

高比表面空心球状 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂制备及活性

张 丽^{1,2,3} 阎建辉^{*,1,2,3} 周民杰^{2,3} 杨亚辉¹ 刘又年^{*,1}

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 湖南理工学院化学化工学院, 岳阳 414006)

(³ 湖南理工学院精细石油化工催化与分离湖南省重点实验室, 岳阳 414006)

摘要: 以葡萄糖为模板, 聚乙二醇(PEG-4000)为分散剂通过一步水热法所得前驱体, 经 500 °C 焙烧 4 h 得到 ZnO/ZnAl₂O₄ 产物。并用 XRD、SEM、TEM、BET、TG/DTA 和 UV-Vis DRS 等技术对样品进行表征。结果表明产物为空心球状 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂, 比表面积高达 158.3 m²·g⁻¹。在模拟太阳光照射下, 以甲基橙溶液的光催化降解考察样品的光催化活性, 研究了焙烧温度、pH 值和 PEG 加入量对样品光催化活性的影响。结果表明, 当 pH=9, PEG 加入量为 10%(以反应理论得到的前驱体 ZnO/ZnAl₂O₄ 的质量来衡量)时, 光催化活性最佳, 光照 60 min 后, 0.5 g·L⁻¹ 光催化剂量对甲基橙的脱色率达 98.7%, 与 TiO₂ Degussa P-25 进行比较, 相同条件下对甲基橙的脱色率提高了 7.7%。

关键词: ZnO/ZnAl₂O₄; 水热法; 比表面; 光催化

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)09-1827-08

Preparation and Photocatalytic Property of Hollow Sphere-Like ZnO/ZnAl₂O₄ Composite Photocatalysts with High Specific Surface Area

ZHANG Li^{1,2,3} YAN Jian-Hui^{*,1,2,3} ZHOU Min-Jie^{2,3} YANG Ya-Hui¹ LIU You-Nian^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang, Hunan 414000, China)

(³ Hunan Province Key Laboratory of Catalysis and Separation of Speciality Petrochemicals, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang, Hunan 414006, China)

Abstract: ZnO/ZnAl₂O₄ composite photocatalysts were prepared via one-pot hydrothermal process by using glucose as template and polyethylene glycol (PEG-4000) as dispersion agent after calcination at 500 °C for 4 h. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, TG/DT and UV-Vis DRS. The results indicated that the prepared ZnO/ZnAl₂O₄ composite photocatalyst showed hollow microspheres shape with high specific surface area. The photocatalytic activities of the as-obtained samples were evaluated by the degradation of Methyl Orange (MO) in aqueous solution under simulated sunlight irradiation. The effects of calcination temperature, pH value and amount of PEG on the photocatalytic degradation efficiency of MO were investigated. The results showed that the highest photocatalytic degradation efficiency was observed at 10wt.% mass ratio of PEG to ZnO/ZnAl₂O₄ and pH value of 9 in the starting materials. The maximum photocatalytic decoloration rate of MO was 98.7% within 60 min at 0.5 g·L⁻¹ concentration of photocatalyst, which increased by 7.7% compared to that of TiO₂ Degussa P-25 under the same conditions.

Key words: ZnO/ZnAl₂O₄; hydrothermal process; specific surface area; photocatalysis

收稿日期: 2012-04-10。收修稿日期: 2012-05-25。

国家自然科学基金(No.21171175); 湖南省科技计划项目(No.2012SK3174); 湖南省创新团队基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuyounian@csu.edu.cn, yanjh58@163.com, Tel: 0730-8640436; 会员登记号: S060017510M。

0 引言

尖晶石结构的铝酸锌(ZnAl_2O_4)是一种重要的无机材料,具有良好的机械性能、热稳定性能、良好的分散性,并且具有无毒、原材料丰富等优点,在高温陶瓷、催化剂和发光基质等领域极具应用前景^[1]。高比表面是催化剂能够广泛应用于实际的主要特征,这就迫切需要采用适合的制备方法来减小粒径,提高比表面^[2]。目前合成 ZnAl_2O_4 常用的方法有共沉淀法^[3]、溶胶-凝胶法^[4]、水热法^[5]、微乳液和分散法^[6],但纳米 ZnAl_2O_4 传统的制备及热处理过程中易发生硬团聚,且 ZnAl_2O_4 是一种具有立方尖晶石结构的宽禁带半导体材料^[7],只能被紫外光激发,使其在光催化领域中广泛应用受到限制。因此,通过对 ZnAl_2O_4 的掺杂或复合改性从而获得具有比表面大、光响应范围宽的高活性光催化剂成为极具挑战性的课题。而 ZnO 作为极少数几个可以实现量子尺寸效应的 n-型半导体材料,具有优良的光、电性质,其在发光材料、非线性光学材料及光催化等领域具有广泛应用^[8-10]。并且 ZnO 能在酸碱性质中均表现出良好的光催化降解性能,所以被认为是极具应用前景的高活性催化材料。但是 ZnO 易发生光腐蚀,光稳定性较差,光催化效率偏低,难以工程化应用。有研究表明水热法制备的 ZnO 空心球光稳定性明显增强且便于分离和重复使用^[11],光催化效率进一步提高。为此,本文在表面活性剂 PEG-4000 辅助下,以葡萄糖为模板,通过控制 Zn 与 Al 的比例,采用一步水热法制备出空心球状 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂。将碳微球模板的制备、半导体材料的复合与空心球的组装一步完成,简化了制备工艺,而且重复性很高,具有新颖性。对样品进行表征,表明空心球是由纳米级的 ZnO 和 ZnAl_2O_4 颗粒组装而成,比表面积大。以光催化降解甲基橙来评价其光催化活性,探讨了结构特征及焙烧温度、pH 值和 PEG 添加量等合成条件与光催化性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 光催化剂制备

以 Zn/Al 物质的量比为 1:1.5 称取硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 分别溶于去离子水中配成溶液,充分混合后加入预先配好的不同质量分数的 PEG-4000 作为分散剂(加入量以反应理论可得到的前驱体 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 的质量来衡

量),磁力搅拌均匀,待其完全溶解后,在剧烈搅拌下缓慢滴加 25% 氨水调节溶液的 pH, 然后加入与金属离子总量的物质的量比为 1:1 的葡萄糖溶液搅拌均匀后转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,于 180 °C 水热温度下反应 24 h,离心分离沉淀物,并用去离子水和乙醇多次洗涤,真空干燥后将得到的前驱体粉末置于马弗炉中经不同温度焙烧 4 h 即得空心球状 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂。实验过程的所有试剂均为分析纯,使用前未经任何处理。

1.2 光催化剂表征

利用日本理学 Rigaku D/max 2550 VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射测定仪 (XRD) 测定 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 的晶相结构,分析条件:Cu 靶,石墨片滤波,管压 40 kV,管流 300 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $10.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描(透射)电子显微镜(SEM、TEM):采用场发射 Nova NanoSEM230 和 Tecnai G220 型 TEM 观测样品的形貌及粒径。采用日本岛津的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计表征样品的光吸收特性。采用 AUTOSORB-1MP 型比表面分析仪测定样品的比表面积及孔结构大小。样品的热分析采用热重分析仪(TGA/DTA, Perkin Elmer, TAC 7/DX)检测。以空气为载气,加热范围为 $25 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,加热速度为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 光催化剂活性评价

以降解甲基橙溶液来评价催化剂的光催化活性,降解实验在自制的二圆筒状石英光反应器中进行,采用 150 W 氙灯(常州玉宇电光器件有限公司,波长 200~900 nm,紫外光 <5%,未使用滤光片滤光)为光源,外部使用外循环水和排气双重冷却系统。将 0.3 g $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂加入到装有 600 mL 初始浓度为 $25\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙水溶液的反应器中,在暗处搅拌吸附 30 min 后,把氙灯垂直插入反应器中(灯外套有石英管),调节其高度,光强度为 $100\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,用气泵往溶液中通入空气,反应过程中持续磁力搅拌。反应开始后每隔 10 min 取样,高速离心分离 10 min,用紫外-可见分光光度计在波长 465 nm 处测定甲基橙的吸光度(A),再换算为相应浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 pH=9, PEG 加入量为 10% 时获得的前驱体经 400、500、600 °C 焙烧后的 XRD 图。图中样

品峰主要与标准谱图中尖晶石 ZnAl₂O₄ 相 (JCPDS05-0669) 匹配。其中主要在 $2\theta=31.22^\circ$, 36.81° , 44.73° , 55.63° , 59.33° 和 65.25° 的衍射峰分别对应于铝酸锌立方晶的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面。而 ZnO 衍射峰较少, 因 ZnO 在复合物中的含量较低, 且随温度的变化而不同。主要在 $2\theta=34.6^\circ$ 有一衍射峰, 对应于 ZnO 的 (002) 晶面。表明样品是由 ZnO 与 ZnAl₂O₄ 两相组成。在 400 °C 下焙烧所得产物 XRD 衍射峰强度较弱而且较宽, 样品的晶粒细小, 晶体发育不完整, 并有一定的非晶成分。随着焙烧温度升高至 500 °C, 各衍射峰逐渐尖锐, 晶形趋于完整, 表明所制备样品的结晶程度提高。600 °C 焙烧得到的产物 XRD 衍射峰强度大且窄而尖, 说明产物品化比较完全, 晶形完整。根据 X 射线线宽法即 Scherrer 公式估算晶粒的尺寸^[12], 催化剂平均粒径随着焙烧温度的升高而增大, 400、500、600 °C 焙烧后催化剂平均粒径分别为 7.6 nm, 9.0 nm 和 13.5 nm。光催化材料的结晶度和粒径是影响光催化活性的两个重要因素, 但在提高催化剂的结晶度的同时, 催化剂的粒径会增大, 比表面积变小, 活性位点减少, 使得催化活性降低^[13]。因此, 在实验范围内, 最佳焙烧温度为 500 °C。

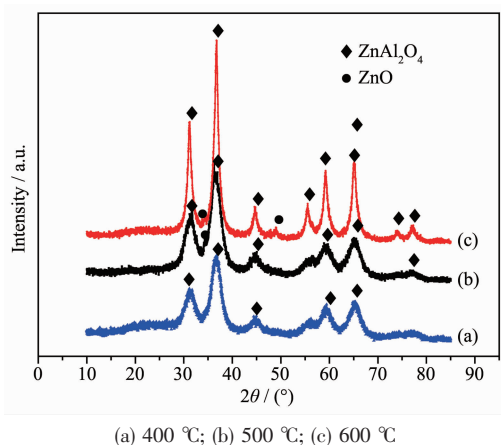
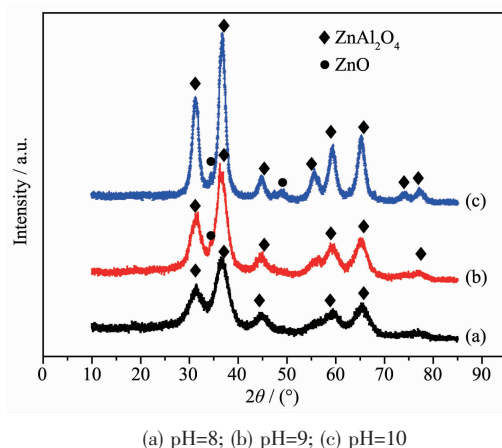


图1 不同温度下焙烧所得样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

图2为 PEG 加入量为 10%, 不同 pH 值条件下获得的前驱体经 500 °C 焙烧后的 XRD 图。由图可知, ZnO 相在 pH=9 时才出现了特征峰, 而 pH=8 时还未出现 ZnO 峰。因为当反应溶液 pH>8.5 时才有纯 ZnO 相生成, 这与文献报道的一致^[14]。而当 pH=10 时样品中 ZnO 量增多, ZnO 与 ZnAl₂O₄ 的比例发生变化, 表明不同比例的 ZnO 与 ZnAl₂O₄ 复合形成的异质结对光催化活性有较大影响。



(a) pH=8; (b) pH=9; (c) pH=10

图2 不同 pH 值下制得样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples synthesized at different pH values

2.2 BET 比表面积及孔结构分析

当焙烧温度为 500 °C, pH=9 的条件下, 分别用未加和加入 5%、10% 和 20% 的 PEG 作为分散剂制备了 4 组样品, 所得产物的比表面积和孔结构参数列于表 1 中。由表 1 可知, 加 PEG 所得产物的比表面积均高于未加 PEG 的样品。因为 PEG 分子中只有醚基和羟基两种亲水基, 无疏水基, 因而能很好地溶于水溶液中并吸附在被分散的颗粒表面形成一层大分子亲水膜, 产生空间位阻效应, 具有较大空间位阻和互溶性良好的 PEG 可减轻产物的团聚现象^[15-16]。在随后的高温焙烧中各自结晶, 使颗粒粒径保持较小, 产物的比表面积相对较大。而且从表 1 可看出, 随着 PEG 量的增加, 样品的比表面积先

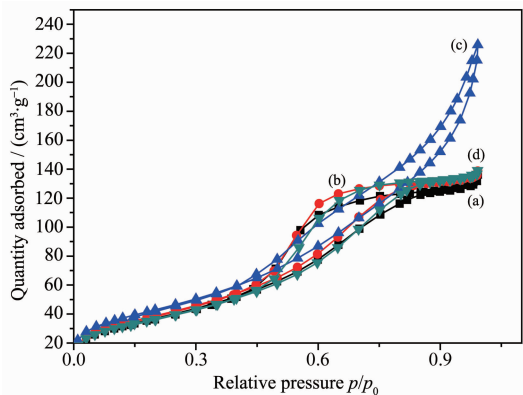
表 1 PEG 添加量对样品比表面积和孔结构的影响

Table 1 BET and Pore-structure data of samples prepared with different quantities of PEG

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Adsorption average pore width / nm	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ ($p_s/p_0=0.9918$)
ZnO/ZnAl ₂ O ₄	138.1	6.1	0.21
ZnO/ZnAl ₂ O ₄ (5% PEG)	144.9	5.9	0.21
ZnO/ZnAl ₂ O ₄ (10% PEG)	158.3	8.8	0.35
ZnO/ZnAl ₂ O ₄ (20% PEG)	139.1	6.3	0.21

是增大,继而又减小,其中当 PEG 加入量为 10% 时所得产物的比表面积最高,达到 $158.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相应的平均孔径和总孔容积均为最大。由 N_2 吸附和脱附测量的总孔容积主要是微孔和中孔孔体积的总和^[17]。当 PEG 加入量逐渐增加到 10% 时,可能聚合形成的中孔坍塌,从而导致孔体积及孔径增加到最大。而 PEG 加入量为 20% 时所得产物的比表面积、平均孔径和总孔容积相比 10% 时有所减小。因为 PEG 量较大时,会大量包裹在样品的表面,水热反应时 PEG 分子之间会发生纠缠,交联作用,反而使样品颗粒团聚,粒径变大,产物的比表面积减小。因此,PEG 的分散作用与 PEG 浓度密切相关。

图 3 和图 4 为焙烧温度 500°C , pH 值为 9 的条件下,分别用未加和加入 5%、10% 和 20% 的 PEG 后所得样品的 N_2 吸附、脱附曲线和孔径分布图。所有产物的吸附-脱附曲线中均出现了明显的吸附滞后环现象。根据 BDDT 分类,曲线 a、b、c 和 d 均属于 IV 型等温线,具有毛细管凝聚现象,表明产物中都存在孔结构,孔大小分布在介孔和大孔区域。吸附和脱附等温线分离处在相对较低的压力 ($0.4 < p/p_0 < 0.8$) 范围内,滞后环与初级粒子之间聚合形成的团聚孔有关,孔径小。而在相对较高压力 ($0.8 < p/p_0 < 1$) 范围内,滞后环则是与次级粒子之间聚合形成的孔有关,孔径大^[18]。由图 3 可知,当 PEG 加入量为 10% 时, c 曲线在相对高压区出现吸附线和脱附线不重复的滞后环,说明属于大孔吸附情况^[19]。这一点可以通过图 4 中样品的孔径大小分布曲线图可以证实。随着 PEG 加入量的增加,孔径大小分布曲

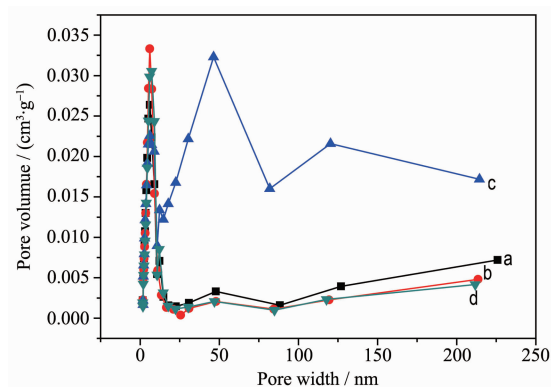


(a) Without PEG; (b) 5% PEG; (c) 10% PEG; (d) 20% PEG

图 3 不同 PEG 添加量下所得样品的 N_2 吸附和脱附等温曲线图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples prepared with different addition of PEG

线有明显变化,表明孔结构发生了变化。当 PEG 加入量为 10% 时, c 曲线中平均孔径达 8.8 nm, 均高于其它产物的孔径, 可能与 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 微球的中空内部结构有关。



(a) Without PEG; (b) 5% PEG; (c) 10% PEG; (d) 20% PEG

图 4 不同 PEG 添加量下所得样品的孔径分布曲线图

Fig.4 Pore size distribution curves of samples prepared with different addition of PEG

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 5 为焙烧温度 500°C , pH 值为 9, PEG 加入量为 10% 条件下所得样品的 SEM 和 TEM 图。由图 5a SEM 照片可看出, 所得样品为直径 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 的球形, 其中有一些球明显有开口。从放大的 SEM 照片 (见图 5b) 可以清楚看到, 球的表面比较粗糙, 内部为空心, 球壳是由很多小颗粒组成。在水热条件下, 葡萄糖很容易脱水形成富含 -OH 和 C=O 基团的亲水性炭微球。同时, 在水热条件下形成的铝、锌氢氧化物前驱体通过静电作用被包裹在炭微球表面形成前驱体层。表面活性剂 PEG 分子位于前驱体层和水分子层的界面处, 这就形成了一个核-壳-表面活性剂-水复合体, 然后通过焙烧过程去除了炭微球和表面活性剂 PEG, 只剩下复合空心球。为了进一步获得空心球的相关信息, 图 5c 为相同条件下所得样品未能聚集成球分散小颗粒的 TEM 图。由图可以看出, 构成球壳的颗粒形状不太规则, 粒径较小, 平均约为 $10\sim 15 \text{ nm}$, 与 XRD 中所得的结果一致。关于复合空心球的形成机理与文献报道的使用碳前驱体为模板, 单一金属氧化物空心球的形成机理相似^[20]。

2.4 TG/DTA 分析

图 6(a、b) 为 pH=9 的条件下, 分别未加和添加 10% PEG 时所得样品前驱体的 TG/DTA 曲线。从图中可知, 100°C 左右的吸热峰及所对应的失重主要

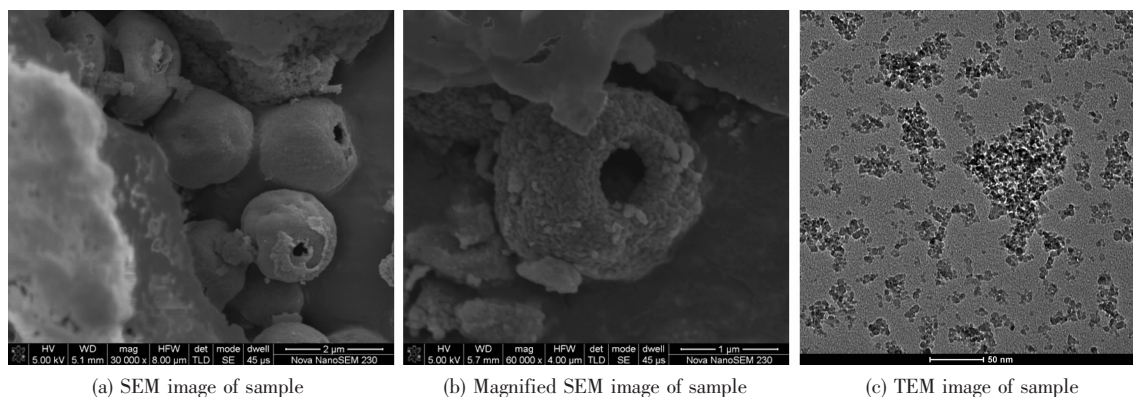
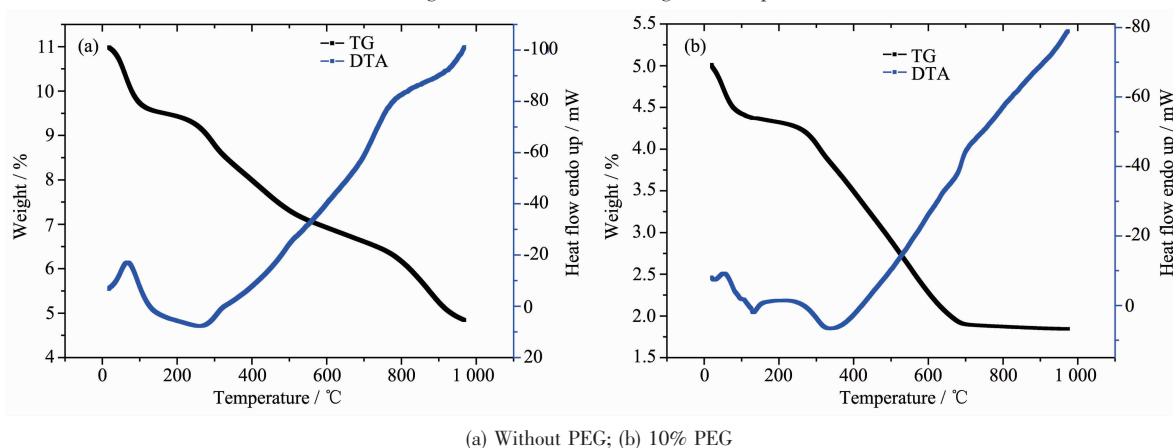


图5 样品的SEM和TEM图

Fig.5 SEM and TEM images of sample



(a) Without PEG; (b) 10% PEG

图6 样品前驱体的TG-DTA曲线

Fig.6 TG-DTA curves for the precursor samples

是各种(吸附水、结晶水)水分的蒸发,200~320 °C热量变化及失重主要是硝酸根的分解,但图6(b)在这个范围内热量变化更为复杂,150~350 °C形成放热峰,其原因主要是PEG的氧化过程所致。在随后的温度范围内,两样品的失重和热量变化过程比较稳定,其过程主要是ZnAl₂O₄形成。图6(a)在760 °C时,图6(b)在670 °C时,温度和热量变化都出现了一个拐点,可能是一定量的ZnO相的形成,同时在两相间形成异质结。

2.5 UV-Vis DRS 分析

图7为焙烧温度500 °C, pH值为9, PEG加入量为10%条件下所得ZnO/ZnAl₂O₄复合光催化剂与纯ZnAl₂O₄的紫外-可见漫反射光谱图比较。由图可知,纯ZnAl₂O₄主要在紫外光区有吸收,在可见光区基本没有吸收。而复合光催化剂ZnO/ZnAl₂O₄在可见光区吸收明显加强,在紫外光区有较强的吸收。因为ZnO与ZnAl₂O₄之间的耦合作用以及最佳比例的ZnO有助于增强复合光催化剂的光利用率和

光催化活性^[21-22]。ZnO与ZnAl₂O₄复合后有一定的可见光响应,可能是由掺杂和两种半导体能带耦合的协同效应引起的。一方面由于ZnO和ZnAl₂O₄的价带和导带电位不同,ZnO导带底部与价带顶部分别位于-4.19和-7.39 eV,而ZnAl₂O₄导带底部与价带顶部分别位于-3.36和-7.16 eV。当ZnO与ZnAl₂O₄耦合时,使ZnO导带底部与ZnAl₂O₄价带顶部间形

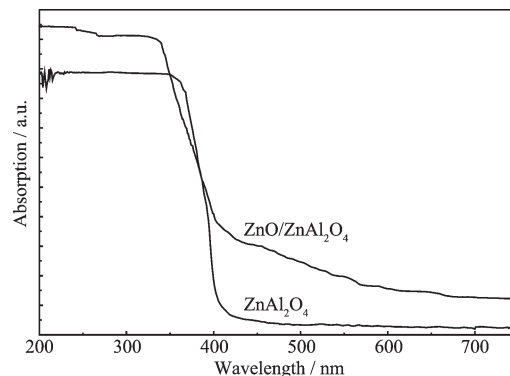


图7 样品的紫外-可见漫反射光谱图

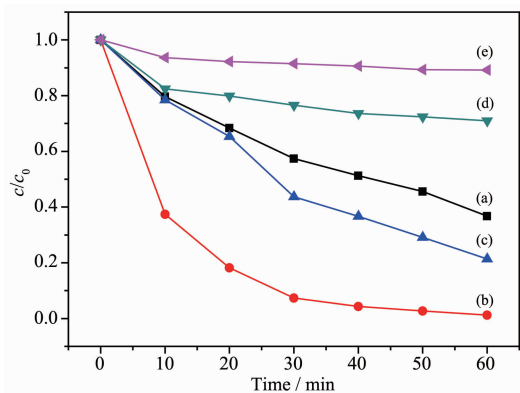
Fig.7 UV-Vis Diffuse Reflectance spectra of samples

成中间带隙(2.97 eV),该带隙的激发波长约为 420 nm。另一方面,研究^[23]表明,熔岩矿结构的 ZnO 是一种具有(2.45±0.15) eV 的间接带隙半导体。通过掺杂能够使纤锌矿结构 ZnO 相变为熔岩矿结构,从直接带隙变为间接带隙,有效地调节使带隙宽度变窄^[24]。因此,ZnO 与 ZnAl₂O₄ 复合后有一定的可见光响应也可能基于此原因。另外,In₂O₃ 也是一种禁带宽度约为 3.6 eV 的宽带隙半导体,当其与 ZnO 复合后同样对可见光有一定的响应^[25],这也进一步表明一种宽带隙半导体与 ZnO 复合能够在可见光有响应成为可能。

2.6 光催化活性评价

2.6.1 焙烧温度的影响

图 8 为 pH 值等于 9,PEG 加入量为 10% 时获得的前驱体经 400、500、600、700 和 800 °C 焙烧后的样品对甲基橙溶液降解效果。由图可知,在模拟太阳光下,样品的焙烧温度由 400 °C 增加到 500 °C 时,光催化活性显著增加,继续增加焙烧温度,其光催化活性反而降低。这可从样品的晶粒尺寸和晶体结构的变化解释,一方面,在较低温度(500 °C)下焙烧生成的晶粒尺寸较小,存在较大的比表面积,使其能发生光催化反应的有效面积增大,从而有较高的光催化效率。但焙烧温度过低(400 °C),晶体发育不完整,则光催化效率也不高。另一方面,由图 1 的 XRD 表明,复合光催化剂中两相含量随着焙烧温度增加发生变化,不同含量的 ZnO 与 ZnAl₂O₄ 复合引起了价带和导带的位置及禁带宽度变化^[26]。只有在 500 °C 焙烧温度下,才可能有合适比例的 ZnO 与 ZnAl₂O₄ 耦合,电子从 ZnAl₂O₄ 导带转移到 ZnO 导



(a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C

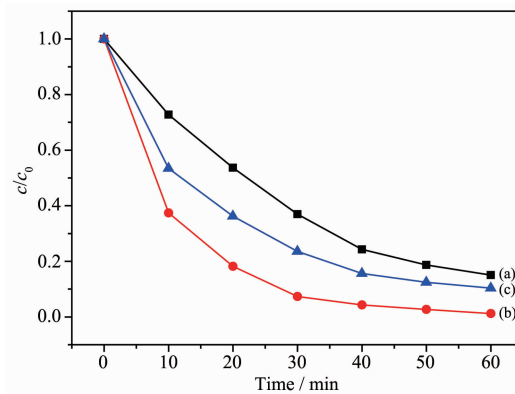
图 8 焙烧温度对甲基橙降解的影响

Fig.8 Effects of different calcination temperatures on methyl orange degradation

带,而空穴则是从 ZnO 价带转移到 ZnAl₂O₄ 价带,使光生电子和空穴能够有效分离,是提高 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂活性的关键因素^[21]。而焙烧温度进一步升高到 600 °C 以上时,不仅晶粒尺寸增大,两相比比例将发生较大变化,异质结作用大为降低,结果使样品光催化降解效率大大降低。

2.6.2 pH 值的影响

图 9 为 PEG 加入量为 10%,不同 pH 值条件下获得的前驱体经 500 °C 焙烧后光催化降解甲基橙的效果。由图可知,不同 pH 值下合成的样品,其光催化活性有一定差别,主要是因为不同 pH 值下合成的样品中 ZnO 含量不同。pH 值为 8 时,由图 2 的 XRD 分析表明,ZnO 相还未形成,在光催化降解过程中 ZnAl₂O₄ 起主导作用,在模拟太阳光下其光催化降解能力不会太高。当溶液的 pH 值达到 9 时,样品中出现了 ZnO 相,与 ZnAl₂O₄ 形成复合光催化剂,此时降解活性最高。因为复合光催化剂的光催化活性不仅取决于其能带结构,而且还与活性成分的含量有关^[27],合适比例的 ZnO 与 ZnAl₂O₄ 有利于形成异质结,从而有助于光催化活性的提高。当溶液 pH 值为 10 时,样品中 ZnO 量增加(见图 2),对于复合光催化剂可能两相含量不匹配,不利于异质结的形成,其光催化活性相对较低。



(a) pH=8; (b) pH=9; (c) pH=10

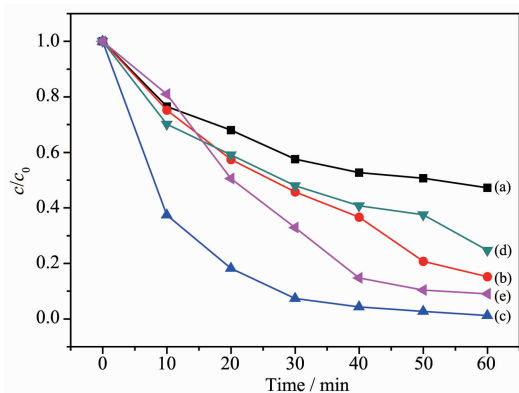
图 9 pH 值对甲基橙降解的影响

Fig.9 Effects of different pH on methyl orange degradation

2.6.3 PEG 添加量的影响

图 10 为焙烧温度 500 °C, pH=9 的条件下,分别用未加和加入了 5%、10% 及 20% 的 PEG 后所得样品对甲基橙光催化降解效果。未加 PEG 时,光催化降解活性最低,可能是一般的蒸发脱水会使配合物分子相互靠近并以氢键相连,这种氢键在高温下

易断裂造成产物的团聚,同时高温焙烧过程中样品有较为明显的团聚现象,样品的粒径大,比表面较小^[28]。当 PEG 添加量由 5% 增加到 20% 时,其光催化活性先增加后又减小,其变化与表 1 中显示的比表面变化一致,表明比表面是影响光催化活性的重要因素。其中 PEG 的用量为 10% 时,光催化活性达到最大,60 min 内对甲基橙的脱色率达 98.7%, 相比同条件下 TiO₂ Degussa P-25(P25)对甲基橙的脱色率(91%)提高了 7.7%。因为当 PEG 的用量为 10% 时,所得样品的比表面最大(见表 1),大比表面样品能够提供更多的活性位点供反应物分子吸附,从而提高光催化效率^[29-30]。同时因为空心球结构具有低密度、高比表面、良好的渗透性及中空内部特性,因而有较高的光捕获效率^[11,31-32],导致其光催化活性优于 P25。但当 PEG 的用量增加为 20% 时,由于产物的比表面积减小,光催化活性反而下降,其原因已经在前面讨论。



(a) Without PEG; (b) 5% PEG; (c) 10% PEG; (d) 20% PEG; (e) TiO₂ Degussa P-25

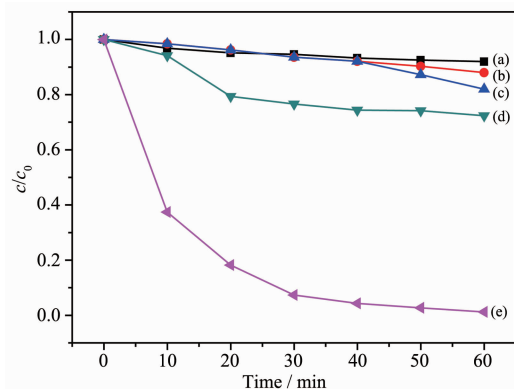
图 10 PEG 添加量对甲基橙降解的影响

Fig.10 Effects of PEG addition on methyl orange degradation

2.7 不同条件下甲基橙溶液降解效果

图 11 为不同条件下甲基橙溶液的降解效果。由图可知,在无光照射,仅有 ZnO/ZnAl₂O₄ 光催化剂时,经过 60 min 后,甲基橙溶液略有降解,降解率最高达到 8.0%,这可能是 ZnO/ZnAl₂O₄ 对甲基橙的吸附作用引起的;在无催化剂仅有光照射时,经过 60 min 后,甲基橙的降解率为 12.0%,这是由于甲基橙存在一定程度的光分解所致。而当光照和催化剂同时存在时,甲基橙具有较好的光催化降解效果。最佳条件即 pH=9,PEG 加入量为 10% 时获得的前驱体经 500 °C 焙烧后的 ZnO/ZnAl₂O₄ 样品在模拟

太阳光照射 60 min 后,对甲基橙的降解率最高达 98.7%,表明光照射与光催化剂是光催化降解必须具备的两个条件。同时纯 ZnO 和 ZnAl₂O₄ 在相同条件下对甲基橙的降解率分别为 27.7% 和 18.0%,表明 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂光催化活性明显高于单一 ZnO 或 ZnAl₂O₄。



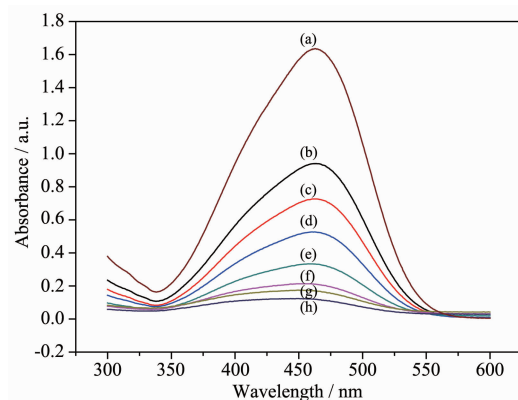
(a) ZnO/ZnAl₂O₄ in dark; (b) Light irradiation; (c) ZnAl₂O₄; (d) ZnO; (e) ZnO/ZnAl₂O₄+light

图 11 不同条件下甲基橙降解效果

Fig.11 Degradation of methyl orange under different conditions

2.8 甲基橙降解过程紫外-可见光谱图

图 12 为最佳条件即 pH=9,PEG 加入量为 10% 时获得的前驱体经 500 °C 焙烧后的样品在模拟太阳光照射下光催化降解甲基橙溶液的过程中甲基橙的吸收光谱图。由图看出,随着光催化反应的进行,甲基橙溶液 465 nm 处的吸收峰强度不断降低,并且最大吸收峰位置出现了一定蓝移现象,说明甲基橙部分分子结构被破坏后并不断分解为更小的分



(a) Methyl orange solution; (b) 0 min; (c) 10 min; (d) 20 min; (e) 30 min; (f) 40 min; (g) 50 min; (h) 60 min

图 12 不同降解时间下甲基橙溶液的吸收光谱图

Fig.12 Absorption spectra for methyl orange aqueous solution at different degradation times

子。在反应进行了 60 min 后,甲基橙的两个特征吸收峰(465 nm 和 290 nm)都基本消失,计算降解率接近 100%,说明甲基橙显色基团被完全破坏,因为染料分子发生光催化反应时,首先发生变化的是具有共轭结构的发色基团,溶液色度的去除说明染料分子发色结构被破坏。其过程可能为甲基橙中与偶氮相连的 N-C 键断裂,甲基橙分子一分为二,带有偶氮键结构中所含氮元素以氮氧化物形式从化合物基本结构中消失,从而实现偶氮键的断裂^[33]。

3 结 论

(1) 以葡萄糖为模板,PEG-4000 的辅助作用下,一步水热法制得空心球状 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂,具有高的比表面积和光催化活性;

(2) PEG 添加量、合成过程溶液 pH 值和样品焙烧温度对样品比表面积和光催化活性有较大影响。最佳条件下即 PEG 添加量为 10%(质量),合成溶液 pH=9,所得样品前驱体经 500 °C 焙烧 4 h 获得的复合光催化剂比表面积最大,为 158.3 m²·g⁻¹,表现出最高的光催化活性;

(3) 最佳条件下制备的样品在模拟太阳光照射 60 min 后,0.5 g·L⁻¹ 催化剂用量对浓度为 25 mg·L⁻¹ 甲基橙的脱色率达 98.7%。与光催化剂 TiO₂ Degussa P-25 进行比较,相同条件下对甲基橙的脱色率提高了 7.7%。

参考文献:

- [1] Tawatchai C, Pattama P, Akkarat W, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2009**,**15**:163-166
- [2] Da Silva A A, de Souza Goncalves A, Davolos M R. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**,**49**:101-105
- [3] Farhadi S, Panahandehjoo S. *Appl. Catal., A*, **2010**,**382**(2): 293-302
- [4] Davar F, Salavati-Niasari M. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**(5): 2487-2492
- [5] Zawadzki M. *Solid State Sci.*, **2006**,**8**(1):14-18
- [6] Ma C, Chen X, Bao S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**129**(1/2):37-41
- [7] Grabowska H, Zawadzki M, Syper L. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**,**314**:226-230
- [8] Lu F, Cai W P, Zhang Y G. *Adv. Fun. Mater.*, **2008**,**18**: 1047-1056
- [9] Zhang H J, Chen G H, Detlef W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:5089-5101
- [10] WANG Zhi-Fang(王志芳), LI Mi(李密), ZHANG Hong-Xia(张红霞). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(4):715-720
- [11] Yu J G, Yu X X. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**,**42**(13):4902-4907
- [12] Wang H, Zhu Y F, Liu P, et al. *J. Mater. Sci.*, **2003**,**38**(9): 1939-1943
- [13] Xu J S, Xue D F, Yan C L. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:2920-2922
- [14] YE Hong-Yong(叶红勇), LAI Hong-Wei(赖宏伟), WU Shu-Jie(吴淑杰), et al. *J. Chem. Chinese Universities(Gaodeng Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(2):312-315
- [15] ZHOU Tong-Zheng(邹同征), TU Jiang-Ping(涂江平), XIA Zheng-Zhi(夏正志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(8):1171-1174
- [16] Shen S, Hidajat K, Yu L E, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(6): 50541-50543
- [17] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**:603-619
- [18] Yu J G, Liu S W, Yu H G. *J. Catal.*, **2007**,**249**:59-66
- [19] Zhang Y, Yu M H, Zhou L, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 6238-6243
- [20] Sun X, Liu J, Li Y. *Chem.-Eur. J.*, **2006**,**12**:2039-2047
- [21] Zhao X F, Wang L, Xu X, et al. *AIChE J.*, **2012**,**58**:573-582
- [22] YU Hong-Tao(于洪涛), QUAN Yu(全燮). *Prog. Chem.*, **2009**,**21**(2/3):406-419
- [23] Segura A, Sans J, Manjon A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**(2):278-280
- [24] PU Chun-Yin(濮春英), TANG Xin(唐鑫), LV Hai-Feng(吕海峰), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2011**,**60**(3):1011-1019
- [25] Wang Z Y, Huang B B, Dai Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:4612-4617
- [26] GE Lei(戈磊), ZHANG Xian-Hua(张宪华). *Chinese J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(3):453-456
- [27] Zhang H J, Chen G H, Bahnemann D W. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:5089-5121
- [28] Zhao B I, Zhang X, Li R, et al. *Sci. China, Ser. G*, **2003**,**46** (1):41-46
- [29] Li F B, Li X Z, Hou M F, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**285**: 181-187
- [30] Yu J, Wang G, Cheng B, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**,**69**:171-182
- [31] Wang X, Hu P, Yuan F L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:6706-6717
- [32] Duan J X, Huang X T, Wang E K, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:1786-1795
- [33] WANG Hu(王虎), XIE Juan(谢娟), DUAN Ming(段明). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(2): 321-326