

制备条件对纳米 ZnO 溶胶性质的影响

黄怀国¹, 陈景河¹, 邹来昌¹, 周剑章², 吴玲玲², 林仲华²

(1. 福建紫金矿冶设计研究院 福建紫金矿业股份有限公司, 福建 上杭 364200; 2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 以醋酸锌和氢氧化锂为主要原料制备了纳米 ZnO 溶胶。同时利用透射电镜、紫外-吸收光谱和荧光光谱研究了不同制备条件如陈化时间和加水量对纳米 ZnO 溶胶胶粒尺寸和性质的影响。结果表明, 通过改变陈化时间或加水量可以有效地对纳米 ZnO 胶粒的尺寸进行控制, 从而容易地改变纳米 ZnO 溶胶的光吸收和发光等光学性能。

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米氧化锌; 陈化时间; 含水量

Effects of Preparation Condition on Properties of Nano-ZnO Sol

HUANG Huai-guo¹, CHEN Jing-he¹, ZOU Lai-chang¹, ZHOU Jian-zhang², WU Ling-ling², LIN Zhong-hua²

(1. Fujian Zijin Research Institute of Mining and Metallurgy, Fujian Zijin Mining Industry Co., LTD, Shanghang 364200, Fujian, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A sol-gel process was used to synthesize nano-ZnO sols by using $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ and $LiOH \cdot H_2O$ as primary materials. The effects of different preparation conditions such as aging time and moisture on particle size and properties of nano-ZnO sol were also studied by TEM, Ultraviolet absorption spectra and fluorescence spectra. The results show that the size of nano-ZnO particulates can be controlled effectively by altering the aging time or moisture, changing easily the optical properties, such as absorbance, luminescence and *et al.*

Key words: sol-gel method; ZnO nano-particle; aging time; moisture

纳米 ZnO (1 ~ 100 nm) 由于小尺寸和大比表面积而具有表面效应、量子尺寸效应和久保效应, 在高效催化剂、磁性材料、压电材料、记录材料、传感器等领域具有重要用途, 因而倍受人们关注。纳米 ZnO 的制备方法, 可以分为物理法和化学法。溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 以其温和的反应条件及灵活多样的操作方式, 已经成为纳米材料、复合材料及光学材料等的主要制备方法之一^[1]。作为一种典型的化学制备方法, 溶胶-凝胶法也具备化学法的典型特征, 即在控制条件下, 从原子或分子成核、生成或凝聚为具有一定尺寸和形状的粒子。因此制备条件的不同对纳米 ZnO 的尺寸和性质具有重要的影响。本文利用溶胶-凝胶法制备了 ZnO 溶胶, 并研究了胶体陈化时间及含水量对纳米 ZnO 尺寸和性质的影响, 为下一步制备 ZnO/聚苯胺复合材料并对其性能进行表征提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 醋酸锌 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、氢氧化锂

($LiOH \cdot H_2O$)、乙醇、庚烷为分析纯试剂; 所用水为经过 18M Nanopure 超纯水净化系统过滤后的二次蒸馏水。

仪器: 美国 JEOL 公司生产的 JEM-100CX 透射电子显微镜 (TEM); 日本 KYOTO 公司生产的 2100 型紫外-可见分光光度计; 日本 HITACHI 公司生产的 F-4500 型荧光光谱仪。

1.2 纳米 ZnO 溶胶的制备

将 1.10 g (5 mmol) 的 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 溶解于 50 mL 沸腾的乙醇中, 溶液直接冷却至 0 °C 并补充挥发的乙醇, 得到溶液 a (在近室温有白色沉淀析出)。室温下将 0.29 g (7 mmol) 的 $LiOH \cdot H_2O$ 在超声浴中溶于 50 mL 乙醇, 并冷却到 0 °C, 得到溶液 b。0 °C 下将溶液 b 缓慢地加入溶液 a, 通过剧烈搅拌可得纳米 ZnO 溶胶。在大约 0.1 g 的 $LiOH \cdot H_2O$ 加入时, 反应溶液变澄清。

1.3 纳米 ZnO 溶胶的洗涤及纯化

将 100 ~ 200 mL 的庚烷 (或己烷) 加入 ZnO 溶胶中, 持续搅拌, 静置后即可生成白色沉淀。沉淀过滤后溶于 100 mL 的乙醇, 重复数次后, 将得到的 ZnO 沉淀重新溶于 100 mL 的乙醇中, 得到澄清的 ZnO 溶胶, ZnO

胶粒尺寸大约 2 ~ 7 nm^[2]。

2 结果和讨论

2.1 ZnO 胶粒的形貌表征

图 1(a)和图 1(b)分别给出新鲜溶胶的 ZnO 微粒和陈化 30 d 后溶胶的 ZnO 微粒在乙醇中的透射电镜图。图 1(a)中 ZnO 微粒的形貌呈球形,粒度分布较为均匀,微粒平均尺寸大约为 3 nm,无明显的团聚现象。图 1(b)中的 ZnO 微粒也呈球形,但粒度分布不均匀,微粒平均尺寸大约 7 nm,有些微粒发生团聚。

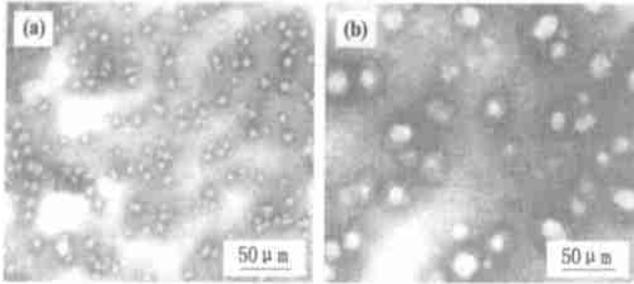


图 1 ZnO 溶胶透射电镜图

(a) 新鲜 ZnO 溶胶; (b) 陈化 30 d 后 ZnO 溶胶

2.2 陈化过程对纳米 ZnO 微粒结构性质的影响

2.2.1 陈化时间对胶粒尺寸的影响 图 2 中曲线 a、b、c 和 d 分别是新鲜制备、陈化 10、20 和 30 d 后 ZnO 溶胶的紫外-可见吸收光谱。由图可知,随着陈化时间的增加,胶粒尺寸增大,曲线中的激子峰红移,表现出明显的量子效应。当胶粒尺寸增大到一定程度时,激子峰消失。利用紫外-可见吸收光谱估算胶粒尺寸的方法很多,较为常见的一种方法是定义吸光度等于激子峰强 50%处的波长($\lambda_{1/2}$)来表征 E_g ,如图 2。利用胶粒尺寸与 $\lambda_{1/2}$ 关系图^[3],可以根据 $\lambda_{1/2}$ 估算出胶粒尺寸。

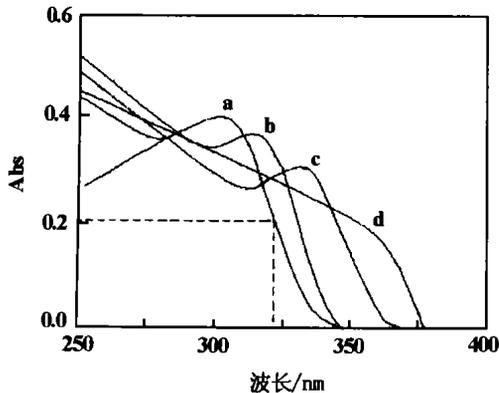


图 2 ZnO 溶胶经过不同时间陈化后的紫外-可见吸收光谱
陈化时间/d: a — 0; b — 10; c — 20; d — 30

2.2.2 陈化时间对荧光光谱的影响 图 3 中 a、b 和 c 曲线分别对应经过 10、20 和 30 d 陈化后 ZnO 溶胶的荧

光光谱。其中图 3(a)为激子和可见荧光谱带的全图,而图 3(b)为激子荧光区域谱图。由图 3 可以看出,随着陈化时间的增加激子辐射荧光谱峰与吸收光谱相似,出现较为明显的红移。同时,可见发光强度随着陈化时间的增加(颗粒尺寸增大)而减小,而激子辐射强度却恰恰相反,表现为二者相互竞争的现象。经过陈化过程,溶胶胶粒粒径尺寸均有不同程度的增加。由于量子尺寸效应,较小粒径尺寸具有较大的禁带宽度,因此随着陈化时间的增加,激子辐射荧光谱带表现为红移;而对于可见荧光谱带,其谱带位置主要取决于微粒带缘与表面态之间的能量差异,尺寸增大对其相对位置影响不明显,因此谱带移动不明显。但是,粒径尺寸的增加,表面态减少,所以可见荧光强度有较明显的减弱。对于激子荧光,一方面尺寸增加导致禁带宽度减小,使得激子发光更易发生,因而强度有所增强;同时由于激子发光和可见荧光之间存在着相互竞争,粒径尺寸增加导致可见荧光强度的减弱,这也是激子荧光强度增大的原因。

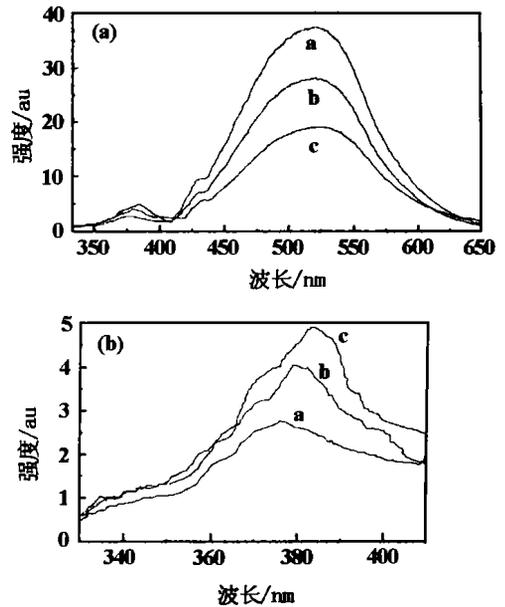


图 3 陈化不同时间 ZnO 溶胶的荧光光谱(激发波长为 330 nm)
陈化时间/d: a — 10; b — 20; c — 30

2.3 微量水对纳米 ZnO 微粒结构性质的影响

2.3.1 加水量对胶粒尺寸的影响 图 4 为不同加水量的 ZnO 胶体吸收光谱。图中曲线 a、b 和 c 分别对应每毫升 ZnO 胶体的加水量为 0、0.5 和 1.0 mL。从图可以看出,随着加水量的增加,ZnO 的吸收光谱有红移。这是由于纳米 ZnO 微粒的量子尺寸效应引起的,加水量越大,生成 ZnO 的粒径就越大。在 Zn²⁺ 离子富余的 ZnO 胶粒表面,虽然大量存在醋酸根离子和乙醇分子,但水更容易在亲水的 ZnO 微粒表面吸附,从而改变了原有双电层结构,使微粒趋于聚集。因此加水量越大,

微粒更易团聚。

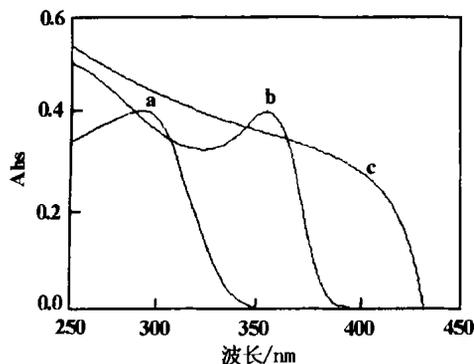


图4 不同加水量 ZnO 胶体的紫外-可见吸收光谱
每毫升 ZnO 胶体加水量/mL:a—0; b—0.5; c—1.0

2.3.2 加水量对荧光光谱的影响 图5是不同加水量的 ZnO 胶体荧光光谱。图中曲线 a、b 和 c 分别对应每毫升 ZnO 胶体的加水量为 0、0.5 和 1.0 mL。由于水的加入导致 ZnO 粒子团聚而使胶粒粒径增大,吸附的水占据 ZnO 表面的特殊位置,极易与光生空穴反应,同时水在 ZnO 表面也会水解产生 OH^- , OH^- 也可以俘

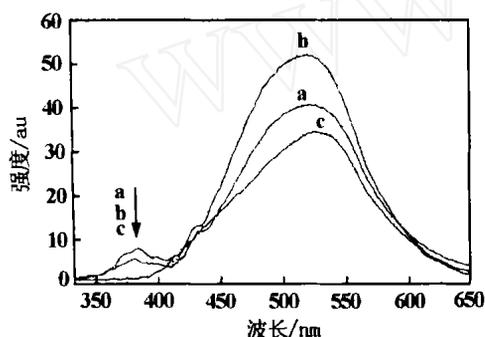


图5 不同加水量的 ZnO 胶体荧光光谱(激发波长为 330 nm)
每毫升 ZnO 胶体加水量/mL:a—0; b—0.5; c—1.0

(上接第 49 页)

经过一级反萃,锌、铁的反萃效率分别为 68.7%、42.5%,但经过二级逆流反萃,锌、铁的总反萃效率可分别达到 96.6%、90.4%,表明二级逆流萃取的效果是极为明显的。

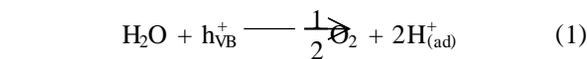
4 结 论

1) 在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-N}_{263}$ -磺化煤油体系中,添加合适比例的 Cl^- ,能够促进锌铁的反萃分离,但其对萃取分离的促进作用与萃取剂 N_{263} 的浓度范围有较大的关系。

2) 在上述萃取体系中,合适的配比为:O/A=1:1, N_{263} 在溶剂中的体积浓度为 20%, Cl^- 与金属离子的摩尔比为 4:1,其锌铁的最大分离系数可以达到 501.3,而在相同的条件下,水相中不添加 Cl^- ,锌铁的最大分离系数为 130.1。

3) 经过三级逆流萃取,TFE 被萃入有机相的量较

多,可只二级逆流萃取。



可见,水的加入,消耗了部分光生空穴,这一效应比水的加入引起颗粒尺寸增大所产生的激子荧光增强效应强,因此表现为激子的直接复合受抑制,导致激子荧光减小,甚至完全消失。而反应生成的吸附物种在 ZnO 胶粒表面形成表面态,有利于生成可见荧光。但是,如果加水量太多时,一方面使胶粒易于团聚导致 ZnO 的比表面积减小,另一方面吸附的水分子及水解生成的 OH^- 对空穴的过量俘获也将使可见荧光强度减弱。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法,以醋酸锌和氢氧化锂为主要原料,可以制得透明的纳米 ZnO 溶胶。通过改变制备条件如陈化时间和加水量可以有效地对纳米 ZnO 胶粒的尺寸进行控制。同时,纳米 ZnO 溶胶的紫外-吸收光谱和荧光光谱表明不同陈化时间或加水量对纳米 ZnO 溶胶的性质有重要的影响。

参 考 文 献

- [1] 征茂平,金燕苹,顾明元,等. Sol-Gel 法制备有机改性硅酸盐及其掺杂复合光学材料研究进展. 功能材料, 2000, 31(2): 127~129
- [2] Meulenkamp E A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. J Phys Chem, 1998, 102: 5566~5572
- [3] 刘超锋,祖庸. 纳米氧化锌的制备与研究. 化工新型材料, 1995, 11: 13~15

多,可只二级逆流萃取。

4) 利用合适浓度的 NaOH 溶液作反萃液,也可在反萃过程中能实现锌铁的分离,但经过单级反萃,金属离子从有机相中洗脱的效率并不太高,可采用两段逆流反萃取的方法避免金属离子在有机相中累积并能避免水相中产生沉淀。

参 考 文 献

- [1] 化工手册编辑委员会. 化工手册. 北京:化学工业出版社, 1979. 261
- [2] 江涛. 溶剂萃取在湿法炼锌中的应用及进展. 有色金属(冶炼), 1989(2): 37
- [3] Lo T C, et al. Handbook of Solvent Extraction. Pub John Wiley and Sons, Inc, 1983. 751
- [4] 汤兵,朱又春,林美强. 低 pH 条件下自硫酸盐体系中萃取锌的研究. 有色金属(冶炼部分), 2001(5): 2
- [5] 汤兵,朱又春. 氧化还原-络合滴定法连续测定 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} . 中国给水排水, 2001, 17(4): 59