

蓝光发光性能优异的氧化锌空心微球的制备及表征

孙勇疆, 王 莉, 蒋学会, 陈克正

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266042)

摘 要: 本工作采用低温溶剂水浴热法, 以葡萄糖、柠檬酸盐为辅助剂, 首先制备了柠檬酸锌空心微球, 然后在空气气氛中 500℃ 煅烧制得 ZnO 空心微球。应用 XRD、TG-DSC、SEM、TEM、IR 对产物的组成、结构以及形貌进行了研究, 研究发现该方法制备的前驱体为直径约为 2 μm , 壁厚约为 200 nm 的空心微球。由前驱体煅烧后得到的 ZnO 空心微球由粒径为 20~30 nm 的纳米粒子组装成, 平均直径约为 1 μm , 壁厚约为 100 nm。此外还采用光致发光光谱仪(PL)对产物的光学性能进行了研究, 结果表明 ZnO 空心微球在激发波长为 325 nm 的条件下具有较好的蓝光发光性能, 发光峰位于 469 nm 处。

关 键 词: 氧化锌; 空心微球; 奥斯特瓦尔德熟化; 蓝光

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of ZnO Hollow Micro-spheres with Excellent Property of Blue Emission

SUN Yong-Jiang, WANG Li, JIANG Xue-Hui, CHEN Ke-Zheng

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: With the assistance of glucose and citrate, hollow micro-spheres of zinc citrate were prepared through low-temperature hydrothermal route, and then hollow micro-spheres of ZnO were obtained by calcinating the precursor at 500℃ in air. The composition, structures and morphologies of products were characterized by XRD, TG-DSC, SEM, TEM and IR. It was investigated that the precursor hollow micro-spheres with average diameter of 2 μm and thickness of 200 nm were prepared by the hydrothermal route. ZnO hollow micro-spheres prepared by calcinating the precursor with average diameter of 1 μm and thickness of 100 nm were composed of nanoparticles with diameter of 20–30 nm. The room-temperature photoluminescence property of the sample was studied. Under excitation wavelength of 325 nm, the as-prepared ZnO hollow micro-spheres possess excellent properties of blue emission, locating at 469 nm.

Key words: ZnO; hollow micro-spheres; Ostwald ripening; blue emission

材料的微观尺寸、形貌以及结构对其性能及实际应用有着重要的影响, 如何设计和研制形貌可控、尺寸规则、结构稳定的纳米球和空心微球是材料研究领域的研究热点之一。氧化锌是一种 II-VI 族的 n 型直接宽带隙半导体, 其室温带隙宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV。它以独特的光、电、磁等

性能引起材料研究者的广泛关注。至今为止, 材料科学家已经采用多种方法制备了形貌各异的氧化锌, 包括氧化锌纳米线^[1]、纳米管^[2]、纳米带^[3]、纳米螺旋^[4]、纳米环^[5]等。与其他形貌的氧化锌纳米材料相比, 空心微球是一类以空气或其他气体为内核的特殊核壳结构, 具有较小的密度, 较大的比表面积, 在

收稿日期: 2012-03-16; 收到修改稿日期: 2012-04-30

作者简介: 孙勇疆(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: yongjiangsun@163.com

通讯作者: 陈克正, 教授. E-mail: kchen@qust.edu.cn

催化剂载体、药物传输载体、微尺度反应器、太阳能电池等领域将有广泛的应用前景。

氧化锌空心微球的制备方法有化学气相沉积法(CVD)、微乳液和模板法等。其中,模板法能较好地控制产物的尺寸与形貌,因而受到人们的青睐。常用的模板有聚苯乙烯微球(PS)^[6]、碳微球^[7]、气泡^[8]等,模板法的制备过程较复杂,而且模板不易去除或去除模板后会起空心球坍塌或样品污染。

本工作以柠檬酸盐、葡萄糖为辅助剂,通过简单的水溶热法制备了柠檬酸锌空心微球,然后在空气中煅烧制得 ZnO 空心微球,并研究了所得产物的结构、组成及其室温光致发光性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

D-MAX 2500/PC 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学株式会社), JEM-2100F 型透射电子显微镜(日本电子公司), JSM-6700F 型扫描电子显微镜(日本电子公司), VERTEX-70 型红外光谱分析仪(德国 Bruker 公司), F-6700 型荧光分光光度计(日本日立公司), WCT-1 型微机差热天平(北京光学仪器厂)。六水硝酸锌(天津市巴斯夫化工有限公司), 柠檬酸三钠(天津市广成化学试剂有限公司), 一水葡萄糖和六亚甲基四胺(国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇(烟台三和化学试剂有限公司), 实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 柠檬酸锌空心微球的制备

配制 60 mL 浓度为 0.05 mol/L 六水硝酸锌, 0.05 mol/L 六亚甲基四胺, 0.015 mol/L 柠檬酸三钠和 0.25 mol/L 一水葡萄糖的水溶液, 室温下磁力搅拌 10 min, 得透明溶液。把所制备的溶液放入水浴锅中 90℃ 加热 60 min, 取出自然冷却。将产物(白色絮状沉淀)分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤 3 次, 60℃ 下干燥 12 h, 得白色粉末。

1.3 氧化锌空心微球的制备

将制备的白色柠檬酸锌前驱体置于管式炉中, 在空气气氛中 500℃ 煅烧氧化 120 min(升温速率为 5℃/min), 自然冷却至室温, 得到灰白色粉末状物质。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 中曲线 a 和 b 分别是前驱物和煅烧产物的 XRD 图谱, 由曲线 a 可以看出前驱物的 XRD 无明

显的衍射峰, 说明前驱物是无定型的。而曲线 b 是前驱物煅烧产物的 XRD 图谱, 可以看出衍射峰均与标准图谱 PDF # 36-1451 一致, 可判定其为六角纤锌矿型 ZnO; 衍射峰尖锐且没有杂峰出现, 说明产物的结晶性良好, 纯度高, 煅烧完全。

2.2 SEM 与 TEM 分析

图 2(A、B)为前驱体的 SEM 照片, 其中插图为其前驱物的 TEM 照片, 由图可见, 所制备的前驱物微球的平均粒径在 2 μm 左右、尺寸均匀、分散性较好。由图 2(B)及其左下角的插图可以明显的看出产物为空心结构, 壁厚约为 200 nm。图 2(C、D)为 ZnO 空心微球的 SEM 照片, 与图 2(A)相比, ZnO 空心球的平均直径比前驱体微球有所减小, 只有约 900 nm, 仅为原来前驱体微球直径的 1/2 左右。而且由图 2(D)可以明显的看到 ZnO 微球具有空心结构, 表面有许多微孔, 其壁厚约为 100 nm, 整个空心微球结构由尺寸在 20~30 nm 的纳米颗粒组成, 形成了一种球

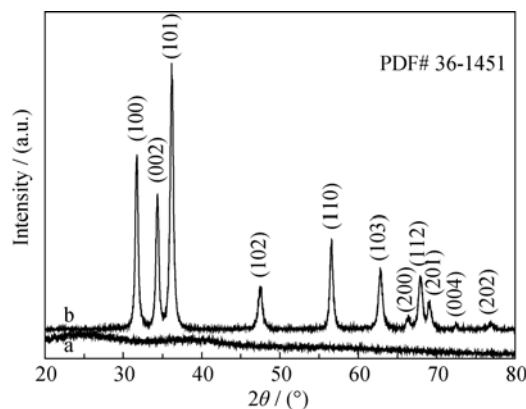


图 1 前驱体(a)及 ZnO (b)的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of precursor (a) and ZnO (b)

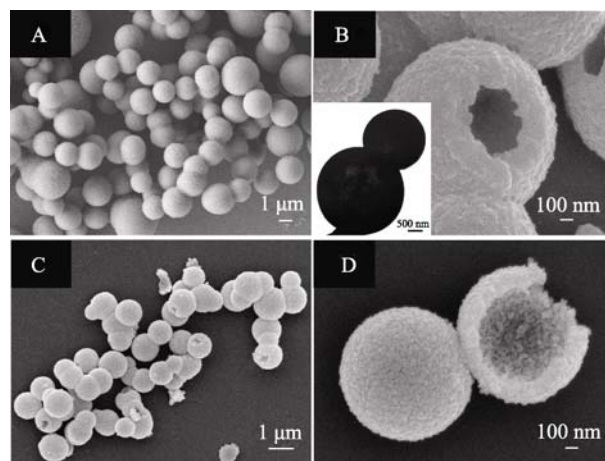


图 2 前驱体及 ZnO 空心微球的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of precursor and ZnO hollow micro-spheres
(A) SEM images of zinc citrate precursor; (B) High-magnification SEM images of precursor; (C) SEM images of ZnO hollow micro-spheres; (D) High-magnification SEM images of ZnO hollow micro-spheres

形微纳米多级结构。

2.3 IR 与 TG-DTA 分析

前驱物以及煅烧产物 ZnO 的红外光谱如图 3 所示。图 3 曲线 a 是无定形前驱物的 IR 图谱, 由图谱可以看到 COO^- 强烈的吸收峰, 1568 cm^{-1} 处的吸收峰对应 COO^- 的反对称伸缩振动, 而 1400 cm^{-1} 处的吸收峰为 COO^- 的对称伸缩振动吸收。与游离的 $-\text{COOH}$ 相比, 所有吸收峰均往低频移动, 这是由于 Zn^{2+} 与 COO^- 的络合作用所致^[9]。曲线 a $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰由产物前驱体中结晶水和物理吸附水缔合 O-H 的伸缩振动吸收引起的。曲线 b 是 500°C 煅烧 120 min 产物 ZnO 的 IR 图谱。和曲线 a 相比可以看出 COO^- 的特征峰已经基本消失, O-H 的伸缩振动吸收峰强度也相对减弱, 而在 457 cm^{-1} 处出现了一个 ZnO 的强烈吸收峰^[10]。这说明最终产物为 ZnO, 且有机物质已经煅烧消除, 氧化锌最终产品纯度较高。但是产物表面吸附有空气中的水分子。

图 4 是无定形前驱物的 DSC-TG 曲线, 从 DSC 曲线可以看出, 在 $20\sim 360^\circ\text{C}$, 样品一直处于缓慢的吸热状态, 相应的 TG 曲线表现出一个缓慢的失重过程, 失重率约为 9.7wt%。这可能是由于在加热

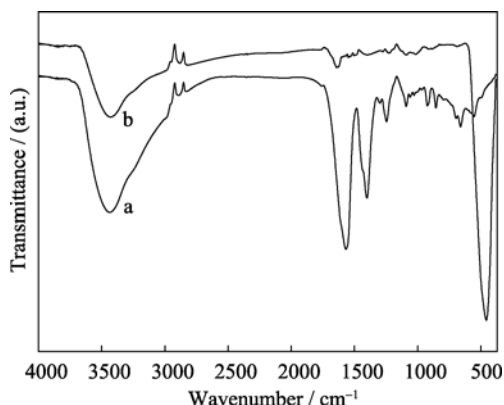


图 3 前驱体(a)及氧化锌(b)的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of precursor (a) and ZnO (b)

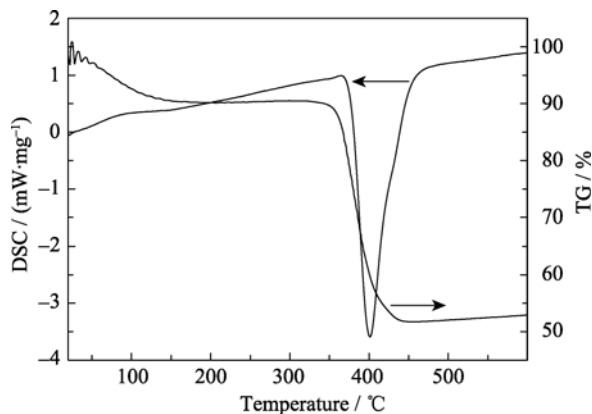


图 4 前驱体 DSC-TG 曲线

Fig. 4 DSC-TG curves of precursor

过程中样品失去结晶水和物理吸附的水分子造成, 和红外光谱中检测到水分子结果相符合。在 $360\sim 480^\circ\text{C}$ 之间有一个明显的以 400.9°C 为峰值的放热峰, 此时相应的 TG 曲线有较明显的失重, 失重率约为 37.3wt%, 这是由在该温度下前驱物不断分解生成 ZnO 和有机物的分解所致。

2.4 制备条件对产物形貌的影响

2.4.1 柠檬酸三钠对产物的影响

图 5 是在加入不同量的柠檬酸三钠条件下获得的前驱物的 SEM 照片。由图 5(A)可以看出不加入柠檬酸三钠时产物主要由直径约为 200 nm, 长度约为 500 nm 的六棱柱形氧化锌组成。加入柠檬酸盐后, 产物的组成及形貌都发生了显著变化。如图 5(B)所示, 柠檬酸三钠浓度为 0.015 mol/L 时, 产物均为柠檬酸锌微球。微球尺寸分布较均匀, 平均直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。当柠檬酸三钠的浓度加大到 0.03 mol/L 时, 产物的尺寸大幅增加, 除了少部分尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的微球外, 大部分的微球尺寸都在 $8\text{ }\mu\text{m}$ 左右。值得注意的是, 这些较大的微球是由许多纳米片组装形成的介孔空心结构, 由图 5(C)所示。图 5(D)是进一步加大柠檬酸三钠浓度到 0.035 mol/L 时产物的 SEM 照片。从产物中既没有看到较小的空心微球, 也没有看到由纳米片组装形成的介孔空心结构, 只观察到了许多不规则的纳米片。以上分析说明在整个反应体系中柠檬酸三钠对空心微球的形成及形貌具有至关重要的作用, 适合的浓度可以产生微球及由纳米片组装成微球的现象。

2.4.2 葡萄糖对产物的影响

葡萄糖对产物有较明显的影响。不加葡萄糖时,

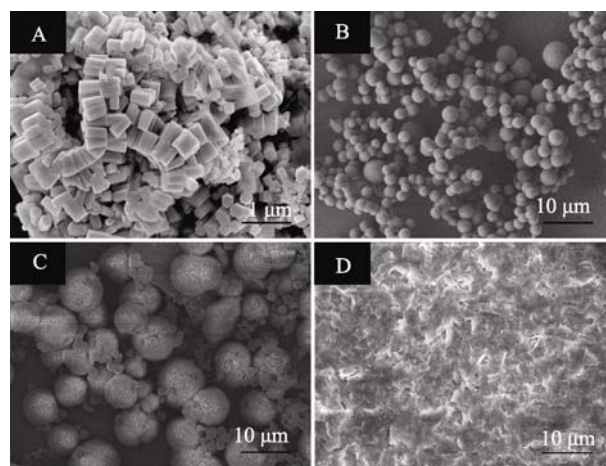


图 5 不同柠檬酸钠浓度获得前驱体产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of precursor prepared with different concentrations of trisodium citrate

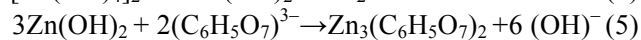
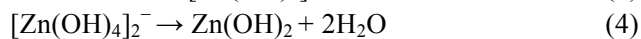
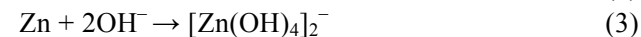
(A) 0 mol/L; (B) 0.015 mol/L; (C) 0.03 mol/L; (D) 0.035 mol/L
Conditions: 0.05 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0.05 mol/L $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; 0.05 mol/L glucose

产物主要由纳米片组装成的柠檬酸锌微结构, 而且分散性较差(图 6(A, B))。当加入葡萄糖后, 产物中出现了空心微球(图 6(C, D)), 微球平均直径约 1 μm , 壁厚约为 100 nm。此外, 由图 6 可以看出随葡萄糖浓度的增加, 微球的壁厚、形貌及尺寸无明显变化, 但是其分散性相对变好(图 6(E, F))。

2.5 生长机理的初步探索

实验发现, 不加入六亚甲基四胺时体系为透明状, 无任何产物生成。这说明六亚甲基四胺在体系中有重要作用。根据反应方程式(1)、(2), 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下, 六亚甲基四胺会释放出 NH_3 , NH_3 进一步和水反应生成 OH^- [11]。当达到一定浓度时, OH^- 和 Zn^{2+} 离子反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。在没有柠檬酸根存在的条件下, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会进一步发生脱水反应生成 ZnO 纳米晶核 [12]。ZnO 晶体是各向异性的, 在没有基底或表面活性剂存在的条件下, 其会优先沿着 c 轴方向生长, 进而生成六棱柱短棒状的 ZnO (图 5(A))。然而, 当加入柠檬酸盐后, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会和柠檬酸根发生反应生成柠檬酸锌。在反应体系中, 柠檬酸锌纳米粒子生成后会通过自组装的方式来减小体系总表面能而生成球形的柠檬酸锌粒子。随着反应的继续进行, 柠檬酸锌微球会进一步发生奥斯特瓦

尔德熟化, 这将促使空心结构的形成 [13]。不加入葡萄糖时, 产物主要由纳米薄片组装形成的微结构, 而且分散性很差。这说明微球的形成是柠檬酸盐和葡萄糖共同作用的结果。具体反应方程式如下:



2.6 发光性能

室温条件下对样品进行了光致发光性能的测试, 激发波长为 325 nm。图 7 是 ZnO 空心微球的室温光致发光谱图, 由谱图可以看到四个较明显的发光峰, 在蓝紫光区有个较强的发光带, 峰位分别在 449、469 nm。在绿光区有两个较弱的发光峰, 分别为 526、555 nm。众所周知, ZnO 晶体中有三组主要的光致发光峰: 380 nm 左右的近带边紫外发射峰、510 nm 左右的绿光发射峰和 650 nm 左右的红光发射峰。普遍认为绿光和红光发射与晶格中的氧空位和间隙锌有关 [14]。绿光的发射源自于光生空穴与 ZnO 晶体中离子化氧空位的复合, 或空心微球表面的一些缺陷 [15]。光谱中, 氧化锌的本征峰较弱而具有较强的蓝紫光发射带, 有研究表明这是由电子在间隙锌缺陷能级与价带之间的跃迁所致 [16]。

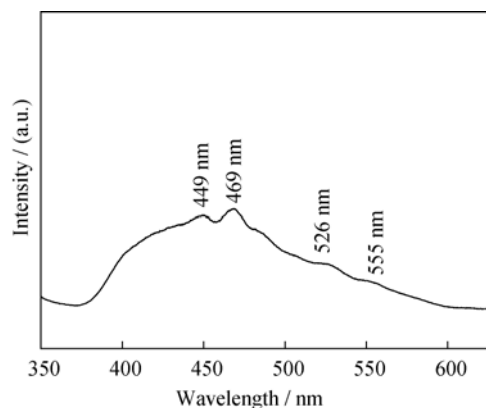


图 7 ZnO 空心微球的光致发光光谱

Fig. 7 PL spectrum of ZnO hollow micro-spheres

3 结论

采用水溶法, 以葡萄糖、柠檬酸盐为辅助剂。首先成功制备了柠檬酸锌空心微球, 然后在空气气氛中 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧制得 ZnO 空心微球。所制备的空心微球尺寸均匀、壁厚均匀、分散性好, 由六方晶系的 ZnO 纳米粒子组装成, 具有良好的蓝光发光性能。初步探索认为空心微球结构的形成可归结为奥

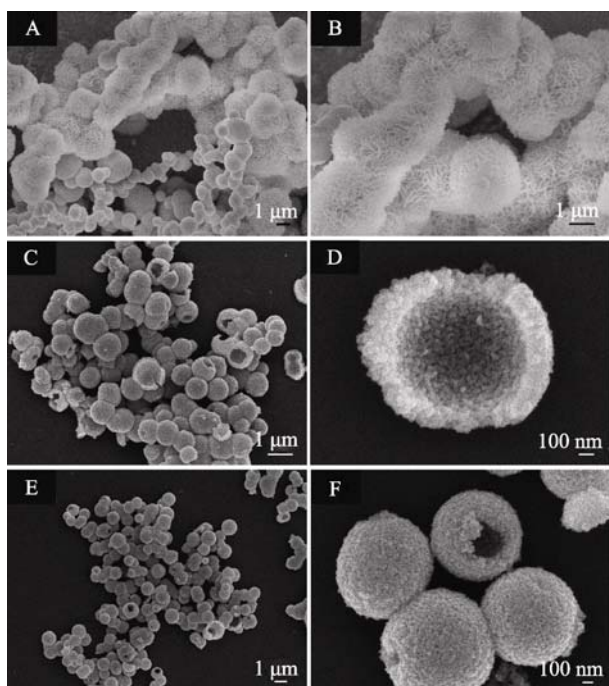


图 6 不同葡萄糖浓度制备的柠檬酸锌前驱物及 ZnO 空心微球的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of zinc citrate precursor and ZnO hollow micro-spheres prepared with different concentrations of glucose (A, B) 0 mol/L; (C, D) 0.15 mol/L; (E, F) 0.25 mol/L Condition: 0.05 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0.05 mol/L $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; 0.05 mol/L trisodium citrate

斯特瓦尔熟化机理。该方法不但工艺过程简单、产量较高,而且成本较低、环保,是一种可大规模合成 ZnO 空心微球的方法。

参考文献:

- [1] YANG Pei-Dong, YAN Hao-Quan, MAO Samuel, *et al.* Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**(5): 323–331.
- [2] XU Li-Fen, LIAO Qing, ZHANG Jian-Ping, *et al.* Single-crystalline ZnO nanotube arrays on conductive glass substrates by selective dissolution of electrodeposited ZnO Nanorod. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(12): 4549–4552.
- [3] WANG Wen-Zhong, ZENG Bao-Qing, YANG Jian, *et al.* Aligned ultralong ZnO nanobelts and their enhanced field emission. *Adv. Mater.*, 2006, **18**: 3275–3278.
- [4] GAO Pu-Xian, DING Yong, MAI Wen-Jie, *et al.* Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice structured nanohelices. *Science*, 2005, **309**: 1700–1704.
- [5] JUNG Soyoung, CHO Won, LEE Hee-Jung, *et al.* Self-template-directed formation of coordination-polymer hexagonal tubes and rings and their calcination to ZnO rings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**: 1459–1462.
- [6] DENG Zi-Wei, CHEN Min, GU Guang-Xin, *et al.* A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(1): 16–22.
- [7] WANG Xi, HU Peng, LI Yuan-Fang, *et al.* Preparation and characterization of ZnO hollow sphere and ZnO-carbon composite materials using colloidal carbon spheres as templates. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(18): 6706–6712.
- [8] QIU Yong-Cai, CHEN Wei, YANG Shi-He, *et al.* Hierarchical hollow spheres of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$: directed assembly and room-temperature ferromagnetism. *Crystal Growth Design*, 2010, **10**(1): 177–183.
- [9] CHO Seungho, JANG Ji-Wook, JUNG Alum, *et al.* Formation of amorphous zinc citrate spheres and their conversion to crystalline ZnO nanostructures. *Langmuir*, 2011, **27**(1): 371–378.
- [10] ZHANG Gao-Ke, SHEN Xiong, YANG Yan-Qing. Facile synthesis of monodisperse porous ZnO spheres by a soluble starch-assisted method and their photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**: 7145–7152.
- [11] FENG Ying-Jie, ZHANG Mei, GUO Min. Studies on the PEG-assisted hydrothermal synthesis and growth mechanism of ZnO microrod and mesoporous microsphere arrays on the substrate. *Crystal Growth Design*, 2010, **10**(4): 177–183.
- [12] LI Wen-Jun, SHI Er-Wei, ZHONG Wei-Zhuo, *et al.* Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**: 186–196.
- [13] LI Qiu-Yu, WANG En-Bo, LI Si-Heng, *et al.* Template-free polyoxo metalate-assisted synthesis for ZnO hollow spheres. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**: 1149–1155.
- [14] CHEN Zhi-Tao, GAO Lian. A new route toward ZnO hollow spheres by a base-erosion mechanism. *Crystal Growth Design*, 2008, **8**(2): 460–464.
- [15] ZENG Hai-Bo, CAI Wei-Ping, LIU Pei-Sheng, *et al.* ZnO-based hollow nanoparticles by selective etching: elimination and reconstruction of metal-semiconductor interface, improvement of blue emission and photocatalysis. *ACS Nano*, 2008, **2**(8): 1661–1670.
- [16] ZENG Hai-Bo, DUAN Guo-Tao, LI Yue, *et al.* Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**: 561–572.