

棒状 ZnO 微米材料的水热法制备及表征研究

秦润华, 周 洋, 黄圆缘, 陈紫悦

(金陵科技学院材料工程学院, 江苏 南京 211169)

摘 要:以二水乙酸锌为锌源、氢氧化钾为碱源,采用水热法制备得到棒状氧化锌(ZnO)微米材料。研究了 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比、水热温度和表面活性剂对产物品相的影响,利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪等对ZnO微米材料进行表征。将棒状ZnO微米材料修饰到玻碳电极(GCE)上,利用电化学工作站,在三电极体系中测试了棒状ZnO/GCE分别在碱性环境和酸性环境中的循环伏安曲线。结果表明:棒状ZnO/GCE在KOH溶液中的循环伏安曲线有明显的氧化还原峰,但电化学稳定性较差;在 H_2SO_4 溶液中氧化还原峰不明显,但稳定性较好。

关键词:棒状 ZnO;水热法;电化学;微米材料

中图分类号:O64

文献标识码:A

文章编号:1672-755X(2022)02-0074-06

Research on Hydrothermal Preparation and Characterization of Rod-like ZnO Micro Materials

QIN Run-hua, ZHOU Yang, HUANG Yuan-yuan, CHEN Zi-yue

(Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China)

Abstract: In this paper, rod-like zinc oxides(ZnO) micro materials are prepared by hydrothermal method of using zinc acetate dihydrate as zinc source and potassium hydroxide as alkali source. The effects of different Zn^{2+}/OH^{-} species ratios, hydrothermal temperatures, and surfactant polyethylene glycol on the crystal phase of the products are studied. The as-prepared products are characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and so on. The results show that rod-like ZnO micro materials are modified on a glassy carbon electrode(GCE), and the cyclic voltammetry(CV) curves of rod-like ZnO/GCE in an alkaline environment and in an acidic environment are tested by using an electrochemical workstation in a three-electrode system. The CV curves in the KOH solution have obvious redox peaks, but the electrochemical stability is poor. In the H_2SO_4 solution, the redox peaks are not obvious, but the stability is good.

Key words: rod-like zinc oxide; hydrothermal method; electrochemistry; micro materials

ZnO(氧化锌)是一种II~VI族直接带隙半导体材料,室温禁带宽度为 3.37 eV,激子激活能为 60 meV,具有较强的自由激子跃迁发光特性、良好的光电性能和紫外吸收性能等^[1-2],因此在生物抗菌、压敏、气敏、太阳能电池和催化等领域得到广泛应用^[3-5]。ZnO 作为光催化剂,具有活性高、价格低廉、环保等特

收稿日期:2022-03-24

基金项目:江苏省大学生创新创业训练计划项目(202213573109Y);金陵科技学院博士启动基金项目(jit-b-201309)

作者简介:秦润华(1978—),女,河北唐山人,副教授,博士,主要从事纳米材料电化学研究。

点。半导体光催化效率主要由光生电子-空穴对的状态决定,因此,目前有关 ZnO 作为光催化剂的研究,大部分集中在通过对 ZnO 的改性抑制光生电子和空穴快速复合从而提高光催化活性方面^[6-7]。

除此之外,ZnO 的晶粒结构、形貌、尺寸等也决定其是否具备优良性能,因此研究和发展不同形貌、不同尺寸的 ZnO 同样具有重要意义^[8]。与尺寸控制相比,形态控制要求更高,具有明确形状的晶体结构控制是现代材料科学研究的一个重要目标^[9]。与复杂的热蒸发技术相比,通过基于溶液的化学法制备晶体近年来受到了广泛关注。

化学法^[10]是通过控制反应条件,使原子(或分子)形成晶核,生长成晶粒的方法,其有利于准确控制各组分的含量,使分子、原子混合均匀,通过改变制备条件可以获得分布均匀、形貌可控的纳米微粒。化学法成本低,操作简易,可工业化,是目前使用最普遍的一种方法。常见的化学制备方法很多,有溶胶-凝胶法、醇盐水解法、直接沉淀法、均匀沉淀法、水热法等^[11-15]。Liu 等^[16]报道了一种 ZnO 分层结构纳米棒的湿化学合成路线。Tong 等^[17]报道了通过冰水浴和回流步骤制备纳米片组装的准球状氧化锌。但是,这些方法费时且工艺复杂,限制了 ZnO 的规模生产和潜在应用。

本文采用简便的水热法制备棒状 ZnO 微米材料,研究各因素对产物品相和形貌的影响,以玻碳电极为工作电极,采用电化学工作站对棒状 ZnO 微米材料在酸性和碱性环境中的电化学性能进行研究,对比了聚苯胺(PANI)修饰前后的峰电流等。

1 试验方法

1.1 ZnO 微米材料的制备

称取 5.6 g KOH(0.1 mol)溶于 25 mL 去离子水和 5 mL 无水乙醇混合液中,恒温定时搅拌使其充分溶解,然后将 10.975 g 二水乙酸锌(0.05 mol)粉末缓慢倒入上述溶液中(Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比为 1:2),继续搅拌至固体全部溶解,得前驱液。将前驱液倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,放置在马弗炉中 200 °C 水热反应 5 h 后自然冷却至室温,将沉淀物离心分离后洗涤,放置于 60 °C 真空干燥箱烘干,得 ZnO 微米粉末。

1.2 修饰改性

以苯胺(An)为单体,采用原位聚合法对棒状 ZnO 微米材料进行修饰改性,制备得到 PANI-ZnO 复合材料,具体流程如下:将适量的过硫酸铵(APS)溶解在 30 mL 的盐酸中超声,形成溶液 A。称取一定量的 ZnO 溶解于去离子水中,搅拌下加入 30 mL An 的酸溶液,超声 10 min,形成乳液。在持续搅拌下将 A 溶液匀速滴加到上述乳液中,滴加结束后搅拌 2 h,放在室温下静置。静置 2 h 后将混合液进行真空过滤,然后用盐酸、蒸馏水进行洗涤,直到滤液呈无色。最后将抽滤后的产物放入 80 °C 烘箱,2 h 后取出进行研磨,就可以得到 PANI-ZnO 复合材料。

1.3 电极的制备

将一定量的 ZnO 样品溶于体积比为 1:3 的无水乙醇和去离子水混合液中,超声振荡使样品分散均匀,将预处理好的 ZnO-水-无水乙醇混合溶液分 3 次涂覆到已活化好的玻碳电极上,完成电极的制备。

1.4 材料表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品晶相结构进行测定($CuK\alpha 1, \lambda = 0.154 \text{ nm}$), 2θ 范围为 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。采用 TESCAN MIRA3 型扫描电子显微镜对样品进行形貌表征。采用 NICOLETIS10 光谱仪测定样品的红外光谱(KBr 压片),波数为 $4\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。在 CHI660E 电化学工作站(上海辰华)中进行循环伏安(CV)曲线测试。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

2.1.1 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比

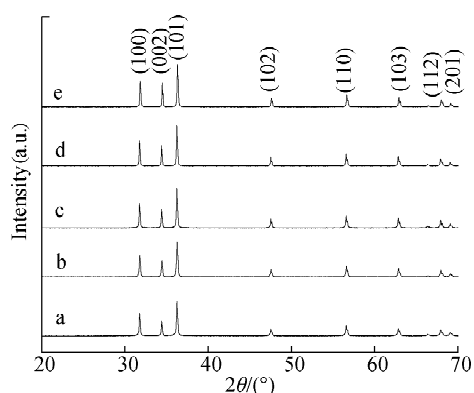
实验设计时,通过改变 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比来调节 pH 值:分别称取 5.6、11.2、16.8、22.4、28 g

KOH(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol)溶于25 mL去离子水和5 mL无水乙醇混合液中,恒温定时搅拌使其充分溶解,然后分别将10.975 g二水乙酸锌(0.05 mol)粉末缓慢倒入上述各溶液中,继续搅拌至全部溶解得不同 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比(1:2、1:4、1:6、1:8、1:10)的前驱液。用精密pH试纸测得反应溶液的pH值分别为7、11.5、12、12.5、13,将配制的5种反应前驱液按照1.1所述的实验步骤制得ZnO。

图1是水热温度200 °C、反应时间5 h时,不同 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比制得的ZnO的XRD对比图。从图中可以看出,产物所有衍射峰的相对强度及峰位与标准卡片(JCPDS卡36-1451)的数值基本一致^[18],表明产物是六方纤锌矿结构。在 $2\theta=31.9^{\circ}$ 、 34.5° 、 36.4° 、 47.5° 、 56.7° 、 63.0° 、 68.1° 、 69.2° 等处均有较明显的衍射峰,其对应的衍射晶面分别为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)和(201),而各衍射峰的峰形尖锐、衍射强度高,没有观察到其他晶相(如 $Zn(OH)_2$),表明产品的结晶度良好、纯度高。其中(101)衍射峰比其他衍射峰的强度大,说明制备的ZnO结构明显沿[101]方向生长。随着 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比不断减小,ZnO衍射峰的强度增加,衍射峰更尖锐,说明 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比对晶粒的生长有一定的影响。

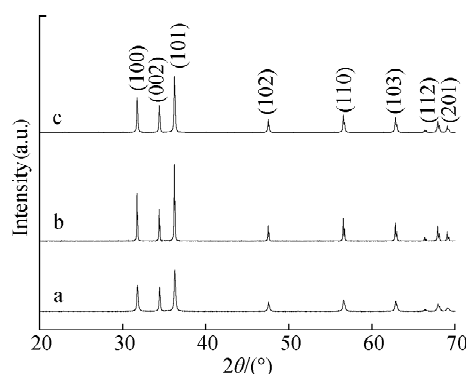
2.1.2 水热温度

为研究水热温度对产物晶相的影响,设计了以水热温度为变量的实验,分别为100、150、200 °C。图2是 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比为1:10,不同水热温度条件下反应5 h制备的ZnO的XRD图。从图中可以看出,在 $2\theta=31.8^{\circ}$ 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.6° 、 63.0° 、 68.0° 、 69.2° 等处出现较明显的衍射峰,其对应的衍射晶面分别为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)和(201),随着水热温度的升高,衍射峰强度先增大后减小。样品b的衍射峰与其他两组衍射峰相比强度更大,其他参数基本一致,说明此条件下制备的样品晶粒结晶度更高。



注:(a)1:2;(b)1:4;(c)1:6;(d)1:8;(e)1:10

图1 不同 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比制备的ZnO的XRD图谱



注:(a)100 °C;(b)150 °C;(c)200 °C

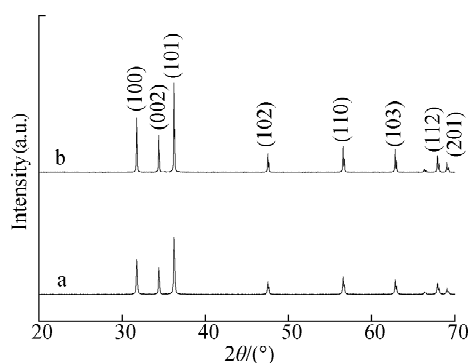
图2 不同水热反应温度制备的ZnO的XRD图谱

2.1.3 表面活性剂

为研究表面活性剂对ZnO晶相的影响,设计了添加聚乙二醇和不添加聚乙二醇的对比实验。样品a、b的制备均按1.1所述的步骤进行,其中样品b为在反应前驱液中加入了聚乙二醇。图3是 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比1:10、水热温度150 °C、反应时间5 h条件下两组对比实验制得的ZnO的XRD对比图,从图中可以看出,在 $2\theta=31.8^{\circ}$ 、 34.3° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.6° 、 63.0° 、 68.0° 、 69.1° 等处同样出现较明显的衍射峰。与样品a的衍射峰比较,样品b的衍射峰相对强度更大,其中(101)衍射峰更加尖锐,说明更多ZnO晶粒沿[101]方向生长,排列更加规整。

2.2 红外分析

图4是 Zn^{2+}/OH^{-} 物质的量比1:10、水热温度150 °C、添加聚乙二醇表面活性剂条件下反应5 h制得的ZnO的红外光谱,从图中可以看出在 525 cm^{-1} 处有一较强的吸收峰,这对应纤锌矿ZnO的不对称伸缩振动吸收,进一步证实了制得的样品为ZnO晶体^[19]。除这一特征峰外,还有两个弱的吸收峰,一个在 $1\ 639\text{ cm}^{-1}$ 处,对应于六方纤锌矿ZnO晶体中的Zn—O伸缩振动^[20];另一个在 $3\ 448\text{ cm}^{-1}$ 处,这一吸收峰源于样品表面吸附羟基的伸缩振动。



注:(a)未添加聚乙二醇;(b)添加聚乙二醇

图3 不同表面活性剂情况下制备的 ZnO 的 XRD 图谱

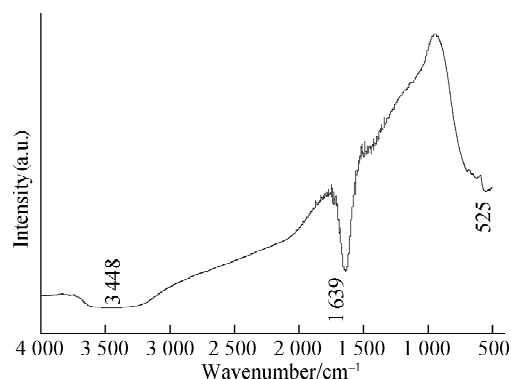


图4 水热反应制备的 ZnO 的红外光谱

2.3 扫描电镜分析

图5是制备的棒状 ZnO 微米材料在不同放大倍率条件下的 SEM 照片。从图中明显可以看出制备的 ZnO 微米材料基本是锥形的棒状结构,截面为六边形,棒分散均匀,分界清晰,直径约 150 nm,棒长约 750 nm,长径比为 5 左右。

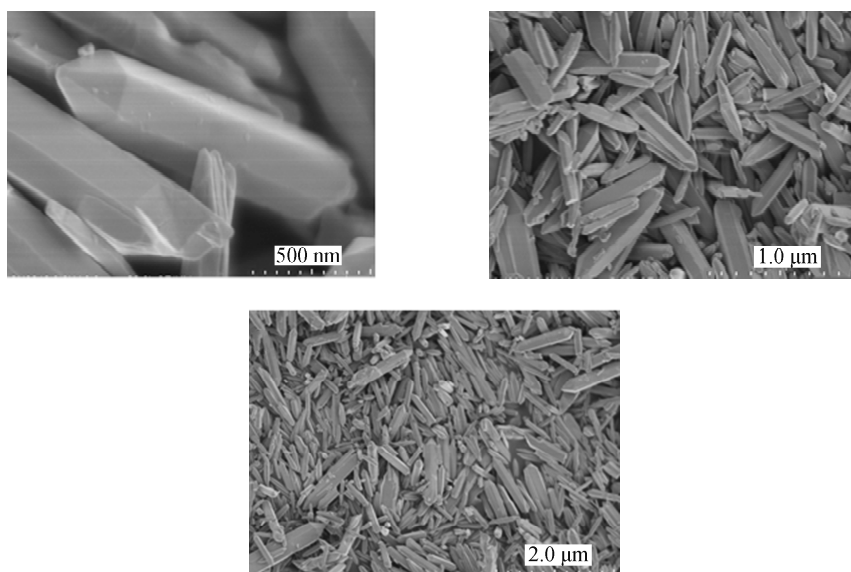


图5 制备的棒状 ZnO 微米材料在不同放大倍率条件下的 SEM 照片

2.4 电化学性能分析

使用电化学工作站,在三电极体系中对制备的 ZnO 微米材料进行电化学性能测试。以涂覆了 ZnO 微米材料的玻碳电极为工作电极,铂电极为辅助电极,Ag/AgCl 为参比电极。分别以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液作为电解液,扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,操作电压为 $-1.0 \sim 0.7 \text{ V}$ 。

图6(a)是 ZnO/GCE 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的 CV 曲线。从图中可以看出棒状 ZnO/GCE 电极有明显的氧化还原峰,CV 循环曲线在 -0.46 V 附近出现了还原峰。循环圈数为 5 圈,可以看出第五圈循环曲线与第一圈相差较大,说明 ZnO 微米材料在 KOH 电解液中循环不够稳定。图6(b)是以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 为电解液的 ZnO/GCE 的 CV 曲线。从图中可看出 CV 循环曲线在 -0.54 V 附近出现了还原峰,循环 5 圈,每一圈与第一圈循环的结果都相差较小,说明制备的棒状 ZnO 微米材料在 H_2SO_4 电解液中电催化性能较稳定。

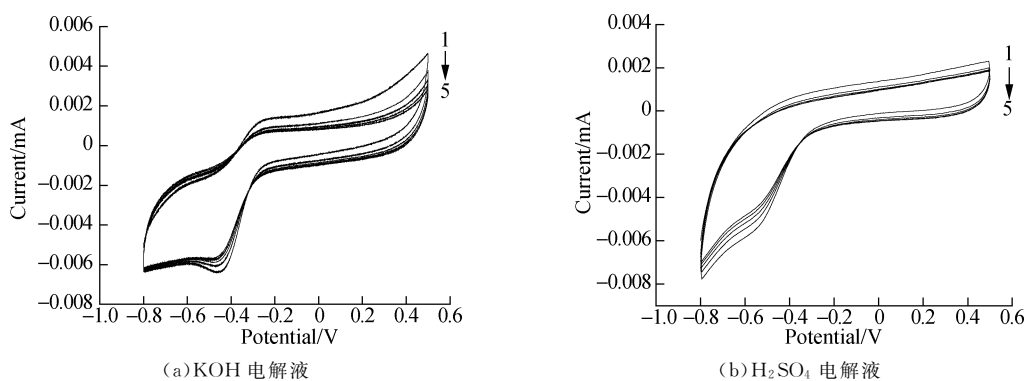


图 6 使用不同电解液时棒状 ZnO/GCE 电极的 CV 曲线

2.5 修饰改性分析

制备得到的 PANI-ZnO 复合材料的红外光谱如图 7(a) 所示。从图中可以看出, $3\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 处是 -OH 的伸缩振动峰, $1\ 526\ \text{cm}^{-1}$ 处是醌式结构的吸收峰, $1\ 486\ \text{cm}^{-1}$ 处是聚苯胺中苯胺的骨架振动吸收峰, $1\ 308\ \text{cm}^{-1}$ 处是苯环的 C-N 伸缩振动吸收峰, $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 左右是 C-H 面外弯曲伸缩振动峰, $821\ \text{cm}^{-1}$ 处是苯环上 C-H 的弯曲振动峰, $545\ \text{cm}^{-1}$ 左右是氧化锌的 Zn-O 伸缩振动特征峰。

图 7(b) 是 PANI-ZnO 在 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 CV 曲线。从图中可以看出样品的曲线呈弧形, 电压范围为 $-1.75\sim 0.5\ \text{V}$, 扫描速率为 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 还原峰电压为 $-1.75\ \text{V}$, 氧化峰电压为 $0.5\ \text{V}$ 。无论是氧化峰还是还原峰, 其峰电流较改性前都有较大提升, 这可能是由于 PANI 的引入提升了 ZnO 的导电性和电子传输速率。

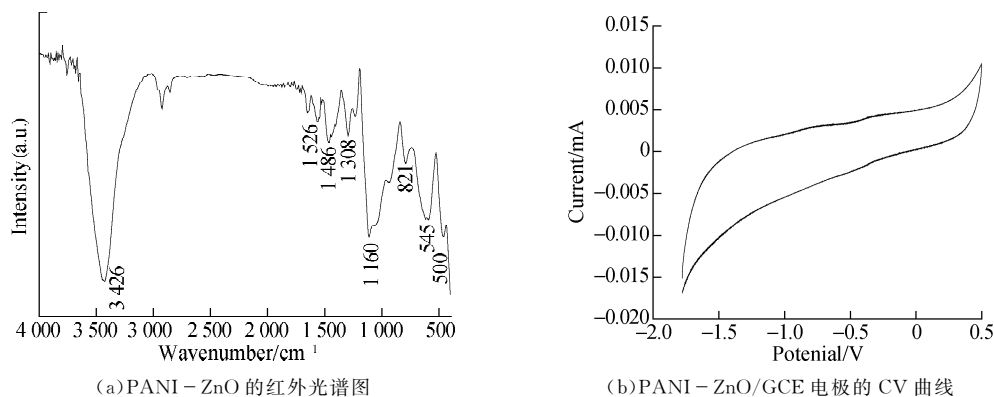


图 7 PANI-ZnO 的红外光谱和 PANI-ZnO/GCE 电极的 CV 曲线

3 结 语

本文采用水热法成功制备了棒状 ZnO 微米材料, 研究了 $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^{-}$ 物质的量比、水热温度和表面活性剂对产物品相的影响。结果表明: 1) $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^{-}$ 物质的量比可起到调节 pH 值的作用, 随着 $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^{-}$ 物质的量比的减小, ZnO 衍射峰的强度有一定的增强, 峰更尖锐, 说明碱性增强有利于 ZnO 的结晶; 水热温度对 ZnO 的结晶效果也有一定的影响, 当水热反应温度为 $150\ ^\circ\text{C}$ 时, ZnO 的结晶度较 $100\ ^\circ\text{C}$ 和 $200\ ^\circ\text{C}$ 时的高; 添加表面活性剂聚乙二醇时得到的 ZnO 较没有添加时的结晶效果更好。2) 红外结果表明, $525\ \text{cm}^{-1}$ 处的较强吸收峰, 对应的是 ZnO 的不对称伸缩振动吸收峰, 证实了制得的样品为 ZnO。3) SEM 结果表明, 制备的 ZnO 微米材料呈较均匀的棒状, 直径在 $150\ \text{nm}$ 左右, 长径比约为 5。4) CV 曲线表明, 制备得到的 ZnO 微米材料在碱性环境中具有明显的氧化还原峰, 循环 5 次, 电化学稳定性相对较差; 在酸性环境中, 其 CV 曲线氧化还原峰不明显, 循环 5 次, 电化学稳定性较好。5) 采用 PANI 对 ZnO 进行修饰, 所得 PANI-ZnO 复合材料, 无论是氧化性还是还原性都有较大提升。

参考文献:

- [1] PUTRI N A, FAUZIA V, IWAN S, et al. Mn-doping-induced photocatalytic activity enhancement of ZnO nanorods prepared on glass substrates[J]. Applied Surface Science, 2018, 439: 285 – 297
- [2] 董晓斌. ZnO 微纳米结构及其复合材料的制备和性质研究[D]. 济南: 济南大学, 2015
- [3] PEI J, FENG K N, ZHAO X, et al. ZnO-based inverted hybrid solar cells: technical adjustment for performance optimization step by step[J]. Optics Communications, 2018, 427: 294 – 300
- [4] SAHA R, SUBRAMANI K, PETCHI A K, et al. *Psidium guajava* leaf extract-mediated synthesis of ZnO nanoparticles under different processing parameters for hydrophobic and antibacterial finishing over cotton fabrics[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 124: 80 – 91
- [5] PRASAD N, KARTHIKEYAN B. Cu-doping and annealing effect on the optical properties and enhanced photocatalytic activity of ZnO nanoparticles[J]. Vacuum, 2017, 146: 501 – 508
- [6] TAN X, ZHOU S, TAO H J, et al. Influence of Ag on photocatalytic performance of Ag/ZnO nanosheet photocatalysts [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(7): 2011 – 2018
- [7] GIAHI M, SAADAT N S, TAGHAVI H, et al. Synthesis and characterization of ZnO – TiO₂ nanopowders doped with Fe via sol-gel method and their application in photocatalytic degradation of anionic surfactant[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, 89(13): 2432 – 2437
- [8] 杨向超. 半导体材料微纳结构的构筑[D]. 长春: 吉林大学, 2017
- [9] 张月甫. ZnO 纳米结构的制备及其表征[D]. 济南: 山东师范大学, 2009
- [10] MA Y R, QI L M, MA J M, et al. Hierarchical, star-shaped PbS crystals formed by a simple solution route[J]. Crystal Growth & Design, 2004, 4(2): 351 – 354
- [11] KWON B J, WOO H J, PARK J Y, et al. Optical properties of ZnO powder prepared by using a proteic sol-gel process [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2013, 62(5): 739 – 742
- [12] 赵海涛. 溶胶凝胶法制备纳米 ZnO 及其光催化性能的研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2016
- [13] 宁月辉, 李月梅, 王佳祥, 等. 氧化锌纳米材料制备方法[J]. 化学工程师, 2012, 26(12): 39 – 41
- [14] 王贤迪. ZnO 纳米结构的制备及其微结构的表征[D]. 沈阳: 东北大学, 2013
- [15] 张雄斌, 贺辛亥, 程稼稷. 纳米氧化锌的制备及改性研究进展[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 2054 – 2057
- [16] LIU J Y, GUO Z, MENG F L, et al. Novel single-crystalline hierarchical structured ZnO nanorods fabricated via a wet-chemical route: combined high gas sensing performance with enhanced optical properties[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(4): 1716 – 1722
- [17] TONG Y H, CHENG J, LIU Y L, et al. Enhanced photocatalytic performance of ZnO hierarchical nanostructures synthesized via a two-temperature aqueous solution route[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(12): 1093 – 1096
- [18] RASOULI S, MOEEN S J, ARABI A M. Synthesis of wurtzite nano-crystalline ZnO-CoO pigment by high energy milling[J]. Prog Color Colorants Coat, 2009, 2(2): 45 – 51
- [19] CHANG M, CAO X L, ZENG H B, et al. Enhancement of the ultraviolet emission of ZnO nanostructures by polyaniline modification[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 446(4/5/6): 370 – 373
- [20] BENYAHIA K, DJEFFAL F, FERHATI H, et al. Microstructured ZnO-ZnS composite for earth-abundant photovoltaics: elaboration, surface analysis and enhanced optical performances[J]. Solar Energy, 2021, 218: 312 – 319

(责任编辑: 湛江)