

NiO 亚微米球的制备及其光催化性质

陈友存^{*,1,2} 王艳霞^{1,2} 郑方才^{1,2}

(¹ 安庆师范学院化学化工学院, 安庆 246011)

(² 安徽省光电磁功能材料省级实验室, 安庆 246011)

摘要: 在混合溶剂体系中, 通过简单的二步方法成功合成了 NiO 亚微米球。第一步, 以 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和精氨酸为主要反应物, 160 °C 溶剂热反应 8 h 制备出前驱体; 第二步, 煅烧前驱体成功合成了 NiO 产物。利用 X 射线粉末衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 热重分析(TGA)等手段对产物进行了表征。在紫外光照射下, 研究不同光催化剂对甲基橙溶液降解效果。结果表明, NiO 亚微米球在紫外光照射条件下对甲基橙溶液有光降解作用。

关键词: NiO; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0979-04

Synthesis of NiO Submicrospheres and Their Photocatalytic Activity

CHEN You-Cun^{*,1,2} WANG Yan-Xia^{1,2} ZHENG Fang-Cai^{1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246011, China)

(²Anhui Provincial Laboratory of Optoelectronic and Magnetism Functional Materials Anqing, Anhui 246011, China)

Abstract: NiO microspheres were synthesized by a two-step method with mixed solvent system. Firstly, NiO precursor were synthesized by a simple solvent-thermal method at 160 °C for 8 h using $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and *L*-arginine as reactants. Secondly, the precursor was calcined to obtain the product of crystalline NiO. The as-synthesized samples were characterized by X ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and thermal analysis (TGA). The photocatalytic activity of the products was examined by measuring the photodegradation of methyl orange solution with ultraviolet radiation. The result showed the as-synthesized products had an excellent photocatalytic activity to photodegradation of methyl orange solution.

Key words: NiO; photocatalysis; methyl orange

0 引 言

由于新型的物理和化学性质, 纳米结构材料引起了人们的广泛的兴趣。纳米材料在催化剂、药物传递材料、光子材料和电池材料等方面都有着潜在的应用^[1-3]。形貌和尺寸对纳米材料的光学性质、电学性质、磁学性质以及催化性能都有着很大程度的影响^[4-5]。近年来, 在纳米材料的形貌控制和尺寸控制方面都取得可喜的成绩。从几纳米到微米级的各

种材料都成功合成出来了, 并且合成出了各种形貌的纳米材料, 如纳米管、纳米线、纳米棒、纳米环等^[6-8]。如今, 合成自组装复杂结构的纳米材料已成为一个研究热点。这类纳米材料具有许多新颖的性质和广泛的用途。

氧化镍是一种 p 型半导体材料, 禁带宽度为 3.6 eV, 是一种很有应用前景的功能材料^[9]。它具有良好的热敏和气敏等特性, 广泛应用于催化剂、锂电池和燃料电池电极材料、导电薄膜、电化学超容

收稿日期: 2011-11-18。收修改稿日期: 2011-12-26。

国家自然科学基金(NO.20371002, No.20771006), 安徽省教育厅自然科学基金(No.2006kj042A)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenyc@aqtc.edu.cn

器和磁性材料等方面^[10]。因此,有关 NiO 纳米晶体的形态控制研究也是目前研究的热点。许多新型的 NiO 纳米结构,例如纳米棒、纳米片、纳米线、纳米花和中空微球等已有许多报道^[11-13]。Ni 等利用硬模板法合成了多孔的氧化镍材料^[14]。Banerjee 等以十二烷基硫酸钠为软模板,尿素为沉淀剂制备了有序多孔的 NiO 纳米多晶^[15]。对于纳米多孔材料的制备,模板法制备是一种有效的方法,但这种方法一般需要首先设计制备模板,然后再设法去除模板。因此,寻找一种简单可行合成氧化镍纳米材料的方法是材料科学家面临的一个难题。

本文利用醋酸镍和精氨酸为原料,采用溶剂热法制备了 β -Ni(OH)₂ 前驱物,再在高温下煅烧 β -Ni(OH)₂ 前驱物,得到相应多孔的 NiO 微米球。本文溶剂热法合成了多孔纳米 NiO 材料,不需有机模板或无机硬模板,不仅工艺简单,而且反应条件易于控制,产物的结晶性和分散性良好。并研究了产物对甲基橙的光催化性能,结果表明合成的氧化镍微米球对甲基橙具有良好光催化降解作用。

1 实验部分

1.1 β -Ni(OH)₂ 和 NiO 产物的制备

实验所用试剂均由上海化学试剂公司生产,为分析纯,使用前没有采取进一步处理。分别称取 1 mmol (0.237 7 g) Ni(CH₃COO)₂ 和 2 mmol (0.348 4 g) L-精氨酸放在同一烧杯中,用 10 mL 蒸馏水和 10 mL 无水乙醇溶解,磁力搅拌 10 min 后,溶液变成天蓝色。将溶液转移到 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密封,160 °C 恒温 8 h 后,自然冷却至室温,真空抽滤分离反应后的产物,依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,60 °C 真空干燥 6 h,得到浅绿色 β -Ni(OH)₂ 前驱物。再将前驱物在 500 °C 马弗炉中煅烧 2 h,得到最终产物 NiO。

1.2 产物的表征

用日本理光 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$) 分析产物的物象;JSM-6700F 扫描电子显微镜观察前驱体和产物的形貌;分别用日本日立 H-800 透射电子显微镜 (加速电压 200 keV) 和高分辨透射电子显微镜 (JEOL-2111) 对产物进行了表征。N₂ 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP-2000 型物理吸附仪上进行。

1.3 光催化降解甲基橙的研究

分别将 50 mL (10 mg·L⁻¹) 的甲基橙溶液与合成

产物 NiO 微米球和商用的 NiO 颗粒配制成溶液放置在 100 mL 烧杯中。先避光磁力搅拌 20 min,以建立吸附-脱附平衡及暗态反应平衡。磁力搅拌使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态,采用 300W 石英紫外灯 (GGZ 300,上海阳明灯具厂, $\lambda_{\text{max}}=365\ \text{nm}$) 作光源照射反应体系,光源距离液面为 12 cm,每隔 20 min,取样离心分离,取其上层清液在紫外-可见分光光度计 (UV-2300, Techcomp, $\lambda_{\text{max}}=465\ \text{nm}$) 上测其吸光度 A ,根据吸光度计算甲基橙的降解率 $D\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 产物的 XRD 分析

图 1 为不同合成产物的 XRD 图。图 1(a) 为水热合成产物 β -Ni(OH)₂ 的 XRD 图。图中每个衍射峰均能指标化为六边形 β -Ni(OH)₂ 单相 [空间群为 $P\bar{3}m1$ (164)], 并没有任何其它杂质峰出现。经计算产物的晶格常数 $a=0.312\ 6\ \text{nm}$, $c=0.460\ 5\ \text{nm}$, PDF No. 14-0117 卡片报道值基本一致。图 1(b) 为 β -Ni(OH)₂ 煅烧后产物的 XRD 图, 并且图谱中每个衍射峰均能指标化为立方相的 NiO, 空间点群 $Fm\bar{3}m$ (225), 晶格常数 $a=0.417\ 8\ \text{nm}$, 与 PDF No. 71-1179 卡片报道值基本一致, 并没有任何杂质峰出现。

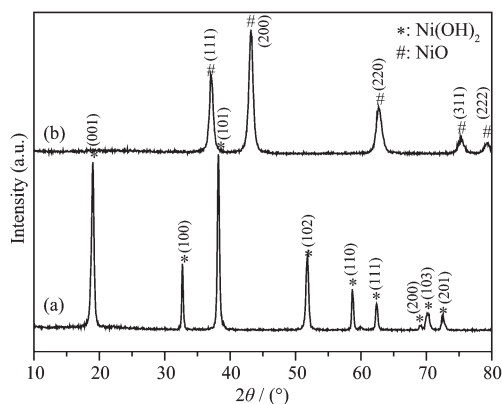


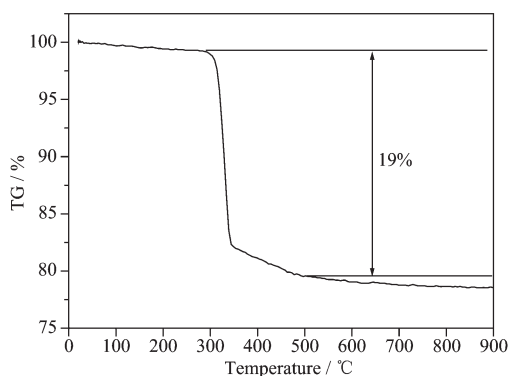
图 1 合成的 (a) β -Ni(OH)₂ 和 (b) NiO 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of as-synthesized (a) β -Ni(OH)₂ and (b) NiO

2.2 β -Ni(OH)₂ 前驱物的热重分析

如图 2 所示, β -Ni(OH)₂ 前驱物在 300 °C 左右开始热分解, 热重曲线到 500 °C 左右逐渐拉平。由热重曲线可知, β -Ni(OH)₂ 前驱物总的质量减少大约为 19%, 这是由于 β -Ni(OH)₂ 前驱物受热分解, 从而质量减少, 可用方程式 (1) 表示为:



质量的减少量与理论计算值 (19.4%) 基本一

图2 β -Ni(OH)₂ 前驱物的热重分析曲线Fig.2 Thermal analysis curve of β -Ni(OH)₂ precursor

致^[6],从而进一步证明了前驱物为 Ni(OH)₂。

2.3 SEM 和 TEM 分析

图3是 β -Ni(OH)₂前驱物微米球不同放大倍数的SEM图。从图中可以看出, β -Ni(OH)₂前驱物由大量直径在1~2 μm 的花状微米球所组成。由图3(d)可知,花状微米球由厚度大约在20 nm左右的纳米片自组装成三维花球状结构。图4是NiO微米球不同放大倍数的SEM图。 β -Ni(OH)₂前驱物在500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧2 h后得到的产物NiO微米球。煅烧后产物表面比较疏松,有较大的比表面积。煅烧后得到NiO的形貌与 β -Ni(OH)₂前驱物的形貌基本相似。

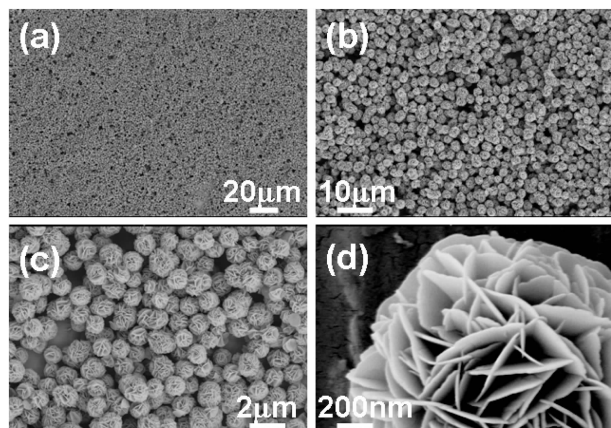
图3 β -Ni(OH)₂前驱物微米球的SEM照片Fig.3 SEM images of β -Ni(OH)₂ precursor flower microspheres

图5是煅烧后得到的NiO微米球的不同放大倍数的TEM图。从图中可以看到,煅烧后得到的单个NiO微米球的直径大概在2 μm 左右,其表面有许多气孔,与SEM观察到的结果基本一致。

图6是煅烧后得到的NiO微米球的N₂吸附-脱附等温曲线。合成的NiO微米球的BET表面积是28.22 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,从而进一步证实了合成的NiO微

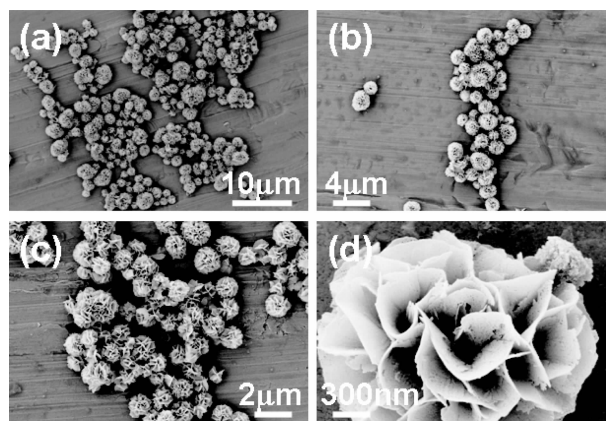


图4 NiO微米球的SEM照片

Fig.4 SEM images of NiO flower microspheres

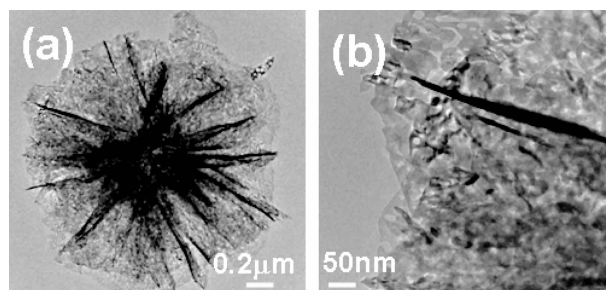
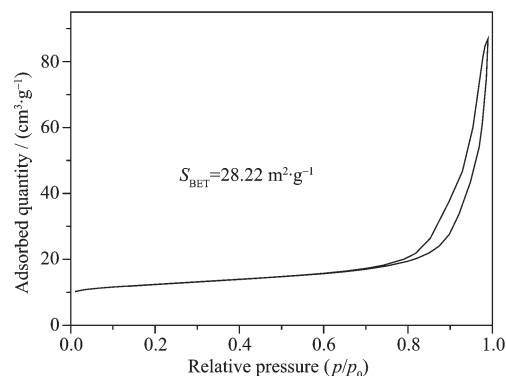


图5 (a) 合成的NiO微米球的TEM照片

Fig.5 (a) TEM image of the as-synthesized NiO microspheres

图6 N₂吸附-脱附等温曲线(77 K)Fig.6 N₂ adsorption/desorption isotherm (77 K) curve

米球疏松多孔,具有较大比表面^[7],与SEM和TEM观察的结果基本一致。

2.4 NiO微米球对甲基橙溶液的光催化作用

光催化是利用光子的能量来催化化学反应。当产物接受到能量大于禁带宽度的光线照射时,其价带中的电子就会被激发到导带,形成带负电的高活性电子,同时在价带上产生带正电的空穴。反应如下:



空穴 h^+ 是很强的氧化剂, 将吸附在产物表面的 OH^- 和 H_2O 氧化成 $\cdot OH$:



其中 $\cdot OH$ 为强氧化剂, 几乎无选择地氧化多种有机物, 是光催化氧化的主要活性物质能与大多数有机物反应, 生成有机氢氧化物, 再与氧发生连锁反应, 最终使有机物分解为 H_2O 和 CO_2 等物质^[18-21]。

分别将合成产物 NiO 微米球和商用的 NiO 颗粒与 100 mL ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的甲基橙溶液配制成溶液放置在 100 mL 烧杯中。避光搅拌 20 min 后, 在紫外可见光照射下, 持续搅拌。每隔 20 min, 从烧杯中取 5 mL 样, 离心分离。取上层清液, 用紫外可见分光光度计 (波长为 465 nm) 分析其溶液浓度。图 7 分别是 NiO 微米球和商用的 NiO 颗粒催化降解甲基橙的曲线。由图可知, NiO 微米球和商用的 NiO 颗粒在紫外可见光照射下对甲基橙都有一定光降解作用, 但是 NiO 微米球对甲基橙的催化降解率 (曲线 a) 明显大于商用的 NiO 颗粒对甲基橙的催化降解率 (曲线 b)。光照 180 min 后, 放入商用 NiO 颗粒的烧杯中, 85.6% 的甲基橙未被降解, 而放入 NiO 微米球的烧杯中, 只有 19% 的甲基橙未被降解。通过实验对比, 合成的 NiO 微米球具有良好的光催化性质。

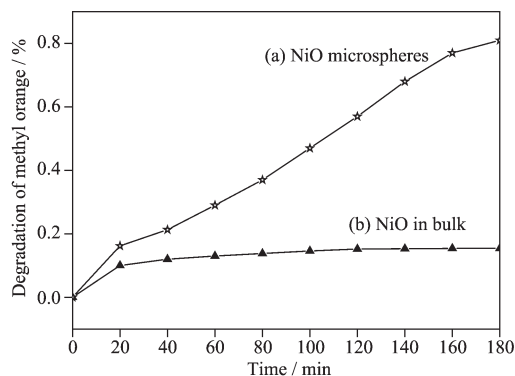


图 7 不同催化剂条件下甲基橙降解率

Fig.7 Degradation rate of methyl orange over different samples

3 结 论

利用溶剂热法, 在不使用任何模板和表面活性剂的情况下, 160 °C 恒温 8 h 后, 直接得到形貌规则的花状前驱物。经过煅烧得到平均直径在 1~2 μm NiO 亚微米球结构。此两步自组装过程有利于形成疏松结构, 提高 NiO 作为催化剂的利用率。在紫外可见光照射条件下, 合成得到 NiO 微米球对甲基橙

溶液具有良好光降解作用。

参考文献:

- [1] DUAN Hao(段浩), LIU Kai-Yu(刘开宇), ZHANG Ying(张莹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(2):243-248
- [2] LIANG Ying(梁英), FAN Jing(范晶), JIA Zhi-Jie(贾志杰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(1): 97-100
- [3] Kuang D B, Lei B X. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(14):5508-5513
- [4] Liang Z H, Zhu Y J, Hu X L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 3488-3491
- [5] Wang X Y, Wan L J, Yu T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, *126*:494-499
- [6] Sarkar S, Pradhan M, Sinha A K, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*:8813-8827
- [7] Liu L, Li Y, Yuan S M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*: 251-255
- [8] Zhang S G, Zeng H C. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*:871-883
- [9] Adker D, Feinleib J. *J. Phys. Rev. B*, **1970**, *2*:3112-3134
- [10] Kuang D B, Lei B X, Pan Y P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*:5508-5513
- [11] Cao M H, He X Y, Chen J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*(1):170-174
- [12] Wang D B, Song C X, Hu Z S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:1125-1129
- [13] YAN Yan(闫岩), LI Hai-Bo(李海波), LI Jing-Fa(李敬发), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(7):1141-1146
- [14] Ni X M, Zhang Y F, Tian D Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**, *306*(2):418-421
- [15] Banerjee S, Santhanam A, Dhathathreyan A, et al. *Langmuir*, **2003**, *19*(13):5522-5525
- [16] Zhao B, Ke X K, Bao J H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*:14440-14447
- [17] CAI Feng-Shi(蔡峰石), WANG Jing(王菁), SUN Yue(孙悦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(6):1116-1120
- [18] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(15):4943-4950
- [19] Wu P, Zhang H, Du N, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (19):8147-8151
- [20] ZHANG Bing(张兵), SUN Chuan-Zhi(孙传智), QI Lei(齐蕾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(9):1798-1804
- [21] WANG Ting(王挺), WU Li-Guang(吴礼光), JIANG Xin(蒋新). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(8):1477-1482