

多晶 ZnO 纳米粉的制备及发光性能研究

徐卓越^{1,2} 黄金亮^{1*} 李丽华¹ 李 谦¹ 顾永军¹

(1.河南科技大学材料科学与工程学院,洛阳 471023;

2.河南城建学院材料与化工学院,平顶山 467036)

摘 要 以六水硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为锌源,采用溶胶-凝胶法合成多晶氧化锌(ZnO)纳米粉,并通过不同的热处理温度退火来调整 ZnO 纳米粉的尺寸和形貌。并对多晶 ZnO 纳米粉的物相、形貌及荧光性能进行分析。研究结果表明:所得样品均为具有六方相纤锌矿结构的多晶 ZnO 纳米粉;随着热处理温度的升高,多晶 ZnO 纳米粉的粒径先减小后增大,其发光强度先增大后减小,在 450℃条件下,粒径最小为 20nm,且均匀,光致发光光谱强度最强位置为 469nm,在 650℃条件下,粒径最大为 82nm,且不均匀,光致发光光谱强度最弱位置为 398nm。

关键词 溶胶-凝胶法,ZnO 纳米粉,纤锌矿,光致发光

Preparation and luminescency of polycrystalline ZnO nanopowder

Xu Zhuoyue^{1,2} Huang Jinliang¹ Li Lihua¹ Li Qian¹ Gu Yongjun¹

(1.School of Material Science and Engineering,Henan University of Science and Technology,

Luoyang 471023;2.School of Materials and Chemical Engineering,Henan University of

Urban Construction,Pingdingshan 467036)

Abstract Polycrystalline ZnO nanopowders were synthesized used $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as zinc source by sol-gel method,and their size and morphology were adjusted by annealing at different temperatures.XRD,TEM,SAED,TG,PL and other means were used to analyze the phase, morphology and fluorescence properties of nanopowders. The results showed that the samples were polycrystalline ZnO nano powders with six phase wurtzite structure. The particle size decreased firstly and then increased,and the emission intensity increased first and then decreased with the increase of heat treatment temperature. Among them, the smallest particle size was 20nm and uniform, the strongest position of photoluminescence spectrum intensity was 469nm at the temperature of 450℃. The largest particle size was 82nm and uneven, the weakest position of photoluminescence spectrum intensity was 398nm at the temperature of 650℃.

Key words sol gel method,ZnO nanopowder,wurtzite structure,photoluminescence

氧化锌(ZnO)是一种具有较宽的禁带(3.37eV)以及较大的激子结合能(60meV)的半导体材料^[1]。ZnO 纳米粉具有表面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应等特性,广泛应用于催化^[2]、气敏元件^[3]、压敏元件^[4]和太阳能电池^[5]等重要领域。近年来,ZnO 纳米材料的合成和应用研究取得了很大的进步,但为实现 ZnO 基光电器件的进一步发展和实际应用,仍需对 ZnO 纳米粉的制备合成、光学性能等方面进行深入研究。

ZnO 纳米粉的制备方法主要有水热法^[6]、均匀

沉淀法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、熔盐法^[9]和机械化学法^[10]等。其中,溶胶-凝胶法因其制备工艺简单、价格低廉、无需真空设备以及适合大规模生产,备受研究者的喜爱。

乔美英等^[11]采用溶胶-凝胶技术合成了 ZnO 纳米粉体,他们着重分析了催化剂的用量对 ZnO 纳米粉光学性能的影响。由于不同的热处理温度对 ZnO 纳米粉的形貌以及光学性能也存在一定的影响^[12]。本研究仍然采用溶胶-凝胶法,以六水硝酸锌和乙二醇甲醚为主要原料,制备了多晶 ZnO 纳米

基金项目:国家自然科学基金子课题(51332003-1);河南科技大学 2015 年度高级别科研项目培育基金(2015GJB005)

作者简介:徐卓越(1989-),男,硕士,助教,研究方向为纳米材料和固体废弃物材料。

联系人:黄金亮,男,博士,教授,博士生导师。

粉。着重分析不同热处理温度对 ZnO 纳米粉形貌、晶型以及光学性能的影响,确定了最佳的热处理温度,得到荧光性能最好的 ZnO 纳米材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, 分析纯]、乙二醇甲醚 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, 99%)、乙醇胺 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, 99%), 国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥箱 (DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 磁力加热搅拌器 (791 型), 上海南汇电讯器材厂; 高速离心机 (CR22G 型), 日本日立公司; 微波高温马弗炉 (RAPTOR 型), 上海屹尧有限公司; X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE 型), 德国电子公司; 透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 型), 日本电子公司; 荧光光谱仪 (F-280 型), 港东科技有限公司; 氙气灯 (CEL-HXF150 型, 150W), 北京中教金源科技有限公司。

1.2 样品的制备

称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为溶质, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ 为溶剂, 配成浓度为 0.25mol/L 的溶液, 之后加入与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等摩尔量的 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ 为稳定剂, 采用保鲜膜密封, 置于烧杯中, 然后采用磁力加热搅拌器 (791 型, 上海南汇电讯器材厂) 65℃ 搅拌 2h, 室温陈化 2h。接着采用高速离心机 (CR22G 型, 日本日立公司) 离心洗涤, 重复洗涤 3~5 次, 转速 10000r/min, 5min, 然后, 采用真空干燥箱 (DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司) 100℃ 进行干燥, 直到干燥充分。接着把干燥后的粉体用玛瑙研钵研碎, 采用微波高温马弗炉 (RAPTOR 型, 上海屹尧有限公司) 以 5℃/min 的升温速率分别加热至 400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃, 并保温 60min, 随炉冷却, 即制得多晶 ZnO 纳米粉。热处理温度不同制得的多晶 ZnO 纳米粉样品见表 1。

表 1 热处理温度不同制得的多晶 ZnO 纳米粉样品

样品 编号	主要材料	浓度/ (mol·L ⁻¹)	热处理 时间/h	热处理 温度/℃
a	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	0.25	0.5	400
b	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	0.25	0.5	450
c	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	0.25	0.5	500
d	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	0.25	0.5	550
e	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	0.25	0.5	600
f	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	0.25	0.5	650

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE 型, 德国电子公司) 测试多晶 ZnO 纳米粉的物相, 以 Cu 靶, X 射线源 (40kV, 40mA), 扫描步长为 0.02°, 扫描范围 20~80°。采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 型, 日本电子公司) 对多晶 ZnO 纳米粉的尺寸和形貌进行测试, 加速电压最大为 200kV, 放大倍数为 2000~1500000X。采用荧光光谱仪 (F-280 型, 港东科技有限公司) 对多晶 ZnO 纳米粉的光学性能进行表征, 光源采用氙气灯 (CEL-HXF150 型, 150W, 北京中教金源科技有限公司), 激发波长为 280nm。

热处理温度不同制得的多晶 ZnO 纳米粉的粒径尺寸见表 2。

表 2 热处理温度不同制得的多晶 ZnO 纳米粉的粒径尺寸

样品编号	a	b	c	d	e	f
粒径尺寸/nm	25	20	40	62	71	82

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

多晶 ZnO 纳米粉的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 热处理温度不同制得的多晶 ZnO 纳米粉所有的衍射峰均与标准氧化锌 (JCPD Scard No.36—1451) 的峰相吻合, 为六方相纤锌矿结构, 表明制得的所有样品均为单一的六方相 ZnO 晶体; 随着热处理温度的升高, 样品的衍射峰 (100)、(002) 的强度变化很小, 而衍射峰 (101) 的强度相对其他衍射峰明显增强, 随着热处理温度的升高, 多晶 ZnO 纳米粉的粒径呈先减小后增大态势, 在 450℃ 条件下, 粒径最小为 20nm, 峰强最弱; 在 650℃ 条件下, 粒径最大为 82nm, 峰强最强, 研究结果表明随着热处理温度的变化, ZnO 纳米粉晶体的结晶性能发生了变化^[13]。

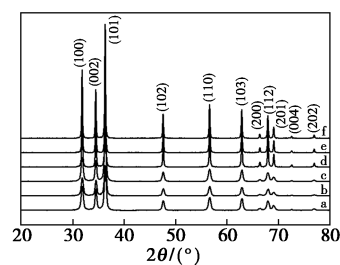


图 1 多晶 ZnO 纳米粉的 XRD 谱图

2.2 TEM 分析

多晶 ZnO 纳米粉的 TEM 图见图 2。从图可以看出, 在热处理温度为 400℃ 条件下, 制得的多晶

ZnO 纳米粉的颗粒为椭圆形,均匀性较差[见图 2(a)];在热处理温度提高到 450℃ 条件下,制得的多晶 ZnO 纳米粉颗粒的粒径明显减小,均匀性较好[见图 2(b)],图 2(b)中插图(g)出现明显的衍射环,这表明 ZnO 纳米粉是由多晶组成;在热处理温度提高到 500℃ 条件下,制得的多晶 ZnO 纳米粉颗粒的粒径增大[见图 2(c)];在热处理温度为 550℃ 条件下,多晶 ZnO 纳米粉颗粒近似为六方形态,且粒径有所增加[见图 2(d)];随着热处理温度提高到 650℃ 条件下,多晶 ZnO 纳米粉颗粒具有明显的六方形态,其粒径也不断增大[见图 2(f)],由此可知,随着热处理温度的升高,多晶 ZnO 纳米粉的粒径呈先减小后增大态势,其形状由近似椭圆形变化至六方形态,在 450℃ 条件下,其粒径最小为 20nm,在 650℃ 条件下,其粒径最大为 82nm。

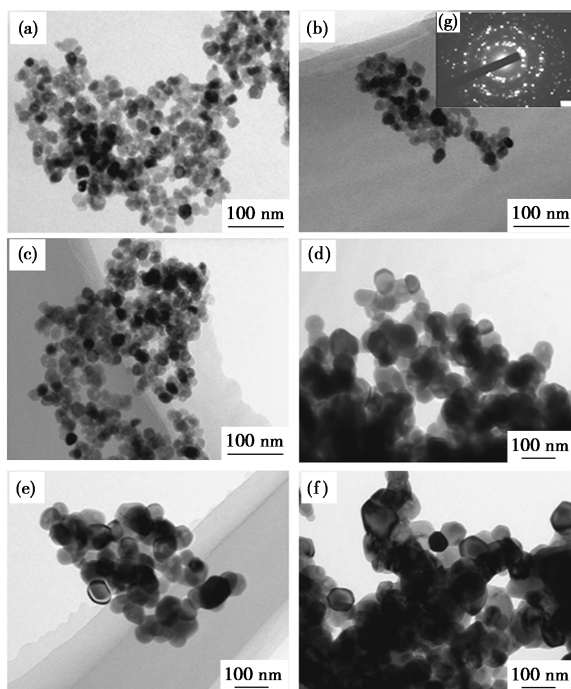


图2 多晶 ZnO 纳米粉的 TEM 图

[图(g)为选区电子衍射图]

2.3 光学性能分析

多晶 ZnO 纳米粉的荧光光谱图见图 3。从图可以看出,制得的多晶 ZnO 纳米粉的光致发光光谱类型相似,都有 3 个明显的发光峰,分别是以 398nm(3.16eV)为中心的宽而强的紫外发光峰、以 447nm(2.77eV)及 469nm(2.64eV)为中心的窄而相对较弱的蓝光发光峰,紫外发光普遍认为是带-带直接复合发光或带边自由激子复合发光^[14],其发光强度取决于 ZnO 的结晶品质,结晶品质好的 ZnO 自由激子紫外发光强度相对较高,因此制得的多晶

ZnO 纳米粉的结晶品质还是比较好的,一般认为蓝光发光是缺陷发光,通常与 ZnO 晶格中的本征缺陷氧空位(V_o)有关^[15],通常 V_o 分布在晶粒的表面,有文献表明可见光发光强度主要由 ZnO 的生成量和体表面积(S/V)决定的^[16],此实验中 ZnO 的量是一定的,所以 S/V 越大,可见光发光强度越明显,反之可见光发光强度越微弱,从表 2 可知,在热处理温度为 450℃ 条件下, ZnO 纳米粉的粒径最小为 20nm, S/V 最大,此时的可见光发光强度最强[见图中样品 b 的谱线];在热处理温度为 650℃ 条件下, ZnO 纳米粉的粒径最大为 82nm,此时的可见光发光强度最弱[见图中样品 f 的谱线];就发光强度而言,样品 b>样品 a>样品 c>样品 d>样品 e>样品 f,粒径大小为样品 b<样品 a<样品 c<样品 d<样品 e<样品 f,这和表 2 的结果很吻合,随着热处理温度的升高,多晶 ZnO 纳米粉在 450℃ 条件下,可见光发光强度最强,位置为 469nm(见样品 b),在 650℃ 条件下,可见光发光强度最弱,位置为 398nm(见样品 f),在热处理温度为 450℃ 条件下,制得的多晶 ZnO 纳米粉表现出了优异的发光性能,在制备半导体发光器件领域具有较好的应用前景。

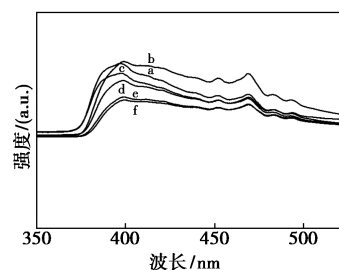


图3 多晶 ZnO 纳米粉的荧光光谱图

3 结论

(1)以六水硝酸锌和六次甲基四胺为主要原料,采用溶胶-凝胶法制备了具有纤锌矿结构的多晶 ZnO 纳米粉。

(2)随着热处理温度的升高,多晶 ZnO 纳米粉的粒径呈先减小后增大态势,其形状由近似椭圆形至六方形态转变。在 450℃ 条件下,多晶 ZnO 纳米粉的粒径最小为 20nm,在 650℃ 条件下,粒径最大为 82nm。

(3)在热处理温度为 450℃ 条件下,多晶 ZnO 纳米粉的可见光发光强度最强位置为 469nm,为制备良好的半导体发光器件提供了可能。

参考文献

- [1] Raja M, Muthukumarasamy N, Velauthapillai D, et al. Influence of copper on the morphology and properties of one dimensional ZnO nanorod structures[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 72: 102-110.
- [2] 张辉. 纳 ZnO 对涤纶织物抗紫外线整理[J]. 西安工程科技学院学报, 2006, 20(1): 1-5.
- [3] 孙彦刚, 陈志钢. 微球状 ZnO 纳米粉体的制备与气敏性能研究[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(6): 1-3.
- [4] 刘桂香, 徐光亮, 罗庆平. 自蔓延燃烧法合成 ZnO 粉体及其压敏电阻的制备[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1055-1059.
- [5] 李辉. 氧化锌光阳极染料敏化太阳能电池的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- [6] 刘鑫, 吕伟, 吕冰洁, 等. 水热法制备钼掺杂 ZnO 纳米结构及其光学特性研究[J]. 发光学报, 2013, 34(9): 1122-1127.
- [7] 贾晓林, 张海军, 谭伟, 等. 均匀沉淀法制备 ZnO 纳米粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(9): 992-995.
- [8] 徐小楠, 张秋平, 张琴, 等. 不同煅烧温度对溶胶-凝胶合成的纳米 ZnO 光催化效果的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(1): 18-23.
- [9] 王健, 邓小芝, 邱新平, 等. 熔盐法合成 ZnO 纳米微粉[J]. 中国粉体技术, 2006, 12(6): 5-8.
- [10] 廉舒, 黄炎, 史桂梅, 等. 机械化学法 ZnO 纳米粉体制备及微观结构研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2007, 29(3): 278-281.
- [11] 乔梅英, 谷永庆. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌及其光催化性能[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 1238-1240.
- [12] 徐小楠, 张秋平, 张琴, 等. 不同煅烧温度对溶胶-凝胶合成的纳米 ZnO 光催化效果的影响[J]. 材料导报 B(研究篇), 2016, 30(1): 18-23.
- [13] 李艳玲, 邓卫华, 翼克俭, 等. 纳米氧化锌的制备及粒度表征[J]. 化工新材料, 2013, 41(2): 104-105.
- [14] 肖宗湖, 张萌. ZnO 薄膜结构缺陷与发光性能研究(一)[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(6): 1322-1327.
- [15] 姚树龙. ZnO 纳米线阵列的制备及 H^+ 掺杂的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [16] 兰伟, 朋兴平, 刘雪芹, 等. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及性质的研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2006, 42(1): 67-71.

收稿日期: 2017-09-15

修稿日期: 2018-11-29

(上接第 68 页)

- [18] Pushcharovsky D Y, Merlino S, Ferro O, et al. The crystal structures of two new Ba borates: pentaborate hydrate, $Ba[B_5O_8(OH)] \cdot H_2O$, and decaborate, $LiBa_2[B_{10}O_{16}(OH)_3]$ [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2000, 306(1-2): 163-169.
- [19] Arakcheeva A V, Vinogradova S A, Pushcharovskii D Y, et al. New boron-oxygen layer in the structure of barium hydrodecaborate $Ba[B_{20}O_{33}(OH)_4] \cdot H_2O$ [J]. Crystallography Reports, 2000, 45(3): 405-409.
- [20] 张吉林, 洪广言. 稀土纳米发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2005, 26(3): 285-293.
- [21] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 55-57.
- [22] Li J, Xia S P, Gao S Y. FT-IR and raman spectroscopic study of hydrated borates [J]. Spectrochim Acta, 1995, 51A: 519-532.
- [23] 刘志宏, 尹筱莉. 钠硼解石在硼酸水溶液中沸点温度下的相转化研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2002, 30(2): 70-72.
- [24] 刘世江, 孙洪巍, 黄森森, 等. 共沉淀法制备 $Al_2O_3:Eu$ 红色荧光粉及其发光性能研究[J]. 中国陶瓷, 2007, 43(3): 22-25.
- [25] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, et al. Size-dependent chromaticity in $YBO_3:Eu$ nanocrystals: correlation with microstructure and site symmetry[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106: 10610-10617.
- [26] Koparkar K A, Bajaj N S, Omanwar S K. Effect of partially replacement of Gd^{3+} ions on fluorescence properties of $YBO_3:Eu^{3+}$ phosphor synthesized via precipitation method[J]. Optical Materials, 2015, 39: 74-80.

收稿日期: 2017-10-09

修稿日期: 2017-12-13

(上接第 72 页)

- [2] 谢富原, 罗云烽, 彭秋秋, 等. 国产碳纤维在航空应用中的关键问题[C]. 北京: 第 17 届全国复合材料学术会议, 2012.
- [3] 张锦伟. 谈 PAN 基碳纤维复丝拉伸性能测试方法的统一[J]. 高科技纤维与应用, 2017, 42(1): 48-52.
- [4] 国家标准局信息分类编码研究所. GB/T 3362—2005 碳纤维复丝拉伸性能试验方法, 中华人民共和国国家标准[S]. 北京: 中国出版社, 2005.
- [5] ASTM International. US; ASTM D4018: 1999[S]. West Conshohocken; CRC Handbook of Chemistry and Physics CRC, 1999.
- [6] International Organization for Standardization. CHE; ISO 10618: 2004[S]. Switzerland; Composites and Reinforcement Fibres, 2004.
- [7] Japanese Industrial Standards. JIS R 7608: 2007 Carbon fiber-determination of tensile properties of resin-impregnated yarn [S]. Japan: Technical Committee on Ceramics, 2007.
- [8] 张为芹, 田艳红. 高强碳纤维束丝拉伸性能测试影响因素的研究[J]. 理化检验—物理分册, 2006, 42(11): 541-553.
- [9] 赵渠森主编. 先进复合材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003, 46-48.

收稿日期: 2017-09-25

修稿日期: 2018-06-20