

水热法合成 ZnO 纳米微球及其光吸收特性

郭春芳

(山东丝绸纺织职业学院 染化工程系, 山东 淄博 255300)

摘要:以硝酸锌为锌源,采用水热法合成由纳米晶粒聚集成成的 ZnO 纳米微球,通过调节三乙醇胺与水的体积比得到不同粒径的 ZnO 微球,采用 X 射线衍射分析、红外光谱、扫描电镜和紫外-可见光谱表征样品。结果表明,制备的 ZnO 样品为六方纤锌矿结构;ZnO 纳米微球生长机理是硝酸锌在三乙醇胺水溶液中水解生成 ZnO 纳米晶粒并定向聚集。

关键词: ZnO 纳米微球;水热法;光吸收;生长机理

中图分类号: TB383, TQ132.4⁺ **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2014)02-0064-04

Synthesis of ZnO Nano-spheres by Hydrothermal Method and Their Optical Absorption Property

GUO Chunfang

(Department of Dyeing and Chemistry, Shandong Silk Textile Vocational College, Zibo 255300, China)

Abstract: Taking zinc nitrate hexahydrate as zinc sources, ZnO nano-spheres constituted by the oriented aggregation of nano-particles were synthesized by hydrothermal method. ZnO spheres with various diameters were obtained by regulating volume ratios of triethanolamine to H₂O. The structure and morphology of the obtained samples were characterized by XRD, IR, SEM and UV-Vis. The results show that the samples are hexagonal wurtzite ZnO. The possible growth mechanism of the nano-spheres is that ZnO nano-crystalline particles are synthesized from zinc nitrate hydrolyzed in triethanolamine solution and then directionally aggregated.

Key words: ZnO nano-sphere; hydrothermal method; optical absorption; growth mechanism

ZnO 是一种宽禁带的 n 型半导体材料,禁带宽度为 3.37 eV,室温激子束缚能为 60 meV,易被激发,具有高折射率。纳米级 ZnO 作为一种新型多功能无机材料,具有表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应等,表现出独特的光学、电子学和化学特性,在太阳能电池、

量子器件、特种精细陶瓷、催化剂、医药等方面具有广阔的应用前景^[1-3]。纳米级 ZnO 半导体的尺寸、形貌和晶型结构决定其应用功能,因此调控其尺寸、形貌以适应不同应用要求已成为新材料的研究热点之一^[4-7]。目前,ZnO 的制备方法较多,主要有喷射法、模板法、脉冲激光沉积法、气相沉积法、电化学沉淀法、热蒸发法和水热法等^[8-10]。其中水热法操作简单,反应温度低,原料价格低廉、易得,易于规模业生产,是制备纳米功能材料的有效方法。本文中采用一步水热法合成纳米 ZnO 微球,并在实验基础上提出可能的生长机理。

1 实验

1.1 试剂及仪器

主要试剂包括:六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、三乙醇胺((HOC₂H₄)₃N, TEA)、无水乙醇,均为分析纯,天津市博迪化工有限公司,试剂均未经进一步处理;实验用水均为二级去离子水。

主要仪器包括 FA2004B 型电子天平、SZCL-2 型数显智能控温磁力搅拌器、TG16-WS 型台式高速离心机、101-1A 型电热鼓风干燥箱、SXL-1002 型程控箱式电炉。

1.2 实验方法

将一定量的 Zn(NO₃)₂ 在蒸馏水中完全溶解后,搅拌的同时缓慢滴加 TEA,完全滴加完毕后,继续搅拌 30 min,以确保各反应物质完全溶解;将混合液体转入自制不锈钢反应釜的聚四氟乙烯内胆中,旋紧反应釜,放入已达到设定温度的烘箱中,反应至设定时间后,自然冷却至室温;用蒸馏水和乙醇反复洗涤后,在坩埚电阻炉中 400 ℃煅烧 2 h 后即得粉末样品。

采用 X 射线衍射仪(D8 Advance 型,德国 Brucker 公司,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 20~80°)测定样品的物相;采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 450 型,美国 FEI 公司)观察样品的形貌;采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700 Flex 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司, KBr 压片)分析样品煅烧前后的基团组成变化;采用紫外可见分光光度计(UV-550 型,日本 JASCO 公司)测定样品的吸光特性。

收稿日期:2013-06-08, 修回日期:2013-07-04。

基金项目:山东省高等学校优秀青年教师国内访问学者项目,编号:鲁教入函[2007]11。

作者简介:郭春芳(1977—),女,硕士,讲师,研究方向为功能材料制备与应用。E-mail:guochunfang77@126.com。

2 结果与讨论

2.1 样品煅烧前、后的结果分析

当 TEA 与 H_2O 的体积比为 2:3 时, 160 $^{\circ}C$ 反应 2 h 及 400 $^{\circ}C$ 煅烧后样品的 X 射线衍射(XRD)谱图如图 1 所示。可以看出, 9 个衍射峰的衍射角 2θ 分别为 31.78、34.58、36.38、47.72、56.70、63.06、66.38、68.22、69.10 $^{\circ}$, 分别对应晶面 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201), 与 ZnO 的 X 射线标准卡片(PDF No.65-3411)对照分析, 结果一致, 空间群为 $P6_3mc$ [No.186], 表明样品确实为六方纤锌矿结构的 ZnO, 但是谱线 b 比谱线 a 的主要特征衍射峰尖锐, 几乎没有其他杂相衍射峰, 说明 400 $^{\circ}C$ 煅烧后的样品具有良好的晶形, 纯度较高, 不存在其他杂质。

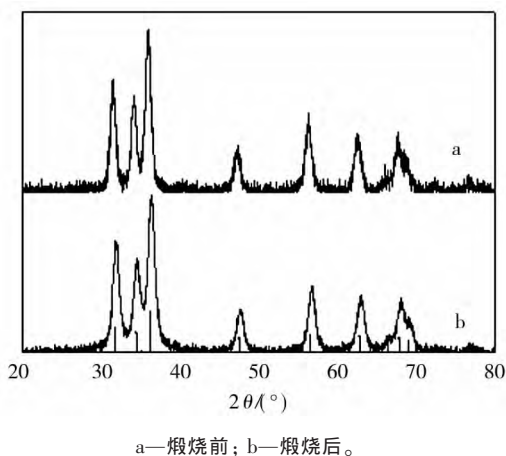
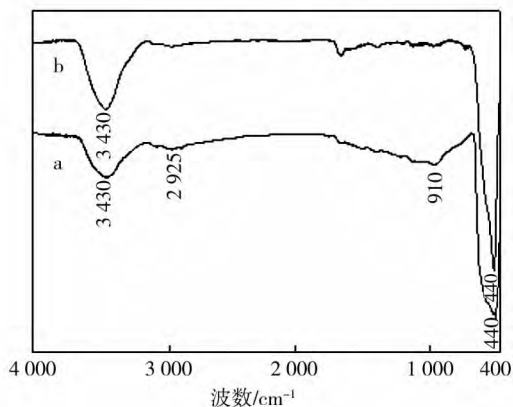


图 1 煅烧前和 400 $^{\circ}C$ 煅烧 2 h 后样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples before and after being calcined at 400 $^{\circ}C$ for 2 h

图 2 为样品煅烧前、后的红外光谱(IR)图。可以看出, 在 440 cm^{-1} 附近均出现了 Zn—O 的特征吸收峰, 因为采用 KBr 压片, 不可避免地存在 H_2O 峰, 在 3 430 cm^{-1} 附近均出现了 H_2O 中 O—H 吸收峰。特别是谱线 a 在 2 925、910 cm^{-1} 附近出现亚甲基中 C—H、O—H 变形振动吸收峰, 这些峰在谱线 b 中基本消



a—煅烧前; b—煅烧后。

图 2 煅烧前和 400 $^{\circ}C$ 煅烧 2 h 后样品的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of samples before and after being calcined at 400 $^{\circ}C$ for 2 h

失, 表明前躯体 ZnO—TEA 经过 400 $^{\circ}C$ 煅烧发生了热分解反应。

为了进一步研究 ZnO 微球的形貌, 对煅烧前、后的样品后进行 SEM 分析。图 3 为样品煅烧前、后的扫描电镜图像。由图可知, 煅烧前、后样品的形貌变化不大, 均由团聚的类圆形微球组成。观察样品的整体形貌, 图 3(a) 中的样品表面较光滑, 粒径约为 1 μm 的微球较多, 圆形微球的比例较大, 能观察到表面有大量纳米晶粒; 图 3(c) 中的纳米晶粒通过定向聚集为 ZnO 微球, 但是较疏松, 能观察到样品表面存在较多空隙; 图 3(b) 中的样品表面不像煅烧前那样光滑, 粒径明显减小, 圆形微球的比例也有所减小, 变得更加致密, 这可能与前躯体在 400 $^{\circ}C$ 下煅烧, 使微球表面的 TEA 分解, ZnO 晶粒进一步聚集有关。

2.2 ZnO 微球的形貌及光吸收特性

图 4 为其他反应条件不变, TEA 与 H_2O 不同体积比时合成的 ZnO 微球煅烧前的扫描电镜图像。由图可知, ZnO 微球的尺寸和形貌呈规律性变化。当 TEA 与 H_2O 的体积比为 1:12 时, 样品为类球形微粒, 粒径约为 100 nm; 当 TEA 与 H_2O 的体积比分别为 1:6、1:3

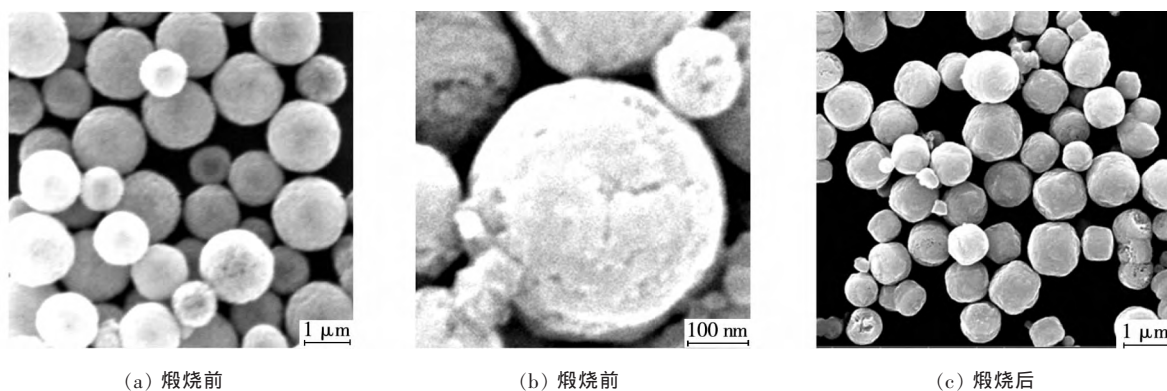
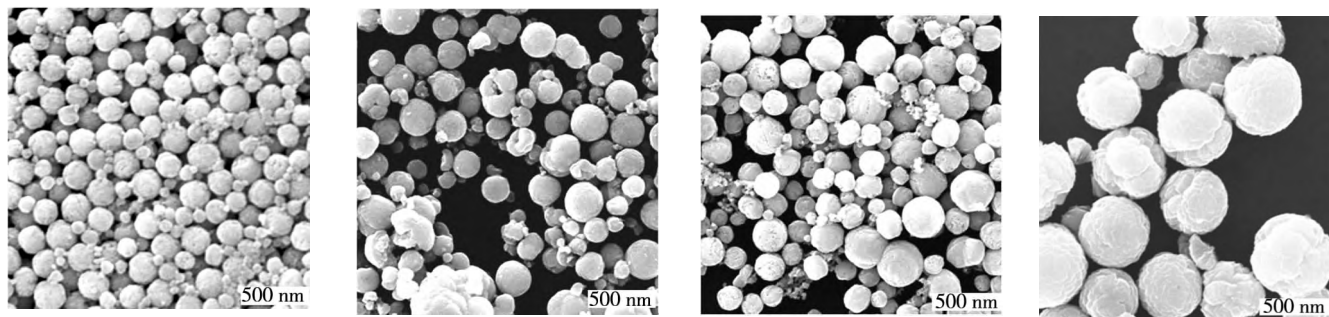


图 3 煅烧前和 400 $^{\circ}C$ 煅烧后样品的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of samples before and after being calcined at 400 $^{\circ}C$ for 2 h

(a)TEA 与 H₂O 的体积比为 1:12(b)TEA 与 H₂O 的体积比为 1:6(c)TEA 与 H₂O 的体积比为 1:3(d)TEA 与 H₂O 的体积比为 1:4图 4 TEA 与 H₂O 不同体积比时合成的 ZnO 样品煅烧前的扫描电镜图像Fig. 4 SEM images of ZnO samples before being calcined with different volume ratios of TEA to H₂O

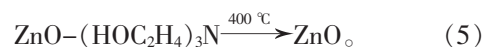
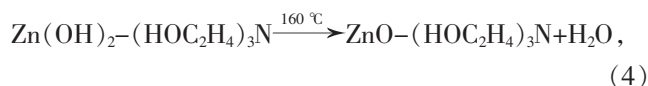
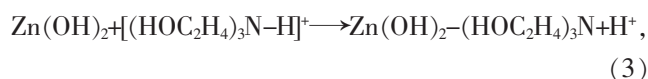
时,样品为类球形微粒,粒径分别约为 200、350 nm;当 TEA 与 H₂O 的体积比为 1:4 时,样品为球形微粒,粒径约为 500 nm,微球内部由松散的 ZnO 纳米晶粒堆积而成,外观表现为纳米球形颗粒。整体来看,随着 TEA 含量的增大,微球的平均粒径呈增大趋势。在样品清洗处理过程中,即使长时间超声处理,纳米晶粒也不会散开,表明构成 ZnO 微球的纳米晶粒之间是通过化学键相互结合形成稳定的聚集结构的。

为了进一步研究样品的光学特性,对 ZnO 样品进行紫外-可见光谱(UV-Vis)测定。图 5 为不同条件下合成纳米 ZnO 样品的紫外-可见光谱图。由图可知,随着平均粒径从 100 nm 增大到 500 nm,吸收峰出现了从 199 nm 到 212 nm 的红移现象,与文献[10]报道相一致。随着晶体粒径的增大,吸收波长存在红移现象,并逐步向 ZnO 基体的吸收波长 370 nm 靠近,主要原因是晶核的电子跃迁出现在不超过 215 nm 的波段范围。这样,整个晶核成长与聚集过程在 200~370 nm 近

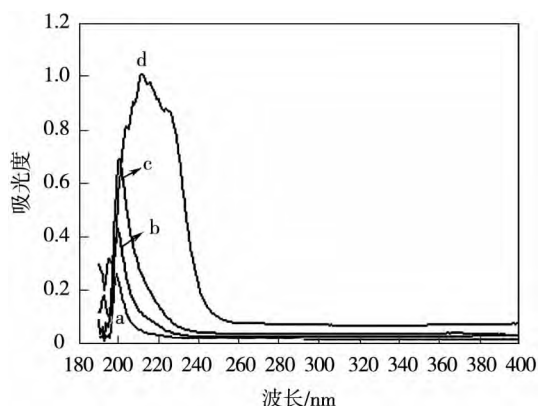
紫外区域范围内能吸收稳定的蓝光和紫外光,可应用在防紫外环境的特种精细陶瓷、催化剂、化妆品及对废水中有机污染物光降解等方面。

2.3 ZnO 微球生长机理分析

基于对反应现象分析,结合文献^[11]报道,提出 ZnO 微球可能的形成机理。Zn(NO₃)₂ 热分解成 ZnO 的温度为 350 ℃,本文中反应体系温度为 160 ℃,因此水热法是基于硝酸锌的水解而不是热分解的。在实验中,当温度达到 70 ℃时,混合溶液很快变为浅棕色胶状液,TEA 在水溶液中可水解产生 OH⁻,会与 Zn²⁺形成 Zn(OH)₂ 凝胶;继续加热 TEA 和等物质的量的 Zn(OH)₂ 可形成稳定的 Zn(OH)₂-TEA 复合体;当反应温度继续升高至 160 ℃时,复合体 Zn(OH)₂-TEA 分解,释放出 H₂O, ZnO 纳米晶粒开始缓慢形成,因其自身的偶极矩具有较强的表面吸附性能,在溶液中以 ZnO-TEA 形式存在,在氢键作用下,致使 ZnO 纳米晶粒彼此相互连接,最后聚集在一起形成类球型聚集体。相关反应方程式如下:



400 ℃煅烧时 TEA 发生分解,根据定向聚集理论,六方晶系 ZnO 由 O²⁻和 Zn²⁺组成的四面体沿着 c 轴(晶体的直立结晶轴)交替而成,具有极性表面,带有正电荷的 Zn-(0001)和带有负电荷的 O-(000 $\bar{1}$)面,沿着 c 轴产生偶极矩而自发极化,因此 ZnO 纳米晶粒在极性表面生长速度快于非极性表面,继而生长为不规则球形,如图 3 所示,粒径明显减小,微球的圆形比例减小,更加致密。高温、高压时,要揭示 ZnO 纳米晶粒生长行为和纳米微球复杂聚集过程的确切机理,还

a—TEA 与 H₂O 的体积比为 1:12, λ=199 nm;b—TEA 与 H₂O 的体积比为 1:6, λ=200 nm;c—TEA 与 H₂O 的体积比为 1:3, λ=201 nm;d—TEA 与 H₂O 的体积比为 1:4, λ=212 nm。图 5 TEA 与 H₂O 不同体积比时合成 ZnO 样品煅烧前的紫外-可见光谱图Fig. 5 UV-Vis spectra of samples before being calcined with different volume ratios of TEA to H₂O

需进行更深入的研究。

3 结论

1) 采用水热法合成 ZnO 纳米微球时,通过调节 TEA 与 H₂O 的体积比,可在100~500 nm 内调控微球平均粒径,紫外-可见光吸收峰随着微球平均粒径的增大出现红移现象。

2) 提出了 ZnO 纳米微球是由硝酸锌在三乙醇胺水溶液中水解生成 ZnO 纳米晶粒并定向聚集的生长机理。水热法合成 ZnO 微球可控性、重现性好,工艺简单,便于操作,并有望规模化生产。

致谢:感谢山东丝绸纺织职业学院院级项目(编号:2012YB05)对本研究的大力支持!

参考文献(References):

- [1] XIE J, DENG H, XU Z Q, et al. Growth of ZnO photonic crystals by self-assembly[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292: 227-229.
- [2] 郭志峰, 田硕, 王凌勇, 等. 直接沉淀法制备纳米氧化锌晶体及其

光催化降解性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29 (2): 329-333.

- [3] YAN Zijie, MA Yanwei, WANG Dongliang, et al. Surfactant-free fabrication of ZnO spheres and pseudospherical structures[J]. J Phys Chem: C, 2008, 112: 9219-9222.
- [4] 李丽, 杨合情, 余杰, 等. ZnO 微球和层状集聚体的控制合成及其光致发光[J]. 化学学报, 2008, 66 (3): 335-342.
- [5] KE Xinyao, HUA Chunzeng. ZnO-PVP nanocomposite spheres with two hemispheres[J]. J Phys Chem: C, 2007, 111: 13301-13308.
- [6] 王全, 张琦锋, 孙晖, 等. ZnO 光子晶体的制备和光学特征[J]. 物理化学学报, 2007, 23 (11): 1667-1670.
- [7] WAHAB R, MISHRA A, YUNSI, et al. Fabrication, growth mechanism and antibacterial activity of ZnO micro-spheres prepared via solution process[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 39: 227-236.
- [8] HAHN Y B. Zinc oxide nanostructures and their applications[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28 (9): 1797-1813.
- [9] 毕元春, 赵斌, 王玉军, 等. 运用微通道技术制备氧化锌材料[J]. 中国粉体技术, 2012, 18 (1): 7-12.
- [10] 朱振峰, 杨冬, 刘辉, 等. 氧化锌自组装微球的微波水热合成与影响因素[J]. 功能材料, 2010, 41 (1): 55-58.
- [11] XU Shuang, LI Ziheng, WANG Qun, et al. A novel one-step method to synthesize nano/micron-sized ZnO sphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465: 56-60.

(上接第 63 页)

能级,通过再次吸收能量,由杂质能级跃迁至导带,降低受激发所需的能量。适当的离子掺杂可以加强 TiO₂ 在可见光范围的扩展程度和吸收强度,使可见光活性得到提高^[9-10]。

3 结论

1) 通过正交实验确定最佳实验条件如下: Fe³⁺摩尔分数为 0.5%,冰醋酸体积为 0.8 mL,浓硝酸体积为 0.1 mL,煅烧温度为 400 °C;光照 1.5 h 对甲基橙溶液的最高降解率为 78.1%。

2) 掺杂 Fe³⁺离子使锐钛矿相 TiO₂ 粒子的生长受到抑制,晶粒尺寸细化。Fe³⁺掺杂 TiO₂ 纳米粉体与纯 TiO₂ 纳米粉体拉曼光谱对比,谱峰宽化、蓝移。

3) Fe³⁺掺杂 TiO₂ 纳米粉体对甲基橙溶液的降解实验结果表明,将 Fe³⁺金属离子引入 TiO₂ 晶格中,可在其禁带中引入杂质能级,提高对甲基橙溶液的降解率。

参考文献(References):

- [1] ZHANG Baolong, CHEN Baishun, SHI Keyu, et al. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microsphere[J]. Applied Catalysis: B: Environmental, 2003, 40: 253-258.
- [2] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (6): 958-960.
- [3] 张卓磊, 王罗春, 朱孟奇, 等. 二氧化钛光催化剂掺杂改性的研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2013, 29 (1): 92-96.
- [4] 周娟, 张新磊, 常加忠, 等. Fe³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 制备及其性能的研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 37 (2): 263-267.
- [5] 李国武, 宋功保, 彭同江, 等. 超细粉体的晶粒度与晶格畸变的 X 射线分析研究[J]. 非金属矿, 1999, 22: 37-38.
- [6] 李林峰, 谭云凤, 徐洪耀. 锐钛矿结构二氧化钛的金属掺杂机理及对能级结构的影响研究[C] // 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集, 2011: 647-651.
- [7] 张学军, 高攀, 柳清菊. 氮铁共掺锐钛矿相 TiO₂ 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2010, 59 (7): 4930-4937.
- [8] 徐明霞, 黄卫友, 张玉珍. 纳米 TiO₂ 光催化降解甲基橙[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (5): 58-59.
- [9] 弓晓峰, 刘春英, 祝林慧. 纳米 TiO₂ 用于甲基橙溶液的光催化氧化研究[J]. 光散射学报, 2003, 15 (1): 5-7.
- [10] 邓芳, 李越湘, 罗旭彪, 等. 煅烧温度、煅烧时间和 Fe³⁺ 掺杂量对 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. 材料导报, 2010, 24 (5): 83-86.