但样品 A₁ 明显比上述文献报道的花状 ZnO 小.将制备前驱体 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的碱液浓度由 5 mol/L 改为 10 mol/L,单晶分枝极性生长能力强,变得更加尖锐,尺寸为 3~4 μm [图 2(e)].图 2(f)的 TEM 图像显示,组成此类 ZnO 微晶的单晶数量多,直径小,长径比较大.若以 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 为前驱体,单晶分枝细碎成簇,大小在 2~3 μm 之间[图 2(g),(h)].

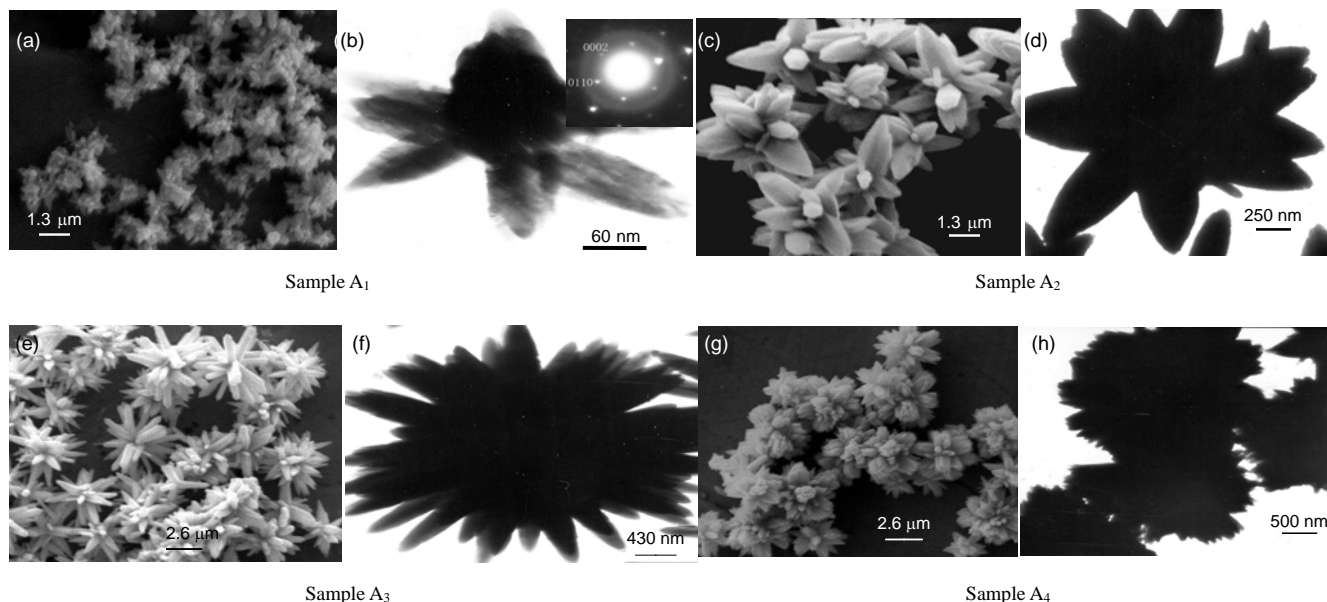


图 2 花状 ZnO 在不同反应条件下的典型形貌 SEM 和 TEM 图像
Fig.2 SEM and TEM images of ZnO nanocrystals synthesized under different conditions

图 3 是前驱体 $Zn(OH)_4^{2-}$ 在 PEG-20000 与 0.4 mL 环己烷协同作用下,反应 1.5 h 得到的 ZnO 微晶(A₂)的 SEM 图像,体现了 ZnO 集合体的生长过程,说明 ZnO 集

合体不是个体的简单聚集,而是由单晶分枝组成,正极面因生长速度快、叠和稳定性高而消失,分枝顶端均呈锥状,各单晶以一柱状单晶中部为基准类同心生长^[9,10].

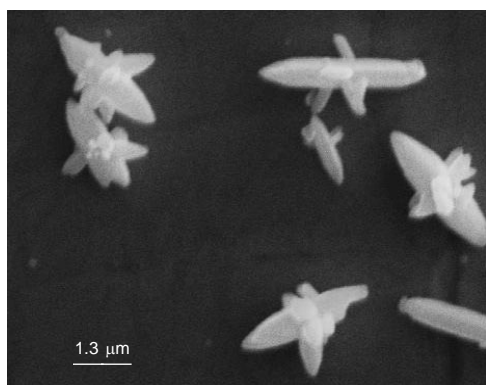
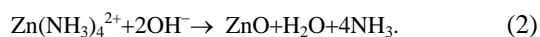
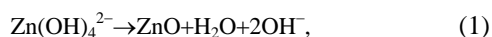


图 3 样品 A₂ 反应 1.5 h 的典型形貌 SEM 图像
Fig.3 SEM image of typical morphology of sample A₂
(reacting 1.5 h)

PEG-20000 作为非离子型表面活性剂, 长链上的氧原子是亲水基团, —CH₂—CH₂—是亲油基团, 在长链上包含了亲水点和疏水点. 溶剂水不断输送 Zn 与聚乙二醇链上的 O 发生作用, 使前驱体沿着长链方向有序沉着, 同时 PEG-20000 在水中的自然缠绕形成了由棒状单晶构成的花状 ZnO(A₁). PEG-20000 的辅助作用加快了生成花状 ZnO 的速度, 反应时间比文献^[7]报道的减少了 9 h. 在添加剂聚乙二醇中加入适量环己烷, 由于环己烷刚性很强, 一方面与长链上的—CH₂—CH₂—作用, 一方面在自行寻找稳定存在的构象. 扭绞式的构象拉直了直链链段, 使单晶分枝变长, 花状 ZnO 晶体的尺寸变大(A₂). 因此, 通过改变添加剂体系, 可以使花状氧化锌在 0.5~2.5 μm 范围内可控生长.

实验中将 5 和 10 mol/L 的 NaOH 溶液分别与 Zn(AC)₂ 溶液等体积混合, 生成碱度不同的 Zn(OH)₄²⁻ 前驱体. 前驱液碱度越高, ZnO 的正极面极性生长能力越强^[13], (0001)面消失越快, 出现(10 $\bar{1}$ 1)锥面明显显露的情况, 得到的花状 ZnO 分枝趋于尖细(A₃).

在水热状态下, Zn(OH)₄²⁻和两种反应前驱体分解形成晶核, 晶核在一定反应条件的控制下生长. 反应如下:



以 Zn(NH₃)₄²⁺为前驱体制备的花状 ZnO 微晶包含的单体数目多, 且细小(A₄). 生成物 NH₃ 在体系中具有防止核子团聚的作用, 使独立核子小且数目多. 以

Zn(OH)₄²⁻为前驱体时, 通过改变前驱液的碱度, 实现对 ZnO 单晶正极面相对生长速率的控制. 所以, 应用中可根据对花状 ZnO 致密程度的需要而选择前驱体.

4 结 论

(1) 利用 PEG-20000 与环己烷的协同作用, 以 Zn(OH)₄²⁻和 Zn(NH₃)₄²⁺为前驱体, 通过改变添加剂及前驱体的碱度, 在水热环境中可控制备了粒径 0.5~4.0 μm 的花状 ZnO, 单晶分枝呈现出粗壮、尖细、成簇等不同形貌.

(2) ZnO 集合体由沿 c 轴正向生长的单晶分枝组成, 各单晶以一柱状单晶中部为基准类同心生长为花状.

参考文献:

- [1] Li Z Q, Xu X L, Yang Z Z, et al. Investigation on the Preparation of Nanometer Sized ZnO with Special Morphology and Their UV-absorbing Properties [J]. Guangzhou Chemical, 1998, 3: 37-44.
- [2] 刘雪宁, 杨治中, 唐康泰, 等. 高分子模板法合成特殊形态的氧化锌纳米结构材料 [J]. 化学通报, 2000, 11: 46-48.
- [3] Wang Z, Qian X F, Yin J. Aqueous Solution Fabrication of Large-scale Arrayed Obelisk-like Zinc Oxide Nanorods with High Efficiency [J]. J. Solid State Chem., 2004, 177: 2144-2149.
- [4] Zheng C, Zhi W S, Shou X, et al. A Novel and Simple Growth Route towards Ultra-fine ZnO Nanowires [J]. J. Cryst. Growth, 2004, 265: 482-486.
- [5] Pan Z W, Dai Z R. Nanobels of Semiconducting Oxides [J]. Science, 2001, 291(5510): 1947-1949.
- [6] Dai Y, Zhang Y. Structure and Mechanism of High-quality Tetrapod-like ZnO Whiskers [J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 2002, 24(2): 200-202.
- [7] Zhang J, Sun L D, Yin J L. Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route [J]. Chem. Mater., 2002, 14: 4172-4177.
- [8] 陈庆春. 山梨醇和 n(OH⁻)/n(Zn²⁺)对氧化锌形貌的影响 [J]. 精细化工, 2005, 22(4): 253-255.
- [9] Gao X D, Li X M, Yu W D. Synthesis and Characterization of Flowerlike ZnO Nanostructures via an Ethylenediamine-mediated Solution Route [J]. J. Solid State Chem., 2005, 178: 1139-1144.
- [10] Zhang H, Yang D R, Ji Y J, et al. Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-assisted Hydrothermal Process [J]. J. Phys. Chem., 2004, 108(1): 3955-3958.
- [11] 刘建刚, 范新会, 严文, 等. 热蒸发锌粉法制备半导体氧化锌纳米线的研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 109-111.
- [12] Wang W W, Zhu Y J. Shape-controlled Synthesis of Zinc Oxide by Microwave Heating Using an Imidazolium Salt [J]. Inorg. Chem. Commun., 2004, 7: 1003-1005.
- [13] 张孝彬, 孔凡志, 林森, 等. PEG 辅助氧化锌纳米棒的水热法制备 [J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1658-1662.

Synthesis and Controlled Growth of Flowerlike ZnO Nanocrystals

ZHANG Yan-hui^{1,2}, TIAN Yan-wen¹, SHAO Zhong-cai³, LI Hui-li¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China;

2. Department of Chemical Engineering, North China University, Taiyuan, Shanxi 030051, China;

3. Faculty of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, Liaoning 110168, China)

Abstract: PEG-20000, PEG-20000/hexahydrobenzene were used as additives, different alkalinities of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ or $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ as reaction precursors, reacting 4 h under hydrothermal condition 200 °C, and ZnO crystallite powder could be obtained after washing and drying. The as-synthesized ZnO crystals were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the products belonged to hexagonal crystals. And the products were flowerlike ZnO aggregates composed of nano rodlike monocystals. The monocystals consisted of the aggregates grew to different morphologies such as robust, tapered and clustered under different reaction conditions. The aggregates could be synthesized controllably in the range of 0.5~4.0 μm . ZnO aggregates were not assembled by monocystals simply, but consisted of monocystal branches. The growing orientation of monocystal was *c* axial positive direction. The monocystals grew like-concentrically taking the middle section of a columnar monocystal as the normal. The study results could provide a certain reference for synthesizing metal oxides with controlled morphology.

Key words: ZnO; hydrothermal synthesis; controlled growth; flower-like nanocrystals