

表面活性剂对合成纳米 ZnO 形貌 及光致发光性能的影响研究

郭强强, 王忠旭, 胡梦杭, 程晓琳, 张依琳

(唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000)

摘要:以醋酸锌和氢氧化钠为原料, 采用水热合成法制备纳米 ZnO, 并研究表面活性剂的种类对纳米 ZnO 形貌以及光致发光性能的影响。通过红外光谱(IR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和光致发光谱(PL)测试对样品进行表征, 结果表明, 相比阴离子表面活性剂, 添加阳离子表面活性剂制备出的纳米 ZnO 的形貌以及光致发光性能更佳。

关键词:水热法; 纳米 ZnO; 表面活性剂; 形貌和光致发光性能

中图分类号:O611.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2018)03-0035-05

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2018.03.008

A Study of the Effects of Surfactants on the Morphology and Photoluminescent Property of Synthesized Nano ZnO

GUO Qiang-qiang, WANG Zhong-xu, HU Meng-hang, CHENG Xiao-lin, ZHANG Yi-lin

(Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

Abstract: The authors of this paper prepared nano ZnO by the hydrothermal synthesis method with zinc acetate and sodium hydroxide as raw materials, and studied the effect of the types of surfactants on the morphology and photoluminescent property of nano ZnO. The samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (IR), X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL). The results show that compared with anionic surfactants, the morphology and photoluminescent property of nano ZnO prepared by adding cationic surfactants are better.

Key Words: hydrothermal method; nano ZnO; surfactant; morphology and photoluminescent property

ZnO 是一种直接宽带隙半导体材料, 因具有良好的光电和压电性能, 以及优良的化学稳定和热稳定等特性, 在光催化、制药等方面均有广泛应用^[1]。

纳米 ZnO 因其颗粒尺寸的细微化, 使其具

有宏观物体所没有的表面效应、量子尺寸效应以及高透明度等特点^[2], 但是其颗粒较易团聚。为了使制备的纳米 ZnO 颗粒的形貌以及光致发光性能更为优良, 可以在制备的过程中通过添加表

基金项目:河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2016302); 唐山师范学院科学研究基金项目(2016A09); 唐山师范学院重点建设学科(2015XK03)

作者简介:郭强强(1982—), 男, 河北唐山人, 讲师, 博士, 主要从事清洁能源利用及绿光化工研究。

面活性剂到纳米材料前驱物,使溶液的表面张力下降,表面能变小,进而使分散体系中粒子的聚集程度降低^[3],能够让分散体系保持相对稳定。

王书媚^[4]等指出如果在沉淀过程中添加表面活性剂,就可以抑制前驱体的长大和团聚,并能制备出粒径小、粒径分布范围窄、品质更高的纳米 ZnO 材料。王赛^[5]等采用均相沉淀法制备纳米 ZnO,研究结果表明,添加了复合型表面活性剂以及阴离子型表面活性剂的纳米 ZnO 分散性能优于添加了非离子表面活性剂的纳米 ZnO 分散性能。王艳香^[6]等利用水热合成法制备纳米 ZnO,结果表明添加了十六烷基三甲基溴化胺、聚乙烯醇、十二烷基硫酸钠和聚丙烯酰胺所制得的纳米 ZnO 是棒状形貌,而添加了乙酰苯胺和三聚磷酸钠所制得的纳米 ZnO 是片状结构的形貌。

本研究选用了十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸钠等阴离子型表面活性剂和十六烷基三甲基溴化胺阳离子型表面活性剂,采用简单的水热合成法,制备出了形貌和尺寸均匀的纳米 ZnO 粉体,从而通过实验分析表面活性剂的种类对纳米 ZnO 的形貌以及光致发光性能的影响。

1 实验

选用氢氧化钠作为碱源,醋酸锌为锌源,采用水热合成法并通过添加阳离子型、阴离子型表面活性剂来制备纳米 ZnO 粉体。反应温度控制在 160 ℃,反应时间为 10 h,控制锌源和碱源物质的量之比为 1 : 15。添加的阴离子型包括:(a)十二烷基苯磺酸钠、(b)十二烷基硫酸钠、(c)柠檬酸钠,阳离子型表面活性剂为十六烷基三甲基溴化胺。

对制备的样品进行红外光谱(IR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、光致发光谱(PL)进行表征,探索表面活性剂的种类对纳米 ZnO 的形貌以及光致发光性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 阴离子表面活性剂对纳米 ZnO 合成的影响

图 1 为分别添加阴离子表面活性剂(a)十

二烷基苯磺酸钠、(b)十二烷基硫酸钠、(c)柠檬酸钠制备的纳米 ZnO 的透过率红外谱图。由图 1 可知,波数在 540 cm^{-1} 左右的地方是 ZnO 的特征谱峰,由于晶体中存在 Zn-O 键,Zn-O 键的伸缩振动导致特征峰的出现,这说明实验成功合成出了纳米 ZnO。除此特征峰外,波数在 1 600 cm^{-1} 处有微弱的吸收峰,这是由于样品中存在表面吸附水分子的 O-H 弯曲振动所致^[7]。另外,波数在 3 427 cm^{-1} 左右的地方为典型的-OH 的吸收峰,是由-OH 的伸缩振动所致,说明样品中含有部分-OH。添加这三种阴离子表面活性剂合成出的纳米 ZnO 在 540 cm^{-1} 出现特征峰强度较大,说明添加此类型表面活性剂制备出的 Zn-O 键能大,在 1 400 cm^{-1} 左右添加柠檬酸钠制备出的纳米 ZnO 中出现较大 C-H 键的杂峰,说明添加柠檬酸钠后制备的纳米 ZnO 粉体中仍然具有一定量的有机模板剂。

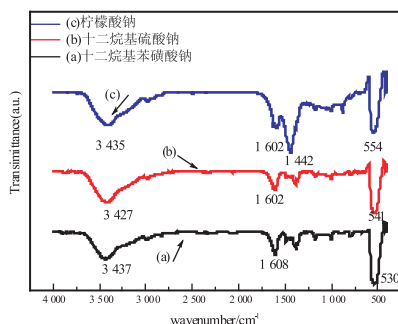


图 1 添加阴离子表面活性剂制备的纳米 ZnO 的透过率红外谱图

图 2 为分别添加阴离子表面活性剂(a)十二烷基苯磺酸钠、(b)十二烷基硫酸钠、(c)柠檬酸钠制备出的纳米 ZnO 的荧光谱图。由图 2 可知,分别添加三种表面活性剂后制备出的纳米 ZnO 在 390 nm 左右处有近紫外发射峰,纯 ZnO 紫外发射峰在 380 nm 处^[8],说明发射峰有明显的红移。紫外发射峰一般可归于 ZnO 晶体中自由激子的近边带发射,紫外发射强度越高,意味着晶体的结晶质量越高。添加(a)合成出的纳米 ZnO 的近紫外发射峰强度更大,表明添加(a)合成出的纳米 ZnO 结晶质量较高。在分别添加(a)(b)(c)制备出纳米 ZnO 的光致发光谱中,在 470 nm 和 533 nm 左右处还有绿

光发射峰,蓝-绿光发射峰与 ZnO 内部的深能级缺陷有关,产生的原因还没有定论,或许是由于单离子化的氧空位、锌空位等本征缺陷造成的。另外,紫外发射峰强度和绿光发射峰强度的比值越大,意味着晶体中的缺陷程度越差,结晶质量越高^[9-10]。

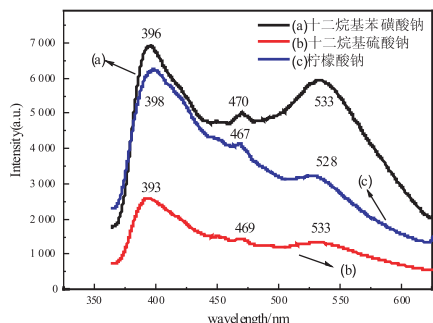


图2 添加阴离子表面活性剂制备纳米 ZnO 的荧光谱图

2.2 阳离子表面活性剂对纳米 ZnO 合成的影响

图3为添加十六烷基三甲基溴化铵制备而成的纳米 ZnO 的透过率红外谱图。由图3可知,波数在 546 cm^{-1} 处出现的特征峰被认为是纳米 ZnO,这表明合成出了纳米 ZnO 粉体,在 3408 cm^{-1} 处出现的谱峰被认为是-OH 或者 H_2O 的吸收峰,在 1634 cm^{-1} 处有较大的峰产生,这是由于样品中存在表面吸附水分子的 O-H 弯曲振动所致。在 1400 cm^{-1} 处峰为 C-H 键的杂峰。

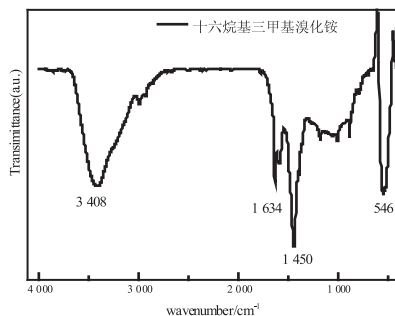


图3 添加阳离子表面活性剂制备的纳米 ZnO 的红外谱图

图4为十六烷基三甲基溴化铵阳离子表面活性剂制备的纳米 ZnO 的荧光谱图。由图4可以看出,在 398 nm 处有近紫外发射峰,且近

紫外发射峰的强度较大,同时光致发光谱在 470 nm 处和较宽的 531 nm 处有绿光发射峰,其原因可能是与束缚激子发光以及晶体的结构缺陷和含有杂质有关,其中结构缺陷主要来自 ZnO 生长过程中所需的氧供给量不足。总体而言,结晶质量与紫外发射峰强度和绿光发射峰强度的比值有关,比值越大,其晶体的缺陷程度越差,结晶质量越高。通过计算可得比值大约是 2.1,表明与加入阴离子表面活性剂相比,加入阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵合成的纳米 ZnO 的结晶质量更好。

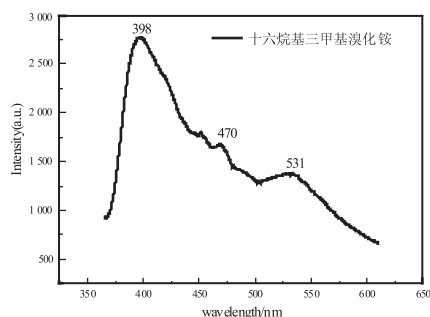


图4 添加阳离子表面活性剂制备的纳米 ZnO 的荧光谱图

2.3 X-射线衍射分析

通过 X-射线衍射测试,可了解生成样品中的成分和晶体的结构,结果如图5所示。(a)表示未添加表面活性剂的样品,(b)表示添加了十二烷基苯磺酸钠,(c)表示添加了十六烷基三甲基溴化铵的样品。结果显示,所有衍射峰的位置所显示的数据都和 ZnO 标准 JCPDS 卡(NO. 036-1451)的数据相吻合,属于六方纤锌矿结构,无其他杂峰,表明所有的产品纯度较高^[11]。加入表面活性剂与未添加表面活性剂的纳米 ZnO 结构对比,峰形更加尖锐,说明结晶性更好,同时衍射峰强度也略低一些,表明尺寸变小^[12]。

2.4 电镜谱图分析

图6中(a)(b)(c)分别表示为未添加表面活性剂以及加入十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵制备的纳米 ZnO 的电镜图。由图6可知,未添加表面活性剂制备出的纳米 ZnO 的微结构是六棱柱状,添加十二烷基苯磺酸钠和十六烷基三甲基溴化铵制备的纳米

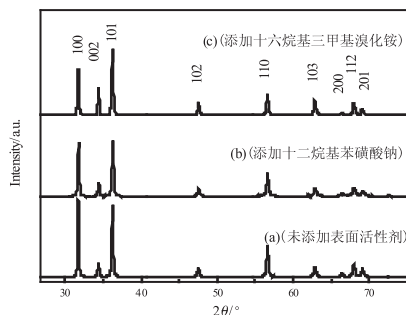
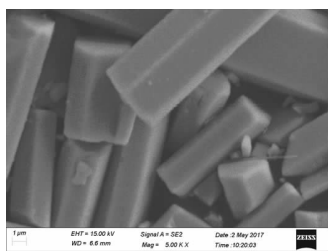
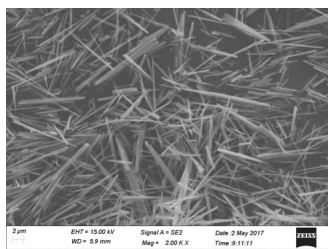


图 5 添加不同表面活性剂制备的纳米 ZnO 的 XRD 图

ZnO 的微结构为棒状,这表明加入表面活性剂改变了纳米 ZnO 的形貌。添加十二烷基苯磺酸钠制备的纳米 ZnO 呈现没有顺序的排列,其棒径以及长度各不相同;添加十六烷基三甲基溴化铵制备的纳米 ZnO 有较为均匀的排列,其棒径基本相同。可以看出加入表面活性剂后合成的纳米 ZnO 的棒径也发生着变化。

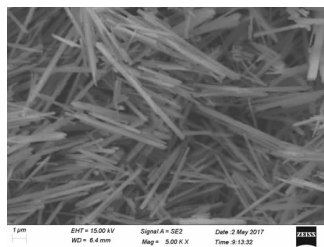


(a)



(b)

水热反应过程中,表面活性剂可以作为一种“模板”,帮助 ZnO 定向生长,同时表面活性剂结构里有较长的疏水链可以起到一定的空间位阻作用^[12],阻碍纳米棒向较大尺寸生长,十二烷基苯磺酸钠作为阴离子表面活性剂在水中电离出疏水性的阴离子,通过静电作用吸附到纳米 ZnO 的表面,使纳米 ZnO 的生长呈现各向异性;十六烷基三甲基溴化铵作为阳离子表面活性剂能在水溶液中电离出较长疏水基团



(c)

图 6 添加不同表面活性剂制备而成的纳米 ZnO 的电镜图

$C_9H_{42}N^+$,它能吸附在晶体的特定晶面上,诱导其生长,阻止粒子之间发生团聚,因此水热法所获得的主要产物为尺寸较小的细棒状结构。

3 结论

选用氢氧化钠作为碱源,醋酸锌为锌源,采用水热法合成出光致发光性能良好的纳米 ZnO。控制锌源和碱源物质的量之比为 1 : 15,通过添加表面活性剂能够抑制前驱体的团聚,可以制备出粒径小、分散性好的 ZnO 结构。不添加表面活性剂的纳米 ZnO 为柱状,而添加表面活性剂的纳米 ZnO 呈现形态各异的形貌,如针状、棒状。另外,加入阳离子表面活性剂的纳米 ZnO 粒径小,均匀性好,结晶质量最好。PL 结果表明,加入十六烷基三甲基溴化铵合成的纳米 ZnO 效果最好。

参考文献:

- [1] 顾留洋,王树林. ZnO 纳米棒阵列,纳米片及其发光和光催化特性[J]. 功能材料, 2015,46(3):41-43.
- [2] 张荣良,史爱波,金云学. 纳米氧化锌真空控氧法的制备及杂质元素的行为[J]. 北京科技大学学报,2011,33(10):1265-1269.
- [3] 魏明真. 一维氧化物纳米材料的合成及应用[J]. 成才之路,2007(20):33-34.
- [4] 王书媚,税安泽,曾令可,等. 表面活性剂对纳米 ZnO 粉体分散性的影响[J]. 陶瓷学报,2007,28(3):217-220.
- [5] 王赛,石西昌. 表面活性剂对纳米 ZnO 粒径和形貌的影响研究[J]. 化工新型材料, 2007,35(8):43-47.

- [6] 王艳香,范学运,余熙. 表面活性剂对水热合成纳米 ZnO 粉性能的影响[J]. 中国陶瓷,2008,44(12):26-28.
- [7] 刘宝. 氧化锌纳米晶的水热法制备及其掺杂改性研究[D]. 山东:山东大学,2011.
- [8] 王成艳,周勇,罗曼,等. 改进水热法合成 ZnO 的形貌调控及光学性质[J]. 材料导报,2014,28(2):28-31.
- [9] 王锦春. ZnO 纳米线的光致发光(PL)行为研究[D]. 成都:电子科技大学,2006.
- [10] 刘劲松,曹洁明,李子全,等. 微波固相合成氧化锌纳米棒[J]. 化学报,2007,65(15):1476-1480.
- [11] 赵志雄,唐有根,包巨南,等. 微波水热法用于制备纳米氧化锌粉体的研究[J]. 无机盐工业,2014,46(6):31-34.
- [12] 杨凤霞,刘其丽,毕磊. 纳米氧化锌的应用综述[J]. 安徽化工,2006,32(1):13-17.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第6页)

- [8] MISRA S, VAISH A. Reputation-based role assignment for role-based access control in wireless sensor networks[J]. Comput. Commun.,2011(34):281-294.
- [9] TAO G, KOKOTOVIC P V. Adaptive control of plants with unknown dead-zone [J]. IEEE Trans. Autom. Control,1994,39(1):59-68.
- [10] TIAN M, TAO G. Adaptive output dead-zone compensation[J]. IEEE Conference on Decision and Control,1997(2):1157-1161.
- [11] TAO G, KOKOTOVIC P V. Discrete-time adaptive control of systems with unknown dead-zone[J]. Int. J. Control,1995,61(1):1-17.
- [12] ZHOU Q, WEN C, ZHANG Y. Adaptive output control of nonlinear systems with uncertain dead zone nonlinearity[J]. IEEE Trans. Autom. Control,2006,51(3):504-511.
- [13] CUI X Z, SHIN K G. Design of an industrial process controller using neural networks[J]. Proceedings of the american control conference,1991.
- [14] GE S S, WANG J. Robustness adaptive neural control for a class of perturbed strict-feedback nonlinear systems [J]. IEEE Trans. Neural Netw.,2003,13(6):1409-1412.
- [15] 李雷雷,刘西奎. 任意转换下带有未知迟滞的随机非线性系统自适应跟踪控制方案[J]. 唐山学院学报,2017,30(3):1-8.
- [16] LI Y, ZHANG W H, LIU X K. Stability of Nonlinear Stochastic Discrete-Time Systems[J]. Journal of applied mathematics,2013(2013):1-9.

(责任编辑:夏玉玲)