

微观尺度高分子协同组装 ZnO 纳米片

李 博 崔玉明 刘 磊 陈 洁 朱 清 周幸福*

(南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要:以醇水混合体系作为反应介质,六水合硝酸锌和尿素为原料,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为模板剂,经水热过程合成了由纳米片组装的花状微球碱式碳酸锌前驱体,经热处理得到相应的氧化锌(ZnO)产物。采用 X 射线衍射(XRD)和环境扫描电镜(SEM)对样品进行了表征,结果表明产物为六方纤维矿结构的 ZnO,单分散花状微球直径约为 2 μm ,尺寸均一,组装成微球的纳米片构筑单元厚度为 20 nm。红外分析表明 PVP 与 Zn^{2+} 之间的化学配位作用发生在侧环的内酰基 $\text{C}=\text{O}$ 键上的 O 位与 Zn^{2+} 之间,研究表明 PVP 用量影响组装过程,在相同实验条件下,用聚乙二醇(PEG)代替 PVP 的模板作用,得到了粒径较大的纳米片组装的微球($\phi \sim 15 \mu\text{m}$),在此基础上探讨了高分子结构对晶体生长和组装机制的影响。

关键词: 水热合成; 高分子; ZnO; 微球; 模板

中图分类号: O612.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2077-06

Polymer-Assisted Micro-Scale Assembly of ZnO Nanosheets

LI Bo CUI Yu-Ming LIU Lei CHEN Jie ZHU Qing ZHOU Xing-Fu*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, The State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: The nanosheets-based flower-like microspheres of layer $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor were prepared via the hydrothermal process using polyvinyl pyrrolidone(PVP) as the template in a mixed solution of ethanol and water, and the corresponding ZnO nanosheets assembled microsphere was obtained by the following calcination treatment. The samples were characterized using X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The XRD pattern of the product is indexed very well to hexagonal wurtzite structure of ZnO. The monodispersed flower-like ZnO nanosheets microspheres have a nearly homogeneous size of $\sim 2 \mu\text{m}$, and the thickness of the nanosheets assembled building blocks is $\sim 20 \text{ nm}$. The study shows that the concentration of PVP affects the assembly process. The size of ZnO microspheres increases to $\sim 15 \mu\text{m}$ when polyethylene glycol(PEG) is used instead of PVP under the same experimental condition. The impact of polymer structure on the crystal growth and the assembly process is also discussed.

Key words: hydrothermal synthesis; polymer; zinc oxide; microspheres; template

氧化锌(ZnO)是 II-VI 族宽禁带($E_g=3.37 \text{ eV}$)半导体金属氧化物材料,其激子束缚能高达 60 meV,是极具重要应用价值的半导体材料之一。纳米结构 ZnO 的尺寸介于原子级和宏观微粒之间,其表面电

子结构和晶体结构发生变化,具有宏观材料所不具有的小尺寸效应、体积效应、表面效应、宏观量子隧道效应、久保效应以及高分散性、高透明度等特点^[1],从而显示出许多特殊性能,如非迁移性、荧光

收稿日期:2009-08-12。收修改稿日期:2009-09-23。

国家自然科学基金重点项目(No.20636020),江苏省科技支撑计划(No.BE2009679),江苏省高校自然科学基金计划(No.08KJB150009)资助。

*通讯联系人。E-mail:zhouxf@njut.edu.cn

第一作者:李 博,女,24 岁,硕士研究生;研究方向:一维纳米材料自组装。

性、压电性、紫外线吸收能力等,可用来制造传感器、发光器件、高效催化剂、压电材料、磁性材料、紫外线屏蔽材料、图象记录材料、薄膜材料、燃料敏化太阳能电池等,具有普通氧化锌无法比拟的特殊性和用途^[2-14]。所以一维氧化锌纳米材料的合成日益成为研究和开发的热点^[15,16]。目前,人们已经利用模板法,水热法,低温液相法,气相合成法,超声法等方法制备出了氧化锌纳米棒,纳米管,纳米微球,纳米带,纳米线等一维纳米结构^[8,17-21],而这些纳米构筑单元(Nano Building Blocks)组装成的超级微观结构更有利于纳米材料的实际应用和器件化^[3,5,6,8]。研究发现高分子模板在组装纳米构筑单元中起到重要作用,最近 Cao 等^[22]报道采用 PVP 为模板实现了 V_2O_5 纳米棒分级组装的空心微球体,发现 PVP 模板作用很重要,没有 PVP 只能得到分散的 V_2O_5 纳米棒。Mo 等^[23]在 $[Zn(en)_2]^{2+}$ 配合物前驱体溶液中加入水溶性聚合物聚对苯乙烯磺酸(PSS),通过长链分子的空间限制成核作用,在金属锌片上组装得到半球结构,如果没有 PSS 的存在,在锌片上只得到垂直排列的 ZnO 纳米棒。最近我们提出了基于聚乙二醇(PEG)协同作用的组装机理,认为金属离子和高分子链之间存在相互作用,形成 M^{n+} -PEG 球形团簇,并以此为软模板球形组装了系列纳米构筑单元^[24-28]。

本工作利用金属离子与高分子长链之间的相互作用,以六水合硝酸锌为原料,在水热条件下分别利用 PVP 和 PEG 两种长链高分子作为结构导向剂,从而形成 Zn^{2+} -PVP/PEG 团簇为软模板,实现了微观尺度上对纳米片结构单元的组装,结果显示两种长链高分子对氧化锌微结构组装存在明显差异。通过对 PVP、PEG 分子结构的分析和比较在制备和分析微观尺度球形组装纳米片的基础上提出了高分子协同组装的合理机制,并对两者对氧化锌微球的成核、生长和组装过程的影响的可能性机理进行了讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌,无水乙醇,尿素,聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)和聚乙二醇(PEG 2000)均为分析纯,试剂使用前均没有经过进一步处理。粉体物相分析采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪,用 Ni 过滤的 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418$ nm,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描步长为 0.05° ,扫描速率为 $0.2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。粉体的形貌和尺寸分布采用

FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电镜进行表征,加速电压为 20 kV。傅叶红外光谱(FTIR)分析采用德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型红外光谱仪。

1.2 实验方法

室温下,将 0.002 mol 六水合硝酸锌和 1.6 g PVP 加入 40 mL 乙醇和 10 mL 去离子水的混合溶剂中,搅拌至完全溶解后再经 10 min 超声处理。之后在上述体系中加入 0.01 mol 尿素,搅拌 30~60 min。随后将溶液移入 80 mL 的高压反应釜中,密封旋紧后,将高压釜置于烘箱内,加热至 150 $^\circ\text{C}$ 保持 10~20 h,之后自然冷却至室温,分离得到白色粉体,用去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次后 80 $^\circ\text{C}$ 烘干,得到干燥白色前驱体粉末,再经 300 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,得到最终样品。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1 为 XRD 图,其中(A)、(B)分别对应水热合成的前驱体和煅烧后的产物。对比标准图卡片可知,前驱体(A)为水锌矿 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$,属于单斜晶系,所有衍射峰与标准图卡片(PDF 卡号:19-1458)相吻合,此结构对应的晶胞参数分别为: $a=1.358$ nm, $b=0.628$ nm, $c=0.541$ nm。此前驱体经高温处理后所得产物的 XRD 图如(B)所示,XRD 表明前驱体 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 完全转化为结晶性良好的六方纤维矿结构 ZnO(PDF 卡号:36-1451, $a=0.325$ nm, $c=0.521$ nm),无任何杂相峰。

前驱体和煅烧后产品的 SEM 图像如图 2 所示,图 2A 为水热后的得到的前驱体 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$,图中可看出由 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 纳米片组装的微球结构在水

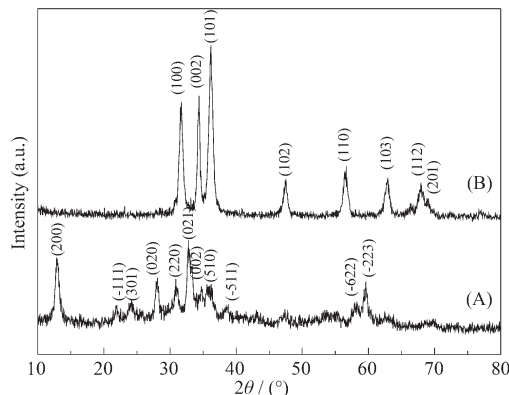
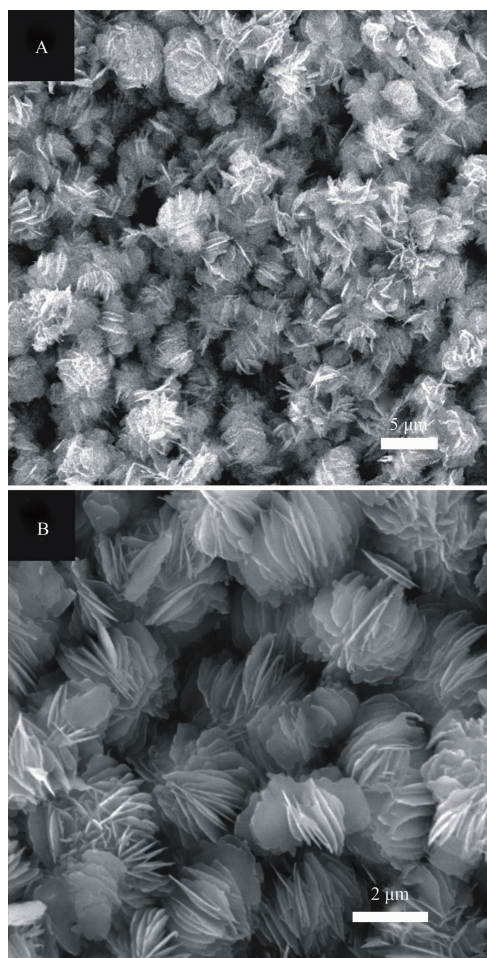


图 1 水热合成的前驱体和 573 K 煅烧产物的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (A) precursor and (B) ZnO obtained by calcination of the precursor at 573 K

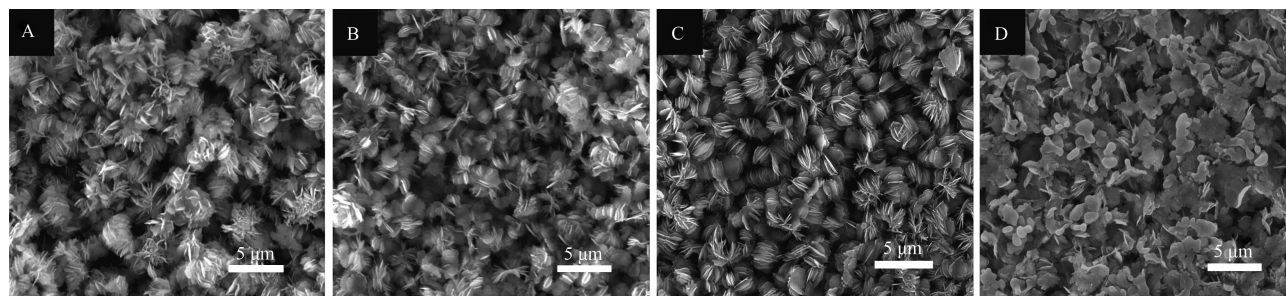
热过程中已经形成,经煅烧热分解得到 ZnO 产物,图 2B 是其 SEM 电镜图,可以观察到组装的 ZnO 产物为单分散的纳米片微球结构,组装单元即 ZnO 纳米片形貌均一,厚度约为 20 nm,沿径向发散排列,微球直



(A) Overview of as-synthesized ZnHC precursor; (B) Flower-like ZnO microspheres assembly of ZnO nanosheets obtained after calcination

图 2 前驱体和煅烧后得到的 ZnO 的扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrographs of the precursor and ZnO obtained after calcination



(A) 0.8 g; (B) 1.2 g; (C) 1.6 g; (D) 2.0 g

图 3 不同 PVP 浓度下所得 ZnO 微球的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of the samples with different contents of PVP

径约为 2 μm ,比较煅烧前后的 SEM 照片,可以看出煅烧后的结构更加有序,这可能由于 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 转变为 ZnO 的过程中,在热的作用下进行了自组装的过程,有序结构能使体系的能量最小化,这与文献^[29-31]报道的热诱导自组装过程有些类似。另外,如 XRD 图所示,氧化锌衍射峰较为宽化,而 SEM 图中显示薄片尺度在一定方向上达到微米级,所以我们认为每一薄片是由很多细微的一次粒子构成的聚集体(即二次粒子),而 XRD 的宽化峰是一次粒子造成的。

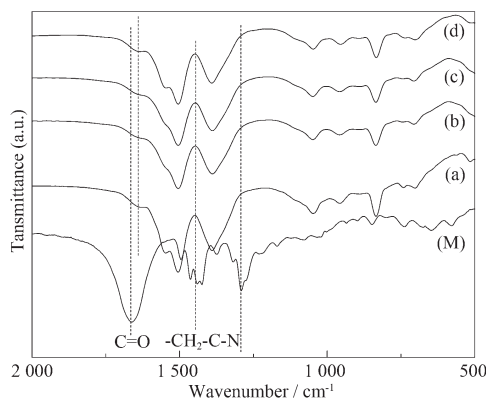
2.2 PVP 诱导下氧化锌纳米片组装的微球形成机理

研究表明,线型长链分子在良溶剂和差溶剂中存在无规线卷(coil)和小球(globule)两种状态,而温度变化和溶剂效应会引起两者的互变,这种互变是分子力之间竞争的结果^[32]。溶解在乙醇和水的混合溶液中线性高分子呈现无规线卷结构,这是高分子在溶液中宏观上的表现。加入锌离子后, Zn^{2+} 与分子链上的强配位点发生化学键作用,以及多个线性分子之间的相互作用,使其以 Zn^{2+} 为中心,相互缠绕形成 Zn^{2+} -PEG/PVP 团簇。有类似研究也发现线性结构之间是以弱的范德华力结合在一起的,而表面能最小化是实现类无规线卷结构向球形团簇转变的驱动力^[33,34]。一般情况下,溶液路线合成的 ZnO 纳米晶大多遵循传统的纤锌矿生长模式,即沿 c 轴生长的纵向纳米棒结构,很难得到 ZnO 纳米片结构。而许多碱式碳酸盐是片状结构,本工作通过高分子协同组装作用机制,以碱式碳酸锌(LHZC)纳米片晶体为构筑单元,经热处理得到的 ZnO 结构完全继承 LHZC 二维生长模式,呈片状结构,成功的摆脱传统的纤锌矿生长模式的束缚,这种组装将各向异性的 ZnO 二维纳米结构单元通过选择性生长与组装,形成了高度对称的各向同性的三维球形结构。

研究表明高分子 PVP 的用量影响纳米片的组装。图 3 为不同 PVP 浓度下所得 ZnO 结构的 SEM

照片,可以发现 PVP 加入量为 0.8 g 时,片状结构的球形排列比较凌乱无序,尺寸分布不均(图 3A);加入 1.2 g PVP 时,结构开始向均一化改变,但排列仍比较杂乱(图 3B);PVP 的量增至 1.6 g(本工作实验条件)时,花状微球结构最为统一,片状单元之间以几乎平行的沿径向发散排列,尺寸均一(图 3C 和图 2B)。而当 PVP 加入过多时,如图 3D 所示,虽然也观察片状结构,但未能观察到微球结构的存在。我们认为随着 PVP 的加入,其链状分子对晶核的包覆度越来越高,低包覆度时片状单元的生长相对无序而混乱,高包覆度时其活性生长点减少,纳米片单元组装有序,过多的包覆则完全限制其生长和组装,此外,溶液粘度的增加也可能是组装失败的原因之一。

图 4 是纯 PVP 和不同 PVP 浓度得到的前驱体的红外谱图。PVP 作为两亲性高分子类表面活性剂,不仅具有良好的水溶性和相溶性,同时 O 和 N 官能团具有较强的配位能力。纯 PVP 的红外谱如(M)所示, $\text{C}=\text{O}$ ($1\,664\text{ cm}^{-1}$)、 $-\text{CH}_2-$ ($1\,414\sim 1\,464\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}-\text{N}$ ($1\,289\text{ cm}^{-1}$) 3 个峰均为 PVP 的特征吸收峰。在加入锌盐后, PVP 中的 $\text{C}=\text{O}$ ($1\,664\text{ cm}^{-1}$) 伸缩振动峰在(a)、(b)、(c)、(d)曲线中明显减弱甚至消失,在 $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,502\text{ cm}^{-1}$ 处形成双肩峰,出现 19 cm^{-1} 的红移,可以认为 PVP 与 Zn^{2+} 之间的化学配位作用是发生在侧环的内酯基 $\text{C}=\text{O}$ 键上的 O 位与 Zn^{2+} 之间^[34,36]。



(a) 0.8 g; (b) 1.2 g; (c) 1.6 g; (d) 2.0 g; (M) Pure PVP

图 4 纯 PVP 和不同 PVP 浓度下前驱体微球的红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of PVP and the precursors with different contents of PVP

综上所述,我们提出线性高分子 PVP 协同作用下水热体系中的成核、结晶和组装的可能的机理示意图,如图 5 所示。首先,在反应体系中,溶解在乙醇和水的混合溶液中的 PVP 分子呈现无规线

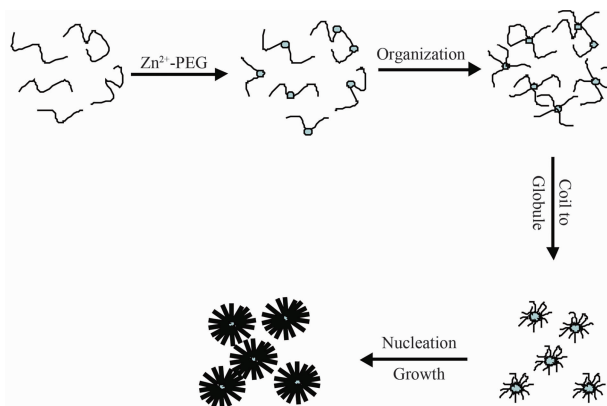


图 5 以 PVP 为添加剂的晶体成核与生长的机理示意图

Fig.5 Schematic diagram of the nucleation and growth mechanism using PVP as the additive

卷结构,加入锌离子后, Zn^{2+} 与分子链上的强配位点 $\text{C}=\text{O}$ 发生化学键作用,随着水热反应的进行,在能量最小化的要求下,多个线性分子之间又以弱的范德华力结合在一起的,形成以 Zn^{2+} 为中心的 Zn^{2+} -PVP 团簇。水热开始阶段,体系是一个中性环境,随着温度的升高,尿素发生水解,释放出 CO_3^{2-} 和 OH^- ,当溶液中离子浓度达到一个较高的过饱和状态时, Zn^{2+} -PVP 与溶液中的 CO_3^{2-} 、 OH^- 反应,优先在团簇模板表面形成 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶核,即纳米片晶体进一步组装的生长点,此时晶核表面的离子浓度呈梯度分布,所以片状晶体会往溶液外部方向扩散式生长,最终完成 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 纳米片微结构的组装。

在纳米材料合成的研究中,PEG 和 PVP 是常用的结构导向模板(分子结构见表一),PEG 长链结构同样具有包覆和连接的双重作用,包覆限制了单个颗粒的长大,连接使颗粒集结或生长组装形成超级微结构。

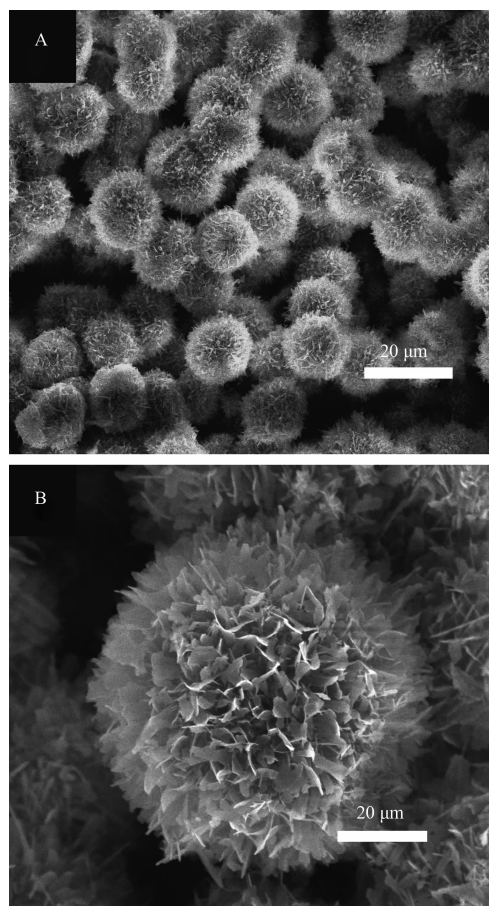
表 1 PVP 和 PEG 分子结构示意图

Table 1 Molecular scheme for PVP and PEG

PVP	PEG

由于 PVP 侧位上吡咯烷酮环的存在,其分子具有类似梳状结构的特点,因而相对于直链 PEG, PVP 具有更明显空间位阻效应,具有更好分散和阻聚作

用,所以在成核阶段 PVP 能够有效控制晶核的生长与聚集,在实际实验中,更直观的表现就是保证组装单元不会无限聚集,因此得到的组装结构尺寸较小。图 6 是采用 PEG 代替 PVP 作为模板,在同样的实验条件下得到的氧化锌形貌的 SEM 图,可以看出微球尺寸均一,由纳米片组装生长而成,但微球直径大幅度增加,达到 $15\ \mu\text{m}$ 左右,与图 2 的 PVP 组装的 ZnO 相比较,其远大于 PVP 作为模板组装的微球。



(A) Overview of ZnO prepared by using PEG as surfactant; (B) An individual ZnO microsphere

图 6 PEG 作为表面活性剂制备得到的 ZnO SEM 图

Fig.6 SEM micrographs of ZnO prepared by using PEG as surfactant

图 7 是 PEG 协同作用下的成核、结晶和组装的可能的机理示意流程。 Zn^{2+} 与 PEG 分子链的配位点连接后,PEG 分子之间的阻聚能力较小,在分子间作用力下相互缠绕,形成较大的微米级球形模板^[24],晶体在其表面成核生长,进而完成微球结构的组装。这与 PVP 的组装机制完全不同,由于 PVP 侧位上吡咯烷酮环的存在,与直链分子 PEG 比较,具有更好的分散和阻聚能力,其在成核阶段可以有效的控制

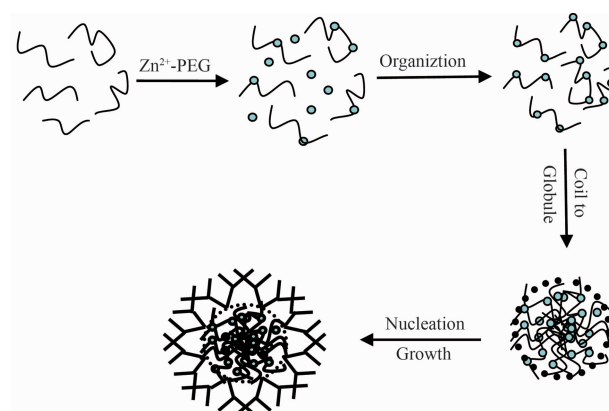


图 7 以 PEG 为添加剂的晶体成核与生长的机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of the nucleation and growth mechanism using PEG as the additive

晶核的生长与聚集,这正是 PEG 组装得到微球直径较大的原因。此外,PVP 和 PEG 对目标产物微结构的影响可能还包括分子量的大小,各自氧原子配位功能的差异等。

3 结 论

以六水合硝酸锌和尿素为原料,在醇水体系中加入 PVP 作为模板剂,通过水热处理和煅烧前驱体两步法合成了由纳米片组装的,具有六方纤维矿结构的 ZnO 微球,直径约为 $2\ \mu\text{m}$,并且组装在同一个微球上的纳米片单元具有相同的尺寸和厚度。红外分析得出 PVP 与 Zn^{2+} 之间的化学配位作用是发生在侧环的内酰基 $\text{C}=\text{O}$ 键上的 O 位与 Zn^{2+} 之间,通过改变 PVP 浓度的对比试验表明 PVP 用量影响组装过程,在此基础上提出了晶体的可能性生长机理。并且在相同实验条件下,用 PEG 代替 PVP 的模板作用,得到了粒径较大的纳米片组装的微球,从而探讨了高分子结构对晶体生长和组装的影响。

参考文献:

- [1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2005**,**98**: 041301-3~041301-56
- [2] Wang Y S, Thomas P J, O'Brien P. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:4099~4104
- [3] Gao S Y, Zhang H J, Wang X M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:15847~15852
- [4] Wang X D, Song J H, Wang Z L, et al. *Science*, **2007**,**316**: 102~105
- [5] Jiang P, Zhou J J, Fang H F, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,

- 17:1303~1310
- [6] Oekermann T, Yoshida T, Minoura H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:8364~8370
- [7] ZENG Long-Yue(曾隆月), DAI Song-Yi(戴松元), WANG Kong-Jia(王孔嘉). *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2005**,**54**:53~57
- [8] Goldberger J, Sirbully D J, Yang P D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:9~14
- [9] Huang M H, Mao S, Yang P D, et al. *Science*, **2001**,**292**:1897~1899
- [10] Wang H Q, Li G H, Jia L C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:11738~11743
- [11] Liang J B, Bai S, Zhang Y S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:1113~1118
- [12] Liu Z, Fan T X, Zhang D, et al. *Sens. Actuators B*, **2009**, **136**:499~503
- [13] Liu J Y, Yun J, Guo Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:1716~1722
- [14] Xiong H M, Yang X, Ren Q G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:7522~7523
- [15] Fang X S, Bando Y, Gautam U K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:509~522
- [16] Fang X S, Zhang L D. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2006**,**22**:1~18
- [17] 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**:178~180
- [18] FANG Xiao-Sheng(方晓生), ZHANG Li-De(张立德). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:1555~1566
- [19] WEI Zhi-Ren(韦志仁), LI Zhen-Jun(李振军), GAO Ping(高平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:654~656
- [20] LIN Tie-Jun(林铁军), GUO Jian(郭建), DING Sun-Long(丁书龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:701~704
- [21] Ji S H, Ye C H. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2008**,**24**:457~470
- [22] Cao A M, Hu J S, Liang P L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:4391~4395
- [23] Mo M S, Yu J C, Li S A, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:756~760
- [24] Zhou X F, Chen S Y, Chen Y, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**:1383~1386
- [25] Zhou X F, Hu Z L, Fan Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:11722~11728
- [26] Zhou X F, Hu Z L, Shang H Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**,**43**:2790~2798
- [27] Zhou X F, Guo X F, Chen Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **255**:3371~3374
- [28] Zhou X F, Hu Z L, Xu N P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **112**:393~397
- [29] Jong S J, Jeong Y L, Jung H C, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:2752~2756
- [30] CHEN Ying(陈颖), ZHOU Xing-Fu(周幸福), FAN Yi-Qun(范益群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:454~458
- [31] SHANG Hong-Yan(尚鸿艳), ZHOU Xing-Fu(周幸福), FAN Yi-Qun(范益群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1812~1815
- [32] Zhang G Z, Wu C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:137~1380
- [33] Pileni M P. *Nat. Mater.*, **2003**,**2**:145~150
- [34] Yao K X, Zeng H C. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:13301~13308
- [35] Zhang Z T, Zhao B, Hu L M. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **121**:105~110
- [36] Zhang J H, Liu H Y, Wang Z L, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **17**:3897~3905