



# 氧化锌纳米棒粉体的晶种法制备及尺寸调控

刘建华<sup>1</sup>, 王炳山<sup>1</sup>, 袁建军<sup>2</sup>

(1. 景德镇学院 生物与化学工程系, 江西 景德镇 333000; 2. 江西师范大学 分析测试中心, 江西 南昌 330022)

**摘要** 采用晶种法, 以硝酸锌为锌源, 六亚甲基四胺为 pH 缓冲剂和非极性面螯合剂, 通过水热或溶剂热辅助制备不同尺寸的 ZnO 纳米棒粉体。利用 X 射线衍射仪(XRD)、高分辨透射电子显微镜(TEM)、场发射扫描电子显微镜(SEM)等测试手段对样品的物相、形貌等进行表征, 考察反应时间、晶种、锌源用量及不同溶剂热对产物尺寸的调控作用, 分析 ZnO 棒的形成机理及现象。结果表明 ZnO 棒沿[0001]晶向生长, 控制反应时间、晶种、锌源用量及采用不同溶剂热, 能对 ZnO 棒尺寸进行有效调控。

**关键词** ZnO; 纳米棒; 晶种法; 尺寸调控

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)01-0007-04

## Fabrication and morphological size control of one-dimensional nano ZnO by inoculating seed method

LIU Jianhua<sup>1</sup>, WANG Bingshan<sup>1</sup>, YUAN Jianjun<sup>2</sup>

(1. Department of Bio-chemistry, Jingdezhen University, Jingdezhen 333000, China; 2. Center of Analysis-Test, Jiangxi

Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract:** ZnO nanorods with different sizes were successfully synthesized by hydrothermal assisted inoculating seed method using the zinc nitrate as zinc source, the hexamethylenetetramine as a pH buffer and non polar chelators. X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to characterize the crystal structure and morphology of the ZnO nanorods. The influences of the reactive time, dosage of seed and zinc source, different solvent heat on the size and morphology of ZnO were investigated. The formation mechanisms for the synthesized nanostructures with different morphologies was phenomenologically presented. The results show that ZnO nanorods grows along[0001] crystal and the size of ZnO nanorods

is regulated effectively by controlling time, dosage of seed, zinc source and using different heat solvents.

**Keywords:** ZnO; nanorods; inoculating seed method; size control

ZnO 是重要的直接带隙 *n* 型半导体材料, 禁带宽度为 3.37 eV, 同时具有 60 meV 的激子结合能, 远高于 25 meV 的 GaN 和 20 meV 的 ZnSe。自然条件下 ZnO 具有纤锌矿六方晶体结构, 不仅具有极好的机械、化学热稳定性, 还具有优异的压电和光电特性, 是一种应用潜力巨大的半导体材料<sup>[1-8]</sup>。一维纳米 ZnO 具有比表面积大、电子注入效率高及长径比大等优点, 在纳米发电机、气体传感器、染料敏化太阳能电池、发光二极管和紫外探测器等领域具有重要应用, 高质量的一维纳米 ZnO 对提高器件性能具有重要影响<sup>[8-11]</sup>, 因此, 理性设计和可控制备具有特定形貌和尺寸的 ZnO 纳米棒是提高器件性能的关键因素, 一维 ZnO 纳米粉体的可控制备引起了人们的广泛关注<sup>[9-14]</sup>。

为了合成高质量 ZnO 纳米棒, 制备方法的选择很重要。通常, 纳米棒合成方法主要有液相法和气相法<sup>[9]</sup>, 气相法可合成高质量的 ZnO 纳米棒, 但该方法需要昂贵的仪器, 且合成条件苛刻, 需要高真空、高温和严格的操作程序, 导致很高的生产成本, 使其在合成 ZnO 纳米棒方面的应用受到了限制。对比气相法, 液相法中的水热或溶剂热法在制备纳米棒 ZnO 方面具有举足轻重的作用, 因为液相法不仅可以大规模制备出高质量纳米棒 ZnO, 且还具有制备设备便宜、制备条件及过程简单等优点。本文中采用晶种法(又叫两步水热法), 即先培育晶种, 然后利用水热或溶剂热辅助, 以硝酸锌( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )为锌源, 六亚甲基四胺为 pH 缓冲剂及非极性面螯合剂制备了不同形貌及尺寸的氧化锌纳米棒粉体, 并进一步探讨了晶种、锌源用量、反应时间等变量及不同溶剂热对产物形貌、尺寸的调控作用。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 硝酸锌、醋酸锌、无水乙醇、甲醇、四甲基氢

收稿日期: 2016-02-25, 修回日期: 2016-07-07。

基金项目: 江西省教育厅科技资助项目, 编号: GJJ15886; 景德镇市 2014 工业科技资助项目, 编号: 14-6-23。

第一作者简介: 刘建华(1961—), 男, 副教授, 研究方向为无机功能材料。E-mail: wbs31@163.com。

氧化铵((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH)水溶液(质量分数为 25%)、六亚甲基四胺 均为分析纯, 国药集团。

仪器: S-3400N 扫描电子显微镜 (SEM, 日立); JEM200CX 透射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL); D8 ADVANCE 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 样品制备

1) 称取 1.10 g Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶于 100 mL 无水乙醇并回流 2 h。冷却至室温后加入(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 2.5 mL 并超声波震荡 30 min 得 ZnO 溶胶。

2) 取 2.0 mL 的 ZnO 溶胶加入 60 mL 含等物质的量(2 mmol)的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和六亚甲基四胺的混合水溶液中, 搅拌 5 min 装入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中 90 °C 水热反应 3 h。

3) 水热结束后过滤, 分别用去离子水、乙醇洗涤, 80 °C 干燥 然后再 600 °C 焙烧 2 h 得样品。

### 1.2.2 样品表征

利用扫描电子显微镜及透射电子显微镜进行样品微观形貌及大小观察; 利用射线衍射仪对材料的结构物相进行分析, 测定条件为 100 mA, 40 kV, Cu Kα(λ=1.540 56Å), 记录 10~90°的数据, 扫描时间 10 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为 2.0 mL 的 ZnO 溶胶加入 60 mL 含等物质的量(2 mmol)的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和六亚甲基四胺水溶液中水热反应 3 h 后所得粉体样品的 XRD 谱图, 图中强而锐的衍射峰表明该样品具有良好的结晶性能, 所有衍射峰都与六方相结构 ZnO 的标准谱(JCPDS No.36-1451) 吻合, 并可归属为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 等晶面。图中未观察到杂质的衍射峰, 说明本实验合成的 ZnO 具有很高的纯度。

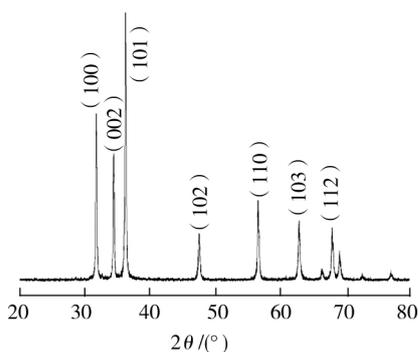


图 1 粉体 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of ZnO sample

### 2.2 形貌结构分析

图 2a、图 2b 分别是 2.0 mL 的 ZnO 溶胶与 60 mL 含等物质的量(2 mmol)的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和六亚甲基四胺水溶液水热 3 h 所得粉体 SEM 及 TEM 图像, 从图中可以看出该条件下合成的氧化锌为棒状, 平均直径为 35 nm 左右, 棒长约为 350 nm。

图 2c、图 2d 分别是纳米棒尖端(即图 2b 中方框标记处)的高倍透射电镜图像(HRTEM)和与其对应的快速傅立叶转换图形, 图片显示 ZnO 纳米棒为单晶结构, 相邻晶面间距 0.26 nm 对应于六方相结构 ZnO 的(0001)晶面, 说明六方相结构 ZnO 纳米棒沿 c 轴方向生长, 六方相结构 ZnO 的(0001)晶面即图 1 中(002)晶面为其择优生长面, 与 2014 年 Chen 等<sup>[3]</sup> 报道的 ZnO 纳米棒生长方向一致。

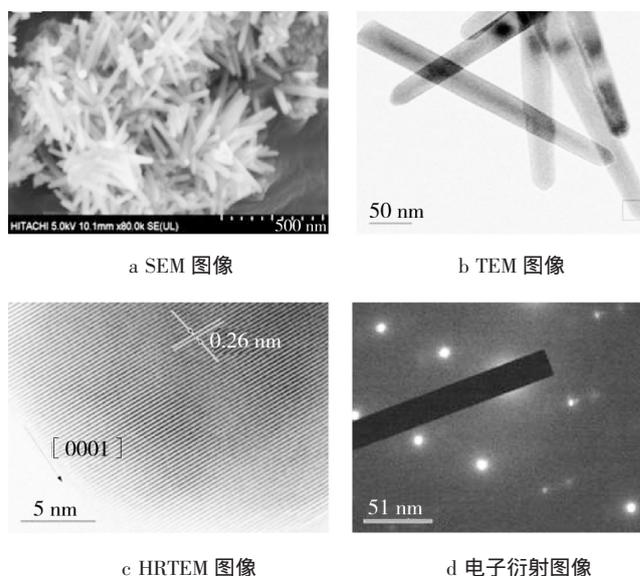


图 2 样品粉体形态与结构

Fig.2 Morphological and structural characterizations of ZnO nanostructures

### 2.3 反应时间对形貌尺寸的影响

图 3a 是 2.0 mL 的 ZnO 溶胶与 60 mL 含等物质的量(2 mmol)的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和六亚甲基四胺水溶液水热反应 1 h 后的 TEM 图像, 图片显示 ZnO 基本呈棒状, 平均直径 18 nm 左右, 棒的平均长度约 80 nm。图 3b、图 3c、图 3d 分别是同样条件下反应 8、24、36 h 后的 TEM 图像, 水热反应 8 h 后 ZnO 纳米棒的直径约 62 nm, 24 h 后 ZnO 棒的直径达 300 nm。

结合图 2b, 可以看出, 24 h 前, 随着反应时间的增长, ZnO 棒的直径长度依次增大, 如直径有 1 h 的 18 nm 增大到 3 h 的 35 nm, 再增大到 8 h 的 62 nm, 最后增到 24 h 的 300 nm。24 h 后 ZnO 棒的直径好像没有什么变化, 与 24 h 的 ZnO 棒直径相当, 其原因可能是 24 h 后, 反应液中锌源已用完了, 反应时间再延

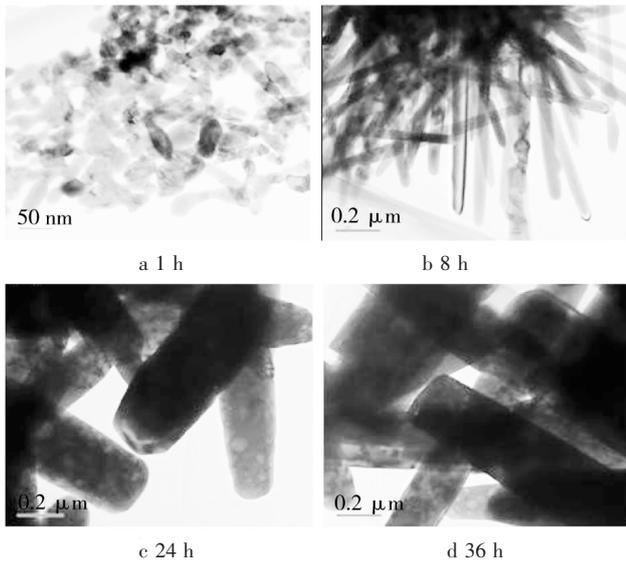


图 3 不同反应时间的样品粉体的 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of ZnO nanorods in four reaction times

长 ZnO 棒已不再长大了。

### 2.4 锌源用量对形貌尺寸的影响

图 4a 是 2.0 mL 的 ZnO 溶胶与 60 mL 含等物质的量(4 mmol)的  $Zn(NO_3)_2$  和六亚甲基四胺水溶液水热反应 3 h 所得粉体的 TEM 图像 ZnO 纳米棒的直径约 50 nm ;图 4b 是同样的条件下 ,锌源量为 8 mmol ,即  $Zn(NO_3)_2$  和六亚甲基四胺的物质的量为 8 mmol 时的 TEM 图像 ,此时 ZnO 纳米棒的直径约 110 nm。结合图 2b 可以看出 ,随着反应液中锌源量增加 ,即  $Zn(NO_3)_2$  浓度的增加 , ZnO 纳米棒的直径长度依次增大 ,如直径在  $Zn(NO_3)_2$  含量为 2 mmol 时的 35 nm 增大到  $Zn(NO_3)_2$  含量为 4 mmol 时的 50 nm ,最后当  $Zn(NO_3)_2$  含量为 8 mmol 时 , ZnO 纳米棒的直径达 110 nm。可见 ,随着  $Zn(NO_3)_2$  浓度的增加 ZnO 棒各个方向的生长速度都相对提高了。

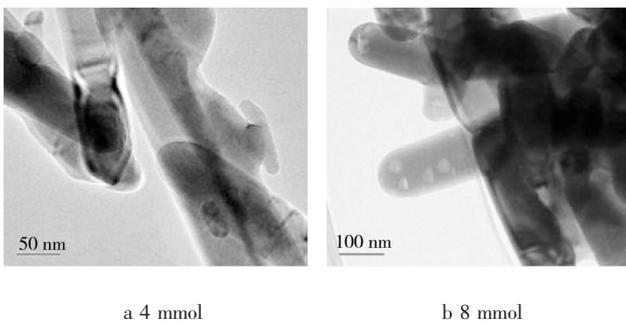


图 4 样品粉体的 TEM 图像

Fig. 4 TEM images of ZnO nanorods

### 2.5 晶种用量对形貌尺寸的影响

图 5a 是 4 mL ZnO 溶胶与 60 mL 含等物质的量(2 mmol)的  $Zn(NO_3)_2$  和六亚甲基四胺水溶液水热反

应 3 h 所得粉体的 TEM 图像 , 图中 ZnO 纳米棒的直径约为 27 nm ,平均棒长 300 nm 左右 ;图 5b 是相同条件下 ZnO 溶胶加入量为 16 mL 时的 TEM 图像 ,图中 ZnO 纳米棒的直径约为 20 nm ,棒长 50 nm 左右。对比图 2b ,在反应时间和锌源量相同的条件下 ,改变晶种用量即 ZnO 溶胶加入量由 2 mL 增加到 4、16 mL 时 ZnO 纳米棒的直径和长度都相应有所减小 ,其原因是随晶种量增加 ,反应液中  $Zn(NO_3)_2$  消耗速度大 ,浓度下降快 ZnO 纳米棒的各个方向的生长速度下降。此外 ,有可能还没到 3 h ,反应液中的  $Zn(NO_3)_2$  早就消耗完了 ,因此 ,可以肯定在相同时间内 ,其他条件相同 ,晶种越多 ZnO 纳米棒的直径和长度就越小。

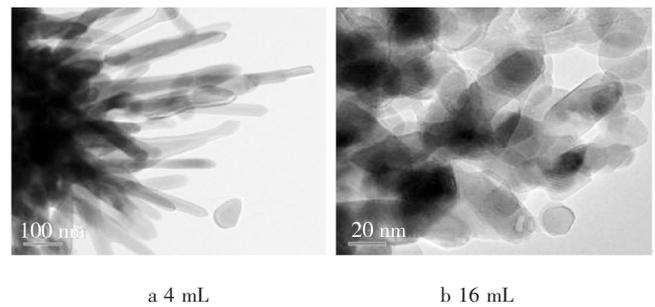


图 5 不同体积 ZnO 溶胶制得的样品粉体 TEM 图像  
Fig. 5 TEM images of ZnO nanorods prepared by the hydrothermal reaction of ZnO

### 2.6 不同溶剂热对形貌尺寸的影响

图 6a 是 2.0 mL 的 ZnO 溶胶与 60 mL (水与甲醇按体积比 1:2)含等物质的量(2 mmol)的  $Zn(NO_3)_2$  和六亚甲基四胺的混合溶液反应 3 h 所得粉体的 SEM 图像 ,图中 ZnO 纳米棒的直径为 85 nm 左右 棒长约 420 nm ;图 6b 是用水与乙醇按体积比 1:2 形成的混合溶液作为反应溶剂 ,在相同条件下所得 ZnO 粉体的 SEM 图像 ,此时 ZnO 纳米棒的直径约为 60 nm 棒长 370 nm 左右。结合图 2a 可以看出 ,不同溶剂热在相同条件下得到的 ZnO 纳米棒尺寸不同 ,水热条件下 ZnO 纳米棒尺寸最小 ,水与甲醇按体积比 1:2 形成的溶剂热条件下所得 ZnO 纳米棒尺寸最大。

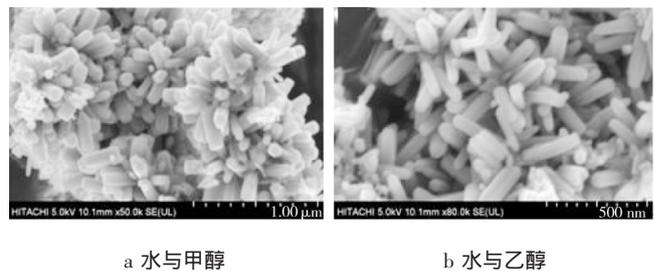
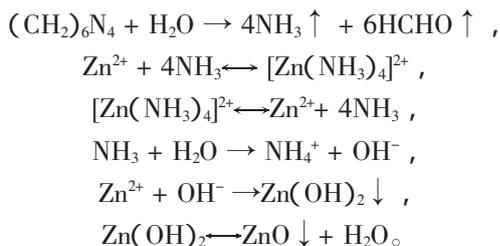


图 6 水与醇体积比 1:2 时样品粉体的 SEM 图像  
Fig. 6 SEM images of ZnO nanorods in volume ratio 1:2 of water and alcohol

## 2.7 ZnO 纳米棒生长机理分析

本文中 ZnO 制备反应过程可表述如下：



生长液中的六亚甲基四胺对 ZnO 纳米棒的生长起到了关键作用,首先六亚甲基四胺水热条件下缓慢分解产生  $\text{NH}_3$ , 然后释放  $\text{OH}^-$ , 充当 pH 缓冲剂, 碱性条件下生成的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  在水热下又分解为 ZnO, 最终实现 ZnO 纳米线的生长。其次, 六亚甲基四胺分解产生的氨气阻止了反应液均相成核, 反应液中锌源没有产生不必要的消耗, 有利于种晶生长, 其反应机理为: 氨气作为配位剂与  $\text{Zn}^{2+}$  结合产生  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 同时  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  又会分解产生氨气, 特定条件下反应液体系保持动态平衡。但水热条件下, 由于高温高压, 反应液中的氨气大量挥发, 然后与反应釜顶部的空气混合, 使反应液中的氨水、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、ZnO 维持在较低浓度, 阻止了 ZnO 的均相成核, 从而促进 ZnO 种子层表面的异相成核。再次, (0001) 面是 ZnO 的极性面, 六亚甲基四胺是 ZnO 非极性面螯合剂<sup>[10]</sup>, ZnO 纳米棒的非极性面优先吸附六亚甲基四胺, 阻止非极性面与生长液中的 ZnO 接触, 从而抑制非极性面的生长即纳米棒的径向生长, 促进了纳米棒 ZnO 沿 [0001] 晶向生长, 最终制得高质量 ZnO 纳米棒, 其生长过程如图 7。图 5b 中 ZnO 纳米棒长度只有 50 nm 左右, 相对图 2b、图 5a 而言, 长度太短了, 其原因可能是晶种多,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、六次甲基四胺消耗速度快, 反应一段时间后, 反应液中  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、六次甲基四胺浓度低, ZnO 纳米棒生长减慢, 同时六次甲基四胺量的减少抑制了 ZnO 纳米棒沿 [0001] 晶向的生长, 从而促进了非极性

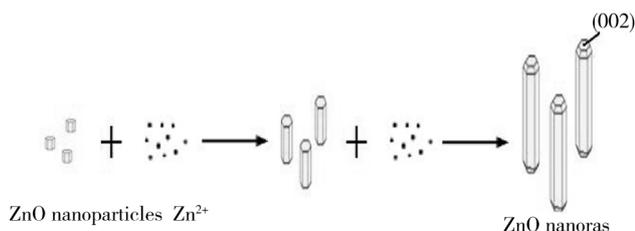


图 7 锌源中 ZnO 纳米颗粒作为晶种生长成大尺寸纳米棒示意图

Fig.7 Larger-sized nanorods come from nanoparticles which as ZnO seeds in solution

面的生长即径向生长。

## 3 结论

采用晶种法,以硝酸锌为锌源,六亚甲基四胺为 pH 缓冲剂及非极性面螯合剂,通过水热或溶剂热辅助制得了 ZnO 纳米棒粉体。ZnO 纳米棒的形貌尺寸可以通过改变反应时间、晶种用量、锌源用量及不同溶剂热进行调控,并通过分析 ZnO 棒生长机理,进一步指出了各种反应条件对 ZnO 棒形貌尺寸调控的原因。

## 参考文献(References) :

- [1] 熊静芳,肖佩,吴强,等. 氧化锌多孔微米花的制备及其气敏性能研究[J]. 化学学报, 2014, 72(4): 433-439.
- [2] 李昇麒,陈玉娟,胡晓宇,等. 低共熔溶剂辅助水热法合成分层球状微 /ZnO 晶体及其光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(1):165-170.
- [3] CHEN L L, LI X D, QU L L. Facile and fast one-pot synthesis of ultra-long porous ZnO nanowire arrays for efficient dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586(15): 766-770.
- [4] 曹渊,文毅,刘柏林. 微波诱导燃烧法合成类花状 ZnO 纳米材料及其晶体结构、荧光性质研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29(1): 190-198.
- [5] 王新娟,肖洋,徐斐. 形貌可控 ZnO 微纳米结构的水热合成及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2014, 30(8):1821-1826.
- [6] 沈俊海,李佳佳,李良超,等. 分级结构氧化锌的制备及形貌调控 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(6): 1135-1141.
- [7] 赵旭,姜妲,梁晨. 一维纳米氧化锌的溶剂热法制备及其光致发光性能[J]. 材料导报 B, 2015, 29(10):17.
- [8] 郝锐,邓霄,杨毅彪,等. ZnO 纳米线 / 棒阵列的水热法制备及应用研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(12) :1199-1208.
- [9] XU S, WANG Z L. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties [J]. Nano Research, 2011, 4(11): 1013-1017.
- [10] 李海霞. 表面活性剂辅助微波法合成氧化锌纳米粉体[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(5):55-57.
- [11] TAKAFUMI I K, SEIMEIS T. Fabrication and evaluation of ZnO nanorods by liquid phase deposition[J]. Inorg Chem, 2011, 50: 999-1004.
- [12] ZHANG H, YANG D R, MA X Y. Straight and thin ZnO nanorods: hectogram scale synthesis at low temperature and cathodo luminescence[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 827-830.
- [13] OLEG L P, LEE C. Synthesis and characterization of Ag-or Sb-doped ZnO nanorods by a facile hydrothermal route [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(29):12401-12408.
- [14] MICHAL V, MARTIN K N. Detailed analysis of the growth kinetics of ZnO nanorods in methanol[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(14) : 6243-6249.