

低温一步液相法合成 ZnO 纳米棒

陈智巧¹ 贺卫卫² 李玉平^{*1} 黄志彬¹ 李 杰¹

(¹ 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(² 西北有色金属研究院, 西安 710016)

关键词: 液相合成; ZnO; 纳米棒

中图分类号: O614.24^{*1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)01-0177-04

One-step Synthesis of ZnO Nanorods by Low-temperature Solution Method

CHEN Zhi-Qiao¹ HE Wei-Wei² LI Yu-Ping^{*1} HUANG Zhi-Bin¹ LI Jie¹

(*College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082*)

(*Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016*)

Abstract: By using $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as raw materials, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (DBS) as assistant, ZnO nanorods were synthesized directly in aqueous solution at low-temperature. TG-DSC, XRD, TEM and HRTEM results show that the crystal phase of the as-prepared ZnO nanorods has a hexagonal wurtzite structure with diameter from 30 to 50 nm and length up to 500 nm. The crystals grow along [001] direction. The mechanism for the ZnO nanorods growth was also discussed.

Key words: solution synthesis; ZnO; nanorods

近年来,一维纳米结构如纳米线、纳米棒、纳米带等,由于其新颖的物理化学性质及其在光学或电学器件上的广泛应用前景,已成为研究开发的热点。特别是氧化锌(ZnO)这种宽禁带(3.37 eV)、高激子束缚能(60 meV)的功能性半导体材料,基于它在光电子器件、太阳能电池、传感器、二极管、场发射显示器等领域潜在的重要应用价值^[1-4],各国科学工作者都给予极大的研究热情,开发出了许多合成方案制备一维纳米 ZnO 结构,如水热法^[5,6],模板法^[7],微乳液法^[8],CVD 法^[9],热蒸发法^[10],MOVPE^[11]法,电化学沉积法^[12]等。这些制备方案大多合成工艺所需反应设备昂贵,制备工艺流程繁琐;有的对反应条件要求较为苛刻,或要求用惰性气体控制气氛,处理时间及生长周期较长,或需要高温或高压控制合

成,相应能耗也较大。为寻求一种设备简单,反应条件温和,工艺简单的一维纳米 ZnO 结构的制备工艺,本工作采用液相法制备了 ZnO 纳米棒。通过控制一定的合成参数,在低温下以一步直接沉淀法在液相中合成最终产物,并对最终产物进行了热重量热扫描(TG-DSC)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM,HRTEM)的分析和表征,探讨了 ZnO 纳米棒在低温溶液中的形成机理。

1 实验部分

1.1 ZnO 纳米棒的合成

以去离子水配制 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液和 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液;分别量取 130 mL ZnSO_4 溶液和 100 mL NaOH 溶液于烧杯中,并置于温度为 55

收稿日期:2006-07-22。收修改稿日期:2006-09-29。

*通讯联系人。E-mail:liypli@hnu.cn

第一作者:陈智巧,女,24岁,硕士研究生;研究方向:纳米复合材料制备。

℃的恒温水浴锅中,以电动搅拌器匀速搅拌,待两溶液升温至 55 ℃,将 ZnSO₄ 溶液用滴液漏斗缓慢滴入 NaOH 溶液中,同时滴入 20~30 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的十二烷基苯磺酸钠(DBS)有机助剂,通过控制 ZnSO₄ 溶液的加入量控制反应混合液滴定终点的 pH≥10,待 ZnSO₄ 溶液及 DBS 全部滴入后降低搅拌转速到 150 r·min⁻¹,并保温 1~2.5 h,让反应进行完全并让产物充分结晶。保温结束,将反应混合液进行减压洗滤分离,先以蒸馏水进行多次洗滤(直至滤出液以 Ba(NO₃)₂ 溶液检验无沉淀出现为止),然后以 30~50 mL 无水乙醇脱水,最后于 80 ℃真空干燥 4 h 得最后产物。

1.2 ZnO 纳米棒的分析和表征

用德国耐驰公司的 STA449C 综合热分析仪对产物进行 DSC-TG 分析,大气氛围,升温速率 10 K·min⁻¹,升温范围:室温~973 K,参比物 α-Al₂O₃;用西门子公司 D-5000 型 X 射线衍射仪分析产物品相结构,根据图中峰形及峰强度判断产物组成,Cu Kα 射线,石墨单色器,λ=0.154 06 nm,管电流 35 kV,管电流 30 mA;采用日立公司 H-800 型透射电镜观察纳米粒子形貌及分散情况,加速电压 200 kV,束流 15 μA;用 JEM2011 高分辨透射电子显微镜观察样品的微观结构,加速电压 200 kV,点分辨率 0.23 nm。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米棒的结构及形貌

利用 NaOH 与 ZnSO₄ 为原料以液相法制备纳米 ZnO 时,所形成的前驱体一般为 Zn(OH)₂ 或 ZnO 的水合物,其热重分析的质量损失 ≥18.18%。对水洗干燥后的合成产物进行 TG-DSC 检测,其 TG-DSC 分析曲线如图 1 所示。从 TG 变化曲线可看出

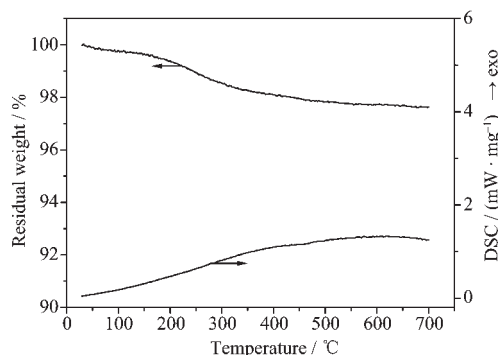


图 1 合成产物的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of prepared powders

制备所得产物随温度变化失重不明显,只有 2%左右的失重,远小于 18.18%,对应的 DSC 曲线没有明显的吸放热峰。

图 2a 是 80 ℃干燥后所得产物的 XRD 图。如图所示,该 XRD 图中各衍射峰与文献资料中给出的六方晶相 ZnO 一致(JCPDS 卡片,36-1451 号,纤锌矿,空间群 *P6₃mc*),晶格参数 *a*₀、*c*₀。计算值分别为 0.325 nm 和 0.521 nm,无其它杂质相存在,表明晶型单一。图中各衍射峰尖锐,证明产物结晶性良好。考虑到合成产物的干燥温度为 80 ℃,远未达到分解 Zn(OH)₂ 所需要的温度,而且将洗滤产物于干燥器内自然干燥后再进行 XRD 物相分析,其 XRD 图(图 2b)也与六方晶相 ZnO 一致。由此可见,本工作制备方案所得产物是 ZnO,它不需要经过热处理,可直接在溶液中生成。因为产物为 ZnO,所以 TG-DSC 分析中,产物的 TG 曲线就没有明显的失重,DSC 曲线也没出现清晰的吸放热峰,其 2%左右的失重应该是 ZnO 的物理或化学吸附水的解吸附以及吸附的有机助剂的分解造成的。由以上分析可知,在纳米 ZnO 的合成阶段可在水溶液中直接生成 ZnO,该一步法可简化实验步骤,因为不需要热处理,也可大为节约能源。

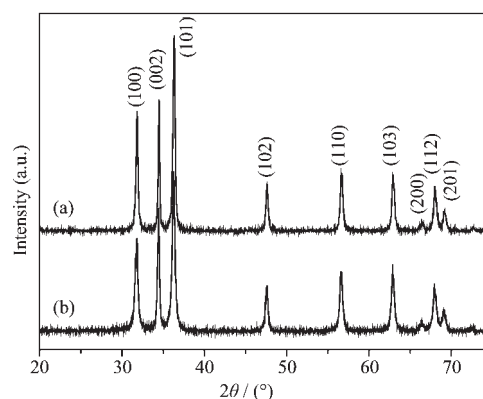


图 2 80 ℃(a)及室温(b)干燥后所得产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of powders dried at 80 ℃ (a) and room temperature (b)

图 3 是 ZnO 纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片,本工作所制备的 ZnO 纳米棒大都呈单分散一维棒状(图 3a),但也有少许纳米棒因末端聚集在一起,呈向四周发散的纳米棒团簇(图 3b)。图 3a 的 TEM 照片显示,这些 ZnO 纳米棒的直径为 30~50 nm,长度可达到 500 nm,但也可看出产物的形貌并不是高度规整的,纳米棒也具有不同的末端结构,其中既有针尖状的末端结构,也有弧状的结构,其形成机理

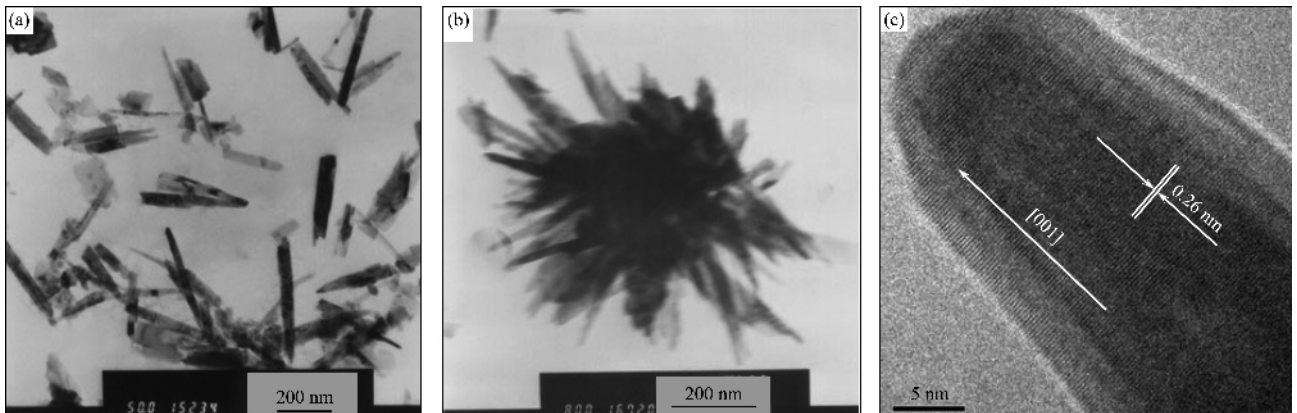


图 3 ZnO 纳米棒的 TEM(a,b)及 HRTEM(c)照片

Fig.3 TEM (a, b) and HRTEM (c) photographs of ZnO nanorods

有待进一步研究。图 3c 是 ZnO 纳米棒的 HRTEM 照片,该纳米棒直径约 20 nm,其末端为圆锥状,图中高分辨晶格条纹像清晰显示相邻条纹间距为 0.26 nm,与 ZnO 晶体(002)晶面的面间距相当,ZnO 纳米棒是沿(002)晶面取向生长,晶须轴线方向与法线方向[001]一致,呈很好的单晶结构,几乎看不出有缺陷的存在,生长方向为[001]。

2.2 ZnO 纳米棒的生长机理

众所周知,以液相法工艺制备纳米产物,其纳米微粒的形貌和尺寸要受其结晶习性的影响与控制^[13,14],而这种结晶习性又受到环境相和生长条件的制约。纳米粒子生长过程中首先要具有各向异性,才可能得到一维纳米结构,在适宜的合成环境中,有机添加剂就能凸显其对产物形貌的调控作用,一般说来,功能有机分子对无机氧化物纳米颗粒形貌的调控作用是通过与无机离子配位或吸附在晶核表面使颗粒晶面能和各晶面生长速率发生变化而导致颗粒形貌的改变。通常含有 N、S、O 等官能团的有机分子对无机氧化物都有一定的亲和力,从而具有改性作用。此外,这些官能团由于能通过氢键、电荷吸引或化学吸附等多种方式与无机氧化物颗粒表面发生作用,而且经后续高温热处理后不会留下杂质,因此具有潜在的理论与应用价值^[15-17]。本文结果表明,不加任何有机添加剂所得产物就得不到一维纳米物质,其 TEM 照片(图 4)显示:最后产物都是片状的 ZnO 晶体,片晶呈六边形或其他不规则形状。但是在加入含 S、O 等官能团的有机分子 DBS 就可制得如图 3 所示的 ZnO 纳米棒。有机助剂 DBS 对水反应过程形成的纳米 ZnO 微晶的形状调控作用与宋旭春等^[9]提出的见解类似,但是本工作

以阴离子表面活性剂 DBS 作为形貌调控助剂在常压低温的液相沉淀法中可制得 ZnO 纳米棒。

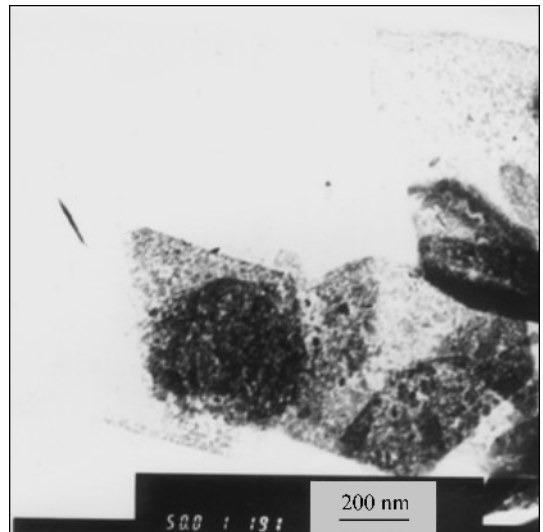


图 4 不加有机助剂所得纳米 ZnO 产物的 TEM 照片

Fig.4 TEM photographs of nano-ZnO obtained without organic assistants

ZnO 纳米棒在液相体系中的生成过程如下:当 ZnSO₄ 溶液逐滴滴入到 NaOH 溶液中时,Zn(OH)₂ 沉淀在瞬间即可形成($K_{sp} \approx 10^{-11}$),但是和许多水热合成 ZnO 纳米棒方法不同,该试验中合成的 Zn(OH)₂ 沉淀并不是通过热处理得到 ZnO 和 H₂O(因为反应温度在 55 °C,远小于 Zn(OH)₂ 的分解温度)。相反由于 Zn(OH)₂ 是两性氢氧化物,在强碱溶液中,Zn(OH)₂ 沉淀又迅速转变为可溶性的羟基配离子 Zn(OH)₄²⁻:



因此在 ZnSO₄ 溶液滴入初期,反应混合液呈澄清状态。Zn(OH)₄²⁻就是 ZnO 纳米棒的生长基元,在该 Zn

(OH)₄²⁻负离子配位四面体生长模型中,Zn²⁺位于四面体的中心,OH⁻位于四面体的4个顶角。随着ZnSO₄溶液的继续滴入,溶液中OH⁻浓度降低,当pH值达到一定范围,各生长基元就可通过相互之间的氧桥合作用和阴离子基团的质子化反应形成具有一定结构的晶核(反应方程3),



接下来生长基元在晶核上继续定向生长促使纳米棒的形成。在ZnO纳米棒的生长过程中,有机添加剂DBS所起的作用是多重的,它对于ZnO结晶和生长的动力学过程都有一定的影响,即它不仅微观上调整ZnO的结构,也影响ZnO的形貌。DBS本身是表面活性剂,在液相体系能降低界面的表面能,表面能的降低有利于溶液中新相即晶核的形成。晶核生成速度大时,则得到的粉体的晶粒度小,于是制得的ZnO纳米棒直径也较小。DBS促进ZnO纳米棒的形成,其过程可能是:ZnO晶核的形成后,DBS可能通过氢键或其他物理作用吸附在晶核表面。在ZnO纳米棒的生长过程中,表面活性DBS在ZnO的纳米晶的晶面上形成有序的疏水膜。当生长基元通过迁移沉积到晶核上生长时,ZnO晶核由于疏水膜的存在导致其生长具有各向异性,生长基元在轴向上所采用的面面结合比生长基元在所采用顶点结合和边边结合的生长方式占优势,即生长基元在径向方向的生长受到了限制,而在c轴方向上被晶核吸附生长成为ZnO纳米棒。

3 结 论

利用一步液相法,以DBS为形貌调控助剂在常压低温下合成直径为20~50 nm,长度可达到500 nm的ZnO纳米棒,该制备方案所需设备及工艺流程非常简单,反应条件温和且容易控制,XRD表征显示该ZnO纳米棒为六方晶相纤锌矿结构。

参 考 文 献:

- [1] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5):353~389
- [2] Wang Y G., Lau S P, Zhang X H, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**, **259**:335~339
- [3] Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**363**: 134~138
- [4] Wen J G, Lao J Y, Wang D Z, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **372**:717~722
- [5] SONG Xu-Chun(宋旭春), XU Zhu-De(徐铸德), CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(2):186~190
- [6] Liu B, Zeng H C. *Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(15):4430~4431
- [7] Li Y, Meng G W, Zhang L D. *App. Phys. Lett.*, **2000**,**76**(15): 2011~2013
- [8] Zhang J, Sun L D, Jiang X C, et al. *Crystal Growth & Deign.*, **2004**,**4**(2):309~313
- [9] Seung Y B, Hee W S, Jeunghee P. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(17):5206~5210
- [10] Leea J S, Parka K, Kang M I, et al. *J. Crystal Growth*, **2003**, **254**(3~4):423~431
- [11] Park W I, Kim D H, Jung S W. *App. Phys. Lett.*, **2002**,**80** (22):4232~4234
- [12] Zheng M J, Zheng L D, Li G H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **363**(1~2):23~128
- [13] LI Wen-Jun(李汶军), SHI Er-Wei(施尔畏), YIN Zhi-Wen(殷之文), et al. *Rengong Jingti Xuebao(Journal of Synthetic Crystals)*, **1999**,**28**(4):368~373
- [14] ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), LI Wen-Jun(李汶军), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater)*, **1999**,**14**(3):321~332
- [15] Bell N S, Adair J H. *J. Crystal Growth*, **1999**,**203**:213~226
- [16] NING Gui-Ling(宁桂玲), CHANG Yu-Fen(常玉芬), LIU Yan-Lai(刘延来), et al. *Gaoden Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2002**,**23**(3):345~348
- [17] Adair J H, Suvaci E. *Current Optionin Colloid & Interface Science*, **2000**,**5**(1):160~167