

一维纳米氧化锌的制备及应用研究进展

Progress in Preparation and Application of One-dimensional Nano Zinc Oxide

鲍 艳,张永辉,马建中,杨永强

(陕西科技大学 资源与环境学院,西安 710021)

BAO Yan,ZHANG Yong-hui,MA Jian-zhong,YANG Yong-qiang

(College of Resource and Environment,Shaanxi University of

Science and Technology,Xi'an 710021,China)

摘要: 本文对一维纳米氧化锌的制备方法进行了综述,包括气相法、液相法和模板法;重点讨论了一维纳米氧化锌在太阳能电池、传感器、多功能纺织品以及有机物光催化降解等方面的应用;指出了一维纳米氧化锌制备中存在的问题,并对其后续发展进行了展望。

关键词: 一维纳米氧化锌;气相法;液相法;模板法

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.02.017

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)02-0103-10

Abstract: The preparation of one-dimensional nano ZnO consisting of vapor phase method, liquid phase method and template method was reviewed. Then the considerable attention was focused on the applications of one-dimensional nano ZnO in solar cell, sensors, multi-functional textiles, and photocatalytic degradation of organic matters, etc. Also, the problems in the preparation of one-dimensional nano ZnO were pointed out and its subsequent development was prospected.

Key words: one-dimensional nano ZnO; vapor phase method; liquid phase method; template method

一维纳米材料是指横向方向为纳米尺度、长度方向为宏观尺度的新型纳米材料,主要包括:纳米管^[1-4]、纳米线^[5-8]、纳米棒^[9-12]和纳米带^[13-16]等。这类材料因具有更大的比表面积和更明显的量子尺寸效应,通常表现出优异的光、电、磁、化学以及力学等方面的性能^[17-20]。此外,一维纳米材料还可以作为“结构单元”,通过结构设计来构筑具有特定形貌和尺寸的纳米材料^[21-23],近二十年来一直是学术研究和工业应用的一个热点。

ZnO 作为一种宽禁带的半导体,在室温下具有较大的导带宽度、较高的电子激发结合能及光增益系数、较好的化学稳定性和生物相容性^[24-26]。目前,通过各种方法已成功制备出线状、片状、花状、球状等^[27-29]各种形貌的 ZnO 纳米结构。其中,ZnO 纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等一维结构的纳米 ZnO 由于具有大的比表面积,独特的电学、光学和化学等方面的性能,除了可以广泛应用于太阳能电池^[30,31]、传感器^[32,33]、紫外遮蔽材料^[34,35]、多种光学装置^[36,37]和光催化降解有机污染物^[38-40]外,还可以利用一维纳米 ZnO 构造

粗糙的表面结构,制备亲润性可调的功能性薄膜^[41,42],利用一维纳米 ZnO 作为“结构单元”构筑具有特殊功能的复合材料^[43]等。

目前,已有个别关于一维纳米 ZnO 的制备方法及应用方面的综述报道,如 Shi 等^[44]从液相法和气相法的角度对一维 ZnO 纳米棒的制备技术进行了简单地介绍;Panda^[45]则是从化学生长、金属有机化学气相沉积、气相传输生长、物理法和水热法等方面对一维纳米 ZnO 的制备方法进行了总结,并对一维纳米 ZnO 的光学性能、电学性能及其在传感器、光电器件和电阻开关方面的应用进行了介绍。与之相比,本文将重点对一维纳米 ZnO 的制备方法进行分类概括并总结,对一维纳米 ZnO 在太阳能电池、传感器、多功能纺织品和有机物光降解等方面的应用进行综述,最后本文还对一维纳米 ZnO 的发展进行了展望。

1 一维纳米氧化锌的制备

制备一维纳米 ZnO 的方法多种多样,如化学气相

沉积法(CVD)^[46-48]、水热法^[49-51]、晶种诱导法^[52-54]等,按照其生长方式的不同本文将这些制备方法分为气相法、液相法和模板法,并进行综述。

1.1 气相法

气相法是指将源物质通过一定的气相过程来完成材料制备的方法。它是目前制备一维纳米材料最有效的方法之一。气相法中最常见的有直接热蒸发法、化学气相沉积法(CVD)、金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)和脉冲激光沉积法(PLD)等。

目前,人们已经可以根据实际需求,并采用一定的气相法来制备出理想的一维纳米 ZnO。如,Kong 等^[55]采用直接热蒸发法,在管式炉中加热 ZnO 粉末到 900~1300℃,控制沉积区温度为 500~600℃,成功制备出了呈弹簧状均匀卷绕的 ZnO 纳米带,整个过程

无需任何催化剂;Hassan 等^[56]采用化学气相沉积法,加热 Zn 粉到 900℃,随后通入 O₂ 气流作为反应气体和载气,分别在 Si(100),Si(111),SiO₂ 和蓝宝石衬底上制备出具有不同形貌的一维 ZnO 纳米结构,X 射线分析证实采用该方法制备的纳米 ZnO 的取向性与衬底类型相关;Park 等^[57]利用金属有机气相外延生长技术,加热乙基锌到 400~500℃,然后与 O₂ 反应,使用 Ar 做载气在 Al₂O₃ 衬底上成功制备了长度和密度均匀分布的 ZnO 纳米棒,整个反应过程无需任何催化剂;Sun 等^[58]使用 ArF 准分子激光加热蒸发 ZnO 陶瓷靶,使用 CO₂ 激光加热 Si 衬底到 600℃,在衬底表面成功制备出垂直均匀排列的 ZnO 纳米棒。并考察了不同衬底温度(*T*_{sub})对纳米 ZnO 形貌的影响。采用这类方法制备一维纳米 ZnO 的特点、主要影响因素和局限性详见表 1。

表 1 各种气相法的特点、主要影响因素及其局限性

Table 1 The characteristics, major influential factors and limitations of the vapor phase methods

Method	Characteristic	Major influential factor	Limitation
Thermal evaporation	Simple, no need for catalyst to fabricate products with high quality	Deposition zone temperature, flow rate, chamber pressure and substrate, <i>etc</i>	High energy consumption, limited choice of substrate, especially inapplicable for flexible organic substrate
Chemical vapor deposition	Low evaporation temperature, flexible process and diverse control programs	Precursor, deposition zone temperature, flow rate, chamber pressure, catalyst and substrate, <i>etc</i>	Low yield, limited choice of substrate, especially inapplicable for flexible organic substrate, and catalyst residues
Metal organic chemical vapor deposition	Low evaporation temperature and no need for catalyst	Deposition zone temperature, flow rate, chamber pressure and substrate, <i>etc</i>	Involving toxic metal organic compounds and combustible gases, low yield and limited choice of substrate, especially inapplicable for flexible organic substrate
Pulsed Laser Deposition	No need for catalyst and products with few defects	Incident energy density, distance from the target to the substrate, deposition zone temperature, chamber pressure and substrate, <i>etc</i>	Slightly poor controllability and repeatability, high cost and limited choice of substrate, especially inapplicable for flexible organic substrate

虽然通过选用特定的衬底、催化剂,并通过对工艺参数的调节可大规模制备具有高晶体质量的一维纳米 ZnO^[59],但是要制备出具有高度取向的一维纳米 ZnO,所有气相法都面临着对衬底的选择,即需要选取与 ZnO 晶格失配率低的 GaN,Al₂O₃,Au 等材料作为衬底,或在其他衬底表面镀一层 Au,Pd 等作为缓冲层来促进一维 ZnO 纳米材料的生长,并且对衬底的平整度也具有较高的要求。同时,由于采用气相法制备一维纳米 ZnO 需要较高的沉积区温度(>200℃)来获得高晶体质量的产品,而这一温度往往超过了一般有机聚合物衬底的可耐受范围,因此无法满足将来发展可折叠、便携式产品的需求。此外,无论是采用高温还是激光烧灼的方法来加热源材料,抑或是通过引入催化剂或使用金属有机聚合物来降低工艺温度,气相法也

都存在着工艺成本和安全防护性要求高、设备复杂等缺点,极大限制了该类方法的推广应用。

1.2 液相法

相对于气相法而言,液相法主要是指在液相状态下来完成一维纳米 ZnO 的制备,具有工艺条件温和、经济,对于衬底的选择更加灵活,尤其适用于柔性有机衬底,且便于规模化生产等优势。此外,采用液相法来制备一维纳米 ZnO,无需使用任何金属催化剂,并可通过工艺参数的调节对产品的最终形貌和性能进行有效的控制。因此,采用液相法来制备一维纳米 ZnO 已经成为目前研究的一大热点。常用的液相法包括:水/溶剂热法、溶胶凝胶法、晶种诱导法和电化学沉积法等,它们的特点、主要影响因素和局限性详见表 2 所示。

表 2 各种液相法的特点、主要影响因素及其局限性

Table 2 The characteristics, major influential factors and limitations of the solution phase methods

Method	Characteristic	Major influential factor	Limitation
Hydro/Solvent-thermal method	Various morphologies, simple equipment, less harmful to the environment	Solution temperature, reactant concentration, solvents and additives, etc	Products in large size, but with low aspect ratio and purity
Sol-gel method	No need for any template, seeds or other heterogeneous epitaxial layer, low cost	pH, reactant concentration, temperature and duration of heating treatment, etc	Higher temperature of pretreatment and calcining, limited choice of substrate, especially inapplicable for flexible organic substrate
Seeded growth	Wide choice of substrate and much practical	pH, reactant concentration, solution temperature and reaction time, etc	High requirement for the seeds layer, such as uniform and smooth
Electrochemical deposition	Simple operation, low cost but high yield and environmental	Deposition voltage, zinc ion concentration, pH and temperature, etc	Conductive substrate required, orientation and crystal quality to be improved

Ma 等^[60]利用微波辅助的水热法,通过调整反应温度、反应时间和 NaOH 的用量,成功制备了针状、棒状等各种形貌的 ZnO 纳米结构,研究表明该体系中 ZnO 沿[0001]方向的生长对温度更加敏感,且阴离子表面活性剂与 OH⁻的竞争作用对 ZnO 不同形貌的形成起到至关重要的作用;Jiang 等^[61]通过溶胶凝胶法,以二乙胺为添加剂,制备出直径在 20~200nm,长度在 0.2~1.5μm 之间的棒状 ZnO。对比不同添加剂(如二乙胺,柠檬酸,酒石酸钠)对 ZnO 形貌的影响,发现二乙胺的加入对制备棒状 ZnO 起到至关重要的作用。即,二乙胺首先通过与 Zn²⁺之间稳定的配位作用自组装为链状结构,在随后的高温煅烧过程中,生成的 ZnO 纳米粒子将沿链状方向进行组装,最终形成棒状结构的纳米 ZnO,二乙胺在整个过程中扮演着导向剂的角色;张雯等^[62]分别利用磁控溅射沉积、溶胶凝胶浸涂和旋涂的方法在 ITO 导电玻璃上制备晶种层,然后通过低温水热法获得了 ZnO 纳米线阵列。对比三种不同方法制备的 ZnO 晶种及纳米线阵列的形貌,发现采用溶胶凝胶旋涂法获得的籽晶最小,生长出的纳米线长径比最高,直径最细,取向性也最好;Simimol 等^[63]以 ZnCl₂ 和 KCl 为电解质,分别在铜箔和镀有钛、铜的硅片表面通过电化学沉积法制备了具有高取向度的 ZnO 纳米棒,并对溶液温度、沉积时间、前驱物浓度和外部电压等参数进行了考察,指出 ZnO 纳米棒的纵横比主要受到溶液温度和沉积时间的影响。在一定的温度范围内,随着溶液温度的升高,ZnO 纳米棒的长度呈直线增长,而直径方向上的尺寸只是略有增加。随着反应时间的延长(大于 60min),溶液的 pH 会逐渐降低,纳米棒的取向将发生一定的错乱而导致花状形貌的出现。

总之,采用液相法制备一维纳米 ZnO,可以在较

低温度条件下完成材料的制备,是目前制备一维纳米 ZnO 经常采用的一类方法。但是,液相法也存在着一定的局限性,如采用水/溶剂热法得到的往往是杂乱分布的一维纳米 ZnO,当用于制备具有高度取向的一维 ZnO 纳米阵列时,该方法是不适用的;溶胶凝胶法则由于其高的预处理和煅烧温度(>350℃),难以在有机聚合物衬底表面应用,且所制备产物的尺寸分布均匀性较差;采用晶种诱导法虽可利用同质的 ZnO 晶种在室温条件下诱导高质量一维纳米 ZnO 的生长,但是该方法对所用晶种的质量要求较高,不但要求晶种层要均匀、平整,而且还要与衬底有一定的结合牢度,以免在生长过程中发生脱落;采用电化学沉积法不仅要求衬底必须导电,且所制备产物的取向度和质量有待提高。当用于制备具有特定形貌和尺寸的一维纳米 ZnO 时,电化学沉积法还存在着工艺的稳定性 and 重复性较差的缺点。此外,与采用气相法制备一维纳米 ZnO 相比,液相法制得的一维纳米 ZnO 的纵横比往往较低。同时,无论采用液相法中的哪一种方法,都无法实现一维纳米 ZnO 在衬底表面指定区域的均匀取向生长,且在反应后期往往需要对产物进行退火处理来提高产物的晶体质量。随着与一维纳米 ZnO 相关的电子器件或产品日益便携化和精密化的发展,如何在更加精细的范围内实现高质量一维纳米 ZnO 的可控制备,并最终实现规模化生产,为一维纳米 ZnO 制备技术的发展提出了一个挑战。

1.3 模板法

目前,对于一维纳米 ZnO 在特定区域的选择性生长,主要是通过模板法来实现的,即通过模板的空间限制作用或模板剂的调节作用来制备具有一定尺寸、形貌和分布的一维纳米 ZnO。

根据模板的特点,模板法可分为硬模板法和软模

板法。其中,硬模板法是指利用孔径为纳米级或微米级的模板的空间限制作用,结合化学气相沉积法^[64, 65]、水热法^[66, 67]、溶胶凝胶法^[68]和电化学沉积法^[43, 69]等使物质原子或粒子沿一定方向生长,从而制备出一维纳米 ZnO 的方法。通常可用作硬模板的有多孔氧化铝、聚苯乙烯(PS)微球阵列和聚合物薄膜等。软模板法^[70, 71]是利用模板剂的非共价键作用,使反应物在具有纳米尺度的微孔或层隙间反应,并利用模板剂的空间限制和调节作用,对一维纳米 ZnO 的尺寸和形貌进行调节。通常可用作软模板的有合成高分子模板、生物高分子模板、表面活性剂模板和小分子有机添加剂模板等。而多数情况下,制备具有一定分布的一维 ZnO 纳米阵列主要是通过硬模板法来实现的。下边就分别以 PS 微球和图案化聚合物薄膜为例,对采用模板法制备一维 ZnO 纳米阵列的过程进行介绍。

采用 PS 微球作模板制备一维 ZnO 纳米阵列的示意图如图 1 所示。首先在衬底表面通过一定的方法,如旋涂、蒸发沉积法等,实现单层 PS 微球的均匀自组装(见图 1 中 I),然后采用一定的刻蚀手段使 PS 微球变形,增大 PS 微球间的空隙(见图 1 中 II),随后可通过蒸发沉积、磁控溅射或电化学沉积等手段在 PS 微球间隙沉积晶种或催化剂(见图 1 中 III)来诱导后期一维 ZnO 纳米阵列的生长,并经过进一步的气相沉积或水热生长过程实现周期化的一维 ZnO 纳米阵列的制备(见图 1 中 IV)。Wang 等^[64]利用单层分布的 PS 微球作模板,分别使用磁控溅射和热蒸发的方法在蓝宝石衬底表面沉积一层蜂窝状或六边形状的 Au 纳米颗粒作催化剂,最后通过化学气相沉积过程成功制备出具有对应图案的 ZnO 纳米棒阵列。Zeng 等^[72]将单层分布的 PS 微球加热至玻璃化转变温度附近,通过控制微球的形变,形成一层具有一定间隙的 PS 微球阵列,然后以其作模板通过电化学沉积在阵列缝隙中生长出具有一定尺寸、密度和分布的 ZnO 纳米棒和纳米线。

图 2 为采用图案化的聚合物作模板制备一维 ZnO 纳米阵列的示意图。首先在衬底(见图 2 中 I)表面沉积一层晶种或催化剂(见图 2 中 II),然后在晶种或催化剂表面涂覆一定厚度的光刻胶(见图 2 中 III),如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),然后通过紫外光刻蚀或电子束刻蚀等手段刻蚀光刻胶,选择性地暴露出晶种或催化剂(见图 2 中 IV),再经过一定的气相沉积或液相生长过程实现一维 ZnO 纳米阵列的制备。当然,该方法也可以事先在衬底表面涂覆光刻胶,然后对其进行图案化处理,再通过一定的沉积手段在裸露的衬底表面沉积晶种或催化剂,并最终制备出图案化的一维

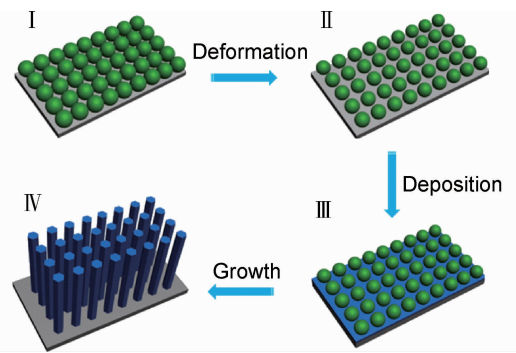


图 1 采用 PS 微球作模板制备一维 ZnO 纳米阵列示意图
Fig. 1 Schematic diagram of one-dimensional ZnO nanorod arrays fabricated based on the PS templates

ZnO 纳米阵列。如 Zhang 等^[73]结合低温水浴生长和电子光刻(EBL)技术,首先在预先制备好的品种表面旋涂一层 320nm 厚的 PMMA 作为抗蚀剂,然后使用 DY-2000A 电子束光刻系统在 PMMA 表面刻蚀出一定的图案,再进行低温水浴生长,最后去除 PMMA 膜便得到了具有特定图案形貌的一维 ZnO 纳米阵列。Xu 等^[74]首先在单晶的 ZnO 衬底表面旋涂一层 PMMA 薄膜,然后采用 EBL 技术沿衬底表面的[0001]方向对 PMMA 进行选择刻蚀,裸露出衬底,再经过一定的水热过程最终制得了沿水平方向均匀分布的一维 ZnO 纳米阵列。

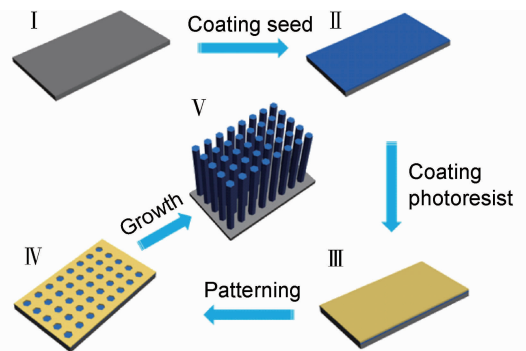


图 2 采用图案化 PMMA 做模板制备一维 ZnO 纳米阵列示意图
Fig. 2 Schematic diagram of one-dimensional ZnO nanorod arrays fabricated based on patterned PMMA templates

当然,采用模板法制备一维 ZnO 纳米阵列,还可以通过在衬底表面选择性地沉积 Cr 等能够抑制 ZnO 取向生长的缓冲层来抑制该区域一维纳米 ZnO 的生长,而未沉积 Cr 等缓冲层的区域则能正常地生长一维纳米 ZnO,最终得到图案化的一维 ZnO 纳米阵列。总之,采用模板法制备一维纳米 ZnO,可通过对模板的设计制备出具有不同尺寸和周期分布的一维 ZnO 纳米结构,是目前制备图案化和周期性排列的一维 ZnO 纳米阵列的常用方法。但是,模板法在模板的设计和

实施时也存在着一系列的问题。比如,在构筑 PS 微球作模板时,采用常规的方法只能实现 PS 微球在小范围内的均匀自组装,且对于表面不平整或者极性较强的衬底而言,自组装效果往往较差,因而如何有效地实现 PS 微球在目标衬底表面微米级以上范围内的均匀自组装仍是一个难题;采用光刻技术制备图案化的聚合物作模板时,由于紫外光的衍射极限导致使用该方法无法在纳米范围内精确地实现图案化模板的构筑。而采用 EBL 技术虽然可以很好地实现结构更加精细的图案化模板的构筑,但是该技术也面临着由于刻蚀时间长所带来的高成本和低产出问题。同时,EBL 技术还存在着系统稳定性不强的缺点,尤其在在大面积制备图案化模板时,这一缺点将暴露的更加突出。因此,如何在目标衬底表面高效地实现模板的构筑仍是采用模板法制备一维纳米 ZnO 急需解决的一个问题,也是现有技术重点发展的一个方向。此外,采用模板法制备一维纳米 ZnO,当模板去除不干净时,将会引起晶体污染,导致产品质量的降低,而且产物也经常出现多晶甚至非晶状态,并伴随有局部缺陷,极大地影响了最终产品的应用性能,尤其是在光电材料以及传感器等中的应用。

2 一维纳米 ZnO 的应用

由于一维纳米 ZnO 在光学、电学和化学等方面具有的独特性质,随着一维纳米 ZnO 制备技术的发展和完善,以及对相关机理研究的深入,一维纳米 ZnO 在传感器、太阳能电池、紫外光遮蔽材料及光催化降解方面的应用已经成为近来研究的热点,并取得了一定的发展。

2.1 在制备太阳能电池中的应用

太阳能是一种清洁的自然能源,在化石能源日益枯竭的今天,如何低成本、高效率的实现太阳能的利用已成为人类经济社会可持续发展的重点之一,也是第三代光伏设备重点发展的方向。染料敏化太阳能电池(DSSCs)由于具有低的加工成本和适中的太阳能转化效率,已经成为第三代光伏设备中最具发展前景的一类产品。与传统的 TiO_2 薄膜相比,一维 ZnO 纳米阵列由于具有高度可控的一维单晶形貌,可以为光生电子提供直接的电子传输途径,已经成为最有前途的光阳极材料。

Martinson 等^[75]利用多孔 Al_2O_3 作模板制备出一维 ZnO 纳米管阵列,与其他结构的一维纳米 ZnO 相比,该纳米管阵列具有更高的比表面积,应用于制备 DSSCs 时,可获得更高的光生电压及整体上更高的能

量转换效率($\sim 4\%$)。Qiu 等^[76]首先在 ITO 导电玻璃上通过电化学合成法沉积一层片状纳米 ZnO 结构,然后在此结构上沉积一层 ZnO 纳米棒阵列,得到具有层状复合结构的纳米 ZnO,利用该结构的纳米 ZnO 制备 DSSCs 时,比单纯的 ZnO 纳米片结构具有更高的能量转换效率($\sim 3.12\%$),这主要得益于该复合结构层间具有更大的表面积,可获得更高的染料负载量。Yang 等^[77]首先利用 ZnO-P3HT(聚(3-己基噻吩))异质结构构筑太阳能电池,实现了太阳能向电能的转化,同时利用极化的聚偏氟乙烯(PVDF)薄膜的热电和压电性能制备纳米发电机(NG),然后将两者结合起来制备了具有混合能源的电池,使用该电池发出的能量可以带动四个红色的发光二极管。

2.2 在制备传感器中的应用

传感器是一种能够检测被测量信息,并能将被测量信息按一定规律变换成电信号或其他形式输出的一种装置,是实现自动检测和自动控制的首要环节。相对于块状或薄膜状材料所制备的传感器而言,使用一维纳米材料制备的传感器由于具有更大的比表面积和更高的纵横比^[81],在灵敏度和选择性方面更具优势,目前已引起越来越多的关注。

Khun 等^[78]通过简单的化学气相沉积过程生长出尺寸在微米/纳米级的 Sb 掺杂的带状 ZnO,使用银胶将其两端固定在薄的玻璃基片上,再使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)将整个装置进行封装,成功制备了可以实现热电转换的纳米发电机(NG)。在 NG 两端的温度差为 30K 时,输出功率达到 1.94nW,将其应用于制备自供能的温度传感器,复位时间在 9s 左右。Yang 等^[79]利用 ZnO 微/纳米线的压电效应制备出可以实现机械能向电能转换的机-电传感器,即当该结构受到外部冲击而弯曲时,将会分别在拉伸面、压缩面产生正、负电位,进而触发外部电子系统的信号改变,响应时间约为 10ms。Zhou 等^[80]介绍了第一款基于 ZnO 微/纳米线的金属-半导体-金属(M-S-M)pH 传感器,主要是利用 ZnO 的压电效应,通过施加外部应变的方式来调节接触处的肖特基势垒,进而提高传感器的灵敏度和信号水平,当用作化学、生物化学和气体传感器时,可以在低浓度条件下快速检测到目标物,反应和复位时间短,选择性更高。

2.3 在制备多功能纺织品中的应用

近年来,由于环境污染导致臭氧层遭到严重的破坏,紫外线的照射量明显增大,越来越多的人患上皮肤癌,使人们对日光产生了恐惧。同时,随着人们对“绿色生活”的追求,如何实现纺织品的自清洁而节约水资源和洗涤剂用量也日益引起了人们的关注。ZnO 作

为一种宽禁带半导体,对于整个波长范围内的紫外光都具有遮蔽作用;利用一维纳米 ZnO 在纺织品表面构筑粗糙结构,并进行疏水化处理,可赋予纺织品一定的超疏水性能^[85];此外,经 ZnO 整理后的纺织品还具有一定的阻燃和抗菌作用^[82]。因此,使用一维纳米 ZnO 对纺织品进行整理来制备多功能纺织品具有巨大的研究价值和实用意义。

Wang 等^[83]通过两步法(溶胶凝胶法、低温水热法)在纺织品表面生长出哑铃状 ZnO 纳米棒,并对整理后的纺织品进行紫外防护性能研究,发现经该种形貌纳米 ZnO 整理后的棉织物具有超高的紫外防护系数(UPF,达到 800 以上)和整体范围(280~400nm)的紫外防护性能^[84],且整理后的织物紫外防护性能要好于纳米 TiO₂ 整理后的织物。但由于 ZnO 纳米棒阵列具有高的光催化活性,会对整理后的织物强度造成一定损伤,基于此 Wang 等^[85]先在棉织物上生长出 ZnO 纳米棒阵列,再通过仿生法在 ZnO 纳米棒表面沉积一层 SiO₂ 壳,从而抑制 ZnO 的光催化活性,最后使用十八烷基三甲基硅烷(OTS)对其进行疏水化改性,研究发现整理后的织物经紫外线照射 2 周后,仍表现出高紫外防护性能(UPF=101.51)和超疏水性能(接触角达到 150°以上)。Xu 等^[86]使用晶种诱导法在棉织物表面生长一层 ZnO 纳米棒阵列,然后使用正十二烷基三甲氧基硅烷对其表面进行疏水化改性,对整理后的织物进行接触角测试,表明整理后的织物具有良好的超疏水性能(8 μ L 水滴的接触角达 161°,40 μ L 水滴的滚动角为 9°),并可实现纺织品的自清洁。

2.4 在有机物光降解处理中的应用

ZnO 作为一种常见的光催化剂,在实现环境污染物的光降解和完全矿化中备受关注。目前已有大量关于市售 ZnO 或纳米 ZnO 粉末对有机物水溶液降解活性的研究报告,但如何实现这些粉末状 ZnO 与反应体系的分离仍是一个悬而未决的问题。一维纳米 ZnO 薄膜由于具有良好的稳定性,与反应体系分离容易,并方便进行重复使用^[87],很好地克服了传统 ZnO 催化剂的缺点,更有利于拓宽其在环境处理方面的产业化应用。

Kuo 等^[88]通过 Au 催化的气相沉积法在硅片表面生长出长达 85~100 μ m 的超长 ZnO 纳米线阵列,利用其光催化活性在汞灯作为光源的条件下,光催化降解罗丹明 B 和 4-氯苯酚的降解速率常数分别为 0.011s⁻¹和 0.004s⁻¹,经 10 次循环后该阵列的光降解能力只有稍微的下降;在使用自然光作为光源降解罗丹明 B 的实验中,光照 6h 后罗丹明 B 的降解率达到 65%。Liu 等^[89]在室温条件下利用半胱氨酸辅助的仿

生法在 Zn 箔表面生长出垂直分布的 ZnO 纳米棒阵列,将长度约 400nm 的 ZnO 纳米阵列浸入含有罗丹明 6G 的水-乙醇混合溶液,在太阳模拟器的激发下,发现该阵列对罗丹明 6G 具有高的光漂白性能,使用同一阵列重复进行三次光漂白实验仍能高效地进行罗丹明 6G 的光催化降解。Ren 等^[90]利用晶种诱导法在玻璃片表面生长 ZnO 纳米棒阵列,然后通过光沉积的方法在 ZnO 阵列表面沉积 Ag 纳米颗粒,制备出 Ag/ZnO 纳米棒阵列。考察不同 Ag 用量的复合纳米棒阵列对甲基蓝的光催化降解能力,发现在 Ag 用量为 0.37%时,UV 光照 1h,甲基蓝的降解效率最高,达到 49.3%;对该复合材料的重复使用性进行考察,发现在经过 5 次重复光降解后,其降解效率并没有大的降低。

2.5 在其他领域中的应用

一维纳米 ZnO 由于其独特的结构和各项性能,除了在上述领域中有着广泛的应用以外,在其他领域中的应用研究也十分火热。Xu 等^[91]通过控制和调节反应温度,反应时间,前驱体的浓度和封端剂等水热反应参数制备了高纵横比的 ZnO 纳米线阵列(纵横比接近 23)。将所制备的高纵横比的 ZnO 纳米线阵列用于抗反射实验,结果表明高纵横比的 ZnO 纳米线阵列相对于普通 ZnO 阵列在紫外-可见光范围内的抗反射性能提高了 30%左右,可用于光电设备的抗反射涂层。Hu 等^[92]分别在玻璃片表面制备出规整的和无规排列的一维纳米 ZnO 阵列,表面经 KH-560 改性后进行免疫球蛋白 G(IgG)的负载实验,结果表明采用无规排列的一维纳米 ZnO 阵列对 IgG 进行负载,显示出明显的荧光增强特性,可用于制备低成本、高性能的蛋白质微阵列。

3 结束语

综上所述,采用气相法可以制备出高晶体质量的一维纳米 ZnO,但存在着制备过程温度高,对衬底存在选择性,且设备复杂,条件相对苛刻,成本和安全防护要求高等问题,极大地限制了此类方法的推广应用。采用液相法制备一维纳米 ZnO,条件温和、成本低,但产物的纵横比相对于气相法而言较低,且往往需要在反应后期对产物进行退火处理以提高晶体质量。同时,无论采用气相法还是液相法都无法实现一维纳米 ZnO 在目标衬底表面选择性地均匀取向生长。采用模板法虽然可根据具体要求,通过对模板的设计来实现具有不同尺寸和周期分布的一维 ZnO 纳米阵列的可控制备,但是模板法也存在着模板的设计和实施需要花费一定的时间,模板构筑工艺的稳定性及所构筑

模板的质量还有待改善,并且最终产物的晶体质量往往不高,并可能伴有局部缺陷等缺点。随着人们对一维纳米 ZnO 生长机理的深入研究,人们已经可以根据实际需要并结合不同的制备方法制备出具有特定形貌、尺寸和分布密度的一维纳米 ZnO,并研究了其在传感器、太阳能电池、紫外光遮蔽材料、光催化降解有机物和抗反射涂层等方面的应用。但是,目前关于一维氧化锌纳米材料的研究,笔者觉得依然存在以下方面的问题:

(1)采用模板法虽然可以实现一维纳米 ZnO 在特定区域的均匀取向生长,满足与其相关的电子器件或产品日益精细化和便携化发展的需求,但是这类方法的成本往往是比较高的,且工艺稳定性也有待加强。因此,如何经济、高效并可重复地实现模板在目标衬底表面的有效构筑,制备出具有高晶体质量的一维纳米 ZnO,并提高其力学性能和与衬底的结合牢度,最终提高产品的应用性能,仍是当下急需解决的一个问题。

(2)相对于沿垂直方向上取向生长的一维 ZnO 纳米阵列结构而言,沿一定角度($<90^\circ$)均匀取向,甚至是沿水平方向上整齐生长的一维 ZnO 纳米阵列同样拥有着许多重要的应用^[93]。目前,关于一维 ZnO 纳米阵列在垂直方向上取向生长的研究已经取得了许多成果,人们并能根据实际需求制备出相应的一维 ZnO 纳米阵列结构来进行应用,但是对沿一定角度均匀取向生长的一维 ZnO 纳米阵列的研究则相对较少^[94, 95],并且现有方法都难以对产物的均匀性和空间分布进行有效的控制。因此,如何探索出一种简便、且高效的控制手段,实现一维 ZnO 纳米阵列在衬底表面沿不同角度的均匀取向生长,必将成为今后一维 ZnO 纳米阵列制备技术发展的一个重点方向。

(3)ZnO 作为一种两性半导体氧化物,其等电点在 9.5 左右,这就为一维 ZnO 纳米阵列作为“结构单元”来构筑一些复杂的纳米结构提供了可能。例如使用具有一定密度分布和纵横比的一维 ZnO 纳米阵列作为模板在金属表面构造银膜,并使用在衬底耐受范围内的酸或碱性溶液除去 ZnO 模板,最终实现金属表面孔隙率和深宽比可控的银膜陷阱结构的构筑^[96]。将所构筑的陷阱结构应用于金属表面二次电子发射的抑制,具有显著的效果。此外,以一维 ZnO 纳米阵列为载体,“搭载”一些具有优异生化检测或能量转换等功能的新材料,可在更大范围内提高该复合结构在生化检测或能量转换等方面的应用性能。因此,如何利用一维 ZnO 纳米阵列作为“结构单元”,通过理论研究和结构设计来构筑具有特定形貌和尺寸的功能性纳米复合材料,制备出具有优异应用性能的纳米元器件仍

是当下探索的一个方向。

(4)ZnO 本质上是一种 n-型半导体,其晶格结构中不可避免地存在着由于氧空缺或锌间隙带来的点缺陷,为其他元素在其晶格结构中的掺杂提供了可能。而如何使用 I, V 族元素对其进行 p-型掺杂,并用于制备同质的 ZnO 光电器件,仍是该领域的一大挑战。此外,使用过渡元素如 Co, Ni, Mn, Ag 等对纳米 ZnO 进行掺杂,开发其在自旋电子器件和可见光光催化中的应用也是该领域研究的一大热点。

总之,开发一种可以在不同衬底表面,高效、可控、可重复性地制备一维纳米 ZnO 的技术手段,并实现其与其他材料的掺杂、复合,提高其在电学、光学、化学以及结构设计等方面的应用性能,拓展其应用范围,必将对其在能量转化、传感器、紫外光遮蔽、光催化降解等高级纳米功能复合材料和器件的设计及制备中产生深远影响。

参考文献

- [1] JACOBS C B, PEAIRS M J, VENTON B J. Review: carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 662(2): 105–127.
- [2] YANG X F, TANG H, CAO K S, et al. Templated-assisted one-dimensional silica nanotubes: synthesis and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6122–6135.
- [3] XIAO F X. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 7055–7063.
- [4] YANG P H, WANG K, LIANG Z W, et al. Enhanced wettability performance of ultrathin ZnO nanotubes by coupling morphology and size effects[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(18): 5755–5760.
- [5] LI Z, GAO F, KANG W J, et al. Layer-by-layer growth of ultralong ZnO vertical wire arrays for enhanced photoelectrocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2013, 97: 52–55.
- [6] ZHAO Y G, YAN X Q, KANG Z, et al. Highly sensitive uric acid biosensor based on individual zinc oxide micro/nanowires[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180(9–10): 759–766.
- [7] LU S N, QI J J, WANG Z Z, et al. Size effect in a cantilevered ZnO micro/nanowire and its potential as a performance tunable force sensor[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(42): 19375–19379.
- [8] PRADEL K C, WU W Z, ZHOU Y S, et al. Piezotronic effect in solution-grown p-type ZnO nanowires and films[J]. *Nano Letter*, 2013, 13(6): 2647–2653.
- [9] VALLS I G, CANTU M L. Dye sensitized solar cells based on vertically-aligned ZnO nanorods: effect of UV light on power conversion efficiency and lifetime[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(6): 789–795.
- [10] YI J, LEE J M, PARK W H. Vertically aligned ZnO nanorods and grapheme hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 155(1):

- 264—269.
- [11] KIM J Y, JO S Y, SUN G J, et al. Tailoring the surface area of ZnO nanorods for improved performance in glucose sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 216—220.
 - [12] CHENG C W, SIE E J, LIU B, et al. Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles[J]. *Applied Physics Letter*, 2010, 96(7): 071107.
 - [13] YANG Y, QI J J, GUO W, et al. Transverse piezoelectric field-effect transistor based on single ZnO nanobelts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(39): 12415—12419.
 - [14] XING G Z, FANG X S, ZHANG Z, et al. Ultrathin single-crystal ZnO nanobelts: Ag-catalyzed growth and field emission property[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(25): 255701.
 - [15] ASTHANA A, ARDAKANI H A, YAP Y K, et al. Real time observation of mechanically triggered piezoelectric current in individual ZnO nanobelts[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(20): 3995—4004.
 - [16] MONMENI K, ODEGARD G M, YASSAR R S. Finite size effect on the piezoelectric properties of nanobelts: A molecular dynamics approach[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(13—14): 5117—5124.
 - [17] YU M, LONG Y Z, SUN B, et al. Recent advances in solar cells based on one-dimensional nanostructure arrays [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(9): 2783—2796.
 - [18] LU X F, ZHANG W J, WANG C, et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 36(5): 671—712.
 - [19] BARTH S, RAMIREZ F H, HOLMES J D, et al. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors[J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55(6): 563—627.
 - [20] FANG X S, HU L F, YE C H, et al. One-dimensional inorganic semiconductor nanostructures: A new carrier for nanosensors [J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2010, 82(11): 2185—2198.
 - [21] LIANG H W, LIU S, YU S H. Controlled synthesis of one-dimensional inorganic nanostructures using pre-existing one-dimensional nanostructures as templates[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3925—3937.
 - [22] BACA A J, AHN J H, SUN Y G, et al. Semiconductor wires and ribbons for high-performance flexible electronics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(30): 5524—5542.
 - [23] YANG P H, XIAO X, LI Y Z, et al. Hydrogenated ZnO core-shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2616—2626.
 - [24] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897—1901.
 - [25] LI Z, YANG R, YU M, et al. Cellular level biocompatibility and biosafety of ZnO nanowires[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(51): 20114—20117.
 - [26] 刘大博. MSM 结构 ZnO 紫外探测器的制备及光电性能研究[J]. *航空材料学报*, 2012, 32(3): 63—67.
LIU D B. Fabrication of ZnO MSM UV detector and its photo-electronic property[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32(3): 63—67.
 - [27] PRADHAN D, KUMAR M, ANDO Y, et al. One-dimensional and two-dimensional ZnO nanostructured materials on a plastic substrate and their field emission properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(18): 7093—7096.
 - [28] DENG Z, CHEN M, GU G, et al. A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(1): 16—22.
 - [29] WANG X J, ZHANG Q L, WAN Q, et al. Controllable ZnO architectures by ethanolamine-assisted hydrothermal reaction for enhanced photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(6): 2769—2775.
 - [30] YANG Y, GUO W X, ZHANG Y, et al. Piezotronic effect on the output voltage of P3HT/ZnO micro/nanowire heterojunction solar cells[J]. *Nano Letter*, 2011, 11(11): 4812—4817.
 - [31] FAN J D, HAO Y, MUNUERA C, et al. Influence of the annealing atmosphere on the performance of ZnO nanowire dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(32): 16349—16356.
 - [32] QI G C, ZHAO S Z, YUAN Z H. From function-guided assembly of a lotus leaf-like ZnO nanostructure to a formaldehyde sensing application[J]. *Sensors and Actuators: B*, 2013, 184: 143—149.
 - [33] XI Y, HU C G, HAN X Y, et al. Hydrothermal synthesis of ZnO nanobelts and gas sensitivity property[J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(9): 506—509.
 - [34] MAO Z P, SHI Q P, ZHANG L P, et al. The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(8): 2681—2686.
 - [35] ZOHDY M H, EI-HOSSAMY M B, EI-NAGGAR A W M, et al. Novel UV-protective formulations for cotton, PET fabrics and their blend utilizing irradiation technique[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(10): 2926—2934.
 - [36] WU Q Z, CHEN X, ZHANG P, et al. Amino acid-assisted synthesis of ZnO hierarchical architectures and their novel photocatalytic activities[J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(8): 3010—3018.
 - [37] BAE J, HAN J B, ZHANG X M, et al. ZnO nanotubes grown at low temperature using Ga as catalysts and their enhanced photocatalytic activities[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10379—10383.
 - [38] COUTTS M J, ZAREIE H M, CORTIE M B, et al. Exploiting zinc oxide re-emission to fabricate periodic arrays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(6): 1774—1779.
 - [39] BADRE C, PAUPORTE T. Nanostructured ZnO-based surface with reversible electrochemically adjustable wettability[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(6): 697—701.
 - [40] 赵荣祥, 李秀萍. 燃烧法快速合成乳白色棒状纳米氧化锌及其光催化研究[J]. *材料工程*, 2013, (11): 42—46.
ZHAO R X, LI X P. Rapid synthesis and photocatalytic performance of milky and rod-like nanometer zinc oxide by combustion method[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, (11): 42—46.

- [41] YANG Q, LIU Y, PAN C F, et al. Largely enhanced efficiency in ZnO nanowire/p-polymer hybridized inorganic/organic ultraviolet light-emitting diode by piezo-phototronic effect[J]. *Nano Letter*, 2013, 13(2): 607—613.
- [42] ZHANG Y, GE L, LI M, et al. Flexible paper-based ZnO nanorod light-emitting diodes induced multiplexed photoelectrochemical immunoassay[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(12): 1417—1419.
- [43] HUNG S T, CHANG C J, HSU M H. Improved photocatalytic performance of ZnO nanoglass decorated pore-array films by surface texture modification and silver nanoparticle deposition[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 198: 307—316.
- [44] 施利毅, 马书蕊, 冯欣, 等. 一维氧化锌纳米棒制备技术的最新研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(增刊 2): 86—89.
SHI L Y, MA S R, FENG X, et al. The newest synthetic routes of one-dimensional ZnO nanorods[J]. *Materials Review*, 2006, 20(Suppl 2): 86—89.
- [45] PANDA D, TSENG T Y. One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties, and device applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(20): 6849—6877.
- [46] SUN T J, QIU J S, LIANG C H. Controllable fabrication and photocatalytic activity of ZnO nanobelt arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(3): 715—721.
- [47] HE J H, HO C H, WANG C W, et al. Growth of crossed ZnO nanorod networks induced by polar substrate surface[J]. *Crystal Growth and Design*, 2009, 9(1): 17—19.
- [48] ZHAO C X, HUANG K, DENG S Z, et al. Investigation of the effects of atomic oxygen exposure on the electrical and field emission properties of ZnO nanowires[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 82—89.
- [49] WAHAB R, ANSARI S G, KIM Y S, et al. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(9): 1640—1648.
- [50] CHENG B, SAMULSKI E T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios[J]. *Chemical Communications*, 2004, (8): 986—987.
- [51] NGUYEN C P T, LA P P H, TRINH T T, et al. Fabrication of ZnO nanorods for gas sensing applications using hydrothermal method[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(8): 6261—6265.
- [52] LIU T Y, LIAO H C, LIN C C, et al. Biofunctional ZnO nanorod arrays grown on flexible substrates[J]. *Langmuir*, 2006, 22(13): 5804—5809.
- [53] LI Q C, KUMAR V, LI Y, et al. Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(5): 1001—1006.
- [54] 贺永宁, 张雯, 崔吾元, 等. ZnO 纳米线阵列膜的自组装生长及其金属接触特性[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(1): 17—20.
HE Y N, ZHANG W, CUI W Y, et al. Self-assembly growth of aligned zinc oxide nanowire arrays and its metal-contact properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(1): 17—20.
- [55] KONG X Y, DING Y, YANG R S, et al. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar-nanobelts[J]. *Science*, 2004, 303(5662): 1348—1351.
- [56] HASSAN N K, HASHIM M R, BOUOUDINA M. One-dimensional ZnO nanostructure growth prepared by thermal evaporation on different substrates: ultraviolet emission as a function of size and dimensionality[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(7): 7439—7444.
- [57] PARK W I, KIM D H, JUNG S W, et al. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well aligned ZnO nanorods[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(22): 4232—4234.
- [58] SUN Y, FUGE G M, ASHFOLD M. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 396(1): 21—26.
- [59] WANG Z L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology[J]. *Materials Science and Engineering Reports*, 2009, 64(3): 33—71.
- [60] MA J Z, LIU J L, BAO Y. Morphology-photocatalytic properties-growth mechanism for ZnO nanostructures[J]. *Crystal Research and Technology*, 2013, 48(4): 251—260.
- [61] JIANG X P, LIU Y Z, GAO Y Y, et al. Preparation of one-dimensional nanostructured ZnO[J]. *Particuology*, 2010, 8(4): 383—385.
- [62] 张雯, 张庆腾, 贺永宁. ZnO 纳米线膜的可控生长及其量子限域效应研究[J]. *西安交通大学学报*, 2010, 44(4): 82—86.
ZHANG W, ZHANG Q T, HE Y N. Study on controllable growth and quantum confined effect of ZnO nanowire membranes[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2010, 44(4): 82—86.
- [63] SIMIMOL A, CHOWDHURY P, GHOSH S K, et al. Optimization of parameters for the growth of defect free ZnO nanorod arrays with intense UV emission capacity by electrochemical route[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90: 514—523.
- [64] WANG X D, SUMMER C J, WANG Z L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays[J]. *Nano Letter*, 2004, 4(3): 423—426.
- [65] GARRY S, MCCARTHY E, MOSNIER J P, et al. Control of ZnO nanowire arrays by nanosphere lithography (NSL) on laser-produced ZnO substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(12): 5159—5162.
- [66] QIN Y, YANG R S, WANG Z L. Growth of horizontal ZnO nanowire arrays on any substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(48): 18734—18736.
- [67] HU X L, MASUDA Y, OHJI T, et al. Micropatterning of ZnO nanoarrays by forced hydrolysis of anhydrous zinc acetate[J]. *Langmuir*, 2008, 24(14): 7614—7617.
- [68] LI Y, CAI W P, DUAN G T, et al. Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287(2): 634—639.
- [69] WEINTRAUB B, DENG Y L, WANG Z L. Position-controlled seedless growth of ZnO nanorod arrays on a polymer substrate via wet chemical synthesis[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10162—10165.

- [70] 阮秀, 董磊, 于晶, 等. 软模板法合成纳米材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 56—60.
RUAN X, DONG L, YU J, et al. The progress of nanomaterials prepared in the presence of soft template[J]. Materials Review, 2012, 26(1): 56—60.
- [71] RAULA M, RASHID M H, PAIRA T K, et al. Ascorbate-assisted growth of hierarchical ZnO nanostructures: sphere, spindle, and flower and their catalytic properties[J]. Langmuir, 2010, 26(11): 8769—8782.
- [72] ZENG H B, XU X, GAUTAM U K, et al. Template deformation-tailored ZnO nanorod/nanowire arrays: full growth control and optimization of field-emission[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(19): 3165—3172.
- [73] ZHANG D B, WANG S J, CHENG K, et al. Controllable fabrication of patterned ZnO nanorod arrays: investigations into the impacts on their morphology[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 2969—2977.
- [74] XU S, DING Y, WEI Y, et al. Patterned growth of horizontal ZnO nanowire arrays[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(19): 6670—6671.
- [75] MARTINSON A B, ELAM J W, HUPP J T, et al. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letter, 2007, 7(8): 2183—2187.
- [76] QIU J H, GUO M, WANG X D. Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorod-nanosheet structures and their applications in dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(7): 2358—2367.
- [77] YANG Y, ZHANG H L, ZHU G, et al. Flexible hybrid energy cell for simultaneously harvesting thermal, mechanical, and solar energies[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 785—790.
- [78] KHUN K, IBUPOTO Z H, CHEY C O, et al. Comparative study of ZnO nanorods and thin films for chemical and biosensing applications and the development of ZnO nanorods based potentiometric strontium ion sensor[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 37—43.
- [79] YANG Y, PRADEL K C, JING Q S, et al. Thermoelectric nanogenerators based on single Sb-doped ZnO micro/nanobelts[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 6984—6989.
- [80] ZHOU J, FEI P, GAO Y F, et al. Mechanical-electrical triggers and sensors using piezoelectric microwires/nanowires[J]. Nano Letter, 2008, 8(9): 2725—2730.
- [81] PAN C F, YU R M, NIU S, et al. Piezotronic effect on the sensitivity and signal level of schottky contacted proactive micro/nanowire nanosensors[J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1803—1810.
- [82] MA J Z, LIU J L, BAO Y. Synthesis of large-scale uniform mulberry-like ZnO particles with microwave hydrothermal method and its antibacterial property[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2803—2810.
- [83] WANG R H, XIN J H, TAO X M, et al. ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 398(1): 250—255.
- [84] WANG R H, XIN J H, TAO X M. UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(11): 3926—3930.
- [85] WANG L L, ZHANG X T, LI B, et al. Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4): 1277—1281.
- [86] XU B, CAI Z S. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics *via* a wet chemical route and hydrophobic modification[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5899—5904.
- [87] WANG Y X, LI X Y, LU G, et al. Highly oriented 1-D ZnO nanorod arrays on zinc foil: Direct growth from substrate, optical properties and photocatalytic activities[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(19): 7332—7336.
- [88] KUO T J, LIN C N, KUO C L, et al. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(21): 5143—5147.
- [89] LIU L, FU L, LIU Y, et al. Bioinspired synthesis of vertically aligned ZnO nanorod arrays: toward greener chemistry[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(11): 4793—4796.
- [90] REN C L, YANG B F, WU M, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance[J]. Hazardous Materials, 2010, 182(1): 123—129.
- [91] XU S, ADIGA N, BA S, et al. Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1803—1812.
- [92] HU W H, LIU Y S, ZHU Z H, et al. Randomly oriented ZnO nanorods as advanced substrate for high-performance protein microarrays[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(6): 1569—1572.
- [93] WANG Z L, YANG R, ZHOU J, et al. Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics[J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2010, 70(3): 320—329.
- [94] QIN Y, YANG R, WANG Z L. Growth of horizontal ZnO nanowire arrays on any substrate[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(48): 734—736.
- [95] PARK Y K, CHOI H S, KIM J H, et al. High performance field-effect transistors fabricated with laterally grown ZnO nanorods in solution[J]. Nanotechnology, 2011, 22(18): 5310—5316.
- [96] BAO Y, ZHANG Y H, MA J Z, et al. Controllable fabrication of one-dimensional ZnO nanoarrays and their application in constructing silver trap structures[J]. RSC Advances, 2014, 63: 33198—33205.

基金项目: 国家自然科学基金(21376145); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0885); 陕西科技大学科研创新团队(TD12-03)

收稿日期: 2013-12-16; 修订日期: 2014-07-11

通讯作者: 马建中(1960—), 男, 教授, 现从事有机无机纳米复合材料的制备及机理研究, 联系地址: 陕西省西安市陕西科技大学(710021), E-mail: majz@sust.edu.cn