

花状 ZnO 超细结构的水热自组装

江浩¹, 胡俊青², 顾锋¹, 李春忠¹

(1. 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 200051)

摘要: 通过简单的水热合成路线, 合成出由 ZnO 纳米棒束组装的花状结构. 其组成结构单元 ZnO 纳米棒沿[001]晶向生长, 呈很好的单晶结构. 大部分纳米棒直径约为 500nm, 长约 6.0 μ m. 研究表明, 在无水乙二胺存在的条件下, 氨水(28%, v/v)在 ZnO 花状结构的形成过程中起到了至关重要的作用. 调节氨水的含量, 组成结构单元 ZnO 纳米棒可以组装成不同的花状结构. 当加入氨水的量使得溶液的 pH 值达到 10 时, 即可得到由 ZnO 纳米棒束组装成的花状结构, 并简单讨论了这种花状结构的形状结构的形成机理.

关键词: ZnO; 花状结构; 水热法; 自组装

中图分类号: O612

文献标识码: A

Self-assembly of ZnO Nanorod Bundles into Flowerlike Architectures by a Simple Hydrothermal Route

JIANG Hao¹, HU Jun-Qing², GU Feng¹, LI Chun-Zhong¹

(1. Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: The self-assembly of ZnO nanorod bundles into interesting flowerlike architectures were achieved via a simple hydrothermal route. The as-prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM). The composed ZnO nanorods, as self-assembly building blocks, are single crystals nature with the c -axis growth crystallographic direction. And most of them have diameters of 500nm and lengths of 6.0 μ m. The results indicate that commercial ammonia (28%) plays an important role in the formation of the flowerlike architectures in the present of ethylenediamine. When pH value is about 10 adjusted by the addition of ammonia, self-assembly of ZnO nanorod bundles into flowerlike architectures are obtained. With the further increase of the content of ammonia, self-assembly of ZnO nanorods into different flowerlike architectures are synthesized. A possible growth mechanism of the flowerlike ZnO architectures is proposed.

Key words: zinc oxide; flowerlike architectures; hydrothermal method; self-assembly

维数和形貌可控的半导体超细结构对光电器件的制作非常重要. 随着微电子器件的不断小型化, 一维纳米材料如纳米管、纳米线、纳米棒等, 由于具有显著的物理和化学性质以及潜在的应用前景吸引了众多研究小组的广泛兴趣^[1, 2]. 在各种一维纳米材料中, ZnO 纳米材料作为一种重要的宽禁带半导体功能材料, 其室温下带隙宽度为 3.37eV, 激子束缚能高达

60meV, 在紫外波段具有强的自由激子跃迁发光, 且具有很好的化学稳定性、近紫外发射和光学透明电导率等^[3, 4]. 近年来, 由于 ZnO 的优异性质使其在场发射、光催化、气体传感器、太阳能电池等领域具有潜在的应用^[5-7], 从而使制备新的 ZnO 超细结构受到进一步关注.

本工作通过一步简单的水热合成法, 制备了由

ZnO 纳米棒束组装的花状结构. 通过改变氨水的浓度, 这些 ZnO 纳米棒还可以组装成不同的花状结构. 并简单地讨论了这种花状结构的形成机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙二醇($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 分析纯), 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司.

1.2 水热合成

具体实验过程为: 先将浓度为 0.5mol/L 的六水硝酸锌溶液和无水乙二醇在磁力搅拌下形成均一的前驱体(六水硝酸锌和无水乙二醇的摩尔比为 $1:2$), 然后加入到聚四氟乙烯容器中, 加水填充到总体积的 75% . 在不断搅拌条件下, 适量(28%)的氨水缓慢加入到上述溶液中调节 pH 值, 继续搅拌约 10min 后, 密封反应釜在 180°C 下保温 12h . 然后让炉子自然冷却至室温, 得到的白色粉末样品分别用去离子水和无水乙醇离心 4 次. 最后, 在 60°C 的烘箱中干燥 6h .

1.3 表征手段

XRD: 用 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型转靶全自动 X 射线衍射仪进行晶相分析, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 功率 $40\text{kV} \times 100\text{mA}$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$.

SEM: 用日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察产物的表面形貌, 溅射金膜制样.

TEM: JEM-3000F, 配有 X 射线能谱仪.

2 结果与讨论

图 1(a)、1(b) 是在水热条件下合成的 ZnO 花状结构的 SEM 照片. 从图 1(a) 可以看出, 产物主要是大量 ZnO 纳米棒束组装成的花状结构. 图 1(b) 显示了一个完整的花状 ZnO 结构, 可以发现, 这些花状结构由 ZnO 纳米棒自晶体的中心外延生长而成. 其组成的结构单元 ZnO 纳米棒平均直径约为 500nm , 长约 $6.0\mu\text{m}$. 对应的 XRD 图谱如图 1(c) 所示, 其衍射峰尖锐, 每个峰都能指标化, 产物属六方晶系, 晶格常数 $a = 0.325\text{nm}$ 和 $c = 0.521\text{nm}$. 该结果与 ZnO 的标准卡片(JCPDS No 36-1451; $a = 3.24982\text{\AA}$ 和 $c = 5.20661\text{\AA}$) 吻合, 没有发现其它杂质的特征峰, 如 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等. XRD 结果表明 ZnO 结晶性好, 纯度高.

图 2(a) 为所制备的花状结构 ZnO 结构单元的 HRTEM 照片. 图中高分辨晶格条纹清晰显示相邻条纹间距约为 0.26nm , 与 ZnO 晶体(002)晶面的面

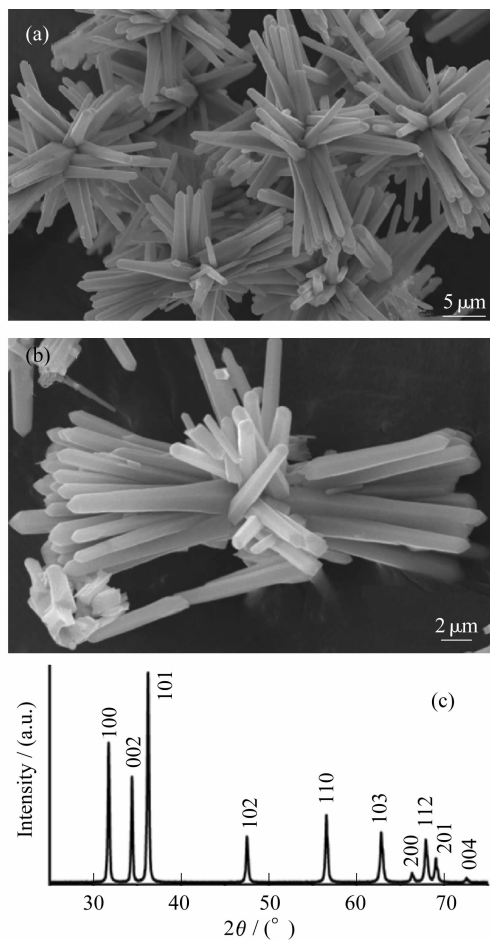


图1 (a)、(b) 花状 ZnO 超细结构的 SEM 照片, (c) 对应的 XRD 图谱

Fig.1 (a) A typical low-magnification SEM image of the as-prepared ZnO structures, (b) a high-magnification SEM image, (c) the corresponding XRD pattern

间距相当, ZnO 纳米棒是沿[001]晶向生长, 呈很好的单晶结构. 其生长机理满足能量最低原则. 因为在六方结构中, (001)面是密排面, 所以晶体沿[001]方向生长能量最低. 插图为对应的选区电子衍射(SAED), 与 HRTEM 的结果吻合. 此外, 每根纳米棒的 EDS 结果几乎一致, 其结果如图 2(b) 所示, 每个峰均可指定为 Zn 和 O 元素, 其中, Zn 和 O 的原子比约为 $1:0.89$. 没有发现其他杂质如 C、H 等, 进一步表明所制备的 ZnO 纯度高.

进一步研究表明, 在无水乙二醇存在的条件下, 氨水的浓度对 ZnO 纳米棒的组装有重要的影响. 在不加氨水的条件下, 仅能得到很多无序的 ZnO 纳米棒簇, 如图 3(a) 所示. 随着氨水的不断加入, 当体系的 pH 值为 9.45 时, ZnO 纳米棒组装成如图 3(b) 所示花状结构. 当 pH 值为 10 时, 即可得到与上所述的由 ZnO 纳米棒束组装成的花状结构. 继续增加氨水的浓度至 pH 值为 11 时, 组成花状结构的结构单元 ZnO

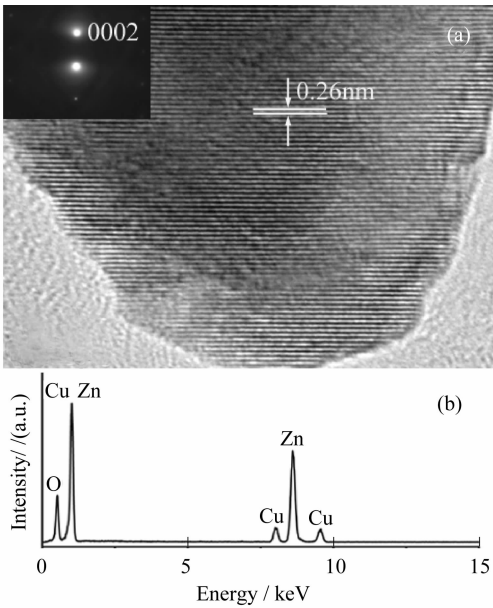
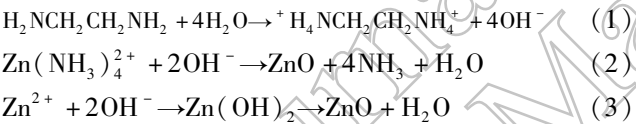


图 2 (a) 典型的 ZnO 纳米棒 HRTEM 照片(插图为对应的 SAED), (b) 对应的 EDS 谱图
Fig. 2 (a) HRTEM image of a typical nanorod (inset shows the SAED pattern), (b) EDS pattern of the ZnO nanorod

纳米棒的数目变少,如图 3(c)所示. 因此,可以通过加入氨水的浓度来调节溶液的 pH 值,制备出由 ZnO 纳米棒组装成的多种花状结构.

花状 ZnO 的形成机理可以归于在无水乙二醇存在的情况下,前驱体 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的分解. 在水热条件下,反应过程可以表示如下:



在无水氨加入的条件下,通过反应式(1)和(3)仅仅得到无序的 ZnO 纳米棒簇,加入氨水后, Zn^{2+} 很快与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成前驱体 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. 同时,无水乙二醇在水溶液中容易水解得到带两个正电荷的 $\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4^+$ (见方程式(1)). 在库仑力作用下, $\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4^+$ 能够吸附在 ZnO 的非极性面,抑制了其生长速率^[8],促使 ZnO 晶核沿[001]方向生长,导致了 ZnO 纳米棒的形成. 这与 ZnO 传统的生长模型一致,即 ZnO 晶体的最大生长速率为 c 轴方向^[9]. 此外,溶液的碱度在无机材料的可控合成中非常重要,特别对花状结构^[8, 10, 11]. 在本实验条件下,根据反应式(2), NH_3 作为副产物之一,在过饱和溶剂中能阻止晶核的聚集,因此导致了分散相 ZnO 结构^[11]. 同时,为了降低表面的自由能, ZnO 纳米棒通过组装,最终形成了花状的 ZnO 结构. 随着氨水浓度的增大,溶液的 pH 值发生变化,得到了不同的花状 ZnO 结构.

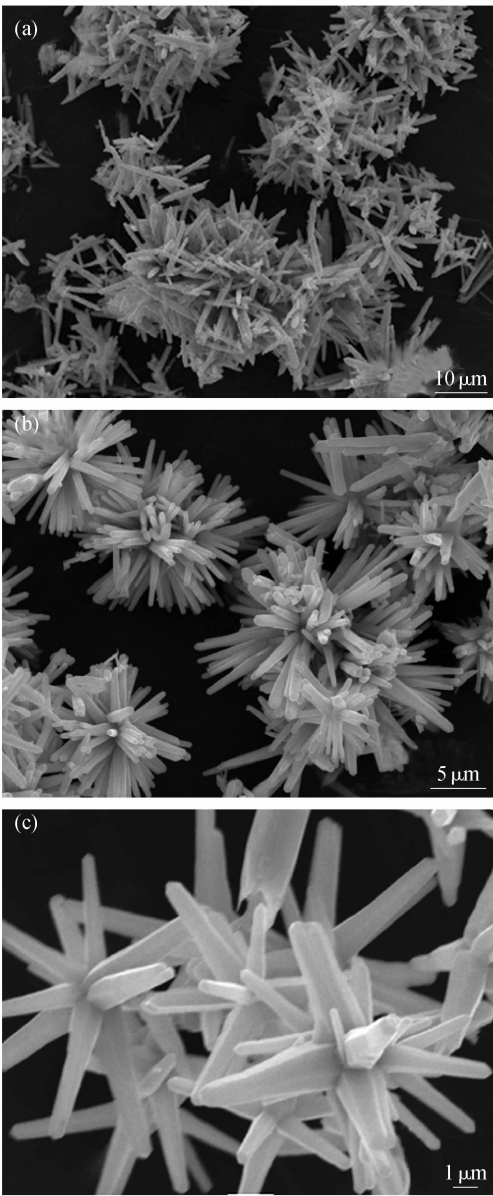


图 3 (a) 未加氨水的条件下制备的 ZnO 样品的 SEM 照片, (b,c) pH 值分别为 9.45 和 11 时对应的 ZnO 样品的 SEM 照片
Fig. 3 (a) As-prepared ZnO structures without adding ammonia, and (b, c) the morphologies of ZnO prepared with different pH values: (b) pH = 9.45, (c) pH = 11

3 结论

通过一种简单的水热合成法,在无水乙二醇存在的情况下合成出由 ZnO 纳米棒束组装成的花状结构. 其组装结构单元,即 ZnO 纳米棒是单晶的,沿 c 轴方向生长,大部分纳米棒直径约为 500nm,长约 6.0 μm. 研究表明,在花状结构形成的过程中,氨水起到了至关重要的作用. 通过调节氨水的量,可以合成出由 ZnO 纳米棒组装成不同的花状结构.

参考文献：

[1] Hu J T, Odom T W, Lieber C M. *Acc. Chem. Res.* , 1999, **32**(**5**) : 435-445.

[2] Lieber C M. *Solid State Communications*, 1998, **107**(**11**) : 607-616.

[3] Greene L E, Law M, Tan D H, *et al.* *Nano Lett.* , 2005, **5**(**7**) : 1231-1236.

[4] Li D, Leung Y H, Djurišić A B, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2004, **85**(**9**) : 1601-1603.

[5] Macdonald A H, Schiffer P, Samarth N. *Nat. Mater.* , 2005, **4**(**3**) : 195-202.

[6] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* *Science*, 2001, **292**(**5523**) : 1897-1901.

[7] Wang Z L, Song J H. *Science*, 2006, **312**(**5771**) : 242-246.

[8] Gao X D, Li X M, Yu W D. *J. Solid State Chem.* , 2005, **178**(**4**) : 1139-1144.

[9] Ni Y H, Wei X W, Ma X, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2005, **283**(**1-2**) : 48-56.

[10] Liu C Y, Li H Y, Jie W Q, *et al.* *Mater. Lett.* , 2006, **60**(**11**) : 1394-1398.

[11] Zhang J, Sun L D, Yin J L, *et al.* *Chem. Mater.* , 2002, **14**(**10**) : 4172-4177.

Journal of Inorganic
Materials