

文章编号 1000-5013(2000) 02-0149-04

微量水对 ZnO 胶体性质的影响

王森林 卢雪蓉

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 以甲醇为溶剂, 在 Zn^{2+} 过量的情况下, 用溶胶-凝胶法制备 ZnO 胶体, 并着重研究微量水的加入对 ZnO 胶体粒径和性质的影响. 结果表明, 在制备过程中, 加水量越大, 所得 ZnO 胶粒粒径越大. 因此, 可通过加水量来控制 ZnO 胶粒的大小, 而加水量对 ZnO 胶体性质, 如 pH 值、吸收光谱和荧光光谱有影响. 讨论荧光产生的机理和加水量对荧光强度的影响, 发现加水量对防止光生空穴与光生电子复合有重要作用.

关键词 ZnO 胶体, 溶胶-凝胶法, 光学性质

中图分类号 O 614. 24⁺ 1 : O 648. 12⁺ 4

文献标识码 A

由于半导体纳米粒子具有独特的量子尺寸效应和表面效应, 它在利用太阳能催化降解有机污染物, 以及在有机光合成和光电转化等领域上有着潜在的应用前景^[1]. 对 ZnO 胶体的制备和性质研究在国内外已有报道^[2-3]. 本文在此基础上, 以甲醇为溶剂, 在 Zn^{2+} 过量的情况下, 用溶胶-凝胶法制备 ZnO 胶体, 并着重研究微量水的加入对 ZnO 胶体粒径和性质的影响. 结果表明, 所制得的 ZnO 胶体粒径随着加水量的增加而增大, 因此可通过加水量控制所制备 ZnO 胶粒的大小.

1 实验部分

1.1 仪器和药品

采用国产 751 分光光度计测定吸收光谱, 用国产 960 荧光光谱仪测定荧光光谱, 所用激光光的波长为 365 nm. $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH 和无水甲醇均为分析纯.

1.2 Zn^{2+} 过量时 ZnO 胶体的制备^[2]

配制 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 甲醇溶液(A)和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 甲醇溶液(B), 用 160 mL 甲醇稀释备用. 用移液管准确吸取 1.0 mL 的 B 溶液, 逐滴加入经稀释的 A 溶液中(强烈搅拌), 马上可见滴加处生成白色沉淀 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 连续搅拌 5 min, 该沉淀消失, 证实已络合成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 溶液澄清. 在 1.4 mL 的 B 溶液中加入一定量蒸馏水和 20 mL 甲醇, 配成混合液 C. 将混合液 C 在 10 s 内加入到激烈搅拌的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 液中, 则溶液变得浑浊, 呈白色半透明状. 加甲醇至 200 mL, 用薄膜封住烧杯口, 以防甲醇挥发. 最后, 在室温条件下连续搅拌过

夜, 大约 24 h 后, 乳光现象消失, 得到透明的 ZnO 胶体. 经计算, 其中含有 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnO 和 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} .

1.3 TEM 的测试

所制备的 ZnO 胶体(加水量为 0.5 mL) 放置约 96 h 后, 图 1 为其 TEM 照片. 据此, 可得

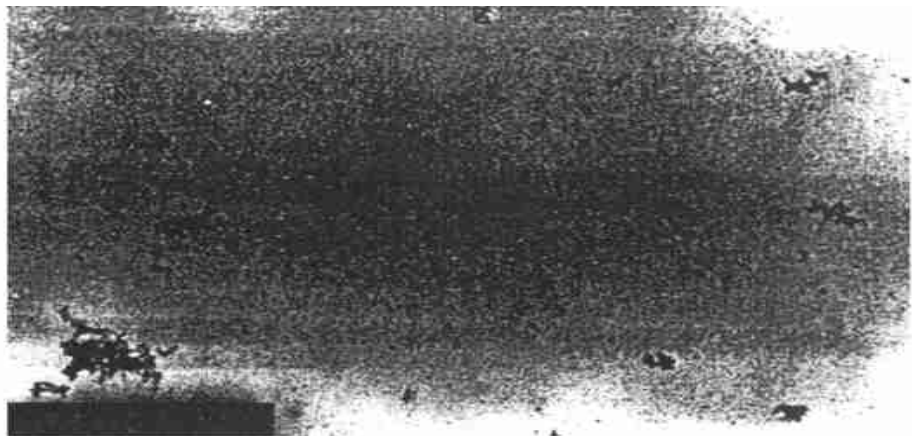


图 1 ZnO 胶体的 TEM 照片

ZnO 胶体的粒径为 10.0 ~ 20.0 nm. 因放置时间长, 胶粒团聚使粒径变大, 为不规则外形.

2 结果与讨论

2.1 加微量水对 ZnO 胶体吸收光谱的影响

图 2 为不同加水量的 ZnO 胶体吸收光谱. 图中曲线 a ~ e 为每毫升胶体的加水量 $V(\text{mL})$ 分别为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 和 0.9, 计算得其粒径 $d(\text{nm})$ 分别为 2.0, 2.2, 2.5, 2.8 和 $3.2^{[1]}$. 从

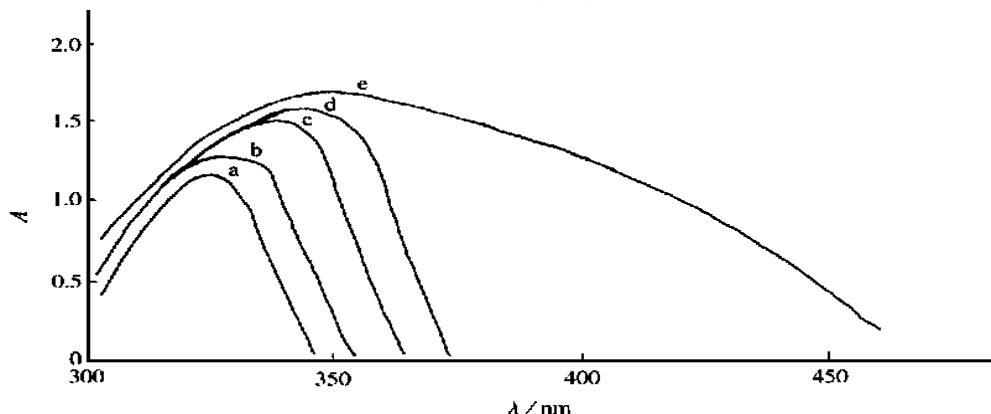


图 2 加水量不同的 ZnO 胶体吸收光谱图

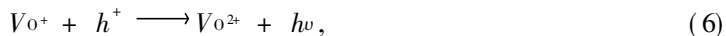
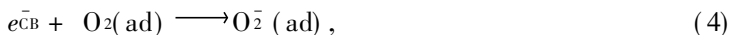
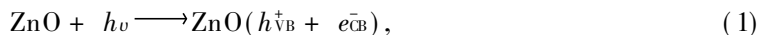
图 2 可以看出, ZnO 胶体的最大吸收峰随加水量增加向波长增加的方向移动. 这是由于 ZnO 的量子尺寸效应引起的, 加水量越大, 生成 ZnO 的粒径就越大. 在 Zn^{2+} 过量的 ZnO 胶粒表面, 大量存在醋酸根离子和甲醇, 但水更易在亲水的 ZnO 表面吸附, 破坏双电层, 使微粒聚集, 胶粒更大. 因此, 加水量越大, 微粒越易聚集, 生成胶粒就越大,

2.2 加微量水对 ZnO 胶体 pH 值的影响

由图3可看出, ZnO 胶体的 pH 值随着加水量(V)的增加而有所下降. 这是因为所制备的 ZnO 胶体内有过量的 Zn^{2+} , Zn^{2+} 与微量水生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 H^+ 所致.

2.3 加微量水对 ZnO 荧光光谱的影响

由图4可知, 在 365 nm 处激发 ZnO 胶体, 可得到两个荧光峰. 它们分别是 410 nm 的激光荧光峰和 530 nm 的可见荧光峰. 前者由导带光生电子和价带光生空穴直接复合引起, 后者由被捕获的光生电子与被捕获的已经存在的空穴复合而生成. 图4中曲线 a, b 和 c 的加水量 (mL) 分别为 0.1, 0.3 和 0.9. 实验表明, 吸附在 ZnO 上的 O_2 是可见荧光生成的必要条件^[1]. 这种氧可能是颗粒表面吸附的氧(称氧空位), 它的能量略低于导带边, 很容易接受一个导带电子. 另外, 它又是可见荧光的发生中心, 当它再从导带上接收到一个电子时, 就很容易与其周围的空穴复合, 产生可见荧光. 以上 ZnO 荧光发光过程可表示为



上述式(2)的 $h\nu$ 为激光荧光, 式(6)的 $h\nu$ 为可见荧光. 当微量水加入到 ZnO 胶体中, ZnO 可见荧光增强, 同时激子荧光减少; 当加水量在一定范围增加时, 这种现象更显著.

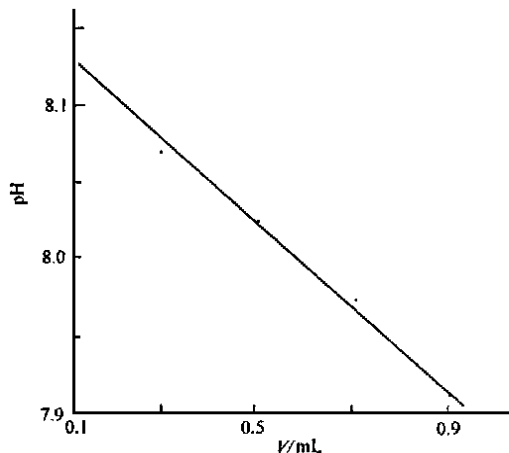


图3 加水量与 ZnO 胶体的 pH 值的关系

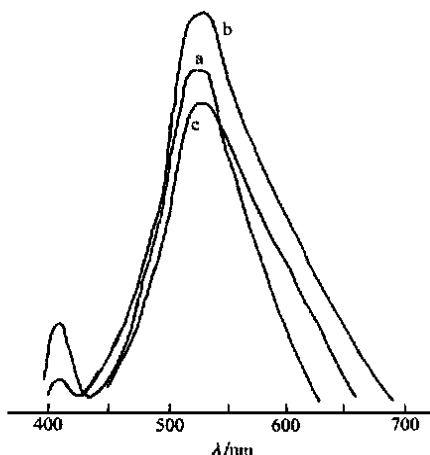
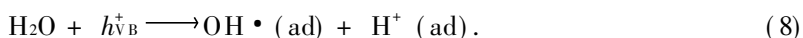
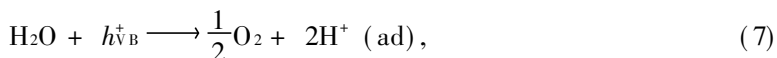


图4 加水量不同的 ZnO 胶体的荧光光谱

由于加水量增加导致 ZnO 粒子聚集而粒径变大, 吸附的水占据 ZnO 表面的特殊点, 极易与光子空穴作用产生 O_2 . 这样导致激子荧光减小. 生成的氧气进一步导致激子荧光减少, 甚至完全消失, 而可见荧光增加. 此过程可表示为



ZnO 表面存在水时也会水解产生 OH^- , 它可以捕获光生空穴. 即



由此可见, 水的加入, 防止光生空穴对光生电子复合有助于生成可见荧光, 如图 4 中曲线 a, b 所示.

另外, 当加水量太多时, 由于水对 ZnO 颗粒表面状态的破坏, 使 ZnO 颗粒聚集. 这样必然导致 ZnO 总面积减少, 从而减少可见荧光发生的活性中心, 使可见荧光强度减弱, 如图 4 中曲线 c 所示.

3 结束语

研究表明采用溶胶-凝胶法制备的 ZnO 胶体, 加水量越大, 所得 ZnO 胶粒越大. 因此通过制备过程的加水量, 可控制 ZnO 胶粒大小. 同时, 制备过程中加水量对 ZnO 胶体性质如 pH 值、吸收光谱和荧光光谱有影响.

参 考 文 献

- 1 陈四海, 任新民. ZnO 纳米粒子的物理性质-微量水对荧光的影响[J]. 感光科学与光化学, 1994, 12(3): 268~272
- 2 Markus H, Horst W, Araim H. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors (23) Electron storage on ZnO particles and size quantization[J]. J. Phys. Chem., 1988, 92(2): 482~487
- 3 Prashant V K, Brian photophysics and photochemistry of quantized ZnO colloids[J]. J. Phys. Chem., 1992, 96(16): 6 829~6 834
- 4 Linsebigler A L, Lu Guangquan, John T Y. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem. Rev., 1995, 95: 735~758

Effect of Trace Water on the Property of ZnO Colloid

Wang Senlin Lu Xuerong

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Taking methanol as solvent, the authors prepare ZnO colloid by sol-gel method under the condition of excessive Zn^{2+} ; and inquire into the effect of trace water addition on the particle diameter and property of ZnO colloid. As shown by the results, the more water addition during the process of preparation the larger the particle diameter of ZnO colloid. Consequently, water addition is able to control the size of colloidal particle; and water addition will influence properties of ZnO colloid such as pH value, absorption spectrum and fluorescence spectrum. A discussion is devoted to mechanism of fluorescence emergence and to effect of water addition on intensity of fluorescence. Water addition is found to be important for avoiding photoproduced hole and photoproduced electron recombination.

Keywords ZnO colloid, sol-gel method, optical property