

氧化锌微晶的制备和形貌控制

张 军 孙聆东* 廖春生 严纯华*

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学-香港大学稀土材料
和生物无机化学联合实验室, 北京 100871)

本文在溶液体系中合成了多种形貌的氧化锌(ZnO)微晶, 所得花状、雪花状、棒状、多刺球状和棱柱状氧化锌微晶用粉末X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)进行了鉴定和表征, 考察了反应条件如溶剂、温度及pH值对ZnO微粒尺寸和形貌的影响, 初步探讨了不同形貌ZnO微粒的生长机理。该文对制备形貌可控的氧化物具有一定的指导意义。

关键词: 氧化锌 溶液制备 形貌控制
分类号: O614.24+1

由于结构(微结构)、尺寸和形貌等因素对材料特性及其应用具有的重要影响, 对无机材料的形貌控制研究已引起了人们的极大兴趣。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对其性质进行裁剪和调整^[1]。目前, 除了对半导体硫属化合物形貌控制的研究外^[2-4], 对氧化物半导体, 特别是对氧化锌的形貌控制研究也多有报道。作为一种宽禁带的半导体, 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^[5-10]。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^[11]、多羟基化合物水解法^[12]和水热法^[13-16]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。近来已有一些用水热法合成氧化锌的报道, 但多数着眼于反应条件对材料尺寸的影响, 所得产物的形貌基本属于球形或棒状, 并未涉及更多形貌产物的控制。本文以锌酸离子($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)或锌氨络离子($\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)为前驱体, 通过变换反应溶剂、温度和pH条件制备了呈现花状、雪花状、棒状、多刺球状以及棱柱状形貌的六

方相氧化锌微晶, 考察了反应条件对氧化锌的尺寸和形貌的影响, 初步探讨了其可能的生长机理。

1 实验部分

不同形貌的氧化锌微晶制备方法如下。分别用氢氧化钠溶液和浓氨水将 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸锌溶液pH值调至14和10得到 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 反应前驱体。将 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 或 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 前驱体与不同的反应溶剂按体积比(V/V)为1:11加入到25mL的聚四氟乙烯内胆中, 充分混合后放入反应釜, 在一定温度下反应特定时间后, 将所得白色沉淀离心收集, 分别用无水乙醇和去离子水清洗几次, 最后在50℃下真空干燥得到各种形貌氧化锌微晶。具体产物和反应条件见表1。

2 结果与讨论

所得不同形貌的氧化锌经X射线粉末衍射测试(XRD, Rigaku Dmax-2000, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射), 表明其结构为六方相, 所有衍射峰均与标准六方相氧化锌(JCPDS, 36-1451)相吻合。

用扫描电子显微镜(SEM, Amary, FE-1910)对样品的形貌进行了表征。由图1可见, 在180℃下, 将 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 前驱体分别在水和正庚烷介质中反应13

收稿日期: 2001-11-05; 收修改稿日期: 2001-11-12。

国家自然科学基金资助项目(No. 20001002, 20023005), 国家重点基础研究发展规划项目(No. G199806131) 国家教育部骨干教师计划和北大方正基金资助。

*通讯联系人。E-mail: chyan@chem.pku.edu.cn

第一作者: 张 军, 男, 28岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料。

表 1 产物形貌及反应条件

Table 1 Morphologies and Reaction Conditions of ZnO Microcrystals

morphology	reaction media	pH	temperature/°C	reaction time/h
flower-like	H ₂ O	14	180	13
snow flake-like	n-heptane	14	180	13
rod-like	absolute alcohol	14	180	13
prism-like	absolute alcohol	10	100	13
prickly sphere-like	absolute alcohol	14	100	13

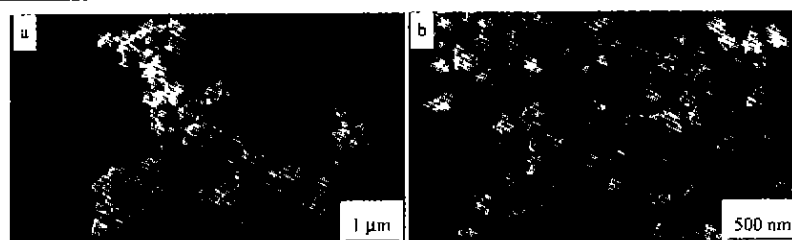


图 1 以水和正庚烷为溶剂所制备氧化锌的 SEM 图像(a)花状(b)雪花状微晶

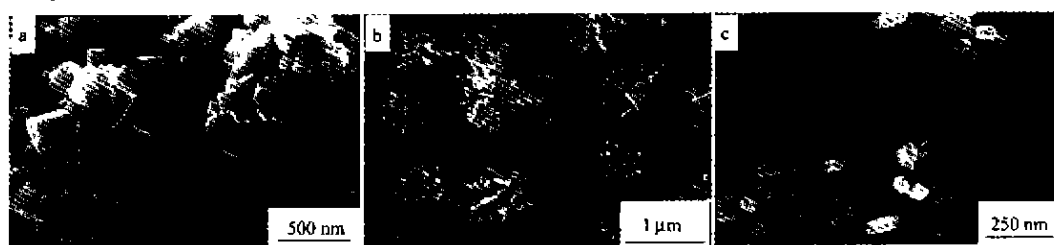
Fig. 1 SEM images of ZnO prepared by using H₂O and n-heptane as reaction medium respectively (a) flower- and (b) snow flake-like ZnO

图 2 以无水乙醇为溶剂所得氧化锌的 SEM 图像(a)棱柱状(b)多刺球状(c)棒状微晶

Fig. 2 SEM images of ZnO prepared by using ethanol as reaction medium (a) polyhedron-, (b) prickly sphere- and (c) rod-like ZnO

小时可以得到尺寸分别约为 1 μm 和 500 nm 左右的花状(图 1a)和雪花状(图 1b)氧化锌微晶。由图 2 可见,若以无水乙醇为溶剂,调整不同的反应条件则可获得棒状、棱柱状和多刺球状形貌的氧化锌微晶。以 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 为前驱体,在 100℃ 下反应所得棱柱状的氧化锌微晶呈六棱柱形、平均宽度约为 500 nm,且其长径比约为 2:1(图 2a)。若在相同条件下以 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 为前驱体,得到的却是约为 1 μm 的多刺球状氧化锌微晶,该微晶是由粗细约为几十纳米的小棒组成(图 2b);当温度升高为 180℃ 时, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 分解可得极为均匀的宽度约为 100 nm、长径比约为 5:1 的棒状氧化锌微晶(图 2c)。

由上述结果可见,采用氢氧化钠溶液和浓氨水调节醋酸锌溶液的 pH 分别为 14 和 10 时,可分别得到 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 两种反应前驱体。控制不同的溶剂和反应条件,就能制备出不同形貌的氧化锌微晶,实验结果完全可重复。在溶剂热的状态下,不同制备过程中的前驱物离子首先分解形成氧化锌晶核,不同形貌的微晶则由这些晶核逐渐生

长而成。成核过程受前驱物分解能力、反应介质控制;成核后的生长则更多地受反应条件(特别是温度、溶剂性质及挥发性)影响。若这些晶核在生长过程中相互扩散、交换较强,则就可能形成花状、雪花状和多刺球状形貌的氧化锌微晶。当各晶核受反应溶剂和前驱物条件的制约,相互融合作用较弱,则易形成独立的棱柱状和棒状微晶。对于锌离子这样的特殊体系,反应酸度(pH)也直接影响了上述前驱物的分解和脱水过程。当然,若要真正揭示不同形貌产物的形成机理,必须进行更为细致的考察,目前这一研究正在进行之中。

3 结 论

在溶液体系成功制备出花状、雪花状、棒状、多刺球状和棱柱状氧化锌微晶。通过考察反应条件发现,前驱体形态、反应溶剂、溶液的 pH 值和反应温度对氧化锌的成核和生长有很大的影响,从而决定了氧化锌的形貌。本文所用的方法简单,可以为其它氧化物微晶的制备和形貌控制所借鉴。

参 考 文 献

- [1] Yang H., Coombs D., Ozin G. A. *Nature*, **1997**, **386**, 392.
- [2] Pinna N., Weiss K., Urban Joachim., Pileu M. P. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**, 261.
- [3] Yang J., Cheng G. H., Zeng J. H., Yu S. H., Liu X. M., Qian Y. T. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 48.
- [4] Peng X., Manna L., Yang W. D., Wiekham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A. P. *Nature*, **2000**, **404**, 59.
- [5] Peng Z. A., Peng X. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 1389.
- [6] Jun Y. M., Lee S. M., Kang N. J., Cheon J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 5150.
- [7] Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L. *Science*, **2001**, **291**, 1947.
- [8] Kong Y. C., Yu D. P., Zhang B., Fang W., Feng S. Q. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**, 407.
- [9] Li Y., Meng G. W., Zhang L. D., Philipp F. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **76**, 2011.
- [10] Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H. Q., Wu Y. Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. D. *Science*, **2001**, **292**, 1897.
- [11] Iwasaki M., Inubushi Y., Ito S. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, **16**, 1503.
- [12] Jezequel D., Guenot J., Jouini N., Fievet F. *J. Mater. Res.*, **1995**, **10**, 77.
- [13] Chen D. R., Jiao X. L., Cheng G. *Solid. State. Commun.*, **2000**, **113**, 363.
- [14] Lu C. H., Yeh C. H. *Ceramics. Inter.*, **2000**, **26**, 351.
- [15] Sekiguchi T., Miyashita S., Obara K., Shishido T., Sakagami N. *J. Cryst. Growth.*, **2000**, **214/215**, 72.
- [16] Li W. J., Shi E. W., Tian M. Y., Zhong W. Z. *Sci. China (Series E)*, **1998**, **41**, 449.

ZnO Microcrystals with Diverse Morphologies

ZHANG Jun SUN Ling-Dong* LIAO Chun-Sheng YAN Chun-Hua*

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, PKU-HKU Joint Lab in Rare Earth Materials and Bioinorganic Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

In this paper, ZnO microcrystals with diverse morphologies were successfully fabricated *via* solution routes. The obtained ZnO with different morphologies, such as flower-, snow flake-, prism-, prickly sphere- and rod-like patterns, were characterized by X-ray powder diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The influences of the solvent, temperature and pH value on the morphology of ZnO were investigated, and the possible growth mechanism was also afforded. This paper may present the promising method for the preparation of oxides with controlled morphologies.

Keywords: ZnO solution route morphology control