

纳米氧化锌的制备及其在太阳光下的光催化性能

苏碧桃* 胡常林 左显维 雷自强

(西北师范大学化学化工学院, 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 本文以醋酸锌、浓氨水为原料, 采用均匀沉淀法, 制备了在太阳光下具有优良光催化性能的纳米氧化锌粉体, 并利用透射电镜(TEM)、UV-Vis、X 射线衍射(XRD)和 ξ 电位对所得样品进行了表征; 以亚甲基蓝(MB)溶液的光催化脱色降解为模型反应, 考察了煅烧温度对其结构与催化性能的影响。研究表明: 在 150 °C 下煅烧 4 h 得到了具有良好分散性和结晶性能的纳米氧化锌粒子, 粒径分布均匀、平均粒径约 10 nm; 该纳米材料在太阳光下具有高的光催化活性和稳定性, 照射 2 h 可以使 MB 溶液的脱色率达 100%, 且重复使用 5 次时染料的脱色率仍在 95% 以上; 所得样品的 ξ 电位均为负值, 样品表面过剩的负电荷源自于样品的结构缺陷, 即 Zn^{2+} 空位或 O^{2-} 过剩, 且表面电荷量随煅烧温度的不同而不同; 结构缺陷是其光谱响应范围的拓展和在太阳光条件下具有良好催化性能等的重要原因。

关键词: 纳米氧化锌; 制备; 光催化性能; ξ 电位; 太阳光

中图分类号: O649 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)01-0096-05

Preparation of ZnO Nanoparticles and Their Catalytic Property under Solar Light

SU Bi-Tao* HU Chang-Lin ZUO Xian-Wei LEI Zi-Qiang

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education and Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: ZnO nanoparticles with good photocatalytic property under solar light were prepared by cooperation-precipitation method with zinc acetate and ammonia as raw materials. The as-made samples were characterized by TEM, UV-Vis, XRD and ξ potential measurement. Decolorizing of MB dye solution as the model reaction, the effect of calcining temperature on the structure and catalytic property of the samples was examined. Results showed that ZnO nanoparticles with well-dispersion and crystal property, obtained by calcining the precursor at 150 °C for 4 h, had the average diameter of about 10 nm, the even particle size distribution, and higher photocatalytic property under solar light. After being illuminated for 2 h under solar light, the decolorizing efficiency of the MB solution reached 100% and the efficiency remained above 95% after being reused for five times. The ξ potential of the samples was negative. Excess negative charge on its surface was related to the structure defect, that was Zn^{2+} vacancy or O^{2-} excess. And charge quantity changed with calcining temperature. The structure defect was a very important factor of extending the light response of ZnO nanoparticles and improving catalytic property of the samples under solar light.

Key words: ZnO nanoparticles; preparation; photo-catalytic property; ξ potential; solar light

收稿日期: 2009-07-28。收修改稿日期: 2009-10-26。

国家地区自然科学基金(No.20963008)、甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA119)、甘肃省教育厅研究生导师基金(No.0901-02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: subt0608@sina.com, subt0608@nwnu.edu.cn

第一作者: 苏碧桃, 女, 47 岁, 博士, 教授; 研究方向: 纳米半导体材料与光催化。

光催化降解环境中污染物是 20 世纪 70 年代发展起来的新型水处理技术, Matthews 等^[1]对水体中 34 种有机污染物的光催化分解进行了系统的研究, 结果表明光催化氧化法可将水中的烃类、羧酸、染料、卤代物、含氮有机物杀虫剂等彻底矿化为无机小分子 CO_2 和 H_2O 。半导体多相光催化用于消除和降解有机污染物, 因具有催化活性高、降解彻底、可在常温常压下进行、适用范围广而倍受到重视, 成为近年来污染治理技术的研究热点^[2-3]。 TiO_2 由于具有相对高的光催化活性和稳定性、对人体无毒、价廉等独特优点而成为近年来研究最多的绿色环保型光催化剂^[4]。但是在 TiO_2 光催化过程中存在着光生电子和光生空穴极易复合、光量子产率不足 10%、光催化效率较低^[4]、能耗高等不足, 而极大地制约了 TiO_2 光催化剂的实际应用。纳米 ZnO 由于其高效和无毒的特点被认为是极具应用前景的高活性光催化剂之一, 近年来关于它的制备^[5-9]及其性能研究^[10]已经成为催化研究领域的热点, 并得以广泛应用^[11]。但在纳米氧化锌的制备方法上仍存在工艺复杂、工业化难度大、纳米氧化锌团聚严重、粒子分散性差等缺点, 且该催化剂也必须以紫外光做激发源, 因此开发简单高效、易于工业化生产、具有分散性好、能耗低、光催化活性高的纳米氧化锌材料成为后续研究的重点^[12]。本文以醋酸锌、浓氨水为原料, 采用简单、易操作的均匀沉淀法, 在低温下制备了粒径小、粒径分布范围窄、分散性好且在太阳光下具有良好光催化性能的超细纳米氧化锌粉体。利用 X 射线衍射仪(XRD)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、 ξ 电位测量和透射电镜(TEM)对所得样品进行了表征。并以亚甲基蓝(MB)的脱色降解为模型反应, 考察了煅烧温度对其结构与催化性能的影响。研究结果表明: 本文合成的纳米氧化锌粉体在太阳光条件下对于染料 MB 的脱色降解具有更高的光催化活性和稳定性, 太阳光照射 2 h 可使 MB 溶液的脱色率达 100%, 且重复使用 5 次时染料的脱色率仍在 95% 以上; 样品的结构缺陷(Zn^{2+} 空位或 O^{2-} 过剩)是其具有良好性能的重要原因。本实验具有原料成本低、催化材料易于合成、无能耗、操作简便、对设备要求低、环保等优点, 因此具有巨大的潜在应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、浓氨水(25wt%~28wt%), 亚甲基

蓝(MB), 均为国产市售分析纯, 水为二次水。

TEM 在日本电子公司的 JEM-100SX 型电子透射显微镜上测定; XRD 在日本理光公司 BD-86 型 X-射线衍射仪上测定; MB 溶液的吸光度在上海棱光技术有限公司 S22PC 分光光度计上测定; ξ 电位值在 Nano ZS 纳米粒度测定仪(英国)上测定, 样品分散于去离子水中。

1.2 纳米氧化锌的制备

首先称取 2.20 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 二次水中, 取 40 mL 25wt%~28wt%的浓氨水, 磁力搅拌下缓慢加入到 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液中形成锌氨配合物溶液, 继续搅拌 30 min; 然后将配合物溶液转移到有盖的培养皿中, 常压下 70 °C 恒温静置反应 14 h, 有大量白色絮状沉淀生成。沉淀用离心机分离, 蒸馏水洗涤 5 次后于 70 °C 真空干燥 12 h, 得到白色前驱物, 记为 Cat-0。将 Cat-0 于不同温度 100、150、200、250、300、350 °C 下煅烧 4 h 得到的样品分别记为 Cat-1、2、3、4、5、6, 以考察煅烧温度对其结构与催化性能的影响。

1.3 ZnO 催化剂的光催化实验

分别在暗态、太阳光(兰州地区 4 月中旬, 09:00—12:00)、主波长为 365 nm 的 250 W 紫外灯(高压汞灯)下, 用 MB 溶液的脱色降解实验来表征纳米氧化锌催化剂的活性。

将 40 mg 的催化剂样品加到 40 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中, 分别在上述条件下进行 MB 溶液的催化脱色降解。每隔 0.5 h 取样 3 mL, 立即进行离心分离去除光催化剂。用 S22PC 分光光度计测定上清液在 660 nm(MB 的最大吸收波长)处的吸光度值, 以染料溶液的脱色率 D_t 表征该样品的催化活性, 脱色率 D_t 为: $D_t = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$, 其中, A_0 : 染料溶液的初始吸光度值, A_t : 反应时间为 t 时染料溶液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

从图 1 可知, 由上述方法制得的前驱物 Cat-0 为约 30 nm 的纳米粒子; 将其经不同温度煅烧 4 h 可以得到不同粒径和分散性能的纳米粒子样品。在 150 °C 下煅烧 4 h 可以得到粒径小(约为 10 nm)、分布均匀、分散性好的纳米 ZnO 粒子; 随着煅烧温度的升高, 所得纳米 ZnO 的粒径也随之增大, 且出现团聚现象。

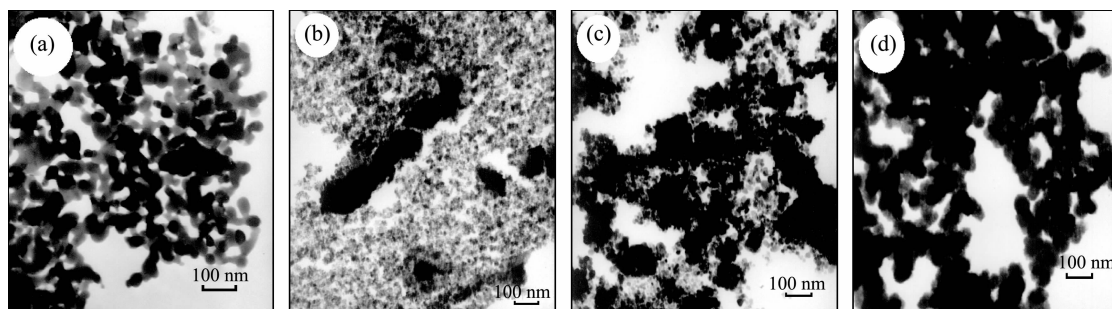


图 1 前驱体 Cat-0 (a) 和样品 Cat-2 (b)、4 (c)、6 (d) 的 TEM 图

Fig.1 TEM pictures of the precursor Cat-0 (a) and the samples Cat-2 (b), 4 (c) and 6 (d)

2.2 XRD 分析

图 2 是 Cat-0(a) 和 Cat-2(b) 的 XRD 图。由图 2a 可知, 得到的前驱物 Cat-0 是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 的混合物; $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 Cat-0 煅烧 4 h 得到的样品 Cat-2 为结晶性能很好的 ZnO , 且其 XRD 图与六方纤维矿结构的 ZnO 的标准图 (PDF No.36-1451) 完全吻合。该结果表明: 在温度低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 即可部分地转化为 ZnO , 相对于热处理的样品其结晶性能较差, 表现在 XRD 上为衍射峰宽、强度弱; 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 可完全转化为 ZnO , 并实现 ZnO 的良好晶化, 表现在样品的 XRD 上为衍射峰强度增强。按照 Debye-Scherrer 公式 $D = (K\lambda / B) \cdot \cos\theta$ (其中 K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; λ 为 X 射线波长, 其值为 0.154 056 nm), 以特征峰 (101) 的半峰宽 (B) 计算得知, Cat-2 样品中纳米 ZnO 粒子的平均尺寸约为 10.6 nm, 这与 TEM 结果一致。因此, 在较低温度下即可制备出分散性好、平均粒径小、粒径分布均匀的六方晶系纤维矿结构的纳米 ZnO 粒子。

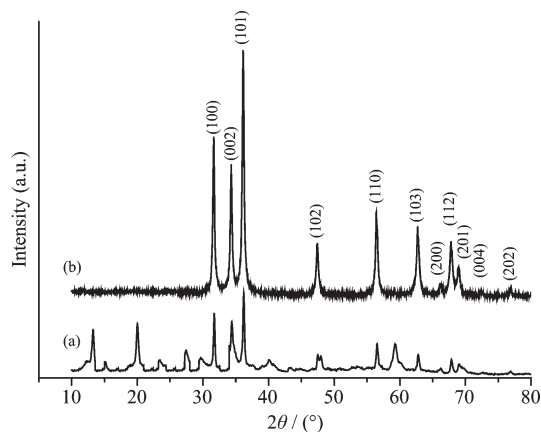


图 2 前驱体 Cat-0 (a) 和样品 Cat-2 (b) 的 XRD

Fig.2 XRD patterns of the precursor Cat-0 (a) and the sample Cat-2 (b)

2.3 样品的光催化性能

2.3.1 不同光源下样品的光催化性能

实验结果表明, 染料 MB 分子在太阳光条件下有脱色降解现象, 但脱色率很低, 3 h 不足 10%, 因此, 在以下的结果中均未考虑其自身的光降解。图 3 给出了 Cat-2 在暗态、太阳光、紫外光条件下的光催化性能。结果表明, 暗态条件下, 染料 MB 分子在 Cat-2 纳米粒子表面仅发生吸附现象; 在紫外光和太阳光下均可以发生脱色降解, 在紫外光下 3 h 其脱色降解率仅为 53.2%, 而在太阳光照射下, 2 h 就可以使 MB 溶液的脱色降解率达到 100%。由此可见, 由上述方法制得的纳米 ZnO 半导体材料是一种无能耗、催化活性高、具有实际应用价值的光催化材料。

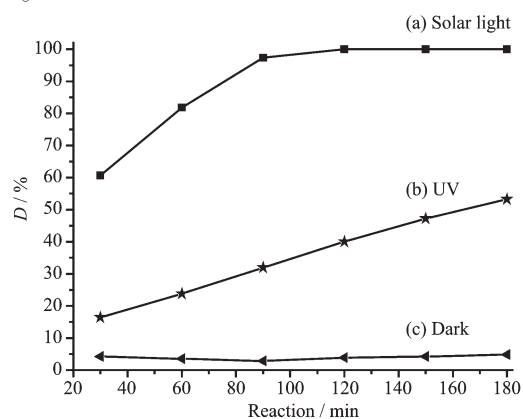


图 3 Cat-2 在不同光源下的光催化性能

Fig.3 Catalytic property of the sample Cat-2 under different lights

图 4 为 Cat-2 的 UV-Vis 光谱。由图可知纳米 ZnO 样品不仅在 200~380 nm 范围内具有较强的紫外光吸收性能, 而且在可见光区也有一定的吸收。这一吸收特性表明该材料可以太阳光做激发源进行光催化。关于其以太阳光激发的进一步分析、讨论见 2.3.2 部分。

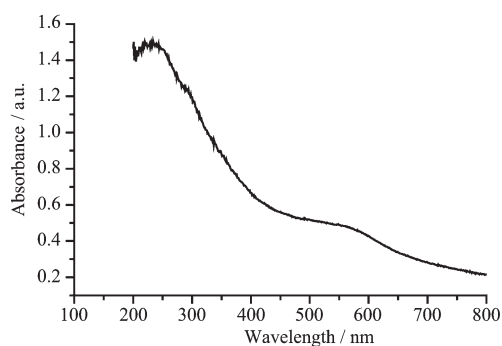


图 4 样品 Cat-2 的 UV-Vis 光谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of the sample Cat-2

2.3.2 煅烧温度对样品光催化性能的影响

图 5 给出了在太阳光条件下,前驱物 Cat-0 和样品 Cat-1~Cat-6 对 MB 溶液催化降解 2 h 的脱色率。可以发现:Cat-0 对 MB 溶液具有一定的催化脱色降解活性;样品的催化活性随煅烧温度升高出现如下变化规律:在所研究的温度范围内(70~350 °C),催化剂的活性首先随煅烧温度的升高而升高,150 °C 活性达最好,光照 2 h 时可以使 MB 溶液的脱色率达到 100%;之后随着煅烧温度的进一步升高而降低。根据 Cat-0 的 XRD 结果可知,在前驱物 Cat-0 中含有一定量的 ZnO,因此具有一定的光催化活性。

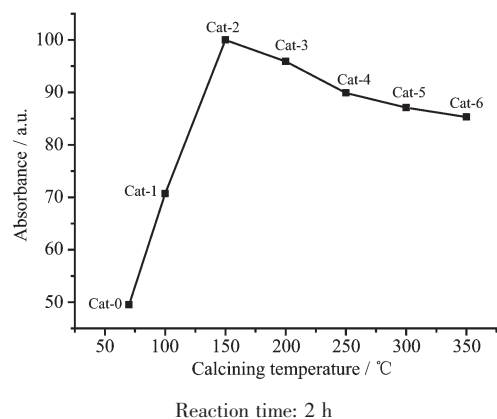
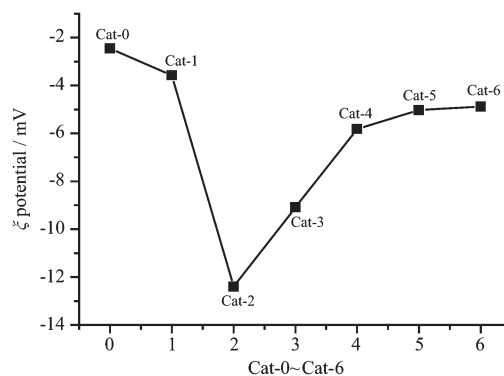


图 5 煅烧温度对样品 Cat-0~Cat-6 光催化性能的影响

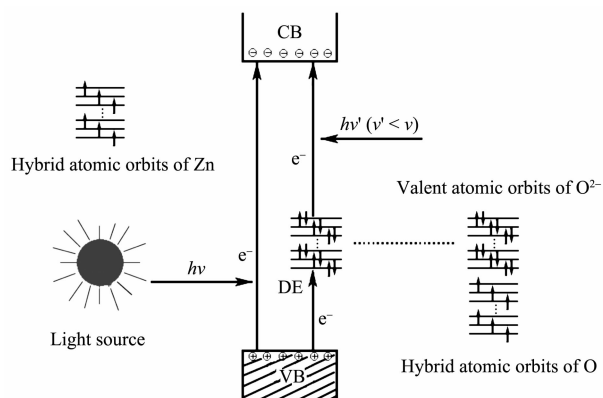
Fig.5 Effect of the calcining temperature on the photocatalytic property of the samples Cat-0~Cat-6

对于非均相催化,反应一般发生在催化剂表面。从催化剂粒子的尺寸角度讲,尺寸越小,催化活性就越高。纳米催化剂不仅尺寸小,比表面积大,而且表面原子数与总原子数之比值大,且随粒径的变小而急剧增大。由于表面原子数增多,原子配位数不足,存在不饱和键,导致纳米颗粒表面存在更多的反应活性位,它们可以使反应物分子有效活化,

从而使其催化活性显著提高。为了更加全面、准确地理解样品的催化活性随温度的变化关系,对样品 Cat-0~Cat-6 (被分散在去离子水中)的 ξ 电位进行了测定,结果如图 6 所示。结果表明,样品 Cat-0~Cat-6 的 ξ 电位均为负值,即催化剂表面存在着超量的负电荷^[13-14],且样品所带的电荷量随煅烧温度的不同而不同,变化趋势为:样品所带的电荷量先随煅烧温度的升高而增高,当煅烧温度在 150 °C 左右时达到最高值,之后又随煅烧温度的进一步升高而降低。Goswami 和 Linsebigler^[15-16]认为 ξ 电位或表面电荷量在很大程度上影响有机物在催化剂表面的吸附能力,样品所带的电荷量越高,吸附能力越强,催化剂的光催化活性也就越高。同时,样品带的电荷量越高,由于静电排斥作用而越不易团聚,在介质中具有更好的分散性,从而能有效利用的表面积更大,其催化活性就越好。

图 6 样品 Cat-0~Cat-6 的 ξ 电位Fig.6 ξ potential values of the samples Cat-0~Cat-6

本文作者认为样品荷电的途径应该有 2 种,一是通过选择性吸附介质中的离子而荷电,二是因其本身的结构缺陷而荷电。由于样品是被分散在去离子水中的,所以应该是通过途径二而荷电的。由其所带的负电荷可知,在纳米氧化锌粒子中有大量的金属离子 Zn^{2+} 空位,或过剩的 O^{2-} 。在催化过程中, Zn^{2+} 空位不仅可以作为吸附、催化的活性中心,而且可以提高光生电荷的分离效率,所以 Zn^{2+} 空位数越多,催化活性就越高,从而表现出前述的催化活性随温度的变化关系。从过剩 O^{2-} 的角度讲,过剩 O^{2-} 的存在相当于在 ZnO 半导体的价带和导带之间引入了掺杂能级(DE)(如图 7 所示),由于该能级的存在使 ZnO 产生光生电荷所需的能量降低,或者说拓宽了可利用光的波长范围(见图 4),从而使其在太阳光下的催化活性明显高于紫外光条件下的。因此,

图 7 存在过剩 O^{2-} 的 ZnO 的能带结构与 e^-h^+ 对的产生Fig.7 Energy band structure of ZnO with excess O^{2-} ions and generation of e^-h^+ pairs

催化剂表面存在超量负电荷应该是样品具有宽的光谱响应范围和在太阳光下具有优良光催化性能的重要原因。

2.3.3 样品的重复使用特性

图 8 是样品 Cat-2 在太阳光下催化脱色降解 MB 溶液的重复利用曲线图。从图 8 中的曲线可以看出,样品在连续重复使用 5 次时,其催化活性虽有所降低,但 MB 溶液的脱色率仍在 95% 以上。该结果说明:在 150 °C 处理 4 h 所得的纳米氧化锌光催化剂具有高的催化活性和稳定性,可以多次重复使用,因而具有潜在的应用价值。

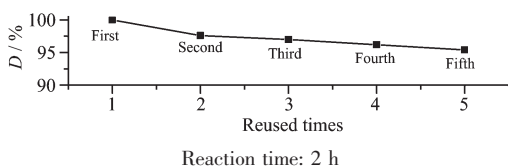


图 8 样品 Cat-2 的重复性能

Fig.8 Reused property of the sample Cat-2

3 结 论

用均匀沉淀法,通过控制煅烧温度可以制备出平均粒径小(在 10 nm 左右)而均匀、分散性能好、无团聚的纳米氧化锌粒子;该纳米氧化锌粒子为六方晶系纤维矿结构,在太阳光条件下具有高催化活性和稳定性。在 150 °C 下煅烧 4 h 得到的纳米氧化锌在太阳光照射 2 h 可以使染料 MB 的降解脱色率达到 100%,连续重复使用 5 次 MB 溶液的脱色率仍在 95% 以上。所得样品的 ξ 电位均为负值,即样品

表面存在过剩负电荷,说明由上述方法制得的样品存在结构缺陷- Zn^{2+} 空位或 O^{2-} 过剩,且表面电荷量随煅烧温度的不同而不同; Zn^{2+} 空位或 O^{2-} 过剩是样品在太阳光条件下具有高催化活性和样品的催化活性随煅烧温度的不同而不同的重要原因。

本实验具有原料成本低、催化材料易于合成、操作简便、对设备要求低、无能耗、环保等优点,因此具有巨大的潜在应用前景。

参考文献:

- [1] Matthews R W. *Water Res.*, **1986**,**20**(5):569-578
- [2] Hoffman M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):69-96
- [3] Jung K Y, Parks B. *Appl. Catal. B*, **2000**,**25**(4):249-256
- [4] Pilizzettie. *Fine Particles Science and Technology from Micro to Nanoparticles*. London: Kluwer, Ltd., **1996**.657-673
- [5] Rodriguez-Paez J E, Caballero A C, Villegas M, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**,**21**(7):925-930
- [6] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**,**234**(1):171-175
- [7] GONG Hai-Yan(龚海燕), LI Xiao-Hong(李小红), ZHANG Zhi-Jun(张治军). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(3):426-430
- [8] HAN Dong(韩冬), ZHANG Shu-Chao(张树朝). *Acta Phys.-Chim. Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):539-542
- [9] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(10):1015-1019
- [10] WU Juan(吴隽), XIE Chang-Sheng(谢长生), HUANG Kai-Jin(黄开金), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,**19**(1):239-243
- [11] Poullos I, Micropoulou E, Panou R, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**,**41**(4):345-355
- [12] SHANG Lian-Di(商连弟), WU Huan-Rong(武换荣). *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2008**,**40**(3):4-7
- [13] Faria L A, Trasatti S. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**,**340**(1/2):145-152
- [14] Gilmar A G, ColetaBoodtsa J F. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, **10**(2):92-96
- [15] Goswami D Y. *J. Sol. Energy Eng.*, **1997**,**119**(2):101-107
- [16] Linsebigler A, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(3):735-758