

文章编号: 1000-324X(2004)05-1173-04

## 棒状和球状氧化锌微晶的控制合成及其表征

陈友存<sup>1</sup>, 张元广<sup>1</sup>, 周根陶<sup>1,2</sup>

(1. 安庆师范学院化学系, 安庆 246011; 2. 中国科技大学化学系, 合肥 230026)

**摘 要:** 以醋酸锌和尿素为主要原料, 利用微乳-溶剂热法控制合成了棒状和球状 ZnO 微晶. 用 XRD、TEM、FTIR 和 SAED 等技术手段对两种形状的 ZnO 微晶进行了表征. 结果表明: 棒状 ZnO 微晶的平均尺寸为 50nm×320nm, 球状 ZnO 微晶的平均尺寸约为 200nm.

**关 键 词:** 氧化锌; 合成; 表征

**中图分类号:** TF12 **文献标识码:** A

### 1 引言

由于粉体结构(微结构)、尺寸和形貌等因素对所制备的材料特性及其应用具有重要的影响, 粉体颗粒的形貌控制研究已引起人们的极大关注. 器件的高度集成和微小化也对材料的尺寸和形貌提出了更为苛刻的要求. 这不仅要求充分发挥材料的本征性质, 还需要通过对无机材料的尺寸和形貌控制实现性质的裁剪和调整<sup>[1]</sup>. 半导体氧化锌除了可以广泛地应用于气体传感器、橡胶添加剂、变压器和各种光学装置外, 还因其在室温下可产生激射现象而引起了人们的广泛关注<sup>[2~5]</sup>. 目前除传统的固相反应外, 用于氧化锌微粒的制备和尺寸、形貌控制方法主要有共沉淀法<sup>[6]</sup>、多羟基化合物水解法<sup>[7]</sup>和水热法<sup>[8~10]</sup>等. 其中水热法由于可在较低温度下直接制备获得晶化完全的产物而多为人们使用. 在水热法基础上发展起来的微乳-溶剂热法用于制备纳米材料时, 得到的产物纯度高、晶型好、颗粒的形状和大小可控<sup>[11]</sup>. 本文以醋酸锌和尿素为主要原料, 用微乳-溶剂热法控制合成了棒状和球状氧化锌微晶, 并初步探讨了其可能的形成机理.

### 2 实验部分

#### 2.1 氧化锌微晶的合成

将 3.2g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 1.5g  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  加到容积为 100mL 聚四氟乙烯容器中, 用 40mL 蒸馏水溶解, 加入油酸和正十六烷烃体积比为 1:6 的混合溶剂 28mL.

将此容器装进不锈钢容器内, 密封. 在 90℃ 热处理 2h 后, 升温至 150℃, 保温 6h, 自然冷却至室温. 离心分离反应后混合物, 所得白色沉淀依次用蒸馏水, 无水乙醇各洗涤三次, 80℃ 时真空干燥 2h, 得到白色 ZnO 粉体.

按上述同样的实验步骤, 只是加入油酸和正十六烷烃体积比为 3:1 的混合溶剂 28mL, 得到白色 ZnO 粉体.

收稿日期: 2003-09-01, 收到修改稿日期: 2003-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(20171001, 20371002); 安徽省“十五”科技攻关项目(01012038)

作者简介: 陈友存(1946-), 男, 教授. E-mail: huaxue@aqtc.edu.cn.

## 2.2 氧化锌微晶的表征

用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ , 0.15418nm) 分析产物的物相; 用日本 H-800 透射电子显微镜观测产物的形貌和粒径, 并对产物进行电子衍射分析; 用美国 Nicolet AVATAR360 型红外光谱仪测定产物的红外光谱.

## 3 结果和讨论

### 3.1 X射线衍射分析

图 1 是油酸和正十六烷烃体积比分别为 1:6 和 3:1 的条件下所合成的不同 ZnO 微晶的 X 射线衍射图谱. 图中每个衍射峰均能指标化, 并无其它杂峰, 对照标准 JCPDS(05-0664)

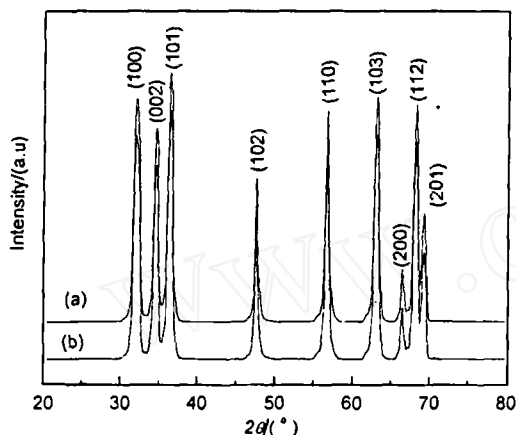


图 1 不同条件下合成的 ZnO 微晶的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of prepared ZnO microcrystalline

The volume ration of oleic acid and *n*-hexadecan: (a) 1:6; (b) 3:1

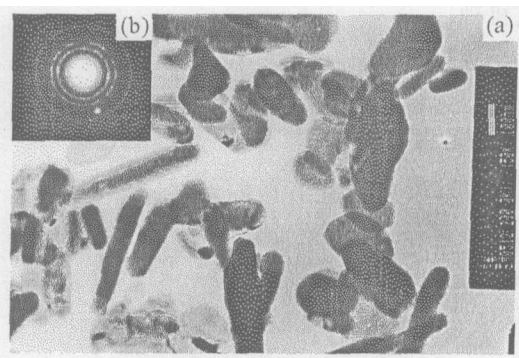


图 2 ZnO 微晶的 TEM 和 SAED 照片

Fig. 2 TEM and SAED image of the ZnO microcrystalline

### 3.3 红外光谱分析

图 4(a) 和 (b) 分别为球状和棒状 ZnO 微晶的 FTIR 光谱. 从图 4(a) 中的光谱曲线可以

可知两种产物均为纤锌矿型 ZnO 微晶. 从图中可看到各衍射峰清晰且尖锐, 说明 ZnO 结晶性能良好.

### 3.2 透射电镜分析

图 2 为油酸和正十六烷烃体积比为 1:6 时合成 ZnO 微晶的 TEM 和 SAED 照片. 从图 2 中可看出, ZnO 微晶主要以棒形状存在, 并且棒的长短和粗细不是很均一, 平均尺寸约为  $50\text{nm} \times 320\text{nm}$ . 左上角的电子衍射环均能指标为 ZnO, 与 XRD 分析结果一致.

图 3 为油酸和正十六烷烃体积比为 3:1 时合成 ZnO 微晶的 TEM 和 SAED 照片. 从图 3 中可看出, ZnO 微粒呈球形, 粒径分布较宽, 平均粒径约为  $200\text{nm}$ . 左上角的电子衍射环均能指标为 ZnO, 与 XRD 分析结果一致.

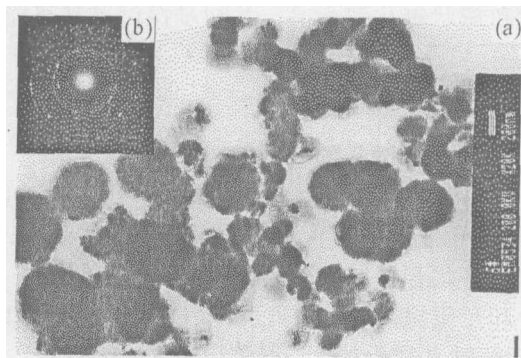


图 3 ZnO 微晶的 TEM 和 SAED 照片

Fig. 3 TEM and SAED image of the ZnO microcrystalline

看出在波数为 3385, 1570, 1483, 1375,  $852\text{cm}^{-1}$  处出现强的吸收峰, 其中  $3385\text{cm}^{-1}$  处为羟基和结晶水的吸收峰, 其它的吸收峰是由于  $\text{CO}_3^{2-}$  的晶格振动引起的, 与文献 [12] 中报道一致. 说明纳米 ZnO 的表面吸附了非晶状态的碱式碳酸锌. 此外, 在  $852\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 是由于 ZnO 微晶的晶格点阵在振动时, 与外来的红外辐射产生强烈的共振所引起的. 图 4(b) 是棒状 ZnO 微晶的 FTIR 光谱图. 从图中可以看出, 纳米 ZnO 粉体中, 有长链烷基的特征吸收峰<sup>[14]</sup>, 即 2924.16、2853.11、1500.84、 $835.33\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 其中 2924.16 和  $2853.11\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C-H 的伸缩振动吸收峰,  $1500.84\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C-H 的弯曲振动吸收峰,  $835.33\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是长链烷基中  $(\text{CH}_2)_n$  的 C-H 骨架振动吸收峰, 在  $2924.16\text{cm}^{-1}$  处有 =C-H 的伸缩振动吸收峰, 这证明了在纳米 ZnO 粉体中确实有长链烷基的存在, 而且油酸在制备纳米 ZnO 粉体的反应过程中, 其双键并没有消失. 图中未观察到  $1710\text{cm}^{-1}$  处羧酸的特征伸缩振动吸收峰, 却在  $1549.46\text{cm}^{-1}$  处出现了吸收峰. 由此我们推断可能是由于油酸分子和 ZnO 之间形成了一定的分子间作用力, 所以羧酸的特征吸收峰消失. 在  $3373.14\text{cm}^{-1}$  处吸收峰出现宽化, 主要是羟基的吸收峰, 没有出现水的特性吸收峰.

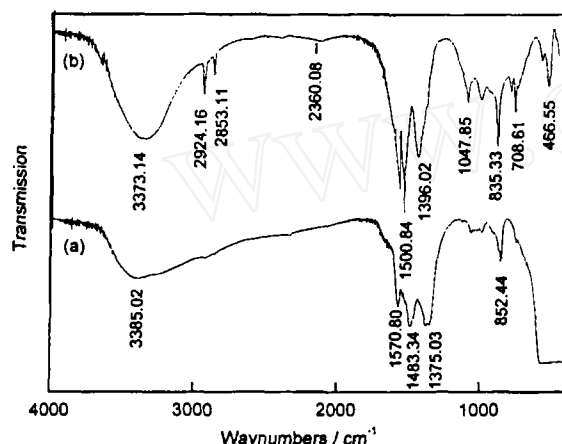


图 4 不同形状 ZnO 微晶的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of ZnO micro-crystalline

(a) Sphere-like; (b) Rod-like

### 3.4 形成机理分析

根据临界胶束浓度模型 (CMC), 找到一个能形成棒状胶束和球状胶束的合成体系, 然后在这个体系中来合成棒状和球状 ZnO 微晶. 由于油酸是亲油性表面活性剂, 正十六烷烃属于长链烷烃, 通过调整油酸和正十六烷烃体积比, 可使油酸在长链烷烃中形成不同形状胶束. 当油酸和正十六烷烃体积比为 1:6 时形成棒状胶束, 体积比为 3:1 时, 则形成球状胶束. 图 5 示出了棒状胶束的断面示意图, 油酸的烷基长链朝向正十六烷, 而羧基则朝向胶束内侧. 在反应中,  $\text{Zn}^{2+}$  迁移到棒状胶束内反应, 棒状胶束起到了“软模板”的作用. 在“软模板”空间内成核后, 生长成棒状的微晶. 同理在球状胶束内则生成球状微晶.

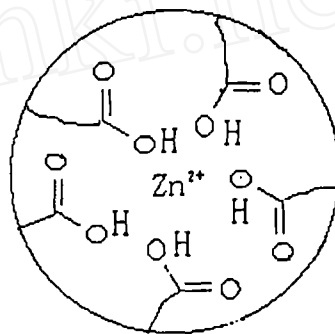


图 5 棒状胶束形成过程示意图

Fig. 5 Graphic interpretation for the formation of rod-like micelles

## 4 结论

利用油酸在正十六烷烃中形成棒状和球状反相胶束为模板,采用溶剂热技术促使  $\text{Zn}^{2+}$  离子在胶束内部反应、成核和生长成功地合成了棒状和球状 ZnO 微晶。根据氧化物粉体湿化学合成的相似性,棒状和球状反相胶束可望成为其它氧化物微晶的制备和形貌控制的模板,发展该方法有可能合成出形貌不同的其它氧化物,有关这一方面的工作正在进行中。

## 参考文献

- [1] Yang H, Coombs D, Ozin G A. *Nature*, 1997, **386**: 392-396.
- [2] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, 2001, **291**: 1947-1951.
- [3] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 407-412.
- [4] Li Y, Meng G W, Zhang L D, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2011-2015.
- [5] 杨秀健, 施朝淑, 许小亮 (YANG Xiu-Jian, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of inorganic Materials), 2003, **18** (1): 1-10.
- [6] Iwasaki M, Inubushi Y, Ito S. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**: 1503-1506.
- [7] 林元华, 翟俊宜, 王海峰, 等 (LIN Yuan-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of inorganic Materials), 2003, **18** (3): 673-676.
- [8] Chen D R, Jiao X L, Cheng G. *Solid. State. Commun.*, 2000, **113**: 363-367.
- [9] Lu C H, Yeh C H. *Ceramics. Inter.*, 2000, **26**: 351-355.
- [10] Sekiguchi T, Miyashita S, *et al.* *Crist. Growth.*, 2000, **72**: 214-218.
- [11] Yang J, Cheng G H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 48-53.
- [12] Maurizio C, Egon M. *Chemistry of Materials*, 1989, **1**: 78-82.
- [13] Bi S C, Tsai Y J. *J. Mater. Science Letters*, 1988, **7**: 785-789.
- [14] 岳林海, 徐铸德 (YUE Lin-Hai, *et al.*). 化学通报 (Chem. Bull.), 1998, **9**: 28-31.

## Controlled Synthesis and Characterization of ZnO Microcrystals with Rod-like Sphere-like Morphologies by Emulsion-solvothermal Method

CHEN You-Cun<sup>1</sup>, ZHANG Yuan-Guang<sup>1</sup>, ZHOU Gen-Tao<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemistry, Anqing Teachers Collodge, Anqing 246011, China; 2. Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** ZnO microcrystals with rod-like and sphere-like morphologies were successfully synthesized by a emulsion-solvothermal method using  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  as raw materials and oleic acid and *n*-hexadecan as solution. The obtained ZnO microcrystals were characterized by XRD, TEM, FTIR and SAED. The rod-like ZnO microcrystals with an average size of  $50\text{nm} \times 320\text{nm}$  were prepared when the volume ratio of oleic acid and *n*-hexadecan was 1:6. The sphere-like ones with an average size of 200nm were obtained when the volume ratio of oleic acid and *n*-hexadecan was 3:1. The method of this paper is simple, which may be a promising approach for the preparation of oxides with controlled morphologies.

**Key words** ZnO; synthesis; characterization