

# 低温水热制备 ZnO 纳米棒及其生长机理

孟彦超<sup>1</sup>, 周忠华<sup>1,2\*</sup>, 吴玉萍<sup>1</sup>, 王 笛<sup>1</sup>, 黄 悦<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学材料学院, 2. 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为前驱体, 在碱性环境中, 低温水热方法直接制备了 ZnO 纳米棒. 应用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行了表征; 通过光催化降解亚甲基蓝来评价 ZnO 的光催化活性; 对 60 °C, 1~24 h 范围内不同水热样品, 进行了形貌观察, 分析了 ZnO 的形核过程. 结果表明: ZnO 为六边棱柱状纳米棒, 晶型为纤锌矿结构; ZnO 纳米棒的表现生长速率约为 0.7  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 表现形核时间约为 3 min; 碱性条件是影响形核的重要因素; 光催化活性随水热时间的增加而增强.

**关键词:** ZnO; 纳米棒; 水热法; 光催化活性; 生长机理

中图分类号: TB 321

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)01-060-06

近年来, 由于在光电子领域的应用前景, 宽禁带半导体材料已经成为一个研究的热点. ZnO 材料在室温下带隙宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 在紫外波段具有强的自由激子跃迁发光, 且具有化学稳定性好、近紫外发射、生物无毒性等特性<sup>[1]</sup>, 因此, ZnO 在太阳能电池<sup>[2]</sup>、传感器<sup>[3]</sup>、光催化<sup>[4]</sup>等领域有广泛的应用. 经过多年的研究, 人们发展了多种方法制备 ZnO, 如电化学沉积<sup>[5]</sup>、水热法<sup>[6]</sup>、金属有机物化学气相沉积<sup>[7]</sup>、模板法<sup>[8]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[9]</sup>和脉冲激光法<sup>[10]</sup>等.

在众多制备方法中, 水热法因成本低、能耗低、制备条件温和等优点, 具有量产潜力, 近年成为研究的热点. Guo 等<sup>[11]</sup>应用旋涂法在玻璃基板上制备 ZnO 籽晶, 然后在  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液中水热生长, 通过两步法制备了 ZnO 纳米棒阵列; Li 等<sup>[12]</sup>应用原子层沉积法在 Si 基板上沉积一层 ZnO 籽晶, 然后在六亚甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  的混合溶液中, 95 °C 水热 10 h, 两步法制备了 ZnO 纳米棒. 目前, 一步法水热制备 ZnO 纳米棒, 主要以定向基板、添加剂等辅助生长的研究为主. Liu 等<sup>[13]</sup>以具有纳米级粗糙度的 Fe-Co-Ni 合金为定向基板, 通过一步法低温水热制备了六角棱柱 ZnO 纳米棒阵列, 其生长速率为 0.9  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 定向基板纳米尺寸的凹陷作为形核点, 促使了 ZnO 的 [0001] 方向垂直于基板生长. Chen 等<sup>[14]</sup>以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

为前驱体, 以水合肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 和 KI 为添加剂, 在 150 °C 水热 24 h, 制备团簇的 ZnO 纳米棒, 添加剂  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 KI 起表面活性剂的作用. 在 ZnO 纳米棒制备研究中, 没有定向基板、籽晶、添加剂的情况下, 一步法水热制备 ZnO 纳米棒的报道还较少, 其形核和长大过程还不明确.

本文通过一步低温水热的方法, 直接制备了六边棱柱状的 ZnO 纳米棒, 并探索了时间与棱柱长度的关系, 得到表现形核时间约为 3 min, 表现生长速率约为 0.7  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 通过酸性、中性和碱性实验条件的对比, 得知碱性条件为形核的重要因素, 并研究了 ZnO 的不同形貌成因及其生长机理; 并以紫外光照射下光催化降解亚甲基蓝溶液为模型, 探讨了水热时间对 ZnO 光催化活性的影响.

## 1 实验

### 1.1 试剂

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、HCl, 西陇化工股份有限公司; 片状 NaOH, 国药集团化学试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯. 实验用水为蒸馏水.

### 1.2 水热法制备 ZnO 纳米棒

将 2.97 g 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 4 g 的 NaOH 分别溶解在 25 mL 蒸馏水中, 然后将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液注入 NaOH 溶液中; 溶液中出现大量的白色絮状沉淀; 充分搅拌, 白色絮状物溶解,  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  的摩尔比约为 1:10, 溶液 pH 值为 14 左右. 将混合溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯高压釜中, 在 60 °C 分别水热 1,

收稿日期: 2011-04-19

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金项目; 厦门大学人才引进项目 (0044-X12101)

\* 通信作者: zzh@xmu.edu.cn

2, 3, 5, 12, 15 和 24 h, 并将样品分别标记为 Z1、Z2、Z3、Z5、Z12、Z15 和 Z24; 将白色沉淀用 500 mL 蒸馏水抽滤清洗、收集, 在空气中 60 °C 烘干 3 h, 得到样品。

中性溶液中的对比实验: 将 2.97 g 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  直接溶解在 50 mL 蒸馏水中, 搅拌均匀, 转移到 100 mL 聚四氟乙烯高压釜中, 在 60 °C 水热 24 h。结果, 没有沉淀生成。

酸性溶液中的对比实验: 将 2.97 g 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 50 mL 1 mol/L 的盐酸溶液中, 搅拌均匀, 转移到 100 mL 聚四氟乙烯高压釜中, 在 60 °C 水热 24 h。结果, 没有沉淀生成。

### 1.3 样品表征

应用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行了表征。

电镜测试采用德国 LEO 公司生产的 LEO1530 型场发射电子扫描电镜, 加速电压 20 kV。能谱测试采用英国牛津公司生产的 7426 型能谱仪。X 射线衍射测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X' PertPR 多晶粉末衍射仪, 辐射源为 Cu 靶  $K\alpha$ , 波长为 0.154 18 nm, 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 步长  $0.0167^\circ$ 。

### 1.4 光催化活性测试

样品的光催化活性以光降解亚甲基蓝作为评价模型。将新配置的质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 100 mL 加入到自制的光催化反应器中, 再加入 100 mg 的样品。开启紫外光源 (TOSHIBA 20 W BLB,  $\lambda = 380$  nm, 反应溶液液面紫外光强度约为  $0.5 \text{ mW/cm}^2$ ), 同时进行磁力搅拌; 每间隔 10 min 取样; 样品离心后取上层清液, 用 732PC 型紫外可见分光光度计 (上海恒平科学仪器有限公司) 在亚甲基蓝最大吸收波长 ( $\lambda = 660$  nm) 处测量样品的吸光度。光催化活性通过对比不同样品的表观速率常数 ( $k$ ) 进行评价。表观速率常数通过如下公式计算<sup>[15]</sup>:

$$\ln(c_0/c_t) = kt, \quad (1)$$

其中,  $c_0$  为亚甲基蓝的初始浓度,  $c_t$  为亚甲基蓝反应后的浓度,  $k$  为表观速率常数,  $t$  为光催化反应时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为碱性条件下, 60 °C 不同水热时间制备样品的 XRD 图谱。可知, 所有样品在  $2\theta$  为  $31.77^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.25^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.60^\circ$ ,  $62.86^\circ$ ,  $66.38^\circ$ ,  $67.96^\circ$  和  $69.10^\circ$  的位置共出现 9 个峰值。通过对照 PDF 卡片 (JCPDS

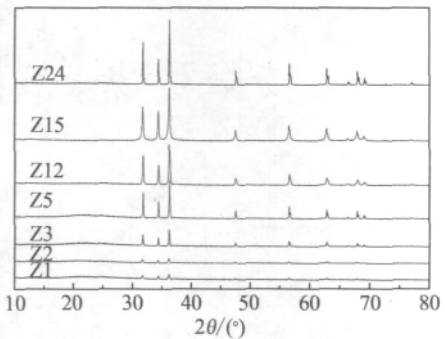


图 1 碱性条件下所制备样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of as-prepared samples under basic conditions

NO. 36-1451), 所有样品确定为纤锌矿结构的 ZnO。随着水热时间增加, 样品峰值也增大; 样品  $36.25^\circ$  主峰半高宽, 随着时间的增加而变窄, 表明所得样品 ZnO 的结晶度增强; 随着水热时间的增加, 所有的衍射峰均没有发生漂移, 说明在水热过程中, 没有  $\text{Na}^+$  进入  $\text{Zn}^{2+}$  的晶格。

在酸性和中性溶液条件下, 在 60 °C 水热 24 h, 没有得到沉淀。

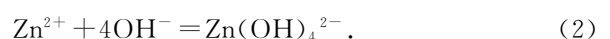
### 2.2 SEM 和 EDS 分析

图 2 为碱性条件下, 60 °C 不同水热时间制备样品的 FESEM 照片。在图 2(a) 中, 水热 1 h 的样品生成了大量不规则的柱状结构, 柱体分布基本为随机排列; 该柱体是由 ZnO 小晶粒构成, 直径约为 100 nm, 长度约为 400 nm, 柱体轮廓模糊。在图 2(b) 中, 水热 2 h, 已经出现了表面平滑的柱体, ZnO 的小晶粒消失, 大晶粒长大, 表明通过奥斯特瓦尔德熟化, 形成平滑单一的柱体; 照片显示, 水热 2 h, 柱体轮廓由 1 h 的模糊已经变为清晰, 为六边棱柱。从图 2(c)~(f) 中看出, 随着时间的增加, ZnO 六边棱柱的直径和长度都在增加, 棱柱的顶端并不为平面, 而是锥状或者针状。

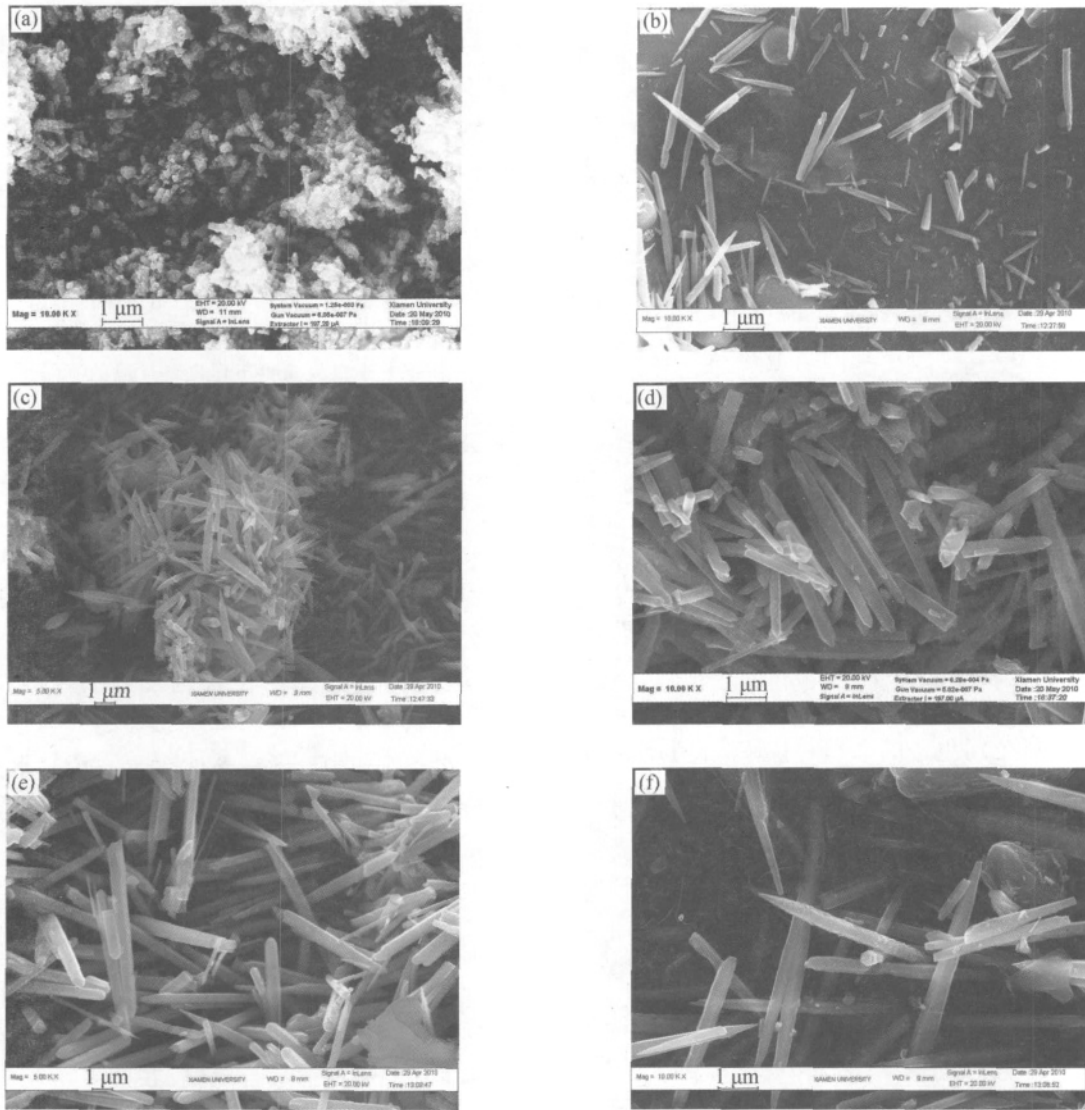
通过 EDS 能谱测试, 样品中含有 Zn、O、C、Cu、Au 元素 (图略), 表明样品由 ZnO 组成。能谱中的 C, 是由碳导电胶所致; 能谱中的 Cu, 是由铜载物台所致; 所有样品经过喷金处理, 能谱中出现 Au。

### 2.3 ZnO 形核分析

将锌盐溶液与 NaOH 溶液混合, 初期产生大量白色絮状物; 振荡、搅拌后, 白色絮状物迅速溶解, 变为无色透明溶液; 说明生成的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀在  $\text{OH}^-$  过量存在的情况下, 又迅速反应生成  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ :



随着反应在水热条件下的进行, 生长基元



(a)~(f) 依次为样品 Z1, Z2, Z3, Z5, Z12 和 Z24.

图 2 碱性条件下所制备样品的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of the as-prepared samples under basic conditions

Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之间发生氧桥键合作用, 以及阴离子基团的质子化反应, 形成 ZnO 晶核. 其过程如下<sup>[16]</sup>:



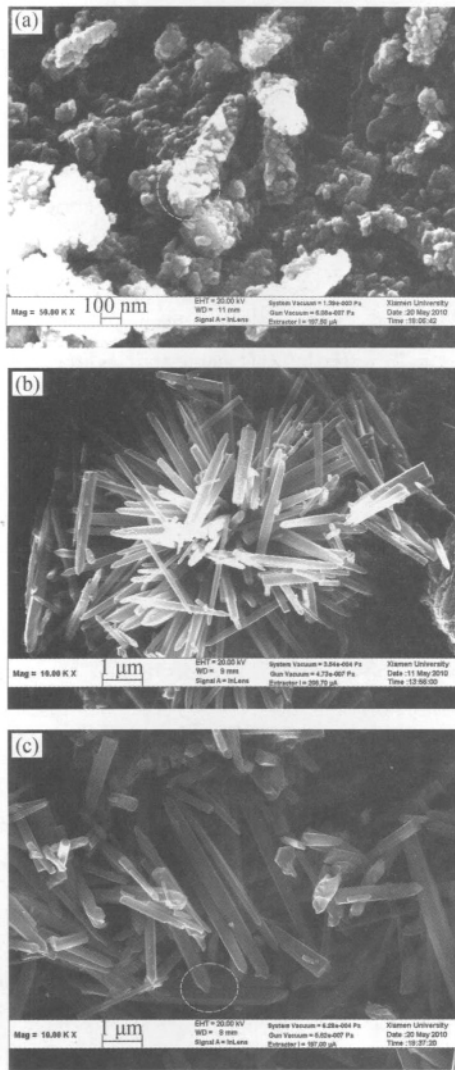
另一方面, 通过酸性条件和中性条件下的 60 °C 水热 24 h 对比实验, 没有得到 ZnO 沉淀生成. 以上分析表明, 碱性条件为没有籽晶的情况下, ZnO 形核的关键因素.

通常 ZnO 和聚四氟乙烯容器壁的界面能比 ZnO 和水溶液间的界面能要小, 所以晶核倾向于在较低的过饱和度下, 在容器壁表面形成(即异质成核), 而不是在溶液中形成(即均匀成核)<sup>[11]</sup>. 由于容器壁相对光滑, 润湿角  $\theta$  很小, 需要的形核功就小, 所以样品形核主要发生在聚四氟乙烯内衬壁上.

### 2.4 ZnO 晶粒生长分析

图 3(a) 为 60 °C 水热 1 h 的样品 Z1 的高倍 FESEM 照片. 在形核阶段, 由于热起伏和相起伏, 产生大量晶胚; 当晶胚的半径大于形核半径时, 形成晶核; 在长大的初期阶段, 大量晶核聚集, 形成柱状雏形, 如图 3(a) 所示. 此时, ZnO 晶柱是由很多小颗粒团聚在一起形成的柱状; 虽然柱状形状不规则, 断面已经初步呈现六边形, 如图中虚线范围所示. 随着水热时间的增加, 小晶粒逐渐溶解到大晶粒中, 逐渐形成规则的六棱柱状 ZnO, 长大机制驱动力是粒子相总表面积降低引起的总界面自由能降低.

在生成的 ZnO 晶体中, 大部分均为无序排列的六棱柱状 ZnO; 但是会在部分区域出现簇状排列形貌,



(a) 样品 Z1; (b) 样品 Z24 的簇状 ZnO 纳米棒;  
(c) 样品 Z5 的锥体 ZnO 纳米棒。

图 3 样品的高倍 FESEM 照片

Fig. 3 Highly magnified FESEM images of samples

如图3(b)所示, Wang等<sup>[17]</sup>以 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 为前驱体, 在 NaOH 溶液中, 以 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 为添加剂,  $90\text{ }^\circ\text{C}$  水热 5 h, 观察到大量簇状 ZnO 纳米棒的形成。Wang等<sup>[17]</sup>认为由于低浓度碱性溶液和 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 的还原能力, 将 $Zn^{2+}$ 还原为 Zn, 形成“软模板”, 促使了簇状 ZnO 的成形。在本工作中没有使用添加剂, 大部分的 ZnO 纳米棒为无序排列, 出现了少量簇状形貌是因为: 在纤锌矿结构中,  $O^{2-}$  按六方紧密堆积排列,  $Zn^{2+}$  填充于 1/2 的四面体空隙中, 由于带负电荷的  $O^{2-}$  组成的晶面(000 $\bar{1}$ )和带正电荷的  $Zn^{2+}$  组成的晶面(0001)沿  $c$  轴的方向交替地堆积, 造成了正负电荷的分离和电偶极矩的出现, 使 ZnO 晶体产生极性, 同时溶液中存在  $Zn(OH)_4^{2-}$  络合离子, 通过电荷作用力使

ZnO 晶核团簇在  $Zn(OH)_4^{2-}$  周围, 以该离子为中心形成簇状晶核; 但由于电荷作用力较微弱和  $Zn(OH)_4^{2-}$  的不稳定性, 造成初期形成的团簇 ZnO 结构不稳定, 最终只有少量团簇 ZnO 存留。

ZnO 纳米棒的顶端呈现锥状形貌, 如图 3(c)虚线范围所示。从晶体学角度来看, 晶体的形貌是由晶体的结构特点所决定的。ZnO 晶体具有 2 个低能面 $\{01\bar{1}0\}$ 和 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 、2 个极化面 $\pm(0001)$ 和 $\{01\bar{1}1\}$ 、3 个快速生长方向 $[11\bar{2}0]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 和 $[0001]$ <sup>[13]</sup>。在 ZnO 晶体的 3 个快速生长方向中,  $c$  轴方向( $[0001]$ )上的生长速度远远大于另外 2 个生长方向, 同时  $c$  轴又是 ZnO 晶体的六次对称轴, 而 $[10\bar{1}0]$ 和 $[11\bar{2}0]$ 这 2 个方向上的生长速度比较接近。因此, 在正常的生长环境中, ZnO 最稳定的结构应该是沿着  $c$  轴快速生长。Zhang 等<sup>[18]</sup>的研究表明,  $c$  轴方向生长速率越快, 顶端基面消失得越快。ZnO 纳米棒的顶端呈现锥状, 就部分归因于  $c$  轴拥有最大的生长速率, 而六棱柱形貌的晶面族 $\{01\bar{1}0\}$ 的生长速率相对低。另一方面从表面能角度, 裸露比较稳定的晶面(如 $\{01\bar{1}0\}$ )而减少不稳定晶面(0001)的面积, 有利于降低晶体的总表面能, 形成稳定结构。因此, ZnO 纳米棒的顶端呈现锥状形貌。

### 2.5 水热时间与 ZnO 纳米棒生长速率

ZnO 纳米棒长度是通过在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下 1~24 h 各个不同水热时间样品, 经 FESEM 电镜观察, 随机抽取 5 个点, 每个点测量 5 个 ZnO 纳米棒的长度, 然后求出平均值。图 4 为水热时间对 ZnO 纳米棒长度作图。图中看出, 水热 12 h 之前, ZnO 纳米棒呈直线关系快速增长; 水热 12 h 之后, 随着时间增加, ZnO 纳米棒的生长趋于饱和, 一方面是因为溶液中  $Zn(OH)_4^{2-}$  消耗, 溶液 pH 的降低, 液固两相在界面逐渐达到平衡状态, 另一方面, 随着 ZnO 的长大, 引起两相表面能的增加。对前 12 h 的数据进行线性回归分析, 得到公

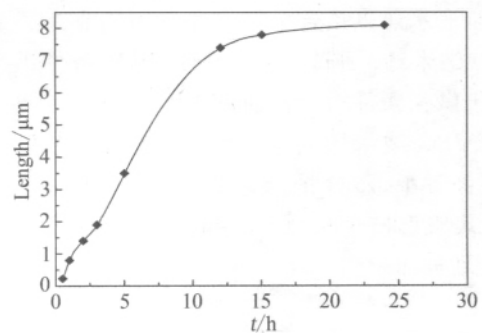


图 4 水热时间对样品 ZnO 纳米棒长度作图

Fig. 4 The plot of hydrothermal time vs the length of ZnO nanorods of the samples

式  $y = -0.0343 + 0.69578x$  ( $R^2 = 0.84574$ ), 斜率为 0.69578, 即: 实验得出 ZnO 纳米棒的表观生长速率约为  $0.7 \mu\text{m/h}$ ; 线性回归直线与 X 轴的截距为 0.0493, 因此, ZnO 的表观形核时间约为 3 min. Liu 等<sup>[13]</sup> 以 Fe-Co-Ni 合金为定向基板, 在  $0.42 \text{ mol/L}$  氨水和  $0.035 \text{ mol/L}$   $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  混合溶液中,  $70^\circ\text{C}$  水热制备 ZnO 纳米棒阵列薄膜, 其结论为表观生长速率约为  $0.9 \mu\text{m/h}$ , 表观形核时间约为 8 min. 本工作的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液浓度 ( $0.2 \text{ mol/L}$ ) 比 Liu 等<sup>[13]</sup> ( $0.035 \text{ mol/L}$ ) 较高, 因此缩短了形核时间; 水热温度  $60^\circ\text{C}$  比 Liu 等<sup>[13]</sup> ( $70^\circ\text{C}$ ) 低, 因此生长速率较低. 实验得到的形核时间、生长速率与 Liu 等<sup>[13]</sup> 的数据相近, 因此, 本工作验证了在定向基板、添加剂等辅助生长情况下, 一步法制备 ZnO 纳米棒是可行的, 并给出了相关的条件.

### 2.6 水热时间对 ZnO 光催化活性的影响

半导体材料受到能量高于禁带宽度的光照射时, 价带电子会被激发到导带, 产生具有极强活性的电子空穴对, 电子空穴对迁移到表面后, 通过氧化还原反应, 将有机物最终矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 从而达到光催化降解有机物的目的<sup>[19]</sup>. 由于半导体固有的光生电子与空穴的复合特性, 使光催化反应的光量子效率很低, 减弱了光催化剂的光催化活性<sup>[20]</sup>, 晶体缺陷往往会成为复合中心, 增大电子空穴对的复合几率.

样品 Z5、Z12、Z15、Z24 的表观速率常数分别为  $0.004, 0.007, 0.013, 0.017 \text{ min}^{-1}$ , 实验数据表明样品的光催化活性随着水热时间的增加而增强. 通过图 1 可知, 样品的结晶度随着水热时间的增加而增强, 高的结晶度意味着更少的晶体缺陷, 有利于减少光生电子空穴的复合中心<sup>[15]</sup>, 从而提高了光催化活性.

## 3 结 论

利用  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为前驱体, 在  $60^\circ\text{C}$  低温下, 一步法水热直接合成了晶型为纤锌矿的六棱柱状 ZnO 纳米棒. 通过酸性、中性、碱性条件下对比实验, 得出碱性条件为形核的重要因素; 通过分析不同水热时间 ZnO 纳米棒的形核和长大过程, 实验得出  $60^\circ\text{C}$  碱性条件下, ZnO 纳米棒的表观生长速率约为  $0.7 \mu\text{m/h}$ , 表观形核时间约为 3 min; 光催化活性随着水热时间的增加而增强.

### 参考文献:

[1] Wang Z L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications[J]. Journal of Physics: Condensed Mat-

ter, 2004, 16(25): R829-R858.

- [2] Zhang Q, Chou T P, Russo B, et al. Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(13): 2402-2406.
- [3] Ra H W, Choi K S, Kim J H, et al. Fabrication of ZnO nanowires using nanoscale spacer lithography for gas sensors[J]. Small, 2008, 4(8): 1105-1109.
- [4] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 304: 55-61.
- [5] Leprince-Wang Y, Bouchaib S, Brouri T, et al. Fabrication of ZnO micro- and nano-structures by electrodeposition using nanoporous and lithography defined templates[J]. Materials Science and Engineering: B, 2010, 170(1/2/3): 107-112.
- [6] Xu L, Hu Y L, Pelligra C, et al. ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(13): 2875-2885.
- [7] Jeong J S, Lee J Y, Cho J H, et al. Single-crystalline ZnO microtubes formed by coalescence of ZnO nanowires using a simple metal-vapor deposition method[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(10): 2752-2756.
- [8] Han Y J, Kim J M, Stucky G D. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(8): 2068-2069.
- [9] Xu Z, Deng H, Li Y, et al. Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(2): 354-358.
- [10] Agura H. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2): 263-267.
- [11] Guo M, Diao P, Wang X, et al. The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(10): 3210-3215.
- [12] Li Q, Kumar V, Li Y, et al. Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(5): 1001-1006.
- [13] Liu J, Huang X, Li Y, et al. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(13): 4990-4997.
- [14] Chen Y, Yu R, Shi Q, et al. Hydrothermal synthesis of

- hexagonal ZnO clusters[J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (22): 4438-4441.
- [15] Yu J, Wang G, Cheng B, et al. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 69 (3/4): 171-180.
- [16] 杨永强, 杜高辉, 丁伟, 等. ZnO 纳米片/微棒复合体的制备、结构及光学性能[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(2): 300-304.
- [17] Wang Y, Li X, Wang N, et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 727-732.
- [18] Zhang H, Yang D, Ji Y, et al. Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(13): 3955-3958.
- [19] Daneshvar N, Salari D, Khataee A R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162(2/3): 317-322.
- [20] 刘春艳. 纳米光催化及光催化环境净化材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 66-67.

## Synthesis and Growth Mechanism of ZnO Nanorods by Hydrothermal Method at Low Temperatures

MENG Yan-chao<sup>1</sup>, ZHOU Zhong-hua<sup>1,2\*</sup>, WU Yu-ping<sup>1</sup>, WANG Di<sup>1</sup>, HUANG Yue<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials, Xiamen University, 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** ZnO nanorods were directly synthesized by hydrothermal method at low temperatures with Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O as precursor in basic solution. The structures were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy disperse spectroscopy (EDS) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The photocatalytic activity was evaluated via photocatalytic degradation of methylene blue. The nucleation processes were analyzed by studying morphology characterizations of samples synthesized by different hydrothermal time at 60 °C. The results show that the as-prepared ZnO is hexagonal prism nanorod and the crystal form is wurtzite; the apparent growth rate of ZnO nanorods is 0.7 μm/h, the apparent nucleation time is 3 min; basic solution plays an important role in nucleation processes; the photocatalytic activity increases with the increase of hydrothermal time.

**Key words:** ZnO; nanorods; hydrothermal method; photocatalytic activity; growth mechanism