



均一形貌的 ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能研究

艾仕云^{*1} 金利通² 周 杰¹ 路福绥¹

(¹ 山东农业大学化学与材料学院, 泰安 271018)

(² 华东师范大学化学系, 上海 200062)

关键词: 氧化锌纳米棒; 紫外-可见光吸收; 光催化; 染料降解

中图分类号: O611.4; O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0270-03

Preparation and Photocatalytic Property of ZnO Nanorods with Uniform Morphology

AI Shi-Yun^{*1} JIN Li-Tong² ZHOU Jie¹ LU Fu-Sui¹

(¹ College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Taian 271018)

(² Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract: ZnO nanorods were synthesized from high purity Zn granule by a vapor phase deposition in the Ar + O₂ gas. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The ZnO nanorods were typically 1~2 μm in length and 20~30 nm in diameter with an aspect ratio as high as 20. The UV absorption properties were detected and the results show that the ZnO nanorods have an extremely strong absorption at 200~380 nm wavelength. The results were good when the ZnO nanorods were used as photocatalyst.

Key words: ZnO nanorods; UV absorption; photocatalysis; photodegradation of dyes

自从 1991 年发现碳纳米管^[1]以来,一维纳米材料(纳米线、棒、管)由于其在基础理论研究和潜在应用技术上的双重重要性引起了人们极大的研究兴趣。随着研究的不断深入,各种新颖的一维纳米材料,如非碳纳米管、纳米棒、纳米丝和纳米同轴电缆、纳米带等相继被发现^[2-5]。一维 ZnO 纳米结构是一种具有重要应用价值的半导体材料,广泛用于短波激光器、太阳能电池、表面声波和压电材料^[6,7]。特别是最近 ZnO 纳米线(棒)在室温下光致紫外激光的发现^[6],使 ZnO 纳米线(棒)的制备、表征与相关性能研究受到了人们的特别关注^[5,8-10]。因此从理论与实践上解决有选择、有控制地制备单分散、具有特定形态(包括球形、准球形、棒、管、线形等)的 ZnO 纳米粒子及其复合材料显得越来越重要。本文用气相沉积法

成功地制备了 ZnO 纳米棒,并对其光吸收和光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

氩气(99.99%)、氧气(高纯氧)、高纯锌粒和罗丹明 6G 均为国产分析纯试剂,TiO₂ 纳米粉(P-25,粒径 30 nm)德国 Degussa 公司生产,全部实验用水为二次蒸馏水。

主要仪器有:D8ADVANCE 型全自动 X-射线衍射仪(德国,Bruker axs 公司),JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本,JEOL 公司),CARY50 型紫外-可见分光光度计(美国,Varian 公司)以及实验室自制石英管炉等。

收稿日期:2004-07-12。收修改稿日期:2004-10-26。

国家自然科学基金资助项目(No.20327001)和国家“十五”重点科技攻关基金(No.0359nm002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:ashy@sdaa.edu.cn

第一作者:艾仕云,男,40岁,教授,博士;研究方向:电分析化学和纳米技术。

1.2 纳米 ZnO 棒的合成

在石英舟里加入 20 g 的高纯锌粒,放入水平放置的管式石英炉中,抽出反应炉内的空气,缓慢均匀地充入 Ar/O₂ 混合气体。接通电源,加热升温到 900 ℃,加热 2 min,炉口处出现大量白雾状烟雾,冷却后成棉丝状粉体。

1.3 光吸收性能实验

取适量纳米 ZnO 棒均匀分散在 1:1(v/v)的甘油和水的混合液中(超声波震荡 2 h 分散),用 CARY50 型紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度。

1.4 光催化实验

以罗丹明 6G 的光催化降解为模型反应,评估

纳米 ZnO 棒的光催化活性。罗丹明 6G 为 125 mg·L⁻¹ 的水溶液,pH 值为 6。将纳米 ZnO 棒放入溶液中,磁力搅拌,反应温度为 20 ℃,光源为 11 W 的紫外灯($\lambda_{\text{max}}=253.7$ nm),每次取样 4 mL,用 CARY50 型分光光度计测量不同反应时间反应体系中罗丹明 6G 的浓度变化。在同样实验条件下,以 P-25 纳米 TiO₂ 作对比实验。

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌分析

图 1 为在不同气氛和温度下,制备的一组 ZnO 纳米棒的 SEM 图。

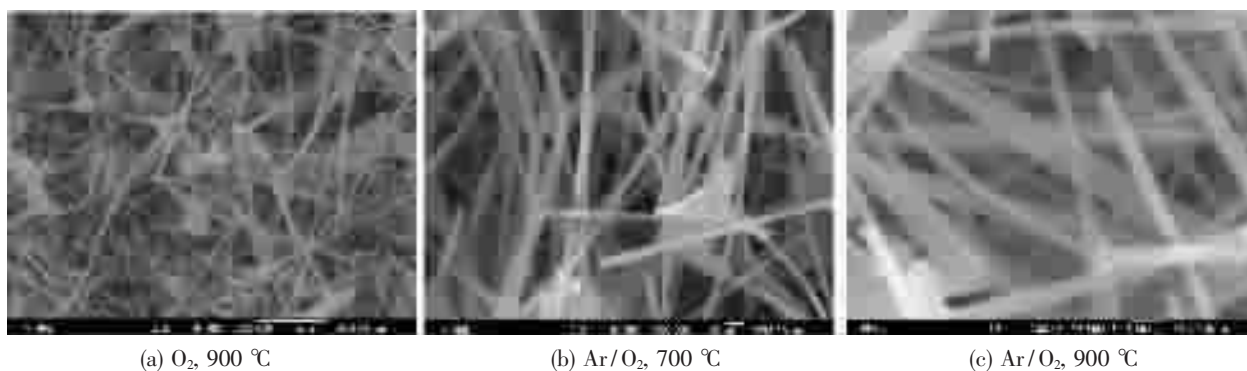


图 1 不同气氛和温度样品的 SEM 图

Fig.1 SEM photographs of samples

在气固反应过程中,控制好反应气氛的稳定、反应温度及反应时间对 ZnO 纳米棒的生成质量有很重要的影响。图 1a 为只通 O₂ 气制备的 ZnO 纳米棒,由于有较多的 O₂ 气与 Zn 反应直接生成 ZnO,使初始 ZnO 纳米棒的直径变粗且不均匀。图 1b 和图 1c 为维持通入 Ar/O₂ 气量 500 mL·s⁻¹,温度分别为 700 ℃和 900 ℃时,制备的 ZnO 纳米棒。由图可知,在 900 ℃时制得的纳米棒虽比 700 ℃时略粗,但制得的 ZnO 纳米棒均匀单一,其直径约为 40~60 nm,长度约为 1~2 μm,长径比超过 20。

据此,我们对 ZnO 纳米棒的生长提出一个可能的解释,它包括 Zn 的气化,



气态的 Zn(沸点为 907 ℃)在实验温度下,立即与 O₂ 反应生成 ZnO。



由反应(2)生成的 ZnO 在衬底上凝结成高密度的纳米级 ZnO 晶核,后续生成的 ZnO 原子到达衬底以后,优先在先前形成的 ZnO 晶核上发生定向粘附并且晶化,沿 ZnO 晶体 c 轴方向生长^[1],最终形成纳

米棒。温度低时,气化不充分,易造成生成物不均匀,温度太高,升华速率太快,由于在炉壁快速冷凝,生长过程过快,而使 ZnO 纳米棒变粗。

2.2 XRD 物相分析

图 2 为所得样品的 X 射线衍射图谱,结果表明产品为氧化锌,图中的峰值表明样品主要是六方晶系的 ZnO 相。

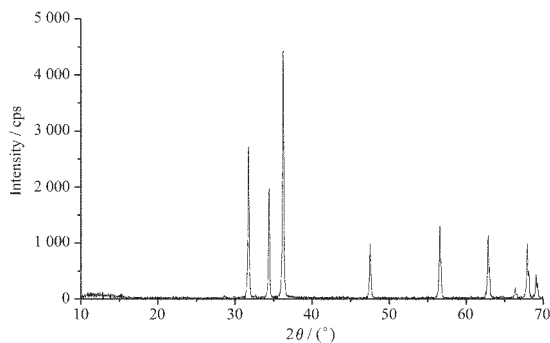


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of sample

2.3 光吸收性能

从图 3 可以看出,ZnO 纳米棒样品从可见光到

紫外光均有不同程度的吸收,在 200~380 nm 范围

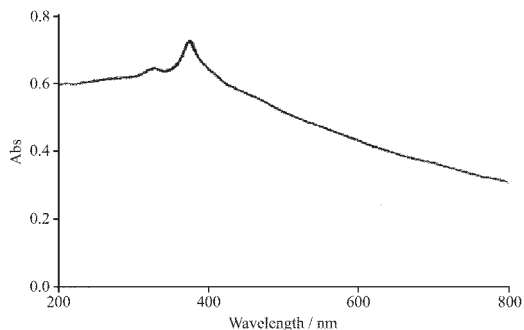


图 3 样品的 UV 吸收光谱

Fig.3 UV absorption spectra of sample

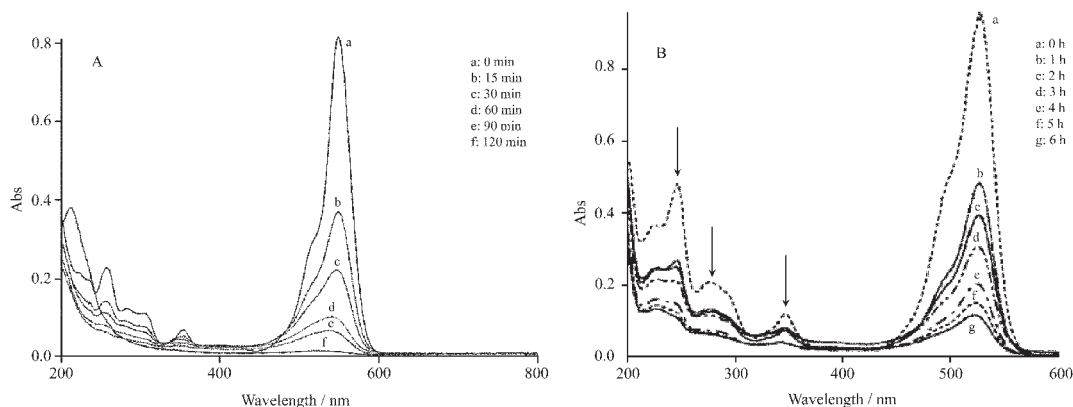


图 4 ZnO 纳米棒(A)和 TiO₂(B)光催化降解罗丹明 6G 的光谱图

Fig.4 Spectra of photocatalytical degradation for rhodamine 6G on ZnO Nano-rods (A) and TiO₂ (B)

3 结 论

采用气相沉积法在 Ar+O₂ 气氛中,900 ℃制备了直径 20~30 nm、长径比超过 20 的氧化锌纳米棒。该样品对紫外光有很强的吸收作用,利用 ZnO 纳米棒作为光催化氧化剂对罗丹明 6G 进行了降解实验,发现它的性能优于纳米 TiO₂。

参考文献:

[1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56~59
 [2] Nasreen G C, Luyken R J, Cherrey K, et al. *Science*, **1995**, **269**:966~967
 [3] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitt D J, et al. *Science*, **1995**, **267**:222~225
 [4] CHEN Jun(陈 军), LI Suo-Long(李琐龙), GAO Feng(高

内具有强烈的吸收峰,表明用此法制备的 ZnO 纳米棒有较强的紫外光吸收性能。推测这主要是由于量子尺寸效应导致氧化锌纳米棒的电子能级发生了变化所致。根据这一特性,可以利用 ZnO 纳米棒作为光催化剂氧化有机物。

2.4 光催化性能

图 4A 给出了 ZnO 纳米棒在光催化降解过程中罗丹明 6G 的吸收光谱随光照时间的变化情况。由图 4A 可知,在整个吸收光谱范围内,罗丹明 6G 的吸光度也是随光照时间的增加逐渐降低,且其降解速度比纳米 TiO₂ 快的多(图 4),只需要 2 h,罗丹明 6G 就可以完全降解。

峰). *Zhongguo Kexue(B Ji)* (*Science China(Series B)*), **2002**, **32**:515~518

[5] Huang M H, Wu Y, Feick H, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**: 113~115
 [6] Beermann N, Vayssieres L, Lindquist S E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:2456~2461
 [7] Huang M, Mao S, Feick H, et al. *Science*, **2001**,**292**:1897~1899
 [8] SONG Xu-Chun(宋旭春), XU Zhu-De(徐铸德), CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:186~190
 [9] Sun X M, Chen X, Deng Z X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **78**:99~104
 [10] Liu Y K, Liu Z H, Wang G H. *J. Crystal Growth*, **2003**,**252**: 213~218
 [11] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. *J. Crystal Growth*, **1999**, **203**:186~196