

# 燃料对溶液燃烧合成 ZnO 纳米棒微观形貌和光催化性能的影响

李家科, 刘 欣

(1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333001; 2. 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

**摘 要:** 以蔗糖、柠檬酸、乙二醇和尿素为燃料,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为氧化剂/锌源, 采用溶液燃烧法合成 ZnO 纳米棒。借助 XRD、SEM、比表面分析和光谱吸收等测试方法, 考察了不同燃料对粉体的物相组成、微观形貌、比表面积和光催化性能的影响。结果表明: 在点燃温度  $500^\circ\text{C}$  下, 各燃料配制的前驱体溶液均可发生燃烧反应合成六方相 ZnO 纳米棒, 其平均径向尺寸小于 100 nm, 且以尿素为燃料合成的 ZnO 晶形更完整, 以蔗糖为燃料合成的 ZnO 粉体具有最大的比表面积( $24.83 \text{ m}^2/\text{g}$ )。光催化实验表明, 以蔗糖为燃料合成的 ZnO 粉体光催化能力最佳, 在高压汞灯照射 60 min 条件下, 其对甲基橙溶液( $10 \text{ mg/L}$ )的降解率可达 98.2%, 且光催化反应符合一级动力学方程。

**关 键 词:** 溶液燃烧法; 燃料; ZnO; 微观形貌; 光催化性能

图书分类号: O614

文献标识码: A

## Effects of Fuel on Morphology and Photocatalytic Performance of ZnO Nanorods Synthesized by Solution Combustion Method

LI Jia-Ke, LIU Xin

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. Key Laboratory of Jiangxi Province for Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** ZnO nanorods was synthesized by solution combustion method using sucrose, citric acid, glycol (or urea) as fuel, and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  as oxidant. Effects of fuels (namely sucrose, citric acid, glycol or urea) on phase composition, morphology, specific surface area and photocatalytic performance of as-synthesized ZnO were investigated by means of XRD, SEM, BET and absorption spectrum. The results show that ZnO nanorods (average radial size less than 100 nm) with a hexagonal crystal structure can be synthesized at ignition temperature of  $500^\circ\text{C}$ . ZnO owns the best crystallization or the highest specific surface area ( $24.83 \text{ m}^2/\text{g}$ ) when using urea or sucrose as fuel, respectively. Photocatalytic tests show that as-synthesized ZnO using sucrose as fuel owns the best photocatalytic performance. The photodegradation efficiency to methyl orange solution ( $10 \text{ ml/L}$ ) is 98.2% under the high-pressure mercury lamp irradiation for 60 min, and the reaction is described as the pseudo first order kinetics equation.

**Keywords:** solution combustion method; fuel; ZnO; morphology; photocatalytic performance

ZnO 作为一种宽带隙(带隙能为  $3.37 \text{ eV}$ )半导体材料, 被广泛应用于气体传感器、压电材料、陶瓷、橡胶和光催化等诸多领域<sup>[1-4]</sup>。目前制备 ZnO 微纳米粉体的方法主要有: 化学沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法和固相反应法等<sup>[5-10]</sup>, 这些制备方法具有较多优点的同时也存在一些不足, 如制备工艺条件复杂、所获得样品结晶度差、分散性差以及易引入杂质等。溶液燃烧法是一种新兴的湿化学合成方

法<sup>[11-14]</sup>, 它利用外部能量诱发反应物发生化学反应, 所放出的热量促使反应以燃烧波的形式自动蔓延, 从而合成产物, 具有制备工艺简单、合成温度低、时间短、合成粉体尺寸小和晶相纯度高优点。该合成技术主要通过调节燃烧过程的释放热量及其速率来调控合成粉体的物相组成、颗粒尺寸、微观形貌等性能, 具有可调节燃料种类(氨基酸、尿素、聚乙烯醇和四氮六甲环等)、氧化剂(一般为金属的硝

酸盐)来源、燃料/氧化剂比值和点燃温度等, 其中燃料对合成粉体的性能有着显著的影响<sup>[12-13]</sup>。通过研究燃料对合成粉体的微观形貌和颗粒尺寸等的影响, 可为溶液燃烧法合成具有高光催化性能的 ZnO 微纳米粉体选择合适的燃料。

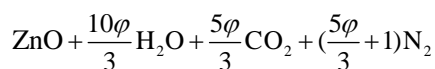
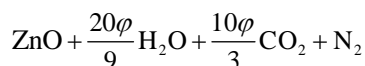
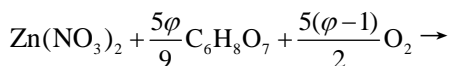
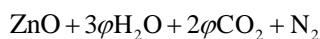
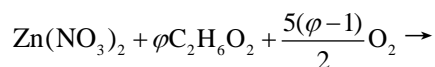
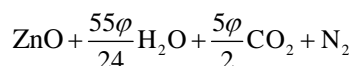
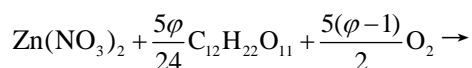
本工作以硝酸锌为氧化剂(锌源), 蔗糖、乙二醇、柠檬酸和尿素作为燃料, 采用溶液燃烧技术合成 ZnO 纳米棒, 研究了不同燃料对合成 ZnO 纳米棒的微观形貌、比表面积和光催化性能的影响规律, 并对结果进行了优化。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验所用硝酸锌、蔗糖、乙二醇、柠檬酸和尿素等原料均为分析纯。

根据推进化学原理<sup>[11-14]</sup>, 假定在燃料-硝酸锌的溶液体系中燃烧释放的气体为  $N_2$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$ , 则四种燃料与硝酸锌配制的溶液体系燃烧反应的方程分别为:



其中  $\varphi$  为燃料和硝酸盐的比例(摩尔比), 称之为化学计量系数, 当  $\varphi=1$  时, 理论上系统完全燃烧。考虑到体系散热等因素, 实验取  $\varphi=1.5$ (燃料过量)进行配制溶液。称取一定量的硝酸锌, 放入 250 mL 烧杯中, 加入约 50 mL 去离子水, 磁力搅拌 60 min 后加入相应燃料, 再继续搅拌 60 min, 最后按  $Zn^{2+}$  浓度为 0.2 mol/L 定容。

取上述前驱体溶液约 20 mL 于烧杯中, 用不锈钢丝网密封烧杯口并固定, 以避免燃烧时物料溅出。然后将烧杯置于 500℃ 的马弗炉中, 观察燃烧现象, 反应结束后保温 10 min, 即可得到粉末

状产物。

### 1.2 样品的性能表征

采用 D8 Advance X 射线衍射仪对样品进行物相分析。采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜对粉体的微观形貌进行观察。采用 ASAP-2020 全自动物理化学吸附仪检测样品的比表面积, 以高纯氮为吸附质, 在液氮温度下测定, 比表面积用 BET 公式进行计算。采用 721 型分光光度计测量 ZnO 粉体的光催化性能, 实验反应装置为自制, 模拟降解物甲基橙溶液浓度为 10 mg/L, 光源为高压汞灯(125 W、主波长 365 nm), 光源距溶液面约 10 cm。具体操作为将 0.1 g ZnO 粉体和 100 mL 甲基橙溶液放在反应器中混合均匀, 在暗室环境下对其磁力搅拌 30 min, 然后开启高压汞灯, 每隔一定时间取该溶液离心分离后用 721 型分光光度计检测甲基橙溶液的吸光度(检测波长为 464 nm), 通过吸光度计算甲基橙的剩余浓度, 再根据公式(1)计算对甲基橙的降解率:

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

式中:  $A$  为降解率;  $C_0$  为甲基橙起始浓度;  $C$  为降解后甲基橙浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验现象和粉体外观特性

不同燃料配制的前驱体溶液燃烧的实验现象和制备粉体的外观性能如表 1 所示, 从表中可以看出, 燃料对实验现象和合成产物的外观特性有着重要影响。以柠檬酸为燃料时, 前驱体溶液沸腾不持续、不剧烈, 燃烧较剧烈并伴随着黑烟产生, 合成的粉体较蓬松。以蔗糖为燃料时, 其反应现象与以柠檬酸为燃料发生反应的现象基本相似, 但是沸腾持续、剧烈, 且燃烧反应剧烈, 得到蓬松的粉体。以尿素为燃料时, 前驱体溶液沸腾剧烈, 但燃烧不剧烈, 合成的粉体较密实。而以乙二醇为燃料时, 前驱体溶液沸腾较剧烈且连续, 燃烧反应非常剧烈并伴随着明亮的黄色火焰, 得到蓬松的粉体。从表 1 还可以看出, 合成的粉体均具有较大的比表面积, 其中以蔗糖为燃料合成的粉体具有最大的比表面积(24.83  $m^2/g$ ), 以乙二醇、柠檬酸为燃料合成粉体的比表面积次之, 以尿素为燃料合成的粉体的比表面积最小(8.45  $m^2/g$ )。前驱体溶液在燃烧过程中表现出不同的反应特征, 并由此形成具有不同外观特征的产物, 主要是由燃料的燃烧特性、燃烧值以及由此而导致体系瞬间最高温度和持续时间所决定的<sup>[12-13]</sup>。

表 1 实验现象、合成粉体外观特性和比表面积

Table 1 Experimental phenomena, apparent characteristic and specific surface area for as-synthesized powder with different fuels

Fuel	Experimental phenomena		Apparent characteristic of as-synthesized powder	Specific surface area of as-synthesized powder/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	Boiling stage	Combustion stage		
Citric acid	Mild and discontinuous	A little violent with black gas	A little fluffy	12.52
Sucrose	Very violent and continuous	Violent with black gas	Very fluffy	24.83
Urea	Violent and continuous	Mild	A little dense	8.45
Glycol	A little violent and continuous	Very violent with yellow flame	Fluffy	16.53

2.2 粉体的物相组成和微观形貌

图 1 为不同燃料所合成粉体的 XRD 图谱,从图中可以看出,粉体衍射峰个数、位置基本相同,均与标准六方相 ZnO(JCPDS 36-1451)的一致,且未出现杂峰,说明采用溶液燃烧技术成功合成了 ZnO 粉末。从图 1 还可以看出,不同燃料所合成 ZnO 粉体的衍射峰强度稍有不同,其中以尿素为燃料制备的 ZnO 衍射峰强度最高,峰形尖锐,说明其结晶度和晶形比其它更完整。

图 2 为合成 ZnO 粉体的 SEM 照片,从图 2 可以看出,不同燃料对合成 ZnO 粉体的微观形貌有着显著影响。以柠檬酸为燃料合成的 ZnO 粉体呈片状结构(图 2(a)),每片由许多均匀小颗粒组成,平均径向尺寸约为 60 nm;以乙二醇为燃料合成的 ZnO 粉体呈短棒状(图 2(b)),平均径向尺寸约 90 nm;以尿素为燃料合成的 ZnO 粉体(图 2(c))晶粒形貌最规则,呈明显棒状结构,大小较均匀,平均径向尺寸约为 80 nm、纵向尺寸约为 350 nm;以蔗糖为燃料合成的 ZnO 粉体(图 2(d))呈现网(絮)状结构,颗粒呈现短棒状,颗粒状特征不太明显,平均径向尺寸约为 80 nm。

2.3 ZnO 粉体的光催化性能

ZnO 粉体对甲基橙(10 mg/L)降解效率的实验结果如图 3 所示,从图 3 可以看出,随着光照时间的延长,ZnO 对甲基橙的降解率均逐渐增大,但在相同光照时间条件下,不同燃料合成的 ZnO 粉体对甲基橙的降解率差异较大,其中以蔗糖为燃料合成的

ZnO 粉体对甲基橙的降解率最高,在光照 60 min 条件下,对甲基橙溶液的降解率达 98.2%;以乙二醇、柠檬酸为燃料合成的 ZnO 粉体对甲基橙的降解率次之;以尿素为燃料合成的 ZnO 对甲基橙的降解率最低,在光照 60 min 条件下,对甲基橙溶液的降解率仅为 39.7%。不同燃料合成的 ZnO 粉体的光催化性能不同,主要是由 ZnO 粉体的晶体结构和比表面积所决定的<sup>[15-16]</sup>。由蔗糖作为燃料合成的 ZnO 粉体,由于具有较好的结晶性能和最大比表面积,使得 ZnO 粉体具有较高的活性以及吸附较多的甲基橙分子故其表现出最佳的光催化性能。以尿素作为燃料合,

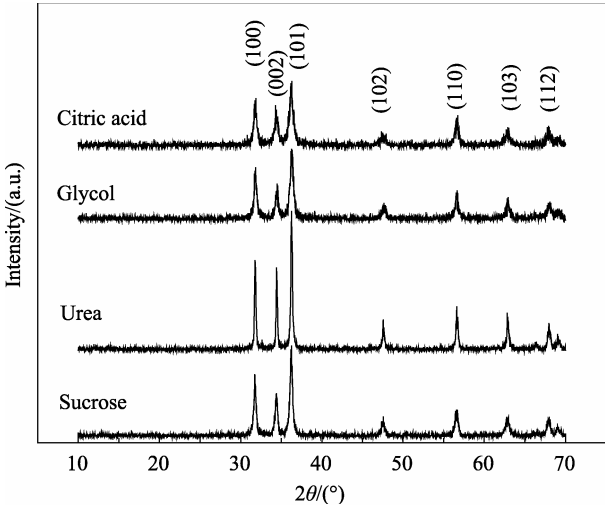


图 1 不同燃料合成 ZnO 粉体的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized ZnO powder with different fuels

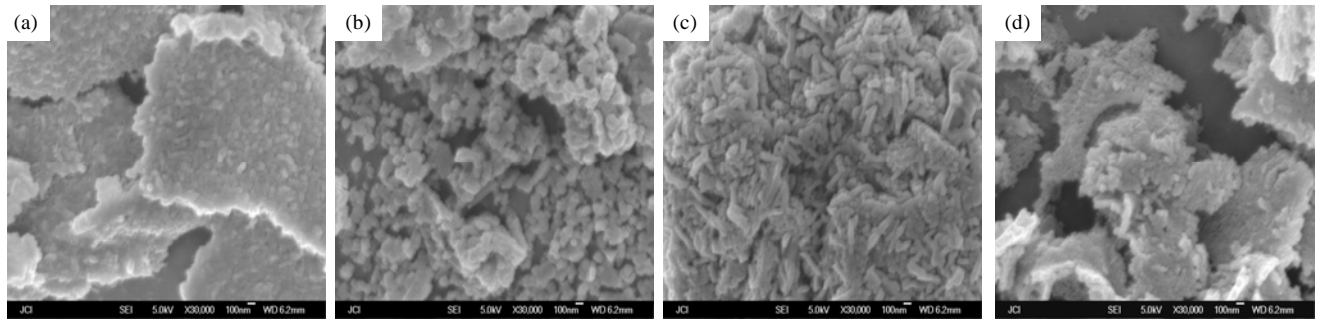


图 2 不同燃料合成 ZnO 粉体的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of as-synthesized ZnO powder with different fuels  
(a) Citric acid; (b) Glycol; (c) Urea; (d) Sucrose

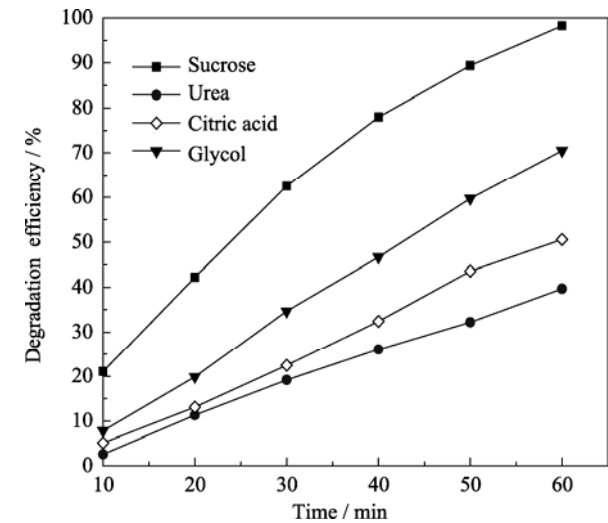


图 3 不同燃料合成 ZnO 粉体的光催化性能

Fig. 3 Photocatalytic performance of as-synthesized ZnO powder with different fuels

成的 ZnO 粉体, 虽然结晶性能最好, 但由于比表面积最小( $8.45\text{ m}^2/\text{g}$ ), 导致其吸附甲基橙分子的量少, 综合表现为光催化性能最差。而以乙二醇、柠檬酸作为燃料合成的 ZnO 粉体, 由于具有较好的晶形和较大的比表面积, 故其光催化性能介于两者之间。为了研究不同燃料所合成 ZnO 粉体对甲基橙溶液光催化的反应动力学规律, 对实验所得数据经过处理如图 4 和表 2 所示。从图 4 可以看出,  $\ln(C_0/C_t)$  与降解时间  $t$  之间具有较好的线性关系, 而且相关系数  $R^2$  的值都接近 1(表 2 所示), 这表明不同燃料合成 ZnO 粉体对甲基橙的光催化反应符合一级动力学规律。

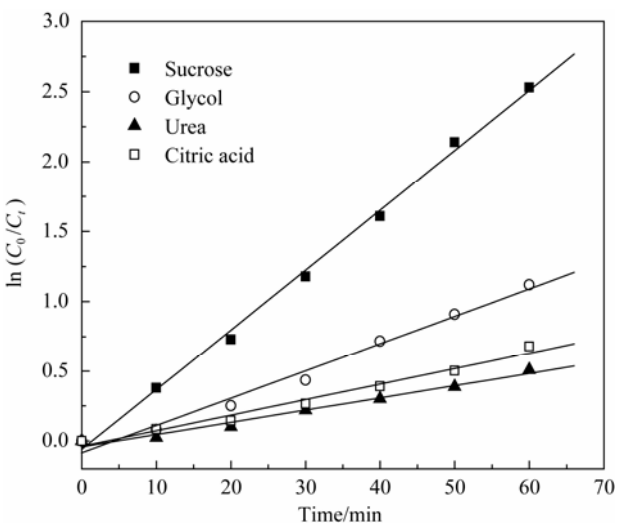


图 4 不同燃料合成 ZnO 粉体降解甲基橙的  $\ln(C_0/C_t)$  与降解时间的关系

Fig. 4 Relationship between  $\ln(C_0/C_t)$  and degradation time of methyl orange with as-synthesized ZnO powder using different fuels

根据 Langmuir-Hinshelwood(L-H)动力学模型假设理论<sup>[17]</sup>, 从图 4 可以得到不同燃料所合成 ZnO 粉体对甲基橙的光催化动力学方程、速率常数等参数, 其结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 不同燃料合成的 ZnO 粉体对甲基橙光催化的反应速率常数  $k$  值相差较大, 其中以蔗糖为燃料合成的 ZnO 粉体对甲基橙的光催化具有最大的速率常数, 而以尿素作为燃料合成的 ZnO 粉体对甲基橙的光催化的速率常数最小, 这也从光催化的动力学角度证实了以不同燃料合成 ZnO 粉体光催化性能差异的原因。

表 2 不同燃料合成 ZnO 对甲基橙降解的反应方程和速率常数

Table 2 Reaction equation and rate constant values for the degradation of methyl orange with as-synthesized ZnO with different fuels

Organic fuel	Kinetic equation	Rate constant, $k/\text{min}^{-1}$	Correlation coefficient, $R^2$
Sucrose	$\ln(C_0/C_t)=0.04282t-0.06036$	0.04282	0.9969
Glycol	$\ln(C_0/C_t)=0.01959t-0.08525$	0.01959	0.9843
Urea	$\ln(C_0/C_t)=0.00878t-0.04289$	0.00878	0.9815
Citric acid	$\ln(C_0/C_t)=0.01116t-0.03893$	0.01116	0.9806

### 3 结论

1) 以蔗糖、柠檬酸、乙二醇和尿素作为燃料,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为氧化剂/锌源, 采用溶液燃烧法成功合成了 ZnO 纳米棒, 平均径向尺寸小于 100 nm;

2) 燃料对合成 ZnO 纳米棒的结晶性能、比表面积和微观形貌有着显著影响。其中以尿素为燃料合成的 ZnO 结晶性能最好, 以蔗糖为燃料合成的 ZnO 粉体具有最大的比表面积( $24.83\text{ m}^2/\text{g}$ );

3) 合成的 ZnO 纳米棒对甲基橙溶液( $10\text{ mg/L}$ )均具有较好的光催化性能, 其中以蔗糖为燃料合成的 ZnO 粉体具有最佳的光催化能力, 在光照 60 min 条件下, 对甲基橙溶液的降解率可达 98.2%, 且光催化反应符合一级动力学规律。

### 参考文献:

[1] Patil A B, Patil K R, Pardeshi S K. Enhancement of oxygen vacancies and solar photocatalytic of zinc oxide by incorporation of nonmetal. *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**(12): 3273–3279.

- [2] WANG Jun, WANG Shi-Xian, ZHANG Chao-Hong, *et al.* Damage of bovine serum albumin from nano-sized zinc oxide under ultrasonic irradiation. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **24**(3): 461–466.
- [3] ZOU Cai-Qiong, JIA Man-Ke, LUO Guang-Fu, *et al.* Photocatalytic degradation of toxic organic pollutants by ZnO nanoparticles. *Journal of Three Gorges University (Natural Science)*, 2011, **33**(4): 75–80.
- [4] Dda K, Ergene A, Tan S, *et al.* Adsorption of remazol brilliant blue using ZnO fine powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **165**(1/2/3): 637–644.
- [5] Li F, Liu X Q, Kong T, *et al.* Conversion from ZnO nanospindles into ZnO/ZnS core/shell composites and ZnS microspindles. *Cryst. Res. Technol.*, 2009, **44**(2): 402–408.
- [6] Bensouyad H, Adnane D, Dehdouh H, *et al.* Correlation between structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>: ZnO thin films prepared by Sol–Gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, **59**(3): 546–552.
- [7] Kajbafvala A, Ghorbani H, Paravar A, *et al.* Effects of morphology on photocatalytic performance of zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods. *Superlattices and Microst.*, 2012, **51**(4): 512–522.
- [8] Zhang K Z, Lin B Z, Chen Y L, *et al.* Fe-doped and ZnO-pillared titanates as visible-light-driven photocatalysts. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **358**(2): 360–368.
- [9] Wang Y M, Li J H, Hong R Y. Large scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation. *J. Cent. South Univ.*, 2012, **19**(4): 863–868.
- [10] Maiti U N, Maiti S, Chattopadhyay K K. An ambient condition, one pot route for large scale production of ultrafine (<15 nm) ZnO nanowires from commercial zinc exhibiting excellent recyclable catalytic performance: approach extendable to CuO nanostructures. *CrystEngComm.*, 2012, **14**(2): 640–647.
- [11] Boobalan K, Vijayaraghavan R, Chidambaram K, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline zirconia powders by the glowing combustion. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(11): 3651–3656.
- [12] XU Mei, ZHANG Wei-Ping, YIN Min, *et al.* Combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18** (4): 933–936.
- [13] Striker T, Ruud J A. Effect of fuel choice on the aqueous combustion synthesis of lanthanum ferrite and lanthanum manganite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(9): 2622–2629.
- [14] WEN Yan-Xuan, XIAO Hui, GAN Yong-Le, *et al.* Self-propagating high temperature synthesis of LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(2): 286–290.
- [15] Ni Y H, Wu G G, Zhang X L, *et al.* Hydrothermal preparation, characterization and property research of flowerlike ZnO nanocrystals built up by nanoflakes. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(11): 2919–2928.
- [16] Namratha K, Nayan M B, Byrappa K. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of modified and unmodified zinc oxide nanoparticles. *Mater. Res. Innov.*, 2011, **15**(1): 36–42.
- [17] Rao A N, Sivasankar B, Sadasivam V. Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **166**(2/3): 1357–1361.