

$\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线的制备、表征与荧光性能

田俐 李岩 吴杰灵 刘强 易益涛 陈丽娟

Preparation, characterization and photoluminescence of $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ nanowires

TIAN Li, LI Yan, WU Jieling, LIU Qiang, YI Yitao, CHEN Lijuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210818.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 稀磁半导体的水热法制备及其性能

Synthesis and properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ diluted magnetic semiconductors by hydrothermal method

复合材料学报. 2017, 34(6): 1360–1366 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160905.003>

生长温度对 InAs/GaAs 横向异质结构纳米线形貌及晶体结构的影响

Effect of growth temperature on the morphology and crystal structure of InAs/GaAs radial heterostructure nanowires

复合材料学报. 2019, 36(10): 2418–2425 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190118.002>

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

有序 $\text{Ag}_{\text{NW}}@\text{Au}_{\text{NP}}$ 复合纳米线的制备及其对聚(3-己基噻吩)荧光效应的影响

Preparation of ordered $\text{Ag}_{\text{NW}}@\text{Au}_{\text{NP}}$ hybrid nanowires and their influences on fluorescence properties of poly(3-hexylthiophene)

复合材料学报. 2017, 34(12): 2770–2777 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170314.002>

多功能nano ZnO/PMMA 复合材料的制备与性能

Preparation and properties of multifunctional nano ZnO/PMMA composites

复合材料学报. 2018, 35(2): 245–252 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170512.001>

一步水热合成 $\text{Sm}^{3+}-\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维及可见光催化性能

One-step hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $\text{Sm}^{3+}-\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers

复合材料学报. 2019, 36(9): 2139–2146 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181122.001>

Zn²⁺/GaOOH 纳米线的制备、表征与荧光性能

分享本文

田俐*, 李岩, 吴杰灵, 刘强, 易益涛, 陈丽娟

(湖南科技大学 材料科学与工程学院, 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室, 精细聚合物可控制备及功能应用湖南省重点实验室, 新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘要: 羟基氧化镓(GaOOH)是一类宽带隙的半导体材料,在光催化降解有机染料、甲醇燃料电池、锂离子电池和生物光学成像方面有着潜在的应用前景。本研究以乙二胺四乙酸二钠(Na₂Y)为模板剂,选取醋酸锌和硝酸镓为反应源,在简便易操作的水热条件下制备了 Zn²⁺/GaOOH 纳米线。采用 XRD、SEM、HRTEM、EDS 对材料进行了物相、成分、形貌与微结构表征。所制备的 Zn²⁺/GaOOH 纳米线长度达数十微米、直径约为 100 nm,粗细均匀; Zn²⁺/GaOOH 晶体呈现单晶的特性,纳米线沿<110>晶向生长。反应源及其摩尔量强烈地影响着产物的物相和形貌。当控制硝酸镓为 1.5 mmol 不变, Zn(Ac)₂ 为 1.0 mmol, Na₂Y 为 0.5 mmol 时,生成 ZnGa₂O₄; Na₂Y 为 1.0~1.7 mmol 时,生成 Zn²⁺/GaOOH 纳米线。改变 Zn(Ac)₂ 为 2.0 mmol,当 Na₂Y 为 1.5 mmol 时,得到尖晶石型结构的 ZnGa₂O₄。详细探究了 Zn:Ga:Y 摩尔量比例影响产物的物相和形貌的规律,结果显示当控制 Zn:Ga:Y=2:3:3 时,可以得到相纯均一的 Zn²⁺/GaOOH 纳米线。荧光测试表明,紫外光照射 Zn²⁺/GaOOH 纳米线,在蓝绿光区域的 469 nm 波长处有很强的发射峰,归因于阴离子空位缺陷激发重组后的发射。随着激发波长蓝移,其发射峰强度增加,214 nm 时强度最大。相对于 ZnGa₂O₄ 纳米颗粒而言,在 226 nm 激发波长下, Zn²⁺/GaOOH 纳米线在 469 nm 波长处有更高的发射峰强度, Zn²⁺/GaOOH 纳米线比 ZnGa₂O₄ 纳米颗粒具有更好的荧光性能。

关键词: GaOOH; 纳米线; 水热合成; 荧光性能; 半导体材料; Zn²⁺

中图分类号: TB383.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)07-3347-09

Preparation, characterization and photoluminescence of Zn²⁺/GaOOH nanowires

TIAN Li*, LI Yan, WU Jiuling, LIU Qiang, YI Yitao, CHEN Lijuan

(School of Materials Science and Engineering, Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear-resisting Materials and Preparation Technology, Hunan Provincial Key Laboratory of Controllable Preparation and Functional Application of Fine Polymers, Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Gallium oxide hydroxide (GaOOH) is a kind of semiconductor material with broad-band gap and has extensive potential applications in the fields such as photocatalytic degradation of organic dyes, direct methanol fuel cell, lithium ion battery, bioluminescent imaging and so on. In our study, Zn²⁺/GaOOH nanowires have been synthesized via a facile and controllable hydrothermal method with zinc acetate and gallium nitrate as reactants and ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (Na₂Y) as template. The products were characterized by XRD, SEM, HRTEM and EDS techniques. The length of the as-prepared uniform Zn²⁺/GaOOH nanowires is up to several micrometers and the diameter is about 100 nm. Zn²⁺/GaOOH is single crystalline and grew along crystalline direction <110>. The phase and morphology of Zn²⁺/GaOOH are affected by reactants and their amounts. Keeping the reactant amount of 1.5 mmol gallium nitrate stand, Zn²⁺/GaOOH nanowires form with 1.0 mmol zinc acetate and 1.0-

收稿日期: 2021-06-07; 修回日期: 2021-07-18; 录用日期: 2021-07-31; 网络首发时间: 2021-08-18 17:40:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210818.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51202066); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-13-0784); 湖南科技大学大学生科研创新计划(SRIP)项目(YZ2064)

通信作者: 田俐, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米光电材料 E-mail: 849050031@qq.com

引用格式: 田俐, 李岩, 吴杰灵, 等. Zn²⁺/GaOOH 纳米线的制备、表征与荧光性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3347-3355.

TIAN Li, LI Yan, WU Jiuling, et al. Preparation, characterization and photoluminescence of Zn²⁺/GaOOH nanowires[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3347-3355(in Chinese).

1.7 mmol Na_2Y , while spinel ZnGa_2O_4 nanoparticles obtain with 0.5 mmol Na_2Y . When the reactant amount of zinc acetate is changed to 2.0 mmol, only spinel ZnGa_2O_4 nanoparticles can be obtained with the reactant amount of 1.5 mmol gallium nitrate. The detail of the effects of the products by $\text{Zn} : \text{Ga} : \text{Y}$ mole ratios on the phase and morphology was studied, showing the forming condition of phase-pure and uniform $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ nanowires with the $\text{Zn} : \text{Ga} : \text{Y}$ mole ratio of 2 : 3 : 3. The result of photoluminescence determination shows that $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ nanowires exhibit strong PL emission in the blue-green wavelength range, attribute to the recombination of the defect-related excitations through an excitation-excitation collision process. The strongest PL emission is at 469 nm with the excitaton of 214 nm. The intensity of the emission peak at 469 nm rises with the blue-transition of excitation wavelength. $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ nanowires show higher intensity of the emission peak at 469 nm by the excitation wavelength of 226 nm, accompany with ZnGa_2O_4 nanoparticles, indicating more excellent photoluminescence performance.

Keywords: GaOOH; nanowires; hydrothermal synthesis; photoluminescence; semiconductor material; Zn^{2+}

一维 (1D) 纳米材料是指两个维度处于纳米尺寸的一种新型材料, 如纳米线、纳米管、纳米棒等。随着纳米技术的发展, 纳米棒、纳米线和纳米纤维等一维纳米结构材料在基础研究和技术应用中逐渐发挥着重要作用^[1-2]。1D 纳米材料因其具有沿一定方向的取向特性被认为是定向电子传输的理想材料, 是可用于电子及光激子有效传输的最小维度结构, 集成了良好的电学、光学和化学性能, 被广泛应用于各个领域^[3-4]。因此, 对 1D 纳米材料的制备也越来越受到关注。目前, 常用的合成 1D 纳米材料的方法有电弧放电法、化学气相沉积法、激光溅射法、静电纺丝法、热蒸发法、模板法等^[5-6]。从本质上讲, 1D 纳米材料的制备就是对晶体线性生长的控制研究。

羟基氧化镓 (GaOOH) 的光学带隙为 4.4~5.27 eV, 是一类宽带隙的半导体材料, 在紫外区对甲基蓝等有机染料有很好的光催化降解活性^[7-8], 也常作为前驱体来制备含镓化合物如 Ga_2O_3 、 GaN 和 ZnGa_2O_4 等^[9-12]; 同时, GaOOH 具有优异的储能性能, 在甲醇燃料电池和锂离子电池领域也有着潜在的应用^[13-14]; 另外, 有研究表明应用环糊精表面功能化 GaOOH 或与基质凝胶形成复合材料可用于生物癌细胞的摄取和生物光学成像^[15], 因而近年来 GaOOH 吸引了众多学者的研究兴趣。

目前, 关于 GaOOH 的制备方法有很多, 通过不同的制备方法可以得到诸多形貌与良好光电性能的产物^[16-21], 如 Prakasam 等^[16] 分别采用缩二脲和草酸作络合剂, 在水热体系中得到了 GaOOH 微米棒和由 GaOOH 微米棒自组装而成的 GaOOH 微米花; Lertanantawong 等^[17] 在硝酸钠溶液中, 将液态镓电化学氧化合成得到了长方形的 GaOOH 层状结构; Xu 等^[18] 选取有机金属盐乙酰

丙酮镓作为反应原料, 制备了新型针形微米管结构的 GaOOH , 通过改变溶液的 pH 值可以调控产物的尺寸和光学性能; Shi 等^[19] 通过热水解时的液-液界面反应合成了柱状的 GaOOH 纳米短棒, 并研究了 $\text{GaOOH} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3$ 的相转变行为; Sun 等^[20] 采用快速的微波水热法合成了棒状 GaOOH , 发现其对有机物污染物有很好的降解作用; Krehula 等^[21] 采用低温/水沉淀法, 在有机碱四甲基氢氧化铵作用下得到了纺锤状、菱形棒状、柱状和多级结构的 GaOOH 。Zheng 等^[15] 在溶剂热条件下, 利用紫外光诱导的 Ostwald 熟化效应制备了具有介孔结构的纳米球状 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaOOH}$ 异质结复合材料, 并研究了其在光催化制氢中的应用。遗憾的是, 目前已有的合成方法很难得到均一的 GaOOH 纳米一维材料^[14]。迄今为止, 没有文献报道 GaOOH 纳米线的合成。

材料的形貌与结构影响和决定着其性能, 而材料的形貌和结构又与其制备工艺非常相关^[22-23]。本实验中以乙二醇四乙酸二钠 (Na_2Y) 为模板剂, 采用简便易行的一锅水热法首次得到了 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线^[24], 研究了反应源醋酸锌和模板剂 Na_2Y 的用量对产物物相和结构形成的影响, 探究了 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线的形成机制, 并测定了其荧光性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 硝酸镓 ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $M=255.74$), 分析纯, 阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙二醇四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$, 简称为 Na_2Y), 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司;

正丁醇(CH₃(CH₂)₃OH),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;去离子水(自制)。

1.2 样品的制备

分别称取 0.3825 g Ga(NO₃)₃·xH₂O (1.5 mmol) 和 0.2195 g 的 Zn(Ac)₂·2H₂O (1.0 mmol) 置于聚四氟乙烯反应釜中,加入 5.0 mL 去离子水,在磁力搅拌器下搅拌 20 min 使其充分溶解,然后加入 0.5581 g 的 Na₂Y (1.5 mmol),再搅拌 20 min,用 4.0 mol/L NaOH 调至 pH=10,接着搅拌 10 min 使其混合均匀,最后加入 5.0 mL 正丁醇,继续搅拌 0.5 h,然后在 220℃ 下反应 12 h,所得产物用去离子水和无水乙醇交替洗涤三次后,在 65℃ 烘箱中干燥 12 h 得到 Zn²⁺/GaOOH 纳米线。保持其他反应条件不变,改变醋酸锌或 Na₂Y 的加入量,重复以上步骤进行对照实验。

1.3 分析测试与表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克 AXS 有限公司)测定产物的晶型结构,Cu 靶,测试电流为 40 mA,测试电压为 40 kV,角度范围 10°~80°,扫描速度 10(°)/min;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6380LV 型,日本电子株式会社)和 JEM-2010HR 型透射电子显微镜(TEM,加速电压为 200 kV)测定材料的形貌和微结构;采用光电子能谱 X 射线能谱仪(EDS, Inca-X-stream 型,日本电子株式会社)测定材料的成分。采用傅立叶红外光谱仪(IR, Nicolet6700 型,美国 Thermo Fisher 电子公司)研究样品的化学结构,KBr 压片。采用日本日立公司的 F4500 型荧光分光光度仪测试样品的荧光性能。测试样品为固体粉末,激发光源为 150 W 的氙灯,激发波长为 226 nm,测试的扫描速度为 2 400 nm/min,测试电压为 700 V,选用黄色滤光片滤去倍频峰。

2 结果与讨论

2.1 α-GaOOH 物相分析

图 1 为 α-GaOOH 产物的 XRD 图谱。可以看出,所制备样品的衍射峰与 α 晶型羟基氧化镓(α-GaOOH)标准卡片(JCPDS 06-0180)的衍射峰一一对应,说明在该实验条件下得到的为单一物相的 α-GaOOH。另外,图 1 中并没有出现 ZnGa₂O₄ 的衍射峰,也无其它 ZnO 等杂质峰。这说明在该反应条件下,反应源醋酸锌的 Zn²⁺并未改变形成产物的晶体结构。相比于标准卡片中的各个晶面所

对应的衍射峰(图 1(b)),样品的(110)晶面所对应的衍射峰强度特别突出,这意味着晶体沿着一定晶向生长的可能性。

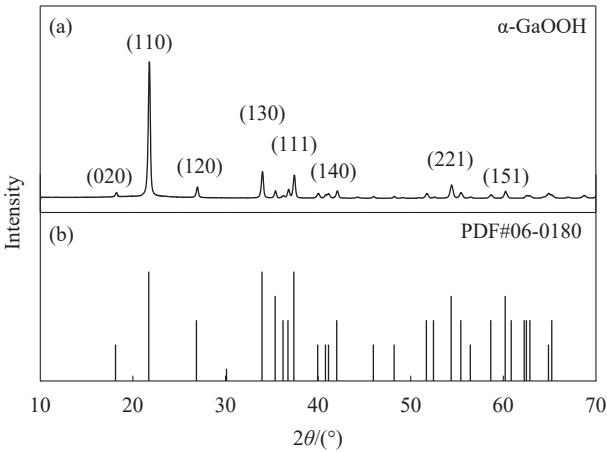


图 1 α-GaOOH 的 XRD 图谱 (a) 和标准卡片 (b)
Fig. 1 XRD patterns of the α-GaOOH product (a) and standard card (b)

2.2 Zn²⁺/GaOOH 成分分析

图 2 是所制备产物 Zn²⁺/GaOOH 的 EDS 图谱。图中出现了镓、锌、氧三种元素的谱峰,说明产物中含有 Ga、Zn、O 元素,结合 XRD 的分析结果可知,实验中得到的产物为含锌的 GaOOH;由测定的 EDS 数据可知,Zn 的原子比只有 1.95%,Zn²⁺的含量很低(产物可记为 Zn²⁺/GaOOH)。奇怪的是,如果在反应体系中不加入锌源 Zn(Ac)₂·2H₂O,直接以镓源进行同样的实验步骤,反应结束后溶液仍然保持澄清状态,溶液中并没有固体产物生成。这意味着在 GaOOH 的产品形成过程中,锌

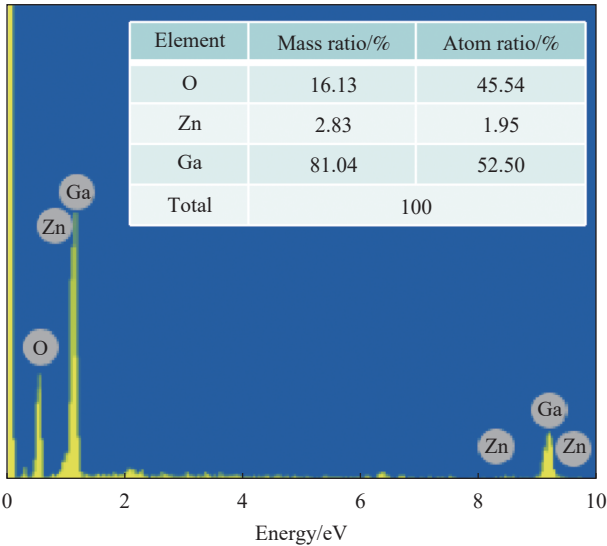


图 2 Zn²⁺/GaOOH 的 EDS 图谱
Fig. 2 EDS spectrum of Zn²⁺/GaOOH

源起着至关重要的作用。

2.3 Zn²⁺/GaOOH 形貌与微结构分析

图 3 为所制备产物 Zn²⁺/GaOOH 的不同放大倍数的 SEM 图像。可以看到，产物 Zn²⁺/GaOOH 为均一的纳米线结构。Zn²⁺/GaOOH 纳米线长度达到数微米，甚至数十微米，纳米线的直径约为 100 nm，粗细均匀。为了解 Zn²⁺/GaOOH 纳米线的生长方向，对产物进行了高分辨透射电镜 (HRTEM) 测试，其 HRTEM 图像如图 4 所示。

图 4(a) 为 Zn²⁺/GaOOH 的低倍 TEM 图像，显示了 Zn²⁺/GaOOH 为单分散的纳米线形貌。图 4(c) 和图 4(b) 为单个纳米线的 HRTEM 图像。图 4(d) 为图 4(b) 圆圈区域的高分辨电镜图像，图中有三种明显的晶格条纹，其中 0.41 nm 的晶格条纹间距对应于 GaOOH 的 (110) 的晶面间距大小，表明了晶体单晶的特性和晶体沿<110>晶向生长的取向，这验证了前面 XRD 的分析结果。

2.4 Zn²⁺/GaOOH 化学结构分析

图 5 为产物 Zn²⁺/GaOOH 的 FTIR 图谱。在 2 923.7 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 GaOOH 的—OH 的伸缩振动峰；在 951.7 cm⁻¹ 和 1 025.5 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 GaOOH 中两种 Ga—OH 的弯曲振动；

在 3 426.4 cm⁻¹ 处有一个吸收峰，该峰归属于 GaOOH 分子的 O—H 的伸缩振动引起的。在 596.4 和 473.8 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Ga—O 的伸缩振动和变形振动峰，代表着 Ga—O 金属有机键的形成。

2.5 反应源对 Zn²⁺/GaOOH 产物的影响

为了研究锌源对产物形成的影响，进行了改变锌源量的对照实验。控制 Na₂Y 和 Ga(NO₃)₃ 的摩尔量分别为 1.5 mmol，保持其它条件不变，研究了不同摩尔量 Zn(Ac)₂ (0~2.0 mmol) 对制得产物的影响。当不加入 Zn(Ac)₂ 和加入 0.6 mmol 的 Zn(Ac)₂ 时，反应体系中没有得到任何固体产物。

图 6 给出了加入不同摩尔量 Zn(Ac)₂ 时所制得 Zn²⁺/GaOOH 产物的 XRD 测试结果。可以看出，Zn(Ac)₂ 的摩尔量在 1.0~1.5 mmol 之间所制得产物的衍射峰位置均与 α-GaOOH 的 PDF 卡片 (JCPDS 06-0180) 一致，这说明在反应体系中加入该摩尔量范围内的锌源均可以制备出 GaOOH；当加入 Zn(Ac)₂ 的摩尔量达到 2.0 mmol 时，所制得产物的 XRD 结果与 ZnGa₂O₄ 的 PDF 卡片 (JCPDS 38-1240) 相匹配，此时得到的产物为尖晶石型结构的 ZnGa₂O₄。

图 7 为改变反应源 Zn(Ac)₂ 的摩尔量所制得

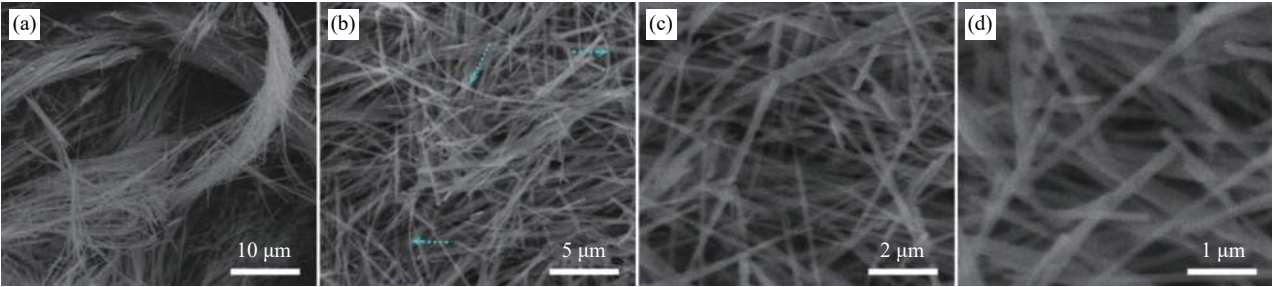


图 3 Zn²⁺/GaOOH 纳米线不同放大倍数的 SEM 图像：(a) 2 000 倍；(b) 5 000 倍；(c) 10 000 倍；(d) 20 000 倍

Fig. 3 SEM images of Zn²⁺/GaOOH nanowires with different magnification:
(a) 2 000 times; (b) 5 000 times; (c) 10 000 times; (d) 20 000 times

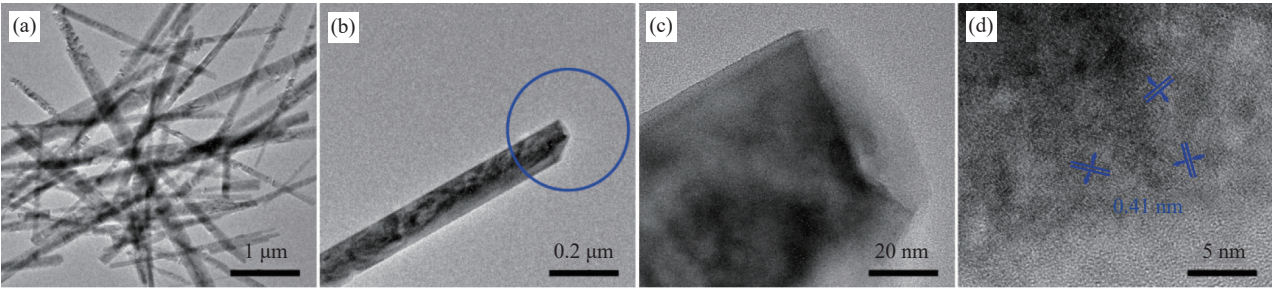


图 4 Zn²⁺/GaOOH 纳米线的 TEM 图像，显示了 Zn²⁺/GaOOH 单晶的特性和生长方向：
(a) 低倍；(b) 单根 Zn²⁺/GaOOH 纳米线；(c) 高倍放大的单根 Zn²⁺/GaOOH 纳米线；(d) HRTEM

Fig. 4 TEM images of Zn²⁺/GaOOH nanowires, showing single crystalline character and growth orientation of the Zn²⁺/GaOOH nanowires:
(a) Low-magnification; (b) Single Zn²⁺/GaOOH nanowire; (c) Higher-magnification Zn²⁺/GaOOH nanowire; (d) HRTEM

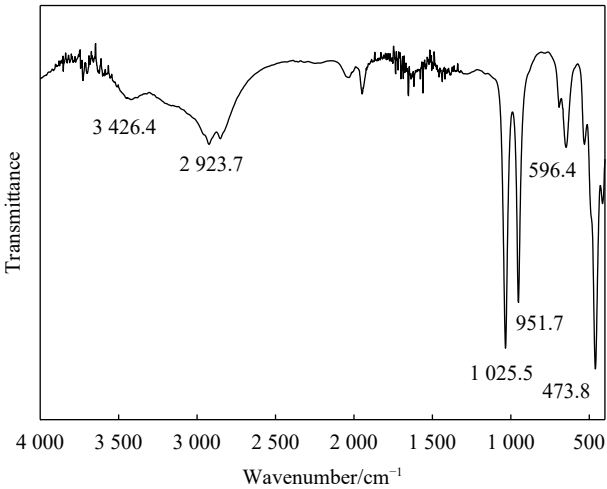


图 5 Zn²⁺/GaOOH 纳米线的 FTIR 图谱

Fig. 5 FTIR spectrum of Zn²⁺/GaOOH nanowires

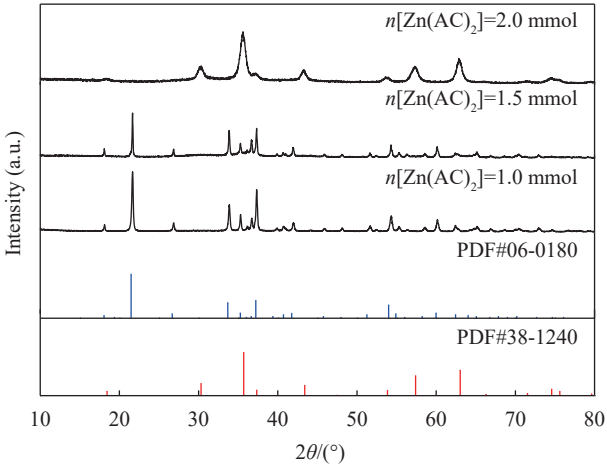


图 6 反应体系中加入不同摩尔量的 Zn(Ac)₂ 所制得 Zn²⁺/GaOOH 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Zn²⁺/GaOOH prepared with different contents of Zn(Ac)₂

Zn²⁺/GaOOH 产物的 SEM 图像。与加入 Zn(Ac)₂ 的摩尔量为 1.0 mmol 时所制得的均匀单分散的 GaOOH 纳米线(图 3 和图 4(a)) 相比, 当反应体系中加入 0.8 mmol Zn(Ac)₂ 时所制得的 GaOOH 为微米级别的短棒状结构, 且存在一些纳米颗粒(如图 7(a) 所示)。图 7(b)显示加入 2.0 mmol Zn(Ac)₂ 时所制得的产物为团聚的 ZnGa₂O₄ 纳米颗粒。

保持反应源 Ga(NO₃)₃ 的摩尔量为 1.5 mmol, 控制其它条件不变, 研究了反应体系中加入不同摩尔量模板剂 Na₂Y 时所制得产物 Zn²⁺/GaOOH 的 XRD 图谱, 如图 8 所示。可以看出, 当加入 0.5 mmol Na₂Y 时的产物的衍射峰与 ZnGa₂O₄ 的 PDF 卡片 (JCPDS 38-1240) 完全吻合, 衍射峰有明显的宽化

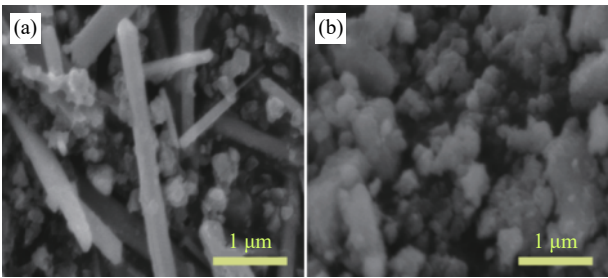


图 7 加入不同摩尔量的反应源 Zn(Ac)₂ 所制得 Zn²⁺/GaOOH 的 SEM 图像: (a) 0.8 mmol; (b) 2.0 mmol

Fig. 7 SEM images of Zn²⁺/GaOOH obtained at different molar amounts of Zn(Ac)₂: (a) 0.8 mmol; (b) 2.0 mmol

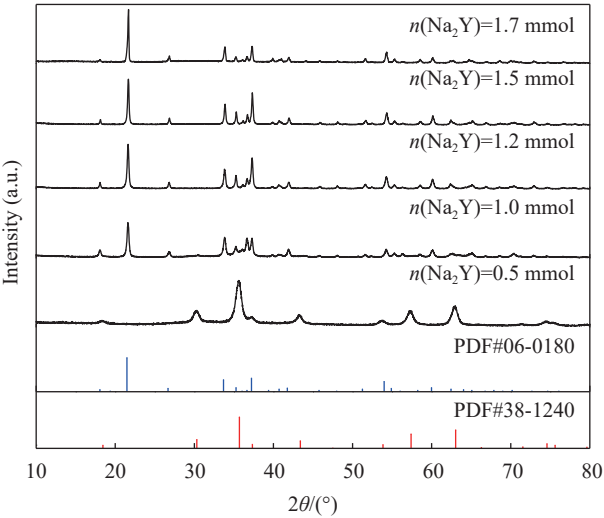


图 8 反应体系中加入不同摩尔量的 Na₂Y 所制备的 Zn²⁺/GaOOH 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of Zn²⁺/GaOOH prepared with different contents of Na₂Y

现象, 且无任何杂衍射峰, 说明在该条件下制备的产物为纯相的纳米 ZnGa₂O₄; 当反应体系中加入 Na₂Y 的量为 1.0~1.7 mmol 时, 所制得产物的衍射峰均对应于 GaOOH (JCPDS 06-0180) 的衍射峰, 此时均可以制备出纯相的 GaOOH; 当反应体系中加入 Na₂Y 的量为 2.0 mmol 时, 没有固体产物生成。

图 9 为改变模板剂 Na₂Y 时所制得 Zn²⁺/GaOOH 样品的 SEM 图像。在反应体系中加入 0.5 mmol 的 Na₂Y 时, 实验中得到 GaOOH 的放大倍数的 SEM 图像见图 9(a) 的插图, 可以很明显地看出为纳米颗粒, 粒径约为 20 nm; 增加 Na₂Y 的量为 1.0~1.5 mmol, 所得到的 GaOOH 为纳米线状结构, 但从图 9(b) 可以看出 GaOOH 纳米线上附有一些纳米颗粒; 当加入 Na₂Y 的量为 1.7 mmol 时, 得到的是具有多条棱的粗棒状 GaOOH, 颗粒尺寸较

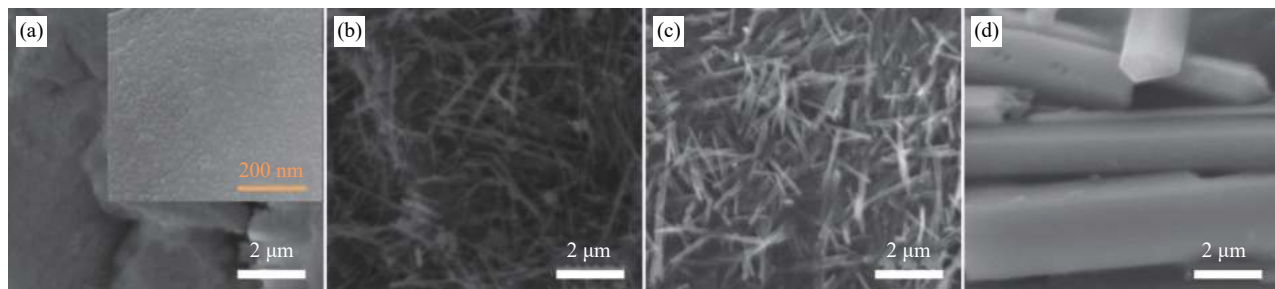


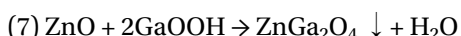
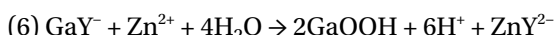
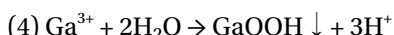
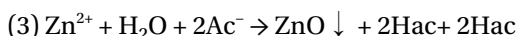
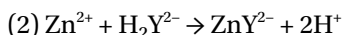
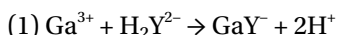
图9 反应体系中加入不同摩尔量的 Na_2Y 所制得 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 的 SEM 图像: (a) 0.5 mmol; (b) 1.0 mmol; (c) 1.2 mmol; (d) 1.7 mmol

Fig. 9 SEM images of $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ prepared with different contents of Na_2Y : (a) 0.5 mmol; (b) 1.0 mmol; (c) 1.2 mmol; (d) 1.7 mmol

大, 达到微米级 (图 9(d))。

2.6 反应过程分析

将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 Na_2Y 溶液混合在一起, 反应体系中可能发生的离子反应表示如下:



控制 Na_2Y 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 摩尔量分别为 1.5 mmol, 不断改变 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的摩尔量 (0~2.0 mmol)。当不加入 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 时, Ga^{3+} 离子若完全与 H_2Y^{2-} 按反应公式 (1) 式发生络合作用会生成溶解度较大的络合离子 GaY^- , 此时没有固体产物生成。由前面的分析结果可知, 当加入 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度为 0.6~1.5 mmol 时, 得到 Zn/GaOOH 纳米线。在 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度较低的情况下, GaY^- 可能与溶液中游离的 Zn^{2+} 直接按公式 (6) 反应生成 GaOOH 纳米颗粒, 随着反应时间延长, 纳米颗粒沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向生长形成纳米棒; 同时, 体系中若存在游离的 Ga^{3+} 离子, 则会直接发生水解反应 (公式 (4)) 生成产物 GaOOH 纳米颗粒, 从而导致产物的颗粒形状不同, 有纳米颗粒和纳米棒, 如图 7(a) 所示。随着溶液中 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度的增加, 体系中 Zn^{2+} 离子渐渐发生络合反应 (公式 (2)) 生成 ZnY^{2-} ; 继续增加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的摩尔量超过 2.0 mmol 时, 过量的 Zn^{2+} 离子发生水解反应 (公式 (3)) 生成 ZnO , 系统中已生成的 GaOOH 可与 ZnO 进一步反应生成尖晶石结构的 ZnGa_2O_4 。

在反应体系中控制反应源 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔量为 1.5 mmol, 其他条件不变, 不断改变 Na_2Y 的摩尔量 (0~2.0 mmol)。当 Na_2Y 较低 (摩尔量为 0.5 mmol) 时, Ga^{3+} 离子不能完全与 H_2Y^{2-} 发

生络合作用而按反应 (4) 发生水解作用生成 GaOOH , 络合生成的 GaY^- 与溶液中的 Zn^{2+} 离子按反应公式 (6) 进行得到 GaOOH , 水解生成的 GaOOH 和络合生成的 GaOOH 与溶液中的 Zn^{2+} 离子继续反应生成 ZnGa_2O_4 ; 进一步增加 Na_2Y 的浓度, Ga^{3+} 离子和 Zn^{2+} 离子完全与 H_2Y^{2-} 络合生成溶解度较大的络合离子 GaY^- 和 ZnY^{2-} 而导致反应体系中无固体产物形成。在 GaOOH 物相的形成过程中, Zn^{2+} 离子起着至关重要的作用。 Zn^{2+} 和 Ga^{3+} 都是络离子, 可以分别与 H_2Y^{2-} 络合形成络离子, 也可以与碱性阴离子和水生成相应的沉淀。反应源 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比与模板剂 Na_2Y 的用量, 都直接影响着产物的物相、形貌与微结构。 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ 的比例大小以及 H_2Y^{2-} 的量的多少共同决定了最终产物的形成。反应源摩尔质量比对产物形貌和物相的影响可用图 10 表示。

2.7 荧光性能

图 11 为以 Na_2Y 作为模板剂所制得的 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线在不同激发波长下 (200~320 nm) 的发射图谱。分析图谱得知, 在测定的激发波长范围内, 随着激发波长由 320 nm 蓝移到 214 nm, $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线的荧光发射峰位并没有太大变化, 在 420~650 nm 蓝绿光区域均有一个宽的发射峰, 最强发射峰位在 469 nm 波长处。 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 发射的起源归因于 GaO_6 结构单元在 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 晶格中相对应的自激活中心 $\text{Ga}-\text{O}$, 在 420~650 nm 的波长范围内具有峰值发射 (蓝光发射)。随着激发波长的变短, 在 469 nm 波长处的荧光发射强度出现了明显的增强现象; 在 214 nm 激发时, 所得到的产物的发射光谱荧光强度最大。当激发波长为 200 nm 时, $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线的荧光发射峰位相同, 发射峰强度出现了下降的趋势。由图 11 还可看到, 在 550 nm 波长处有一个不明显的小发射峰。根据文献报道^[25-26], 这是由于产物中阴离

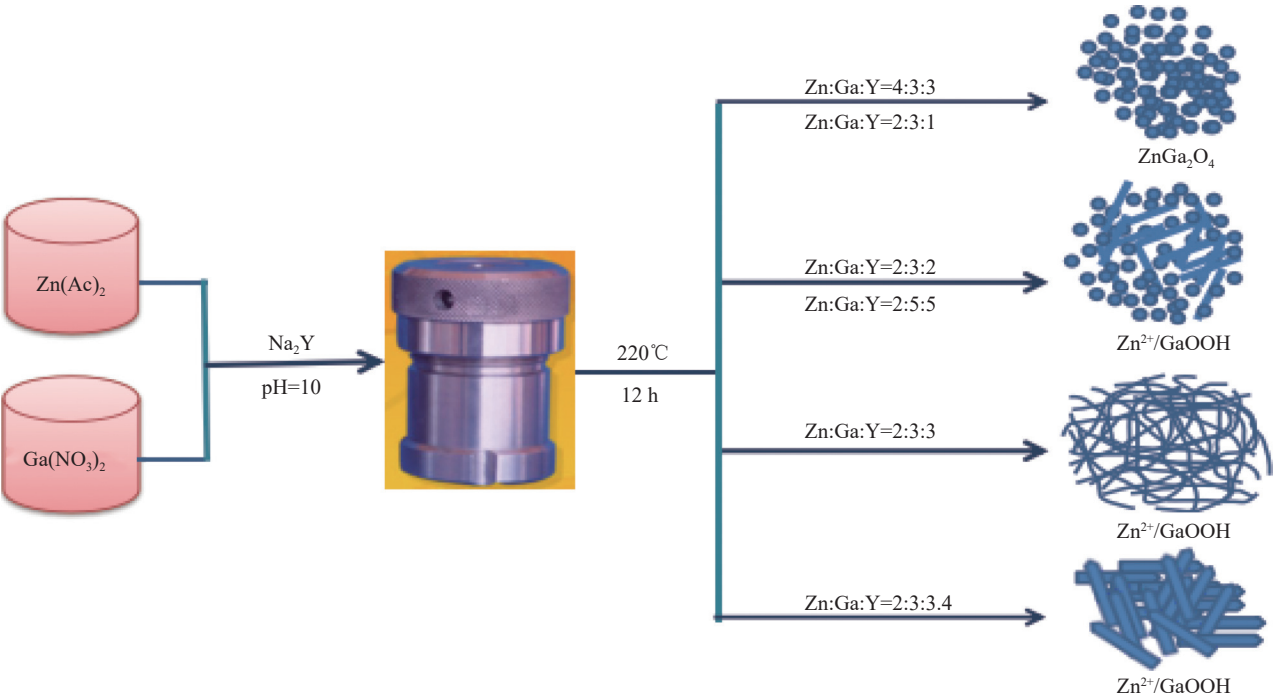


图 10 反应源摩尔比对 Zn²⁺/GaOOH 纳米线形貌和物相的影响

Fig. 10 Effects of reactants mole ratios on the phase and morphology of Zn²⁺/GaOOH nanowires

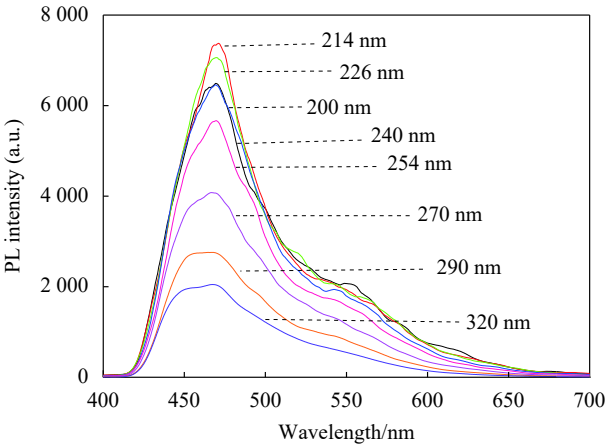


图 11 Zn²⁺/GaOOH 在不同激发波长下的荧光发射图谱

Fig. 11 Fluorescence emission spectra of Zn²⁺/GaOOH nanowires at different excitation wavelengths

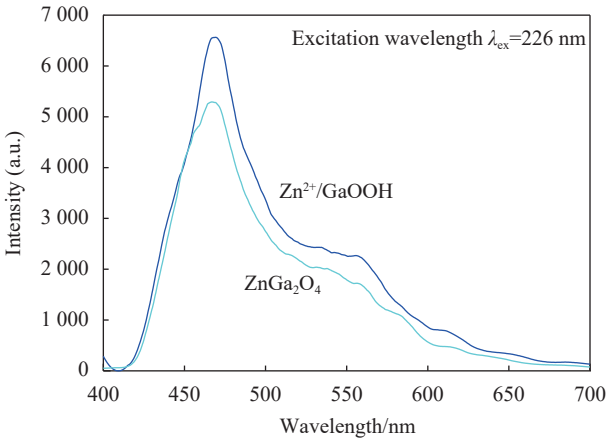


图 12 Zn²⁺/GaOOH (a) 和 ZnGa₂O₄ (b) 的荧光发射图谱

Fig. 12 Fluorescence emission spectra of Zn²⁺/GaOOH (a) and ZnGa₂O₄ (b)

子空位缺陷通过激发-激发碰撞过程进行重组而引起的发射。本实验中所获得产物由于 Zn²⁺ 的掺入, GaOOH 纳米线中 GaO₆ 结构单元易发生扭曲畸变, 从而形成氧离子空位缺陷而引起发射。

图 12 为改变反应源 Zn(Ac)₂ 的摩尔量所制得产品在 226 nm 激发下的荧光发射图谱。图 12(a) 为加入 1.0 mmol Zn(Ac)₂ 反应所得到的产物 Zn²⁺/GaOOH; 图 12(b) 为加入 2.0 mmol Zn(Ac)₂ 反应所得到的产物 ZnGa₂O₄。可以看出, 两种材料发射峰位几乎相同, 均在 469 和 550 nm 波长处有

一大一小的发射峰, Zn²⁺/GaOOH 比 ZnGa₂O₄ 发射峰强度要大, 虽然 Zn²⁺/GaOOH 和 ZnGa₂O₄ 均含有锌、镓和氧元素, 但结构不同, 其性质也不同, 实验中可以通过改变材料的结构来调变其性质。由图可知, Zn²⁺/GaOOH 纳米线比 ZnGa₂O₄ 纳米颗粒具有更好的荧光性能。一般 Ga—O 型半导体材料(包括 GaOOH、Ga₂O₃ 和 ZnGa₂O₄ 等)具有相似的 PL 峰形^[27], 在 420~650 nm 绿蓝光区域内有一个主发射峰(469 nm)和次发射峰(550 nm)。主发射峰是由 GaO₆ 结构单元的自激活中心 Ga—O

引起的, 次发射峰是氧离子空位缺陷引起的。相对于 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$, ZnGa_2O_4 纳米颗粒可能由于 Zn^{2+} 取代了部分 Ga^{3+} 而导致缺陷状态的改变, 从而使蓝光发射受到了削弱。

3 结论

(1) 选择醋酸锌和硝酸镓作为反应源, Na_2Y 为模板剂, 控制反应体系中所加入 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Y}$ 的摩尔量比例, 在水热条件下制备了均一形貌的 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线。对产品进行了物相、成分、形貌与微结构表征。所制备的 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线粗细均匀, 长度达数微米, 直径约为 100 nm, 晶体生长方向为 $\langle 110 \rangle$ 。

(2) 锌和镓反应源与模板剂的摩尔量比例强烈地影响着产物的物相和形貌。当控制 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Y}=2:3:1$ 时, 得到的产物为 ZnGa_2O_4 纳米颗粒。当控制 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Y}=2:3:2$ 时, 可以得到 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 物相, 但产物的形貌不同。当 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Y}=2:3:2$ 时, 得到由纳米颗粒和纳米棒组成的 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$; 当 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Y}=2:3:3$ 时, 得到形貌均一的 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线; 当 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Y}=2:3:4$ 时, 得到较粗的 $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米棒。

(3) 荧光测试结果表明, $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线在 200~320 nm 范围内的激发波长作用下的最强发射峰位均位于 469 nm 波长处, 归因于阴离子空位缺陷激发重组后的发射; 随着激发波长的红移, 发射峰强度先增强后变弱, 在 214 nm 光激发下的发射强度最大。和 ZnGa_2O_4 纳米颗粒相比, 在 226 nm 激发波长下, $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线的发射峰强度更大, $\text{Zn}^{2+}/\text{GaOOH}$ 纳米线比 ZnGa_2O_4 纳米颗粒具有更好的荧光性能。

参考文献:

- [1] HUANG M H, WU Y Y, FERCK H, et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(2): 113-116.
- [2] TIAN L, CHEN L. Liquid-phase preparation and electrochemical property of LiFePO_4/C nanowires[J]. *Journal of Central South University*. 2014, 21: 477-481.
- [3] 辛国祥, 王蒙蒙, 翟耀, 等. 一步法合成具有优异循环性能的聚苯胺纳米线/自支撑石墨烯复合材料[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(4): 251-261.
XIN Guoxiang, WANG Mengmeng, ZHAI Yao, et al. One-step synthesis of polyaniline nanowire/self-supported graphene composite with excellent cycling stability[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2021, 38(4): 251-261(in Chinese).
- [4] TIAN L, SUN Q L, XU X J, et al. Controlled synthesis and formation mechanism of monodispersive lanthanum vanadate nanowires with monoclinic structure[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 200: 123-127.
- [5] XU L, SU Y, ZHOU Q, et al. Self-assembled catalyst growth and optical properties of single-crystalline ZnGa_2O_4 nanowires[J]. *Crystal Growth & Design*. 2007, 7(4): 810-814.
- [6] KIM H S, HWANG S O, MYUNG Y, et al. Three-dimensional structure of helical and zigzagged nanowires using electron tomography[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 551-557.
- [7] ADAMS T W, VINUEZA N R, ROMANYUK O, et al. Nanostructured GaOOH modified with reactive yellow, red and blue water-soluble dyes[J]. *AIP Advances*, 2019, 9: 025005.
- [8] MURUGANANDHAM M, SURI R, SILLANPÄÄ M, et al. Catalytic activity evaluation of mesoporous $\alpha\text{-GaOOH}$ microspheres self-assembly[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 26: 348-353.
- [9] HUANG P Q, LUAN J F. Structure and photocatalytic performance of rice husk-like Ba-doped GaOOH under light irradiation [J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 19930-19939.
- [10] MURUGANANDHAM M, SURI R, ABDEL WAHEED M S M, et al. Solvothermal synthesis of mesoporous $\alpha\text{-GaOOH}$ semispheres[J]. *Materials Letters*, 2013, 111: 137-139.
- [11] CHEN K, HE C, GUO D, et al. Low-voltage-worked photodetector based on $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaOOH}$ shell-core heterojunction nanorod arrays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 755: 199-205.
- [12] LIANG H F, MENG F, LAMB B K, et al. Solution growth of screw dislocation driven $\alpha\text{-GaOOH}$ nanorod arrays and their conversion to porous ZnGa_2O_4 nanotubes [J]. *Chemical Materials*, 2017, 29: 7278-7287.
- [13] HSU Y H, NGUYEN A T, CHIU Y H, et al. Au-decorated GaOOH nanorods enhanced the performance of direct-methanol fuel cells under light illumination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 133-140.
- [14] FENG J J, FU B, FANG L, et al. Uniform gallium oxyhydroxide nanorod anodes with superior lithium-ion storage[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 34896-34901.
- [15] ZHENG Y N, FAN M, LI K, et al. Ultraviolet-induced Ostwald ripening strategy towards a mesoporous $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaOOH}$ heterojunction composite with a controllable structure for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10: 2882-2892.
- [16] PRAKASAM B, LAHTINEN M, MURUGANANDHAM M, et al. Synthesis of self-assembled $\alpha\text{-GaOOH}$ microrods and

- 3D hierarchical architectures with flower like morphology and their conversion to $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. [Materials Letters](#), 2015, 158: 370-372.
- [17] LERTANANTAWONG B, RICHES J D, MULLANE A P O. Room temperature electrochemical synthesis of crystalline GaOOH nanoparticles from expanding liquid metals[J]. *Langmuir*, 2018, 34(26): 7604-7611.
- [18] XU X, BI K, HUANG K, et al. Controlled fabrication of $\alpha\text{-GaOOH}$ with a novel needle-like submicron tubular structure and its enhanced photocatalytic performance[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2015, 644: 485-490.
- [19] SHI L, ZHANG J, WU S, et al. Phase evolution of Ga_2O_3 produced from morphology-controllable $\alpha\text{-GaOOH}$ nanocrystals [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(8): 2607-2614.
- [20] SUN M, LI D Z, ZHANG W J, et al. Rapid microwave hydrothermal synthesis of GaOOH nanorods with photocatalytic activity toward aromatic compounds[J]. [Nanotechnology](#), 2010, 21(35): 355601.
- [21] KREHULA S, RISTIC M, KUBUKI S, et al. The formation and microstructural properties of uniform $\alpha\text{-GaOOH}$ particles and their calcination products[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2015, 620: 217-227.
- [22] TIAN L, LI Y, WANG H F, et al. Controlled preparation and self-assembly of NdVO_4 nanocrystals[J]. [Journal of Rare Earths](#), 2018, 36: 179-183.
- [23] TIAN L, CHENS M, LIU Q, et al. Effect of Eu^{3+} -doping on morphology and fluorescent properties of neodymium vanadate nanorod-arrays[J]. [Transactions Nonferrous Metals Society of China](#), 2020, 30: 1031-1037.
- [24] 田俐, 刘强, 李岩. 一种GaOOH, Zn^{2+} -一维纳米材料的制备方法: 中国专利, ZL 201910233072.3[P]. 2021-02-02.
- TIAN Li, LIU Qiang, LI Yan. A preparation method of a one-dimension nanomaterials GaOOH, Zn^{2+} : Chinese patent, ZL 201910233072.3[P]. 2021-02-02 (in Chinese).
- [25] WU S, ZHANG J, SHI L, et al. Template-free synthesis of $\alpha\text{-GaOOH}$ hyperbranched nanoarchitectures via crystal splitting and their optical properties[J]. [RSC Advances](#), 2014, 4: 8209-8215.
- [26] PEI L Z, QUAN Y, FANG D, et al. Synthesis and characterization of gallium oxide nanowires via a hydrothermal method[J]. [Materials Chemistry and Physics](#), 2010, 121(1-2): 142-146.
- [27] 梁建, 王晓斌, 张艳, 等. GaOOH和 Ga_2O_3 的制备及光学性能研究[J]. [人工晶体学报](#), 2013, 42(5): 804-814.
- LIANG Jian, WANG Xiaobin, ZHANG Yan, et al. Synthesis and optical properties of GaOOH and Ga_2O_3 [J]. [Journal of Synthetic Crystals](#), 2013, 42(5): 804-814(in Chinese).