

文章编号:1007-2861(2008)05-0514-07

高分子络合法自组装 ZnO 纳米结构和形貌调控

贺英¹, 王均安², 张文飞¹, 湛小斑¹, 黄宗昊¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 上海大学材料研究所, 上海 200072)

摘要: 研究采用高分子络合法工艺制备 ZnO 纳米结构材料时晶体尺寸、形貌和质量的控制影响因素和机理. 发现 ZnO 纳米结构的自组装生长由其极性生长特征和高分子网络骨架限域所决定. 采用不同络合材料可调控 ZnO 纳米结构的形貌, 如以聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等高分子材料作为络合剂时, 分别可以得到均匀直径的 ZnO 纳米棒、纳米线, 而作为对比, 当以氨水、柠檬酸钠和六亚甲基四胺等小分子材料作为络合剂时, 则分别得到 ZnO 纳米花、纳米片和棒槌状纳米棒; 控制适度弱碱性的络合溶液 pH 值有利于 ZnO 纳米结构沿 [0001] 取向生长, 在弱碱性溶液中易得到长柱状 ZnO 纳米线, 而在强碱性溶液中易形成短的 ZnO 纳米棒以至颗粒.

关键词: 低维氧化锌纳米结构; 自组装; 高分子络合; 控制生长

中图分类号: O 63; O 641.4 文献标志码: A

Tunable Morphology of ZnO Nanostructures Self-Assembled by Polymer Complexation Process

HE Ying¹, WANG Jun-an², ZHANG Wen-fei¹, CHEN Xiao-ban¹, HUANG Zong-hao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Influence of various factors on the growth behavior of ZnO nanostructures self-assembled by polymer complexation process and growth mechanism is discussed. Investigation on the self-assembling formation mechanism of ZnO nanostructures revealed that the growth of ZnO nanostructures was in well accordance with the polar growth behavior and polymer grid backbone localization model. The ZnO nanostructures can be tailored by using different complexing media. The regular wire-like, flower-like, flake-like and club-like ZnO nanostructures were obtained by using polymer such as PVA and PAM, ammonia, trisodium citrate (TSC) and hexamethylene tetraamine (HMTA) as complexing media, respectively. The weak base of the complexing solution at suitable pH value promoted the [0001] oriented growth of ZnO in the self-assembling process thus leading to the ZnO nanorods/nanowires. By reasonable selection and adjusting the factors such as complexing media and the basicity of the complexing solution, the crystal growth and morphologies of the ZnO nanostructures can well be controlled.

Key words: low-dimensional ZnO nanostructure; self-assembling; polymer complexation; controlled growth

收稿日期: 2008-07-03 基金项目: 上海市教委基金资助项目(07ZZ13)

通信作者: 贺英(1967~), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为高分子基纳米复合材料的纳米效应及应用. E-mail: yinghe@staff.shu.edu.cn

随着新一代量子器件和纳米结构器件的发展,低维纳米材料已经在激光、场发射、光波导、非线性光学等领域有了新的用途. 由于氧化锌(ZnO)低维纳米材料具有独特的光学、电学、声学、催化和电化学性质,因此其制备和性能研究成为当今材料研究的热点^[1-5]. 目前纳米粒子研究发展很快,但在制造具有实际意义的器件方面却进展缓慢,在应用上取得突破的关键在于能够像分子那样,按照人们的意愿设计、组装、创造具有所需特性的新体系. 而发展纳米结构自组装,可以更好发挥和利用纳米材料的各种奇异性能. 人们发现不同 ZnO 形貌有不同的应用,例如 ZnO 纳米线可用于光电子^[6]、场发射^[7]和生物传感器^[8], ZnO 纳米颗粒用于气体传感器^[9]. 所以,探究一条合理的路线来合成不同纳米结构以满足未来纳米器件的不同要求很重要. 我们前期提出了一种在较温和的湿化学条件下取向生长 ZnO 纳米线晶体的新工艺——高分子配位络合自组合法^[10-12], 近期研究发现,络合剂和络合工艺参数对 ZnO 纳米结构的生长和形貌有重要影响. 为了较好实现低维 ZnO 纳米结构的自组装制备,为其进一步工业化生产提供可能,需要充分认识其自组装工艺中的各种控制影响因素. 然而到目前为止,由于纳米粒子沉浸溶液的工艺影响因素复杂,所以采用温和的溶液生长方法来选择性地控制 ZnO 纳米结构的形态尚鲜有报道^[13]. 本文将从络合剂种类和络合溶液 pH 值等络合工艺参数两方面讨论影响 ZnO 纳米结构的尺寸、形貌和晶体质量的控制因素和机理.

1 实验部分

分别选用聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)、氨水、柠檬酸钠(TSC)和六亚甲基四胺(HMTA)等材料中的一种作为络合配位体,分别配成质量分数为 0.05%, 0.09%, 0.14%, 0.20%, 0.40%, 0.50% 等不同的水溶液以作实验对比;金属锌盐可选用氯化锌($ZnCl_2$)或醋酸锌($Zn(OOCCH_3)_2$)中的一种,配成 0.1 mol/L 溶液;溶剂为去离子水. 将上述络合配位体水溶液与金属锌盐溶液分别按 4:3, 3:2, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 的摩尔配比于 60 °C 混合,滴入氨水调节溶液 pH. 将表面极化处理过的抛光洁净硅(111)或(100)衬底浸入此混合溶液中,加热至 ~99 °C,反应 3 h 后取出,热处理 0.5 h,自然降温后于空气中固化 24 h 后在硅衬底表面得到白色 ZnO 纳米产品. 用

热去离子水反复冲洗后,于空气中晾干,即得 ZnO 纳米材料. 采用 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)(附 INCA EDS X 射线能谱仪)和 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计(在室温下以氙 Xe 灯为光源,采用 325 nm 紫外荧光激发光)表征纳米 ZnO 样品的形貌和光致发光(PL)性能.

2 结果与讨论

2.1 络合剂对 ZnO 纳米结构的影响

图 1 是分别采用小分子(氨水, TSC, HMTA)和高分子(PVA, PAM)作为络合剂得到的 5 种 ZnO 纳米结构材料的 FE-SEM 照片. 以氨水作为络合剂得到的样品(图 1(a))是非常规则的纳米花,整朵花的大小大约有 1 μm , 纳米花由 ZnO 纳米棒向外生长形成花瓣,作为花瓣的 ZnO 纳米棒的直径大约为 130 nm,长度大约为 0.5 μm . 以 TSC 为络合剂所得的样品(图 1(b))呈现出大量非常规则的纳米片,纳米片的直径大约为 100 ~ 200 nm,个别纳米片能看出六角状外形. 在以 HMTA 为络合剂制得的样品中(图 1(c)),可以看到大量短小的棒槌形的纳米棒,直径大约在 80 ~ 150 nm,长度大约 500 nm,进一步观察发现每根纳米棒都由细小的颗粒组成. 图 1(d) ~ (e)是分别以 PVA, PAM 等高分子材料作为络合剂制得的样品的 FE-SEM 照片,可以看出样品均由大量较长的纳米棒/线组成,直径大约在 60 ~ 80 nm,每根纳米棒/线的直径均匀且顶端较平滑.

采用 EDS 对生成的纳米结构材料进行了分析标定(见图 1 左下角插图). EDS 谱图中仅出现了 Zn 和 O 原子的谱峰. 进一步计算表明,在实验误差内材料中 Zn 和 O 的原子数比约为 1:1,与 ZnO 化学配比一致. 这说明纳米材料由 ZnO 组成,表面无键合其他化合物. 因为实验中滴加氨水调节溶液 pH 值,使 Zn^{2+} 离子转变为 $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ 在 ~99 °C 的反应条件下可热分解成 ZnO,因而产物基本组成为 ZnO.

上述实验结果表明,不同络合剂明显影响 ZnO 纳米结构的形貌,对 ZnO 纳米结构的形貌具有控制作用. 这是由于在以氨水作为络合剂的条件下,溶液中的 Zn^{2+} 离子以 $Zn(OH)_2$ 和 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 两种形式存在,溶液中 $Zn(OH)_2$ 和 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 两种基团的比例决定了 ZnO 晶体的形貌,当溶液中 pH > 7 时,有利于离子晶体 ZnO 的各向异性生长. 在本实验溶液 pH = 8.5 的条件下, ZnO 沿着 c 轴方向极

性生长成 ZnO 纳米短棒;同时由于溶液中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络合离子会分解生成大量的 ZnO 生长基元,在其作用下使得 ZnO 纳米棒沿着初始活性

点四周向外发生各向异性生长,从而得到了非常规则的 ZnO 纳米花(如图 1(a)).

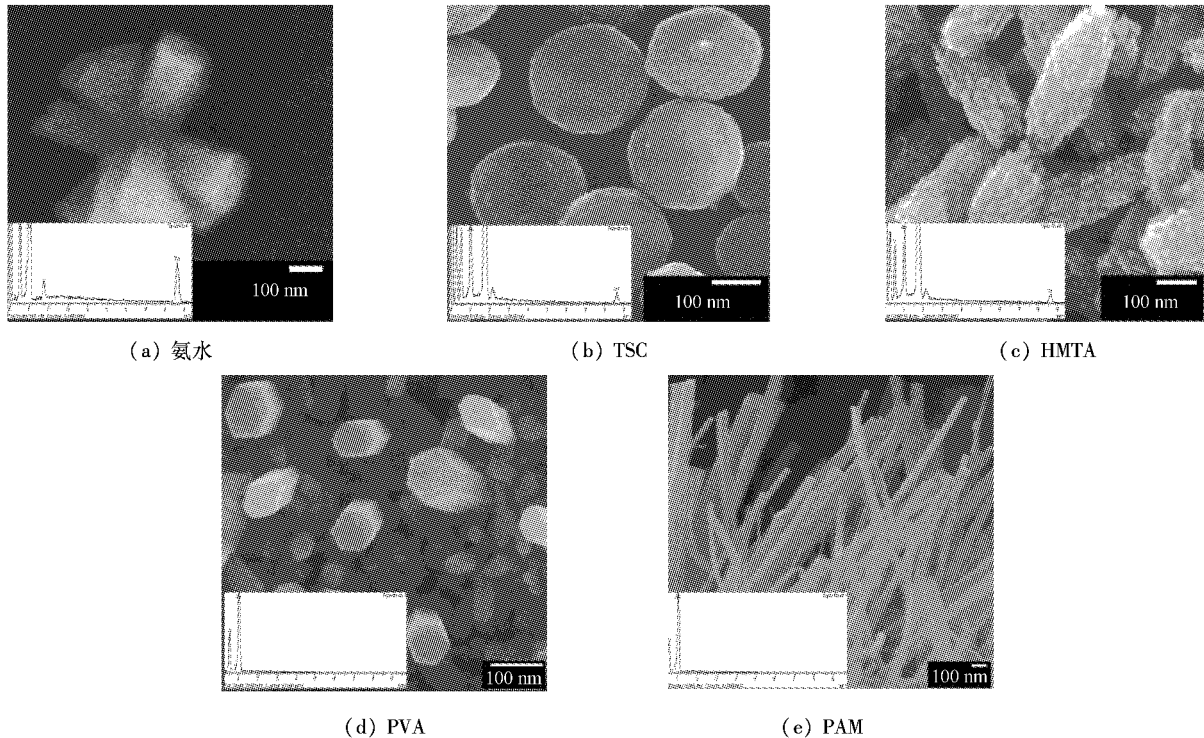


图1 采用不同络合剂辅助络合法所得样品的形貌(左下插图为对应的EDS图谱)
Fig. 1 Morphology of ZnO nanostructures prepared by using different complex
(the corresponding EDS spectra are shown in the inset picture)

当以 TSC 作为络合剂时,溶液中的 Zn^{2+} 离子与 TSC 发生络合反应生成带负电荷的 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]^{10-}$ 络合离子,由于 ZnO 是一种各向异性生长非常明显的极性晶体, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]^{10-}$ 络合离子在库仑力的作用下吸附在 ZnO(0001) 晶面上,从而阻碍了生长基元在(0001)晶面上的吸附,使得 ZnO 的各向异性生长受到抑制,因此降低了 ZnO 沿[0001]方向的生长速度,最终导致形成圆盘状的 ZnO 纳米片结构(如图 1(b)).

而以 HMTA 作为络合剂时,一方面, HMTA 发生缓慢水解反应生成构晶离子 OH^- , 并使其在整个溶液中均匀、缓慢地释放,从而使溶液中的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 缓慢转化为生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; 另一方面,由于库仑力的作用,阳离子表面活性剂 HMTA 会和溶液中的生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 相结合,吸附在 ZnO 晶核周围,起到良好分散作用. 由于表面活性剂 HMTA 的吸附降低了 ZnO 的表面能,从而使得这些被吸附的区域成为生长的活性中心,因此在 HMTA 的分散和活

化作用以及 ZnO 特有的沿 c 轴方向各向异性生长的共同作用下,细小的 ZnO 颗粒不断吸附在 ZnO 晶核周围并沿 c 轴方向生长,从而得到了由细小颗粒组成的短小的棒槌形的 ZnO 纳米棒(如图 1(c)).

当采用聚合物(PAM 等)作为络合剂时,利用其长分子链作为自组装软模板可以诱导 ZnO 自组定向生长成 ZnO 纳米线. 由于高分子溶液在亚浓度的范围内具有纳米尺寸的网眼,利用高分子侧链上的极性基团(如酰胺基)与 Zn^{2+} 离子之间形成的络合键,可以将 ZnO 晶核限制在高分子亚浓溶液中形成的高分子网链的网眼中,所以高分子网眼的大小限定了 ZnO 晶核的粒径. 因此在聚合物网络骨架限域作用和 ZnO 特有的沿[0001]方向极性生长的共同作用下,得到了直径均匀、分散性好的 ZnO 纳米棒/线(如图 1(d)~(e)). 例如,采用可与 Zn^{2+} 离子在中性或微碱性水溶液中生成络合物的弱极性高分子材料——PVA 作为自组装载体制备的生长在硅衬底上的 ZnO 纳米棒/线,大多垂直于衬底表面生长并且相互分离,纳米棒/线顶端平滑并呈现六角形

柱状结构,直径为 20 ~ 80 nm,长度为 0.5 ~ 1.5 μm (图 1(d));当采用含有强极性基团,可以任何比例溶于水的碱性高分子材料——PAM 作为自组装媒介时,在硅衬底上制得大量垂直于衬底表面的 ZnO 纳米线,纳米线直径大约在 60 ~ 80 nm,长度约 1 ~ 2 μm ,且纳米线表面非常光滑.每根纳米线沿长度方向直径均一,说明纳米线在生长过程中,始终严格沿 c 轴生长(图 1(e)).由于 PAM 均聚物溶液的粘度与 pH 无关^[14],溶液中加入盐类,均聚物不会产生沉淀,因此采用高分子络合法自组装 ZnO 纳米线时,PAM 对纳米线粒径控制的有效性大于 PVA,这与其基团极性的大小、在水中溶解度的大小和其水溶液粘度的大小顺序是一致的.所以,利用均聚极性水溶性高分子材料作为自组装络合载体,先通过络合反应控制生成 ZnO 纳米籽晶的粒径,然后 ZnO 纳米籽晶在聚合物网络骨架限域作用的继续控制下可自组装取向生长成一维 ZnO 纳米结构材料.

综上所述,通过合理选择络合剂并利用 ZnO 自身的极性生长特性,可以实现对 ZnO 纳米结构形貌的有效控制和合理构筑.选用 PVA, PAM 等高分子材料作为络合剂可以得到均匀直径的 ZnO 纳米棒或纳米线,而选用氨水, TSC, HMTA 作为络合剂,分别得到 ZnO 纳米花、ZnO 纳米片和棒槌状 ZnO 纳

米棒,络合剂起着形貌控制剂的作用.

2.2 络合剂浓度对 ZnO 纳米结构的影响

由于高分子络合法采用含有极性基团的高分子材料作为高分子络合的自组装媒介,利用高分子侧链上的极性基团与锌离子之间形成的络合键,将 ZnO 晶核限制在由高分子亚浓溶液中形成的高分子网链的网眼中,高分子网眼的大小决定了 ZnO 晶核的粒径,而 ZnO 晶核的粒径大体决定了所得 ZnO 纳米线/棒的直径.因此可以通过调节高分子溶液的浓度来改变高分子链的舒展、蜷曲和缠结,调节高分子网链的网眼大小,从而调控 ZnO 纳米线/棒的直径.

图 2 为不同高分子浓度下制备的 ZnO 纳米线/棒的形貌.从图中可以看出,所有样品中 ZnO 纳米线/棒直径基本均匀,且随着高分子浓度的增大,ZnO 纳米线/棒的直径逐渐减小,高分子溶液的浓度对于 ZnO 的纳米点生成及分布有重要作用.当 PAM 质量分数为 0.05% (图 2(a)) 时,得到纳米 ZnO 团聚物,其粒径为 ~ 200 nm;当 PAM 质量分数为 0.09% (图 2(b)) 时,ZnO 的粒径为 ~ 100 nm;当 PAM 质量分数为 0.14% (图 2(c)) 时,ZnO 的粒径为 ~ 80 nm;当 PAM 质量分数为 0.20% (图 2(d)) 时,ZnO 的粒径为 ~ 70 nm;当 PAM 质量分数为 0.40% (图 2(e)) 时,ZnO 的粒径为 20 ~ 50 nm;当

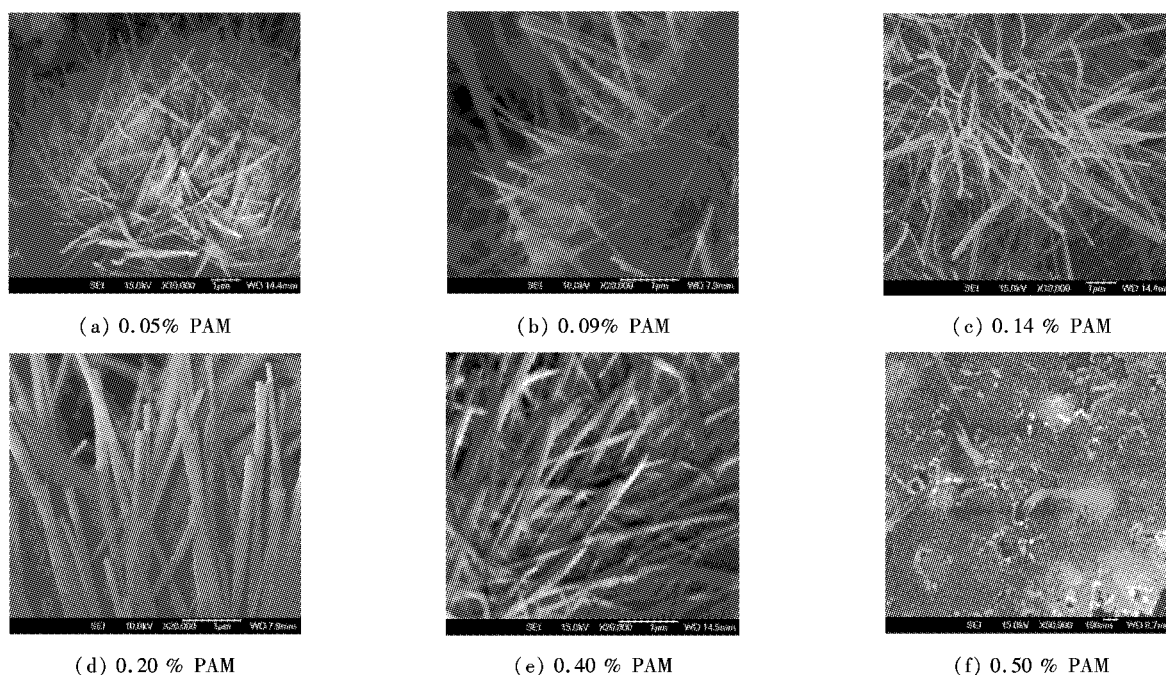


图 2 Zn^{2+} 浓度为 0.1 mol/L 时,不同质量分数 PAM 制备的 ZnO 纳米线/棒的形貌

Fig. 2 FE-SEM images of ZnO nanowires/nanorods prepared at different PAM concentrations (the concentration of Zn^{2+} keeps at 0.1 mol/L)

高分子浓度较大(PAM 质量分数为0.50%)(图2(f))时,衬底上大部分为聚集得很密的粒径30~40 nm左右的纳米颗粒,只有少数生长出线状结构,这可能是由于高分子浓度过大,过高的浓度使得高分子链容易缠结,晶核被包埋起来,无法再结晶长大.因此,高分子溶液浓度必须严格控制在亚浓范围,否则在高分子浓溶液中只能得到球形纳米颗粒团簇而得不到棒状纳米线,而在高分子稀溶液中会得到颗粒较大的团聚体.

2.3 络合比对 ZnO 纳米结构的影响

络合配比是反映络合物形成能力的因素之一,其大小直接决定着被高分子所络合的 Zn^{2+} 的多少,因而会影响成核点的数目以及最终的 ZnO 纳米结构.因此,控制锌盐溶液与高分子水溶液络合比对 ZnO 纳米结构与形貌的形成十分重要.对于 Zn^{2+} -高分子络合溶液,通过紫外光谱吸光度-波长曲线($A-\lambda$ 曲线)上最大吸光度所对应的络合物浓度可得到最佳的络合配比.络合程度可通过络合温度和时间控制.

以 PVA 为例,由图3可见,不同 PVA/ Zn^{2+} 配比的各曲线在 190 nm 处均出现吸收最大值,根据 PVA 的紫外吸收光谱在最大吸收波长 $\lambda_{max} = 275$ nm 有特征峰且吸光度 $\varepsilon = 9$,得到 190 nm 紫外光照射下的 PVA/ Zn^{2+} 摩尔比-吸光度关系曲线(图4).图4显示吸光度曲线呈指数衰减,吸光度越大,PVA 与 Zn^{2+} 络合程度越大,综合考虑后认为生成一维 ZnO 纳米结构的最佳 PVA/ Zn^{2+} 配比为 1:1.图4中,PVA/ Zn^{2+} 摩尔比实际上就是 PVA 所含羟基-OH 与 Zn^{2+} 摩尔数之比.

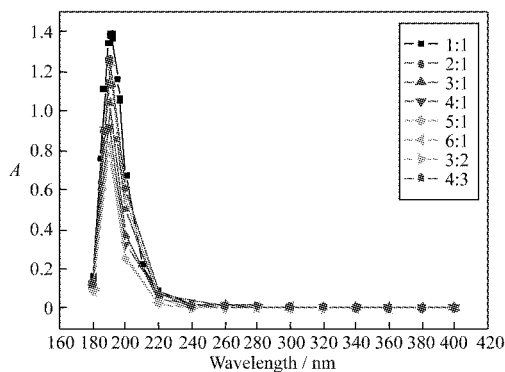


图3 不同 PVA/ Zn^{2+} 配比溶液的吸光度曲线

Fig.3 UV absorbance curve of the complexing solution with different ratios of PVA/ Zn^{2+}

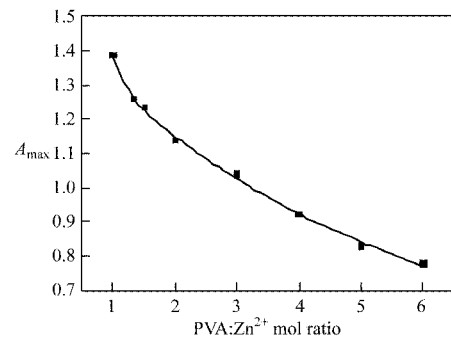


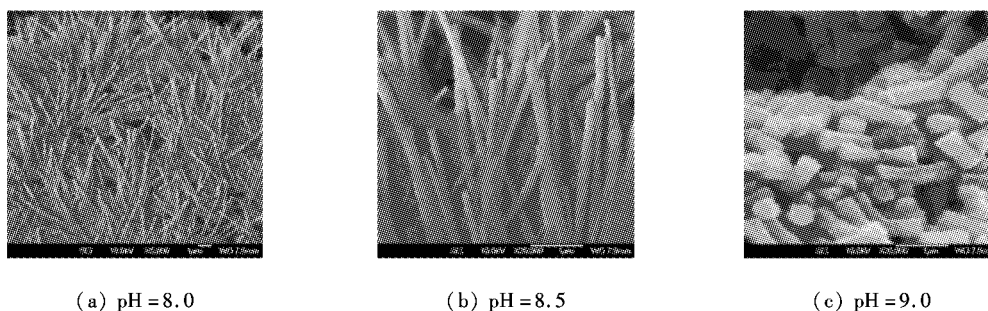
图4 190 nm 紫外光照射下的 PVA/ Zn^{2+} 摩尔比-吸光度关系曲线

Fig.4 UV absorbance curve of the complexing solution with different ratios of PVA/ Zn^{2+} under the 190 nm UV fluorescent light radiation

2.4 络合溶液 pH 值对 ZnO 纳米结构的影响

在络合溶液中生长 ZnO 纳米结构时,一方面,由于溶液中 pH 值的不同,使得溶液中 $Zn(OH)_2$ 的浓度不同;另一方面, ZnO 是极性晶体,不同 pH 条件影响其极性生长能力.因此,溶液 pH 值不仅影响络合程度,而且还影响晶体的结晶习性和生长速度.图5是以 PAM 作为络合剂在不同 pH 值时制得样品的 FE-SEM 照片.当 pH = 8.0 时,得到的是有些团聚的各向异性的一维纳米材料(图5(a));当 pH = 8.5 时,得到的是良好分散的 ZnO 纳米线(图5(b)),纳米线的直径在 60~80 nm,长度有几个微米;而当 pH = 9.0 时,得到的是哑铃状的 ZnO 微/纳米棒(图5(c)),这些微/纳米棒的直径在 200~300 nm,长度 ~1 μm .可见,络合溶液 pH 值影响晶粒的长大.

络合溶液 pH 值对 ZnO 纳米结构形成的影响还可从所制备材料的光致发光性能上反映出来.图6是以 PAM 作为络合剂在不同 pH 值时制得样品的光致发光谱.从图6可清楚看到,随着溶液碱性增大, ZnO 纳米晶体的紫外发射峰和蓝光发射峰强度逐步减小,并出现与缺陷相关的绿光发射峰.这是由于不同 pH 条件下生成的晶体的形状和结构差异造成的.在中性和弱碱性溶液中 ZnO 晶粒呈长柱状,随着溶液碱度的增加, ZnO 晶粒形状由长柱状变为短柱状以至粒状(如图5所示).通过研究锌离子在碱性溶液中的行为可以知道,当溶液碱性增大时,溶液中大部分锌离子会和氨水形成络合离子,而只有少量的形成了 $Zn(OH)_2$,这些少量的 $Zn(OH)_2$ 会转化为 ZnO 的核芯,而锌氨络合离子在溶液中又可



(a) pH = 8.0 (b) pH = 8.5 (c) pH = 9.0

图 5 在不同 pH 值条件下所得样品的扫描电镜照片

Fig. 5 FE-SEM images of the ZnO nanostructures prepared at different pH value

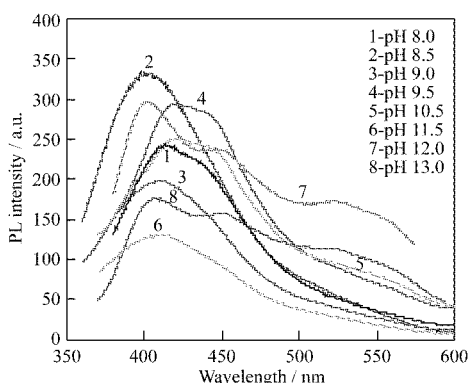


图 6 不同 pH 值下制备的 ZnO 纳米材料的光致发光性能

Fig. 6 PL spectra of ZnO nanomaterials grown at different pH complexing solutions

转化为锌离子,锌离子会和溶液中的氢氧根转化为生长基元.因此这时溶液中具有较少的 ZnO 核芯和大量的生长基元,而且前驱物 $Zn(OH)_2$ 显两性,随着溶液碱性增大, $Zn(OH)_2$ 溶解度增大,这些促进了 ZnO 晶体的生成.所以提高溶液中的 pH 值,有利于晶体长大.当 pH 大于一定值后,pH 值变大,(微)纳米线/棒的粒径变大,激子的基态到第一激发态之间的能量间距变大,跃迁概率减小,引起激子发光减弱.另一方面,随着 pH 变大,ZnO 晶体结构完善性下降,晶体中氧空位等点缺陷的浓度显著增加,因而出现与缺陷相关的绿光发射峰.

据此,本实验提出了以下的 ZnO 晶体生长形貌与溶液碱性之间的关系,如图 7 所示.在中性或弱碱性的介质中,前驱物 $Zn(OH)_2$ 溶解度较小,溶解后的 $Zn(OH)_2$ 也以单个 $Zn(OH)_2$ 分子和水或 $Zn(OH)_2$ 与少量 OH^- 形成具有偶极子特性的四配位络合离子 $Zn(OH)_4^{2-}$ 存在.由于 ZnO 晶体是极性晶体,晶体中的负离子配位四面体为 $[ZnO_4]^{6-}$,正极面上富锌、负极面上富氧,这样,由于晶面所带的电荷不同,导致晶面吸附生长基元的能力不同,生长

基元易于在晶体的两个极面 (0001) , $(000\bar{1})$ 上叠合,使得 ZnO 晶面的生长速度不同.根据晶体学原理,生长速度越快的晶面消失越快,因此两个极面 (0001) , $(000\bar{1})$ 生长速度快显露面积小,而六方柱面 $m\{10\bar{1}0\}$ 生长速度慢显露面积大,六方锥面 $p\{10\bar{1}1\}$ 显露不明显^[15],最后得到长柱状晶粒(图 7 中 a).在强碱性溶液中, $Zn(OH)_2$ 溶解度增大,溶液中存在大量的 OH^- 离子, Zn^{2+} 和 OH^- 更容易形成负离子的配位基团.由于生长基元显负电性,在负极面上叠合困难,易于在正极面上叠合.但是此时溶液的强碱性不仅影响生长基元的形成,而且影响晶体生长^[16].强碱性溶液中的大量 OH^- 易于吸附在正极面,因而羟基化的生长基元在晶体的正极上叠合也十分困难,此时晶粒正、负极面生长都很慢.随着过饱和度增大,生长基元可以克服能量势垒,在两个极面上进行一定程度的生长.相反,由于柱面上没有极性但具有可以叠合的键链(自由端),此时生长基元在柱面 $m\{10\bar{1}0\}$ 上叠合相对容易一些,因此 ZnO 晶粒呈规则结晶多面体的短柱形或球形习性(图 7 中 c).

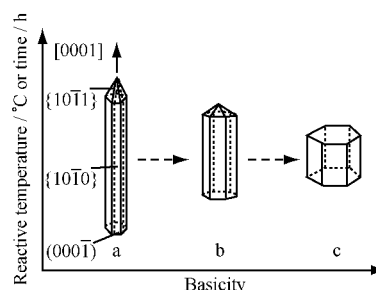


图 7 ZnO 晶体的结晶形貌与溶液碱性的关系

Fig. 7 Relationship between the growth habits of ZnO nanocrystallites and the basicity of the solution

此外,用于自组装媒介的高分子材料本身在不同 pH 条件下也表现出不同的性质,如 PVA 可与锌

离子在中性或微碱性溶液中生成络合物;而 PAM 均聚物溶液的粘度与 pH 无关. 这些高分子材料性能随 pH 值的变化也会影响络合法制备的 ZnO 纳米结构(如图 1(d) ~ (e)).

综合以上因素,很明显 ZnO 纳米结构受 pH 值的影响很大,控制适度弱碱性的络合溶液 pH 值有利于 ZnO 纳米结构沿 [0001] 取向生长,在弱碱性溶液中易得到长柱状 ZnO 纳米线,而在强碱性溶液中易形成短的 ZnO 微/纳米棒以至颗粒. 本实验选择滴加氨水调节溶液 pH 为 8.5 ± 0.1 ,在此碱性条件下制备出了结晶良好的具有六方柱形结构的 ZnO 纳米线/棒材料.

3 结 论

通过调节络合剂种类、络合剂浓度、络合配比和络合溶液 pH 值,讨论了络合工艺参数对 ZnO 纳米结构的影响和控制. 研究发现,ZnO 纳米粒子的形状和光学性质可用一种简易、廉价的方法——高分子络合自组装法进行调控. 一定范围内提高络合溶液 pH 值,能促进 ZnO 纳米结构的各向异性生长,同时提高了粒子的光致发光性能;络合剂对 ZnO 纳米结构的形貌具有调控作用. 以上发现将促使 ZnO 纳米结构自组装制备领域的研究者用较温和的湿化学新工艺——高分子配位络合自组装法进一步探索其自组装制备机理,理解工艺因素变化时纳米形态结构的转变机制,为其进一步工业化生产提供可能.

参考文献:

- [1] HUANG M H, WU Y, FEICK H, et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(2):113-116.
- [2] PARK W I, KIM D H, JUNG S W, et al. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(22):4232-4234.
- [3] WANG Y C, LEU I C, HON M H. Preparation and characterization of nanosized ZnO arrays by electrophoretic deposition [J]. *J Cryst Growth*, 2002, 237-239(1):564-568.
- [4] VAYSSIERES L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(5):464-466.
- [5] YANG M, PANG G, JIANG L, et al. Hydrothermal synthesis of one-dimensional zinc oxides with different precursors [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(1):206-212.
- [6] LEE S W, JEONG M C, MYOUNG J M, et al. Magnetic alignment of ZnO nanowires for optoelectronic device applications [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(13):133115-1-3.
- [7] HAM H, SHEN G Z, CHO J H, et al. Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 404(1/2/3):69-73.
- [8] HE J H, HSU J H, WANG C W, et al. Pattern and feature designed growth of ZnO nanowire arrays for vertical devices [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(1):50-53.
- [9] ZHU B L, XIE C S, ZENG D W, et al. Investigation of gas sensitivity of Sb-doped ZnO nanoparticles [J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 89(1):148-153.
- [10] HE Y, SANG W B, WANG J A, et al. Vertically well-aligned ZnO nanowires generated with self-assembling polymers [J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 94(1):29-33.
- [11] HE Y, SANG W B, WANG J A, et al. Polymer-assisted complexing controlled orientation growth of ZnO nanorods [J]. *J Nanopart Res*, 2005, 7(2):307-311.
- [12] 贺英,王均安,桑文斌,等. 氧化锌纳米线自组装定向生长动力学研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(12):1155-1160.
- [13] KAJIKAWA Y. Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 289(1):387-394.
- [14] 赵德仁,张慰盛. 高聚物合成工艺学[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,1997:409.
- [15] ANDREJ D, MARIJA K. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(6):667-673.
- [16] 王步国,施尔畏,仲维卓,等. 水热法制备的氧化锌微晶的形态特征[J]. *科学通报*, 1997, 42(10):1113-1116.

(编辑:刘志强)