

二乙醇胺辅助溶剂热法制备ZnO纳米晶

史飞凡, 丁妍, 孙同明*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年6月28日; 录用日期: 2023年7月19日; 发布日期: 2023年7月31日

摘要

通过简单的水热法, 在二乙醇胺(DEA)的辅助下, 以 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $ZnCl_2$ 、 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 作为锌源, 合成了不同形貌的六方晶相ZnO。本文研究了二乙醇胺的用量和锌源的种类对产物尺寸和形貌的影响。利用X-射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对产物的晶相、纯度、尺寸和形貌进行了表征。用250 W高压汞灯模拟紫外光照射, 探究了不同形貌的ZnO对甲基橙溶液的光催化降解活性。对比发现, 由 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 作为锌源制得的立方体状ZnO由于具有粒径小、比表面积大、分散性好等特点, 因此对染料的催化降解性能优于汉堡状结构。

关键词

ZnO, 二乙醇胺, 水热法, 纳米晶, 光催化活性

Diethanolamine-Assisted Solvothermal Synthesis of ZnO Nanocrystalline

Feifan Shi, Yan Ding, Tongming Sun*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 28th, 2023; accepted: Jul. 19th, 2023; published: Jul. 31st, 2023

Abstract

In this paper, with the assistance of diethanolamine (DEA), hexagonal ZnO with different morphologies were synthesized by simple solvothermal method using $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ as zinc sources. The effects of the main reaction parameters (diethanolamine dosage, zinc source) on the size and morphology of the product were studied. The purity, crystal phase, demension and morphology of the product were characterized by X-ray powder diffraction

*通讯作者。

(XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic performance of different morphological ZnO was investigated by the degradation of methyl orange aqueous solutions under simulated ultraviolet irradiation (250 W high pressure mercury lamp). By comparison, by virtue of the unique characteristics of small particle size, large specific surface area and good dispersion, the photocatalytic properties of ZnO nanocubes obtained from $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is better than that of hamburger structure.

Keywords

ZnO, Diethanolamine, Solvothermal Method, Nanocrystal, Photocatalytic Activity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 能源危机和环境污染是人类面临的主要威胁, 半导体技术是将清洁易得的太阳能转化为化学能和降解有机染料污染水的重要途径。ZnO 是一种带隙为 3.37 eV 的 n 型半导体, 由于其优良的光电化学性能, 在气敏元器件、光催化以及传感器等领域得到了广泛的应用[1] [2] [3]。截至目前, 已经开发出多种合成路线用来制备 ZnO, 如水热法、微波辅助热分解法、喷雾热分解、化学气相沉积法[4] [5] [6] [7] 等。

含氮配体是常见的有机溶剂, 可以和大多数金属离子配位, 例如 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} [8] [9] [10]等, 从动力学角度来讲, 含氮配体的吸附和脱附可以调节不同晶体方向的生长速率, 因此可以作为结构导向剂, 被广泛用来辅助控制纳米材料的成核和晶体的生长过程, 为合成尺寸均匀和形态可控的无机纳米材料提供有效帮助[11] [12]。因此, 作为含氮配体之一的二乙醇胺也被广泛应用, 具有很大的发展潜力和价值。

在研究中发现, 改变锌源的种类和浓度都会影响纳米晶体的表面形貌[13], 结构性能及光催化活性。因此, 本论文采用溶剂热法, 通过调节二乙醇胺的用量、锌源的种类等参数, 探究了其对 ZnO 微/纳米材料的晶相、尺寸、形貌的影响。研究所制备的 ZnO 在紫外光辐射下对甲基橙的降解程度, 来探究产品的光催化活性。

2. 实验部分

2.1. 主要药品及仪器

X-射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance)、扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)、紫外-可见分光光度计(TU-1901)等;

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、二乙醇胺(DEA)、甲基橙均购自于国药集团化学试剂有限公司, 且均为分析纯化学试剂。

2.2. 样品表征

产品的晶相通过 Bruker D8-Advance X-射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ radiation $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)在常温常压下进行分析。用 Zeiss Gemini SEM 300 扫描电子显微镜来表征样品的形貌、尺寸及微观结构。使用 TU-1901

双光束紫外可见分光光度计来测得降解物的紫外可见吸收光谱图。

2.3. 样品制备

准确量取 24 mL 蒸馏水和 1 mmol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解, 然后加入 1 mL 二乙醇胺继续搅拌 30 min, 溶解后将悬浮液转移至 30 mL 聚四氟乙烯内胆中, 将内胆密封在不锈钢高压反应釜中, 120°C 恒温 12 h。冷至室温后, 将白色沉淀离心、洗涤, 70°C 干燥 3 h, 收集称量产物。

为了探究不同的反应参数对实验的影响, 我们进行了改变锌源的种类($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、二乙醇胺的用量(1 mL、5 mL、12.5 mL)的一系列实验, 见表 1。

2.4. 光催化性质研究

产物 ZnO 的光催化活性是通过其对甲基橙的光催化降解来表征。使用可以发射出($\lambda = 365 \text{ nm}$)紫外光的 250 W 高压汞灯作为光源, 利用循环水和电风扇散热, 防止热催化效应。在整个过程中利用磁子不断搅拌悬浮液。在装有 50 mL 20 mg/L 的甲基橙的烧杯中加入 40 mg ZnO 样品粉末, 于暗室中搅拌 30 min, 从而达到吸附 - 脱附平衡。打开高压汞灯垂直照射溶液保持搅拌。照射期间, 按照一定的时间间隔(10 min), 从反应器中依次取出体积约 3.5 mL 的悬浮液, 依次装入相应编号的离心试管。最后, 用离心机充分离心去除 ZnO 粉末, 使用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计记录甲基橙的 UV-Vis 吸收光谱图。

Table 1. Summary table of types of zinc sources produced with different morphological products

表 1. 制得不同形貌产物的锌源种类汇总表

编号	锌源	二乙醇胺和去离子水的用量比	产物	形貌
S1	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1:1	ZnO	汉堡状约 500 nm
S2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1	ZnO	汉堡状约 550 nm
S3	ZnCl_2	1:1	ZnO	汉堡状约 700 nm
S4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:1	ZnO	立方体状约 20 nm

3. 结果与讨论

3.1. 二乙醇胺的用量对产物晶相、尺寸和形貌的影响

改变二乙醇胺的用量制备的到 ZnO, 将其通过 XRD 进行了表征。如图 1(A)所示, 使用 1 mL 二乙醇胺/24 mL 去离子水所制得的产物的所有衍射峰都可以被归属到六方晶相的 ZnO (JCPDS 卡号 80-0075)。为了更好的研究二乙醇胺对 ZnO 晶相的影响, 保持其他条件不变, 调整试剂用量, 增大二乙醇胺和去离子水的比值, 当溶剂比例调整为 5 mL 二乙醇胺/20 mL 去离子水(图 b)和 12.5 mL 二乙醇胺/12.5 mL 去离子水(图 c)时, 没有观察到杂质和其他相, 说明二乙醇胺的用量不影响纯的六方晶相的 ZnO, 所以在一定浓度范围内, 二乙醇胺对生成的 ZnO 物相影响不大。

产物的尺寸和形貌等微观结构通过 SEM 检测来表征。如图 2(a)所示, 由 1 mL 二乙醇胺制得的 ZnO 尺寸为 150~200 nm, 是不规则、不均匀的块状体。当二乙醇胺的量增加到 5 mL 时, 得到大小为 200 nm 的较规则的球体(图 2(b))。继续增大二乙醇胺的用量比, 从图 2(c)所知, 12.5 mL 二乙醇胺反应得到约 500 nm 的汉堡状产物。以上实验说明二乙醇胺用量的增加对氧化锌的生长有促进作用。众所周知, 晶核的生长过程与溶液中的生长基元的数量有紧密的联系。在本论文中, 二乙醇胺作为结构导向剂, 发挥桥联作用, 控制这纳米粒子在不同晶面的生长速度。同时由于二乙醇胺中含有羟基, 有利于形成碱性环境, 促进产物 ZnO 的生成。

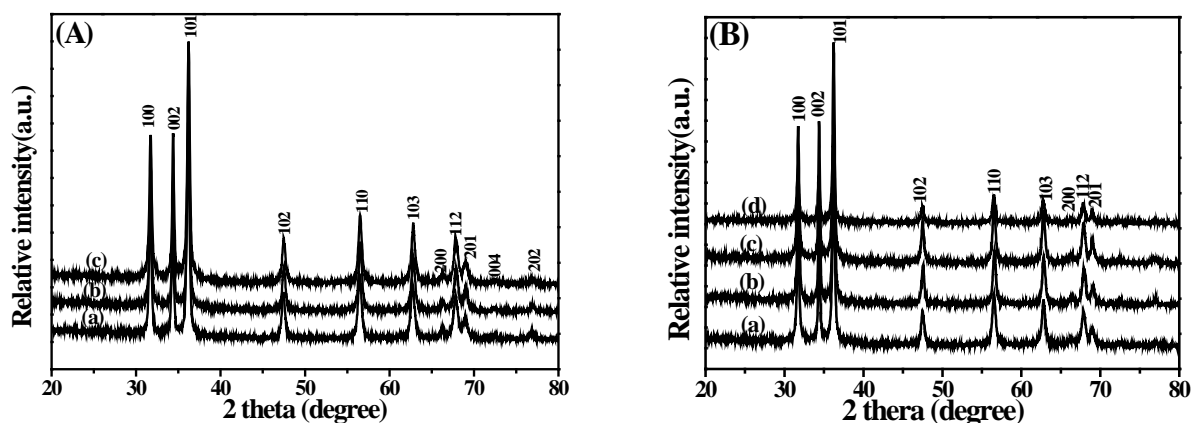


Figure 1. (A) XRD patterns of ZnO obtained by DEA with different contents: (a) 1 mL; (b) 5 mL; (c) 12.5 mL; (B) XRD patterns of ZnO prepared by different zinc sources: (a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) ZnCl_2 ; (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图 1. (A) 不同用量的 DEA 得到 ZnO 的 XRD 图: (a) 1 mL; (b) 5 mL; (c) 12.5 mL; (B) 不同锌源所制备产物的 XRD 图: (a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) ZnCl_2 ; (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

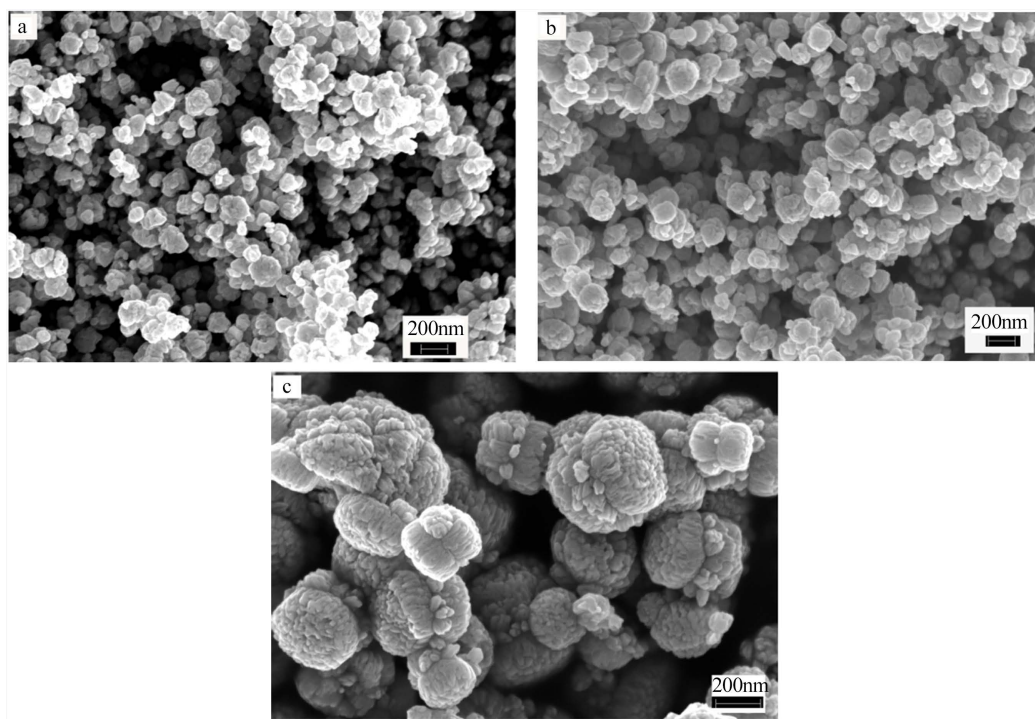


Figure 2. SEM diagram of ZnO obtained by DEA with different content: (a) 1 mL; (b) 5 mL; (c) 12.5 mL

图 2. 不同含量的 DEA 得到 ZnO 的 SEM 图: (a) 1 mL; (b) 5 mL; (c) 12.5 mL

3.2. 锌源种类对产物晶相、尺寸和形貌的影响

研究了锌源对产物晶相、尺寸、形貌的影响, 在 12.5 mL 二乙醇胺/12.5 mL 水的溶液中, 用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为锌源制备产物, 其 XRD 图谱如图 1(B)所示。产物的所有衍射峰都归属于六方晶系的 ZnO (JCPDS 卡号 80-0074), 没有出现其他杂峰。说明锌源种类的变化不会影响产物的物相组成。其中图 d 的衍射峰的峰形最平缓, 衍射强度较低。图 a~c 的特征衍射峰不断变得陡峭, 衍射强度依次增强, 说明产物的结晶度在变好, 可大致推测出所制得的纳米颗粒的粒径也在增加。

所以, 锌源种类的变化不会影响产物的物相组成, 但锌源阴离子的改变影响产物的晶相和形貌。

对不同锌源制备的 ZnO 进行了形貌分析, 如图 3 所示。SEM 图像显示的结果与 XRD 结果相一致, 颗粒平均尺寸与衍射强度相对应。如图 3(a)~(c)所示, 锌源分别为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (S1)、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (S2) 和 ZnCl_2 (S3), 制备的产物形貌相近, 都呈表面粗糙的汉堡状。图 3(a)是由 S1 的形貌, 平均尺寸约为 500 nm, 颗粒中间部分生长着一些小晶体。由 S2 的纳米颗粒的粒径约为 550 nm, 尺寸较前者有所增加(图 3(b))。如图 3(c)所示, S4 的大小是约为 700 nm 的球形。图 3(d)可以看出 S4 是相对均匀的 20 nm 立方体。由此可见, 锌源的变化可以导致样品形貌和大小的变化。

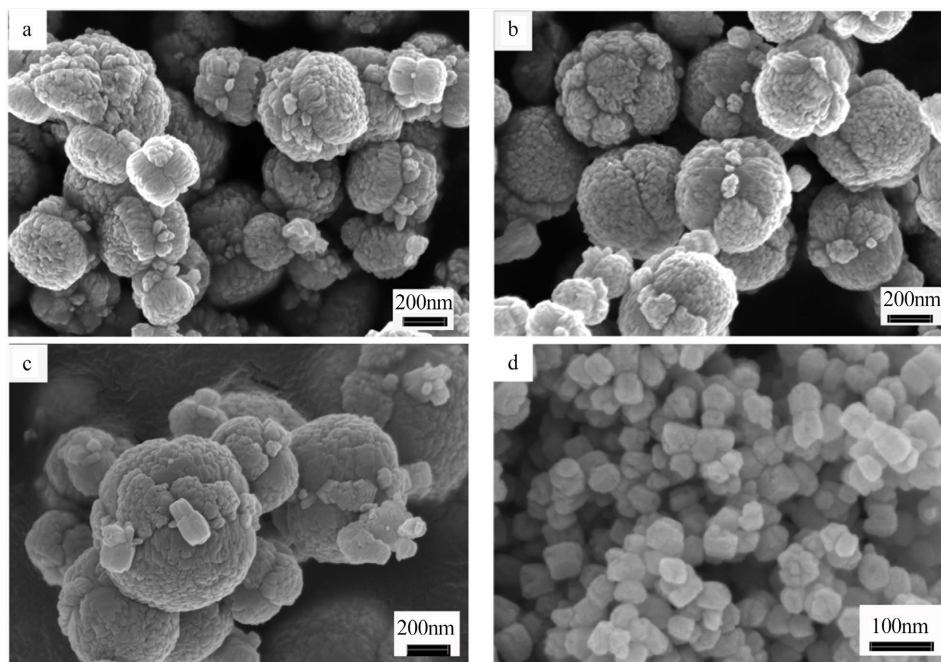
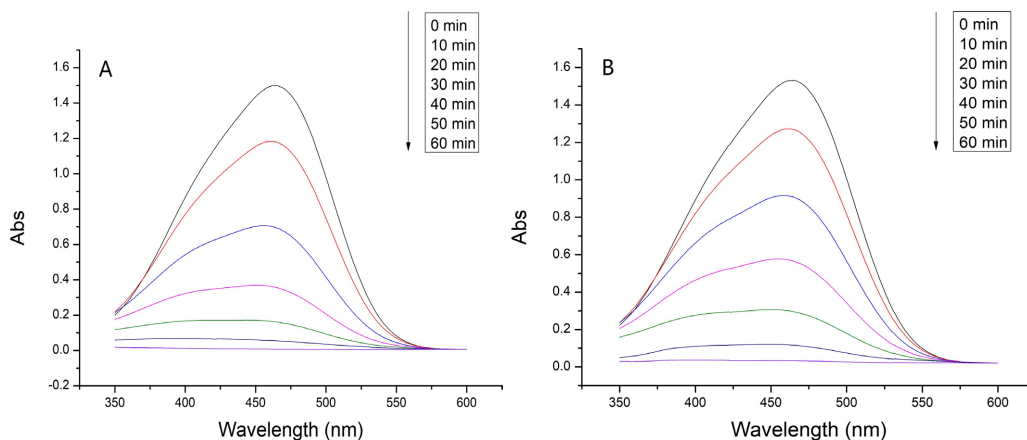


Figure 3. SEM diagram of the product ZnO made from different zinc sources: (a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) ZnCl_2 ; (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图 3. 不同锌源制得的产物 ZnO 的 SEM 图: (a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) ZnCl_2 ; (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.3. 产物光催化性质研究



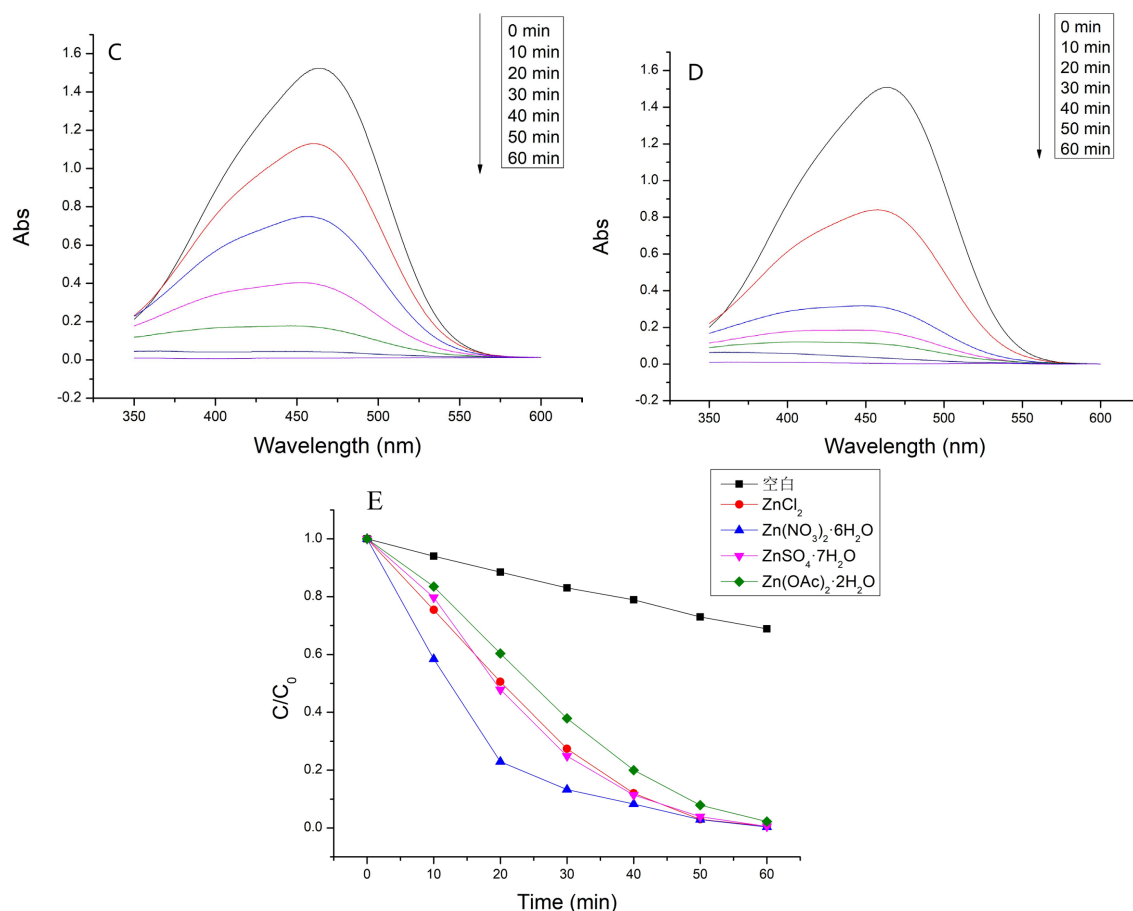


Figure 4. U-v absorption spectrum of methyl orange under U-v light irradiation of different ZnO samples: (A) S1; (B) S2; (C) S3; (D) S4; (E) Photocatalytic efficiency

图 4. 不同 ZnO 样品在紫外光照射下对甲基橙的紫外可见吸收光谱: (A) S1; (B) S2; (C) S3; (D) S4; (E) 光催化效率对比图

在紫外光照射下降解甲基橙溶液, 来评估不同形态 ZnO 纳米结构的光催化活性。图 4 为 S1、S2、S3、S4 在不同时间对同一浓度的甲基橙溶液的紫外-可见吸收光谱。随着光催化时间的延长, 甲基橙在 456.5 nm 处的特征吸收强度迅速下降, 60 分钟后几乎消失, 说明甲基橙降解完全。可知, 不同锌源所制备的 ZnO 对甲基橙溶液都有较好的光催化性能。

我们进一步研究了锌源差异对催化效率的影响。如图 4(E)所示, 不加光催化剂时, 甲基橙的降解非常缓慢; 在光催化开始后的 40 min 内, 以 Zn(NO₃)₂·6H₂O 为锌源制备的立方体状的 ZnO(S4)表现出良好的降解效率, 表明具有良好的光催化性能。光催化活性是许多因素协同作用结果, 如尺寸、结晶度、形态等。与汉堡状产物相比, 立方体状产物具有更高的分散性。立方体状 ZnO 因比表面积大、粒径尺寸小导致表面活性位点增多, 更好的接触到有机污染物, 从而提高了光催化效率。

4. 结论

本论文通过二乙醇胺辅助的溶剂热法制备了不同形貌的 ZnO 微/纳米颗粒。研究发现二乙醇胺用量、锌源的种类对产物的形貌具有重要影响。在紫外光辐照下, 研究了不同形貌 ZnO 对甲基橙溶液的光催化性质。发现由于 Zn(NO₃)₂·6H₂O 所得立方体状 ZnO 光催化活性最高。本论文拓展了可控制备纳米 ZnO 的路径, 所得的 ZnO 微纳米材料可用于光催化领域。

参考文献

- [1] Shen, Z., Zhang, X.D., Ma, X.H., *et al.* (2018) Synthesis of Hierarchical 3D Porous ZnO Microspheres Decorated by Ultra-Small Au Nanoparticles and Its Highly Enhanced Acetylene Gas Sensing Ability. *Journal of Alloys and Compounds*, **731**, 1029-1036.
- [2] Mukhopadhyay, S., Das, P.P., Maity, S., Ghosh, P. and Devi, P.S. (2015) Solution Grown ZnO Rods: Synthesis, Characterization and Defectmediated Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, 128-138.
- [3] Murugan, R., Woods, T., Fleming, P., *et al.* (2014) Synthesis and Photocatalytic Application of ZnO Nanoarrows. *Materials Letters*, **128**, 404-407.
- [4] 王海影. ZnO 光催化剂和 Ag₂O/ZnO 复合光催化剂的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- [5] Ganesh, R.S., Navaneethan, M., Patil, V.L., *et al.* (2018) Sensitivity Enhancement of Ammonia Gas Sensor Based on Ag/ZnO Flower and Nanoellipsoids at Low Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**, 672-683.
- [6] Wang, M., Sun, T.M., Tang, Y.F., Jiang, G.Q. and Shi, Y.J. (2015) Template-Free Synthesis and Photocatalytic Properties of Flower-Like ZnOHF Nanostructures. *Materials Letters*, **160**, 150-153.
- [7] Wang, M., Shi, Y.J., Tang, Y.F. and Jiang G.Q. (2013) Nanoparticles-Assembled CaWO₄: Tb³⁺Hollow Microspheres: Glycine-Assisted Fabrication, Characterization and Photoluminescence. *Materials Letters*, **109**, 12-15.
- [8] 关磊, 白玄玄, 王莹. 新型含氮配体多核铜配合物的合成、晶体结构及其性能研究[J]. 合成化学, 2014, 22(5): 587-591.
- [9] 李兵妹. 稀土含氮配位聚合物微纳米结构的合成、表征及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西师范大学, 2016.
- [10] Wang, M., Shi, Y.J., Tang, Y.F. and Jiang G.Q. (2014) Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Nanobelt-Assembled Flower-Like Zn₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O Microcrystals. *Materials Letters*, **122**, 66-69.
- [11] 吴楹. 水浴法制备 ZnO 微纳米结构[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [12] Yolaçan, D. and Sankir, N.D. (2017) Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of 3D Hierarchical ZnO Nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, **726**, 474-483.
- [13] 时士猛. ZnO 光催化性能调控方法的研究[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2017.