

## 溶剂热制备氧化锌纳米线

向 群 潘庆谊\* 徐甲强 施利毅 许鹏程 刘荣利  
(上海大学理学院化学系, 上海 200444)

关键词: 氧化锌; 纳米线; 溶剂热; PEG400

中图分类号: O614.24\*1; O643; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0369-04

### Solvothermal Synthesis of ZnO Nanowires

XIANG Qun PAN Qing-Yi\* XU Jia-Qiang SHI Li-Yi XU Peng-Cheng LIU Rong-Li  
(Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444)

**Abstract:** ZnO nanowires were synthesized mildly through an absolute alcohol solvothermal process at 120 °C for 12 h using  $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and NaOH as raw materials and PEG400 as a soft template. The crystal structure and morphology of the nanowires were characterized by XRD, SEM, TEM and HRTEM. The results indicate that the diameter of ZnO nanowires is 40 nm, the length can reach 2  $\mu\text{m}$  and the nanowires are of high purity, homogeneity and well crystallinity. The influence of the various factors on the formation of ZnO nanowires and formation mechanism were also discussed.

**Key words:** zinc oxide; nanowires; solvothermal process

碳纳米管的发现引起了人们对制备其它一维纳米材料的极大兴趣。由于一维纳米结构氧化物具有独特的光学、电学、敏感、催化和电化学性能,各种氧化物纳米线的制备和性能研究已成为当今准一维材料研究的热点。氧化锌是一种具有较大禁带宽度(3.2 eV)的氧化物半导体,特别是具有较大长径比的氧化锌纳米线所表现出的奇特电学和光学性能,使其在低压和短波长光电子器件方面具有潜在的应用价值,如发光二极管和二极管激光器、透明导电材料、气敏传感器和荧光器件等。而氧化锌纳米线所具备的如此广阔的应用前景,使其制备方法和性能研究受到了广泛的关注和重视。目前报道的氧化锌纳米线的制备方法主要有:催化生长法<sup>[1]</sup>,化学气相沉积法<sup>[2]</sup>,物理气相沉积法<sup>[3]</sup>,自组装法<sup>[4]</sup>,模板法<sup>[5]</sup>,低温 CVD 法<sup>[6]</sup>,MOCVD 法<sup>[7]</sup>等。总的来说,上

述方法所用仪器昂贵、合成条件苛刻,结果较难重复或产量极少。而用模板法制备的产品去模板后形貌难以保持完整。最近,通过结构定向表面活性剂辅助,在较温和的条件下制备一维氧化锌纳米材料的湿化学法,如水热法和溶剂热法等,引起了人们的广泛关注<sup>[8-11]</sup>。本工作以乙酸锌,氢氧化钠为原料,聚乙二醇 400(PEG400)为形貌控制剂,无水乙醇为溶剂,在 120 °C 温和的溶剂热条件下合成了氧化锌纳米线。初步探讨了纳米线的生长机理。

## 1 实验部分

### 1.1 氧化锌纳米线的制备

所用试剂的纯度均为分析纯,使用之前没有进一步提纯。

一种典型的合成方案如下:将  $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.1

收稿日期:2006-10-16。收修改稿日期:2006-11-28。

国家自然科学基金资助项目(No.20471055)。

\*通讯联系人。E-mail: qypan@staff.shu.edu.cn

第一作者:向 群,女,43 岁,在职博士研究生,副教授;研究方向:无机功能材料。

g)、无水乙醇 30 mL、PEG400 7.5 mL、NaOH(4.0 g)依次加入到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 填充度 80%, 然后密封在不锈钢容器内, 在 120 °C 恒温 12 h 后, 自然冷却至室温后, 分离出白色沉淀, 依次用无水乙醇、去离子水洗涤数次, 100 °C 干燥 4 h, 得到白色粉体。改变温度、反应时间和表面活性剂条件下的合成参照上述方案。

## 1.2 合成材料的表征

干燥过的样品的 X 射线衍射(XRD)采用日本理学 Rigaku D/Max-2550X 射线衍射仪, Cu K $\alpha$  射线(40 kV, 200 mA,  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ), 测试范围 10°~90°, 扫描速度 0.02°·s<sup>-1</sup>; 用 JEM-200CX 透射电镜(TEM)(加速电压 160 kV)、JEM-2010F 高分辨透射电镜(HRTEM)(加速电压 200 kV)和 JSM-6700F 场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品进行了结构和形貌表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 示出氧化锌纳米线的 XRD 图, 对照发现该图与 JCPDS (36-1451) 完全一致, 表明所得产物为高纯度六方晶系氧化锌, 结晶良好, 没有发现 Zn(OH)<sub>2</sub> 等的杂质峰出现。

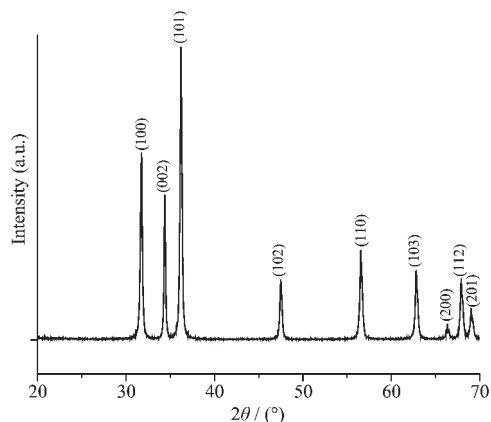


图 1 氧化锌纳米线的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnO nanowires

### 2.2 氧化锌纳米线的形貌表征

图 2 所示是产物的 SEM 图, 图 3 是产物的 TEM 图, 图 4 是产物的 ED 图。图 5 是产物的高分辨透射电镜图 HRTEM。

SEM(图 2)显示产物的直径约为 30~40 nm, 长度可达 2  $\mu\text{m}$ 。此外, SEM 图显示所得产物的均匀性好、纯度较高。而用水热法制得的产物一般是长径

比较小的棒状结构。表明溶剂热体系有利于晶体的生长。TEM(图 3)显示产物的长度可达 2  $\mu\text{m}$ , 直径约 35 nm, 长径比达到 50 以上, 与 SEM 显示的结果相符。电子衍射图(ED)图 4 呈现规则的点阵结构, 表明产物的微结构是单晶结构。而 HRTEM 图(图 5)提供

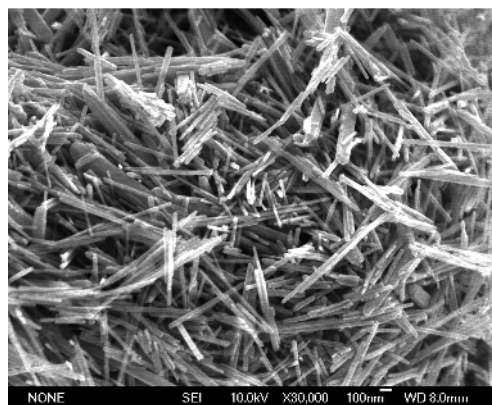


图 2 氧化锌纳米线的 SEM 图

Fig.2 SEM image of ZnO nanowires

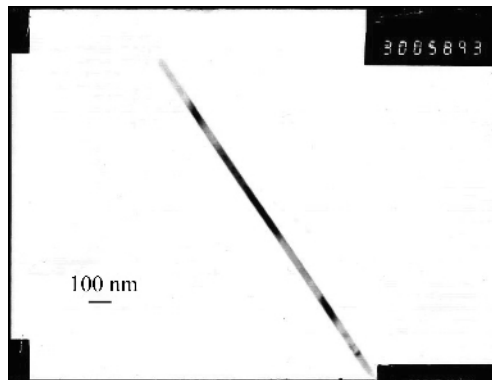


图 3 氧化锌纳米线的 TEM 图

Fig.3 TEM image of ZnO nanowires

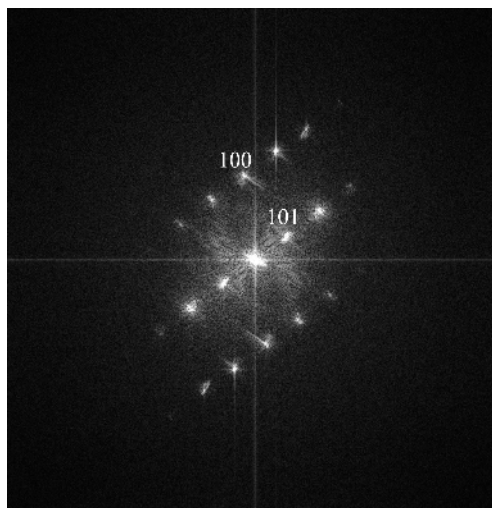


图 4 氧化锌纳米线的 ED 图

Fig.4 ED pattern of ZnO nanowires

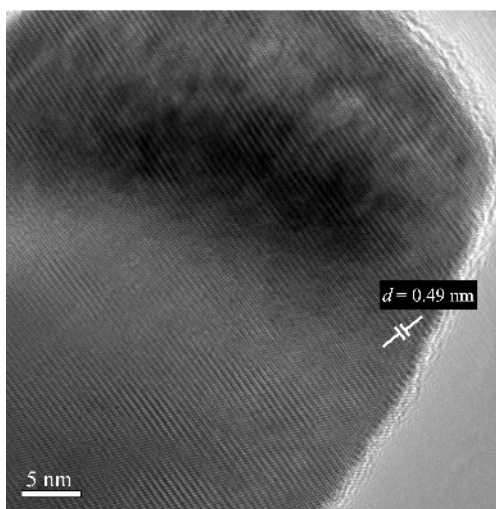


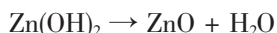
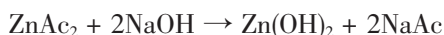
图 5 氧化锌纳米线的 HRTEM 图

Fig.5 HRTEM microgram of ZnO nanowires

了产物结构方面的具体情况,表明晶格条纹清晰、一致,其中晶体的晶间空间大约为 0.49 nm 并可指向晶体平面,它表明氧化锌纳米线有一种沿着 [0001] 方向生长的倾向。

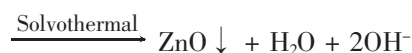
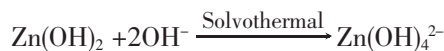
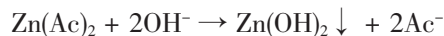
### 2.3 制备氧化锌纳米线的影响因素及生长机理分析

研究表明在低温水热合成中温度的变化对一维氧化锌微观形貌影响不大。因此实验选择温度较低的 120℃ 为合成条件。结果表明溶剂热法可在很低的温度下一步合成氧化锌。充分显示出溶剂热法反应条件温和的优点。而用常规的化学沉淀法、溶胶-凝胶法只能得到颗粒状  $Zn(OH)_2$ , 需要进一步高温脱水才能得到  $ZnO$ <sup>[12,13]</sup>。这主要是由于在相同的反应温度下溶剂热可产生较大的蒸气压,促进反应物溶解度的增大和反应物之间的反应;而且,溶剂热体系含水量极少,也可促进初始产物  $Zn(OH)_2$  的脱水,从而使  $ZnO$  的形成温度降低。其反应过程推测如下,即



乙醇热中氧化锌纳米线的生长过程应该是溶解-醇解-成核-生长机理,其中生长是形成氧化锌单晶纳米线的控制步骤。反应前,乙酸锌和氢氧化钠均是固体,由于它们在乙醇中的溶解度较小,在反应初期它们只能部分离解形成  $Zn^{2+}$  和  $OH^-$ , 并结合形成  $Zn(OH)_2$  胶粒,由于整个体系碱性很强, $OH^-$  过量,所以  $Zn(OH)_2$  进一步形成生长基元  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$  在溶剂热作用下发生氧桥合作用并脱水形

成一定数量的  $ZnO$  晶核, $Zn(OH)_4^{2-}$  离解的少量  $Zn^{2+}$  以及溶剂中较多的  $OH^-$  在  $ZnO$  晶核表面吸附、分解,促使  $ZnO$  晶核定向生长,整个合成过程可用如下反应方程式表示:



由于六方纤锌矿氧化锌  $ZnO$  晶体是一典型的极性晶体<sup>[14]</sup>,生长过程具有各向异性,反应中原料固体不断溶解形成前驱体并在晶核上继续定向生长导致氧化锌纳米线的形成。此过程中,如果氢氧化钠的量过少将会导致反应提前结束而生成的就是氧化锌纳米棒,而氢氧化钠如果太过量,由于氧化锌是两性氧化物,会导致其溶解而得不到或只得到极少量的产物,实验过程中发现  $c_{ZnAc_2 \cdot 2H_2O} : c_{NaOH}$  在 1:15~1:20 时为最佳。并且,反应时间必须足够,反应时间短的产物结晶情况不够好,晶体表面粗糙。随着反应时间的增加结晶情况趋于完整,纳米线的表面变得光滑,反应 8 h 后可得到结晶完好的产物,我们选择的实验反应时间为 12 h。

在我们的前期实验中,当溶剂采用水或水/乙醇混合体系时,表面活性剂采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)时,制得的一维氧化锌直径较大,接近 100 nm<sup>[9]</sup>,如用 PEG400 取代 CTAB,得到的产物直径较小但长径比也较小,大都是氧化锌纳米棒。而采用无水乙醇作溶剂时,加入适量的 PEG400 就能得到直径小于 40 nm,长径比较大的氧化锌纳米线,且重复性和均匀性都很好,如果 PEG400 加入量太少则产物的直径较大,而加入量太大则后处理很困难,因此我们选择 PEG400 加入量占体系总体积 12.5%~25%。由此可知 PEG 的作用是相当重要的,已有文献<sup>[15]</sup>报道过 PEG 因具有均一有序的链结构,很容易吸附在金属氧化物胶体的表面,当胶体表面吸附了这种类型的聚合物后会极大地减少胶体的表面能,使得胶体在某个生长方向上的生长速率减弱而导致晶体的各向异性生长。谢毅等的研究<sup>[11]</sup>也表明 PEG( $N,N=200,400,2000,10000$ ) 中,PEG400 最有利于一维纳米氧化物的生长。因为 PEG400 能有效地吸附在氧化锌胶体表面,因此氧化锌纳米线的形成是由于吸附的 PEG400 促进氧化锌晶体沿着 [001] 方向生长,PEG400 起着形貌控制剂的作用。因为溶剂热反应体系处于密闭高

温状态,其中间过渡态难以捕捉到,影响纳米线生长的因素也相当复杂,其详细的反应机理还有待于进一步研究。

### 3 结 论

以固体乙酸锌、氢氧化钠为原料,无水乙醇为溶剂,PEG400为形貌控制剂,在120℃的温和条件下直接合成出直径约40 nm的氧化锌纳米线。表征结果显示其结构均匀、纯度高、长径比大。与其它制备方法相比,该法的反应温度低,产物直径细,形状均匀,可进行宏观量生产以满足氧化锌纳米线作为功能材料的应用要求。条件实验显示氧化锌纳米线的生长机理为溶解-醇解-成核-生长,PEG400在小直径均匀纳米线的形成中起了关键作用。

#### 参考文献:

- [1] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**,**234**(1):171~175
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H N, et al. *Science*, **2001**,**292**:1897~1899
- [3] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**(4):407~409
- [4] Mo Maosong, Yu Jimmy -C, Zhang Lizhi, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(6):756~760
- [5] Zheng M J, Zhang L D, Li G H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**363**(1~2):123~128
- [6] Wu J J, Liu S C. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(3):215~218
- [7] Park W I, Yi G C, Kim J W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**82**(24):4358~4360
- [8] Wei Huiying, Wu Youshi, Lun Ning, et al. *Materials Science and Engineering A*, **2005**,**393**:80~82
- [9] Xu Jiaqiang, Chen Yuping, Chen Daoyong, et al. *Sens Actuator B*, **2006**,**113**:526~531
- [10] Sun X M, Chen X, Deng Z X, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**,**78**:99~104
- [11] Li Zhengquan, Xiong Yujie, Xie Yi. *Inorganic Chemistry*, **2003**,**42**(24):8105~8109
- [12] Xu Jiaqiang, Pan Qingyi, Sun Yuan. *Sensors Actuators B*, **2000**,**66**(1~3):277~279
- [13] Dev Apurba, Panda Subhendu K, Kar Soumitra, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(29):14266~14272
- [14] SHI Er-Wei(施尔畏), CHEN Zhi-Zhan(陈之战), YUAN Ru-Lin(元如林), et al. *Hydrothermal Crystallography*(水热结晶学). Beijing: Science Press, **2004**.162
- [15] Dobryszycski J, Bialozor S. *Corrosion Science*, **2001**,**43**:1309~1319