

DDAB 修饰纳米氧化锌的合成及 XANES 研究*

吉云亮¹ 胡蓉² 吴自玉^{2;1)} 郭林¹ 徐惠彬¹
张静² 谢亚宁² 胡天斗²

1(北京航空航天大学材料工程学院 北京 100083)

2(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用改进的反胶束法合成了半导体纳米级氧化锌,表面由 DDAB(双十二烷基二甲基溴化铵)修饰.改进的方法与传统方法的区别是反胶束法中所需要的水是由含水的锌盐直接提供,在有机溶剂中直接形成了微反应池. TEM(透射电子显微镜)照片证实了氧化锌的尺寸为纳米级,其粒径可由锌盐和 DDAB 的使用量之比来控制.并用基于北京同步辐射的 X 射线吸收近边结构谱来研究纳米材料的表面结构重组和畸变性质等.

关键词 纳米材料 氧化锌 DDAB 反胶束法

纳米尺寸材料是化学家和材料学家研究的重点内容.近年来,在纳米范畴的研究成果已经使纳米材料成为一门崭新的科研领域.当材料的尺寸降至纳米级时,材料的许多物理性能,如熔点、磁性能、介电性能、光学性能、催化性能等都比其相应的体相材料有大幅度的变化.正是由于纳米材料的几种介观效应(小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等),从而使某些在宏观状态下材料的物理规律,在介观状态下需要重新进行探讨^[1].

氧化锌是一种大量应用的半导体材料,在光学、微电子学、显示技术、催化工程、压电材料等方面有许多重要的用途^[2,3].近年来纳米氧化锌的发光性能一直激励着研究者的兴趣,当氧化锌的粒径降至纳米尺寸时,在光或电场的激发下,在可见光的绿光区域有较强的荧光发射^[4],而当纳米氧化锌与介孔 SiO₂ 复合时,其绿光区域的荧光强度比相应的纳米 ZnO 块体材料增强 50 倍^[5],当其与 BN 介孔材料复合时可提高近 1000 倍^[6].氧化锌在光学和电子学方面的特殊性能与其尺寸、材料的结构、微观的排列方式有着直接的关系.许多新的性能可以通过改变材料的尺寸和排列方式得到改善,这些性质已经

在光学微器件上得到了充分的展现.

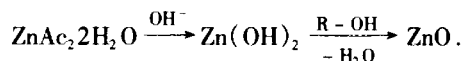
制备纳米级氧化锌的方法有很多,许多分类方法大体上将其分为物理法和化学法两种,典型的方法有溶胶-凝胶法、水热法、机械法、电子束法、热解法、反胶束法等^[7-9].在这些合成路线中,反胶束法是一种能够制备储存稳定,且粒度比较均匀的化学方法^[9].

本实验介绍了一种改进的反胶束法,在有机溶液中,采用表面活性剂 DDAB 为包覆剂,成功地合成了纳米级的氧化锌.这个方法与传统的反胶束法有一些不同点,在传统的反胶束法中,水、油、表面活性剂是必须的 3 种物质.具体过程是将反应物质溶解在水中,然后将此溶液分散在溶有表面活性剂的油中,便形成了微反应池^[10].本实验是将含结晶水的锌盐研磨后溶解在溶有表面活性剂的油中,形成微反应池,然后滴加另一种反应物如氢氧化钠或氢氧化锂等的醇溶液,在微反应池中脱水得到氧化锌.其特点是在微反应池中一步即可生成氧化锌,不需要额外的热处理或者回流等后处理工艺.在微反应池中进行的反应过程如下所示:

2002-06-14 收稿

* 国家自然科学基金杰出青年基金及中国科学院百人计划基金资助

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn



采用这种改进的反胶束法,可以在微反应池中直接生成氧化锌,所以这种方法有两个优势:一是反应的可控因素少,在反应中不必考虑锌盐水溶液浓度的影响,在实验中调节锌盐和表面活性剂的用量比可以实现对产物粒径的控制;二是不需要后处理工艺.

X 射线吸收精细结构谱学(XAFS)是 20 世纪 70 年代发展起来研究特定原子近邻结构的最有效方法,它的基本原理是吸收 X 光的原子激发出的光电子与最近邻和次近邻原子发生多重散射(相互作用)以此来确定吸收原子附近的定域结构(短程和中程序),如键长,键角,配位数以及配位原子种类等.研究对象可以是晶体,非晶体(包括准晶),液态,气态以及原子团簇.对于研究小尺寸材料结构特性(纳米量级),掺杂原子的分布以及诱导的定域结构畸变,材料表面的研究(表面吸收分子的取向及化学键,界面的电子和原子结构,界面的结构重组等)很有价值.因而它被广泛用于材料科学,生命科学,环境科学,凝聚态物理等领域.本文介绍了用 XANES(X 射线吸收近边结构)方法来研究 ZnO 纳米相表面结构重组和畸变,为改善 ZnO 纳米材料特异性提供理论依据.

1 实验部分

1.1 样品制备

将一定量的有机溶剂、DDAB 和 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到 3 个烧瓶中,溶解成为无色透明的溶液.另取分析纯氢氧化钠或氢氧化锂配制成醇溶液,在快速搅拌条件下将此溶液滴加至上述的无色透明溶液中,加完后继续搅拌 30 分钟,有白色沉淀生成,将此沉淀离心分离,然后用去离子水洗涤 3 次,干燥后得到白色粉末.测试 TEM 所用的样品是将未离心分离的原始反应液用乙醇稀释后滴在蒸有碳膜的铜网上,待溶剂挥发后得到样品.XRD 和 XANES 的测试直接使用分离后得到的白色粉末.

由制备方法可知,通过控制锌盐与 DDAB 用量的比值(定义 $R = \text{Zn}^{2+} / \text{DDAB}$)可以得到不同颗粒直径的氧化锌,为了测定 R 值对氧化锌粒度的影响,在实验中设计了 2 种不同 R 值的样品(见表 1):

表 1

样品编号	R 值/mol
1	0.005
2	0.02

1.2 实验方法

氧化锌颗粒的粒径使用 TEM 来表征,所用仪器型号为 Hitachi 800, 150kV.

在型号为 Japan D/max 2200 PC 的 XRD 上测定了氧化锌的结构,并根据衍射峰的衍射角和半高宽数据估算氧化锌的粒度.

XAFS 实验是在北京正负电子对撞机(BEPC)同步辐射室 4W1B 光束线的 EXAFS 实验站进行的.采用透射法对 ZnO 体相和样品纳米相 Zn 的 K 吸收边进行研究.储存环电子能量为 2.2GeV,平均流强为 90mA.通过调节双晶单色仪 Si(111)来消除高次谐波造成的不利影响.探测器为样品前后的两个电离室.两电离室均充有氮气(75%)和氩气(25%)的混合气体.吸收谱扫描范围为 9.5—10.7keV.

2 结果与讨论

2.1 TEM 测试

图 1 是样品 1 和 2 的电镜图样,从图中可以看到两种形态的氧化锌.样品 1 和样品 2 的电镜结果显示氧化锌的颗粒直径分别约为 5nm 和 10nm.由此可知,当调节不同的 R 值时,可以获得不同颗粒大小的氧化锌.由电镜中测量的颗粒的大小和 R 值的对应关系可以得到,当 R 值增加 3 倍时,所得氧化锌的粒度增大 1 倍.这是因为当表面活性剂分子在有机溶剂中的浓度增大时,为了降低体系的能量,表面活性剂分子由较大的球状堆集较小的球状堆集,球内的区域就是反应进行的场所.因此,产物的最终形态也与微反应池的相同.

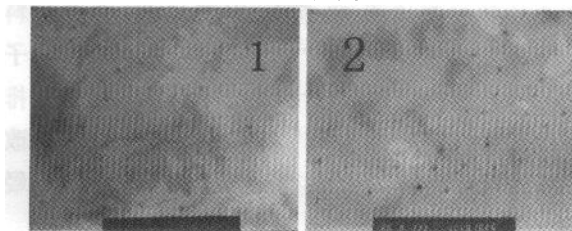


图 1 调节 R 值得到不同形态和粒径的纳米尺寸氧化锌
1) 颗粒直径为 3—5nm(放大倍数:200k); 2) 颗粒直径为 7—10nm(放大倍数:100k).

由纳米级氧化锌不同的粒径照片可以得到如下的结论:调节 R 值可以直接控制产物的粒径和形态.

2.2 X 射线衍射结果

图 2 和图 3 是纳米级和体相氧化锌的 X 射线衍射数据. 图 2 的衍射峰比体相的氧化锌明显的宽化, (100)、(002) 和 (101) 晶面的衍射峰已出现部分叠加, 这种展宽现象是由于晶粒尺寸减小到纳米尺度时, 衍射晶面数目有限的原故^[11]. 将图中的衍射数据和标准图谱对照可知纳米氧化锌的结构为六方晶系纤锌矿氧化锌结构.

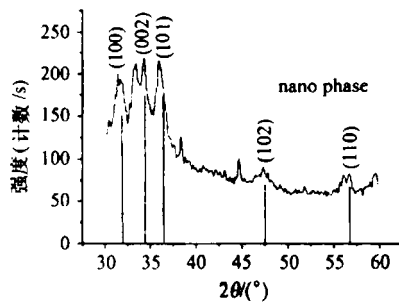


图 2 纳米相的 X 射线衍射图谱

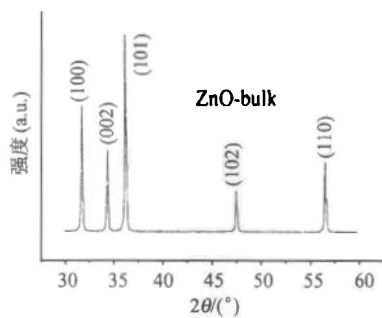


图 3 体相氧化锌的 X 射线衍射图谱

图 3 中的直线是体相氧化锌的标准晶面 XRD 值. 样品 3 的大概尺寸可由德拜 - 谢乐公式推算^[12]:

$$T = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta_B),$$

式中 T 为氧化锌晶粒的粒度, λ 为入射 X 射线的波长 (1.5406\AA), β 为衍射峰的半高宽, θ_B 是布拉格衍射角. 在图 4 中取 36.15° 的衍射峰, 半高宽为 1.035, 忽略衍射仪误差, 计算得到样品 3 的尺寸大约为 16.4nm, 此结果与电镜观察的结果一致.

2.3 XAFS 结果研究

XAFS 是一种同步辐射特有的近程结构分析方法, 它与长程有序无关. 因而, 它比 XRD 方法适用

范围更广. XANES 现象不依赖于晶体结构, 所以非常适合于 ZnO 体相和纳米相的对比研究, 以此探究 ZnO 纳米的实用价值.

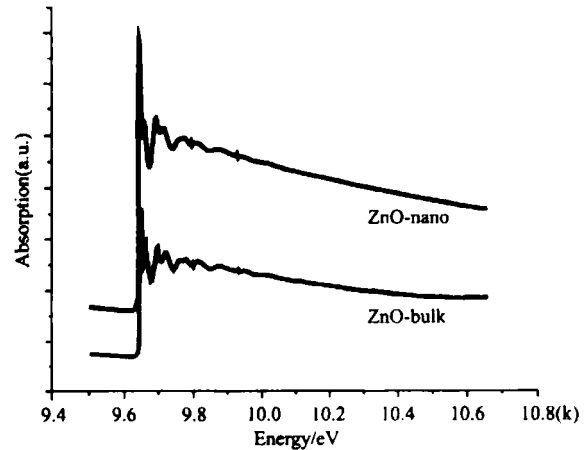


图 4 ZnO 体相和纳米相 XAFS 谱图

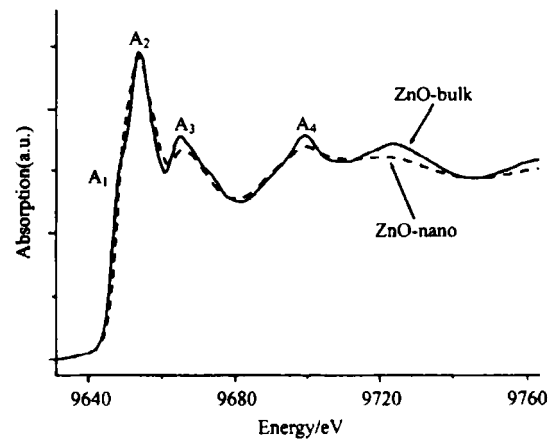


图 5 ZnO 体相和纳米相 XANES 谱图

图 4 为 ZnO 体相和纳米相的原始 XAFS 谱图. 经过背底扣除和归一化, 然后对 X 射线近边吸收谱图进行放大后得到图 5. 由图 5 中的数据可以发现, ZnO 从体相变为纳米相时, A_3 和 A_4 以及高能部分的跃迁峰发生了明显的宽化, 而且在纳米相中没有出现 A_1 峰. 这些差异可以从以下两个方面加以解释: (1) ZnO 从体相变到纳米相时, 比表面积大幅度增加, 处于表面态的原子数分数增加, 这样多的表面态原子会具有更多的悬键、空位、吸附原子等晶格缺陷, 对于纳米相来说, 表面的吸收原子对吸收谱有很大影响. Zn 原子和近邻原子的结构发生了重组, 因而近邻原子对吸收原子的多重散射 (MS) 路径被破坏, MS 效应也随之减弱, 从而引起相应峰的宽化. (2) 当 ZnO 的粒度降到纳米级时, 在未进行热处理或相应的应力释放前, 颗粒的内部将受到表面压力

的作用,颗粒越小,所受压力越大,这样大的压力使得晶胞的结构发生了畸变,晶格参数也有所变化,原子量级内的静无序和键角改变造成了体相和纳米相的吸收谱之间的差异,我们在 PVP 修饰的纳米氧化锌微粒的 EXAFS 试验中也观察到了类似的结果^[12].

3 结论

本实验用改进的微乳液法合成了由表面活性剂

DDAB 修饰的纳米级球状颗粒氧化锌. TEM 测试证实了氧化锌的形状为球状,从其电镜图样计算了颗粒的大小. 对所制备的纳米氧化锌进行了 XRD 衍射测试,从晶面衍射数据证实产物的结构是六方晶系纤锌矿结构. XAFS 实验说明了随着 ZnO 从体相到纳米相颗粒的改变,比表面积增加,表面晶格结构发生重组.

参考文献 (References)

- 1 ZHANG Li-De, MOU Ji-Mei et al. *Nanomaterials and Nanostructure*. Beijing: Science press, 2001 (in Chinese)
(张立德,牟季美等. 纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社, 2001)
- 2 Kovtyukhova N I, Gorchinskiy A D et al. *Materials Science and Engineering*. 2000, **B69**—70:424—430
- 3 Joshy Jose, Abdul Khadar M. *Nano Structured Materials*, 1999, **11** (8):1091—1099
- 4 Monticone S, Tufeu R, Kanaev A V. *J. Phys. Chem.*, 1998, **B102**: 2854—2862
- 5 Mo C M, LI Y H, LIU Y S et al. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(8):4389
- 6 Liu J F, Yao L Z, Yea C H et al. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **223**:535—538
- 7 Takuya Tsuzuki, McCormic Paul G. *Scripta Mater.*, 2001, **44**:1731—1734
- 8 WU Run, XIE Chang-Sheng, XIA Hui et al. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **217**:274—280
- 9 GUO Lin, YANG Shi-He, YANG Chun-Lei et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**:2901
- 10 Maurizio Olla, Maura Monduzzi, Luigi Ambrosone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **160**:23—36
- 11 ZHANG X T, ZHUANG J Q, REN Y L et al. *ACTA Physico-Chemica Sinica*, 2000, **16**(7)
- 12 GUO Lin, YANG Shi-He. *Applied Physics Letters*, 2000, **76**(20)

XANES Investigation of Synthesized Nano-ZnO Capped by DDAB*

JI Yun-Liang¹ HU Rong² WU Zi-Yu^{2,1)} GUO Lin¹ XU Hui-Bin¹
ZHANG Jing¹ XIE Ya-Ning² HU Tian-Dou²

1(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Astronauts and Astronautics, Beijing 100083, China)

2(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract Nano-sized semiconductors ZnO were synthesized with an upgraded reverse micelles by using DDAB (Didodecyl-dimethyl-ammonium bromide) as capped surfactants. The main advantage of this procedure is that the water needed to form micro reactors comes directly from intra-molecule of Zn salt. The radius of nano-sized ZnO can be controlled by changing the concentration ratio of Zn salt and DDAB in organic solvent, and monitored by TEM images. XAFS spectroscopy is then used to recognize the distortion and the recombination on the surface of nanomaterial.

Key words nanomaterial ZnO, DDAB, reverse micelles

Received 14 June 2002

* Supported by National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholar(10125523) and 100 Talents Programme of CAS

1) E-mail: wuzy@ihep.ac.cn