

溶胶-凝胶法制备一维 ZnO 纳米棒 及其光学性能研究

樊英鸽

(陕西国防工业职业技术学院, 西安 710300)

摘 要 以乙酸锌、草酸为主要原料,采用溶胶-凝胶法,通过在反应体系中添加不同类型的添加剂聚乙二醇-2000(PEG-2000)及三乙醇胺合成了一维 ZnO 纳米棒,考察了添加剂种类和数量对纳米 ZnO 形貌的影响。利用 X-射线衍射仪和透射电子显微镜对纳米 ZnO 的形貌及晶体结构进行了表征,利用荧光分光光度计以及紫外分光光度计对纳米 ZnO 粒子的光致发光性能及光催化性能进行了表征。结果表明:在溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 的反应体系中,添加剂的种类和用量对纳米 ZnO 的形貌和晶粒尺寸有一定的影响。ZnO 纳米棒的荧光强度受制备过程中添加剂的种类和用量影响;在纳米 ZnO 制备过程中增大三乙醇胺的添加比例,所得一维结构纳米 ZnO 的光催化性能显著提高。

关键词 一维 ZnO, 纳米棒, 溶胶-凝胶法, 光学性能

Study on preparation and optical property of one-dimensional ZnO nanorod by sol-gel dip coating

Fan Yingge

(Shaanxi Institute of Technology of National Defense Industry, Xi'an 710300)

Abstract One-dimensional ZnO nanorods were synthesized by using zinc acetate and oxalic acid as the main raw materials by sol-gel method, with adding different additives such as polyethylene glycol (PEG-2000) and triethanolamine to the reaction system. The effect of different additives on morphology of nano-ZnO was studied. The morphology and crystal structure of sample were characterized by X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy. The results showed that the morphology and size of nano-ZnO varied with the kind and amount of additives. The photoluminescent property and photocatalytic activity of nano-ZnO were studied by fluorescence spectrophotometer and ultraviolet spectrophotometer. The results showed that the fluorescence intensity of nano-ZnO was influenced by the kind and amount of additives, and the photocatalytic activity of nano-ZnO increased with the increase of triethanolamine. The related influence mechanism was discussed simply according to the reference also.

Key words one dimensional ZnO, nanorod, sol-gel method, optical property

近年来,大量合成有机物的广泛使用,产生了大量稳定、难降解的废料,对水体造成严重污染,对水体中有机物的处理是当今人们面临的一大难题。光催化材料已广泛应用于有机污水的处理,目前应用最广泛的是纳米 TiO_2 ,而 ZnO 与 TiO_2 具有相似的禁带宽度,其光催化性能也相似,同时 ZnO 的成本低,在一定环境下对有机物的降解不亚于 TiO_2 ,这使人们更趋向于研究 ZnO 的光催化性能^[1]。

一维纳米 ZnO 具有独特的形貌和优异的性能,还具有特殊的表面效应和体积效应,因此表现出奇

特的机械物理化学特性,使其在电子传输和纳米器件组装等方面有很广泛的应用^[2-4]。另外,纳米 ZnO 荧光材料和传统荧光材料相比,具有毒性低、热稳定性好和抗漂白能力强等优点,所以利用合成荧光可调的 ZnO 纳米材料作为生物标记材料成为当今的热点^[5-6]。ZnO 晶体有很高的激子激活能(60meV),ZnO 颗粒和薄膜在室温下有高效的激子发射和紫外发光^[7]。正是由于一维纳米 ZnO 材料存在着广泛的应用并拥有上述特性,使得一维纳米 ZnO 材料成为研究者关注的重点。

本研究采用溶胶-凝胶法,通过在反应体系中添加表面活性剂或有机添加剂制备一维 ZnO 纳米棒,考察不同种类、不同用量的添加剂对纳米 ZnO 粒子生长、形貌的影响,并对其光学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

聚乙二醇-2000(PEG-2000);三乙醇胺;乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$;草酸;无水乙醇。

1.2 纳米 ZnO 的制备

称取 5.5g 0.025mol/L 乙酸锌,按照乙酸锌:PEG-2000=1:0、1:0.05、1:0.1 和 1:0.2(摩尔比,下同)的比例分别添加 PEG-2000,混合均匀后分别溶于含有 100mL 无水乙醇的四口瓶中加热搅拌,80℃左右回流 2h,直至乙酸锌完全溶解,得到乙酸锌醇溶液。再称取 3.15g 草酸,溶于 50mL 无水乙醇中,将配制好的草酸醇溶液缓慢滴加到所制乙酸锌醇溶液中,溶液逐渐变浑浊,80℃下保温反应 0.5h,即形成溶胶,减压过滤,得到凝胶。最后,将凝胶分别用蒸馏水和乙醇各洗涤两次,于 80℃干燥 1h。调节马弗炉温度恒定于 500℃,将干燥后的凝胶煅烧 2h,得到淡黄色的纳米 ZnO 粉体,自然冷却,淡黄色慢慢褪去。将煅烧后的 ZnO 粉体再分别用蒸馏水和乙醇各洗涤两次,然后在 80℃下干燥 1h 得到纳米 ZnO 样品,装瓶待用。

同样,采用乙酸锌:三乙醇胺=1:0.2 和 1:0.5 按照上述步骤制备纳米 ZnO 样品待用。

1.3 纳米 ZnO 的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,Y-2000 型,丹东奥龙射线仪器有限公司)表征粉体的物相结构;采用透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型,日本电子公司)观察粉体的微观形貌;采用荧光分光光度计(F-4600 型,日本日立公司)对纳米 ZnO 的光致发光性能进行表征;采用紫外-可见分光光度计(UV-7504c 型,上海欣茂有限公司)对纳米 ZnO 的光催化性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 纳米 ZnO 的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为不同 PEG-2000 用量下所制备纳米 ZnO 的 XRD 谱图。由图可知,所合成样品主要有 7 个较窄的衍射峰,分别对应(100)、(002)、(101)、(102)、

(110)、(103)和(112)衍射峰,即都为 ZnO 的衍射峰,表明合成的样品为标准六面体纤锌矿型纳米 ZnO。图中的多峰结构表示产物纳米 ZnO 属于多晶结构,且无其他杂质,说明产品纯度高,即在 500℃下煅烧 2h,前驱体基本完全分解。

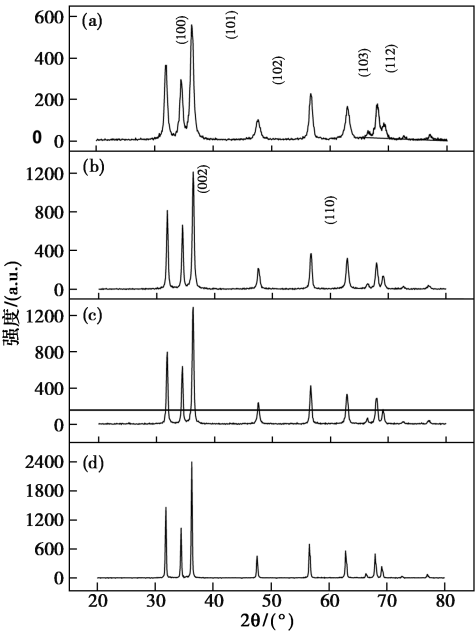


图 1 不同 PEG-2000 用量所制备纳米 ZnO 的 XRD 谱图
[乙酸锌:PEG-2000:(a)1:0;(b)1:0.05;(c)1:0.1;(d)1:0.2]

不同用量 PEG-2000 和三乙醇胺所制备纳米 ZnO 的 XRD 谱图峰高比较结果见表 1。由表可知,PEG-2000 所制备纳米 ZnO 的峰高随着 PEG-2000 用量的增加而降低,表明随着 PEG-2000 用量的增加,结晶度减少,表面缺陷增多;而添加三乙醇胺所制备纳米 ZnO 随着三乙醇胺用量的增多,产物的峰高升高,表明结晶度增大,表面缺陷减少。

表 1 不同用量 PEG-2000 和三乙醇胺所制备纳米 ZnO 的 XRD 谱图峰高比较

添加剂种类	PEG-2000			三乙醇胺	
浓度/(mol·L ⁻¹)	0.001	0.005	0.01	0.2	0.5
峰高/(a. u.)	1157	1132	1029	1157	1212

2.1.2 TEM 分析

考察不同 PEG-2000 和三乙醇胺用量对所制备纳米 ZnO 形貌的影响,结果见图 2 和图 3。

由图 2(a)可见,单一的纳米 ZnO 粒子近似为球形状态,且这些球形粒子表现出线性生长的趋势,此时粒子直径为 21nm。增加 PEG-2000 用量,所得纳米 ZnO 粒子整齐地排列为棒状[图 2(b)],排列较

为紧密,表面较为光滑,表现出很好的线性生长状态,单个纳米 ZnO 粒子的粒径约为 22nm,棒的直径约 70nm。由图 2(c)可知,所制得的纳米 ZnO 粒子几乎全部生长为棒状,粒子大小差别仍然不大,分布比较均匀,粒径达到 22nm 左右。从图 2(c)插图可以看出,棒的直径约 60nm 左右。因此,在反应体系中添加不同量的 PEG-2000 可以得到一维 ZnO 纳米棒,且添加剂的用量对纳米棒的形貌有一定的影响。

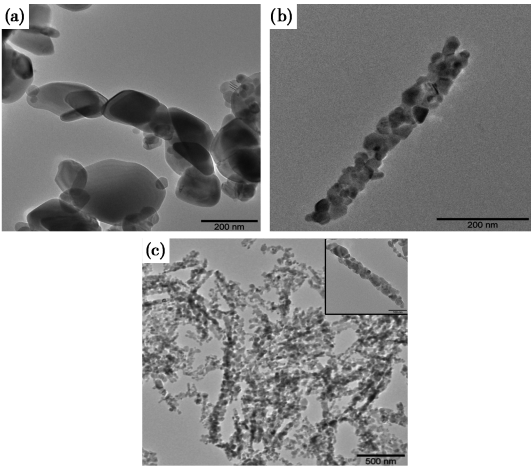


图 2 不同 PEG-2000 用量所制备纳米 ZnO 的 TEM 图
[乙酸锌:PEG-2000:(a)1:0.001;(b)1:0.005;(c)1:0.01;
图(c)右上角插图为放大图]

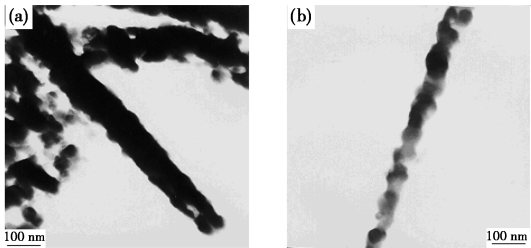


图 3 不同三乙醇胺用量所制备纳米 ZnO 的 TEM 图
[乙酸锌:三乙醇胺:(a)1:0.2;(b)1:0.5]

由图 3(a)可知,得到了棒状结构的纳米 ZnO,同时,在棒的周围仍然存在一些分散的类似球状的粒子,即棒状结构和散粒子同时存在,且棒的末端为圆头状。生成此棒状的纳米粒子的平均粒径在 25nm 左右。由图 3(b)可见,此时是较细长的棒状纳米 ZnO,几乎没有散 ZnO 粒子存在。与图 3(a)相比,长径比明显增大,棒直径明显减小,成为形貌较好的一维结构纳米 ZnO。因此,在反应体系中添加三乙醇胺可以成功得到一维 ZnO 纳米棒,且棒表面较为光滑,粗细均匀。

由此可见,在溶胶-凝胶法体系中添加 PEG-

2000 和三乙醇胺,均制得一定程度的一维纳米结构,其中以乙酸锌:PEG-2000=1:0.01 和乙酸锌:三乙醇胺=1:0.5 时所得产物的效果最好。

2.2 纳米 ZnO 的荧光光谱分析

按比例称取 PEG-2000 和三乙醇胺与乙酸锌混合,再用去离子水配成 20μg/mL 溶液,超声振荡使其变为澄清的溶液,采用荧光分光光度计在 200~800nm 范围内进行扫描,考察 PEG-2000 和三乙醇胺用量对纳米 ZnO 光致发光性能的影响,其中检测发射光波长为 325nm,结果见图 4 和图 5。

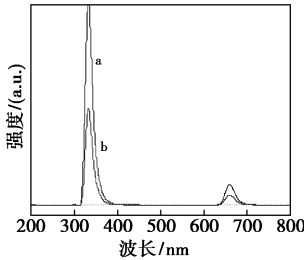


图 4 不同三乙醇胺用量所制备纳米 ZnO 的荧光光谱图
(a:乙酸锌:三乙醇胺=1:0.2;b:乙酸锌:三乙醇胺=1:0.5)

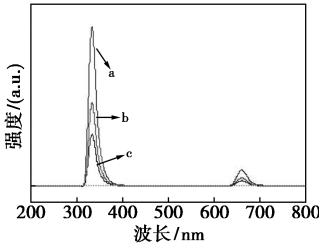


图 5 不同 PEG-2000 用量所制备纳米 ZnO 的
荧光光谱图
(a:乙酸锌:PEG-2000=1:0.001;b:乙酸锌:PEG-2000=1:0.005;c:乙酸锌:PEG-2000=1:0.01)

由图 4 可知,2 个样品有两个发光峰,分别位于 332.6 和 659.8nm。随着三乙醇胺用量的增加,纳米 ZnO 荧光强度降低,而荧光峰强弱和纳米 ZnO 表面状态以及其缺陷多少有关,而且峰越强,缺陷浓度越大。添加了三乙醇胺后,可以包裹纳米 ZnO 表面,阻碍了可见光的发光通道,从而使其荧光峰强度降低,所以三乙醇胺用量的增加,可以更好地覆盖在纳米 ZnO 表面,使其表面缺陷减少,降低纳米 ZnO 荧光峰强度。

如图 5 所示,3 个样品均有 2 个发光峰,在 333.0nm 附近存在 1 个紫外发光峰,在 660.6nm 处都存在 1 个可见发光峰。从图中可以看出,随着 PEG-2000 添加量的增多,所测得的荧光峰强度增

强,表明样品的荧光峰位置和强度受添加剂比例影响,即受 ZnO 形貌影响较大。但此结果与上述添加三乙醇胺时的实验结果不一致,若按照图 4 包裹表面使缺陷减少的说法来看,随着 PEG-2000 用量增大,荧光峰应该是 $a > b > c$,但实际结果却相反,查阅文献进行分析^[8],发现结晶度的好坏也是影响荧光强度的一个因素,结合 XRD 分析,得出随着用量增加,产物峰高降低,表明结晶度降低,其中曲线(a)的峰最高,结晶度最好,表面缺陷最少,所以荧光强度表现出 $a < b < c$ 的趋势。

2.3 纳米 ZnO 的光催化性能分析

在高压汞灯光照 120min 后,考察三乙醇胺用量对纳米 ZnO 溶液中亚甲基蓝降解率的影响,结果见图 6。

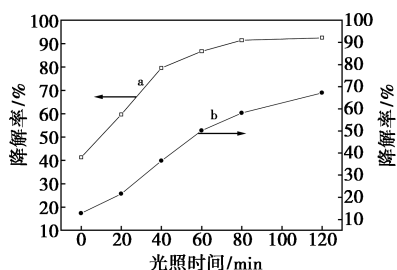


图 6 三乙醇胺用量对纳米 ZnO 溶液中亚甲基蓝降解率的影响

(a:乙酸锌:三乙醇胺=1:0.2;b:乙酸锌:三乙醇胺=1:0.5)

由图可知,添加了三乙醇胺的纳米 ZnO 对亚甲基蓝的降解率随三乙醇胺用量的增加而增加,当乙酸锌:三乙醇胺=1:0.5 时降解率最大,达到 92.49%。

由图还可知,实验刚开始时亚甲基蓝的脱色速率快速增加,但是经过高压汞灯光照 80min 之后,其曲线逐渐变缓。乙酸锌:三乙醇胺=1:0.2 的样品在光照 100min 后,亚甲基蓝溶液几乎无色,经检测,其降解率达到 91.44%。这一现象应该主要是由外扩散速率变化导致的^[9]。刚开始光照时,降解目标的浓度还很高,此时溶液主体浓度和催化剂表面的浓度差很大,会为反应提供充足的原料,导致外扩散速率很高,当反应一段时间后,溶液中亚甲基蓝浓度降低,导致溶液主体和催化剂表面的浓度差越来越小,外扩散速率变慢,表面光催化反应速率也随之变弱。

3 结论

采用溶胶-凝胶法,以乙酸锌和草酸为原料,无水乙醇为溶剂,通过在反应体系中加入 PEG-2000 及三乙醇胺成功制备得到了一维 ZnO 纳米棒,且添加剂的种类和数量对纳米 ZnO 的形貌及光学性能都有一定影响。

(1)在一维结构纳米 ZnO 的制备过程中,当乙酸锌:三乙醇胺=1:0.5,乙酸锌:PEG-2000=1:0.01 时,所得一维纳米 ZnO 的效果最好。

(2)不同种类、不同用量的添加剂对纳米 ZnO 荧光强度的影响不一致。一维纳米 ZnO 的荧光强度随三乙醇胺添加量的增加而减弱。

(3)随着三乙醇胺用量的增加,所得一维结构纳米 ZnO 的光催化性能显著增强,在乙酸锌:三乙醇胺=1:0.5 时,所得纳米 ZnO 催化亚甲基蓝的降解率达到 92.49%。

参考文献

- [1] 戚丽,俞杭丽,吴世军,等.Nd 掺杂 ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能的研究[J].上饶师范学院学报,2015,35(6):52-56.
- [2] 董虹星,刘秋平,李超超,等.一维 ZnO 纳米材料的溶液法合成及光催化性能的研究现状[J].化工新型材料,2014,42(11):16-19.
- [3] 张燕辉,郑春荣,江钦婷,等.一维 ZnO 纳米棒光催化降解甲醛的研究[J].湖北民族学院学报(自然科学版),2016,34(3):318-321.
- [4] 孙悦,钟喆,任铁强,等.微乳液法制备六棱锥形纳米氧化锌的研究[J].应用化工,2016,45(10):1841-1844.
- [5] 周鸣宇,吴世永,王坤,等.新型 ZnO 纳米螺旋结构[J].材料科学与工程学报,2014,32(6):890-892.
- [6] 顾留洋,王树林.ZnO 纳米棒阵列、纳米片及其发光和光催化特性[J].功能材料,2015,46(3):3041-3044.
- [7] 李林.水浴法制备一维 ZnO 纳米材料及其性能研究[D].西安:西北大学,2009.
- [8] 单润强.具有可见光活性纳米氧化锌的制备及其光催化性能研究[D].南宁:广西大学,2010.
- [9] 靳福江,殷莉,李珍,等.ZnO 一维纳米材料的热蒸发法制备及光学性能研究[J].硅酸盐通报,2008,27(4):710-714.

收稿日期:2016-12-08

修稿日期:2017-02-17