

Synthesis of Turbinate ZnO in Micro/Nano Scale via Microwave Heating

Bin Dong, Ting-ting Liu, Hai-bo Gong, Yong-zhong Wu, Xiao-peng Hao, Xiu-feng Cheng

State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, P. R. of China, 250100

E-mail: wuyz@sdu.edu.cn

Abstract: Turbinate ZnO in micro/nano scale was synthesized in a short time by microwave heating using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA) as raw materials. The as-prepared samples were studied by XRD, FESEM and EDS. The results showed that the typical ZnO sample was turbinate (about 1 μm long (between two ends), the diameter of the mid cylinder was about 1 μm and its height was about 300 nm). The adding amount of TEA in starting mixture is very important on the final products' morphology. The long reaction time almost has no effect on the samples' shape. The heating method and stirring is critical. The integrality of the turbinate ZnO relied heavily on the reaction temperature.

Keywords: ZnO; turbinate; microwave heating; magnetic stirring

微波加热合成陀螺状氧化锌微纳米材料研究

董斌, 刘婷婷, 巩海波, 吴拥中, 郝霄鹏, 程秀凤

山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南, 中国, 250100

Email: wuyz@sdu.edu.cn

摘要: 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA) 为原料, 采用微波加热快速反应制备出了形貌可控的陀螺状 ZnO 微纳米结构。通过 X 射线衍射、扫描电镜和能谱表征其晶体结构以及微观形貌。实验表明, 所制备的典型的陀螺状 ZnO 的两顶点间距约为 1 μm , 中间圆柱体部分直径约为 1 μm , 圆柱体高约 300 nm。起始原料中 TEA 的加入量对最终产物的形貌有至关重要的作用, 反应时间延长产物形貌无明显变化。加热方式及搅拌条件对陀螺状 ZnO 的形成很关键, 陀螺状结构的完整性受微波加热反应温度的影响较大。

关键词: ZnO; 陀螺状; 微波加热; 磁力搅拌

1 引言

ZnO 是一种重要的具有光电和压电特性的直接带隙宽禁带 (3.4 eV) 半导体材料。其激子结合能高 (60 meV), 能够有效工作于室温及更高温度, 可作为优良的半导体材料^[1]并成为国际研究的热点^[2,3,4]。ZnO 在发光二极管、太阳能电池、荧光材料、光催化材料、气敏元件、以及显示和压电材料等方面的应用显示出了巨大的潜力^[5,6]。

一般来说, ZnO 微纳米结构的制备方法可分为物理法和化学法。物理法是最早采用的微纳米材料制备方法, 是通过采用高能耗的方式制备微纳米材料。例如, Chang 等人^[7]利用射频反应磁控溅射沉积的方法制

备了纳米 ZnO 薄膜材料。Hartanto 小组^[8]在不使用催化剂的高压气氛下采用脉冲激光烧蚀成功地合成了 ZnO 纳米棒。此类物理方法制备出的微纳米材料纯度高, 但是产量低、设备成本高。

化学法是采用化学合成的方法制备 ZnO 微纳米结构, 例如, Hui Zhang 等人^[9]以十六烷基三甲基溴化铵辅助的水热方法生长出了 ZnO 纳米花。Seung-Ho Jung 小组^[10]采用声化学方法制备了棒状、盘状、圆筒状、花状和球状等形状的 ZnO 纳米晶。这类制备方法所合成的微纳米材料具有结构均匀、产量高、设备成本低等优点, 缺点是产品中极易掺入杂质, 不易得到高纯度的产品。

针对以上制备方法存在的缺点, 我们利用对环境友好的微波化学合成方法制备 ZnO 微纳米材料, 以克服上述方法的缺点。微波加热是利用微波对水的介电

资助信息: 国家自然科学基金资助项目 (50801042); “973”资助项目 (2009CB930503); 教育部重点资助项目 (No109096); 山东大学自主创新基金资助项目。

作用进行能量传递，加热过程是从物质内部开始，具有加热均匀迅速，热梯度减少，内应力降低，副反应减少，产物相对单纯，而且节能高效等优点^[11]。微波化学应用于微纳米材料的合成作为一种新奇的方法最近得到了重视，已被用于多种物质的合成研究，例如 CdS/ZnO 和 CdS/Pb₃O₄ 复合材料^[12]，CdTe/CdS 核壳量子点^[13]，ZnS 及 CdS 纳米颗粒^[14]，ZnO 微米管、微米棒、微球、纳米线和纳米带^[11,15]等。在本研究中采取了一种较为简单的化学反应策略，只加入前驱反应物，而不使用催化剂、表面活性剂和牺牲模板等，利用微波加热的方式来快速制备 ZnO，实现了对形貌的有效控制，并简要分析了反应条件对产物形貌和结构的影响。

2 实验

实验中所用原料均为分析纯，硝酸锌 [Zn(NO₃)₂·6H₂O]、三乙醇胺(N(CH₂CH₂OH)₃，TEA) 等购自国药集团上海化学试剂有限公司，使用前未经进一步纯化。去离子水做溶剂。

具体实验过程为：称量 0.4462 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 放入圆底烧瓶中，加入 50 ml 去离子水溶解，用磁力剧烈搅拌 10 min。然后滴加 2 ml TEA，再剧烈搅拌 2 min，溶液呈现无色透明状，然后再加入去离子水把溶液定容至 100 ml。将上述溶液放入微波反应器中（MAS-I 型，上海新仪微波化学科技有限公司），打开磁力搅拌，设定在 80 °C 下加热 10 min，用时 55 s 左右升温至 80 °C，温度上下波动不超过 1 °C，此时溶液变成乳白色浑浊液体。待溶液冷却至室温，5000 rpm 下离心，并用去离子水和乙醇洗涤产物各三次，并抽真空 60 °C 干燥 10 h，收集产物。实验所得产物采用 X-射线粉末衍射 (XRD, 德国布鲁克 D8 ADVANCE, CuK α 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm) 进行物相结构分析。用场发射扫描电镜 (FE-SEM, 日本 HITACHI S-4800) 对样品形貌进行表征，并利用电镜附带的能谱仪 (Horiba-EX450) 对产物成分进行分析。

3 结果与讨论

3.1 反应温度与反应时间对产物形貌的影响

由不同反应温度下得到的样品形貌 (图 1) 可以看出，80 °C 下制备的 ZnO 颗粒大小均匀，单个颗粒呈陀螺状。而在其它温度下粒度不均匀，部分颗粒没有形成两端的锥形。因此确定在 80 °C 进行制备反应。

图 2 (左) 为微波加热 80 °C 反应所得样品的 X

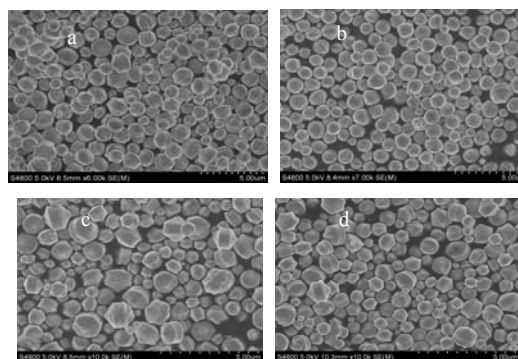


Figure 1. The as-prepared ZnO samples under different reaction temperature

图 1. 不同反应温度下制备的 ZnO (a: 70 °C, b: 80 °C, c: 90 °C, d: 100 °C)

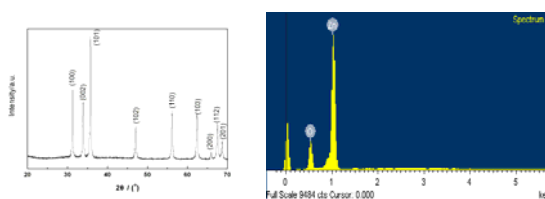


Figure 2. XRD pattern (L) and EDS (R) of ZnO sample
图 2. 所制备 ZnO 的 XRD 图 (左) 和 EDS 谱图 (右)

射线衍射谱。可以看出产物的衍射峰尖锐，强度较高，每个峰都能指标化，产物为六方晶系纤锌矿 ZnO (JCPDS No. 36-1451)。根据 Bragg 公式计算出该样品的晶胞参数 $a=0.326$ nm 和 $c=0.521$ nm，该结果与 ZnO 的标准卡片 (JCPDS No. 36-1451; $a=3.24982$ Å 和 $c=5.20661$ Å) 一致。没有发现其它杂质的特征峰，如 Zn(OH)₂、Zn(NO₃)₂·6H₂O 等。XRD 测试结果表明所得产物为纯 ZnO，结晶性好，纯度高。能谱分析 (EDS, 图 2 (右)) 表明该产物主要以 Zn 和 O 两种元素组成，且其原子数比接近 1:1，说明所得产物为纯 ZnO，与 XRD 分析结果相一致。

为了确认得到产物为纯相的 ZnO，我们还将样品在 400 °C 煅烧 3 小时后进行了对比测试，产物形貌未发生变化，XRD 和 EDS 结果与处理前基本一致。说明 80 °C 微波反应即可以得到结晶良好的 ZnO。

另外进行了不同加热时间的制备研究，5 min、10 min、30 min 和 1 h 的所得产物形貌相差无几，10 min 以后产物尺寸和形貌就几乎不再发生变化。由此可以看出，微波加热可以极大缩短反应时间。由于篇幅限制，不在此一一列出产物形貌表征结果。

3.2 TEA 的加入量对产物形貌的影响

图 3a 是在 80 °C 反应 10 min 所得典型结构的 ZnO FESEM 照片。其形貌类似陀螺状，其两个顶点之间的长度大约为 1 μm，中间圆柱体直径大约是 1 μm。整体结构可以看成是一个圆柱体的两个底面上各加上了一个同样的圆锥体所形成的复杂立体结构。中间圆柱体的高大约为 300 nm。

在制得了典型的 ZnO 陀螺状结构后，调节 TEA 的加入量，研究了 TEA 加入量的改变对产物形貌的影响。

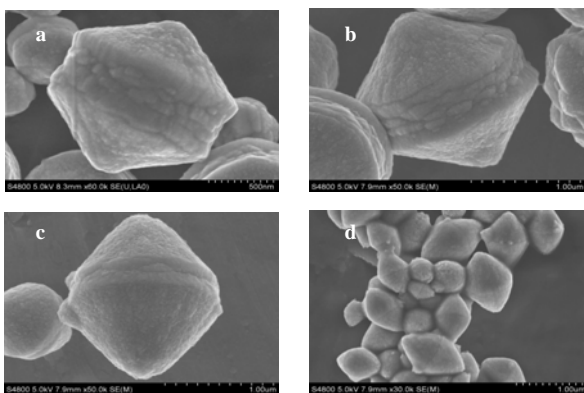


Figure 3. FESEM images of as-prepared ZnO samples synthesized with different amount of TEA

图 3 不同 TEA 用量所得 ZnO 的 FESEM 照片 (a: 2 ml, b: 1.5 ml, c: 1 ml, d: 0.5 ml)

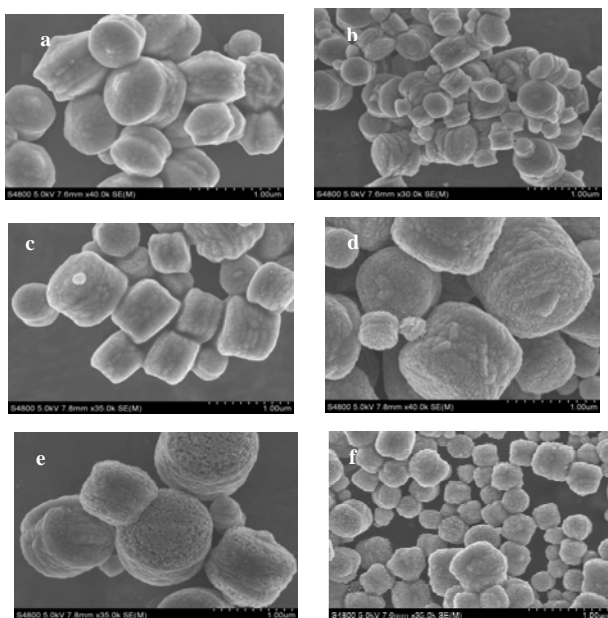


Figure 4. FESEM images of ZnO samples synthesized at 80°C for 10 min with different amount of TEA

图 4. 不同 TEA 用量所得 ZnO 的 FESEM 照片 (a: 3 ml, b: 4 ml, c: 5 ml, d: 6 ml, e: 7 ml, f: 8 ml)

对比在加入不同 TEA 的反应体系下所得产物的形貌发现，TEA 的加入量直接影响的产物形貌。随着 TEA 加入量的减少，产物形貌发生了以下变化。其一，与图 3a (2 ml TEA) 相比图 3b、c 和 d 的圆锥结构逐渐拉长了，即圆锥体的母线与其在底面的投影之间的夹角逐渐加大了，如，图 3a 中夹角约为 30°，图 3b 约为 45°，图 3c 约为 55°和图 2d 约为 65°。其二，两个圆锥体之间的圆柱体的高逐渐变小，图 3a 中高度为 300 nm 左右，图 3b 为 200 nm 左右和图 3c 约为 100 nm，图 3d 中圆柱体则消失，成为两个圆锥体倒扣成的结构。最后，从产物整体上看形貌的改变，随着 TEA 加入量的减少，产物粒径逐渐变小。

随着 TEA 加入的量的增加，ZnO 的形貌又有了较大改变。即圆锥结构被压缩直至消失，图 4a 的圆锥比图 3a 中的相比被压扁了，即圆锥体的母线与其在底面的投影之间的夹角变小了。图 4b-f 则不再具有圆锥体结构，变成规则的圆柱体结构了。并且随着 TEA 加入量的增加，圆柱体的高与底面半径的比值不断增大，但是再加入大量 TEA 后，图 4f (8 ml TEA) 得到产物的形貌变得很不规则。

3.3 其他加热方式所制备的 ZnO 结构

用制备图 3a 典型结构的反应物配比，采取其他的加热方式得到了为 ZnO (图 5(d))，但未能得到陀螺状 ZnO 结构。如图 5a、b 和 c 所示，分别为用油浴 80 °C 加热 10 min、电热炉中水热 160 °C 反应 1 h 和微波(不用磁子搅拌) 80 °C 加热 10 min 所得产物均非陀螺形。

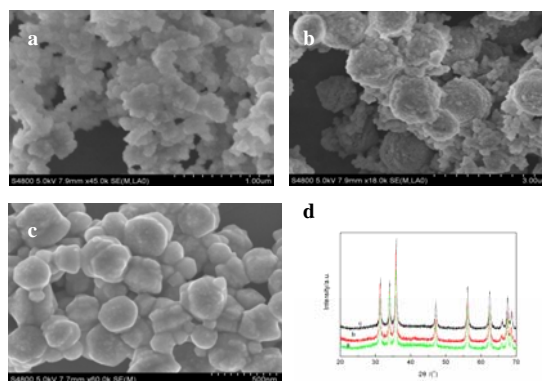


Figure 5. FESEM images of ZnO samples synthesized with different heating method

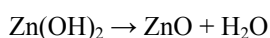
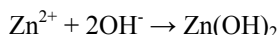
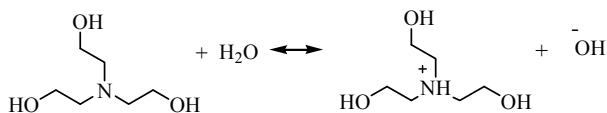
(a) Oil bath 80°C, 10 min; (b) Hydrothermal 160°C, 1 h; (c) Microwave heating 80°C, 10 min without stirring; (d) XRD

图 5. 不同加热方式所得 ZnO 的 FESEM 照片和产物 XRD 图 (a)油浴 80°C 加热 10 min; (b)电热炉中水热 160°C 加热 1 h; (c)微波(不用磁子搅拌) 80°C 加热 10 min; (d) XRD

从不同加热方式的实验结果对比可以发现，本实验中微波加热和磁子搅拌对得到陀螺状 ZnO 结构是必不可少的。

3.4 陀螺状 ZnO 生长机理探讨

三乙醇胺在 ZnO 的合成过程提供了羟基阴离子，三乙醇胺碱性比氨低，是弱碱，在弱碱条件下 ZnO 形成的反应式如下所示：



加入弱碱 TEA 的反应溶液的 pH 值约为 9.1，大部分 Zn 以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体的形式存在，当把溶液加热到 80 °C 时， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体开始分解成氧化锌晶核^[16]。

TEA 在一定程度上可以起到阳离子表面活性剂的作用，由于库仑力的作用可以与部分 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 形成配体。形成的配体有能力选择性吸附在一些具体的 ZnO 晶核的晶面上，然后抑制氧化锌晶体各向异性生长，它可以推动 ZnO 晶核在溶液中形成十分稳定和均匀的纳米颗粒。在反应的初级阶段，微波迅速使溶液体系温度达到 80 °C，再加上 TEA 也促进自发成核的速率，溶液内自发成核的速率远大于晶体生长的速率，因此在反应的开始阶段溶液中形成了大量的晶核，它们均匀分散在溶液中。

当反应进行到一定的阶段时， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体分解成 ZnO 晶核与 ZnO 晶核的溶解达到平衡，ZnO 的晶体的生长速率开始超过自发成核速率。溶液中遍布的纳米晶在热运动下发生相互作用，共用晶面发生粘联或合并，松散的聚集成锥体结构。由于各向异性聚集过程在结构和能量是易于发生的，这促使小颗粒进行粘联或合并，以形成较大的晶体^[17,18]。

此外，少量的 TEA 分子在水溶液中能水解释放 OH^- 从而形成 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 \text{H}^+$ 复合物，它们可以通过范德华相互作用吸附在 ZnO (001) 晶面上，作为 ZnO 成核和生长的缓冲层，所以说 TEA 对 ZnO 这种特殊形貌的形成起着重要作用。

另外微波这种加热方式也对产物形貌有着重要作用。我们用其他的加热方式，如油浴加热和水热方法制备的 ZnO 则不会形成图 2a 中的陀螺状 ZnO 结构。

而且在微波加热 80 °C 无磁子搅拌的情况下，也无法得到陀螺状的 ZnO 结构。所以在形成陀螺状结构时可能还包括磁子搅拌在搅拌时形成的磁场的作用。这个形成的磁场对 TEA 形成的 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 \text{H}^+$ 复合物和 ZnO 纳米晶的微弱磁极产生了一定的作用，并且微波作为一种电磁波在加热时也形成特殊的磁场，可能对 ZnO 陀螺状形貌的产生有一定的效应。

总之，陀螺状 ZnO 结构的可能形成过程如下。首先，通过微波瞬时加热，溶液迅速升温至反应温度，然后开始自发成核生成 ZnO 纳米晶；其次，通过 TEA 和反应物浓度的变化，自发成核与晶体生长达到平衡；再次，通过磁子的机械搅拌和 TEA 形成的复合物的作用，纳米晶在热运动下发生粘联或合并，松散的聚集成锥体结构；最后，纳米晶进一步聚集和生长，形成了最终的陀螺状 ZnO 结构。

4 结论

采用微波加热制备了陀螺形状 ZnO 微纳米结构，用 XRD 检测其物相组成，结构表明产物为六方晶系纤锌矿的 ZnO，并计算出其晶格常数，与文献值一致；EDS 测试结果也表明产物为纯 ZnO。用 FESEM 对所制备产物进行了形貌表征，典型的陀螺状结构 ZnO 的顶点间距约为 1 μm，中间圆柱体部分直径约为 1 μm，圆柱体高约 300 nm。从低到高调节溶液中 TEA 的含量，产物形貌变化明显，从开始的双锥到中间柱体出现，柱体逐渐拉长，最后锥体消失成为圆柱。微波反应速度较快，反应时间延长产物形貌无明显变化。加热方式及磁子搅拌对陀螺状 ZnO 的形成至关重要，相同反应物配比，利用不同加热条件进行对比实验，仅在微波加热并用磁力搅拌的条件下可以得到陀螺状结构。本实验表明利用微波加热可以通过快速反应制备形貌可控的 ZnO 微纳米材料，与传统水热法等方法相比，具有反应迅速、节省能源的特点，其应用前景广阔。

5 致谢

感谢山东大学晶体材料国家重点实验室提供的实验测试条件以及自然科学基金的支持。

References (参考文献)

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K et al. Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(3): 293-340.
- [2] Service R F. Will UV lasers beat the blues [J]. Science, 1997, 276: 895-897.

- [3] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho et al. Random laser action in semiconductor powder [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(11):2278-2281.
- [4] H. Cao, J. Y. Xu, Y. G. Zhang, et al. Spatial confinement of laser light in active random media [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(24): 5584-5587.
- [5] Honghui Guo, Zhonghua Lin, Zengfang Feng, Lingling Lin and Jianzhang Zhou. White-Light-Emitting Diode Based on ZnO Nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (28): 12546–12550.
- [6] Marcel Lucas, Wenjie Mai, Rusen Yang, Zhong Lin Wang, and Elisa Riedo. Aspect Ratio Dependence of the Elastic Properties of ZnO Nanobelts [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7 (5): 1314–1317.
- [7] J. F. Chang, H. L. Wang and M. H. Hon. Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 211(1-4): 93-97.
- [8] Hartanto A. B., Ning X., Nakata Y., Okada T. Growth mechanism of ZnO nanorods from nanoparticles formed in a laser ablation plume [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2004, 78 (3): 299-301.
- [9] Hui Zhang, Deren Yang, Yujie Ji, et al. Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(13):3955-3958.
- [10] S. H. Jung, E. Oh, K. H. Lee, et al. Sonochemical Preparation of Shape-Selective ZnO Nanostructures [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(1): 265-269.
- [11] Hongbin Cheng, Jiping Cheng, Yunjin Zhang, and Qingming Wang. Large-scale Fabrication of ZnO Micro-and Nano-Structures by Microwave Thermal Evaporation-Deposition [J]. *J Cryst Growth*, 2007, 299(1): 34-40.
- [12] Mingwang Shao, Qing Li, Bo Xie, Ji Wu, Yitai Qian. The synthesis of CdS/ZnO and CdS/Pb3O4 composite materials via microwave irradiation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78 (1): 288-291.
- [13] Yao He, Haoting Lu, Liman Sai, et al. Microwave-Assisted Growth and Characterization of Water-Dispersed CdTe/CdS Core-Shell Nanocrystals with High Photoluminescence [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (27): 13370-13374.
- [14] Rong He, Xuefeng Qian, Jiang Yin, et. al. Formation of monodispersed PVP-capped ZnS and CdS nanocrystals under microwave irradiation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 220(1-3): 151-157.
- [15] Zhenfeng Zhu, Dong Yang, Hui Liu, et al. Synthesis and influence factors of ZnO self-assembled microspheres via microwave hydrothermal method [J]. *J. Func. Materials*, 2010, 41(1), 55-58.
朱振峰, 杨冬, 刘辉, 孙洪军, 张建功, 郭丽英, 氧化锌自组装微球的微波水热合成与影响因素 [J]. *功能材料*, 2010, 41(1), 55-58.
- [16] Y. Tak, K. Yong. Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 19263-19269.
- [17] Hui Zhang, Deren Yang, Dongsheng Li, et al. Controllable Growth of ZnO Microcrystals by a Capping-Molecule-Assisted Hydrothermal Process [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5: 547-550.
- [18] Jinping Liu, Xintang Huang, K. M. Sulieman, et al. Solution-Based Growth and Optical Properties of Self-Assembled Monocrystalline ZnO Ellipsoids [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 10612-10618.