

常温直接沉淀法制备 ZnO 纳米棒

叶红勇, 赖宏伟, 吴淑杰, 崔湘浩, 阚秋斌

(吉林大学化学学院, 长春 130023)

榆正根

(汉西大学化学工程学院, 西山 356-820, 韩国)

摘要 在常温下, 以 PEG-400(聚乙二醇 400)为表面活性剂, 采用直接沉淀法合成了 ZnO 纳米棒. 产物用 XRD, TEM, SAED 和 HRTEM 等进行了表征. 结果表明, 所得 ZnO 为一维的纳米棒, 属于六方纤维矿的单晶结构. ZnO 纳米棒的直径在 20~40 nm 之间, 长度在 300~800 nm 范围. (0001)面为 ZnO 纳米棒的生长方向. 讨论了 ZnO 相的生成和 ZnO 纳米棒的形成机理以及 PEG-400 在其形成过程中的作用.

关键词 ZnO 纳米棒; 晶体生长; 直接沉淀; 常温

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0312-04

氧化锌(ZnO)为宽禁带半导体功能材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 mV, 是一种适合于室温或更高温度的紫外光发射材料^[1]. Kong 等^[2]首创半导体、带状(Belt)可自螺旋组装纳米氧化锌单晶, 这引起人们合成一维 ZnO 纳米结构的兴趣. 目前制备高质量 ZnO 纳米线/棒所采用的条件苛刻、操作复杂的气-液-固法(VLS)^[3]或化学气相沉积法(CVD)^[4]都不利于 ZnO 纳米线/棒的大规模制备. 为此, 许多研究工作者转而用聚乙二醇(PEG)为表面活性剂的湿化学法. 湿化学法操作简单, 反应条件温和, 无污染, 是制备一维 ZnO 纳米结构的便捷方法. 关于这方面的研究已有许多报道^[5~8]. 通过研究这些报道发现, PEG 在一维 ZnO 纳米结构的形成阶段起到关键性的作用. PEG 的应用使湿化学法制备一维 ZnO 纳米结构的新工艺更加成熟. 本文提出了一种更为简单的方法——常温直接沉淀法, 即在表面活性剂 PEG-400 的作用下(常温)直接制得 ZnO 纳米棒. 该方法简单、方便、成本低并且能获得理想的 ZnO 纳米棒产品.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸锌(A. R. 级, 北京市平谷双燕化工厂); 氢氧化钠, 氧化锌(A. R. 级, 北京化工厂); PEG-400(C. P. 级, 广东汕头市西陇化工厂); 无水乙醇(A. R. 级, 北京化工厂).

XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本电子); H-8110 型透射电子显微镜(日本电子); JEM2010 型高分辨透射电子显微镜(日本电子); JY92-II 型超声波细胞粉碎机.

1.2 实验过程

取 4.305 g ZnSO₄·7H₂O 和 1.200 g NaOH 分别溶于 25 mL 蒸馏水中, 并将 4 mL PEG-400 加入到 ZnSO₄·7H₂O 的溶液中. 待 ZnSO₄·7H₂O, NaOH 和 PEG-400 全部溶解后, 将 NaOH 溶液快速倒入 ZnSO₄·7H₂O 和 PEG-400 的溶液中, 这时溶液中很快就生成白色沉淀. 接着将含有白色沉淀的溶液在超声(250 W)条件下震荡 2 h, 静置 24 h 后过滤, 然后用蒸馏水和乙醇依次洗涤多次, 以除去 Na₂SO₄, PEG-400 和未反应的原料物. 最后, 于 80 °C 干燥 4 h 得到最终产物 ZnO 纳米棒.

收稿日期: 2006-03-30.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2004CB217804)和国家自然科学基金(批准号: 20673046)资助.

联系人简介: 阚秋斌(1962 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事多相催化与催化材料研究.

E-mail: qkan@mail.jlu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 氧化锌纳米棒的 XRD 分析

图 1 为在表面活性剂 PEG-400 的作用下, 采用常温直接沉淀法制得的 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱, 该谱线的峰值与峰位均与 JCDPS 卡片 (36-1451) 一一对应, 说明产物为六方晶系的 ZnO, 并且纯度很高. 各峰峰宽明显, 利用 Scherer 公式, 由 (100), (002) 和 (101) 三峰的半峰宽 (FWHM) 可求得 ZnO 的平均粒径为 30 nm. 各峰峰强度较高, 说明制得的 ZnO 晶形比较完整. 另外, 该 XRD 图谱中的 (002) 峰是 ZnO 晶体 (0001) 面二次衍射的结果. 在此与 ZnO 的标准 XRD 谱图作比较, 发现 (002) 峰的强度明显增高. 这表明 ZnO 纳米棒的生长方向为 [0001].

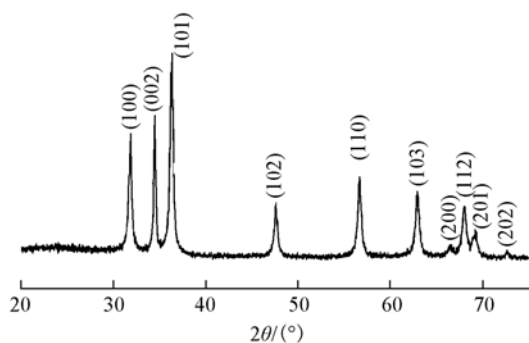


Fig. 1 XRD pattern of as-prepared ZnO nanorods

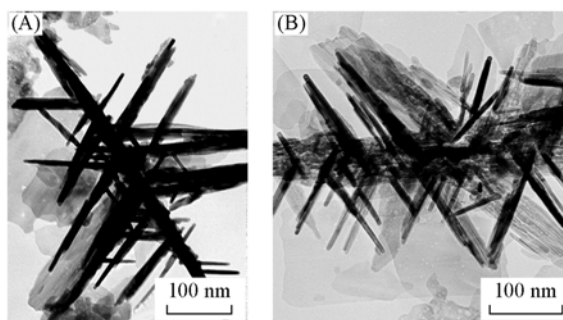


Fig. 2 TEM images of as-prepared ZnO

2.2 氧化锌纳米棒的 TEM 分析

图 2 为在表面活性剂 PEG-400 的作用下, 采用常温直接沉淀法制得的 ZnO 纳米棒的 TEM 图. 从图 2 可见, ZnO 纳米棒呈线形且表面较为光滑, ZnO 纳米棒的直径在 20 ~ 40 nm 之间, 长在 300 ~ 800 nm 之间, 直径与用 Scherer 公式得到的结果较一致. 图 2 表明无定形物种可以认为是未完全结晶的 ZnO. 典型选区的电子显微镜 (SAED) 照片 (图 3 插图) 表明, 制得的六方晶系 ZnO 纳米棒的结构为 $a = b = 0.324982$ nm, $c = 0.520661$ nm, 说明制得的 ZnO 纳米棒的结构为单晶体. ZnO 纳米棒的高倍电子显微镜 (HRTEM) 照片 (图 4) 表明两面之间的间距为 0.245 nm, 说明制得的 ZnO 纳米棒具有为单晶结构. (002) 面之间的间距仅为 0.245 nm, 这再一次证明 ZnO 纳米棒的生长方向为 [0001].

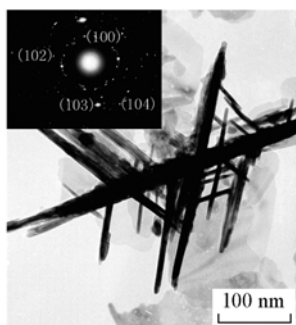


Fig. 3 SAED pattern of as-prepared ZnO nanorods

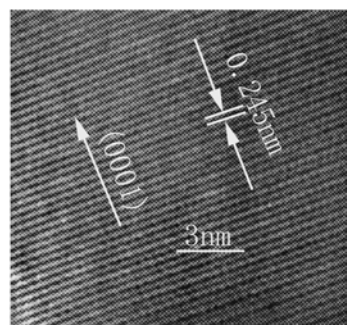


Fig. 4 HRTEM image of as-prepared ZnO nanorods

2.3 氧化锌相的生成

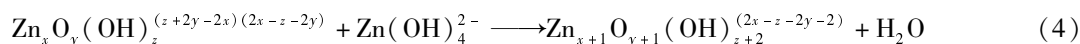
本实验获得了纯净的 ZnO 相, 没有生成氢氧化锌相. 为了解释 ZnO 的生成机理, 通过改变氢氧化钠的用量来考察不同 $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比时所生成的产物. 图 5 为 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 分别为 1.45, 1.48, 1.50 和 2.00 时所得产物的 XRD 谱图. 图 5 谱线 a 的峰形与峰位与氢氧化锌相 JCDPS 卡片 (12-0142) 完全一致, 说明当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 1.45 时所得产物为氢氧化锌相. 图 5 谱线 c 和 d 则说明当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+}) > 1.50$ 时所得产物为标准的 ZnO 相. 而图 5 谱线 b 显示当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 1.48 时 ZnO 相已基本形成, 只是还存在少量的杂峰 (用 ▼ 标注). 这说明当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 1.48 时 ZnO 相已经初步形成, 然而还有部分的氢氧化锌相形成. 再比较图 5 谱线 b, c 和 d, 发现随着

$n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 的增大, XRD 图谱曲线中 ZnO 相峰的强度也在增强. 表明随着 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 的增大, 所得产物逐渐向 ZnO 相过渡, 并且 ZnO 晶体的晶形也趋于完整. 当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 超过 1.50 时, 就只有 ZnO 相生成. 同时, 考察了 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 分别为 1.45, 1.48, 1.50 和 2.00 时反应溶液的 pH 值依次为 7.7, 8.0, 8.5 和 9.0. 证明了当反应溶液 $\text{pH} > 8.5$ 时只有 ZnO 相生成的结论.

在特定的超声条件, 特别是“空化”条件下, 可提供局部超高温、超高压, 超高温与压力降梯度的特殊反应条件和“活性种”, 是可用于控制晶体生长的条件. 超声作用于化学反应, 不仅来源于分子

Table 1 The time of ultrasonic oscillation effect on the shape of ZnO nanorods

t/h	Shape	Dispersion state
2.00	Nanorods	Excellent
1.00	Nanorods and Nanowiskers	Finer
0.50	Nanowiskers	Commonly
0.25	Shapelessly	Baddish



式中的, 下标 x, y, z 分别代表反应过程中 $\text{Zn}^{2+}, \text{O}^{2-}$ 和 OH^- 离子的数目. 在碱性溶液中, 对 ZnO 晶体而言, Zn 的配位数为 4, 形成的生长单元应该是配合物 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. 由于溶液中离子的扩散和输运, 生长单元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 能通过脱水反应 ($\text{OH}^- + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$) 直接键合在一起, 形成团簇 $\text{Zn}_x\text{O}_y \cdot (\text{OH})_z^{(2x-z-2y-2)}$, 一旦团簇 $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{(2x-z-2y-2)}$ 的尺寸达到形成 ZnO 颗粒的临界尺度, 团簇就会沉积, 从而形成 ZnO 相. 如果 OH^- 的数量或是浓度不够, 则只能形成氢氧化锌相而不能得到 ZnO 相. 在本实验中, $n(\text{OH}^-)/n(\text{Zn}^{2+})$ 为 2.00, OH^- 的浓度是足够的, 因此, 仅获得 ZnO 相.

2.4 氧化锌纳米棒的形成机理

晶体的生长行为主要是由晶体的内在结构决定的, 同时也受外部因素, 例如温度、浓度以及时间等的影响^[10]. ZnO 是极性晶体, 它的极性轴为 c 轴, 空间群属于 $C_{6v} = p6_3mc$. 在 ZnO 的晶体结构中, Zn^{2+} 四周被四个 O^{2-} 包围着, 反之亦然. ZnO 晶体的理想模型如图 6 所示, (0001) 面为正极性面, 而 (000 $\bar{1}$) 为负极性面. 在 ZnO 晶体的生长过程中, 由于配合物 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 是生长单元, 它很容易在正极性 (0001) 面上聚集, 从而推动 ZnO 晶体沿着 c 轴方向快速生长. 因此, (0001) 面的生长速度最快, 而 (000 $\bar{1}$) 的生长速度则最慢. ZnO 晶体中不同晶面之间的生长速度关系如下: $V_{(0001)} > V_{(01\bar{1}1)} > V_{(01\bar{1}0)} > V_{(000\bar{1})}$ ^[9]. 这说明在 ZnO 晶体内 ZnO 纳米棒是沿着 c 轴的方向生长的.

通常, 如果晶体的表面吸附了短链而又规则的 PEG 多聚物后, 则晶体的生长活性就会大大降低. 并且这些多聚物会对晶体在一维方向的生长具有促进作用^[11]. 聚乙二醇是一种非离子性分散剂, 其分

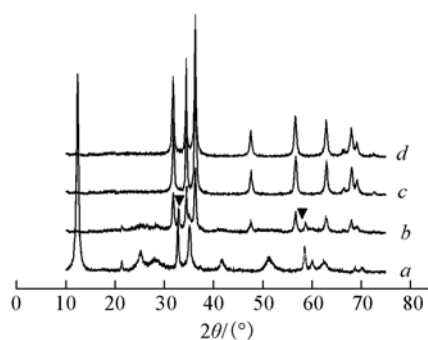


Fig. 5 XRD patterns for the samples prepared at different molar ratios of OH^- to Zn^{2+}

$n(\text{OH}^-):n(\text{Zn}^{2+})$: a. 1.45; b. 1.48; c. 1.50; d. 2.00.

间的相互作用, 更主要的是来源于超声空化现象. 不同频率、功率的超声产生的能量, 局部高温、高压及空化作用, 可以使前驱物直接转化为产物氧化锌, 整个反应过程只需 1~2 h. 表 1 为不同超声时间下制备氧化锌的不同形态及分散状态. 依此, 并根据 Zhong 等^[9]的工作, 本实验中氧化锌的生成过程如下:

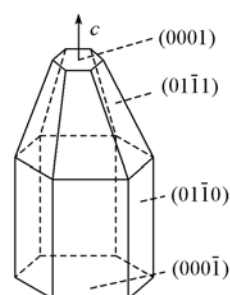


Fig. 6 Ideal growth model of ZnO crystal

子式为 $\text{H}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)\text{OH}$, 其中 $-\text{O}-$ 为亲水基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 为亲油基. 在碱性条件下, 溶液中的 Zn^{2+} 易与分子的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 链中的氧原子键合, 使短链且规则的 PEG-400 容易吸附在 ZnO 晶表面. 当 PEG-400 吸附在 ZnO 晶体表面时会降低表面活性, 抑制晶体在某些方向的生长, 有利于 ZnO 晶体生长的各向异性, 从而促进 ZnO 晶体沿着 c 轴的方向生长^[5].

为了更深入地研究表面活性剂 PEG-400 对 ZnO 纳米棒形成时的影响, 通过改变 PEG-400 的用量进行试验, 结果发现, PEG-400 的用量只有在 3~5 mL 时才能得到较为规则的 ZnO 纳米棒. 当 PEG-400 的用量小于 3 mL 时, 不能有效地阻止配合物 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 在其它方向的聚集, 就得不到规则的 ZnO 纳米棒. 当 PEG-400 的用量大于 5 mL 时, 晶体的各个表面的活性均降低, 最终只得到了一些类球形的产物. 同时比较了 PEG-200, PEG-400 和 PEG-6000 三种表面活性剂的作用效果, 结果发现, 只有 PEG-400 的效果最好. 当使用 PEG-200 时, 由于其链太短, 不能有效地吸附在 ZnO 晶体的表面, 很难抑制晶体在各方向上生长, 从而不利于 ZnO 晶体沿着 c 轴的方向生长. 而使用 PEG-6000 时, 由于其自身链太长, 容易自己团绕在一起, 并且可以吸附在晶体的各个方向阻碍 ZnO 晶体生长的各向异性, 使产物只能得到球形的 ZnO 纳米颗粒. 因此, 只有 PEG-400 才是最合适的选择.

参 考 文 献

- [1] Wang Y. G., Lau S. P., Zhang X. H., *et al.*. J. Cryst. Growth[J], 2003, **259**(4): 335—342
- [2] Kong X. Y., Wang Z. L.. Nano Lett. [J], 2003, **3**(12): 1625—1631
- [3] CHEN Yi-Feng(陈艺凤), PENG Chang-An(彭长安), TANG Mo-Tang(唐谟堂). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(2): 213—217
- [4] CHEN Er-Fan(陈尔凡), TIAN Ya-Juan(田雅娟), CHENG Yuan-Jie(程远杰), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(2): 172—176
- [5] Li Z. Q., Xiong Y. J., Xie Y.. Inorg. Chem. [J], 2003, **42**: 8105—8109
- [6] Duan J. X., Huang X. T., Wang E. K.. Mater. Lett. [J], 2006, **60**: 1918—1921
- [7] Tao X. Y., Zhang X. B., Kong F. Z., *et al.*. Acta Chim. Sinica[J], 2004, **62**(17): 1658—1662
- [8] Si P. C., Bian Z. F., Li H., *et al.*. Mater. Lett. [J], 2003, **57**(24/25): 4079—4082
- [9] Li W. J., Shi E. W., Zhong W. Z., *et al.*. J. Cryst. Growth[J], 1999, **203**(1/2): 186—196
- [10] Hu J. Q., Li Q., Wong N. B., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2002, **14**(3): 1216—1219
- [11] Wang W. Z., Wang G. H., Wang X. S., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2002, **14**(1): 67—69

Synthesis of ZnO Nanorods by a Direct Precipitation Method at Room Temperature

YE Hong-Yong, LAI Hong-Wei, WU Shu-Jie, CUI Xiang-Hao, KAN Qiu-Bin*

(Department of Physical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Jeong-Kun Yoo

(College of Chemical Engineering, Hanseo University, Seosan-City 356-820, South Korea)

Abstract Zinc oxide (ZnO) nanorods were successfully synthesized by a simple approach *via* a direct precipitation method in the presence of PEG-400 (polyethylene glycol 400) at room temperature. The characterizations of ZnO nanorods were carried out by XRD, TEM, SAED and HRTEM. The results show that the as-prepared ZnO crystals are one-dimensional nanorods which are single crystals with a hexagonal wurtzite structure. The ZnO nanorods are uniform with 20—40 nm diameter and lengths ranging from 300 to 800 nm. The (0001) face is the growth direction of the ZnO nanorods. The possible mechanism of the growth of ZnO crystal and the form of ZnO nanorods along with the important effect of PEG-400 on the fabrication of ZnO nanorods were discussed.

Keywords ZnO nanorods; Crystal growth; Direct precipitation; Room temperature (Ed.: V, 1)