物理学报 Acta Physica Sinica



控制纳米结构以调控氧化锌的发光、磁性和细胞毒性 章建辉 韩季刚

Tuning the photoluminescence, magnetism and cytotoxicity of ZnO by tailoring the nanostructures

Zhang Jian-Hui Han Ji-Gang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097702 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097702 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097702 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

氧化锌纳米颗粒薄膜的近紫外电致发光特性研究

Near ultraviolet luminescence characteristics of ZnO nanoparticle film 物理学报.2014, 63(15): 157702 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157702

水热合成ZnO:Cd纳米棒的微结构及光致发光特性

Microstructure and photoluminescence of ZnO: Cd nanorods synthesized by hydrothermal method 物理学报.2014, 63(15): 157701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157701

Ag-N共掺p型ZnO的第一性原理研究

First-principles study of Ag-N dual-doped p-type ZnO 物理学报.2013, 62(16): 167701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167701

N 离子注入富氧 ZnO 薄膜的 p 型导电及拉曼特性研究 Study on the p-type conductivities and Raman scattering properties of N⁺ ion-implanted O-rich ZnO thin films

物理学报.2013, 62(3): 037703 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037703

ZnO:Sb 薄膜的光致发光及拉曼特性研究

Photoluminescence and Raman properties of Sb-doped ZnO thin film 物理学报.2012, 61(24): 247701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.247701

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

控制纳米结构以调控氧化锌的发光、 磁性和细胞毒性^{*}

章建辉† 韩季刚

(南京大学物理学院,固体微结构物理国家重点实验室,南京 210093)(2015年3月16日收到;2015年4月23日收到修改稿)

氧化锌 (ZnO)纳米材料因其在 UV 激光器、发光二极管、太阳能电池、稀磁半导体、生物荧光标示、靶向药物等领域中的广泛应用而成为最热门的研究课题之一.调节和优化 ZnO 纳米结构的性质是 ZnO 的实际应用 迫切所需.在此,通过发展聚乙烯吡咯烷酮导向结晶法、微波加热强制水解法、表面活性剂后处理法,成功地 制备出了尺寸、表面电荷或成分可调的球、半球、棒、管、T 型管、三脚架、片、齿轮、两层、多层、带盖罐子、碗等一 系列 ZnO 纳米结构.通过简单地改变 ZnO 纳米粒子的尺寸、形貌和表面电荷或成分,有效地调控 ZnO 本身的 发光强度和位置,并近 90 倍地增强了荧光素染料的荧光强度;诱使了强度可调的室温铁磁性;实现了对 ZnO 纳米颗粒的细胞毒性的系统性调控.

关键词:氧化锌纳米结构,光致发光,铁磁性,细胞毒性 **PACS:** 77.55.hf, 78.55.-m, 96.12.Hg

1引言

氧化锌(ZnO)是一种两性白色氧化物(俗称锌 白), 既可溶于酸, 也可溶于强碱, 但难溶于水. ZnO 晶体主要有两种结构, 六方纤锌矿^[1] 和立方闪锌 矿. 另外在10¹⁰ Pa的高压下氧化锌也能形成氯化 钠式的八面体结构^[2].纤锌矿结构氧化锌最稳定, 因此最为常见. 它的结构有中心对称性但没有轴对 称性,点群为6mm (赫尔曼-莫甘记号表示)或C6v (熊夫利记号表示), 空间群为P63mc, 晶胞参数a 等于 3.25 Å, c 等于 5.2 Å, c/a 比率约为 1.60, 接近 1.633的理想六方晶胞比例^[3]. 纤锌矿结构氧化锌 中, 锌与氧是以离子键形式进行键合的, 其中锌 离子和氧离子半径分别为0.074和0.140 nm^[4].如 图1所示, 锌离子和氧离子占据的晶格位置分别是 (1/3, 2/3, 0)和(1/3, 2/3, 0.3817). 每个锌离子或 氧离子都与相邻的离子以sp3方式杂化组成以其为 中心的四面体结构^[5,6].在晶体内部, 锌离子和氧

DOI: 10.7498/aps.64.097702

离子的配位结构是连续对称的. 然而在晶体表面,晶格出现断面,氧离子或锌 离子的配位不能够保持而出现悬空键.不同的断 面将表现出不同的特性,如锌离子终结的(0001)晶 面呈现正极性,氧离子终结的(0001)晶面呈现负极 性,而锌氧离子共存的(011)晶面则没有极性.当

氧化锌晶体尺寸很大时,晶体表面离子与晶体内部

离子的数目比例非常小,表面断面的特性对晶体的





* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB932304)、新世纪人才项目和自然科学基金地区项目(批准号: 61264008)资助的课题. †通信作者. E-mail: zhangjh@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

整体性质影响微乎其微,可以忽略. 然而,当晶体的尺寸不断减小到纳米尺度时,晶体表面断面的比例变得非常大,表面结构特性可以显著影响甚至完全改变晶体本身原来的属性. 因此通过控制氧化锌的纳米结构,如尺寸、形貌或表面晶面取向、表面成分、表面电荷等,可以大幅度地调节或改变氧化锌的性质特性,从而获得应用所需要的发光^[5,7,8]、荧光增强^[9]、铁磁性^[10-12]、细胞选择毒性等^[12-15].

已报道的有关氧化锌纳米结构的合成和调控 的方法非常多,主要可以分为三类:固态烧结法(如 sol-gel法^[16])、气相沉积法^[17]和湿化学合成法(如 电化学沉积法^[18]、水热法或溶剂热法^[19]、生物模拟 合成法^[5]、微波加热水解法^[11,12]、微乳液法等^[20]). 湿化学合成法因具有经济、产量高、产品尺寸形 貌可控性强等优点而受到最为广泛的研究.如, Ghosh等^[21]通过改变醋酸锌和氢氧化钠的比例和 反应试剂,用水热法制备了不同尺寸的氧化锌纳米 球、棒和六边形片等. Li等^[20]用 NaAOT 微乳液方 法合成了单晶纳米六边形片和环. 然而, 在大多数 己报道的湿化学法制备纳米氧化锌的过程中,为有 效地控制产物的形貌尺寸和克服产物团聚问题,通 常都会用到昂贵的锌金属有机化合物、各种有机表 面活性剂(如二甲亚砜,十二烷胺等^[22])、不易获得 的人工模板 (如聚苯乙烯单层自组装模板 [23])等其 中一种或多种. 有机表面活性剂通常会吸附到氧化 锌纳米颗粒上而难以完全通过洗涤除去,除非高温 烧结,但高温烧结又通常会改变纳米粒子的尺寸和 形貌. 这些残留的有机表面活性剂不但会影响氧 化锌的性质(如使抗磁性的氧化锌变成铁磁性^[11]), 也可能会给氧化锌纳米粒子带来未知的生物细胞 毒性(如二甲亚砜会刺激眼睛皮肤等)从而影响氧 化锌的大量使用. 针对这个问题, 我们发展了一种 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 经实验证明毒性很低且 生理相溶性好^[15])作为导向结晶剂的方法,成功地 在室温下制备出了各种形貌和尺寸的氧化锌纳米 结构、氧化锌-染料复合纳米结构等^[5,7-9]. 另外在 不使用任何表面活性剂的情况下,发展了微波强制 水解法,制备了表面清洁的氧化锌纳米结构^[12].在 此基础上, 通过改变反应条件或后继处理, 给这些 表面清洁的氧化锌纳米粒子包覆上各种不同溶度 的物质如表面活性剂、氢氧根粒子等,以研究氧化 锌粒子的形貌、尺寸、表面成分、电荷等纳米结构对 氧化锌的发光、磁性、细胞毒性等的影响[11,15].之

所以选择研究氧化锌的发光、磁性、细胞毒性这三种性质,主要基于以下原因:1)氧化锌的发光在激光器、生物荧光标示、紫外光LD和LED等领域有重要的应用;2)在电子传送速度快的氧化锌这种宽带隙半导体纳米结构中引入室温铁磁性,有利于制备出在自旋电子学和信息处理领域中有着重要应用前景的优质稀释磁性半导体;3)研究氧化锌纳米结构的细胞毒性不仅有利于安全大量使用氧化锌纳米结构,而且已揭示的氧化锌纳米结构所具有的细胞选择毒性将有利于发展出靶向药物试剂^[13].

2 实验系统及测量

2.1 实验用的试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, Mw = 15000, K15; Mw = 30000, K30; Mw = 58000, K58; Mw =90000, K90), Zn(NO₃)₂·6H₂O, Zn(Ac)₂·2H₂O, NaOH、三辛基膦 (TOPO)、聚丙烯酸 (PAA, Mw = 1800)、荧光素 FITC、正戊醇、甲醇、无 水乙醇、无水甘二醇、Jurkat T 细胞、10% 胎牛 血清(FBS)、左旋谷酰胺(L-glutamine)、碳酸氢钠、 葡萄糖,羟乙基哌嗪乙磺酸(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid, HEPES)、丙酮酸 钠、Namalwa, Daudi 和Raji B淋巴瘤细胞、左 旋谷氨酰胺(L-glutamin), 1X青霉素-链霉素(1X penicillin-streptomycinx)、磷酸盐缓冲盐水 (PBS), 碘化丙啶(PI)、锚定蛋白(Annexin V), 2', 7'-二 氯荧光素二乙酸酯(2', 7'-dichlorouorescein diacetate, DCFH-DA), 所有试剂均为分析纯, 且在 使用前都没有进一步提纯.

2.2 各种氧化锌纳米结构的制备

2.2.1 PVP导向结晶室温合成氧化锌纳 米结构

纯氧化锌纳米结构的合成:将定量的NaOH 水溶液和Zn(NO₃)₂·6H₂O乙醇溶液在搅拌的情况 下依次加入到20 mL溶解有PVP的正戊醇溶液中, 每次加入试剂后搅拌30 min,然后视合成的氧化 锌最终纳米结构的需要,可以在室温下静置或继 续搅拌数小时到2 d,或放入烘箱中95 °C静置加 热1 d.反应后所得的样品用乙醇通过超声和离 心洗三遍,随后放入烘箱中50 °C 烘干制得粉末 样品.通过改变 PVP 的分子量和用量、NaOH和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 的计量比、反应时间、温度等可以 获得不同尺寸形貌的氧化锌纳米结构.另外,根据 所需产量的要求,反应所使用的试剂用量可以等比 例放大.

氧化锌-染料复合纳米结构的合成:将 0.8 mL 的 3 mM (1 M = 1 mol/L) FITC 乙醇溶液在搅 拌下加入到溶解有 1.0 g PVP 的 100 mL 正戊醇 溶液中. 搅拌 5 min 后,加入 0.8 mL 的 0.25 M Zn(NO₃)₂·6H₂O 水溶液并继续搅拌 30 min,随后 加入 0.8 mL 的 0.5 M NaOH·H₂O 甲醇溶液,搅拌 反应 4 h 后,将获得的产物用乙醇通过超声和离心 洗 3 遍,随后放入烘箱中 50 °C烘干制得粉末样品.

2.2.2 微波加热强制水解法制备表面清洁的 氧化锌纳米球

将 0.5 g Zn(Ac)₂ · 2H₂O 加入到 100 mL二 甘醇后,用微波加热溶液到 180 °C以充分溶解 Zn(Ac)₂·2H₂O. 待溶液冷却到室温后,搅拌下加入 0.8 mL去离子水,搅拌 10 min后,将溶液用微波加 热到 180 °C 反应 6 min.所得产物用乙醇通过离心 和超声洗 3 遍,随后放入烘箱中 50 °C 烘干制得粉 末样品.

2.2.3 调节氧化锌纳米颗粒的表面成分或 表面电荷

对于用 PVP 导向结晶方法制备的氧化锌纳 米颗粒,可以通过改变PVP的含量及NaOH和 Zn(NO₃)₂·6H₂O的计量比来直接改变纳米颗粒表 面吸附的离子, 如氢氧根离子等, 从而直接调节纳 米颗粒的表面成分和表面电荷. 而对于表面清洁 的氧化锌纳米粒子表面成分的调节用的是后继处 理的方法. 首先用表面活性剂的乙醇溶液 (20 mL, 0-80 mg/mL) 在超声下充分分散上述制备的氧化 锌纳米颗粒(约350 mg). 超声50 min 后,将所得产 物用乙醇通过离心和超声洗涤两次,随后放入烘箱 中50°C烘干制得粉末样品.通过改变表面活性 剂的溶度可以调节其在氧化锌纳米粒子表面的包 覆量. 值得注意的是 PAA 的包覆略有不同, 区别在 于用 PAA 和 NaCl (1 mM) 的混合水溶液超声分 散已制备的氧化锌纳米粒子,随后用去离子水洗涤 两次. 此处1 mM NaCl的加入主要是为了有效防 止纳米粒子的团聚而能被充分地分散开. 通过调 节PAA 的溶度来调节其在纳米粒子表面的包覆量, 从而有效地调节纳米粒子的表面电荷.

2.3 氧化锌样品的性能测试

2.3.1 氧化锌样品的微结构测试

所得氧化锌样品的结晶相使用X射线粉末 衍射仪 (Philips X'pert MPD, Cu K_α射线)进行 鉴定. 样品的形貌尺寸用扫描电镜 (SEM/EDS; LEO1530VP) 和透射电子 (TEM, Technai F20, 200 kV)分析. 样品的成分用吸收光谱分析仪(U-3410或UV1800)、 远红外光谱分析仪 (Nicolet 5700或NEXUS870) 和 X射线能谱仪(XPS, VG-ESCALAB-MK-II)进行分析. 在吸收谱分析中, 氧 化锌样品分散到水或其他溶剂中进行测试,所用 的比色皿的光路径长为1 mm(针对吸光度大的样 品)或1 cm(针对吸光度小的样品); 在远红外光谱 分析中,将氧化锌样品均匀沉积到硅片上再进行 测试;在 XPS 分析中,样品的 Zn 2p3/2 峰位置用 C 1s进行标定. 样品的表面电荷用马尔文电位分析 仪 (NanoZS) 加以分析. 所有氧化锌样品均分散成 5 mM的水溶液并恒温在25°C后,再进行表面电 荷测定.

2.3.2 氧化锌样品的光致发光、磁性等物理 性能的测试

根据实验需要,氧化锌样品被均匀沉积到硅 片上或分散到水或其他溶剂中进行光致发光测试. 所用的荧光光谱分析仪为T64000(激发光源为功 率约0.6 W/mm²的442 nm He-Cd激光和功率约 0.25 W/mm²的325 nm He-Cd激光)或F97XP(激 发光源为各种波长的Xe灯光源). 沉积到硅片上的 样品均用激光作为激发光源在室温真空下进行发 光测试,而分散到溶液中的样品均用Xe灯作为激 发光源在室温常压下进行发光测试.所有样品的磁 性均用振动样品磁强计进行磁滞回线测量.

2.3.3 氧化锌样品的细胞毒性测试

将从ATCC购买的Namalwa, Daudi和Raji B 淋巴瘤细胞在37°C和5%CO2的条件下悬浮培养 在RPMI 1640(GIBCO), 10%胎牛血清、羟乙基哌 嗪乙磺酸(10 mM)、左旋谷酰胺(2 mM), 1X青霉 素-链霉素等混合液中.将细胞按每孔1×10⁵个 在96孔板中用刚在磷酸盐缓冲盐水中超声30 min 并离心出来的纳米粒子处理.处理完后,对细胞 用碘化丙啶和锚定蛋白染色,然后用细胞流量计和FlowJo和GraphPad Prism软件统计分析细胞的死亡率.所有的分析结果都重复4次以上.根据边散射强度正比于细胞内部密度的原理,使用细胞流量计的光散射来统计细胞对纳米粒子的内吞数.

3 结果与讨论

3.1 纳米氧化锌的尺寸、形貌、表面成分、 表面电荷等的有效控制

3.1.1 PVP导向结晶法对氧化锌纳米结构 的控制

如图1所示,氧化锌是一种极性晶体,包含 有富锌离子的正极晶面(0001)、富氧离子的负 极性晶面(0001)和非极性的晶面(0110). 一般情 况下,在溶液中,氧化锌的晶体生长速度顺序为 $V_{0001} > V_{01\bar{1}0} > V_{000\bar{1}}$,沿着 c 轴生长的一维结构通 常是氧化锌最常见的形貌[5,7,8,24-28]. 只要能够控 制好3个晶面的生长速度,在理论上我们就可以制 备出任意结构的氧化锌纳米机构.氧化锌中正极性 晶面(0001)的锌离子或负极性晶面(0001)的氧离 子因为缺失或富有电子,容易与溶液中的其他离子 或官能团产生键合反应而将它们吸附到表面. 这些 表面吸附的物质必然会影响对应氧化锌晶面的生 长速度,从而为我们调节氧化锌的晶面生长和最终 纳米结构提供了一种有效的途径. 在此我们选择 用PVP来辅助调节氧化锌的纳米结构,主要基于 PVP的以下几个特点: 1) PVP是一种毒性低且生 理相溶性好的常见聚合物,廉价而且可以广泛地用 在各种反应溶液中; 2) PVP 官能团中的N和O拥 有一对孤立电子,容易与锌离子形成键合反应;3) 重要地, PVP在正戊醇中能够将一定浓度或含量 的水束缚住^[5],这为我们控制氧化锌的生成反应及 最终结构提供了一种特别的方法.因此我们设计了 PVP/水/正戊醇(WPN) 这种独特的反应体系来可 控地合成氧化锌纳米结构,通过改变反应试剂的计 量、PVP的分子量、反应温度、搅拌状况等,获得了 一系列独特的氧化锌纳米结构.

3.1.1.1 PVP的用量对最终氧化锌纳米结构的尺 寸和形貌的调控作用

将0.8 mL NaOH 水溶液(0.15 M)和0.6 mL Zn(NO₃)₂·6H₂O乙醇溶液(0.10 M) 依次加入溶解 有0.2 g K30的20 mL正戊醇溶液,每次加入试剂 后搅拌 30 min, 然后在 35 °C 静置反应 36 h. 如 图 2 (a) 所示, 所得产物 (样品 1) 主要是平均边长 约 145 nm 的六边形纳米片.图 2 (b) 是六边形片 的高分辨率 TEM 图, 插图中的选择面积电子衍射 (SAED) 花样是将电子束垂直打在六边形片平面 上获得的.图内显示的六边形晶格和 0.28 nm 的 晶格条纹间距与 ZnO 的 (100) 晶面相符合.SAED 中的衍射点可以指标化为 10 $\overline{1}$ 0, $\overline{1}$ 100 和 0 $\overline{1}$ 10 等晶 面的映像.这些结果表明所得六边形片平面是 (001) 晶面.XRD 图谱 (图 2 (c)) 确认了这些六边形 片的六角纤锌矿晶体结构 (*P*6₃*mc*, *a* = 0.322 nm, *c* = 0.521 nm).其中 (002) 和 (004) 峰成为主要衍 射峰,表明所得氧化锌颗粒的主要晶面是 (001) 面, 这与上述 TEM 结果一致.





50

60

70

30

40

在保持其他反应条件不变的情况下,将K30的 用量从0.2g减到0.1g后,产物的形貌从六边形片 变成六边形双层结构(HBS,图3(a)),同时氧化锌 的生成温度可以降到33°C.进一步将K30的用量 降到0.05g后,产物保持HBS结构但平均边长减 少到80nm,而且氧化锌的生成要求更高的温度 (38°C)和更长的反应时间(48h).将K30用量从 0.2g增加到0.3g也会抑制反应的进行,即使过了 48h反应也没完成,但最终产物仍然主要是六边 形片(边长约70nm).进一步将K30的用量增加到 0.35g以上,反应被有效抑制,即使在35°C反应了 48h,也只有一些无规则非晶片生成.



图 3 在不同反应条件下合成的代表性氧化锌纳米结构的 SEM 图. 纵横比为 0.5 ((a), 0.1 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 33 °C, 36 h) 和 4 的 ((b), 0.1 g K30, 1.2 mL 0.1 M NaOH, 35 °C, 36 h) 的六边形双层结构; (c) 准多层结构 (1.2 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (d) 有一个赤道带的多层结构 (1.5 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (e) 齿轮 (1.0 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 75 °C, 4 h) (f) 准双层 (1.0 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 80 °C, 8 h); (g) 圆片 (1.0 g K15, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 65 °C, 8 h); (h) 多层 (1.0 g K15, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 95 °C, 4 h); (j) 中心凹陷的六边形双层 (1.0 g K30, 0.4 mL 0.3 M NaOH, 95 °C, 4 h); (k) 戴盖罐 (1.0 g K30, 0.2 mL 0.6 M NaOH, 95 °C, 4 h); (l) 半球形 (1.0 g K30, 0.05 mL 2.4 M NaOH, 95 °C, 24 h);

Fig. 3. SEM images of the typical ZnO nanostructures made with different reaction conditions: Hexagonal bilayer with aspect ratio of 0.5 ((a), 0.1 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 33 °C, 36 h) and 4 ((b), 0.1 g of K30, 1.2 ml of 0.1 M NaOH, 35 °C, 36 h); (c) semi-multilayer (1.2 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (d) multilayer with an equator gap (1.5 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (e) gears (1.0 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 75 °C, 4 h); (f) semi-bilayer (1.0 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 80 °C, 8 h); (g) wafers (1.0 g of K15, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 65 °C, 8 h); (h) multilayer (1.0 g of K15, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 75 °C, 8 h); (i) bowls (0.5 g of K90, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 95 °C, 4 h); (j) hexagonal bilayer with concave centers (1.0 g of K30, 0.4 ml of 0.3 M NaOH, 95 °C, 4 h); (k) capped pots (1.0 g of K30, 0.2 ml of 0.6 M NaOH, 95 °C, 4 h); (l) hemispheres (1.0 g of K30, 0.05 ml of 2.4 M NaOH, 95 °C, 24 h).

3.1.1.2 水的含量对最终氧化锌纳米结构的尺寸、 形貌的调控作用

如上所述,使用 0.1 g K30, 0.8 mL NaOH 水 溶液 (0.15 M), 0.6 mL Zn(NO₃)₂·6H₂O 乙醇溶液 (0.10 M)等条件在 35 °C静置反应 36 h 得到 HBS 氧化锌纳米结构.在此基础上逐渐将反应体系 中的水含量从 0.8 mL 增加到 1.2 mL,所得产物保 持HBS结构,但纵横比(片厚和边长的比例)逐渐从0.5增加到4(图3(b)).进一步增加水含量到1.4 mL以上后,水的含量超过其在WPN体系中均匀分布的上限,水和正戊醇产生相分离,产物形貌不受控制而成无规则分布.保持以上条件不变的前提下,将水的含量从0.8 mL减少到0.4 mL后(注意 NaOH的含量保持不变),氧化锌的生成受到大

幅抑制,即使过了48h都没有反应完全,而且产物的形貌从HBS变成平均边长约50nm的六边形片.进一步将水的含量降低到0.2mL或之下,氧化锌的结晶完全受到抑制,反应48h后只得到一些非晶无定形的产物.

3.1.1.3 反应温度对最终氧化锌纳米结构的尺寸、 形貌的调控作用

通过提高反应温度可以激活上述因PVP和 水用量不足或PVP过量而受到抑制的反应, 这为 我们提供更多的参数来调节氧化锌产物形貌. 第 一, 通过提高反应温度, 可以将PVP的用量范围 扩大到0-2g来控制产物形貌尺寸.例如,设定在 95°C静置反应24h,当将K30的用量从0.05g增加 到1.0g,产物保持HBS结构,但边长可以从40nm 增加到1.2 μm. 进一步增加K30的用量到1.2 g后, HBS结构还是被基本上保持,但六边形的角和边 出现了类似多层结构的形貌,而且中心产生轻微凹 陷(图3(c)). 增加K30的用量到1.5g后,主要产物 变成带有赤道的多层结构(图3(d)).第二,调节温 度本身可以直接调控产物的形貌.例如,使用1.0 g K30时,将反应温度从75°C升到80°C和95°C 可以将氧化锌产物的主体形貌从齿轮(图3(e))变 成准双层(图3(f))和HBS结构.使用1.0gK15时, 将反应温度从从65°C升到75°C和95°C可以将 氧化锌产物的主体形貌从圆片(图3(g))变成带凹 陷中心的多层结构(图3(h))和带凹陷中心和赤道 的多层结构(图3(d)).使用0.5gK90时,将反应温 度从从65°C升到95°C可以将氧化锌产物的主体 形貌从表面粗糙的球变成碗状颗粒(图3(i)). 第三, 提高温度可以使用少量水来调控产物形貌. 当使用 1.0 g K30 时,将水的用量从0.4 mL降低到0.2 mL 和0.05 mL可以将产物的形貌从带凹陷中心的六边 形双层结构 (图3(j))变成带盖罐 (图3(k))和半球 形(图3(1)).

3.1.1.4 PVP的分子量对最终纳米氧化锌结晶温 度的影响

如上所述,不仅PVP的用量对氧化锌产物的 结晶和形貌有决定性作用,PVP本身分子量或链 的长度对氧化锌的结构形成也有重要的影响.因此 我们仔细研究了PVP的用量及分子量对氧化锌结 晶温度的影响.如图4所示,随着PVP用量的增加, 氧化锌的结晶温度刚开始时降低,到了一个极小值 后,反向逐渐增加.另外,随着 PVP 分子量的增加, 氧化锌的结晶温度极小值逐渐降低,表明 PVP 的 分子量越大或分子链越长,在一定浓度的情况下越 有利于氧化锌的结晶.PVP 对氧化锌结晶温度的 以上复杂影响关系可以归因为以下两个原因:一方 面,PVP 在正戊醇中会束缚水分子,这可能会消耗 掉反应生成的水分子而加速 Zn²⁺和 OH⁻⁻反应产 物脱水生成氧化锌的反应,从而提高氧化锌的结晶 反应.当分子量增加时,PVP 对水分子的束缚能 力可能增加,从而进一步提高氧化锌的结晶.事实 上,随着分子链长的增加,PVP 水溶液的黏稠度会 增加^[5],这表明长链 PVP 分子比短链 PVP 分子更



图 4 氧化锌的结晶温度和 PVP 的分子量及用量的关系 Fig. 4. ZnO crystallization temperature as function of the amount of PVP with different molecule weight.



图 5 用水溶液取代戊醇溶液合成的图 2 所示样品 (样品 1) 的对比样品的 SEM (a) 和 XRD (b) 图谱

Fig. 5. (a) SEM image (a) and XRD pattern (b) for the control sample prepared by repeating the synthesis of sample1 (shown in Fig. 2) in water solution. 能束缚水分子.为了确认PVP在正戊醇中对水的 束缚作用可以提高氧化锌的结晶,在此对图2和 图3(d)中显示的样品做了两个对比重复合成实验. 保持其他反应条件不变,只是将正戊醇溶液换成 水溶液.如图5(a)所示,图2所示样品的对比样品 主要是结晶质量很差(见图5(b))的梭形粒子.而 图3(d)所示样品的对比样品则是无定形的非晶样 品.以上对比实验结果充分表明在WPN体系中 PVP对水分子的束缚有利于提高氧化锌的结晶. 另一方面,如前所述,PVP分子中的N和O原子拥 有孤对电子,它们与氧化锌中的锌离子可能会产生 络合作用而将PVP分子吸附到氧化锌的结晶核上, 从而抑制氧化锌的生长.以上两种不同作用的竞争 结果导致了PVP对氧化锌的结晶温度的影响随浓 度的变化产生一个极值.

3.1.1.5 PVP分子对氧化锌纳米结构的调控机理

为了证实氧化锌和PVP分子间可能存在的 络合作用,我们研究了所制备的代表性的氧化 锌样品的红外光谱.为方便分析,也测试了纯 的PVP(K30)和硅片衬底(用于制作氧化锌光谱 样品)的红外光谱.如图6所示,纯PVP在1284, 1427, 1666, 2925 和 3433 cm⁻¹ 显示了特征红外吸 收峰,分别对应PVP分子的N→H—O杂合、吡咯 环、C=O和 C-H的振动及水杂质的 O-H键⁵. 在图2所示的样品(样品1)中,除了在1066和1163 cm⁻¹ 处出现的对应氧化锌晶体多声子的吸收峰 外^[5],还出现了PVP分子的特征红外吸收峰.与 吸收峰保持位置不变,但对应N→H—O杂合、吡 咯环和C=O键的吸收峰分别蓝移到1381,1453和 1728 cm⁻¹. 这种大的蓝移可以归因于 PVP 分子中 吡咯环的O/N与氧化锌中锌离子的络合反应.对 于样品1的对比样品,因氧化锌的结晶质量差,没 有观察到氧化锌晶体的多声子吸收峰. 在样品1及 其对比样品中,除了C---H键外,所有PVP特征吸 收峰的位置和形状都不相同, 这表明在这两个样品 中PVP的吸附形式是不一样的. 图6(b)所示的各 种代表性形貌的氧化锌的红外吸收谱进一步表明, 不同形貌的氧化锌样品具有不同的PVP特征吸收 峰. 这些结果表明在不同的制备条件下, PVP 分子 在氧化锌成核晶体上具有不同的吸附行为,从而导 向氧化锌晶体核生长成不同的纳米结构.



图 6 纯的 PVP (K30)、图 2 所示的样品 (样品 1) 及其在水溶液中合成的对比样品、硅片衬底的红外吸收光 谱 (a);图 3 (a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6), (k)(7) 和 (l)(8) 所示样品的红外吸收光谱 (b) Fig. 6. (a) Infrared absorption spectra of pure PVP (K30), sample1 (shown in Fig. 2), control sample of sample1, and silicon substrate. Infrared absorption spectra (b) for the samples shown in Fig. 3. (a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6), (k)(7) and (l)(8).

根据以上实验结果,我们提出了以下的氧化 锌生长模型.如图7(a)所示,首先,锌离子与PVP 中吡咯环的O/N 作用形成配合物,该配合物和溶 液中的OH⁻离子反应脱水生成ZnO, PVP对水分 子的束缚作用可以加速这一脱水生成反应.但当 PVP的用量小于0.05g时, PVP对水分子的束缚 力太弱,不能够有效地提升氧化锌的结晶反应.当 氧化锌结晶核(图7(b))生成后,通过与锌离子的 络合作用,溶液中的PVP分子优先吸附到富含锌 离子的(0001)晶面上,从而抑制该晶面的生长.如 前文所述,(0001)晶面的生长速度最快,PVP含量 比较低时,氧化锌依然可以生长成常见的一维六方 棱柱结构(如图7(c)).随着PVP的用量增加,它在 (0001)晶面上吸附的量越来越多,从而显著抑制该 晶面的生长,导致生成的一维棱柱结构越来越短. 因为氧化锌的极性结构,短的一维棱柱结构不稳 定,随后氧化锌倾向于在没有吸附PVP的(000ī) 晶面的继续生长,以平衡极性电荷结构,使得产 物结构保持稳定,从而生成HBS结构(图7(d)). 该HBS结构的纵横比随PVP的用量或对(0001) 晶面生长的抑制程度增加而减少.为确认上述 HBS的生成机理,我们分析了HBS的微区EDS(如 图8).如机理所期,HBS片之间界面区域的Zn/O 比例为0.92,表明是富氧的(000ī)晶面,而六边 形表面区域的Zn/O比例为1.12,表明是富锌的 (0001)晶面.



图 7 氧化锌生长模型 (a)通过束缚水分子而加速 PVP-锌离子络合物与氢氧根离子反应的脱水生成氧化锌; (b)起始生成 的氧化锌晶体核具有一个富锌的正极性 (0001) 晶面和富氧的负极性 (000ī) 晶面; (c) 一维六边形棱柱氧化锌结构; (d) 具有 大的纵横比的 HBS 结构; (e) 具有小的纵横比的 HBS 结构; (f) 准双层结构; (g) 薄片结构

Fig. 7. Proposed growth models of ZnO: (a) PVP urges the dehydration of the Zn^{2+} -PVP coordination compound to form ZnO by binding water with PVP; (b) initially formed ZnO nuclei comprising of a positive polar (0001) plane rich in Zn cations and a negative polar (0001) plane rich in O anions; (c) one-dimensional hexagonal prismatic ZnO structure; (d) HBS structure with large aspect ratio; (e) HBS with small aspect ratio; (f) semi-bilayer ZnO structure; (g) thin plate ZnO structure.

当PVP增加到一定量的时候, PVP开始物 理吸附到(0001)晶面上并部分抑制它的生长 (图7(e)),于是生成准HBS结构(图7(f)).当 (0001)晶面上物理吸附的PVP量大到完全抑制 该晶面的生长后,氧化锌只能从侧面生长成六边形 片状结构(图7(g)).当PVP用量大到将所有的氧 化锌核的晶面包裹住后,氧化锌的生长被阻止.通 过实时监测代表性氧化锌纳米结构HBS生长过程 中的SEM图片,发现其他的纳米结构都可以在上 述生长机理的基础上通过老化作用形成.如图9(a) 所示,在用1.0gK30和95°C的反应条件合成HBS 的过程中,反应半小时后的产物主要是单分散的六 边形片,不过在有些片上面已经长出了另外一个小 的六边形片.反应进行1h后,所有先生成的片上 都长出了另外一个小片.反应进行2h后,这些后 期长出的小片快速长大到和起始生长的片差不多 大,从而形成HBS结构.这些HBS结构随着反应 的进行继续长大并在4h后达到最大(图9(b)),表 明氧化锌的生成反应达到终点.继续延长反应时 间后,所生成的氧化锌晶体产生溶解和重结晶的老 化现象. 所得的HBS结构逐渐产生变形, 不仅片 之间的间隙增加,而且片本身中间凹陷成碗的形 状(图9(c)). 氧化锌晶体的溶解优先出现在没有 或只有少量 PVP 吸附保护的 (0001) 和 (0110) 晶面 上. 从图 9(c) 中的颗粒 2 的不同区域的厚度变化可 以看出,从颗粒中心/角到边/边中心,颗粒的溶解 速度增加,这可以归因为晶体的缺陷和悬空键随着 该区域的移动而增加. 这种区域依赖的溶解速度 会优先溶解六边形片的六个角而依次导致齿轮(如 颗粒4)和圆形(如颗粒5)形貌的生成. 当颗粒的溶 解达到饱和后,氧化锌倾向于在颗粒的倾斜面(如 颗粒2) 而不是有 PVP 钝化保护的六边形平面上重 新生长.因为上述取向的溶解和重结晶现象,起始 生成的HBS结构慢慢减少厚度并沿着颗粒边缘往 上生长,从而导致碗型颗粒的产生(如颗粒5).幸 运的是,5种不同的老化程度(分别在图9中用1-5 标示)都在同一个样品中发现.这可能来源于静置 反应中,一些大颗粒会随机沉积在反应容器底部, 与反应溶液的接触面积不同而产生了不同程度的 老化现象.



图 8 HBS 单个颗粒的六边形表面 (a) 和两片之间的连接 界面 (b) 处微区 EDS 谱. 插图表明了所选的区域

Fig. 8. EDS spectra around the hexagonal surface (a) and the interface (b) of an individual HBS. Insets show the corresponding region.



图 9 采用 1.0 g K30 和 95 °C 的反应温度反应 0.5 h (a), 4 h(b) 和 48 h ((c), 1—5 表示不同程度的老化结果) 后 产物的 SEM 图片

Fig. 9. SEM images of the samples made using 1.0 g of K30 at 95 $^{\circ}$ C after reaction of 0.5 h (a), 4 h (b), and 48 h ((c), 1—5 show the different ripening degree).

3.1.1.6 搅拌和非计量对最终氧化锌纳米结构的 尺寸、形貌的调控

如上所述,氧化锌的最终纳米结构取决于起始 生成晶核各个晶面的生长速度比例和后期的老化 程度,因此对反应溶液的搅拌和反应试剂之间的计 量比也必将影响氧化锌的最终结构.采用1.8 mL NaOH 水溶液(0.5 M), 2.4 mL Zn(NO₃)₂·6H₂O乙 醇溶液(0.25 M), 2.4 g K58, 60 mL 正戊醇溶液等 实验条件,在搅拌下反应2 h,所得产物为新颖的三 脚架纳米结构(图10(a)).HRTEM表明该结构是 由3个单晶支架在根部链接而成,这与前面不搅拌 下合成的HBS结构(图3(a),(b)有些类似,只是多 了一根支架.随着OH⁻/Zn²⁺ (NaOH/Zn(NO₃)₂)



图 10 在搅拌下,用 2.4 g PVP 和 1.5 (a), (b), 1.75 (c), (d), 2.0 (e), 2.25 (f), (g), 2.75 (h) 等比例的 OH/Zn²⁺ 所制得样品的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 10. TEM and HRTEM images of ZnO samples made with 2.4 g of PVP and OH/Zn²⁺ ratios of 1.5 (a), (b), 1.75 (c) (d), 2.0 (e), 2.25 (f), (g), and 2.75 (h) under stirring.

比例从1.5增加到1.75, 三角支架的生成受到抑制,末端封闭直径约20 nm的纳米管结构成为主要 产物(图10(c)). HRTEM表明该管的壁由许多约 2 nm 大小的微晶组成(图10(d)). 当OH⁻/Zn²⁺ 比例升到2.0(计量比的比例)后,产物变成纯的大 三角纳米架(图10(e)). 当OH⁻/Zn²⁺ 比例增加 到2.25后,产物变成主要是T型纳米管(图10(f)). HRTEM(图10(g))表明该管的壁也由许多约2 nm 的微晶组成(图10(d)).当OH⁻/Zn²⁺比例继续增 加到2.75后,产物又变成三角纳米架(图10(h)),只 是该结构的支架比上述支架更长,而且直径从根部 到顶部逐渐缩小变成针尖状.以上新的纳米结构 表明搅拌情况下的氧化锌生长与其在静置情况下 有很大不同.为揭示搅拌下氧化锌的生成机理,我 们用TEM检测了管(图10(c))和三脚架(图1(h)) 这两种代表性纳米结构的反应过程产物(刚反应 完10 min).如图11(a),(b)和图11(c),(d)分别所 示,这两种结构的初始产物分别是被无定形鞘包 覆(经XPS验证是由PVP构成的)的不完全结晶的 管(图11(a),(b))和三脚架(图11(c),(d)).这表明 这些新的纳米结构依然是由PVP导向结晶生成的, 只不过是由于搅拌作用改变了 PVP 在氧化锌晶核 各个晶面的吸附方式,从而生成与不搅拌情况下不 同的纳米结构.通过在反应过程中添加 FITC 这种 染料,在相似的反应条件和搅拌下,我们成功合成 了 FITC-ZnO 三脚架复合结构这种新颖的纳米结 构(图 12).XRD 和 HRTEM 结果表明,FITC 均匀 地分散到氧化锌的晶格结构中,从而导致了氧化锌 支架晶格的不连续结构(图 12 (b)),这与纯的氧化 锌支架的连续单晶结构(图 10 (b))不同.



图 11 图 10 (c) 所示的纳米管 (a), (b) 和图 10 所示的三角架 (c), (d) 的反应过程产物 (刚反应完 10 min) 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 11. TEM and HRTEM images of the as-formed nanoparticles after 10 min of reaction for the tube shown in Fig. 10(c) (a), (b) and tripod shown in Fig. 10(h) (c), (d) samples.



图 12 FITC-ZnO 三脚架复合结构的代表性 TEM (a) 和 HRTEM (b) 图, 其中内插图分别是对应的 XRD 和 SAED 图谱

Fig. 12. Typical TEM (a) and HRTEM (b) image of FITC-ZnO tripod-composites. Insets of (a) and (b) show the relevant XRD and SAED patterns, respectively.

3.1.2 微波加热强制水解法制备不含任何表面活性剂的氧化锌纳米结构

为制备出表面清洁的不含任何表面活性剂的 氧化锌纳米颗粒,在此发展了一种微波加热强制水 解的方法.反应在甘二醇为主体的有机溶剂中进 行,甘二醇不仅可以防止氧化锌成核太快产生团聚 现象,而且可以用乙醇从产物中轻松洗掉.而微波 可以均匀快速地加热反应溶液,使氧化锌均匀成 核,得到单分散氧化锌纳米颗粒.如图13所示,所 制得的氧化锌颗粒为平均直径约11 nm 的单分散 纳米球.



图 13 微波加热水解法制备的氧化锌纳米球 TEM 图 Fig. 13. Typical TEM image of the ZnO nanospheres made by the microwave heating assisted-forced hydrolysis method.

3.1.3 纳米氧化锌表面电荷或表面成分 的调控

在水溶液中纯的氧化锌纳米颗粒通常带正电荷^[12,15,29],我们用微波加热合成方法制备的氧化锌纳米球同样带有较多的正电荷,表面电动电势(zetal potential, ZP)高达约21.4 mV,这可能来源于氧化锌晶体(0001)晶面富含的Zn²⁺离子.然而,用PVP导向结晶制备的氧化锌纳米结构却通常

呈现负电性. 如前所述, 通过与锌离子的络合作 用, PVP容易取向吸附到富含锌离子的(0001)晶 面,从而抑制该晶面的生长,富含氧离子的(0001) 更易生长,使最终氧化锌纳米结构呈现负电性.对 于PVP导向结晶方法制备的氧化锌纳米结构,由 于用到了富含离子的试剂,如NaOH,我们只要简 单改变NaOH和Zn(NO₃)₂·6H₂O的计量比,就可 以改变最终氧化锌纳米粒子表面吸附的氢氧根 离子的量,从而改变它们的表面电荷.例如,如 图 10 所示的用 2.4 g PVP 制备的氧化锌纳米结构, 当所用的OH-/Zn²⁺比例从1.5变到1.75, 2.0, 2.25 和2.75后,所得氧化锌纳米粒子的表面ZP相应地 从-4.9 变到-7.6, -12.4, -19.1 和-22.6 mV (见 表1). 在保持与制备图10所示样品相似的条件下, 减少PVP的用量到0.6g以减少PVP对富含锌离 子的(0001)晶面的生长抑制,氧化锌纳米粒子的 表面电荷变为正的. 随着制备所用的OH-/Zn²⁺ 比例从1.6变到2.0和2.67后,所得氧化锌纳米粒子 的表面 ZP 相应地从 19.9 变到 15.3 和 10.5 mV (见 表1). 对于微波加热制备的氧化锌纳米粒子,由于 没有用到含有离子的试剂,我们采用了以PAA对 纳米粒子进行后处理的方法来调控表面电荷. 作为 一种弱酸, PAA 在水溶液中会失去氢离子而呈现负 电性. 失去氢离子的PAA分子吸附到氧化锌粒子 上后,可以使粒子变成负电性.另外,经试验证明, 高达4 mg/mL浓度的PAA不仅对氧化锌的腐蚀性 是可以忽略的,而且对细胞的毒性也是可以忽略 的. 这使PAA非常适合于调控氧化锌纳米粒子表 面电荷,同时保持氧化锌纳米结构的尺寸和形貌不 变,保证了我们能够有效地研究表面电荷对氧化锌

表 1 用不同的 PVP 含量和 OH⁻/Zn²⁺ 比例制备的 ZnO 样品在水洗之前和之后的表面电势 ZP 和基于 XPS 测试结果计算的 N 含量和 O/Zn 比例

Table 1. Zeta potential, N atomic concentrations, calculated O/Zn ratio before and after water washing based on the XPS results of the ZnO samples made with different PVP amounts and OH^{-}/Zn^{2+} ratio.

Sample	PVP/g	$\rm OH^-/Zn^{2+}$ ratio	$\mathrm{ZP/mV}$	N $1{\rm s}/\%$	O/Zn ratio-unwashed	O/Zn ratio-washed
1	2.4	1.50	-4.9	2.28	1.11	0.95
2	2.4	1.75	-7.6	1.88	1.18	0.98
3	2.4	2.00	-12.4	1.31	1.26	1.00
4	2.4	2.25	-19.1	1.26	1.33	1.02
5	2.4	2.75	-22.6	1.15	1.42	1.05
6	0.6	1.60	19.9	0.11	1.13	0.93
7	0.6	2.00	15.3	0.26	1.24	0.99
8	0.6	2.67	10.5	0.49	1.39	1.07

纳米结构的性质影响. 当将用来后处理氧化锌 纳米粒子的PAA浓度从0增加到0.37, 1.0, 3.0和 10 mg/mL后,氧化锌纳米粒子表面吸附的PAA分 子增加,相应地粒子的表面ZP从21.4逐渐降低到 11.1, 1.7, -11.0和-21.6 mV,表明氧化锌的表面 电荷被有效地从正的变成负的. 采用与PAA 后处 理纳米粒子类似的方法,我们使用各种不同浓度的 各种表面活性剂来后处理所制的纳米粒子,从而有 目的地改变它们的表面成分,同时保证氧化锌纳米 结构的形貌和尺寸不变.

3.2 纳米氧化锌的形貌、表面成分、表面电 荷等对氧化锌的光致发光的调控和染 料荧光的增强效应

首先我们检测了 PVP 导向结晶合成的各种代 表性纳米结构的室温PL谱,以研究纳米氧化锌的 形貌和表面成分对PL的影响.如图14所示,这些 样品都只有一个对应于氧化锌本征带隙的自由激 子发射峰.峰的不对称性可归因于硅基片的基线在 短波长处的逐渐翘起. 单片型结构的氧化锌如六边 形片(样品1)和齿轮(线3)拥有相似的发射峰.然 而,当氧化锌纳米结构从单片变成双层、多层、碗 状,发射峰红移并且变宽.因为这些结构的纯纤锌 矿结构和大的尺寸,可以排除杂质和量子效应的干 扰^[5]. 如图8所示, 因氧化锌的极性结构, 所制备 的HBS 粒子的成分随区域不同而不同.因此,根 据以上阐述的生长机理,随着氧化锌的结构从单层 变成双层、多层、碗状,氧化锌颗粒内部的成分不 均匀应该逐渐增加. 而成分不均匀性对氧化锌的 光致发光有重要的影响^[5,30],因此上述氧化锌粒子 的发光峰随纳米结构的变化可以归因于形貌变化 所导致的成分不均匀.为进一步验证这个结论,我 们刻意改变氧化锌合成反应的试剂OH-/Zn²⁺计 量比以改变氧化锌产物的表面成分,以期调控氧化 锌的光致发光性质.如图 15(a) 所示,用 0.6 g PVP 和计量比(OH⁻/Zn²⁺ = 2)合成的氧化锌产物在 约356 nm有一个对应于氧化锌本征带隙的自由激 子发射峰. 用非计量比 (OH⁻/Zn²⁺ = 1.6, 2.67) 合成的氧化锌产物也有一个对应于氧化锌本征带 隙的自由激子发射峰,但峰的位置显著地红移到 372 nm 处. 这种非计量比引起的能带窄化效应得 到了吸收谱(图15(b))的证实.如表1所示, XPS 测试结果表明,非计量反应使得最终生成的氧化锌

产物表面的O/Zn比例出现非计量,这可能会导致 氧化锌的导带降低或价带的提升^[31],从而窄化氧 化锌的能带结构.以上结果清楚表明,通过引入非 计量,或者调控氧化锌纳米粒子的成分分布,可以 显著地调控氧化锌的光致发光,这为氧化锌的发光 调控提供了一种新方法.



图 14 图 3 (a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6) 和 (k)(7) 所示的代表性 PVP 导向合成的氧化锌纳米结 构、样品 1 和硅片衬底的室温 PL 图

Fig. 14. Room-temperature PL spectra for silicon substrate, sample1, and the samples (made by PVP) shown in Fig. 3. (a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6) and (k)(7).



图 15 用 0.6 g PVP 和不同的 OH⁻ /Zn²⁺ 制备的 ZnO 样品的 PL 谱 (a) 和吸收谱 (b)

Fig. 15. PL (a) and absorption (b) spectra of ZnO samples made with 0.6 g of PVP and different $\rm OH^-/Zn^{2+}$ ratios.

为了有效地研究表面电荷对氧化锌发光的影响,我们选择了用微波水解方法制备的表面清洁的 氧化锌纳米球作为表面电荷的调控对象,以免氧 化锌表面的残留物如PVP产生干扰.如图16所示, 所有具有不同表面电荷的氧化锌纳米球都只有一 个对应于本征带隙的自由激子发射峰,而且峰的位 置相同. 对应地, 这些样品的吸收谱具有相同的吸 收边.这些结果不仅表明不同浓度的PAA包覆没 有改变氧化锌纳米球的尺寸而引起量子尺寸效应 改变发光峰位置,而且表明表面电荷的变化不会影 响氧化锌纳米结构的能隙,然而,随着表面ZP从 21.4 mV逐渐降低到-21.6 mV,发光峰的强度先是 快速降低,在1.7 mV(接近中性)时达到一个最低值 (约起始值的1/25),随后开始反向缓慢增加. 这表 明无论是正的还是负的表面电荷都能增加发光峰 的强度,但正电荷增加的更显著.类似地,Richters 等^[32]发现将氧化锌纳米线内嵌在PAA 中后可以 增强氧化锌的发光强度. PAA包覆导致的电子结 构变化应该是氧化锌的发光增强的主要原因. 虽然 表面电荷增强氧化锌发光的机理有待进一步研究, 然而这为调控氧化锌的发光提供了一种新思路.



图 16 具有不同表面电荷的氧化锌纳米球的 PL 谱 (a) 和 吸收谱 (b)

Fig. 16. PL (a) and UV-Vis absorption (b) spectra of ZnO nanospheres with different surface charge.

众所周知, 通过偶极耦合作用, 受激发的发色 团能够将能量迁移到与它相距1—10 nm 间的基态 发色团^[9,33]. 这种色团间的能量传输将导致荧光自 猝灭而大幅降低发色团的发光效率.因此有效地 隔开发色团是保证高效荧光的基础.如图11所示, 利用PVP导向结晶的办法,我们首次将FITC染料 分子均匀地分散到氧化锌的晶格中,成功地隔开染 料分子以避免它们间的能量传输,近90倍地增强 了染料的荧光强度(如图17).根据PL谱和吸收谱 的结果,与没有氧化锌纳米粒子生成的模拟溶液相 比,FITC-ZnO复合纳米结构的生成使FITC的荧 光量子产率提高到2.25倍.量子产率是根据公式

$$\phi = \phi_R \times \frac{\operatorname{Int} \times A_R \times n^2}{\operatorname{Int}_R \times A_\times n_R^2}$$

进行推算的.其中φ是量子产率,Int是荧光峰面积,A是在激发波长处的吸光度,n是样品的折射率,角标R代表各自的参比物数值.因此真实和模拟完全反应溶液的量子产率比例R_φ可用公式

$$R_{\phi} = \frac{\text{Int}_{\text{com}} \times A_{\text{moc}} \times n_{\text{com}}^2}{\text{Int}_{\text{moc}} \times A_{\text{com}} \times n_{\text{moc}}^2}$$

计算. 其中,角标 com 和 moc 分别表示复合纳米 结构和模拟样品. 因为没查到 FITC 的折射率,计 算时把真实和模拟反应完全溶液的折射率近似相 等. 这种近似考虑基于以下两个原因: 1)氧化锌 的折射率2.02 与溶液主体正戊醇的折射率1.41 相 差不太大; 2)反应完全后,即使是100%的产率,溶 液中出现的 ZnO-FITC 复合物的比例也非常低(约 8.9 mM,见实验部分). 这么低的比例对整个溶液 折射率造成的影响可以忽略不计.



图 17 合成 FITC-ZnO 纳米三脚架的反应完全溶液 (a) 和对比模拟反应溶液((b), 不加 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 NaOH)的 PL 谱

Fig. 17. PL spectra of the completed reaction solution (a) for FITC-ZnO nanotripods and the control mock completed reaction solution ((b), without adding either $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ or NaOH).

3.3 纳米氧化锌的表面电荷对氧化锌纳米 粒子的磁性调控

因为没有静的自旋磁矩,氧化锌本身是抗磁 性的,没有铁磁性. 然而,对于表面占比巨大的氧 化锌纳米粒子,表面出现的杂质将显著地改变氧 化锌的电子结构,诱使铁磁性的出现.例如,Liu 等^[34]用第一性原理计算了表面NH₃的包覆对氧化 锌纳米粒子的磁性影响,发现 NH3 会吸附在氧化 锌(0001)晶面上的Zn离子位置上,并将电子传输 给Zn离子,使NH₃的N原子上出现带有少量自旋 态的 2p 空穴. 实验上因 Ag^[35], ZnS^[36], TOPO^[37] 等包裹诱使氧化锌纳米粒子出现的铁磁性,也被归 因于氧化锌核与包覆物间产生的电荷传输.为直 接研究氧化锌纳米粒子表面电子结构的重构对铁 磁性的影响,我们系统地研究了表面电荷对氧化 锌纳米粒子磁性的影响.为避免其他杂质的干扰, 我们选用微波加热合成的表面清洁的氧化锌纳米 球(图13)作为核,包覆上不同浓度的PAA,以保持 氧化锌纳米粒子的形貌尺寸不变,系统地将氧化 锌纳米粒子的表面电荷从正的逐渐变成负的. 如 图 18 所示,随着氧化锌纳米球的表面电荷 ZP 值从 21.4逐渐降低到11.1, 1.7, -21.6 mV, 样品的饱和 磁化强度先增加,然后降低. XPS结果发现随着 PAA包裹浓度的增加, Zn 2p3/2峰向结合能低的 方向移动,表明ZnO纳米球从包覆的PAA接受了 电子,从而导致了非配对电子和观察到的磁性变 化[12]

为进一步探索表面电子迁移对氧化锌纳米粒 子铁磁性的影响,最近我们系统地研究了氧化锌 纳米球内核和包覆分子间的电子传输数目对磁性 的影响.图19显示了ZnO纳米球的饱和磁化强度 *M*s随着由不同浓度TOPO, PVP, PAA的包裹所 诱使的Zn 2p_{3/2} XPS峰漂移值的变化关系.如图 所示,随着Zn 2p_{3/2} XPS峰向低的结合能方向漂 移的增加,也就是包覆物向氧化锌核传输电子数目 的增加,被不同表面活性剂包裹的纳米粒子的*M*s 都是先增加,到了一个最大值后降低,然后重复这 种变化趋势.这些结果清楚地表明氧化锌纳米球的 磁性会随着表面包覆物给予电子数目的增加而呈 现涨落性变化.另外我们也注意到纳米球的磁性随 着电子传输数目的涨落频率因包覆的表面活性剂 不同而不同.这可归因于不同的表面活性剂的官能团具有不同的电负性^[38],从而与氧化锌核产生不同的作用强度和价键结构.



图 18 具有不同表面电荷 (ZP 值)的 ZnO 纳米球的磁化回滞曲 线. 插图是 ZP 为 17.1 mV 的 ZnO 纳米球的低场磁化回滞曲线, 以显示典型的回滞环. 所有曲线都扣除了抗磁或顺磁的背景

Fig. 18. Magnetization versus magnetic field for the ZnO NPs with different SC. The magnetization versus magnetic field in the low-field region magnetization for the ZnO NPs with ZP of 17.1 mV is shown in inset to show the typical hysteresis loop. The diamagnetic/paramagnetic background was subtracted for all the curves.



图 19 ZnO 纳米球的饱和磁化强度与由不同浓度 TOPO, PVP, PAA 的包裹所诱使的 Zn $2p_{3/2}$ XPS 峰漂移值的关系 Fig. 19. ZnO NP M_s versus the Zn $2p_{3/2}$ XPS peak shift induced by the capping of TOPO, PVP, and PAA at different concentrations.

为了从理论上解释氧化锌纳米粒子的磁性随转移电子数目发生的涨落现象,我们用第一性原理计算优化了表面覆盖有一个TOPO分子的氧化锌纳米球模型的结构和电子密度分布.如图20所示,因纳米球和TOPO分子的作用,纳米球的几个O原子被拉向TOPO分子.这些O原子都带有致密的电子云,表明有净的电子从TOPO转移到纳米球.据此,我们用第一性原理计算了纳米球的自旋随获得的电子数的变化关系.我们用带有不同



图 20 (a) 用第一性原理计算优化的覆盖有一个 TOPO 分子的 ZnO 纳米粒子的结构和电子密度分布. 灰蓝、红色、紫色、灰色和白色球分别代表 Zn, O, P, C和H等原子. (b)—(f) 得到不同转移电荷 Z 的 ZnO 纳米粒子的整体自旋密度,费米能量设为零. (g) ZnO 纳米粒子的自旋随获得的转移电子数的变化关系

Fig. 20. (a) Optimized structure and electron density distribution of a ZnO NP with an adsorbed TOPO molecule, taken from the first-principle calculation. The gray-blue, red, violet, gray, and white balls represent Zn, O, P, C, and H atoms, respectively. (b)—(f) Integrated density of spin of a ZnO NP with different transferred charges Z given in the legend. The Fermi level is at the zero energy. (g) The variation of spin in the NP with transferred charge.

电荷的纳米球来模拟表面活性剂转移给纳米球不同的电子数目.图20(b)—(f)给出了带有不同电荷的氧化锌纳米粒子的整体自旋密度*I(E).I(E)*被定义为

$$I(E) = \int_{-\infty}^{E} \mathrm{d}\varepsilon \left[\rho_{\uparrow}(\varepsilon) - \rho_{\downarrow}(\varepsilon)\right]$$

其中 $\rho_{\uparrow}(\varepsilon)$ 和 $\rho_{\downarrow}(\varepsilon)$ 分别是纳米粒子中电子的自旋 向上和向下的密度.所以*I*(*E*)对应了纳米粒子中 能量低于*E*的电子的全部自旋.*I*(*E*)在费米能级 *E* = 0处的值,正好是能量低于零的态被占据时的 电子的所有自旋. 图 20 (g) 给出了 *I*(*E* = 0) 随电荷 数目的变化关系. 就像预期的一样, 纳米粒子中电 荷数的变化不仅使费米能级发生移动, 而且大幅地 改变了自旋态的密度. 随着电荷数目从零开始增 加, 纳米粒子的自旋不再是零, 而且大小出现震荡 变化, 这与上述实验结果相符. 这些结果表明我们 可以将氧化锌纳米粒子包裹上不同浓度的表面活 性剂以改变它的表面电荷, 进而优化它的磁性.

3.4 纳米氧化锌的尺寸、形貌、表面成分、表面电荷等对氧化锌细胞毒性的调控

我们首先检验了用PVP和变计量合成的氧 化锌纳米结构(如图10和表1所示)对被广泛研究 的淋巴肿瘤细胞 Daudi, Namalwa 和 Raji 的毒性作 用,以研究氧化锌纳米粒子的尺寸、形貌、表面 成分或电荷对细胞毒性的影响和调控作用. 与用 2.4 g PVP 合成的带负电荷的纳米粒子相似, 用 0.6 g PVP 合成的带正电荷的纳米粒子的细胞毒性随 着纳米粒子的浓度和合成用的OH-/Zn²⁺比例增 加而增加,而无视纳米粒子的形貌和尺寸的变化 (见图 21). 如表1 所示, 随着 OH⁻/Zn²⁺ 比例的增 加,纳米粒子表面的 O/Zn 比例增加,这也意味着 粒子表面吸附的 OH-离子量增加. 实验证明即 使是低至0.03 mM 的OH-离子对细胞都是致命 的^[15].因此以上纳米粒子的毒性变化应是由剧毒 的OH-离子浓度变化而主导的.为证实这个结论, 我们对合成的纳米粒子用去离子水额外洗三遍,以 洗去表面吸附的OH-离子及其毒性影响.如所预 期,经过水洗后,纳米粒子表面的O/Zn比例大幅 降低, 而且即使是毒性最强的用最高的OH-/Zn²⁺ 比例 2.75 (sample 5) 和 2.67 (sample 8) 合成的纳 米粒子对Raji细胞的毒性都能被大幅降低到先 前的约1/5(在纳米粒子浓度约为0.02 mg/mL时, 见图22(a)). 需要说明的是纳米粒子表面吸附的 PVP(见表1,根据N含量估算很少)的细胞毒性影 响可以忽略不计,因为实验证明就是高达5 mg/mL 的PVP对细胞的毒性都是难以测试到的^[15].纳米 粒子可能溶解出的Zn²⁺离子对细胞毒性的影响在 此也被排除.因为实验表明,用于测试细胞毒性的 纳米粒子溶液在储存24h并用离心方法去除纳米 粒子后,对细胞不产生明显毒性[15].



图 21 作用 24 h 后, 用 2.4 g PVP(负电性, 实线) 和 0.6 g PVP(正电性, 虚线) 与不同 OH⁻/Zn²⁺ 比例制备的 ZnO 纳米粒子对 Daudi (a), Namalwa (b) 和 Raji (c) 细胞产 生的细胞死亡率

Fig. 21. Following 24 h treatment of NPs at different concentrations, the cell death of B lymphoma cell lines Daudi (a), Namalwa (b), and Raji (c), induced by ZnO NPs made with 2.4 g (negative, solid line) and 0.6 g (positive, dash line) of PVP and different OH^{-}/Zn^{2+} ratios.

经过三遍额外水洗后,先前负电性的 sample 5 (-22.6 mV) 和正电性的 sample 8 (10.5 mV) 都变 成有相似表面 ZP 值 (约 22 mV)的高度正电性.水 洗后,与 sample 8 相比, sample 5 的细胞毒性稍 微高些.这可归因于后者具有更小的尺寸.实 验上确实发现 Raji 细胞对尺寸小的 sample 5 的内 吞率要比尺寸大的 sample 8 高^[15].然而,尺寸更 小的用微波法制备的表面清洁的 ZnO 纳米球 (如 图 13 所示) 拥有与 sample 5 和 sample 8 类似的正 的表面电荷值 ZP (~21.4 mV),却表现了更小的 细胞毒性 (在 0.04 mg/mL 的纳米粒子浓度时只有 ~ 1/3)^[12]. Sample 5 和 sample 8 所具有的针状结 构 (如图 10 所示)可能是导致细胞毒性的主要原因. 相似地,具有绳状结构的碳纳米颗粒被发现比球形碳纳米颗粒具有更高的细胞毒性^[39].



图 22 (a) 作用 24 h 后,不同浓度的用 OH^-/Zn^{2+} 比例为 2.75 (10.5 mV) 和 2.67 (-22.6 mV) 制备的 ZnO 纳米粒子 在水洗前 (实线) 后 (虚线) 诱使的 Raji 细胞死亡率; (b) 水 洗导致的细胞死亡减少率随纳米粒子浓度的变化关系 Fig. 22. (a) Following 24 h treatment of NPs at different concentrations, the cell death of Raji cells, induced by ZnO NPs made with OH^-/Zn^{2+} ratios of 2.75 (10.5 mV) and 2.67 (-22.6 mV) before (solid line) and after (dash line) water washing; (b) the corresponding reduction value of cell death induced by water washing.

从图 8 (b) 可以看出,水洗后,正电性的 sample 8 降低的细胞毒性要比负电性的 sample 5 要大 得多,尤其是在低的纳米粒子浓度区域.这可归因 于水洗前两个样品不同性质的表面电荷.通常细胞 的膜呈现负电性,正电性的粒子会因静电吸引而加 快与细胞的接触而产生毒性,负电性的粒子则会因 静电排斥而延缓粒子与细胞的作用.因此正电性的 sample 8 比负电性的 sample 5 在水洗后降低更多 的细胞毒性.当纳米粒子浓度很低时,纳米粒子与 细胞的距离很大,不易产生作用,静电吸引产生的 毒性加速更明显,从而使水洗后产生的毒性降低更 显著.为进一步明确上述表面电荷的作用,我们检 测了不同浓度的 sample 5 和 sample 8 对 Raji 的细 胞毒性随时间的变化.如图 23 (a), (b) 所示,经过 与细胞作用 10 h后, sample 5 和 sample 8 产生的细



图 23 分别作用 10, 20, 30 h后,不同浓度的用 OH⁻/Zn²⁺比例为 2.75 (10.5 mV, (a))和 2.67 (-22.6 mV, (b))制备的 ZnO 纳米粒子诱使的 Raji 细胞死亡率; (c)将作用时间从 10 h 延长到 20 h 细胞死亡增长率随纳 米粒子浓度的变化关系

Fig. 23. Cell death of Raji cells induced by ZnO NPs made with OH^-/Zn^{2+} ratios of 2.75 (10.5 mV, (a)) and 2.67 (-22.6 mV, (b)) at different concentrations, after treating for 10, 20, and 30 h; (c) the corresponding increase of cell death after prolonging the treatment from 10 to 20 h.



图 24 作用 24 h 后,不同表面电荷的 ZnO 纳米球对淋巴 肿瘤细胞 Namalwa 的细胞毒性

Fig. 24. Following 24 h NP treatment, the toxicity of ZnO nanospheres with different surface charge to B lymphoma cell lines Namalwa.

胞毒性很低而且几乎与浓度无关, 这表明纳米粒子 对细胞的毒性作用需要一定的时间. 当把作用时 间延长到20和30h后,两种样品的细胞毒性都随 作用时间和纳米粒子浓度的增加而迅速增加.对 于正电性的 sample 8, 作用 20 h 产生的细胞毒性与 作用30h产生的细胞毒性非常接近,并且在高的 纳米粒子浓度区域趋近饱和状态. 而对于负电性 的 sample 5, 作用 20 h 产生的细胞毒性比作用 30 h 产生的细胞毒性低得多,而且随着纳米粒子浓度的 增加而继续快速增加.如图23(c)所示,与负电性 sample 5相比,正电性 sample 8因作用时间从10 h 延长到20h而增加的细胞毒性要大得多.这些结 果清楚地表明正的表面电荷可以大幅缩短纳米粒 子与细胞的作用时间,从而导致更高的细胞毒性. 因此我们可以通过简单地调控纳米粒子的表面电 荷,有效地调控纳米粒子的细胞毒性,从而最终实 现靶向药物的制备.如图24所示,通过逐渐降低用 微波法制备的表面清洁的ZnO纳米球(如图13所 示)的表面电荷电势,我们逐步降低了ZnO纳米球 对淋巴肿瘤细胞 Namalwa 的细胞毒性.

4 结 论

设计和制备了各种ZnO纳米结构,通过改变 纳米结构,成功地调控了ZnO的发光、磁性和细胞 毒性.具体的研究结果包括以下五个方面.

1)发展了一种PVP导向结晶的方法,在低至 室温的条件下制备出了尺寸可调的各种单分散 ZnO纳米结构,如球、半球、棒、管、T型管、三脚架、 片、齿轮、两层、多层、夹心层、带盖罐子、碗等.PVP 通过束缚水分子、在ZnO晶核表面取向吸附、构筑 软模板等方式对ZnO的结晶和生长起着主导性作 用.通过简单改变PVP含量、OH⁻/Zn²⁺计量比、 温度、搅拌条件等,就可实现对ZnO纳米结构的尺 寸、形貌、表面成分或电荷的调控.在此基础上,首 次将FITC染料分子均匀掺杂到ZnO纳米晶格中, 制备出了一种新型的ZnO-FITC复合纳米结构.

2) 发展了一种微波加热强制水解的方法, 制备 出了表面清洁不含任何表面活性剂的 ZnO 纳米球, 通过后期 PAA, TOPO 等表面活性剂的处理, 在保 证纳米粒子的形貌尺寸不变的前提下, 成功地实现 了对这类纳米粒子的表面电荷或成分的调控.

3) 通过改变 ZnO 纳米粒子的形貌、尺寸、表面

成分或者电荷,有效地调控了ZnO的发光强度和位置,而且通过有效隔离FITC分子以避免能量传输效应,近90倍地增强了FITC染料的发光.

4) 通过系统改变 ZnO 纳米粒子的表面电荷结构, 诱使和调控了 ZnO 的室温铁磁性, 并通过理论 模拟进一步指出, ZnO 的铁磁性会随着纳米粒子表 面接受电子数目的变化而呈现涨落性变化, 为调控 ZnO 的磁性提供了一种新思路.

5) 发现 ZnO 纳米结构的尺寸、形貌、表面成分 或者电荷对其细胞毒性都有重要的影响. 通过改变 表面电荷, 实现了对 ZnO 纳米粒子的细胞毒性的系 统性调控.

参考文献

- Fierro J L G 2006 Metal Oxides: Chemistry & Applications (Boca Raton: Taylor & Francis Group) p182
- [2] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doan S, Avrutin V, Cho S J 2005 J. Appl. Phys. 98 041301
- [3] Rossler U 1999 Landolt-Bornstein, New Series, Group III (Heidelberg: Springer) p41B
- [4] Klingshirn C F, Meyer B K, Waag A, Hoffmann A, Geurts J M M 2010 Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications (Springer) p9
- [5] Zhang J, Liu H, Wang Z, Ming N, Li Z, Biris A S 2007 Adv. Funct. Mater. 17 3897
- [6] Escudero R, Escamilla R 2011 Solid State Commun. 151
 97
- [7] Zhang J, Liu H, Wang Z, Ming N 2008 J. Crystal Growth 310 2848
- [8] Zhang J, Liu H, Wang Z, Ming N 2007 Appl. Phys. Lett. 90 113117
- [9] Zhang J, Thurber A, Tenne D A, Rasmussen J W, Wingett D, Hanna C, Punnoose A 2010 Adv. Funct. Mater. 20 4358
- [10] Thurber A T, Beausoleil G L, Alanko G A, Anghel J J, Jones M S, Johnson L M, Zhang J, Hanna C B, Tenne D A, Punnoose A 2011 J. Appl. Phys. **109** 07C305
- [11] Zhang J, Xiong S, Wu X, Thurber A, Jones M, Gu M, Pan Z, Tenne D A, Hanna C B, Du Y, Punnoose A 2013 *Phys. Rev. B* 88 085437
- [12] Zhang J, Dong G, Thurber A, Hou Y, Gu M, Tenne D A, Hanna C B, Punnoose A 2012 Adv. Mater. 24 1232
- [13] Hanley C, Thurber A, Hanna C, Punnoose A, Zhang J, Wingett D G 2009 Nanoscale Res. Lett. 4 1409

- [14] Thurber A, Wingett D G, Rasmussen J, Layne J, Johnson L, Tenne D A, Zhang J, Hanna C B, Punnoose A 2012 Nanotoxicology 6 440
- [15] Zhang J, Dong G, Thurber A, Hou Y, Tenne D A, Hanna C B, Gu M, Pan Z, Wang K, Du Y, Punnoose A 2014 Particle & Particle Systems Characterization, DOI: 10.1002/ppsc.201400188
- [16] Joo J, Kwon S G, Yu J H, Hyeon T 2005 Adv. Mater. 17 1873
- [17] Lao J Y, Wen J G, Ren Z F 2002 Nano Lett. 2 1287
- [18] Pradhan D, Su Z, Sindhwani S, Honek J F, Leung K T 2011 J. Phys. Chem. C 115 18149
- [19] Choy J H, Jang E S, Won J H, Chung J H, Jang D J, Kim Y W 2004 Appl. Phys. Lett. 84 287
- [20] Li F, Ding Y, Gao P, Xin X, Wang Z L 2004 Angew. Chem. Int. Ed. 43 5238
- [21] Ghosh M, Raychaudhuri A K 2008 Nanotechnology 19 445704
- [22] Norberg N S, Gamelin D R 2005 J. Phys. Chem. B 109 20810
- [23] Wang X, Summers C J, Wang Z L 2004 Nano Lett. 4 423
- [24] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Webber E, Russo R, Yang P 2001 Science 292 1897
- [25] Park W I, Yi G C, Kim J W, Park S M 2003 Appl. Phys. Lett. 82 4358
- [26] Rensmo H, Keis K, Lindström H, Södergren S, Solbrand A, Hagfeldt A, Lindquist S E, Wang L N, Muhammed M 1997 J. Phys. Chem. B 101 2598
- [27] Song J, Zhou J, Wang Z L 2006 Nano Lett. 6 1656
- [28] Tian Z R, Voigt J A, Mckenzie B, Mcdermott M J 2002 J. Am. Chem. Soc. 124 12954
- [29] Degen A, Kosec M 2000 J. Eur. Ceram. Soc. 20 667
- [30] Xie R, Li D, Zhang H, Yang D, Jiang M, Sekiguchi T, Liu B, Bando Y 2006 J. Phys. Chem. B 110 19147
- [31] Das S C, Green R J, Podder J, Regier T Z, Chang G S, Moewes A 2013 J. Phys. Chem. C 117 12745
- [32] Richters J P, Voss T, Wischmeier L, Rückmann I, Gutowski J 2008 Appl. Phys. Lett. 92 011103
- [33] Helms V 2008 Principles of Computational Cell Biology (Weinheim: Wiley-VCH) p202
- [34] Liu E Z, Jiang J Z 2009 J. Phys. Chem. C 113 16116
- [35] Deng S, Loh K P, Yi J B, Ding J, Tan H R, Lin M, Foo Y L, Zheng M, Sow C H 2008 Appl. Phys. Lett. 93 193111
- [36] Yazaki Y, Suda M, Kameyama N, Einaga Y 2010 Chem. Lett. 39 594595
- [37] Ortega D, Chen S J, Suzuki K, Garitaonandia J S 2012 J. Appl. Phys. 111 07C314
- [38] Liu E Z, Jiang J Z 2009 J. Phys. Chem. C 113 16116
- [39] Xie R, Li D, Zhang H, Yang D, Jiang M, Sekiguchi T, Liu B, Bando Y 2006 J. Phys. Chem. B 110 19147

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Tuning the photoluminescence, magnetism and cytotoxicity of ZnO by tailoring the nanostructures^{*}

Zhang Jian-Hui[†] Han Ji-Gang

(National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China) (Received 16 March 2015; revised manuscript received 23 April 2015)

Abstract

ZnO nanomaterials have been extensively investigated for its broad applications such as room-temperature UV lasers, light-emitting diodes, solar cells, dilute magnetic semiconductors, bio-labeling, and target medicines. Tuning and optimizing the properties of ZnO nanostructures are urgent for the practical applications. Here, the photoluminescence, magnetism, and cytotoxicity of ZnO nanparticles have been effectively tuned by adjusting the nanostructures. Firstly, by developing the novel polyvinylpyrrolidone(PVP)-directed crystallization route, microwave heating-assisted forced hydrolysis method, and post-treating with surfactants, a series of high pure ZnO nanostructures including spheres, semispheres, rods, tubes, T-type tubes, tripods, wafers, gears, double layers, multilayer, capped pots, and bowls with tunable size and surface component/charge has been successfully prepared. The PVP can greatly promote the ZnO nucleation by binding water, and direct the ZnO growth by forming a variety of soft-templates and/or selectively capping the specific ZnO facet which is confirmed by the infrared absorption spectra. Secondly, the band-edge UV emission of ZnO has been greatly modified in both intensity and peak position by simply changing the sizes, shapes, and surface component of the ZnO nanoparticles. However, changing the surface charge of ZnO nanoparticles can only vary the intensity of the band-edge UV emission of ZnO. Significantly, the fluorescence of fluorescein isothiocyanate (FITC) is increased by up to ~ 90 fold through doping the FITC molecules into the ZnO naoncrystals, which can effectively separate the FITC molelcules and avoid the energy transfer and the resulting fluorescence self-quenching. Thirdly, the room temperature ferromagnetism with tunable intensity is induced in the ZnO nanoparticles by coating them with different surfactants at different concentrations. As confirmed by the x-ray photoemission spectra, the coated surfactant molecules can donate electrons to the ZnO nanoparticles and induce the ferromagnetism. The electron number varies with the surfactant and the surfactant concentration, leading to the fluctuant ferromagnetism. The theoretical calculation further reveal the fluctuant nature of ferromagnetism in the ZnO nanoparticles coated with surfactants. This explains the previously reported seemingly irreconcilable ZnO ferromagnetism induced by capping surfactants, and provides a general chemical approach to tuning the ferromagnetism of ZnO nanoparticles by modifying the capping-surfactant concentration. Finally, it is revealed that the shape, size, surface charge/composition, and band-gap of ZnO nanostructures have different influences on the ZnO-induced cytotoxicity. The surface composition or adsorbed species of NPs may contain the toxic matter such as OH- ions that determine the NP-induced cytotoxicity, and should be detected before cytotoxicity assays are conducted. The rod-like NPs are more toxic than the spherical NPs. The positive surface charge can accelerate the nanoparticle-induced toxic action and enhance the cytotoxicity. Compared with the effects of shape and surface composition/charge, the influence of the nanoparticle-size variation on the nanparticle-induced cytotoxicity is less significant, and can be overwhelmed by other factors. These results will be conducible to the cytotoxicity assay and safe usage of ZnO NPs.

Keywords: ZnO nanostructures, photoluminescence, ferromagnetism, cytotoxicity PACS: 77.55.hf, 78.55.-m, 96.12.Hg DOI: 10.7498/aps.64.097702

^{*} Project supported by the National Basic Research Programs of China (Grant No. 2012CB932304), the Program for New Century Excellent Talents, and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61264008).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangjh@nju.edu.cn