

无模板法制备孔结构氧化锌

史卫良¹, 缪 翔², 曾红春², 王耐艳², 金达莱²

(1. 国家知识产权局专利局材料工程发明审查部, 北京 100088;

2. 浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 设计一种无模板技术合成多孔氧化锌。采用温和的水热反应首先合成棒状前驱体, 随后, 伴随前驱体的分解, 得到继承前驱体形貌的多孔氧化锌。用 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)和热重/差热分析(TG-DTA)对产品进行表征。结果显示该多孔氧化锌框架由纤锌矿型纳米颗粒组成。多孔氧化锌的光致发光(PL)谱在 400~600 nm 范围内呈现一个宽的发射谱带。

关键词: ZnO; 孔结构; 制备; 无模板法

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A

0 引 言

氧化锌具有较宽的带隙(3.37 eV)和室温下较大的激子结合能(60 meV), 是一种很有前途的半导体材料。迄今为止, 以各种方法合成各种结构、尺寸和形貌的氧化锌广有报道, 包括氧化锌薄膜、氧化锌管、线, 尺寸范围涉及纳米级和微米级。采用的合成方法包括电化学方法^[1]和化学气相沉积^[2]等。Cao 等^[3]通过简单的湿化学方法合成表面粗糙的多晶氧化锌纳米带。Li 等^[4]在 950℃下采用双管热蒸发法合成了梳状氧化锌单晶, 反应中没有采用任何催化剂。除此之外, 六角形氧化锌纳米晶和五角形氧化锌纳米棒也有报道^[5-7]。最近, 具有多面体结构的多孔纳米晶受到广泛的重视, 它们在电子、传感器、催化等领域^[8-10]引发了潜在应用的新机会。目前, 大多数多孔氧化锌的合成立足于模板法, 采用包括表面活性剂、聚合物和嵌段共聚物^[11-14]等为模板。模板的自组装行为, 可以形成更为有序、严密的孔阵列。但是, 去除模板的过程会带来杂质污染或孔结构损毁等问题。因此, 孔结构氧化锌的合成还是一项具有挑战性的研究工作。本文提出一种简单的无模板方法制备多孔氧化锌, 拟利用前驱体中晶体聚

集生长机理, 经后续热分解反应得到多孔材料, 并进一步研究该多孔氧化锌的光致发光性能。

1 实验部分

分别配制 0.2 mol/L 氯化锌溶液和 0.2 mol/L 酒石酸溶液。所采用的溶剂体系为乙醇/水, 其中乙醇占 30%的体积。将配好的酒石酸溶液中加入相同体积下的氯化锌溶液, 不断搅拌。滴加浓氨水调节上述溶液的 pH 值至 3.0。最后, 将溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中。整个系统在 120℃加热 12 h 条件下进行水热反应。反应结束后, 待反应釜冷却到室温后, 收集样品进行离心、过滤, 经若干次水洗, 100℃下干燥 6 h, 获得前驱体。将前驱体在马弗炉中煅烧处理 4 h, 煅烧温度 440℃, 煅烧前升温速率设置为 5℃/min。

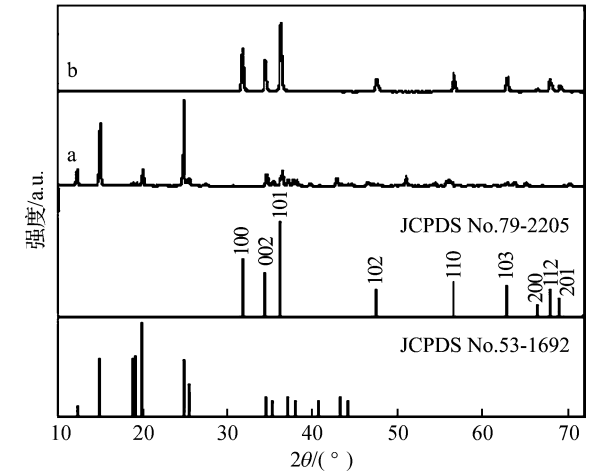
采用日立的 S-4700 场发射扫描电镜观察样品整体形貌和颗粒表面的微晶形貌。X 衍射采用 Xpert MPD Philips 全自动衍射仪, 功率为 40 kV×45 mA, 选用 CuK_α 辐射, 采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型, 阶宽 0.02°, 步速为 1°/min。采用 WCT 型热重分析仪测定 TG-DTA 曲线, 升温速率 10℃/min, 空气气氛。采用日立 F-2500 荧光分光

光度计测定样品 PL 光谱,激发波长为 325 nm,氙灯功率为 150 W。

2 结果与讨论

图 1a 为前驱体的 XRD 谱图,与标准 JCPDS 卡号 53-1692 相吻合,为酒石酸锌水合物。经过 440℃ 煅烧,产物所有的衍射峰与标准 JCPDS 卡号 79-2205 相吻合(见图 1b),可以归属为六方纤锌矿结构的氧化锌,晶格常数为 $a=0.324\text{ nm}$, $c=0.521\text{ nm}$ 。

为考察前驱体的热分解行为,测定了前驱体的 TG-DTA 曲线,其结果见图 2。图 2 可见,100~400℃ 之间, TG 曲线上呈现缓慢下降趋势,为结晶水的解析和分解过程,与 XRD 所对应的含结晶水物相结构相吻合。DTA 曲线显示一个大的放热峰,最大峰值约在 400℃,相对应的 TG 曲线上有一个明显的失重台阶,计算其失重率约 65%。据此推测,



a. 前驱体; b. 煅烧后产物
图 1 样品的 XRD 谱图

前驱体热分解按照下列反应式进行,
$$2\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 8\text{CO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow \quad (1)$$

反应中理论失重率为 64.94%,与实验值非常接近。

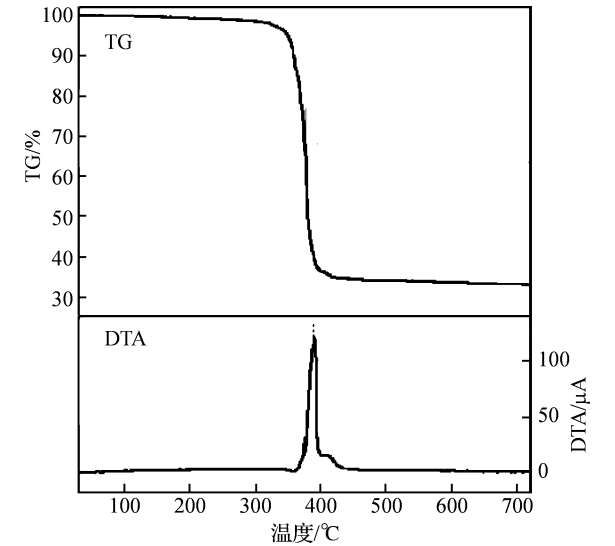
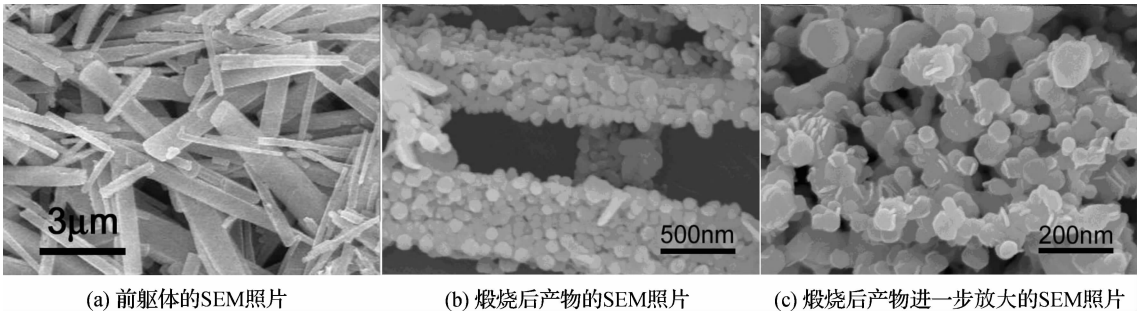


图 2 前驱体的 TG-DTA 曲线

图 3 为前驱体煅烧前后的电镜照片。图 3(a) 可见,煅烧前,前驱体为长方体形貌,长约 3~5 μm,宽约 500 nm,厚约 300 nm;颗粒单分散性良好,表面光洁平整,彼此之间没有明显的团聚现象。经过煅烧,得到的氧化锌从宏观形貌上看,延承了前驱体的长方体形貌,但是内部结构发生明显改变。从图 3(b)可见,长方体由次级球形颗粒堆积支构而成,颗粒直径约 50 nm。通过放大的电镜照片图 3(c)可见,在次级颗粒之间有明显的孔道结构,孔洞的大小为几十纳米。



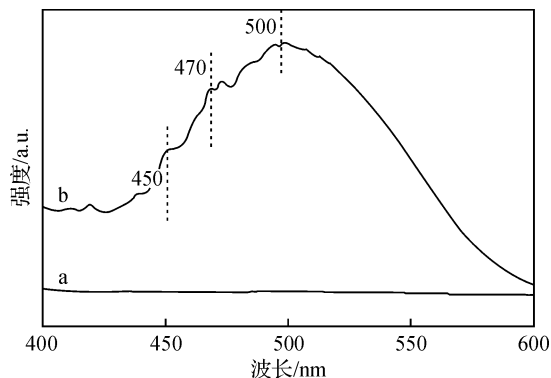
(a) 前驱体的SEM照片 (b) 煅烧后产物的SEM照片 (c) 煅烧后产物进一步放大的SEM照片
图 3 前驱体和煅烧后产物的电镜照片

一般水溶液中,氧化锌结晶遵循典型的溶解—重结晶过程,趋向于生成微米级的大晶体。但是在有机物存在的条件下,情况会有所不同。由于有机溶剂有利于降低晶体表面能,结晶过程会遵循结晶—聚集过程,即在各个结晶中心长大的次级晶体,

会依据晶面匹配原则进行聚集生长,形成由次级颗粒紧密堆积而成的聚集体。在各个结晶中心,锌离子通过螯合作用结合相邻酒石酸羧基阴离子;而分子间氢键则充当桥梁,连接邻近的分子,最终形成长链结构框架^[15],诱导长方体前驱体的形成。煅烧过

程中,以锌离子为中心的前驱体中化学键断裂和重组,形成氧化锌晶体的晶格。在这一分解过程中,伴随着二氧化碳和气态水的释放,形成孔道结构。次级颗粒经过热处理虽然发生物相改变且形貌迁移,但相互间仍然存在一定的晶面结合力和应力,因此,构筑成孔结构的框架没有损毁,宏观形貌上也延续了前驱体的形貌。

对得到的多孔氧化锌进行光致发光性能测试,作为比较,同时对商品氧化锌(无孔)进行光致发光性能测试,结果见图4。图4可见,商品氧化锌在紫外-可见光区基本没有光致发光性能,而多孔氧化锌在可见光范围400~600 nm内出现一个宽的发射带,与Jin的报道相一致^[16]。该发射带的峰值在500 nm左右。另外,多孔氧化锌在450 nm和470 nm处出现的小峰,可以归属为氧空位造成的蓝光发射峰^[17],这是典型的纳米氧化锌性质。研究表明,热激活导致晶格原子脱离平衡位置并形成氧缺陷^[18-19]。这种带有大量氧缺陷的由纳米颗粒聚集而成的多孔氧化锌有望在催化领域得到应用,如作为二氧化碳和甲醇合成过程中的CO吸附活性中心。



a. 商品氧化锌, b. 多孔氧化锌

图4 样品的PL谱图

3 结论

利用水热方法得到长方体砖形酒石酸锌前驱体。在有机溶剂存在的体系中,前驱体以结晶-聚集方式生长,经热分解反应得到由纳米颗粒搭建而成的孔结构氧化锌。宏观形貌延续了前驱体的长方体形貌。该方法是一种无模板辅助的制备多孔材料的合成技术。利用该方法制备得到的多孔氧化锌在450~600 nm范围内呈现强的发射带,并表现出氧缺陷带来的特征峰。

致谢: 本工作得到浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地开放研究基金支持。

参考文献:

- [1] Jaramillo T F, Baeck S H, Kleiman-Shwarscstein A, et al. Combinatorial electrochemical synthesis and screening of mesoporous ZnO for photocatalysis[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(1): 297-301.
- [2] Wang X D, Summers C J, Wang Z L, et al. Mesoporous single-crystal ZnO nanowires epitaxially sheathed with Zn_2SiO_4 [J]. *Adv Mater*, 2004, 16(14): 1215-1218.
- [3] Cao X, Wang N, Wang L, et al. Porous ZnO nanobelts: synthesis, mechanism, and morphological evolutions[J]. *Nanopart Res*, 2010, 12: 143-150.
- [4] Li C, Fang G, Su F, et al. Self-organized ZnO microcombs with cuboid nanobranches by simple thermal evaporation[J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6(11): 2588-2591.
- [5] Song R Q, Xu A W, Deng B, et al. From layered basic zinc acetate nanobelts to hierarchical zinc oxide nanostructures and porous zinc oxide nanobelts[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(2): 296-306.
- [6] Moleski R, Leontidis E, Krumeich F, et al. Controlled production of ZnO nanoparticles from zinc glycerolate in a sol-gel silica matrix[J]. *Colloid Interface Sci*, 2006, 302: 246-253.
- [7] Hu X, Masuda Y, Ohji T, et al. Control of crystal growth for ZnO nanowhisker films in aqueous solution [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518: 906-910.
- [8] Kudo S, Maki T, Miura K, et al. High porous carbon with Cu/ZnO nanoparticles made by the pyrolysis of carbon material as a catalyst for steam reforming of methanol and dimethyl ether[J]. *Carbon*, 2010, 48: 1186-1195.
- [9] Yu J, Yu X. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4902-4907.
- [10] Kakiuchi K, Saito M, Fujihara S, et al. Fabrication of ZnO films consisting of densely accumulated mesoporous nanosheets and their dye-sensitized solar cell performance[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 2026-2030.
- [11] Liu J, Chen X, Wang W, et al. Large scale synthesis of porous ZnO hollow structures with tunable diameters and shell thicknesses[J]. *Mater Lett*, 2009, 63: 2221-2223.
- [12] Bhattacharyya S, Gedanken A. A template-free sonochemical route to porous ZnO nano-disks[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2008, 110: 553-559.

- [13] Wagner T, Waitz T, Roggenbuck J, et al. Ordered mesoporous ZnO for gas sensing[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 8360-8363.
- [14] Polarz S, Orlov A V, Schiith F, et al. Preparation of high-surface-area zinc oxide with ordered porosity, different pore sizes and nanocrystalline walls[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 592-597.
- [15] Zhang X, Yue L, Wan M, et al. Synthesis of porous manganese oxides bars via a hydrothermal-decomposition method[J]. *Mat Chem Phys*, 2010, 124: 831-834.
- [16] Jin D, Liao N, Xu X, et al. Synthesis of hollow ZnO microspheres and its novel UV absorption[J]. *Mat Chem Phys*, 2010, 123: 363-366.
- [17] 高 蓉. 一维纳米 ZnO 的制备及光致发光性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [18] Yao B, Shi H, Bi H, et al. Optical properties of ZnO loaded in mesoporous silica[J]. *Phys: Condens Matter*, 2000, 12: 6265-6270.
- [19] Chen S, Nickel U, Ren X, et al. Fluorescence of ZnO ultrafine particles quenched by naphthothiacarbocyanine dye in ethanol: the effect of water[J]. *Colloid Interface Sci*, 1995, 176: 286-292.

Facile Fabrication of Porous ZnO by a Template Free Method

SHI Wei-liang¹, MIAO Xiang², ZENG Hong-chun², WANG Nai-yan², JIN Da-lai²

(1. Material & Engineering Examination of Dept, Patent Office, State Intellectual Property Office of the P. R. China, Beijing 100088, China; 2. Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, a template free method has been employed to fabricate porous ZnO. Rod shaped precursor is first synthesized by a mild hydrothermal process. Accompanied with the decomposition of the precursor during the subsequent annealing treatment, porous ZnO with the inherited morphology of the precursor is obtained. The as-prepared products are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA). It exhibits that the porous hierarchical frame consists of nanopartiles with wurtzite-type. The size of the pores as well as the nanoparticles varies with the heating rate during the annealing process. Photoluminescence (PL) spectra of the porous ZnO shows a red-shift band edge exciton transitions due to the oxygen defects.

Key words: ZnO; porous; synthesis; template free

(责任编辑: 张祖尧)