

直接沉淀法制备纳米 ZnO 及其光催化性能

丁士文* 张绍岩 刘淑娟 丁宇 康全影 刘燕朝
(河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

以 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 为原料, 采用直接沉淀法在 100°C 以下制备出了纳米 ZnO, 并就反应时间、反应物浓度及物料配比等条件对产物粒径和产率的影响进行了研究。XRD 物相分析, 产物为六方晶系; TEM 形貌观察, 粒子基本为球形, 平均粒径 20nm; TG-DTA 表明, ZnCO_3 分解变成 ZnO 的温度为 239°C 。利用紫外-可见分光光度计测试了产物的光吸收性能, 发现该法制备的纳米 ZnO 对 200~380nm 波长范围的光有很强吸收性, 在可见光范围内, 也有较强的吸收。利用纳米 ZnO 作为光催化剂对有机染料溶液进行了降解实验, 发现在日光照射 90min 后, 对酸性黑 234 染料的降解率接近 100%。

关键词: 纳米氧化锌 直接沉淀制备 光吸收性能 光催化
分类号: O614.24 O644

纳米材料的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和界面效应使其具有一系列优异的电、磁、光、力学和化学等宏观效应。尤其在光催化、光电转化这一具有挑战性的领域, 纳米半导体材料更将显示出它的特殊优势^[1,2]。半导体的光催化效应发现以来, 一直引起人们的重视, 原因在于这种效应在水质处理、有机物降解、失效农药降解等方面有重要的应用^[3,4]。近年来, 人们一直致力于寻找光活性好、光催化效率高、价廉的材料, 特别是对太阳光敏感的材料, 以便利用光催化开发新产品, 扩大应用范围。ZnO 是一种重要的工业原料, 它广泛应用于涂料、橡胶、陶瓷、玻璃等多种工业用品、化妆品及药物的生产和加工, 而纳米 ZnO 除了具有纳米材料的特点外, 还具有光催化性能^[1], 可以以太阳光为光源来降解有机污染物, 这将使得它在环境污染治理方面扮演极其重要的角色。本文用直接沉淀法制备了纳米氧化锌, 并对其光吸收和光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

硫酸锌、碳酸氢铵、甘油等均为国产分析纯试剂, 酸性黑 234 染料为市售工业品, 全部实验用水为二次蒸馏水。

主要仪器有: QY-4 型 X 射线衍射仪, JEM-1000 透射电子显微镜 (日本), DT-40 热分析仪 (日本), UV-265 紫外-可见分光光度计 (日本), 以及实验室合成设备如 500mL 四颈瓶、恒温磁力搅拌器等。

1.2 纳米氧化锌的制备

制备采用直接沉淀法: 称取适量硫酸锌溶于一定量的蒸馏水中, 慢慢滴加一定浓度的碳酸氢铵水溶液, 在 100°C 以下搅拌反应 2~3h 后得到中间产物, 经过滤、 100°C 烘干、 300°C 灼烧, 得纳米 ZnO 粉末。

实验中对反应温度、反应浓度、物料配比、反应时间等各种因素对样品产量、粒度的影响做了详尽研究。

1.3 光吸收性能实验

取适量纳米 ZnO 粉末均匀分散在 1:1 的甘油和水的混合液中, 用 UV-265 紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度, 并与微米级的试剂 ZnO 进行对比。

1.4 光催化实验

分别配置 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性黑 234 染料溶液 (呈深黑色), 取 150mL 置于 250mL 的锥形瓶中, 加入 50mg 纳米 ZnO, 磁力搅拌, 置于室外在太阳光照射下进行反应, 每隔 15min 取样测试, 在 UV-265 紫

收稿日期: 2002-06-04。收修改稿日期: 2002-07-11。

河北省自然科学基金资助项目 (No. 202104)。

* 通讯联系人。E-mail: dingsw@mail.hbu.edu.cn

第一作者: 丁士文, 男, 48 岁, 教授; 研究方向: 无机纳米材料。

外-可见分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段 (195 ~ 850nm) 扫描, 进行分析。脱色效果以脱色效率表示:

$$\text{脱色效率} = \frac{\text{初始吸光度} - \text{最终吸光度}}{\text{初始吸光度}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 制备过程的影响因素

成核和生长是超细粒子制备过程中的两个关键步骤, 产物粒子的大小取决于成核速度与晶核生长速度的相对大小。反应过程中的时间、浓度、配比等条件对晶核生成及晶核生长速度都有影响。

2.1.1 搅拌方式的影响

超细粉体制备过程是新相的晶核形成及生长过程, 保证瞬间达到分子级的均匀即实现微观混合, 才能避免反应器中过饱和度的非均匀性, 使产品形态尽可能一致, 所以在制备过程中采取充分搅拌。

2.1.2 反应时间的影响

在其它反应条件相同的条件下, 反应时间对粒径有显著影响。随反应时间延长, 溶液中的小晶粒溶解而大晶粒继续长大, 势必导致颗粒尺寸变大。实验证明当反应时间为 2h 时 (ZnSO_4 溶液浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 物料比为 2:1), 平均粒径为 20nm, 而产率也可达 91% 以上, 见图 1。

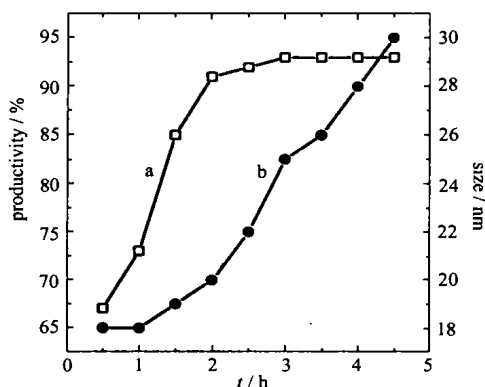


图 1 反应时间对样品 (a) 产率和 (b) 平均粒径的影响
Fig. 1 Effect of the reaction time on (a) productivity and (b) size

2.1.3 反应物浓度的影响

反应物的浓度对产物的粒子尺寸大小及分布有很大的影响。当反应物浓度很低时, 由于晶核生长速度高于成核速度, 使得粒子尺寸较大; 当反应物浓度较高时, 反应瞬间晶核形成速度较快, 由于成核速度明显高于晶核生长速度, 使得粒子尺寸较小, 而当

反应物浓度过高时, 由于粒子密度高, 布朗运动使得粒子由于相互碰撞而长大, 同时团聚现象加重, 见图 2。

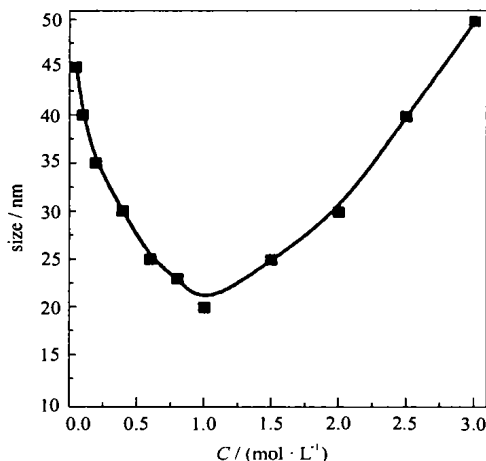


图 2 硫酸锌浓度对样品粒径的影响
Fig. 2 Effect of concentration of the Zinc sulphate on size

2.1.4 反应物配比的影响

反应物配比与产品的产率有很大关系, 而对产物粒子尺寸影响不大。实验证明, 随着沉淀剂 NH_4HCO_3 比例的加大, 产率逐渐增大, 而后又逐渐下降, 见图 3。这主要是由于当 NH_4HCO_3 的比例过大时, 溶液中会存在一定量的 NH_3 , 它们会与 Zn^{2+} 结合生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配合物留在溶液中, 从而导致产率下降。

由此可确定纳米 ZnO 的最佳制备条件为: 反应时间 2h, ZnSO_4 溶液浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4HCO_3 与 ZnSO_4 的反应摩尔比为 2:1。文中 XRD、TEM、TG-DTA 以及光吸收和光催化实验所用样品均是在此

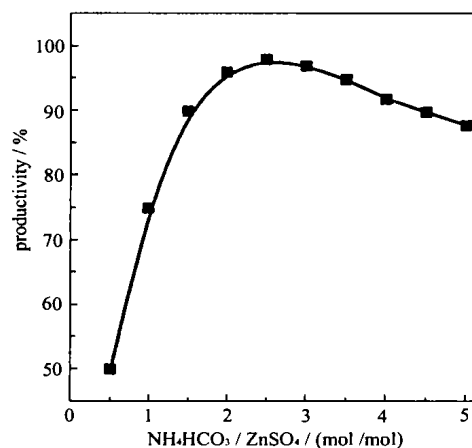


图 3 反应物料配比对产率的影响
Fig. 3 Effect of ratio of the reactant on productivity

条件下制备的。

2.2 XRD 物相分析

将制备的样品作 XRD 物相分析, 见图 4, 结果与 JCPDS 卡片 5-0664 一致, 表明产品为氧化锌, 属六方晶系。从图中可以看出, 由于是纳米粉体, 其衍射峰有明显的展宽现象。

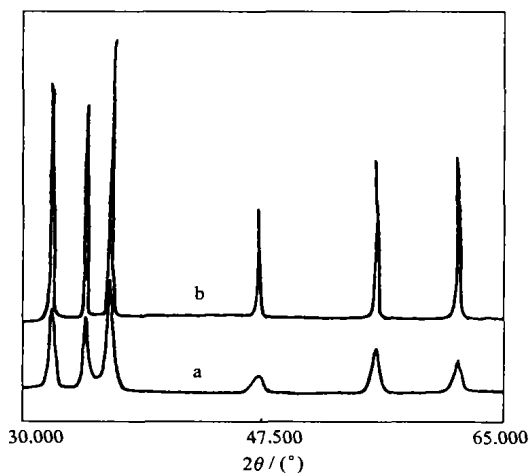


图 4 (a) 纳米 ZnO, (b) 微米 ZnO 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of (a) nano-ZnO, (b) micron-ZnO

2.3 TEM 形貌分析

对制备的样品进行 TEM 形貌分析, 证明粒子基本为球形, 平均粒径约为 20nm, 且粒度分布很窄, 见图 5。同时利用 X-射线衍射数据, 根据 Scherrer 公式: $D = K\lambda / \beta \cos \theta$ 可计算出晶粒的平均粒径为 17nm, 与 TEM 基本吻合。其中 D : 晶粒平均粒径, K : 常数 ($= 0.89$), λ : 射线波长 ($= 0.154178\text{nm}$), θ : 布拉格角, β : 半峰宽的增加值。

2.4 样品的 TG-DTA 分析

对中间产物粉体进行 TG-DTA 分析, 如图 6 所示, 此粉体在 239℃ 处有一吸热峰, 对应于 TG 曲线上有明显的失重, 可以推论 239℃ 的吸热峰是 ZnCO_3 热分解生成 ZnO 所致, 因此在该方法中选择 300℃ 作为中间产物的焙烧温度。

2.5 光吸收性能

从图 7 可以看出: 纳米 ZnO 样品从可见光到紫外光均有不同程度的吸收, 在 200~380nm 范围内具有很强的吸收峰, 而市售的试剂氧化锌 (SEM 观察平均粒径为 2~6 μm) 对可见光和紫外光均没有吸收。表明用此法制备的纳米 ZnO 不仅有较强的紫外光吸收性能, 而且在可见光区的吸收性也较强。根据这一特性, 可以利用纳米 ZnO 作为光催化剂在

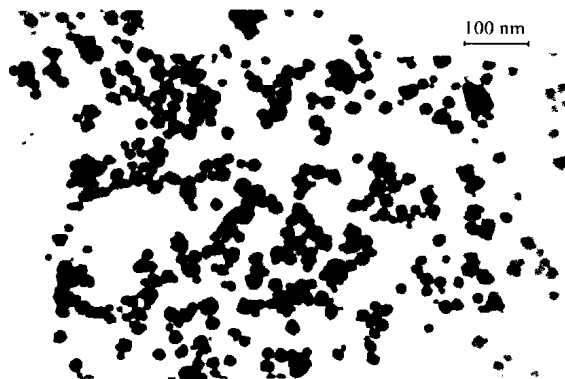


图 5 样品的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photograph of sample

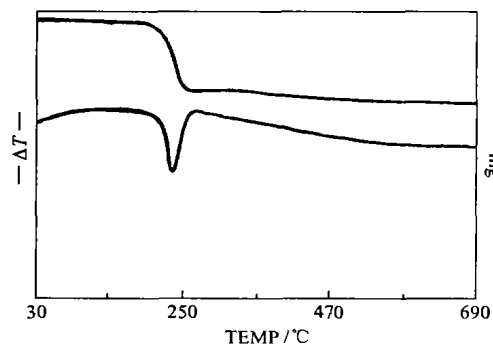


图 6 样品先驱物的 TG-DTA 曲线

Fig. 6 TG-DTA curves of precursor

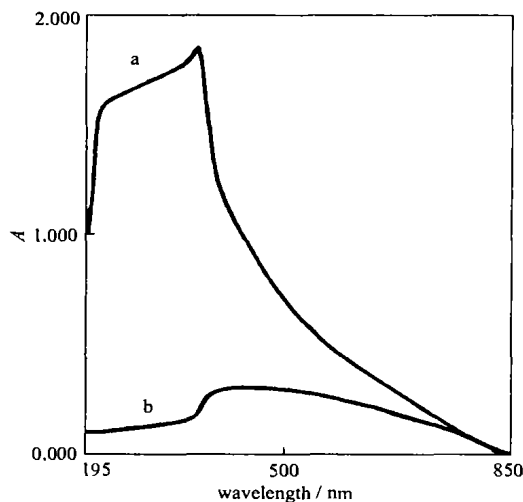


图 7 (a) 本文样品, (b) ZnO 试剂的紫外 - 可见吸收光谱

Fig. 7 UV-spectra of (a) nano-ZnO, (b) reagent ZnO

日光下对有毒的有机污染物进行降解。

2.6 光催化性能

图 8 为酸性黑 234 染料以纳米 ZnO 作为催化剂经不同时间太阳光照射降解后的紫外 - 可见光谱图, 由谱图可见, 该染料溶液在 0.3% 纳米 ZnO 存在

下, 经 90min 光照后, 溶液在紫外 - 可见光范围内已基本无吸收, 计算脱色效率接近 100%。用重铬酸钾法测定其相应的 COD_c , 去除率亦接近 100%。说明采用纳米 ZnO 光降解染料溶液不仅能迅速破坏染料中的发色基团, 而且能有效地破坏染料分子中的芳香基团。

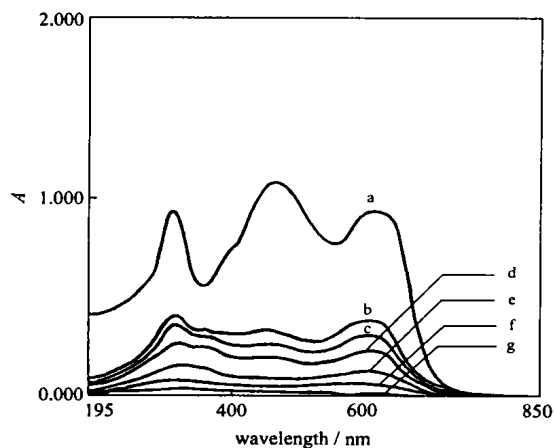
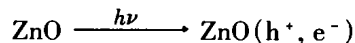


图 8 酸性黑 234 染料的 $A-\lambda$ 扫描曲线

Fig. 8 $A-\lambda$ scan curves of acidic black 234 dye

(a) no irradiation, the irradiation time from curve b to g is respectively, (b) 15min, (c) 30min, (d) 45min, (e) 60min, (f) 75min, (g) 90min

其基本原理是, 纳米微粒由于尺寸小, 表面所占的体积百分数大, 表面的键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加, 且随着粒径的减小, 表面光滑程度变差, 形成了凸凹不平的原子台阶, 这就增加了纳米材料的吸附性和化学反应的接触面^[1]。另外, 纳米 ZnO 由于量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分裂能级, 能隙变宽, 因此当纳米 ZnO 受到太阳能的辐射后, 处于价带的电子就被激发到导带, 价带便生成空穴 (h^+):



空穴 h^+ 本身是强氧化剂, 将吸附在 ZnO 颗粒表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化生成 OH^\cdot 自由基, 缔合在 Zn^{2+} 表面的 OH^- 为强氧化剂, 可以氧化相邻的有机物, 而且可以扩散到液相中氧化有机物, 把各种有机物通过一系列的氧化过程, 最终氧化成 CO_2 , 从而完成对有机物的降解^[3]。

3 结 论

采用直接沉淀法制备了粒度为 20nm 的六方晶系氧化锌, 该样品对可见光和紫外光均有强吸收作用。应用实验证明, 用此法制备的纳米 ZnO 对酸性黑 234 染料具有完全降解作用。它的优势是能够直接利用太阳光、太阳能、普通光源来净化环境, 不仅具有理论意义, 而且具有更大的经济效益和环境效益。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Li-De (张立德), MOU Ji-Mei (牟季美) *Nano-Material and Nano-Structure* (纳米材料和纳米结构), Beijing: Science Press, 2001, p59, p88.
- [2] ZHANG Zhi-Kun (张志焜), CUI Zuo-Lin (崔作林) *Nano-Technology and Nano-Material* (纳米技术与纳米材料), Beijing: National Defence Industrial Press, 2000, p163.
- [3] HE Bei-Ping (贺北平), WANG Zhan-Sheng (王占生) et al *Huanjing Kexue (Chinese Environ. Sci)*, 1994, 15(3), 80.
- [4] WU Hai-Bao (吴海宝), DONG Xiao-Lai (董晓来) et al *Zhongguo Huanjing Kexue (Chinese China Environ. Sci.)*, 1997, 17(1), 93.
- [5] LIU Jian-Dong (刘建东), YI Bao-Hua (易保华) et al *Jishou DaxueXuebao (Chinese J. Jishou University)*, 2000, 21(2), 9.
- [6] JIANG Wei-Chuan (蒋伟川), TAN Xiang-Ping (谭湘萍) et al *Huanjing Kexue (Chinese Environ. Sci.)*, 1995, 16(2), 15.

Synthesis and Photocatalyzing Property of Nano-ZnO

DING Shi-Wen* ZHANG Shao-Yan LIU Shu-Juan DING Yu KANG Quan-Ying LIU Yan-Chao
(College of Chemistry and Environmental Science Hebei University, Baoding 071002)

Using $ZnSO_4$ and NH_4HCO_3 as the raw materials, nanometer ZnO is prepared by direct precipitation method. The effects of reaction time, concentration and the ratio of the materials on the size and productivity are also discussed. XRD shows that the ZnO has hexagonal structure. TEM indicates that the ZnO is spherical particles, and the average diameter of the particles is 20nm. TG-DTA are also used to characterize the nanometer ZnO. The UV absorbing properties are detected by the UV spectrophotometer. The results show that the nanometer ZnO has a exceedingly strong absorption at 200 ~ 380nm wavelength and also a relatively strong absorption at visible region. Photodegradation of dyes in aqueous solution is investigated by using nanometer ZnO as photocatalyst, the results show that after 90 minutes solar illumination, the decolorization rate of the acidic black 234 dye is close to 100% .

Keywords: nano-ZnO direct precipitation UV absorbtion photocatalyze