

文章编号:1671-6833(2012)02-0055-04

水热法可控合成 ZnO 纳米棒及其光催化性能研究

卢红霞, 於秀君, 韩艳丽, 范冰冰

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为主要原料, 通过简单的一步水热合成路线, 制备出平均直径为 100 ~ 200 nm, 长度为 2.0 ~ 3.0 μm , 沿 [0001] 方向择优生长的 ZnO 纳米棒. 利用 XRD、SEM 和紫外可见光吸收光谱研究了 OH^- 浓度和水热反应时间对产物形貌及光催化活性的影响. 研究表明, 所获得的 ZnO 纳米棒对亚甲基蓝具有良好的光催化活性, 通过调整 OH^- 浓度和水热反应时间可以实现 ZnO 纳米棒的可控合成, OH^- 浓度和水热反应时间对产物的形貌和光催化活性影响显著.

关键词: ZnO; 棒状结构; 水热法; 光催化性能

中图分类号: O643.3, TB34

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.02.014

0 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种性能优异的宽禁带半导体功能材料, 其室温下带隙宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 具有很好的光学、电学、催化特性, 因而在光电、气敏、催化、太阳能电池等众多方面拥有潜在的应用前景^[1]. 近年来, ZnO 纳米材料已成为研究的热点, 各种形貌的 ZnO 纳米结构已经被报道, 如纳米棒、纳米线、纳米带、纳米片、纳米管、纳米螺旋、四足类结构和超结构等^[2-4]. 目前的研究主要集中于通过不同方法制备出性能优良的棒状 ZnO 纳米结构, 采用的主要方法包括溶胶-凝胶法^[5]、气相沉积法^[6]、热解法^[7]、微乳液法^[8]、水热法^[9]等. 其中水热法以其成本低廉、工艺简单和易操作等优点受到广泛青睐.

笔者以硫酸锌和氢氧化钠为主要原料, 通过简单的一步水热合成法可控制制备了棒状 ZnO 一维纳米结构, 研究了 OH^- 浓度、水热反应时间对产物形貌及光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (NaOH , 分析纯, 天津市华东试剂厂); 六次甲基四胺 (又名

HMTA, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司); 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司); 去离子水 (自制).

1.2 实验过程

将 0.005 6 mol 硫酸锌溶于 35 mL 去离子水中配制成溶液, 同时按 Zn^{2+} 与 OH^- 摩尔比值 1:8 将 0.056 mol 氢氧化钠溶于 35 mL 去离子水中; 在磁力搅拌条件下, 将氢氧化钠溶液逐滴滴加到硫酸锌的溶液中; 持续搅拌 10 min 后, 将 0.50 g 六次甲基四胺加入到上述溶液中并持续磁力搅拌 10 min; 然后将混合溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 9 h 后让炉子自然冷却至室温; 将得到的白色沉淀用去离子水和无水乙醇离心洗涤 5 次; 最后, 在真空干燥箱中于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 h, 得到 ZnO 样品.

采用普析 XD-3 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线 (36 kV, 20 mA, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 扫描速率 $4^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$; 采用荷兰 FEI 公司的 Quanta-200 型扫描电子显微镜观察样品的形貌, 加速电压为 20 kV; 利用 UV/V-16/18 型的紫外可见分光光度计测试亚甲基蓝的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 棒状 ZnO 的表征

图 1 为 90 $^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:8$, 反应

收稿日期:2011-11-12; 修订日期:2012-01-07

基金项目:河南省自然科学基金项目(2011B430024)

作者简介:卢红霞(1969-), 女, 河南新乡人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事陶瓷及其复合材料的研究, E-mail:luhx@zzu.edu.cn.

9 h 制得的 ZnO 样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 所制得的样品为六方纤锌矿结构的氧化锌, 其 XRD 图谱与 ZnO 的标准卡片 (JCPDS 36 - 1451) 一致, 并且 XRD 图谱中并没有其它杂质的衍射峰出现, 说明制得的 ZnO 样品很纯净. 此外, 在 XRD 图谱中, 每个衍射峰都很尖锐, 表明 ZnO 样品的结晶度很高.

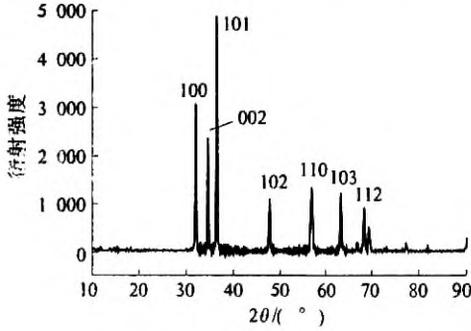


图1 样品的 XRD 图谱

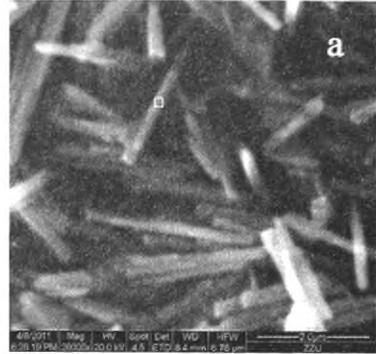
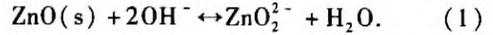
Fig. 1 XRD pattern of ZnO prepared

图 2 是在 90℃, $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:8$ 下所制得 ZnO 粉体的 SEM 照片. 从图 2(a) 中可以看出, 产物是沿 [0001] 方向择优生长的 ZnO 纳米棒, 并且该棒状结构尺寸较为均一, 其平均直径为 100 ~ 200 nm, 长度为 2.0 ~ 3.0 μm. 从图 2(b) 中可以看出, 所得的产物主要由 Zn 元素和 O 元素构成, 几乎没有其他杂质元素存在, 且 Zn 元素和 O 元素的摩尔比为 36.92:41.72, 与 ZnO 的化学计量比较为接近.

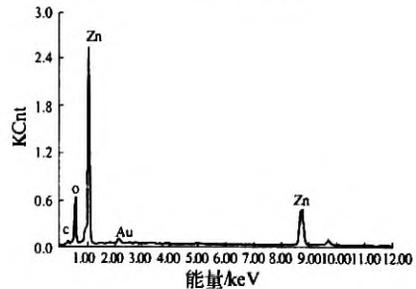
2.2 OH⁻ 浓度对产物的影响

图 3 为 90℃, 反应 9 h, $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-)$ 分别为 1:4, 1:6, 1:12 时所得的样品的 SEM 图谱. 从图谱中可以看出, 当 OH⁻ 浓度较低时, 得到的是片状结构的 ZnO (图 3(a)), 随着 OH⁻ 浓度的提高, ZnO 逐渐变为花状 (图 3(b)), 当 OH⁻ 浓度进一步提高时, 得到的产物为不规则的棒状 ZnO (图 3(c)). 这是因为在 OH⁻ 浓度较低时, ZnO 沿

c 轴的择优取向生长受到抑制, 氢氧根浓度的升高促进了 ZnO 沿 c 轴的择优取向生长, 当氢氧根浓度过高时, ZnO 发生部分溶解, 故得到相对较稀疏的不规则棒状结构. 可能的反应为:



(a) 样品的 SEM 照片



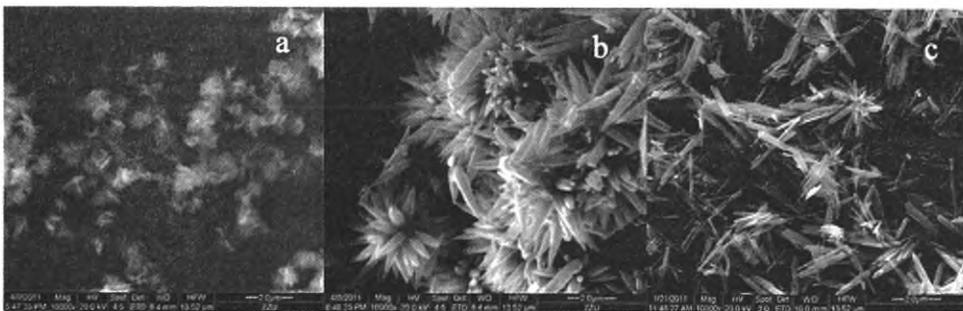
(b) 图(a) 矩形区域的能谱分析

图2 样品的 SEM 图谱

Fig. 2 SEM image of ZnO prepared

2.3 反应时间对产物的影响

图 4 为 90℃ 下, $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:8$, 反应时间 2, 5, 20 h 时所得的样品的 SEM 图谱. 从图谱中可以看出, 当反应时间较短时, 样品由两端尖细中间均匀的棒状结构组装而成 (图 4(a)), 当反应时间为 5 h 时, 组装在一起的 ZnO 纳米棒逐渐分散开, 且 ZnO 纳米棒的一端发生钝化 (图 4(b)), 继续延长反应时间, 得到的样品为两端均一的棒状结构, 但 ZnO 纳米棒的尺寸有所增加.



(a) $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:4$ (b) $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:6$ (c) $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:12$

图3 不同 OH⁻ 浓度得到的样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ZnO prepared at different OH⁻ concentration

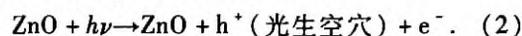
2.4 光催化性能研究

图 5 为 90 °C, 反应 9 h, $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-)$ 分别为 1:8, 1:4, 1:12 时所得的样品在亚甲基蓝溶液中的紫外可见吸收光谱. 从图中可以看出, 当 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-)$ 为 1:8 时所得样品对亚甲基蓝的光催化活性最好, 且开始阶段降解速率较快. 当 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-)$ 为 1:4 时, 对应的是 ZnO 片状形貌, 该 ZnO 纳米片具有很强的吸附性能. 但当接受光照后, 吸附到 ZnO 表面的亚甲基蓝分子脱附, 从而造成避光吸附后的溶液吸光度比光催化的吸光度还要低(图 5(b)). 当氢氧根浓度过高时(图 5(c)), ZnO 纳米棒发生部分溶解, 故其光催化活性降低.

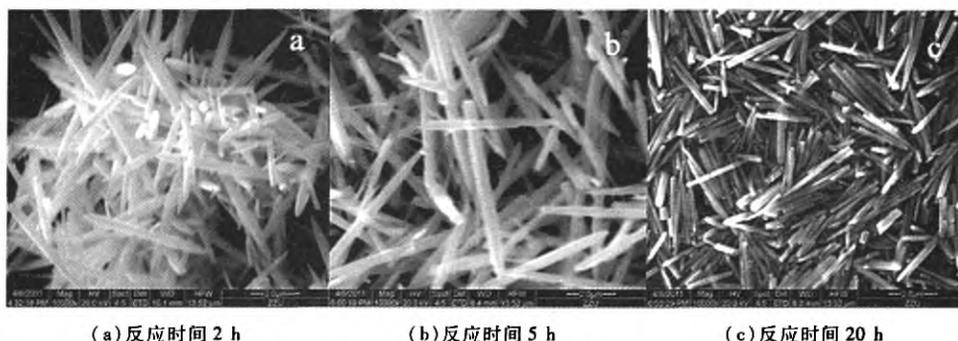
图 6 为 90 °C, $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{OH}^-) = 1:8$, 反应时间为 2 h、20 h 时所得的样品在亚甲基蓝溶液的

紫外可见吸收光谱. 从图中可以看出, 反应时间为 2 h、20 h 时所得的样品对亚甲基蓝溶液的光催化活性要比反应时间为 9 h 得到样品的光催化活性差. 这可能是由于反应时间较短时, 结晶不完善, 缺陷较多, 反应时间较长时部分 ZnO 纳米棒在强碱性水热条件下发生溶解所致.

ZnO 纳米棒的光催化机制可用半导体能带理论来解释. ZnO 纳米棒为半导体, 其禁带宽度 (E_g) 为 3.2 eV, 当紫外光照射 ZnO 纳米棒时, $h\nu$ (光能量) $> E_g$, 则发生反应:



即半导体 ZnO 中处于价带的电子受激跃迁到导带上, 在价带产生光生空穴 (h^+), 光生空穴 (h^+) 本身是强氧化剂, 能将吸附在 ZnO 粒子表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化生成 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基),



(a) 反应时间 2 h (b) 反应时间 5 h (c) 反应时间 20 h

图 4 不同反应时间得到的样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of ZnO prepared at different reaction times

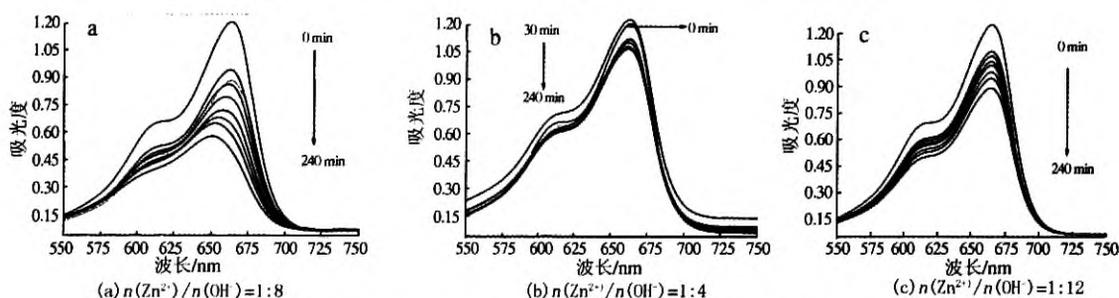


图 5 不同氢氧根浓度所得的样品在亚甲基蓝溶液的紫外可见吸收光谱

Fig. 5 UV-vis absorption spectra of methylene blue trihydrate with ZnO prepared at different OH^- concentration

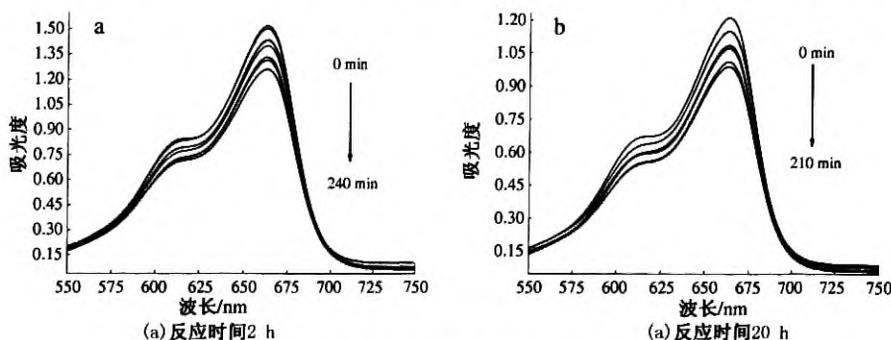
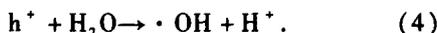


图 6 不同反应时间得到的样品在亚甲基蓝溶液的紫外可见吸收光谱

Fig. 6 UV-vis absorption spectra of methylene blue trihydrate with ZnO prepared at different reaction times

即反应:



缔合在 ZnO 表面的 $\cdot OH$ 为强氧化剂,可以氧化相邻的亚甲基蓝,而且可以扩散到液相中氧化亚甲基蓝,通过一系列氧化过程,将亚甲基蓝最终氧化成 CO_2 和 H_2O ,从而完成对亚甲基蓝的降解.

3 结论

(1)通过一种简单的一步水热合成法,成功制得了分散性良好的 ZnO 纳米棒,该 ZnO 纳米棒沿 c 轴方向取向生长,平均直径为 100 ~ 200 nm,长度为 2.0 ~ 3.0 μm 且结晶良好,无杂质存在,且对亚甲基蓝具有良好的光催化活性.

(2) OH^- 浓度和水热反应时间对产物的形貌以及对亚甲基蓝的光催化活性影响显著.当 OH^- 浓度较低时,得到的是片状结构的 ZnO,其吸附性能较好,光催化活性较弱,当 OH^- 浓度较高时,ZnO 呈现不规则的棒状结构,其光催化活性变弱;反应时间变短或延长时所得样品对亚甲基蓝溶液的光催化活性变差.

参考文献:

- [1] WANG Zhong-lin, SONG Jin-hui. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. Science, 2006, 312(5771): 242 - 246.
- [2] ZHOU Zhao-yi, ZHAO Ya-ping, CAI Zai-sheng. Low-temperature growth of ZnO nanorods on PET fabrics with two-step hydrothermal method [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(14): 4724 - 4728.
- [3] 李世帅, 冯秀鹏, 黄金昭, 等. 简单水热法制备棒状纳米氧化锌及其表征 [J]. 功能材料, 2010, 41(S1): 113 - 116.
- [4] WANG Yan-xiang, FAN Xue-yun, SUN Jian. Hydrothermal synthesis of phosphate-mediated ZnO nanosheets [J]. Materials Letters, 2009, 63(3/4): 350 - 352.
- [5] 曹建明. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 微粉工艺研究 [J]. 化学工程师, 2005(4): 3 - 6.
- [6] YOUSEFI R, KAMALUDDIN B. Dependence of photoluminescence peaks and ZnO nanowires diameter grown on silicon substrates at different temperatures and orientations [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479(1/2): 11 - 14.
- [7] ZHANG Yong-zhe, LIU Yan-ping, WU Li-hui, et al. Effect of annealing atmosphere on the photo-luminescence of ZnO nanospheres [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(9): 4801 - 4805.
- [8] 侯铁翠, 曾昭恒, 于霖, 等. 微乳液法制备纳米 ZnO 粉体的研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(2): 52 - 54.
- [9] 刘斌, 宋玉哲, 陈昊, 等. 水热法制备纳米花状氧化锌及其性能表征 [J]. 功能材料, 2009, 40(S): 798 - 800.

Controllable Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnO Nanorods

LU Hong-xia, YU Xiu-jun, HAN Yan-li, FAN Bing-bing

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: ZnO nanorods with 100 ~ 200nm in diameter and 2.0 ~ 3.0 μm in length along [0001] orientation were prepared with simple one-step hydrothermal method using $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ and NaOH as reactants. Effects of OH^- concentration, reaction time on the morphology and photocatalytic properties of products were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-vis absorption spectra. The results show that ZnO nanorods have good photocatalytic properties to methylene blue trihydrate and the controllable synthesis can be achieved by altering OH^- concentration and reaction time. OH^- concentration and reaction time have great influence on the morphology and photocatalytic properties of products.

Key words: ZnO; rod-like structure; hydrothermal method; photocatalytic property