

文章编号:1672-058X(2009)02-0113-04

溶胶 - 凝胶 (Sol - Gel) 法制备纳米 氧化锌的研究进展

冉德超¹, 张传斌¹, 张 玮², 傅 敏^{1*}

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067; 2. 青岛科技大学 环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要:主要介绍了传统的溶胶 - 凝胶法 (Sol - Gel) 的原理和利用该方法制备纳米氧化锌的研究现状, 同时指出了纳米氧化锌的研究热点主要集中在掺杂改性、掺杂晶体的晶格结构改变机理以及掺杂复合膜光降解性能的研究。

关键词:溶胶 - 凝胶法; 氧化锌; 醋酸锌

中图分类号: O 64. 21

文献标识码: A

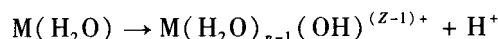
在过去的十几年中, 对一些新型的具有光效应、电效应、机械效应的纳米半导体材料进行了深入的研究。而氧化锌 (ZnO) 作为一种宽禁带隙的半导体材料, 具有六方纤锌矿结构, 较高的激子束缚能 (60 meV), 室温下带隙宽度为 3.37 eV。由于粒子尺寸小、比表面积大, 具有表面效应、量子尺寸效应和久保效应等, 所以表现出非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力等特殊性质。而纳米氧化锌的研究开发已经成为科技界的关注焦点。目前制备纳米氧化锌的方法主要有化学气相凝聚法、沉淀法、水解法、喷雾法、溶剂热法、乳液法、溶胶 - 凝胶法、热分解法、固相反应法等^[1]。溶胶凝胶法以其生产成本低、设备简单、操作方便而得到广泛应用。

1 溶胶 - 凝胶法的原理及工艺过程

1.1 溶胶 - 凝胶法的基本原理

采用溶胶 - 凝胶技术制备金属薄膜的历史相当悠久, 自 1939 年 W. Geffcken 和 E. Berger 首次采用溶胶 - 凝胶浸渍法涂膜玻璃板, 制备出了改变玻璃光学反射性质的涂层并取得了专利, 在专利文献中首次提出溶胶 - 凝胶浸渍涂层工艺之后, 受到广泛重视, 研究对象和研究领域迅速扩大并被广泛应用。基本反应原理如下^[2]:

(1) 溶剂化。能电离的前驱物 - 金属盐的金属阳离子 M^{Z+} 将吸引水分子形成溶剂单元 $M(H_2O)_Z$ (Z 为 M 离子的价数), 为保持它的配位数而有强烈的释放 H^+ 的趋势。



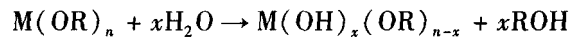
这时如果有其他离子进入就可能产生聚合反应, 但反应式极为复杂。

(2) 水解反应。非电离式分子前驱物, 如: 金属醇盐 $M(OR)_n$ (n 为金属 M 的价位, R 代表烷基) 与水反应表示为:

收稿日期: 2008 - 12 - 16; 修回日期: 2009 - 02 - 25。

作者简介: 冉德超 (1985 -), 男, 山东阳谷人, 硕士研究生, 从事环境功能材料与水污染治理研究。

* 通讯作者: 傅敏 (1963 -), 男, 重庆人, 教授, 博士, 硕士生导师, 从事环境功能材料和环境化学研究。Email: fumin1022@126.com。



反应可持续进行,直到生成 $M(OH)_n$ 。

(3) 缩聚反应。缩聚反应可分为失水缩聚: $-M-OH + HO-M \rightarrow -M-O-M + H_2O$ 和失醇缩聚: $-M-OR + HO-M \rightarrow -M-O-M + ROH$, 反应生成物是各种尺寸和结构的溶胶体粒子。

1.2 工艺过程

工艺过程详见图1。

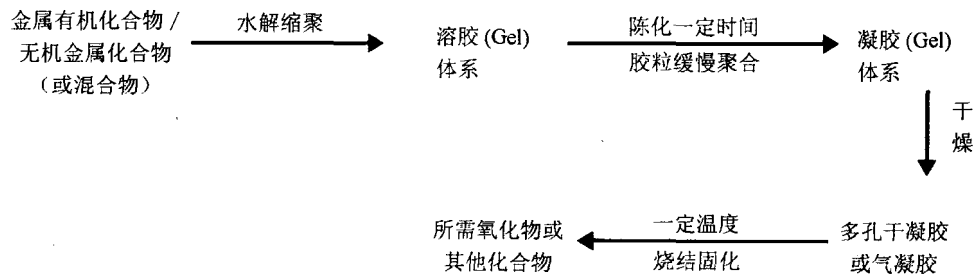


图1 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法的基本工艺框图

2 溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌的研究现状

目前国内外在利用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌及其光学性能的探讨方面已经做了很多研究。而且由于该方法所需要的烧成温度相对低^[3],因此已经广泛的应用于各种金属薄膜的制备中。

2.1 纳米氧化锌粉末的制备

针对该方法中利用前驱物多为金属醇盐类化合物,导致该方法原料成本较高的事实。国内外许多研究者分别以醋酸锌或硝酸锌为原料,取代金属醇盐作为前驱物,制备出较为理想的纳米级氧化锌粉末,并降低了该方法的成本。像国内的丛昱^[4]等以醋酸锌为初始原料,通过凝胶-凝胶法合成了纳米级氧化锌超细粉末,研究了反应物浓度,溶剂和改性剂用量,以及溶胶剂种类对溶胶过程的影响。并得到纯度为99.25%的结晶型圆球状纳米级氧化锌超细粉末;陈怀杰^[5]等以醋酸锌为原料配置一定浓度溶液,向溶液中加入定量的改性剂聚乙二醇-400和催化剂氨水促进形成氢氧化锌沉淀,接下来再加入氨水为胶溶剂,氨水可与 Zn^{2+} 发生络合反应,从而得到无色透明的溶胶。经过真空干燥后置于马弗炉中,600℃下煅烧2h即可得到白色纳米氧化锌粉末;沈琳^[6]等利用溶胶-凝胶法,将一定量的醋酸锌加入50mL无水乙醇中80℃回流至溶解。室温下将一定量的氢氧化钠加入50mL无水乙醇中,超声使其溶解。在剧烈搅拌下,将氢氧化钠乙醇溶液迅速加入到等体积的醋酸锌乙醇溶液中,80℃回流搅拌2h,得到氧化锌胶体。然后加入等体积的正己烷,生成白色沉淀。等沉淀完全,离心去除清液,用无水乙醇洗涤,真空下干燥得到纳米氧化锌粉末;董少英^[7]等利用溶胶-凝胶法,也是以醋酸锌为原料,柠檬酸三铵 $[(NH_4)_3C_6H_5O_7]$ 作改性剂,然后加入无水乙醇和适量的胶溶剂氨水,之后放在马弗炉中煅烧,得到白色纳米氧化锌粉末。国外的研究学者也有很多利用醋酸锌为原料,利用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌粉末。Miriam S. Tokumoto等利用溶胶-凝胶法,将醋酸锌溶解在无水乙醇中,浓度为0.1mol/L,在80℃条件下磁力回流搅拌3h,并在瓶口添加压缩装置并加 $CaCl_2$ 层防止蒸发。得到澄清透明的溶液,保存在4℃下防止进一步的沉淀。然后以氢氧化锂、丁二酸(琥珀酸)和冰醋酸作催化剂来促使前驱物水解,水解的速率在酸性条件下由 $[H^+]/[Zn^{2+}]$ 量浓度决定,在碱性条件下由 $[OH^+]/[Zn^{2+}]$ 量浓度决定,最后是在真空干燥器中制的纳米氧化锌粉末;S. Joon Kwon^[3]等利用传统的溶胶-凝胶工艺,以醋酸锌溶液和与甲醇混合的单乙醇胺 $(CH_3CH_2OH)NH_2$ 溶液,制备纳米氧化锌,并观察其粒子生长状况。

2.2 纳米氧化锌薄膜的制备

另外,还有许多研究者利用溶胶-凝胶法,以二水醋酸锌为原料并添加适当的有机溶剂来制备纳米氧化锌薄膜,如国内研究者 Lou Xiao-bo^[8]等利用溶胶-凝胶法,以二水醋酸锌为原料、二乙醇胺(DEA)为溶剂,

60 °C下磁力搅拌1 h制得澄清均置溶液,然后在室温下陈化2 d后涂膜,并得出结论:溶胶在7 d之内用作旋转涂膜是稳定的;纳米氧化锌膜表面质密均匀,其粒径大小为30 nm,表面的粗糙度为25 nm;通过不同退火温度得到纳米氧化锌的禁带宽度变化范围为3.265~3.293 eV;Zi-qiang Xu^[9]等通过溶胶-凝胶法,利用醋酸锌为原料,2-甲醚和单乙醇胺(CH₃CH₂OH)NH₂分别用作溶剂和稳定剂,将醋酸锌溶解在2-甲醚和单乙醇胺的溶液中,溶液中单乙醇胺与醋酸锌的摩尔比为1:1,溶液的量浓度为0.5 mol/L。然后在基片(硅材料)上旋转涂膜,转速保持在8 000 r/min,然后在300 °C下干燥15 min去除溶剂和其中的有机残留物,最后用XRD、AFM和UV-Vis等表征手段表明利用溶胶-凝胶法制备的氧化锌薄膜的性能非常好。尹玉刚^[10]等采用溶胶-凝胶法在石英衬底上制备了高度择优取向的ZnO:Al薄膜。用XRD和SEM分别对薄膜结构和形貌进行了表征,得出薄膜具有良好的结晶性,表面平整,颗粒均匀,有良好的透光性。国外在制备纳米氧化锌薄膜方面也做了很多研究,并且制备技术已经相当成熟。Naoko Asakuma^[11]等利用溶胶凝胶法将醋酸锌溶解在甲醇中,凝胶膜的制备是利用涂膜法在玻璃基片、砂土基片或硅基片上,在空气中分别加热到60、100、150 °C,持续1 h。然后将膜放在室温条件下,利用低压汞灯分别在185、254 nm下照射,研究晶体和晶核的变化。Harish Bahadur^[12]等利用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌膜,并研究其纳米和微观结构,在XRD和STM的观测下得出以醋酸锌制备的薄膜质地较平滑而以硝酸锌制备的薄膜呈树突状性质。Olusegun J^[13]等利用醋酸锌、醋酸、去离子水和聚-4-乙烯吡咯烷酮作为原料,利用溶胶-凝胶浸渍技术制备了氧化锌薄膜,并通过FTIR、XPS、AFM等表征手段表明纳米氧化锌膜和ZnO/PVP复合膜具有良好的性能。日本学者T. Kawahara^[14]等利用改良的溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌薄膜,3.76 g二水醋酸锌脱水溶解在40 mL乙醇和0.73 mL(CH₃CH₂OH)NH₂溶液中,再加2.78 g的1-苯甲酰丙酮,然后加入10 mL酒精和6.17 mL蒸馏水,然后混合溶液在80 °C下回流搅拌3 h,随后将溶胶利用浸渍法涂在石英基片上,并在室温条件下干燥20 min,最后用硝酸调节pH为4.5,将凝胶膜在500 °C焙烧30 min得到纳米氧化锌薄膜。经过修正后得出薄膜的吸收带发生红移,降解速率加快。

从国内外利用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌的方式可以看出:大都是利用醋酸锌代替传统的金属醇盐作为反应前驱物,这在一定程度上降低了该方法的成本;反应所用的溶剂多为有机溶剂,如甲醇、异丙醇、甲醚等,所采用的稳定剂均为有机溶剂,如单乙醇胺、二乙醇胺等;利用溶胶-凝胶法制备出的纳米氧化锌粉末或薄膜经过表征后均具有较好的光学性能。

3 溶胶-凝胶法的优缺点

溶胶-凝胶法不仅可以用于制备粉末,而且可以用于制备薄膜、纤维、体材和复合材料。而且该方法在实验初期就能对反应进行控制,使其均匀性可达到亚微米级、纳米级、甚至分子级水平,这就提示在材料合成的初期就着手进行控制,还可以利用此法对此材料性能进行剪裁。

3.1 优点

(1) 高纯度粉体制备过程中无需机械混合,不容易引进杂质。(2) 化学均匀性好,由于过程中,溶胶有溶液制得,化合物在分子级水平上混合,故胶粒内及胶粒间化学成分完全一致。(3) 该法可容纳不溶性组分或不沉淀组分,体系的化学均匀性好,颗粒细,胶粒尺寸小于0.1 μm。(4) 掺杂分布均匀,可溶性微量掺杂组分分布均匀,不会分离、偏析,比醇盐水解法优越。(5) 工艺设备简单,不需要昂贵的设备,合成温度低,成分容易控制,分泌活性高。(6) 烘干后的球形凝胶颗粒自身烧结温度低,可以控制产品孔隙度。

3.2 缺点

(1) 所选的前驱物等多为金属醇盐类化合物,成本较高。(2) 反应所用的溶剂多为有机溶剂,如不加回收利用会对环境造成一定的危害。(3) 反应时间较长,实验过程中的有机溶剂对人体有一定的危害。(4) 干燥时收缩大,存在小孔洞。(5) 在凝胶颗粒之间的烧结性能较差,即成体材料烧结性不好。

4 研究展望

鉴于纳米氧化锌的优异性能和广泛用途,其技术方法和应用研究已经受到高度重视。目前国内外对于

纳米氧化锌粉粒和薄膜的制备及其表征已经做了大量的工作,主要工作仍是集中在利用各种不同方法制备纯的纳米氧化锌上,以及其对环境中染料的光催化降解效应上。而在以下方面做得不够:(1) 纳米氧化锌的掺杂改性方面,掺杂晶体的晶格结构改变及微观机理还有待深入。(2) 适合掺杂改性的金属、非金属的特性方面未做出统一的归类。(3) 在纳米氧化锌制膜上多利用传统的旋转涂膜、浸渍提拉法、空气溅射法等方法制备膜,少有纳米氧化锌掺杂复合膜的制备和光降解性能研究。(4) 在工业生产中,寻求一种成本低、工艺简单、易控、污染少、效果明显的制备方法仍是当前一大难题。

参考文献:

- [1] 王世敏,许祖勋,傅晶. 纳米材料制备技术 [M]. 化学工业出版社,2002
- [2] 杨南如,余桂郁. 溶胶-凝胶法的基本原理与过程 [J]. 硅酸盐通报,1993(2):56-63
- [3] JOON K, PARK J. Selective growth of ZnO nanorods by patterning of sol-gel-derived thin film [J]. J Electroceram, 2006(17):455-499
- [4] 丛昱,宁桂玲,黄新,等. 溶胶-凝胶法合成纳米级 ZnO 超细粉末 [J]. 仪器仪表学报,1995(1):309-313
- [5] 陈怀杰,李明伟,刘春梅. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌 [J]. 重庆大学学报:自然科学版,2006(12):37-40
- [6] 沈琳,赵宗彬,邱介山,等. 溶胶-凝胶法合成 ZnO 纳米材料及抗菌性能研究 [J]. 功能材料,2007(11):1908-1911
- [7] 董少英,唐二军,尚玉梅,等. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌 [J]. 河北化工,2008(9):26-27
- [8] XIAOBO L, HONGLIE S. Optical properties of nanosized ZnO films prepared by sol-gel process [J]. Trans Nonferrous Met Soc China,2007,17: 814-817
- [9] ZIQIANG X, HONG D, JUAN X, et al. Photoconductive UV detectors based on ZnO films prepared by Sol-Gel method [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2005,36:223-226
- [10] 尹玉刚,沈鸿烈,楼晓波,等. 溶胶-凝胶法生长(002)高度择优取向的 ZnO:Al 薄膜 [J]. 功能材料,2008(7):1122-1125
- [11] NAKO A, HIROSHI H, HIROAKI I. Crystallization and reduction of Sol-Gel-derived Zinc Oxide films by Irradiation with ultraviolet lamp [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003,26:181-184
- [12] HARISH B, SAMANTA S B. Nano and micro structural studies of thin film of ZnO [J]. J Mater Sci,2006,41:7562-7570
- [13] OLUSEGUN J. Sol-gel derived ZnO/PVP nanocomposite thin film for superoxide radical sensor [J]. 2007,27:414-420
- [14] KAWAHARA T, ISHIDA T, TADA T, et al. Positive-type patterned ZnO films prepared by a chemically modified sol-gel Method [J]. Journal of Materials Science Letters,2002,21:1423-1425

Progress in synthesis of ZnO nanoparticles by sol-gel method

RAN De-chao¹, ZHANG Chuan-bin¹, ZHANG Wei², FU Min¹

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Qingdao University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266042, China)

Abstract: This paper has mainly introduced the principle of the traditional sol-gel method and the current research situation and application of nano-ZnO. Meanwhile, it also points out that the developing trends of nano-ZnO preparation are doping modification, the lattice structure changes mechanism of doping crystal and the research of photodegradation properties of doping composite membrane.

Key words: sol-gel method; Zinc oxide; Zinc acetate

责任编辑:田 静