

DOI: 10.13208/j.electrochem.130910

Artical ID:1006-3471(2014)03-0288-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 288-292

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Ti基ZnO纳米棒阵列的制备及其光催化性能研究

杨加明, 韩玲军, 钟丽萍\*, 梁镇海

(太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 采用两电极体系恒电流电沉积法在Ti基底上制得较均一的ZnO纳米棒阵列, 利用SEM和XRD观察表征样品, 研究 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度及电流密度对ZnO纳米棒阵列微观形貌的影响. 以甲基橙为目标降解物, 考察该电极光催化性能. 结果表明,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度和电流密度对纳米棒阵列的形貌有显著影响; 与ITO玻璃等其他基底相比, 在Ti基底上也可沉积较好均一取向的ZnO纳米棒阵列; 紫外灯照射下, ZnO/Ti电极对甲基橙( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )模拟印染废水降解2.5 h, 降解率达到83.3%, 光催化活性较佳; 无光照时ZnO纳米棒的降解率仅7%.

**关键词:** ZnO纳米棒阵列; 恒电流电沉积; Ti基底; 光催化; 甲基橙

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

在环境污染中水污染尤为严重, 这主要由染料坊等行业直接或间接向环境排放<sup>[1-2]</sup>, 半导体金属氧化物光催化降解有机污染物及染料废水是一种较好的环境净化技术. ZnO是一种重要的功能性半导体材料, 室温禁带宽度为3.37 eV, 在光催化降解<sup>[2-4]</sup>、太阳能电池<sup>[5-6]</sup>等领域应用广泛. 目前, 合成ZnO纳米材料的主要方法有水热法<sup>[2,4,7]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[6-8]</sup>、化学气相沉积法及电沉积法<sup>[10-12]</sup>等方法. 电化学沉积工艺过程简单、形貌可控, 曾报道以Si、 $\text{SnO}_2$ 或ITO导电玻璃等<sup>[10-12]</sup>基底电化学沉积ZnO纳米棒, 而Ti基底可控沉积纳米ZnO的报道不多.

本文采用两电极体系恒电流电沉积方法在Ti基底上电沉积ZnO纳米棒阵列, 并讨论电沉积条件的影响, 通过紫外光降解甲基橙(MO)模拟废水处理评价样品光催化活性.

## 1 实验

### 1.1 试剂及仪器

试剂: 硝酸锌, 硝酸铵, 无水乙醇, 盐酸, 丙酮, 甲基橙, 试剂均为分析纯, 溶液去离子水配制.

仪器: 直流稳压电源 (HB171500SL 5A), DF-101S集热式恒温水浴锅, 高功率数控超声波清洗器 (KQ-800KDE), X射线衍射仪 (日本MiniFlex II型), 扫描电子显微镜 (JSM-7001F型), 紫外-可见

分光光度计 (Cary300型), 自制光催化降解装置.

### 1.2 实验方法

#### 1) Ti基底预处理

将Ti薄片 ( $1 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ , 纯度99.6%) 分别用400#、800#、1200#的SiC砂纸打磨至表面光滑, 经HCl (5%)、丙酮、乙醇超声波浴清洗 (15 min), 用去离子水冲洗干净备用.

#### 2) ZnO纳米棒阵列

两电极体系由Ti基底工作电极、石墨对电极、200 mL  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合溶液组成, 并置于70 °C的恒温水浴恒电流沉积, 其中 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 沉积时间90 min. 不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度和沉积电流可调控ZnO形貌. 沉积样品用去离子水冲洗多次, 自然晾干、待用.

### 1.3 染料废水光催化降解

ZnO纳米棒阵列的光催化活性通过降解甲基橙 (MO) 溶液来评估. 将20 mL甲基橙溶液 ( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 加入石英反应器, ZnO/Ti电极悬挂于其中, 电极一面正对光源 (250 W, 紫外灯), 向反应器内鼓入空气, 开启光源即计时, 每隔30 min取样, 经离心分离, 采用Cary300型分光光度计在吸收波长465 nm处测定其吸光度, 计算甲基橙降解率(D).

$$D = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100\%$$

(1)

式中,  $C_0$ 为甲基橙初始浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_t$ 为 $t$ 时间时甲基橙的浓度.

2 结果与讨论

2.1 硝酸锌浓度

图1是分别以 $0.01\text{ (A)}$ 、 $0.012\text{ (B)}$ 、 $0.016\text{ (C)}$ 、 $0.02\text{ (D)}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{NO}_3$ 为电解液, 电流密度 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 电沉积ZnO纳米棒的SEM照片. 从图1看出,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对ZnO纳米棒的微观形貌有很大的影响. 其浓度较低时, ZnO纳米棒的形貌没有明显变化, ZnO沿Ti基底向上呈纳米锥状结构生长, 平均直径 $100\text{ nm}$ 左右. 纳米锥的总体生长取向垂直于基底表面, 较整齐均匀地分布在Ti基底上. 纳米棒顶端为规则正六边形平面, 呈典型六方晶系结构. 当其浓度增大至 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ZnO纳米棒的微观形貌发生明显变化, 平均直径 $300\text{ nm}$ . 据电沉积ZnO纳米棒反应式 $^{[12]}\text{NO}_3^- + \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{ZnO}$ , 增大 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度, 参与反应的 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 相应增多, ZnO在Ti基底表面成核极快, 生长过于紧密, ZnO阵列结构及顶端六方形平面消失.

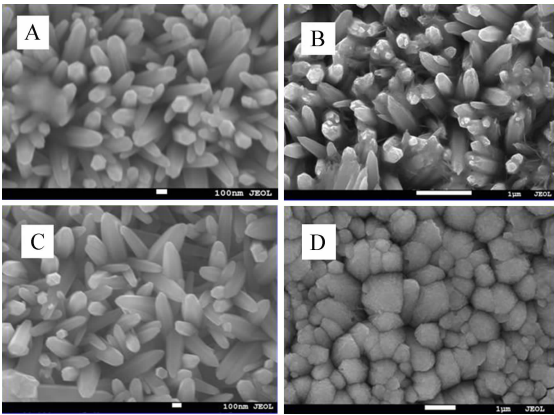


图1 不同硝酸锌浓度电沉积ZnO纳米棒的SEM照片  
Fig. 1 SEM images of the ZnO nanorod arrays obtained at different concentrations of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

图2是不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度电沉积ZnO纳米棒的XRD谱图. 从图2可以看出, 在 $2\theta$ 等于 $31.7^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 和 $62.8^\circ$ 处系六方晶相ZnO的特征衍射峰, 分别对应于ZnO的 (100)、(002)、(101)、(102)和

(103)晶面, ZnO (002)晶面衍射峰很尖锐, 其他各晶面的衍射峰强度均很小, 这表明ZnO沿(002)方向( $c$ -轴)择优取向生长. 其他衍射峰 $38.4^\circ$ 、 $40.2^\circ$ 、 $53.0^\circ$ 、 $63.0^\circ$ 、 $70.6^\circ$ 处, 依次对应导电基底钛的(002)、(101)、(102)、(110)和(103)晶面, 故沉积与采用Ti基底有关. 此外,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度增加, 其衍射峰强度随之增加, ZnO晶体(002)晶面上择优取向生长趋势也更明显. 尽管不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度电沉积的ZnO纳米棒形貌有所差别, 但晶型均为六方纤锌矿结构.

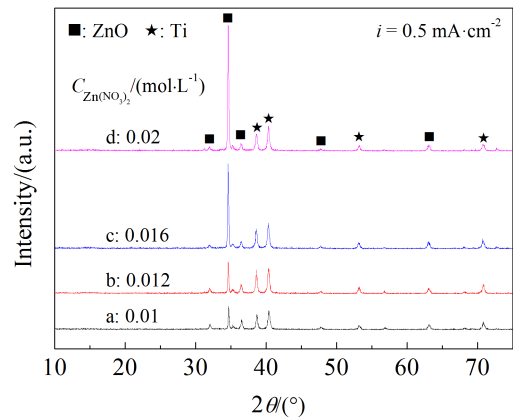


图2 不同硝酸锌浓度电沉积ZnO纳米棒的XRD谱图  
Fig. 2 XRD patterns of the ZnO nanorod arrays obtained at different concentrations of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

2.2 电流密度

图3给出不同电流密度 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{NO}_3$ 电解液, 电沉积ZnO纳米棒的SEM照片. 从图3可以看出, 沉积电流 $0.5\sim 0.7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 其ZnO纳米棒较均匀, 平均直径 $100\text{ nm}$ 左右, 有较好的垂直Ti基底的取向; 沉积电流 $\geq 1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ZnO纳米棒团聚在一起, 其顶端六方形平面消失, 与掺F的 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃基底 $^{[12]}$ 电沉积ZnO纳米棒阵列规律相似. 不同电流密度电沉积ZnO纳米棒的XRD谱图(图4)与不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度电沉积ZnO纳米棒的XRD谱图基本相似.

2.3 ZnO纳米棒的光催化性能

图5是无光照ZnO纳米棒电极( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )的甲基橙吸附的紫外-可见吸收光谱. 在光照无该电极下, 甲基橙的光降解率几乎为0. 无光照时, ZnO纳米棒电极对甲基橙有一定吸附,  $2\text{ h}$ 其吸附值达到7%, 而后几乎

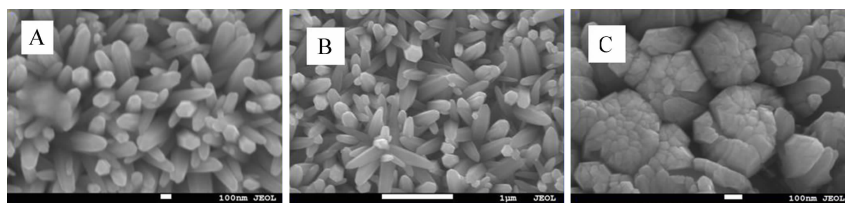


图3 不同沉积电流制得ZnO纳米棒阵列的SEM照片 A.  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; B.  $0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; C.  $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 3 SEM images of the ZnO nanorod arrays obtained at different deposition currents A.  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; B.  $0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; C.  $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

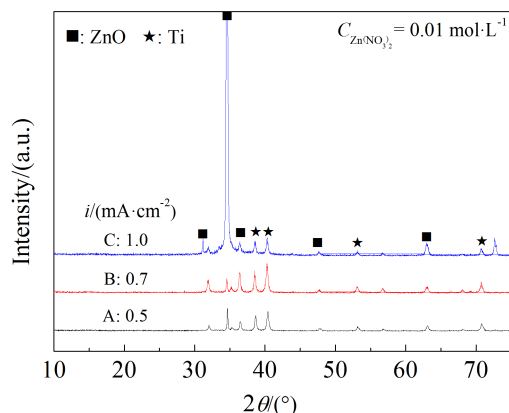


图4 不同电流密度制得ZnO纳米棒阵列的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of the ZnO nanorod arrays obtained at different deposition currents

不发生变化. 图6是ZnO纳米棒电极在紫外光照射下催化降解 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙(MO)模拟印染废水的紫外-可见吸收光谱. 紫外光的照射下, ZnO/Ti电极对甲基橙( $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )模拟印染废水降解2.5 h, 降解率达到83.3%(见图7), 该电极有较好的光催化活性.

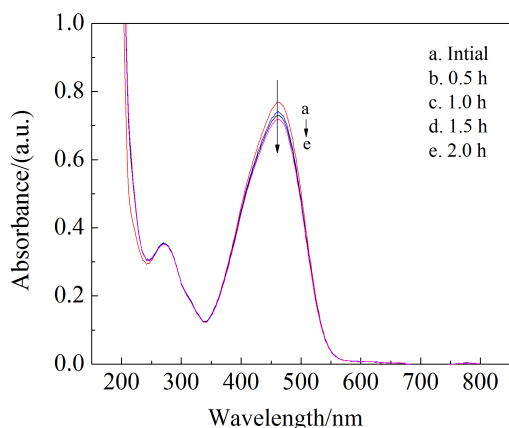


图5 无光照时ZnO纳米棒电极的甲基橙吸附的紫外吸收图谱

Fig. 5 The ultraviolet absorption spectra of methyl orange using ZnO nanorod electrode without illumination

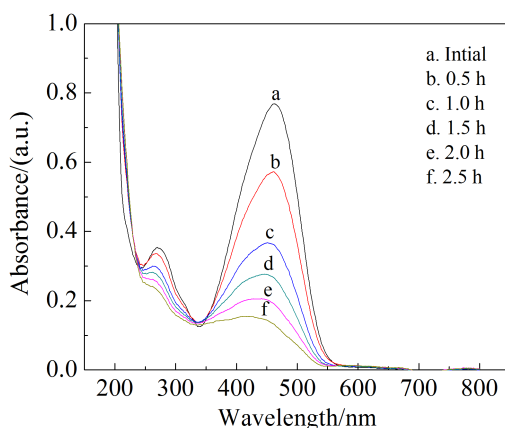


图6 ZnO纳米棒电极光催化降解甲基橙的紫外吸收图谱

Fig. 6 The ultraviolet absorption spectra of photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanorod electrode

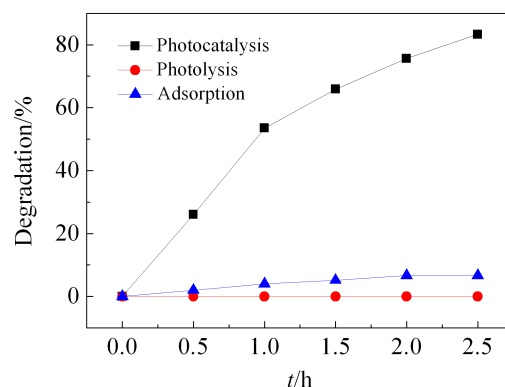
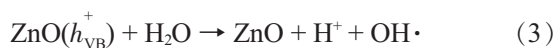
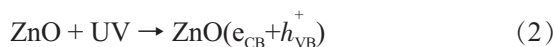


图7 不同条件下ZnO纳米棒电极的甲基橙降解曲线

Fig. 7 Degradation curves of methyl orange using ZnO nanorod electrode under different conditions

## 2.4 降解可能反应

ZnO纳米棒光催化可能反应如图8所示, ZnO纳米棒受到UV光照射时,  $h\nu$  (光能量)  $> E_g$ , 其反应<sup>[3]</sup>:



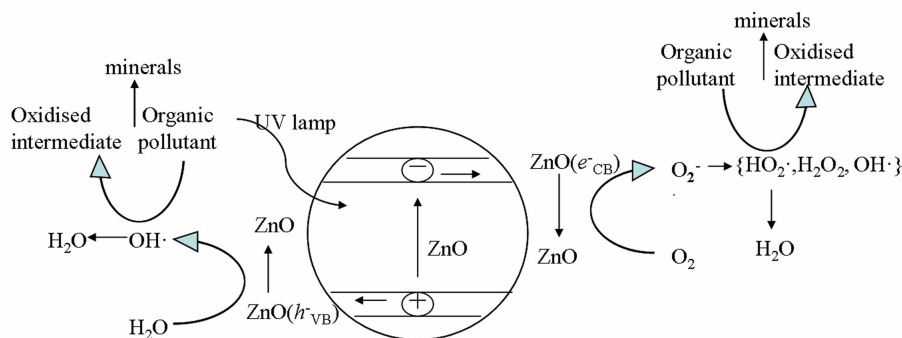
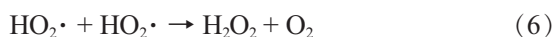
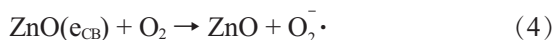


图8 ZnO纳米棒电极光降解可能反应示意图

Fig. 8 Schematic diagram represents photocatalytic reaction of ZnO nanorod electrode



### 3 结论

恒电流电沉积在Ti基底上生长出均一的六方纤锌矿结构ZnO纳米棒阵列,Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>浓度和电流密度对ZnO纳米棒阵列的微观形貌有显著影响。 $C_{\text{Zn(NO}_3)_2}$ 为0.01 ~ 0.016 mol·L<sup>-1</sup>、电流密度0.5 mA·cm<sup>-2</sup>或 $C_{\text{Zn(NO}_3)_2}$ 为0.01 mol·L<sup>-1</sup>、电流密度0.5、0.7 mA·cm<sup>-2</sup>时,采用电沉积法可以制备出均一性较好、取向较一致的ZnO纳米棒阵列。ZnO/Ti纳米棒阵列在紫外光照射下对甲基橙有较好的光催化降解效果,其降解率可达83.3%。无光照,该电极降解率仅7%;光催化活性源于光照产生的ZnO( $h\nu_{\text{VB}}^+$ )及ZnO( $e_{\text{CB}}$ ),而ZnO( $h\nu_{\text{VB}}^+$ )及ZnO( $e_{\text{CB}}$ )通过一系列反应产生出 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 、 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 等强氧化基,将甲基橙最终氧化成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,从而实现光催化降解。

### 参考文献(References):

- [1] Chen Y(陈跃). Treatment technology of dyestuff wastewater and its research trend[J]. Journal of Huangshi Institute of Technology(黄石理工学院学报), 2011, 27(1): 8-14.
- [2] Shang F (尚飞), Shi Z (石壮), Du H L (杜慧玲), et al. Degradation of dye wastewater by ZnO nanorod photocatalyst[J]. Guangzhou Chemical Industry(广州化工), 2012, 40(17): 73-75.
- [3] Saravanan R, Thirumal E, Gupta V K, et al. The photo-

catalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 177(7): 394-401.

- [4] Sun F Z, Qiao X L, Tan F T, et al. Fabrication and photocatalytic activities of ZnO arrays with different nanostructures[J]. Applied Surface Science, 2012, 263(3): 704-711.
- [5] Thambidurai M, Muthukumarasamy N, Velauphillai D, et al. Chemical bath deposition of ZnO nanorods for dye sensitized solar cell applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(4): 1921-1926.
- [6] Senthil T S, Muthukumarasamy N, Kang M. Applications of highly ordered paddle wheel like structured ZnO nanorods in dye sensitized solar cells[J]. Materials Letters, 2013, 102-103(2): 26-29.
- [7] Chao C H, Huang J S, Lin C F. Low-temperature growth of surface-architecture-controlled ZnO nanorods on Si substrates[J]. The Journal of Chemical Physics C, 2009, 113(2): 512-517.
- [8] Tu Y F, Fu Q M, Sang J P, et al. Effects of annealing temperature on the properties of ZnO/SnO<sub>2</sub> core/shell nanorod arrays[J]. Materials Letters, 2012, 86(6): 80-83.
- [9] Bekermann D, Gasparotto A, Barreca D, et al. Highly oriented ZnO nanorod arrays by a novel plasma chemical vapor deposition process[J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(4): 2011-2018.
- [10] Lin J S(林景升), Fu W(付薇), Jing L Q(井立强), et al. Electrochemical deposition of nano-structured ZnO on the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film and its characterization[J]. Scientia Sinica Chimica (中国科学:化学), 2010, 40(10): 1509-1514.
- [11] Ye F(叶锋), Li J J(李晶晶), Wang T T(王同涛), et al. Preparation and optical transmission of the ZnO nanorod array films [J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2008, 14(4): 394-397.

[12] Fang X M(方晓明), Lv X T(吕晓婷), Fang Y X(方云霞), et al. Photoluminescent properties of ZnO nanorod arrays prepared by electrodeposition method[J]. Journal

of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2011, 40(6): 1446-1450.

## Preparation and Photocatalytic Properties of ZnO Nanorod Arrays on Ti Substrates

YANG Jia-ming, HAN Ling-jun, ZHONG Li-ping\*, LIANG Zhen-hai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In this paper, the uniform ZnO nanorod arrays were prepared by galvanostatic electrodeposition on Ti Substrates. The morphology and structure of samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effects of the concentration of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and the deposition current on the morphology of the ZnO nanorod arrays were investigated. Photocatalytic properties of ZnO nanorod arrays were investigated by degradation of methyl orange (MO) under UV-light irradiation. The analysis revealed that the concentration of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and the deposition current strongly influenced the morphology of the ZnO nanorod arrays. Compared with ITO glass substrates and so on, the uniform and preferable oriented ZnO nanorod arrays could be obtained similarly. The photodegradation rate of ZnO/Ti nanorod electrode was 83.3% during the degradation of methyl orange under 2.5 h of irradiation with UV lamp, which shows good photocatalytic activities. However, the photodegradation rate was only 7% without UV-light irradiation.

**Key words:** ZnO nanorod arrays; galvanostatic electrodeposition; Ti Substrates; photocatalysis; methyl orange