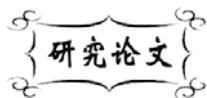


中图分类号: O64  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 05-0363-07  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.06.004



# 纳米 ZnO 的水热合成及性能研究

孔霞, 胡亚微, 祁文杰

陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021

**摘要:** 采用简单的水热方法制备出纯净且粒径均匀的纳米 ZnO 粒子, 借助于 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对其物相组成及表面形貌进行了表征, 通过日光下亚甲基蓝的降解研究了其光催化性能。将获得的 ZnO 纳米粒子沉积成膜, 经表面修饰低表面能物质 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷 (CAS) 后, 采用接触角测量仪研究了其润湿性能。结果表明, 反应时间为 20 h 的 ZnO 纳米粒子在日光照射 20 min 后, 亚甲基蓝的降解率达到 90% 以上; 经表面修饰 CAS 后, ZnO 膜呈现良好的疏水性能; 经紫外光照射后, 疏水性 ZnO 膜转换为亲水性, 实现了润湿性的转换。

**关键词:** 纳米 ZnO; 水热合成; 润湿性; 光催化性

纳米 ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽带隙无机半导体材料<sup>[1,2]</sup>, 室温下带隙宽度为 (3.37 eV), 激子束缚能高达 60 meV。近年来, 纳米 ZnO 因其独特的物理、化学和生物特性而受到了广泛关注并且被应用到很多方面, 尤其是在光、电、磁、介电、催化和紫外屏蔽等领域<sup>[3,4]</sup>。与普通 ZnO 相比, 纳米 ZnO 表现出独特的光催化性能, 已经成为一种具有广泛应用前景的光催化材料<sup>[5]</sup>。其中, 对纳米 ZnO 在紫外光下催化性能报道的较多<sup>[6-8]</sup>, 可见光下的催化报道较少。因此, 提高纳米 ZnO 光催化活性和改善其对太阳光的利用率成为最近的研究热点。

润湿性是最为常见的一类界面现象, 也是固体表面的重要特性之一, 它不仅直接影响自然界中动、植物的种种生命活动, 而且在人类的日常生活及工农业生产中也起着重要作用<sup>[9]</sup>。1997 年 Fujishima 研究组<sup>[10]</sup>发现了紫外光诱导下 TiO<sub>2</sub> 薄膜的超亲水性现象, 从而引起了人们对宽禁带无机半导体材料表面润湿性的研究兴趣<sup>[11]</sup>, 对氧化锌润湿性的研究也开始备受关注<sup>[12,13]</sup>。但是在润湿性转化尤其在提高润湿性转化速率等方面的研究却非常缺乏。因此, 通过外界刺激智能地控制材料表面的润湿性以及提高光诱导下润湿性的转换速度成为当前光控自清洁材料发展亟需解决的问题。

收稿日期: 2016-06-07

收到修改稿日期: 2016-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (21201115); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题 (20116125120004); 大连市高层次人才创新支持计划 (2016RQ051)。

第一作者: 孔霞 (1989-), 女, 山东曲阜人, 硕士研究生。E-mail: 13289840116@sina.cn。

通讯作者: 胡亚微 (1980-), 女, 陕西西安人, 副教授。E-mail: huyawei@sust.edu.cn。

随着纳米 ZnO 相关研究的不断深入, 高催化活性和光控自清洁的 ZnO 材料必将会在经济和社会发展中发挥更大的作用。因此, 关于高效、节能、环保、成本低、制备工艺简单、方便、快捷的纳米 ZnO 制备方法的研究也越来越受到重视。目前已经出现了多种方法可以实现不同结构 ZnO 纳米材料的生长, 其中水热法<sup>[14-17]</sup>具有生产成本低廉、生产条件和设备要求简单且环保的优点成为首选的合成方法。人们利用水热法不仅实现了多种形貌 ZnO 纳米材料的合成, 而且不同形貌结构的纳米 ZnO 材料的性质与器件应用也得到了广泛研究, 尤其在光催化<sup>[18]</sup>和润湿性<sup>[19]</sup>等领域进展显著。

本文通过简单水热法制备了纳米 ZnO 粒子, 研究其在日光下对有机染料亚甲基蓝的光催化降解性能。通过沉积成膜后, 在表面修饰低表面能物质 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷后得到了疏水性能较好的纳米 ZnO 表面, 并研究了紫外光照射下润湿性的转变。

## 1 实验

### 1.1 纳米 ZnO 粒子及膜的制备

称取 6.00 g 聚乙二醇 6000 (PEG-6000, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂厂) 充分研磨后置于烧杯中, 在不断搅拌的条件下加入一定比例的无水乙醇 (分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂) 与蒸馏水的混合溶液 (无水乙醇和水的体积比为 5:1), 得到溶液 A。

将蒸馏水缓慢加入到一定量的氢氧化钠 (NaOH, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 中, 待溶液澄清后, 加入六水合硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司] 并迅速搅拌, 至溶液变成白色乳状即可, 得乳状液 B。

将溶液 A 和乳状液 B 超声混合震荡 10 min 后, 将混合液转移到聚四氟乙烯内衬高压釜 (20 mL, 威海市振泓化工机械有限公司) 中密封, 在 180°C 烘箱 (101-1 型, 上海实验仪器有限公司) 中反应不同时间 (20 h、40 h、60 h、80 h 和 100 h), 反应结束后自然冷却, 将上层清液弃去, 所得样品洗涤、干燥, 得到系列纳米 ZnO 粒子。将产物分成两份, 一份待用, 另一份超声分散于无水乙醇中, 将事先处理好的基片放入其中, 沉积成 ZnO 膜。然后将膜浸入预先混合的 0.4% (体积分数) 的 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷 (CAS, 97%, 德国 Sigma-Aldrich 公司) 乙醇溶液中, 静置 1 h 后取出晾干, 放入 100°C 烘箱中干燥 2 h, 即得到疏水表面。

### 1.2 光催化性实验

配置 4 mg/l 的亚甲基蓝溶液, 每 30 mL 溶液加入事先制备的纳米 ZnO 粉 20 mg, 避光放置 15 min 使其表面达到吸附平衡。然后置于太阳光下照射, 每隔 10 min 取一次样。采用可见分光光度计 (723N 型, 上海仪电分析仪器有限公司) 测定溶液在 664 nm 的吸光度。

### 1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6700F 型, 日本 JEOL 公司, 加速电压 15 kV, 电流 10  $\mu\text{A}$ ) 观察试样表面的微观结构。采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D/Max-3C 型, 日本 Rigaku 公司, 铜靶, 电压 40 kV, 电流 35 mA, 扫描范围: 30°~80°) 分析试样物相。室温下用接触角测量仪 (EasyDrop DSA-100 型, 德国 KRUSS 公司) 测量膜层表面与水的接触角 (CA), 测量时所用的水滴量为 2.0  $\mu\text{l}$ , 对每个样品至少选取 5 个不同点进行测量, 取其平均值。用紫外灯 (15 W, 波长 356 nm, 上海四通特种电光源厂) 对疏水性的 ZnO 膜照射 60 min 观察润湿性的变化。采用可见分光光度计 (723N 型, 上海仪电分析仪器有限公司) 测试日光照射后亚甲基蓝溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

ZnO 的水热合成过程中, 如果反应不充分则容易产生氢氧化锌相<sup>[20,21]</sup>。图 1 所示为反应时间为 20 h 所得的 ZnO 粒子的 XRD 谱图。从图中可以看出, ZnO 粒子 XRD 的特征峰与六方晶系纤锌矿 ZnO (JCPDS Card No. 65-3411) 的峰位相吻合, 分别对应 (102)、(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(134) 和 (200) 晶面, 且无杂质衍射峰, 说明反应时间较短的 20 h 所得产物为纯净的 ZnO<sup>[22]</sup>, 无氢氧化锌相。延长反应时间可以有效提高反应的充分性, 可以推论其它反应时间的样品也无未充分反应产物氢氧化锌相。

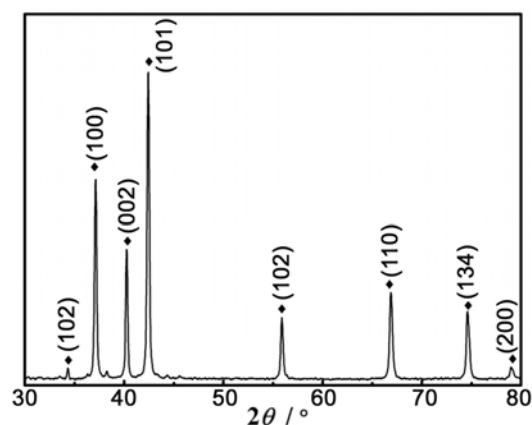


图 1 反应时间 20 h 时 ZnO 粉末的 XRD 图  
Figure 1 XRD pattern of ZnO nanoparticles with the reaction time of 20 h

### 2.2 SEM 分析

图 2 (a)、(b) 为反应时间分别为 20 h 和 40 h 的纳米 ZnO 粒子的 SEM 照片, 其粒径大小在 150 nm

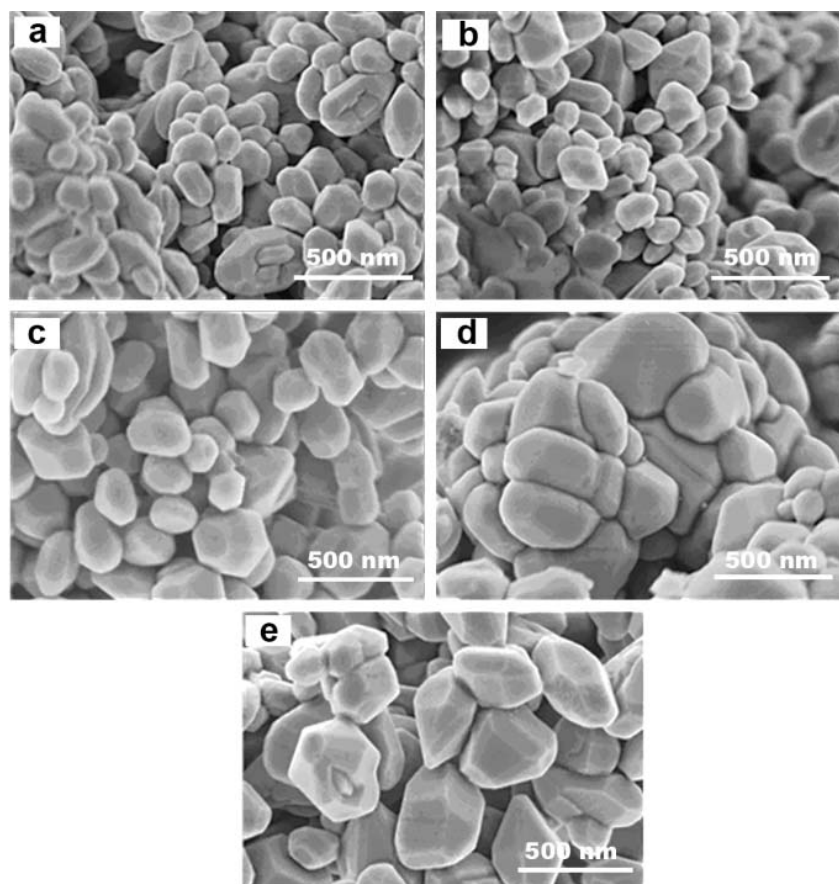


图 2 不同反应时间的 ZnO 粒子 SEM 照片: (a) 20 h; (b) 40 h; (c) 60 h; (d) 80 h; (e) 100 h

Figure 2 SEM images of ZnO particles with different reaction time:

(a) 20 h; (b) 40 h; (c) 60 h; (d) 80 h; (e) 100 h

左右, 且晶粒大小均匀。当反应时间增加至 60 h 时, 如图 2 (c) 所示, 晶粒的粒径有所增加, 约为 200 nm; 继续增加反应时间至 80 h ~ 100 h 后, 如图 2 (d)、(e) 所示, 粒径明显增大, 约为 400 nm, 且出现了团聚现象。

### 2.3 光催化性分析

根据朗伯-比耳定律, 浓度与吸光度呈正比关系, 则降解率  $D$  可表示为:

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $A_0$  和  $A$  分别为亚甲基蓝降解前和降解时间  $t$  后溶液的吸光度,  $C_0$  和  $C$  分别为亚甲基蓝降解前和降解时间  $t$  后的浓度。

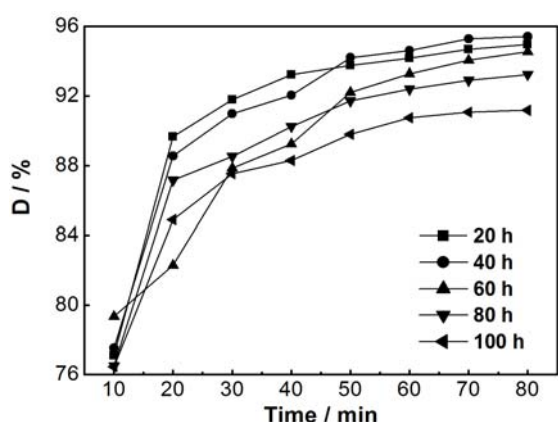


图 3 不同反应时间纳米 ZnO 粒子作为光催化剂亚甲基蓝溶液在日光下的降解曲线

Figure 3 Photodegradation curves of methylene blue under sunlight in the presence of ZnO nanoparticles with different reaction time

以不同反应时间的纳米 ZnO 粒子作为光催化剂, 亚甲基蓝溶液在日光照射下的降解曲线如图 3 所示。由图可见, 在日光下, 所制备的纳米 ZnO 粒子均具有一定的光降解亚甲基蓝溶液的性能。其中在光照初期 (20 min) 时, 反应 20 h 的 ZnO 纳米粒子对亚甲基蓝溶液的降解效率最高, 其降解率高达 90%, 其次为反应 40 h 的 ZnO 纳米粒子, 其对亚甲基蓝溶液的降解率可达 85% 左右。随着光照时间的增加, 亚甲基蓝溶液的降解率逐渐升高。当光照时间增加至 60 min 以上, 不同反应时间所获得的 ZnO 纳米粒子对亚甲基蓝溶液的降解率均可达到 90% 以上, 其中反应时间 20 h、40 h 和 60 h 所获得的 ZnO 纳米粒子对亚甲基蓝溶液的降解率可达到 95% 左右。以上结果表明本研究所获得的纳米 ZnO 粒子在日光下均具有良好的光催化性能<sup>[23]</sup>。

其中反应时间为 20 h 和 40 h 所获得的 ZnO 纳米粒子其光催化性能优于反应时间为 60 h、80 h 和 100 h 所获得的 ZnO 纳米粒子, 其原因可能是纳米粒径尺寸影响。反应时间为 20 h 和 40 h 所获得的 ZnO 纳米粒子尺寸较小, 比表面积较大, 亚甲基蓝的光催化降解发生在纳米 ZnO 粒子表面, 因此光降解效率较高。

由于半导体材料进行多相光催化时, 反应物分子在催化剂表面的吸附满足 Langmuir-Hinshelwood 吸附条件, 且在一般反应过程中, 反应物浓度很低, 可以忽略催化剂表面对反应物的吸附作用, 因此该过程呈现一级反应动力学特征, 即满足方程<sup>[24]</sup>:

$$kt = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \quad (2)$$

式中,  $C_0$ 、 $C$ 、 $k$  分别代表亚甲基蓝的起始浓度、经过光照时间  $t$  后的浓度、一级反应速率常数。 $k$  可用于衡量样品催化性能的大小。以  $\ln(C_0/C)$  对  $t$  做图并进行拟合, 结果如图 4 所示。实验中反应时间 20 h、40 h 和 60 h 所获得的 ZnO 纳米粒子对亚甲基蓝溶液的光降解速率基本相同, 而继续延长反应时间所获得的 ZnO 纳米粒子对亚甲基蓝溶液的光降解速率逐渐减小。反应时间 20 h 获得的 ZnO 纳米粒子作为催化剂, 亚甲基蓝的光降解速率为  $0.01970 \text{ min}^{-1}$ 。反应时间为 40 h 的 ZnO 纳米粒子,

其光降解速率增加至  $0.02077 \text{ min}^{-1}$ 。反应时间为 60 h 的 ZnO 纳米粒子, 其光降解速率增加至  $0.02009 \text{ min}^{-1}$ , 与 20 h 和 40h 所获得的 ZnO 纳米粒子基本相同。水热反应时间继续增加至 80 h 和 100 h, 所获得的 ZnO 纳米粒子对亚甲基蓝的光降解速率明显减小, 其光降解速率分别为  $0.01556 \text{ min}^{-1}$  和  $0.01254 \text{ min}^{-1}$ 。光降解速率降低可能是由于随着反应时间的增加, ZnO 纳米粒子的尺寸增加和团聚, 导致比表面积减小, 从而使光降解速率降低。同时, 水热反应时间延长, 所获得的 ZnO 粒子表面缺陷减少, 也会导致光降解速率降低。

## 2.4 润湿性分析

为了研究所制备的纳米 ZnO 的润湿性, 将其沉积于基体上形成 ZnO 膜。水滴在 ZnO 膜表面很快铺展开来, 说明所得到的 ZnO 膜显示超亲水性。通过表面修饰低表面能物质 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷 (CAS) 后, 其于水的接触角均大于  $90^\circ$  (表 1), 显示疏水性能。这是由于 CAS 由极性端基和非极性的疏水链构成, 而其又极容易水解, 硅氯基团 Si-Cl 转化为硅醇基团 Si-OH。制备的 ZnO 膜具有很强的亲水性, 遇水后表面被羟基 -OH 覆盖。硅醇基团 SiOH 与 ZnO 表面的羟基 -OH 发生缩合, 在 ZnO 表面形成一层以共价键结合的氟硅烷分子层。这种具有低表面能性质的氟硅烷链端的  $-\text{CF}_3$  基团对表面超疏水性的形成可以起到很大的作用<sup>[25]</sup>。

表 1 不同反应时间的 ZnO 膜与水的接触角  
Table 1 Water contact angles of ZnO films with different reaction time

Reaction time / h	Water contact angles
20	122.9°
40	105.6°
60	119.0°
80	96.4°
100	131.3°

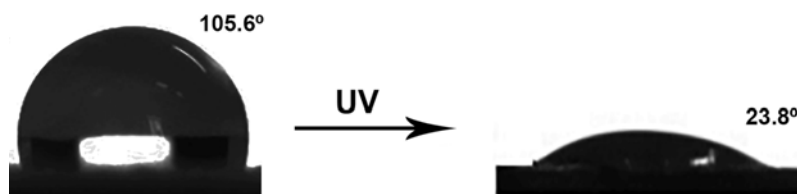


图 5 反应时间 40h 的疏水 ZnO 膜在紫外光照射 60 min 后接触角的变化  
Figure 5 Contact angles of ZnO film with reaction time 40 h modified with CAS before and after UV irradiation for 60 min

经紫外光照射后, 疏水性的 ZnO 膜均逐渐转变为亲水性。图 5 为反应时间 40 h 的 ZnO 膜经表面修饰 CAS 及经紫外光照射 60 min 后与水的接触角照片。紫外光照射前, 表面修饰后的 ZnO 膜与水的接触角为  $105.6^\circ$ , 显示疏水性。经 60 min 的紫外光照射后, 其与水的接触角减小到  $23.8^\circ$ , 表现

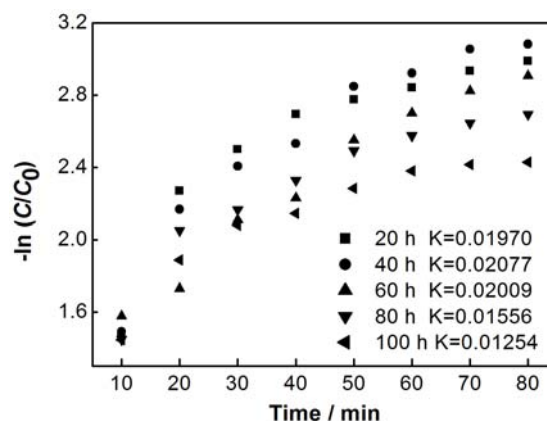


图 4 不同反应时间纳米 ZnO 的拟合曲线  
Figure 4 Corresponding fitting results of ZnO nanoparticles with different reaction time using pseudo-first-order reaction kinetics

为亲水性。这是由于 ZnO 在紫外光的照射下产生电子-空穴对, 一些空穴与晶格中的氧作用产生氧空穴, 氧空穴容易吸附羟基基团而使表面由疏水性转变为亲水性<sup>[26]</sup>。此项工作为膜润湿性转换方面的进一步应用奠定了基础。

### 3 结 论

采用水热法制备出纯净且粒径较为均匀的纳米 ZnO 粒子。随着水热反应时间的增加, 纳米 ZnO 粒子的尺寸逐渐增加。所获得的纳米 ZnO 粒子在日光下具有良好的光催化性能, 反应时间 20 h 的 ZnO 纳米粒子经日光照射 20 min 后对亚甲基蓝的降解率达到 90%, 可以有效降解废水中的有机染料; 日光照射 60 min 后, 反应时间分别为 20 h, 40 h 和 60 h 的纳米 ZnO 粒子对亚甲基蓝的降解率均可达到 95%。纳米 ZnO 粒子沉积成膜经表面修饰低表面能物质后呈现良好疏水性表面, 紫外光照射 60 min 后, 疏水性 ZnO 表面转变为亲水性表面, 实现了润湿性的转换。

### 参考文献

- [1] 王立达. 金属氧化物半导体材料的电化学方法制备研究[D]. 大连: 大连理工大学博士学位论文, 2011.
- [2] SAARENPA A H, SARIOLA-LEIKAS E, PYYMAKI PA, et al. Self-assemble dporphyrins on modified zinc oxide nanorods: development of model systems for inorganic-organic semiconductor interface studies [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (3): 2336–2343.
- [3] 田静博, 刘琳, 钱建华, 等. 纳米氧化锌的制备技术与应用研究进展[J]. *化学工业与工程技术*, 2008, 29 (2): 46–49.
- [4] 张荣良, 史爱波, 金云学. 纳米氧化锌制备与工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2011, (10): 1–4.
- [5] ZHOU S Y, WANG WX, ZHANG J. Synthesis, characterization and photocatalysis of the supported ZnO nano-crystalline [J]. 2010, 10 (17): 1671–1815.
- [6] SARAVANAN R, GUPTA VK, NARAYANAN V, et al. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, 181: 133–141.
- [7] FU DY, HAN GY, CHANG YZ, et al. The synthesis and properties of ZnO-graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132 (2–3): 673–681.
- [8] XIA WW, MEI C, ZENG XH, et al. Nanoplate-built ZnO hollow microspheres decorated with gold nanoparticles and their enhanced photocatalytic and gas-sensing properties [J]. *ACS Applied Material and Interfaces*, 2015, 7 (22): 11824–11832.
- [9] 郑黎俊, 乌学东, 楼增, 等. 表面微细结构制备超疏水表面[J]. *科学通报*, 2004, 49 (17): 1691–1699.
- [10] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces [J]. *Nature*, 1997, 388 (1): 431–432.
- [11] WANG L, LIU CS, LI ZW, et al. Super-hydrophobic ZnO films with micro-nano hierarchical structure prepared by solution method [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2008, 29 (2): 14–17.
- [12] YIN S, SATO T. Mild solution synthesis of zinc oxide films with superhydrophobicity and superhydrophilicity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15 (43): 4584–4587.
- [13] HE XH, CHEN ZW, LI IM, et al. Preparation of super-hydrophobic ZnO films by electrophoretic deposition [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38 (s1): 137–140.
- [14] 陈亚飞, 马拥军, 裴重华. 水热法制备多种 ZnO 纳米结构及其发光性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2010, 28 (2): 45–48.
- [15] DAS SK, SAHOO SN, SARANGI SN, et al. Substrate effect of hydrothermally grown ZnO nanorods and its luminescence properties [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2011, 8 (3): 382–388.
- [16] BURUNKAYA E, KIRAZ N, KESMEZ O, et al. Preparation of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles by hydrothermal synthesis [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 55 (2): 171–176.

- [17] KUNG CY, LIN CC, YOUNG SL, et al. Influence of Li doping on the optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by low temperature hydrothermal method [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 529 (1): 181–184.
- [18] WANG SW, YU Y, ZUO YH, et al. Synthesis and photocatalysis of hierarchical heteroassemblies of ZnO branched nanorod arrays on Ag core nanowires [J]. *Nanoscale*, 2012, 4 (19): 5895–5901.
- [19] 胡亚微, 贺惠蓉, 马养民, 等. ZnO/Ag 复合膜的制备及其润湿性转换研究[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34 (2): 295–298.
- [20] VENKATACHALAM S, HAYASHI H, EBINA T. Preparation and characterization of epitaxial growth of ZnO nanotip arrays by hydrothermal method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 395 (2): 64–67.
- [21] 赵文刚, 马忠权, 裴广庆, 等. ZnO 纳米线的水热法生长[J]. *人工晶体学报*. 2007, 36 (3): 634–637.
- [22] PODLOGAR M, RICHARDSON JJ, VENGUST P, et al. Growth of transparent and conductive polycrystalline (0001)-ZnO films on glass substrates under low temperature hydrothermal conditions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (15): 3136–3145.
- [23] LI YZ, XIE W, HU XL, et al. Comparison of dye photo degradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO<sub>2</sub> and ZnO [J]. *Langmuir*, 2010, 26 (1): 591–597.
- [24] LUAN VH, TIEN HN, HUR SH. Fabrication of 3D structured ZnO nanorod/reduced graphene oxide hydrogels and their use for photo-enhanced organic dye removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 437 (1): 181–186.
- [25] SUBRAMANIAN V, VAN OOIJ WJ. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating [J]. *Surface Engineering*, 1999, 15 (2): 168–172.
- [26] ZHANG XT, JIM M, LIU ZY, et al. Superhydrophobic TiO<sub>2</sub> surfaces: preparation, photocatalytic wettability conversion, and superhydrophobic-superhydrophilic patterning [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 14521–14529.

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

## Hydrothermal Synthesis and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles

KONG Xia, HU Ya-Wei, QI Wen-Jie

*College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology,  
Xi'an 710021, China*

**Abstract:** ZnO nanoparticles were prepared by a simple hydrothermal method. The phase and morphology of the prepared nanoparticles were characterized by XRD and SEM. The photocatalytic activities of as-prepared ZnO nanoparticles were measured by the degradation of methylene blue aqueous solution under sunlight. ZnO films were fabricated through depositing ZnO nanoparticles on substrates, followed by modifying with low surface energy material 1H,1H,2H,2H perfluorooctyl trichloro silane (CAS). The wettability of ZnO films were studied by measuring water contact angle. The results showed that the degradation rate of methylene blue aqueous solution reached over 90% after exposure to the sunlight for 20 min in the presence ZnO nanoparticle with reaction time of 20 h. Meanwhile, as-prepared ZnO films showed hydrophobicity after modified with CAS. The hydrophobic ZnO films switched to hydrophilicity after UV irradiation.

**Key words:** Hydrothermal method; ZnO; Wettability; Photocatalysis