

一步化学溶液法合成 ZnO 纳米管

李 平

(河北省无机纳米材料重点实验室, 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

摘要: 以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 为原料, 采用一步化学溶液法, 通过同时添加两种表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS), 制备出形貌规则、结晶良好的一维 ZnO 纳米管。用 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)和荧光光谱(PL)分别对产品的结构、形貌和发光性质进行了表征。结果表明, ZnO 纳米管为沿 c 轴方向择优生长的六方晶型纤锌矿结构, 管外径为 720~780 nm, 管壁厚约 120 nm, 平均长度为 1.5 μm , 在紫外和可见光区有不同程度的荧光发射。本文初步探讨了 ZnO 纳米管的形成机理, 研究了表面活性剂、溶液碱度等对生成产物的影响。

关键词: ZnO; 纳米管; 化学溶液法; 表面活性剂

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0354-05

One-Step Solution Synthesis of ZnO Nanotubes

LI Ping

(The Key Laboratory for Inorganic Nanomaterials of Hebei Province, School of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract: Well crystalline ZnO nanotubes were synthesized via a simple one-step solution route in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) and sodium dodecyl sulfate(SDS) using zinc acetate and sodium hydroxide as raw materials. The structure, morphology and fluorescence of the obtained powders were characterized by XRD, SEM, HRTEM, SAED and PL. Results show that ZnO nanotubes are all hexagonal wurtzite structure and preferentially grow along c -axis. The outer diameter of the tubes ranges from 720 to 780 nm. The tube thickness and average length is about 120 nm and 1.5 μm , respectively. The PL spectrum shows an UV and a visible light emission. The formation mechanism of ZnO nanotubes, as well as the effects of surfactant and solution basicity on the products were also studied.

Key words: ZnO; nanotube; solution route; surfactant

ZnO 是一种宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 能产生近紫外的短波发光和可见光区的绿光及蓝光发光, 常被用来制备紫外探测器、紫外激光器等光电器件和发光元件^[1]。此外, 由于 ZnO 具有优良的透明导电、压电、气敏、压敏等特性, 在透明导体和电极材料等方面也有广泛的应用^[2]。近年来随着电子器件的微型化、轻便化的发展, 纳米尺度 ZnO 如纳米棒、纳米

线、纳米管等受到人们的广泛关注。制备一维纳米半导体材料的研究成为当今材料科学领域的一个新热点。

目前, 许多科研小组开展了一维纳米 ZnO 的研究, 制备方法主要有溅射沉积法^[3]、化学气相沉积法^[4,5]、高温热解法^[6,7], 以及各种各样的湿化学方法^[8-13]。通过贵金属催化和高温气化等气相方法, 虽然能够合成粒径和形貌可控的一维 ZnO 纳米结构, 但反应

收稿日期: 2008-10-21。收修改稿日期: 2008-11-25。

河北省自然科学基金(No.E2007000276)、河北师范大学博士基金(No.L2007B13)资助项目。

E-mail: pingl@126.com

作者: 李 平, 女, 36 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料。

需在 1000 ℃ 以上的高温下进行,通常要求惰性气体控制气氛,反应设备昂贵,工艺流程繁琐。目前,溶液化学途径提供了制备大量 ZnO 纳米结构的方法。北京大学孙聆东等^[14]采用水热合成法,将醋酸锌、氨水和乙醇的混合溶液在 180 ℃ 的高压釜中反应 13 h 合成出一维 ZnO 纳米管。南昌大学李长全和傅敏恭^[15]以十二烷基硫酸钠为模板剂,在 150~160 ℃ 的水热条件下反应 12 h 制备出漏斗状 ZnO 纳米管。上海交通大学钱雪峰等^[16]以硝酸锌和氨水为主要原料,硫脲和氯化铵为助剂,在 95 ℃ 的水浴中陈化 1 h 成功获得管状 ZnO 纳米晶。本工作以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 为原料,采用一步化学溶液法,在较低温度(75 ℃)和较短时间(5 h)制备出一维 ZnO 纳米管。该法反应条件温和,操作过程简便,易于大批量工业化生产。

1 实验部分

1.1 ZnO 纳米管的制备

室温下分别配制 1.0、4.0、0.1、0.025 mol·L⁻¹ 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、NaOH、SDS、SDBS 溶液。量取上述 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液 20 mL 置于玻璃套杯中(20 ℃ 恒温),在磁力搅拌条件下,依次滴加 NaOH 溶液 8.5 mL($n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{OH}^-}=1:1.7$)、SDS 溶液 10 mL、SDBS 溶液 8 mL 和适量去离子水,控制反应液总体积为 100 mL。将此反应液转移到 250 mL 磨口锥形瓶中,盖上玻璃塞,置于 75 ℃ 的恒温水浴锅中陈化 5 h。反应结束,将反应液骤然冷却、抽滤、用去离子水充分洗涤,收集产物并在室温下干燥保存。

1.2 产物表征和分析

使用德国 Bruker AXS D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪分析样品的物相成分。X-射线源为 Cu K α 线,波长 $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,采用硅锂固体探测器采集数据,扫描范围 25°~75°,扫描速度 2°·min⁻¹。用日立 S-570 扫描电镜(工作电压 20 kV,分辨率 3.5 nm)、日立 H-9000 透射电镜(加速电压 200 kV)及附载的电子衍射仪观察样品的形貌和微观结构。光致发光谱(PL)由美国 Perkin-Elmer 公司生产的 LS50B 荧光光谱仪(He-Cd 激光器,激发波长 325 nm)在室温下测定。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米管的结构、形貌和发光性质分析

图 1a 为 ZnO 纳米管的 XRD 图。由图可知,样品中所有衍射峰都归属于六方晶型纤锌矿结构的氧

化锌。衍射角 $2\theta=31.71^\circ, 34.39^\circ, 36.22^\circ, 47.64^\circ, 56.58^\circ, 62.78^\circ, 67.93^\circ$ 分别对应于 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 晶面,与 XRD 标准 PDF 卡片(No.80-0075)吻合,无其他杂质相衍射峰存在,表明产品纯度较高。图中各衍射峰尖锐,表明样品的结晶性良好。图 2 为 ZnO 纳米管的扫描电镜(SEM)照片。图中低倍数照片显示,样品呈中空的管状结构,而非实心纳米棒,形貌规则,大小均匀。管的外径分布在 720~780 nm,管壁厚约 120 nm,平均长度为 1.5 μm 。由图中局部放大照片可以清楚地看到,管的端面为规则的六边形,内外壁较光滑。图 3 为 ZnO 纳米管的高分辨(HRTEM)照片和选区电子衍射图(SAED),从照片中只能观测到一种方向的衍

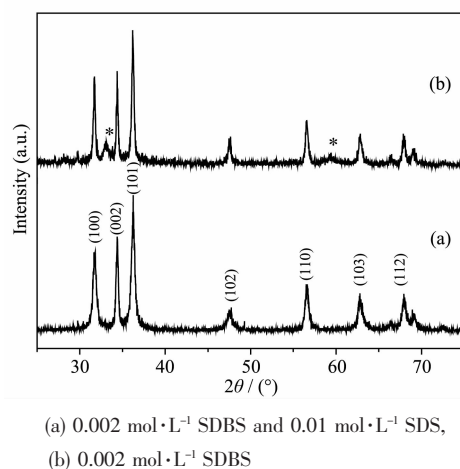


图1 ZnO 纳米管的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnO nanotubes

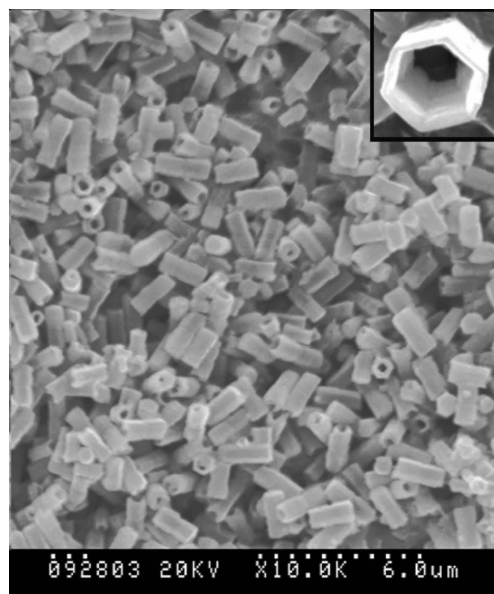


图2 ZnO 纳米管的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of ZnO nanotubes

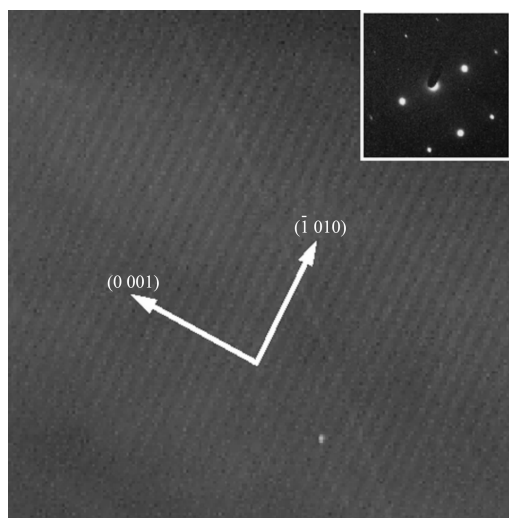


图 3 ZnO 纳米管的 HRTEM 和 SAED(插图)照片

Fig.3 HRTEM and SAED(inset) images of ZnO nanotubes

射条纹,说明 ZnO 纳米管为单晶,相邻晶面间距为 0.26 nm 和 0.28 nm 的 2 个晶面族分别对应于纤锌矿结构的(0001)和($\bar{1}$ 010)晶面,插图中的电子衍射图也证实 ZnO 纳米管为单晶结构。

图 4 为 ZnO 纳米管在室温条件下的光致发光谱图,图中显示有 2 个发光峰:一个位于紫外光区,峰位在 378.8 nm 处,峰强度较弱;另一个是位于可见光区 460~600 nm 范围内的宽峰。前者是由于带边分立的激子能级之间的跃迁而产生,为带边或激子发射。后者为离子化氧空位的电子和光照产生的空穴激发重组产生的黄光、绿光和蓝光发射,一般认为是由晶体的缺陷和杂质引起的。由于实验中使用了两种表面活性剂,且在 ZnO 纳米管的形成过程中均参与了反应,使得 ZnO 晶体内部的缺陷增多,因此谱图中显示紫外荧光较弱而可见荧光较强。

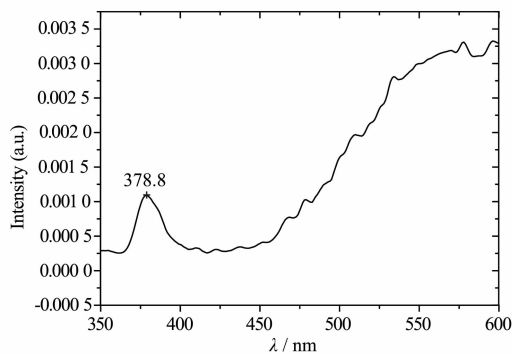


图 4 ZnO 纳米管的光致发光(PL)谱图

Fig.4 Photoluminescence spectrum of ZnO nanotubes

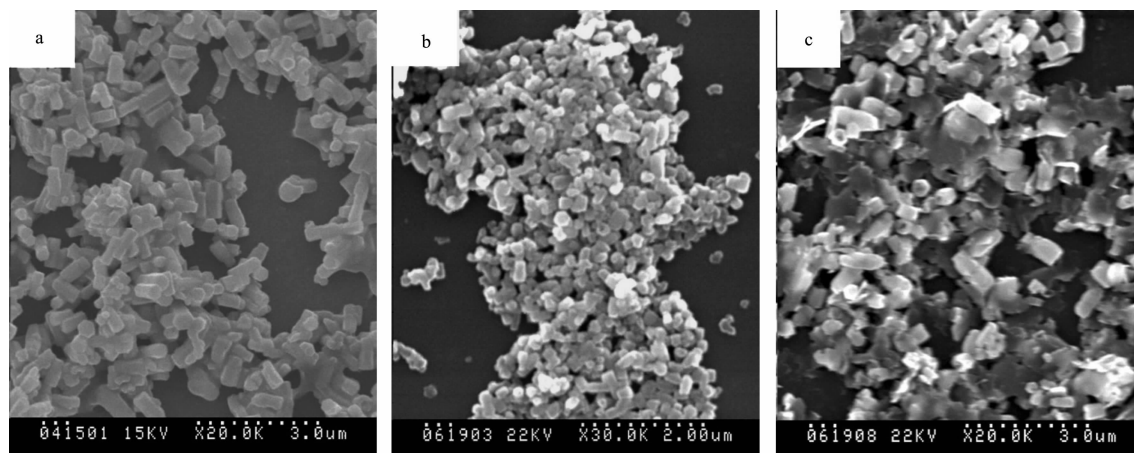
2.2 ZnO 纳米管的生长机理初探

众所周知,水热条件下 ZnO 晶体的生长过程,首先由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体在碱性条件下水解形成生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$,然后通过生长基元之间的氧桥合作用和阴离子基团的质子化反应形成具有一定结构的晶核,接下来生长基元在晶核上继续定向生长导致 ZnO 纳米晶的形成。虽然纳米晶的尺寸和形貌由晶体的内部结构决定,但同时也受到各种外部条件的影响。本实验中添加两种表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS),是导致生成管状 ZnO 纳米结构的主要原因。由于实验中表面活性剂的使用浓度均稍高于各自的临界胶束浓度(CMC),游离的表面活性剂分子发生缔合,形成具有一定形状的胶团。在胶团形成的过程中,表面活性剂的疏水基团包裹住生长基元。一方面在一定程度上限制了生长基元的传输,尤其是 SDBS 分子中带有个体积较大的苯环,产生的空间位阻效应使生长基元很难靠近晶体表面。另一方面,在这种速度较慢的晶体生长过程中,被表面活性剂包裹的生长基元在晶核表面生长时,SDS 和 SDBS 嵌入锌氧化物层间,形成层状化合物前躯体,其结构可能是由锌氧化物多面体层与 SDS 及 SDBS 按一定比例交替排列而成。水热驱动下层状化合物边缘松动,并开始卷曲以降低体系能量,在合适的水热时间下最终形成 ZnO 纳米管。

此外,也有文献报道^[7],在晶体生长的初级阶段可能先形成实心的 ZnO 纳米棒,它的正极面(0001)和负极面(000 $\bar{1}$)处于亚稳态,这种包含亚稳态的结构能够通过继续的化学反应对处于亚稳态的极面进行腐蚀,从而形成中空的管状结构。因此,关于 ZnO 纳米管的生长机理还需进一步的深入研究确定。

2.3 表面活性剂对 ZnO 纳米管的影响

为进一步验证表面活性剂在 ZnO 纳米管生长中的作用,又分别做了对比实验。图 5 为添加不同表面活性剂所得产品的 SEM 照片。当反应中不添加任何表面活性剂时(图 5a),产物为实心的 ZnO 纳米棒,粒径分布在 280~360 nm 之间,长度约 780 nm,与中空结构的纳米管相比,其空间几何体积无疑减小了许多。当反应中只添加 1 种表面活性剂 SDS (0.01 mol·L⁻¹)时(图 5b),产物多数为 ZnO 纳米棒,只有极少量的管状物存在,这是由于溶液中不存在 SDBS 的空间位阻,生长基元的运送和晶核的生长



(a) without additives; (b) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS; (c) $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDBS

图5 添加不同表面活性剂制备 ZnO 晶体的SEM 照片

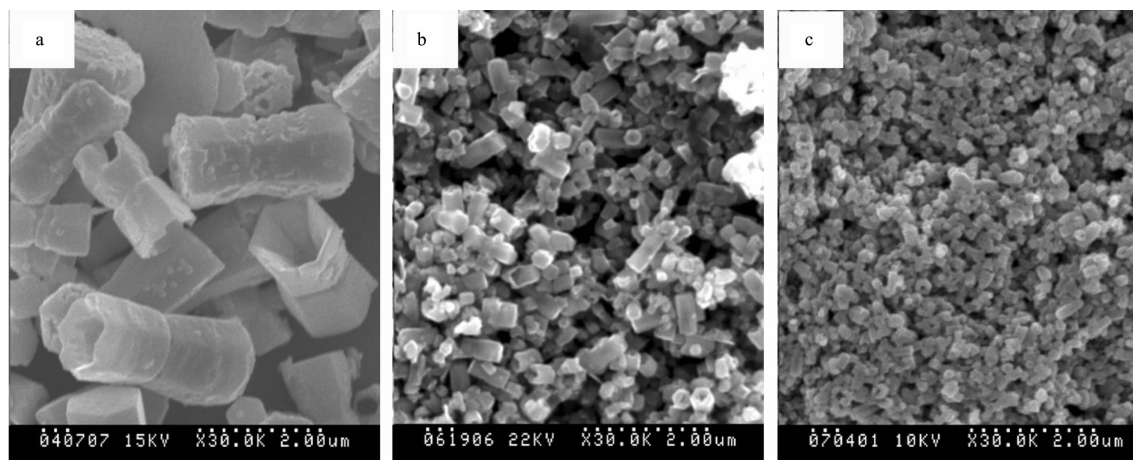
Fig.5 SEM images of ZnO crystals prepared with different surfactants

较快,形成的层状化合物前驱体没有充分的时间发生卷曲而直接生成 ZnO 纳米棒。当反应中只添加 SDBS($0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,虽然生成了少量 ZnO 纳米管,但从 SEM 照片中(图 5c)发现有大量的片状物存在;观察对应的 XRD 图(图 1b)也可发现,在衍射角 $2\theta=33.05^\circ$ 、 59.35° 处出现了以星号标记的杂质峰,表明反应没有进行完全,这是由于 SDBS 的空间位阻效应极大程度地限制了晶体的生长。产品中存在的片状前驱体也进一步验证了 ZnO 纳米管形成过程中所遵循的卷曲机理。可见,ZnO 纳米管的形成基于两种表面活性剂的协同作用,SDBS 对晶体生长速度的限制是一个不可或缺的条件。

2.4 溶液碱度对 ZnO 纳米管的影响

实验还考察了溶液碱度对 ZnO 纳米管的影响。

控制反应初始 Zn^{2+} 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其他条件相同,改变 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 的物料配比,图 6 为二者不同锌碱物质的量的比所得 ZnO 纳米管的 SEM 照片。可以看出,随着溶液碱度的增加,生成的 ZnO 纳米管的长度和截面直径逐渐减小。这是因为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 为两性氢氧化物,其在热液条件下的溶解度与溶液的碱度有很大关系。增加溶液碱度,可以增加 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶解度,而随着前驱物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解度的增大,生长基元的形成速度加快,这就意味着 ZnO 的成核速度和生长速度均加快。从微观动力学的角度出发,粉体的粒径主要与成核速度有关,成核速度越快,爆发性成核导致晶核的数目越多,而后期用于晶核生长的物质越少,因而制得粉体的粒径和长度就越小。



$n_{\text{Zn}^{2+}}:n_{\text{OH}^-}$: (a)1:1.5, (b)1:1.6, (c) 1:1.8

图6 不同锌碱物质的量比制备 ZnO 纳米管的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of ZnO nanotubes prepared with different molar ratios of $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$

3 结 论

以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 为原料,采用一步化学溶液法,通过添加两种表面活性剂成功制备出结晶良好、大小均匀的一维 ZnO 纳米管。初步探讨了 ZnO 纳米管的形成机理,在两种表面活性剂 SDS 和 SDBS 作用下形成的层状化合物前躯体,经边缘卷曲,在合适的水热时间下生成 ZnO 纳米管。当反应中无添加剂或只使用其中一种表面活性剂时,得不到大面积的 ZnO 纳米管,这与两种表面活性剂的协同作用密切相关。溶液的碱度对 ZnO 纳米管的生长也有一定的影响,随着溶液碱度的增加,生长基元的形成速度加快, ZnO 的成核和生长速度均加快,导致 ZnO 纳米管的长度和截面直径减小。

参考文献:

- [1] Guo L, Yang S H, Yang C L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **76**:2901~2903
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. *Science*, **2001**,**292**:1897~1899
- [3] Chou T L, Ting J M. *Thin Solid Films*, **2006**,**494**:291~295
- [4] RUAN Wei-Dong(阮伟东), WANG Chun-Xu(王春旭), JI Nan(纪楠), et al. *Chem. J. Chinese U.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(4):768~770
- [5] Wu Y, Xi Z H, Zhang J L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **110**:445~448
- [6] Fan D H, Shen W Z, Zheng M J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:9116~9121
- [7] Umar A, Karunakaran B, Kim S H, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:4088~4094
- [8] YE Hong-Yong(叶红勇), LAI Hong-Wei(赖宏伟), WU Shu-Jie(吴淑杰), et al. *Chem. J. Chinese U.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(2):312~315
- [9] CHEN Zhi-Qiao(陈智巧), HE Wei-Wei(贺卫卫), LI Yu-Ping(李玉平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):177~180
- [10] XIANG Qun(向群), PAN Qing-Yi(潘庆谊), XU Jia-Qiang(徐甲强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(2):369~372
- [11] Jia Z G, Yue L H, Zheng Y F, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**107**:137~141
- [12] Lu C, Qi L, Yang J H, et al. *Chem. Commun.*, **2006**:3551~3553
- [13] Wen B M, Huang Y Z, Boland J J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:106~111
- [14] Zhang J, Sun L D, Liao C S, et al. *Chem. Commun.*, **2002**: 262~263
- [15] LI Chang-Quan(李长全), FU Min-Gong(傅敏恭). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(9):1668~1670
- [16] Wang Z, Qian X F, Yin J, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**:3441~3448
- [17] YU Ke(余可), JIN Zheng-Guo(靳正国), LIU Xiao-Xin(刘晓新), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(11):2065~2069