

棒状纳米氧化锌的制备及其光催化性能分析

孙继锋¹, 尚通明² (1. 江苏工业学院, 江苏常州 213164; 2. 江苏技术师范学院, 江苏常州 213001)

摘要 以硫酸锌和尿素为原料、十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 采用水热法在 230 °C 条件下制备棒状纳米氧化锌。XRD 物相分析表明, 合成 ZnO 纳米粒子均为六方晶系纤锌矿结构; SEM 形貌观察结果显示, 产物为棒状, 平均直径约为 60~80 nm、长度约为 260~280 nm。水溶液中次甲基蓝染料在棒状纳米 ZnO 光催化下, pH 值 8.0 时可迅速分解, 降解 90 min 时, 次甲基蓝的降解率达 100%。

关键词 棒状纳米氧化锌; 制备; 光催化性能

中图分类号 TB383 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)27-12900-02

Preparation of Bar-like Nano ZnO and Analysis on Its Photocatalytic Property

SUN Ji-feng et al (Jiangsu Industry College, Changzhou, Jiangsu 213164)

Abstract With ZnSO₄ and CO(NH₂)₂ as the materials and CTAB as the surface active agent, bar-like nano ZnO was prepared at 230 °C by hydrothermal method. The phase analysis by XRD showed that the nano-particles of the synthesized ZnO showed hexagonal wurtzite structure. The observation results by SEM showed that the products showed rod-like with average diameter of about 60~80 nm and length of about 260~280 nm. The methylene blue in aqueous solution could decompose rapidly under photocatalysis of bar-like nano ZnO when pH value of the solution was 8.0, and the degradation rate of methylene blue reached 100% after 90 min of degradation.

Key words Bar-like nano ZnO; Preparation; Photocatalytic property

氧化锌是一种用途广泛的功能材料, 被大量应用于石油化工、涂料工业、电子激光材料等领域。当氧化锌粒子达到纳米级时, 其具有许多独特的性能, 如压电性、荧光性、吸收和散射紫外线等。纳米氧化锌的合成成为近年来的研究热点^[1-2]。纳米氧化锌在制备气体传感器、荧光体、压电材料、催化剂及紫外屏蔽材料等方面应用广泛。半导体光催化氧化技术具有效率高、能耗低、操作简便、反应条件温和、适用范围广、可重复利用及可减少二次污染等突出特点, 在环境治理方面备受人们的青睐^[3]。利用纳米尺度的半导体材料作为污水处理、有害气体处理等的实用高效、环境友好型光催化剂, 已经成为世界范围的研究热点^[4-6]。目前, 纳米氧化锌的合成方法很多, 如: 固相法、沉淀法、水解法、溶胶-凝胶法、微乳液法以及水热法等^[7-9]。

笔者采用水热法在 230 °C 条件下, 以一定量的 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵) 为表面活性剂, 制备了棒状纳米氧化锌。通过 XRD、SEM 对所制备的棒状纳米氧化锌进行了物相分析和结构表征, 并分析了所制产品的光催化性能。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂与仪器 尿素 (AR), 硫酸锌 (AR), CTAB (AR), 次甲基蓝 (AR); 721 型分光光度计, 79-1 磁力加热搅拌器, SYZ-C 型石英自动亚沸高纯水蒸馏器, Anke TGL-16G 离心机, KQ-300DB 型数控超声波清洗器, AL204 电子天平, BHX-55S 型电热恒温鼓风干燥箱, GGY250Z 高压汞灯镇流器。

1.2 方 法

1.2.1 纳米氧化锌的制备。 在磁力搅拌条件下, 称取一定量的尿素倒入含有 CTAB 的硫酸锌溶液中, 磁力搅拌 2 min, 然后转移至高压釜, 放入烘箱恒温反应一定时间, 得到白色沉淀, 将沉淀转移到离心管并加入二次蒸馏水, 把离心管放入超声清洗器进行样品超声分散, 然后离心, 继续超声、离心 3 次, 得到洗涤干净的纳米氧化锌。

1.2.2 纳米氧化锌的性能表征。 用 XRD 粉末衍射仪对合成产物进行衍射分析, 用日式扫描电镜观察合成产物的形态和尺寸。

2 结果与分析

2.1 XRD 粉末衍射分析 由图 1 可知, 产物的衍射峰位置与强度均与 JCPDS 标准卡片上六方晶系 ZnO (卡号: 50664) 的数据基本一致, 可知产物为六方晶系纤锌矿结构, 而且未出现 Zn(OH)₂ 等杂质峰, 说明所得产品的纯度很高。利用 XRD 衍射宽化分析法通过谢乐公式 $D = K\lambda / (B \cos\theta)$ ^[10], 计算出 ZnO 纳米棒的平均直径约为 60~80 nm。

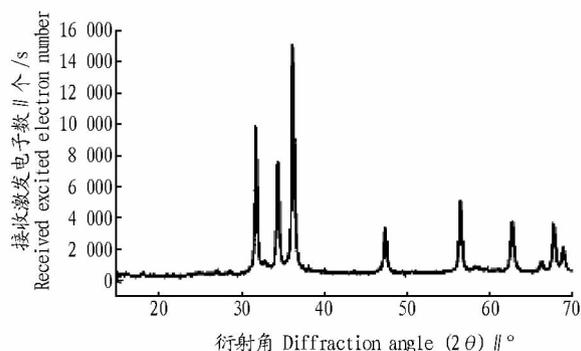


图 1 棒状纳米 ZnO 的 XRD 粉末衍射

Fig. 1 XRD powder diffraction pattern of rod-like nano ZnO

2.2 表面活性剂对产物棒径尺寸的影响 图 2 为加入 a、b 2 种浓度 CTAB, 恒温 230 °C 反应 15 h 后制备的纳米氧化锌的 SEM 图。由图 2 可知, a 条件下制备的产物为棒簇状结构, 分散性很好, 多为 10 根棒簇, 棒径大小、棒长短比较均匀。

2.3 表面活性剂对产物棒径尺寸的影响 由表 1 及图 2 可知, 反应体系中添加表面活性剂的浓度不同时, 产物的棒径尺寸也不同。随着 CTAB 添加量的增加, 产物纳米 ZnO 的棒径变大, 分散性变差。

2.4 纳米棒状 ZnO 的光催化性能 由图 3 可知, 光催化反应 15 min 以前, 不同 CTAB 条件下制备的棒状纳米 ZnO 对次甲基蓝的光降解速率基本一致, 30 min 以后, 加入 0.01 mol/L



图2 棒状纳米氧化锌的 SEM(a.0.01 mol /L CTAB;b.加入 0.1 mol /L CTAB)

Fig.2 SEM images of pod-like nano ZnO

表 1 表面活性剂对纳米 ZnO 棒尺寸的影响

Table 1 The effect of surfactants on the pod diameter of nano-ZnO

序号	表面活性剂(CTAB) // mol/L	SEM 结果
No.	Surfactant	SEM results
a	0.01	棒径约 60 ~ 80 nm,分散性良好
b	0.10	棒径约 100 ~ 200 nm,分散性较好

CTAB 制备的 ZnO 对次甲基蓝的光降解速率明显快于加入 0.10 mol/L CTAB 制备的 ZnO。反应 90 min 时,加入 0.01 mol/L CTAB 制备的 ZnO 对次甲基蓝的降解率达到 100%,而加入 0.10 mol/L CTAB 制备的 ZnO 对次甲基蓝的降解率仅为 60%。这表明,随着表面活性剂 CTAB 添加量的增加,制备产物对次甲基蓝的光降解速率降低,其原因是 CTAB 添加量增加导致制备的 ZnO 棒径增大,光降解表面变小所致。

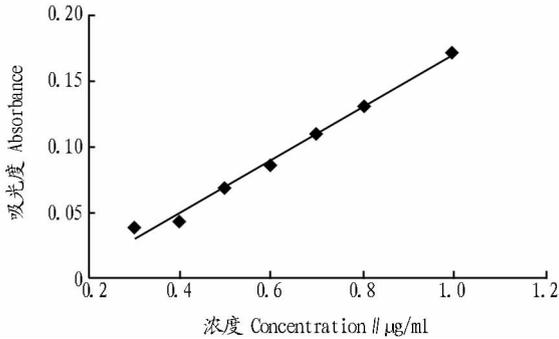
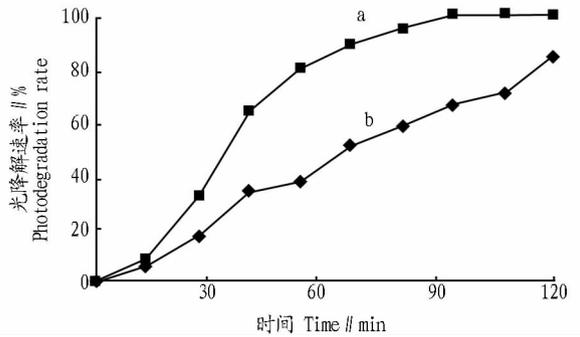


图3 次甲基蓝标准曲线

Fig.3 The standard curve of methylene blue

2.5 表面活性剂 CTAB 作用机理的分析 CTAB 作为一种阳离子表面活性物质,既具有降低反应物表面能的作用,又具有运送生长基元的作用,同时还具有促进氧化锌向棒状发展的作用。CTAB 可以和 Zn^{2+} 通过静电引力形成离子对,在 ZnO 纳米棒生长过程中,CTAB 还可以吸附在 ZnO 纳米晶的晶面上,并形成有序的疏水膜。当表面活性物质运送生长基元在晶核上生长时,由于疏水膜的存在导致 ZnO 纳米棒生长过程中具有各向异性,在 [001] 晶面上面面结合占有绝对优势。纳米棒径向生长时,生长基元采用顶点结合和边边结合的方式生长,由于纳米晶表面存在有序疏水膜,使生长基元难以到达晶体表面,其方向性生长受到限制,导致纳米棒产生且其直径变小。因此,可以初步推断,CTAB 在 ZnO 晶核



注:a. 0.01 mol/L CTAB; b. 0.1 mol/L CTAB。

图4 棒径尺寸对纳米氧化锌光催化性能的影响

Fig.4 The effect of different pod diameter on the photocatalytic performance of nano-ZnO

表面的吸附不是均匀的,从而导致了 ZnO 纳米棒生长速率的各向异性。

3 结论

该研究以硫酸锌和尿素为原料,添加微量表面活性物质 CTAB,采用水热法在 pH 值 10、恒温 230 °C 条件下反应 15 h 制备了棒状纳米氧化锌,所制备纳米棒状 ZnO 的平均直径约为 60 ~ 80 nm、长度约 260 ~ 580 nm。水溶液中次甲基蓝染料在纳米棒状 ZnO 光催化下可迅速分解,降解 90 min 时,次甲基蓝的降解率达到 100%。

参考文献

- [1] 刘春光,罗青松. 纳米氧化锌的制备技术与应用进展[J]. 纳米科技, 2005,4(1):13-16.
- [2] LU H Y, CHU S Y, CHENG S H. The vibration and photoluminescence properties of one-dimensional ZnO nanowires [J]. Journal of Crystal Growth, 2005,274(3/4):506-511.
- [3] OUYANG W, ZHU J. Catalyst-free synthesis of macro-scale ZnO nanonail arrays on Si substrate by simple physical vapor deposition[J]. Mater Lett, 2008,62(17/18):2557-2560.
- [4] YU L M, ZHANG K L, MA X H. Photoluminescence and raman analysis of ZnO nanowires[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007,31(12):64.
- [5] LI C, FANG G J, SU F H, et al. Self-organized ZnO microcombs with cuboid nanobranches by simple thermal evaporation [J]. Crystal Growth & Design, 2006,6(11):2588-2591.
- [6] 刘红霞,周圣明,李抒智,等. 柱状 ZnO 阵列薄膜的生长及其光学特性 [J]. 物理学报, 2006(3):1398.

表 1 芒果叶挥发油的化学成分及含量

Table 1 The chemical constituents of the volatile oil from leaves of *Mangifera indica* L.

序号 Serial number	保留时间//min Retention time	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量//% Relative content	匹配度//% Matching degree
1	4.48	β -榄香烯 β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	6.81	91
2	4.64	α -古芸烯 α -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	11.64	99
3	4.71	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	10.01	96
4	4.77	愈创木烯 α -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.13	99
5	4.92	α -葎草烯 α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	6.19	98
6	4.96	别香树烯 Alloaromadrene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.35	99
7	5.00	α -依兰油烯 α -Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	4.54	90
8	5.07	吉马烯 Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.48	97
9	5.12	β -芹子烯 β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	28.89	99
10	5.16	α -芹子烯 α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	10.04	95
11	5.20	α -布藜烯 α -Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	2.56	99
12	5.28	δ -杜松烯 δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.70	95
13	5.30	(+)表-双环倍半水芹烯(+)Epi-bicyclosesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.43	91
14	5.66	匙叶桉油烯醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	2.68	99
15	6.11	绿叶烯 α -Patchoulene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	2.61	90

叶烯(2.61%), α -布藜烯(2.56%)。

3 结论与讨论

(1) β -芹子烯作为芒果叶挥发油最主要成分具有抗急性炎症的作用。试验表明,以 β -芹子烯为主要成分的(茅)苍术挥发油具有抗急性炎症的作用,且常温下保存时间越长,挥发油中 β -芹子烯明显增加,抗急性炎症作用增强^[3],因而可以预测含 β -芹子烯 28.89%的芒果叶挥发油也应具有抗急性炎症的作用。

(2)芒果叶挥发油中主要成分均具有生物活性。试验表明,含 α -古芸烯的挥发油具有良好的镇静作用^[4], α -芹子烯对人脑中枢神经有安定和抗痉挛作用^[5],治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一的石竹烯具有平喘作用,且对皮肤炎症及消化系统溃疡也有较好的疗效^[6]。以石竹烯为主要成分的挥发油不但对大肠埃希菌、肠炎沙门菌、金黄色葡萄球菌、福氏志贺菌有显著地抑制和灭活作用^[7-8],还对作物病原菌具有较强的抑菌作用^[9]。石竹烯还具有抗氧化作用,广泛应用于香料、食品工业、药物合成中间体等领域。

(3)芒果作为广西广泛种植的植物在当地作为染料和药

物已有悠久的历史。从当前研究看,对果实的开发利用较多,其他部分尚待开发。研究表明,芒果叶挥发油化合物主要为具有生物活性的烯类,且含油量较丰富,该研究结果对芒果叶的产品开发有较大意义。

参考文献

(上接第 12901 页)

- [7] 宋国利,孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜的光致发光性质[J]. 光子学报,2005(4):590.
[8] PEATON S J,NORTON D P,IP K,et al. Recent progress in processing and properties of ZnO[J]. Progress in Materials Science,2005,50(3):

- [1] 陈通,熊万娜,丘琴,等. 芒果皮的鉴别研究[J]. 广西中医学院学报,2008,11(3):86-87.
[2] 余炼. 广西百色地区不同品种芒果香气成分分析[J]. 现代食品科技,2008,24(3):276-280.
[3] 邓时贵,胡学军,李伟英.(茅)苍术挥发油主要化学成分的稳定性及其抗炎作用的初步比较[J]. 辽宁中医杂志,2008,35(11):1733-1734.
[4] 齐治,田珍,秦玉香,等. 糙叶败酱挥发油镇静作用的研究[J]. 天然产物研究与开发,1989(1):82-84.
[5] 纳智. 小叶臭黄皮叶挥发油化学成分的研究[J]. 西北植物学报,2006,26(1):193-196.
[6] 刘存芳,田光辉. 茶树枝中挥发性成分及其抗菌试验的研究[J]. 食品研究与开发,2006,27(10):1-4.
[7] 刘存芳,田光辉. 抱茎蓼挥发油成分及其抗菌活性的研究[J]. 天然产物研究与开发,2007,19(7):447-451.
[8] 黄晓冬,刘剑秋. 赤桐叶精油的化学成分及其抗菌活性[J]. 热带亚热带植物学报,2004,12(3):233-236.
[9] 江贵波,曾任森,陈少雄,等. 中药野艾挥发性物质的抗菌活性与成分鉴定[J]. 沈阳农业大学学报,2008,39(4):495-498.

293-310.

- [9] 詹国平,黄可龙,刘素琴. 纳米级氧化锌的制备技术与研究进展[J]. 化工新型材料,2001,29(7):15-18.
[10] 马正先,韩跃新,邓江宁,等. 直接水解一步法制备纳米氧化锌[J]. 矿冶,2002,11(3):66-69.