



ZnO纳米线的电化学制备研究

孟阿兰* 蔺玉胜 王光信

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

关键词: ZnO 纳米线; 电化学; 阳极氧化; 制备

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0583-05

Preparation of ZnO Nanowires by Electrochemical Method

MENG A-Lan* LIN Yu-Sheng WANG Guang-Xin

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: High-quality ZnO nanowires have been synthesized at relatively low temperature via one-step electrochemical anodization technique. In this method, Zn sheet acted as the anode and Pb sheet served as the counter electrode, and the complex solution of HF-C₂H₅OH-H₂O was used as electrolyte. ZnO nanowires were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) and X-ray Diffraction (XRD). The results show that the nanowires were wurtzite crystalline ZnO, and the ZnO nanowires with the diameters of 70 nm and 30~40 nm were obtained by adjusting preparation conditions, respectively.

Key words: ZnO nanowires; electrochemical; anodization; synthesize

0 引言

氧化锌(ZnO)是一种重要的宽禁带、直接带隙(3.37 eV)半导体材料。它具有极好的抗氧化和抗腐蚀能力、高的熔点、良好的机电耦合性及环保性。因此作为一种重要的工业原料,已被广泛应用于工业用品、化妆品及药物的生产和加工。

纳米尺寸 ZnO 除具有体材料的各种优良性能外,还具有多种独特的性能,因此其应用前景极为广阔。例如,在精细陶瓷工业中,利用纳米 ZnO 的体积效应、表面效应,可大大降低烧结温度。在纺织品和日用化妆品中掺入纳米 ZnO,可以起到防紫外线和杀菌作用。纳米尺寸 ZnO 还具有高效、低电压磷光

性,因此可用作低电压平板显示器的发光材料,在场发射显示器和平板显示器等工业领域具有广泛的应用前景^[1-4]。此外,由于纳米 ZnO 具有高的表面活性,极大地提高了其光催化效率,可将许多难降解的有机物分解成水和二氧化碳等无机物,是一种环境友好材料^[5]。ZnO 激子束缚能高达 60 meV,使其更容易在室温下实现高效率的紫外激光发射^[6]。2001 年美国加利福尼亚大学研究组在 Science 上报导了于 ZnO 纳米线上获得受激发射^[7]的研究成果,使制造低阈值、室温紫外激光发射器成为可能^[8]。因此,该项成果极大地激发了人们对 ZnO 一维纳米材料的研究热情。目前,合成 ZnO 一维纳米材料的方法主要有气相传输 VLS 机制法^[9,10]、热蒸发法^[11-13]和电沉积

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-12-05。

国家自然科学基金资助项目(No.50132040)。

*通讯联系人。E-mail: mengalan@126.com

第一作者: 孟阿兰,女,42岁,副教授;研究方向:宽带系半导体纳米材料的制备。

法^[4,15]等,这些方法均不同程度地存在着合成工艺复杂、制备温度高、设备要求高、反应时间长,且过程难以控制等缺点。因此,ZnO 一维纳米材料的制备与物性研究仍面临着挑战。

电化学合成法是近年来被广泛应用的一种合成方法,它具有环保、反应条件温和、过程可控并易于自动化管理等优点。本文采用一步电化学氧化法制备出不同直径的 ZnO 纳米线。该方法以 $\text{HF}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液为电解液,铅板为阴极,Zn 片为牺牲阳极,在较低温度下直接制备出 ZnO 纳米线。并且可通过调整工艺参数,获得不同直径的 ZnO 纳米线。该方法操作简单,合成时间短,能量消耗低,工作环境好,产量较高,可望成为合成金属氧化物纳米线的一种有效方法。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

自制 PVC 材质无隔膜电解槽;浙江承天电器厂生产 ZDA-A/V 型硅整流电源;上海司乐厂产 85-2A 型恒温磁力搅拌器;上海化学试剂二厂生产,纯度为 99.99% 的锌片;质量分数为 40% 的分析纯氢氟酸水溶液;其余试剂也均为分析纯;水全部为二次蒸馏水。

1.2 ZnO 纳米线的制备

电化学制备 ZnO 纳米线装置如图 1 所示。

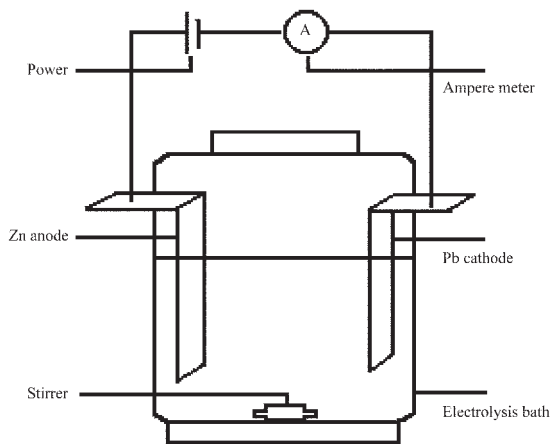


图 1 电化学制备 ZnO 纳米线装置示意图

Fig.1 Schematics for ZnO nanowires electrochemical synthesis

将锌片用金相砂纸(W40)打磨,并用二次蒸馏水和无水乙醇清洗,作阳极,铅板作阴极,以质量分数为 40% 的氢氟酸水溶液与无水乙醇的混合液为电解液,选择一定的极间距,在 40 °C 及恒速搅拌下,控

制阳极电流密度为 0.1~0.3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒电流电解至设定时间。

1.3 产物表征

1.3.1 定性分析

电解并去除外层晶状物后,刮下锌极板上的白色产物,用二次蒸馏水洗涤,并检查产物是否溶于浓氢氧化钠溶液及浓盐酸溶液。若既溶于浓氢氧化钠溶液,又溶于浓盐酸溶液,说明该物质为两性氧化物 ZnO。

若产物只溶于浓盐酸溶液,用二次蒸馏水稀释该溶液,并取两滴试液于点滴板上,再加 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和铅盐茜素试剂各两滴,如铅盐茜素试剂的粉红色退去,表明含有 F^- ,产物应为 ZnF_2 。

1.3.2 产物形貌及结构分析

采用 Hitachi(Tokyo,Japan)公司 S-4200 场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope,FE-SEM)对产物整体形貌进行观察和分析;用 JEM-200EX 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy,TEM)和选区电子衍射>Select Area Electron Diffraction,SAED)对产物微观形貌及结构进行观察和分析。

用于透射电镜观察的试样,制备过程如下:从去除氟化锌后的锌片上刮取少量试样,放入装有无水乙醇溶液的试样瓶中,超声震荡 30 min;用吸管将含有试样的乙醇溶液移至铜网上,将铜网晾干即可。

采用 Rigaku (Tokyo,Japan)D/max-RB 型 X 射线衍射仪(X-Ray diffractometer)在室温下对 ZnO 纳米线的晶体结构进行测试。射线源为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda = 0.15405 \text{ nm})$ 。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数确定及产物定性分析

实验发现,影响 ZnO 纳米线制备的主要因素是电解液浓度、阳极电流密度及电解时间。若用高浓度氢氟酸溶液(如质量分数为 40% 的氢氟酸水溶液)作电解液,锌片很快溶解,实验难以进行;若氢氟酸浓度偏低(如氢氟酸与乙醇按 1:9 的体积比混合而成的 $\text{HF}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液),无明显反应发生,即反应缓慢。当选定适宜的电解液浓度后,若阳极电流密度小,电解时间短,锌片上几乎无白色物质或只有少量白色半透明结晶物生成;若阳极电流密度较大,电解时间较长,锌片表面有一薄层白色半透明结晶物,其附着力很差,似一薄壳,轻轻弯曲锌极片即可使之脱

落。再用稀酸及热的二次蒸馏水反复冲洗,可看到白色产物。

电解完成后,立即按实验部分所述方法进行定性分析,发现外层白色半透明结晶物微溶于水,可溶于浓盐酸溶液,但不溶于浓氢氧化钠溶液,说明不是 ZnO。用锆盐茜素试剂法检验,证实该结晶物为 ZnF_2 。里层白色物质不溶于水,但可溶于浓氢氧化钠溶液及浓盐酸溶液,具有两性氧化物的性质,可初步推断为 ZnO。用二次蒸馏水稀释溶有该白色物质的浓盐酸溶液,以锆盐茜素试剂法检验,不含氟离子,因此可以确定,锌片上的白色产物为 ZnO。这一结果表明,用该方法可直接在锌片上获得 ZnO。这可能是由于电解液中除含有 HF 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 外,还含有 H_2O 的缘故。如果没有 H_2O ,得到的应该是 ZnF_2 或 Zn,只有当 Zn 的尺寸足够小时,才可在随后的大气中被逐渐氧化。

经过实验研究,较优的工艺条件是:质量分数为 40% 的氢氟酸水溶液与无水乙醇的体积比为 2:1;极间距为 5~7 cm;阳极电流密度为 $0.10\sim 0.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;电解时间为 50~80 min。

2.2 纳米线形貌及结构分析

图 2 为用稀酸及热的二次蒸馏水洗掉表面白色结晶物 ZnF_2 后剩下的里层白色产物的扫描电镜照片。由照片可见有较大量的纳米线生成,这些纳米线具有较为均匀的直径,大约在 70 nm 左右,其长度达十几微米。

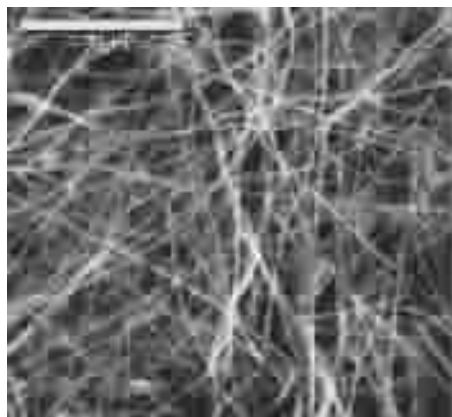


图 2 ZnO 纳米线的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of ZnO nanowires

为了进一步确定所制备的纳米线的晶体类型。我们在室温下对刮下的白色粉末样产物进行了粉末 XRD 分析,结果见图 3。

图 3 中标出的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 各晶面,分别对应于晶格常数 $a=0.3249 \text{ nm}$ 、 $c=$

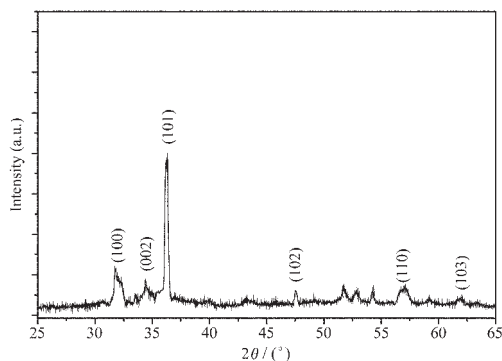


图 3 ZnO 纳米线 XRD 衍射谱图

Fig.3 XRD pattern of the ZnO nanowires

0.5206 nm 的六方 ZnO 相应衍射面的密勒指数。这些值与标准谱图(JCPDS Card. No.36-1451)中六方纤锌矿结构的 ZnO 相应的峰位峰强完全一致。从而可以确定,得到的纳米线为具有六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体。从 ZnO 纳米线的 XRD 谱图可以看出, ZnO 具有较强的衍射强度,这说明产物的结晶程度较好。此外,从 XRD 谱图还可以发现,衍射峰有明显宽化现象,这是由于 ZnO 纳米线较小尺寸造成的,文献已有类似报道^[16,17]。

图 4 给出两种典型工艺条件下得到的 ZnO 纳米线的 TEM 照片。控制阳极电流密度为 $0.10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;极间距为 7 cm;电解 80 min,所得 ZnO 纳米线

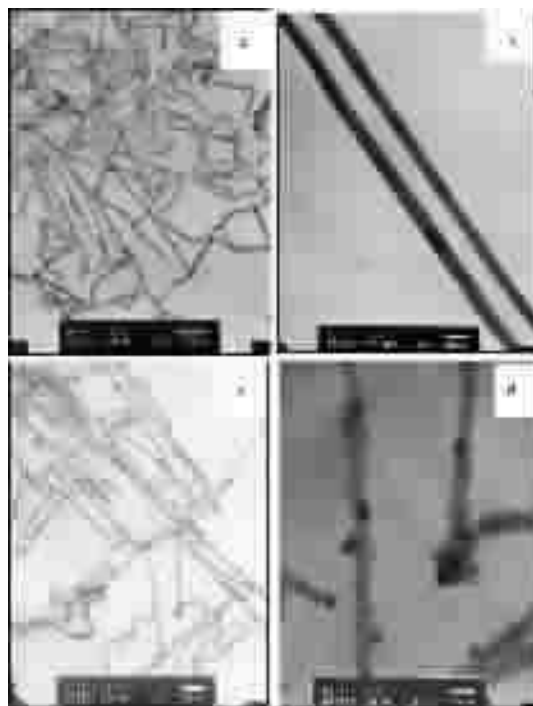


图 4 典型 ZnO 纳米线的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the ZnO nanowires

的 TEM 照片见图 a、b(图 a 为较低放大倍数照片,图 b 为同一试样的较高放大倍数照片)。

由图可见,所获得的纳米线直径在 70 nm 左右,且表面较光滑,直径均匀。这可能是由于电流密度较小,电解时间较长,使阳极刻蚀速度较慢,且有足够的时间使纳米线表面光滑。

控制阳极电流密度为 $0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 极间距为 5 cm; 电解 65 min, 所得 ZnO 纳米线的 TEM 照片见图 c、d(图 c 为较低放大倍数照片,图 d 为同一试样的较高放大倍数照片)。由图可见,该条件下获得的 ZnO 纳米线直径约为 30~40 nm, 并且表面粗糙,有少量纳米粒子附着在纳米线上。这可能是由于大的电流密度下阳极刻蚀速度快,且刻蚀不均匀所致。

纳米材料的尺寸及表面状态直接影响着其性能^[18]。因此,通过可控方式获得不同尺寸及表面状态的纳米材料的研究具有重要意义。本实验通过控制工艺参数,获得了不同直径和不同表面状态的 ZnO 纳米线,为 ZnO 纳米线的性能探索及进一步应用奠定了基础。

图 5 为图 4c、d 所对应的 ZnO 纳米线的选区电子衍射结果。可以看出所得纳米线为晶体,并可用六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体进行标定,这与上述 X 射线衍射结果是一致的。



图 5 ZnO 纳米线的选区电子衍射照片

Fig.5 Selected area electron diffraction of the ZnO nanowires

2.3 ZnO 纳米线形成机理讨论

本文用一步电化学氧化法直接合成了 ZnO 纳

米线,其可能的形成机理如下:由于用 $\text{HF}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液作为电解质,电解时溶液中将发生如下反应: $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$; $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。在电场的作用下, H^+ 向阴极移动, F^- 和 OH^- 向阳极移动,并在电极上发生反应。阴极上: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$,因此,实验过程中发现阴极上有气体逸出。阳极上:开始是 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$,Zn 片被刻蚀。被刻蚀的 Zn 片表面可能形成未剥离的片状 Zn。这些片状 Zn 进一步被刻蚀,便形成了纳米线雏形,如图 6 所示(制备该试样的阳极电流密度、极间距与图 4a、b 所对应试样相同,但电解时间较短,为 50 min)。Zn²⁺与在电场作用下移动到阴极的 F⁻结合,生成 ZnF_2 。这就是首先在 Zn 片表面上看到晶状 ZnF_2 的原因。随着电解时间延长,电解液中 Zn²⁺浓度越来越高,同时 OH^- 浓度也越来越大。因为 OH^- 的电极电位比 F⁻低,所以 OH^- 优先失去电子,反应为: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^-$ 。在片状 Zn 被进一步刻蚀成线状的过程中,按上式得到的氧会与 Zn 反应生成 ZnO。这样就可以用电化学法一步得到 ZnO 纳米线。如果电解液中没有水存在,得到的就是 ZnF_2 及 Zn,而不是 ZnO。



图 6 ZnO 纳米线雏形的透视电镜照片

Fig.6 TEM image of the ZnO nanowires rudiment

3 结 论

本文报道了一种合成 ZnO 纳米线的新方法——一步电化学氧化法。该方法得到的纳米线是具有六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体。通过调整工艺参数可获得不同直径和形态 ZnO 纳米线。该方法的主要特点是:合成温度低,操作简单,合成时间短,能量消耗低,在不同工艺条件下,可获得不同尺寸和形貌的纳米线,且产量较高。关于该方法工艺条件的进一步优化,产物形成机理,以及所得 ZnO 纳米线的微

细结构和相关物理性能还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Wang X, Li Q W, Liu Z B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84** (24):4941~4943
- [2] Ahn S E, Lee J. S, Kim H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84** (24):5022~5024
- [3] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79** (7):943~945
- [4] Lm S, Jin B J, Yi S, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**87**(9):4558~4561
- [5] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(10):1015~1018
- [6] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. *Appl Phys Lett*, **1998**, **72**(25):3270~3272
- [7] Michael H H, Samuel M, Henning F, et al. *Science*, **2001**, **292**:1897~1899
- [8] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**,**82**: 2278~2281
- [9] Wu J J, Liu S C. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(3):215~218
- [10]Huang M H, Wu Y Y, Feick H, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**: 113~116
- [11]Yang P D, Lieber C M. *Science*, **1996**,**273**:1836~1840
- [12]Pan Z W, Dai Z. R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291**:1947~1949
- [13]Kong Y C, Yu D P, Zhang B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**:407~409
- [14]Zheng M J, Zhang L D, Li G H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**363**:123~128
- [15]Wang Y C, Leu I C, Hon M H, et al. *J. Crystal Growth*, **2002**, **237~239**:564~568
- [16]Fitzswimmons M R, Eastman J A, Roninson R A, et al. *Phys. Rev. B.*, **1993**,**48**:8245~8253
- [17]Li Z J, Li H J, Chen X L, et al. *Appl. Phys. A.*, **2003**,**76**(4): 637~640
- [18]XU Jia-Qiang (徐甲强), Pan Qing-Yi(潘庆谊), Sun Yu-An (孙雨安), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**,**14**(3):355~359