

文章编号: 1004-0609(2004)10-1747-05

激光蒸凝法制备不同形貌的锌纳米晶^①

郭广生, 顾福博, 王志华, 李 铎, 郭洪猷

(北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以锌粒或醋酸锌为靶材, 以单模 100 W CW CO₂ 激光器为光源, 采用激光蒸凝法在氢气气氛下制备出不同形貌的锌纳米晶。研究了反应参数对纳米晶形貌的影响, 并用 X 射线衍射、透射电镜、电子衍射和 EDTA 滴定分析技术对纳米晶的性质进行表征, 同时对纳米晶的形成机理进行了探讨。实验结果表明, 靶材的种类、反应压力、反应气体的流量等因素对纳米晶的粒度和晶型等性能均有影响。通过改变实验参数, 可以得到不同性质的锌纳米晶, 从而实现锌纳米晶的可控制备。

关键词: 锌; 纳米晶; 激光蒸凝法

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Preparation of Zn nanocrystals with different morphologies by laser ablation

GUO Guang-sheng, GU Fu-bo, WANG Zhi-hua, LI Duo, GUO Hong-you

(Key Lab for Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,

Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Zn nanocrystals with different morphologies were prepared in the atmosphere of H₂ by laser heating gas evaporation method with 100 W CO₂ laser. The laser target was made of Zn particles or the powder of Zn(Ac)₂·2H₂O. The Zn nanocrystals were characterized by XRD, TEM, ED and EDTA complexometric titration. The mechanism of reaction was discussed. The experimental results show that the process parameters such as the kind of target, reaction pressure, the sorts and rate of airflow affect the shape and the size of nanocrystals. Different nanocrystals with all kinds of characters can be obtained by changing the process parameters. As a result, the controllable preparation of Zn nanocrystals can be reached.

Key words: Zn; nanocrystals; laser ablation

自德国 Gleiter^[1]于 1984 年首次制备出 6nm 的铁纳米粒子以来, 世界上对纳米金属粒子的研究蓬勃开展并取得了很大的成就。由于金属纳米粒子的电子结构不同于化学成分相同的普通金属粒子, 使其具有很多优异的性能, 因而在磁性材料、电子材料、光学材料以及高强、高密度材料、催化剂、传感器等方面具有广阔的应用前景^[2-5]。关于纳米粒子制备方法的研究是纳米粒子乃至纳米技术发展的基础。金属纳米粒子的制备方法包括物理法、化学

法及综合法。具体而言有惰性气体蒸凝法、等离子体法、化学气相反应法、 γ 射线辐照法、反相微乳液法、模板合成法等^[6-10]。

金属锌纳米粒子作为一种崭新的材料, 在光学、电学以及生物医学表现出了很多独特的性能, 引起了科技工作者的普遍关注。本文作者以单模 100 W CW CO₂ 激光器为光源, 以金属锌(AR)或 Zn(Ac)₂·2H₂O(AR)为原料, 采用相对简单的工艺, 制备了粒径可控、分散性良好的金属锌纳米晶, 研究

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20271006)

收稿日期: 2004-03-02; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 郭广生(1963-), 男, 教授。

通讯作者: 郭广生, 电话: 010-64434808; E-mail: guogs@mail.buct.edu.cn

了反应参数对纳米晶性质的影响,并用 X 射线衍射、电子衍射、透射电镜、EDTA 滴定分析等技术对纳米晶的性能进行了表征。

1 实验

激光器发射出的激光束经聚焦镜聚焦后,直接照射到反应器中预先放置好的锌粒(3~4 粒,约 1.5 g)或圆柱形 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体靶材上,原料吸收激光后急速升温而蒸发,蒸气又急速降温,冷凝成纳米晶,而获得的纳米晶在反应室压力和载气的共同作用下进入到膜式捕集器中。该反应为冷壁反应,因而可以得到较好的产物。

本实验所采用的激光器为单模 100 W CW CO_2 激光器,反应时激光功率由激光功率显示控制仪实时监测。载气为惰性气体 N_2 气,反应气体主要为氢气。气体流量由质量流量计控制,反应区温度由非接触式 SCIT 红外测温仪测定。

2 实验结果

采用激光蒸凝法制备金属锌纳米晶的过程中,实验参数对锌纳米晶的性能有很大影响。研究发现:在以金属锌为靶材制备锌纳米晶的实验中,所需的激光功率密度较高。若激光功率密度较低,则靶材蒸发速度较慢;但由于醋酸锌分子能够对 CO_2 激光进行较好的吸收,因而对激光功率密度的要求并不是很高。故本实验在固定激光功率密度和原料质量的前提下,考察了靶材原料、反应压力、载气的种类及流量、反应时间等实验参数对锌纳米晶的影响(见表 1)。其中 Z1~Z4 是以金属锌为靶材,在不同气氛和压力下制备的。在氢气气氛条件下,得到的产品为黑色的金属锌纳米晶;在氧气气氛条件下

得到的为白色的氧化锌纳米粒子;而在惰性气氛下产品粒子的颜色为灰色。样品 C1 是以醋酸锌为靶材,在氢气气氛条件下制备的金属锌纳米粒子,其颜色为深灰色或黑灰色。

3 纳米晶的性能表征及讨论

3.1 透射电镜表征

金属锌纳米晶的透射电镜形貌观察表明,在不同的反应条件下,纳米晶的形貌有一定的变化。当反应压力很小时并没有形成锌纳米粒子,而是生成大量的锌纳米线(图 1(a)),其长度大于 300 nm,直径为 10 nm 左右。这是因为当反应器内真空度很高,反应压力较小时,锌原子生长成锌纳米线。由于锌纳米线在反应器内停留时间较短,不能和周围的原子或载气分子进行有效地碰撞,因而没能形成纳米粒子,关于锌纳米线的生成机理和性能,正在进行深入研究。当反应压力逐渐增大时,形成的纳米粒子的直径也在逐渐长大,如图 1(b)所示。当压力为 80 kPa 时,TEM 形貌如图 1(c)所示。从图 1(c)可以看到,粒子已经长得很大,而且边界也由模糊变得逐渐清晰,粒径分布也不是十分均匀。对于这种现象,可以解释为:由于反应压力较大,粒子在反应器内停留时间较长,成核时间比较充裕,因而形成了良好的晶型。但是,由于大量的纳米粒子沉积在收集器的收集膜上,使反应器内真空度下降,反应压力升高,这就导致了制备的纳米粒子粒径的不均匀性。但可以通过在反应过程中,逐渐提高真空度,保持反应器内压力恒定,从而解决粒径分布不均匀的问题。图 1(d)所示是以醋酸锌为原料制备的锌纳米粒子的 TEM 形貌。由图 1(d)可以看出,由醋酸锌为原料制备的锌纳米粒子的粒径较小,但团聚情况比较严重。

表 1 实验条件及部分实验结果

Table 1 Experimental conditions and parts of results

Sample No.	Pressure/ kPa	Rate of gas/ SLM				Time/ s	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Color
		N_2	H_2	Ar	O_2			
Z1	10	0.3	0.5	0	0	900	768	Black
Z2	20	0.3	1.0	0	0	1140	760	Black
Z3	80	0.3	2.0	0	0	1260	745	Black
Z4	20	0.3	0	1.0	0	480	783	Grey
C1	20	0.3	0.5	0	0	600	758	Dark grey

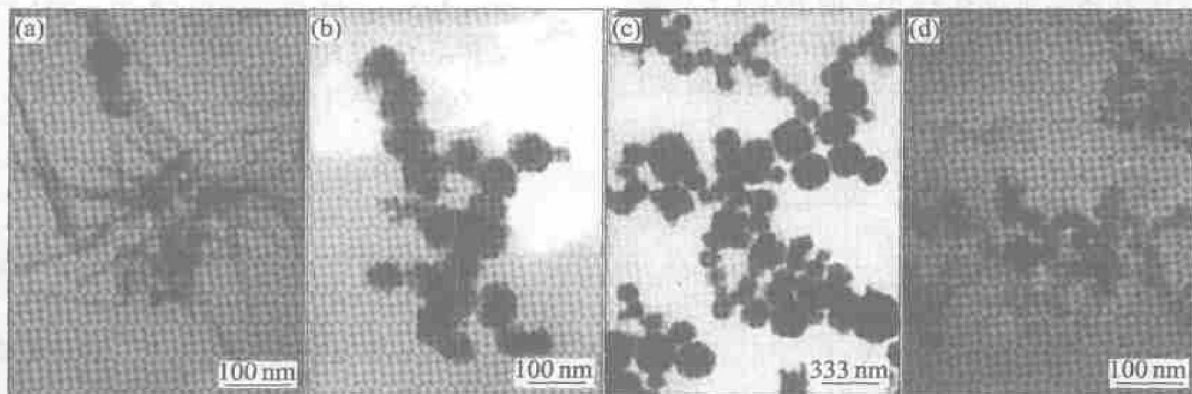


图 1 不同条件下制得的锌纳米晶的 TEM 形貌

Fig. 1 TEM photographs of Zn nanocrystals

(a) —Sample Z1; (b) —Sample Z2; (c) —Sample Z3; (d) —Sample C1

3.2 电子衍射表征

图 2 所示是由不同原料制备的锌纳米晶的选区电子衍射(SAED)谱。可以看出, 以不同原料制备的锌纳米晶的电子衍射均呈圆环, 证明获得的纳米粒子均成多晶态。其衍射图中的亮点, 说明纳米晶具有较好的晶型, 而且从图 2 中也可以看出, 样品 Z2 的晶型要比样品 C1 的好, 这也和 XRD 的分析结果相符。

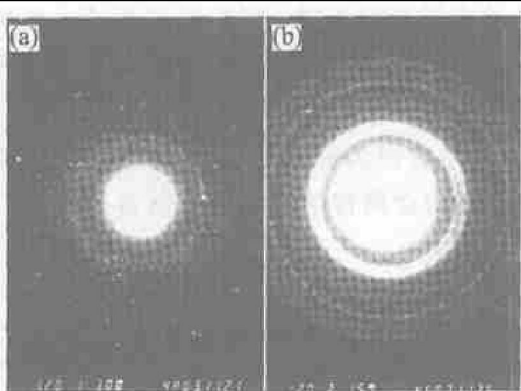


图 2 锌纳米粒子的选区电子衍射照片

Fig. 2 SAED pattern of Zn nanoparticles

(a) —Sample Z2; (b) —Sample C1

3.3 XRD 表征

实验中采用 XRD 技术对产品粒子的组成及晶型进行进一步的表征。图 3 所示为在不同反应气氛中, 反应气流量 1.0 SLM, 压力 20 kPa 的条件下制备的锌纳米粒子的 XRD 谱。其中谱线(a)、(b)、(d)是以锌粒为原料在不同气氛制备的纳米粒子的 XRD 谱; 而谱线(c)是以醋酸锌为原料在氢气气氛条件下制备的锌纳米粒子的 XRD 谱。

根据实验结果, 对照 JCPDS 可知, 在惰性气体、氢气气氛下制备的纳米晶的组成主要为 Zn 纳

米晶同时含有少量的 ZnO; 而在氧气气氛下得到的是较纯净 ZnO 纳米粒子。由图 3 中的谱线(a)、(b)和(c)的对比可以看出: 对于产物锌纳米粒子, 谱线(c)的 XRD 特征衍射峰不如谱线(a)、(b)的强, 说明以醋酸锌为原料制备的锌纳米粒子的晶型较差; 与此同时, 我们也可以看到在以锌粒为原料制备锌纳米晶的过程中, 惰性气氛反应条件下出现了 ZnO 的衍射峰, 说明在惰性气氛条件下, 产物中混有部分氧化锌; 而在氢气气氛下, ZnO 的衍射峰基本消失, 这说明在还原气氛下制备的纳米晶主要为金属锌, 这与元素分析结果相符。

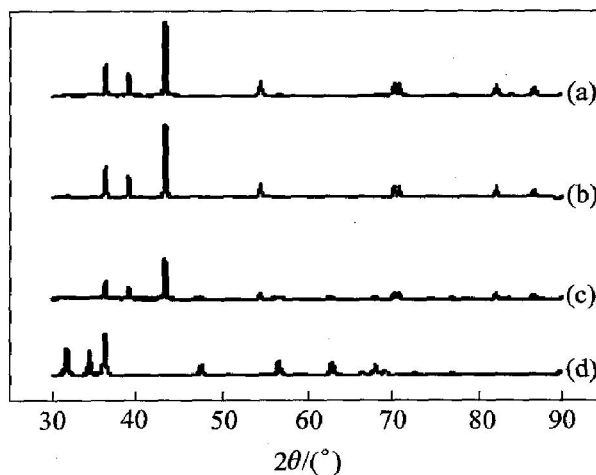


图 3 不同条件下制备的纳米粒子的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of nanoparticles(a) —In H_2 , Zn particle; (b) —In Ar, Zn particle;
(c) —In H_2 , $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; (d) —In O_2 , Zn particle

3.4 载气流量对产物中锌含量的影响

以铬黑为指示剂, 采用 EDTA 滴定分析技术对产物中锌的含量进行了测定。经研究发现, 载气流量对产物中的锌含量有较大影响。以由锌粒制备纳

米锌为例: 在反应压力为 20 kPa 的条件下, 产物中锌含量最高时, 载气氢的流量为 1.0 SLM 左右, 如图 4(图 4 是经 Lorentzian 公式拟合得到的曲线) 所示。

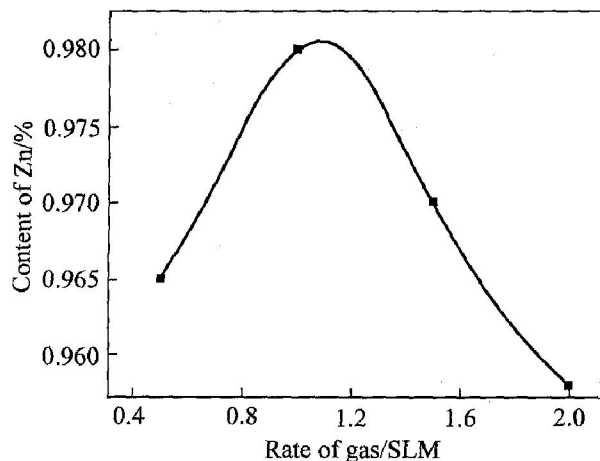


图 4 载气流量对产物中锌含量的影响

Fig. 4 Effect of airflow on content of Zn in products

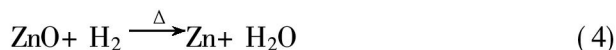
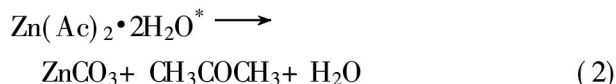
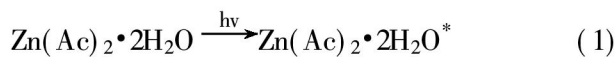
参照实验结果, 我们认为: 当氢气流量较高时, 反应器内气流速度较快, 部分被氧化的锌纳米粒子没有及时被还原就进入收集器; 而且当气体流量较高时, 形成的纳米粒子很快就被冷却, 这也不利于氧化锌的还原。而当氢气流量较低时, 由于氢气流较小, 还原反应不能充分进行。所以, 以上两种情况均会导致产物中 ZnO 的含量增加。以醋酸锌为靶材制备锌纳米粒子时, 亦存在类似的实验结果。

4 反应机理的探讨

以锌粒和醋酸锌为靶材, 采用激光蒸凝法制备锌纳米晶的实验中, 是分别以两种不同的反应机理进行的。

以锌粒为靶材制备金属锌纳米晶是利用激光的高功率密度和金属锌的低熔点、易挥发的特性来实现的, 实际是一种物理变化过程。

而以醋酸锌为原料制备金属锌纳米粒子的过程中, 醋酸锌首先吸收激光的能量, 快速气化, 同时使其化学键发生断裂, 进而发生反应形成纳米粒子。对于 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子, 由其红外光谱可知, 对 CO_2 激光有较强的吸收。因此, 根据实验结果和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 键能大小的分析, 我们认为反应机理如下:



由以上的反应机理可以看出, 由醋酸锌制备锌纳米粒子实际经过一系列复杂的化学反应过程, 最终得到金属锌纳米粒子。因此, 对反应条件有较高的要求。如果反应(4)进行得不彻底或反应器中混入氧气都会对产物的锌含量有影响。从实际的实验过程也可以看到, 以醋酸锌为原料制备锌纳米晶对反应器的真空度等条件要求都比较高, 因而还有待于进一步研究。

5 结论

1) 采用激光蒸凝法, 以锌粒或醋酸锌为原料制备出了不同形貌的锌纳米晶。

2) 以锌粒为靶材制备锌纳米晶, 当反应压力较低时, 得到大量的锌纳米线; 反应压力逐渐升高时, 锌纳米晶的粒径逐渐变大。氢气流量不同, 产品粒子的含锌量也不同, 因而可以通过改变实验参数得到不同性质的产物, 从而实现锌纳米晶的可控制备。

3) 以醋酸锌为原料可以得到粒径较小的锌纳米晶, 从而为金属锌纳米粒子的制备开辟了一种新途径。

REFERENCES

- [1] 魏建红, 关建国, 袁润章. 金属纳米粒子的制备及应用[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(3): 1-4.
WEI Jiannong, GUAN Jianguo, YUAN Runzhang. Preparation and application of metal nanoparticles[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2001, 23(3): 1-4.
- [2] Cunter S. Large clusters and colloids metal in the embryonic state[J]. Chem Rev, 1992, 92: 1709-1727.
- [3] Lewis L N. Chemical catalysis by colloids and cluster[J]. Chem Rev, 1993, 93: 2693-2730.
- [4] Yonezawa T, Toshima N. Mechanistic consideration of formation of polymer-protected nanoscopic bimetallic clusters[J]. J Chem Soc Fara Trans, 1995, 91(22): 4111-4119.
- [5] Toshima N, Harada M, Ymazaki Y, et al. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected Au-Pd bimetallic clusters prepared by simultaneous reduction of HAuCl_4 and

- PdCl₂[J]. J Phys Chem, 1992, 96: 9927 - 9937.
- [6] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 辽宁: 辽宁科学技术出版社, 1994. 79 - 106.
- ZHANG Li-de, MU Ji-mei. Science of Nanomaterials[M]. Liaoning: Liaoning Science and Technology Press, 1994. 79 - 106.
- [7] 严红革, 陈振华, 黄培云. 气相蒸发法制备超细金属粉末[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 140 - 144.
- YAN Hong-ge, CHEN Zhen-hua, HUANG Pei-yun. Preparation of ultrafine metallic powders by gas evaporation technique [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 140 - 144.
- [8] Fujimoto T, Mizukoshi Y, Nagata Y, et al. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution[J]. Scripta mater, 2001, 44: 2183 - 2186.
- [9] CHEN Feng-xi, XU Guo-qin, Hor T S A. Preparation and assembly of colloidal gold nanoparticles in CTAB-stabilized reverse microemulsion [J]. Materials Letters, 2003, 57: 3282 - 3286.
- [10] NI Xiao-min, SU Xiao-bo, YANG Zhi-ping, et al. The preparation of nickel nanorods in water-in-oil microemulsion [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252: 612 - 617.

(编辑 何学锋)