

花状纳米 ZnO 的低温水浴制备及生长机理*

杨永强¹, 杜高辉^{2,3}, 许并社^{1,2}

(1 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024; 2 太原理工大学教育部新材料界面与工程重点实验室, 太原 030024; 3 浙江师范大学物理化学研究所, 金华 321004)

摘要 以氯化锌和氢氧化钠为反应原料, 利用水浴恒温加热, 在溶液中直接制备出呈花状形貌的纳米 ZnO; 采用扫描电镜、X 射线衍射、透射电子显微镜等分析方法对所得产物的形貌和结构进行了表征, 结果表明, 在低温 (45℃) 时可制备出大量呈花状形貌的纳米 ZnO。

关键词 ZnO 花状结构 水浴加热

中图分类号: O408

Preparation and Growth Mechanism of Flower-like ZnO Nanostructures by Water-bath Heating Method

YANG Yongqiang¹, DU Gaohui^{2,3}, XU Bingshe^{1,2}

(1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 2 Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of the Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 3 Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract Flower-like zinc oxide (ZnO) nano-structures have been synthesized in the reaction of aqueous solution of zinc chloride and NaOH by water-bath heating method. The products are characterized by XRD, SEM and TEM. The results show that a large quantity of flower-like ZnO nano-structures can be obtained at 45℃.

Key words zinc oxide, flower-like structure, water-bath heating

0 引言

ZnO 是一种宽带隙 (3.37 eV)、高激发能 (60 meV) 的半导体氧化物。与普通块体 ZnO 材料相比, 纳米 ZnO 材料具有独特的压电现象、高的电导率、光催化作用及散射和吸收紫外线能力, 可应用于纳米电源、纳米器件、传感器、光催化等许多领域, 近年来受到了国内外科学界的极大关注^[1-6]。研究表明, 纳米 ZnO 的性质与其形貌有很大的依赖关系^[7]。目前, 花状纳米 ZnO 主要集中于光接触和其它多种接触反应性能的研究, 在光接触反应和催化剂等领域具有很大的应用价值^[8,9]。

花状纳米 ZnO 已可通过多种方法制备。Ahsanulhaq 等^[10]采用水热法于 90℃ 用硝酸锌与氢氧化钠反应制备出花状 ZnO; Pal 等^[11]采用低温水热法 (80~100℃), 以乙二醇为表面活性剂、醋酸锌和氢氧化钠为原料制备出呈花状结构的 ZnO; 还有研究者采用水热法或热溶剂法于 160~200℃ 制备出相似的花状结构^[8,12-16]。以上提到的各种方法大多需要较高的温度和长的反应时间, 或需使用有机分子作为模板, 不具有节能和环保的特点。对于目前日益枯竭的能源社会来说, 找到一种低温、短周期的绿色制备方法显得尤为重要。

本研究通过大量的实验和对比, 最终发现在低温 45℃ 常压下通过水浴加热制备花状纳米 ZnO 的简便方法, 并对其形成机理进行了初步的探讨。

1 实验

1.1 试剂与仪器

ZnCl₂、NaOH 均为分析纯试剂。采用日立公司生产的 S4800 型扫描电子显微镜 (SEM, 加速电压为 2kV) 和日本电子 JEM-2010 型透射电子显微镜 (HRTEM, 加速电压为 200kV) 观察产物形貌。采用荷兰 Philips 的 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 电压为 40kV、电流为 40mA、辐射源为 Cu K_α (λ=0.15416nm)) 分析产物的晶体结构。

1.2 实验过程

配制 NaOH 溶液 (5mol/L) 和 ZnCl₂ 溶液 (0.5mol/L), 将适量配好的 ZnCl₂ 溶液滴入一定量的 NaOH 溶液中, 使溶液中的 $n(\text{OH}^-) : n(\text{Zn}^{2+}) = 10.0$ 。取最终配好的澄清溶液 35.2mL 加入到有 20mL 去离子水的容量瓶中, 在水浴锅中于 45℃ 恒温加热 1h。对所得溶液进行离心、洗涤、干燥和收集, 得到最终的粉末产物。

* 山西省回国留学人员基金 (2007-39); 山西省青年科技基金 (2008021029-2)

杨永强: 男, 1984 年生, 硕士生, 从事发光半导体制备与工艺的研究 E-mail: yyqyyq_2008@163.com 许并社: 通讯作者, 男, 1955 年生, 教授, 博士生导师 E-mail: xubs@tyut.edu.cn

2 结果和讨论

2.1 X 射线衍射分析

图1为产物的XRD衍射图谱,将其与ZnO标准PDF卡片(编号:80-0075)进行对比,没有发现其它杂峰,且主要峰位完全吻合,说明所得产物是纯度很高的六方晶系ZnO(晶胞常数: $a=b=3.25\text{\AA}$, $c=5.21\text{\AA}$);衍射峰尖锐,说明产物结晶性良好。

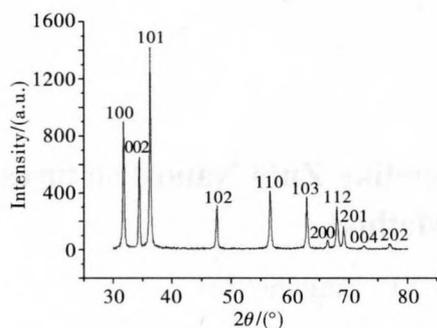


图1 ZnO产物的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of as-prepared ZnO sample

2.2 ZnO产物的形貌表征

图2为所合成产物ZnO的SEM照片。图2(a)和图2(b)为ZnO产物的低倍SEM照片,可以看出产物是由大量的花状物聚集在一起,产物尺寸和形貌均一。图2(c)为高倍、分散ZnO产物的SEM照片,从中可以清楚地看到产物是由多片花瓣状晶体聚集而成,其中花瓣状晶体的基本形貌为内宽外窄、向外生长的锥形结构。

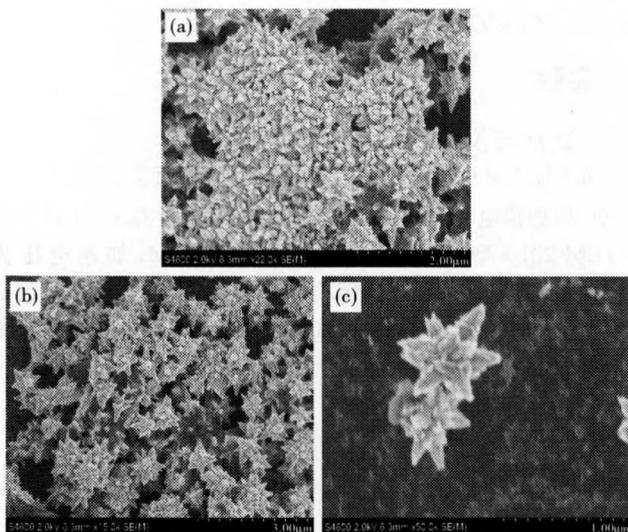


图2 花状纳米ZnO的SEM照片

Fig. 2 SEM images of flower-like ZnO nanostructures

图3(a)为花状纳米ZnO的TEM照片,进一步证明了产物在SEM中的形貌,单个产物的直径约为800nm。图3(b)为单个ZnO叶片的TEM照片,其形状如锥形,根部宽度一般不超过200nm,叶片尖端不到20nm。图3(c)为从一个

ZnO片记录的电子衍射花样,进一步证实这些花状产物是结晶状况良好的ZnO。

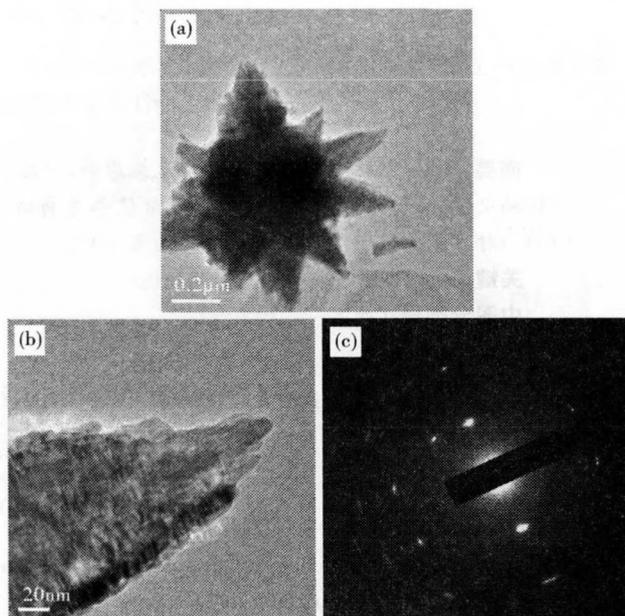


图3 花状纳米ZnO的TEM和电子衍射照片

Fig. 3 TEM images and SAED pattern of flower-like ZnO nanostructures

2.3 花状纳米ZnO的生长机理

由于在实验配制前驱体溶液时最终得到的为澄清透明溶液,没有任何悬浮物或沉淀生成,因此该反应过程为:



在配置溶液过程中,当 Zn^{2+} 加入到碱溶液时,生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 马上又被过量的 OH^- 溶液溶解,最终形成过饱和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 溶液,如式(1)所示。根据XRD分析可知,获得的产物属于六方晶系。这种晶体生长过程分为2个阶段^[17]:
① 当对获得的含有前驱体的溶液加热时, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 通过脱水反应粘合形成 $[\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z]^{(x+2y-2z)-}$; ② 当形成的 $[\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z]^{(x+2y-2z)-}$ 达到一定值时就会导致式(2)的反应。



随着加热的进行,首先会有晶核析出,随后晶体将在晶核基础上进一步生长,具体过程为:(1)超饱和溶液在加热时产生大量ZnO晶核;(2)大量的晶核彼此聚集,形成体表面的高活性点,正是这些活性点使表面活性能低的晶体面进一步生长,形成多方向生长;(3)这种沿多方向生长的趋势导致花瓣状晶体的长大,并最终形成花状纳米ZnO的特有结构。这也与ZnO的自身原子结构和生长习性有关^[10]:ZnO是极性晶体,Zn原子和O原子沿[001]晶向交替排列,使晶体沿[001]方向的生长速度大于其它方向的生长速度,从而导致ZnO花瓣晶体的长大。这些综合因素促使ZnO花状结构的形成,其生长机理如图4所示。



图 4 花状纳米 ZnO 的形成机理示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the growth of the flower-like ZnO nanostructures

3 结论

以 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 为前驱体在低温 45°C 水浴加热条件下合成了形态规整的多瓣花状 ZnO 纳米结构。通过 XRD 分析确定花状 ZnO 为六方晶系结构,利用 SEM 和 TEM 进一步证实了产物的形貌和结构,并探讨了花状 ZnO 的生长机理。

参考文献

- Ju S, Lee K, Janes D B, et al. Low operating voltage single ZnO nanowire field-effect transistors enabled by self-assembled organic gate nanodielectrics[J]. Nano Lett, 2005, 5: 2281
- Ahsanulhaq Q, Kim J H, Hahn Y B. Controlled selective growth of ZnO nanorod arrays and their field emission properties[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 485307
- Reddy N K, Ahsanulhaq Q, Kim J H, et al. Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 4457104
- Reddy N K, Ahsanulhaq Q, Kim J H, et al. Well-aligned ZnO nanorods for device applications: Synthesis and characterisation of ZnO nanorods and n-ZnO/p-Si heterojunction diodes[J]. Euro Phys Lett, 2008, 81: 38001
- Greenel L, Law M, Tan D H, et al. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds[J]. Nano Lett, 2005, 5: 1231
- Konenkamp R, Word R C, Godinez M. Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes[J]. Nano Lett, 2005, 5: 2005
- Du G H, Xu F, Yuan Z Y, et al. Flowerlike ZnO nanocones and nanowires; Preparation, structure, luminescence[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(12): 243101
- Pal B, Sharon M. Enhanced photo catalytic activity of highly porous ZnO films prepared by sol-gel process[J]. Mater

Chem Phys, 2002, 76: 82

- Mo L Y, Zheng X M, Yeh C T. Selective production of hydrogen from partial oxidation of methanol over silver catalysts at low temperatures[J]. Chem Commun, 2004, 12: 1426
- Ahsanulhaq Q, Kim S H, Kim J H, et al. Structural properties and growth mechanism of flower-like ZnO structures obtained by simple solution method[J]. J Mater Res Bull, 2008, 43: 3483
- Pal U, Santiago P. Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 15317
- Zhang H, Yang D, Ji Y, et al. Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 3955
- Zhang H, Yang D, Li D, et al. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process[J]. Cryst Growth Des, 2005, 5: 547
- Zhang H, Yang D, Li S, et al. Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process[J]. Mater Lett, 2005, 59: 1696
- Feng P, Wan Q, Wang T H. Contact-controlled sensing properties of flower like ZnO nanostructures[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 213111
- Mo L Y, Zheng X M, Yeh C T. Selective production of hydrogen from partial oxidation of methanol over silver catalysts at low temperatures[J]. Chem Commun, 2004, 12: 1426
- Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals[J]. J Cryst Growth, 1999, 203: 186

(责任编辑 何欣)

《材料导报》2009年由月刊改为半月刊
上半月为综述篇 下半月为研究篇