

八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶的制备及其光催化性能

刘亮亮 曹丽云 黄剑锋* 张晓薇 吴建鹏 王开通

(陕西科技大学材料科学与工程学院,教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021)

摘要: 以乙酸锌和氧化镓为反应原料,以乙二胺四乙酸(EDTA)为配位剂,采用溶胶-凝胶法制备了八面体结构的 ZnGa_2O_4 微晶。通过 TG-DSC、XRD、SEM 等分析方法对 ZnGa_2O_4 微晶进行了测试和表征。研究了其物相组成、显微结构、形成机理及光催化性能。结果表明,在 700 °C、4~6 h 时可以成功制备出八面体结构的 ZnGa_2O_4 单晶,其暴露的晶面族{111};八面体结构 ZnGa_2O_4 的合成是一个受 ZnO 的产生速率所控制的过程;光催化降解罗丹明 B 的实验表明,八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶有着较好的光催化性能。

关键词: ZnGa_2O_4 单晶; EDTA 配位溶胶-凝胶法; 光催化; 降解速率常数

中图分类号: TN383⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2091-06

Preparation and Photocatalytic Properties of the Octahedral ZnGa_2O_4 Crystallites

LIU Liang-Liang CAO Li-Yun HUANG Jian-Feng* ZHANG Xiao-Wei

WU Jian-Peng WANG Kai-Tong

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The octahedral ZnGa_2O_4 crystallines were synthesized using a EDTA complexation sol-gel process including the zinc acetate and gallium oxide, with the ethylenediamine tetraacetate for complexing agent. The crystalline phase, compositions, morphology, microstructure of the ZnGa_2O_4 are characterized by Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements. Results indicate that the single crystalline of ZnGa_2O_4 with the octahedral structure can be obtained at calcining temperature of 700 °C from 4 h to 6 h; The preparation process of ZnGa_2O_4 with the octahedral structure is controlled by the generating rate of ZnO. The degradation of rhodamine B shows that octahedral ZnGa_2O_4 crystallites have good photocatalytic performance.

Key words: single crystalline of ZnGa_2O_4 ; EDTA complexation sol-gel process; photocatalytic; photocatalysis rate constant

0 引言

ZnGa_2O_4 是具有立方晶系尖晶石晶体结构的复合氧化物,其应用前景比较广泛,可以应用于场发射显示器^[1]、薄膜电致发光显示器^[2]和真空荧光显示器,同时由于有着优越的热学和化学稳定性,能

承受较高的电流冲击,从而能代替硫化物在发光二极管、光电探测器、低电压发光材料中使用^[3-5];光催化方面,Zhang^[6]等采用水热法合成了 ZnGa_2O_4 介孔材料,并证明了其在降解苯系列污染物中优于 TiO_2 及其掺杂物的光催化活性;Shi 等^[7]在室温下成功合成出的 ZnGa_2O_4 介孔光催化材料,能用于 CO_2 的光

收稿日期:2012-03-05。收修改稿日期:2012-05-22。

陕西省自然科学基金(No.2010JM6001)、陕西省国际合作重点项目(No.2011KW-11)、陕西省教育厅自然科学基金专项基金(No.09JK361)和陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hjfnpu@126.com, Tel: 029-86168802

还原,成功地将 CO_2 转化为碳氢化合物燃料。因此尖晶石晶体结构 ZnGa_2O_4 的受到了广泛的关注。

迄今为止, ZnGa_2O_4 的制备多以 ZnO 和 Ga_2O_3 为起始原料,采用传统的高温固相反应法,在 1 200 $^\circ\text{C}$ 左右烧成^[9]。这样制备的材料形貌不规则,含有很多缺陷,影响其性能。湿化学方法(如溶胶-凝胶、水热等)制备的材料可以避免上述问题,然而相关的报道很少^[8-10]。

八面体形 ZnGa_2O_4 因其独特的形貌和晶体结构,预计在阴极场发射和光催化领域中有潜在的应用^[11]。然而,关于八面体形的 ZnGa_2O_4 微晶,据我们所知,仅有 Zhang 等^[12]采用化学气相沉积法制备获得。鉴于化学气相沉积法对设备成本要求较高,本文尝试采用方法简单,成本较低的 EDTA 络合溶胶-凝胶法制备八面体结构的 ZnGa_2O_4 微晶,并探索该方法合成八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶的工艺因素、形成机理及光催化性能。

1 实验部分

1.1 ZnGa_2O_4 粉体的制备

将 0.187 g 分析纯的 Ga_2O_3 溶解于 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 25 mL 稀盐酸中;1.57 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于蒸馏水中配制成 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液,将以上两种溶液混合,控制其物质的量比为 $n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ga}}=1:1.4$,分别搅拌,然后混合,缓慢加入 2.49 g EDTA,用 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 $\text{pH}=5\sim 6$,恒温 80 $^\circ\text{C}$ 搅拌 10 min。然后超声 30 min 后将其置于烘箱中,在 60 $^\circ\text{C}$ 下烘 12 h 使其成为干凝胶。然后将研细的干凝胶放入马弗炉中,以 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率在 700 $^\circ\text{C}$ 下煅烧,保温时间为 0.5~6 h,即可得到 ZnGa_2O_4 微晶粉体。

1.2 产物的表征

产物的物相组成采用日本 Rigaku 公司生产 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测定,Cu 靶 $K\alpha$ 线,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速率 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=15^\circ\sim 70^\circ$;粉体的微观形貌采用 JSM-6390A 型扫描电子显微镜和采用 JEM-3010 型透射电子显微镜进行观察;前驱物的 TG-DSC 测试在 NETZSCH STA-409PCA 热分析仪上进行;

1.3 光催化测试

采用 500 W 的汞灯作为光源,以罗丹明 B 为降解模型,在上海比朗仪器有限公司的 BL-GHX-V 型光化学反应仪中进行光催化实验。光照前暗反应 30 min,使其达到溶解-吸附平衡,光照开始后每隔

一定时间取 5 mL 降解溶液,经离心后取上清液用 UV-2550 型紫外-可见光光谱仪测其吸收光谱,测试罗丹明 B 的降解率。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是在煅烧温度为 700 $^\circ\text{C}$ 时不同热处理时间下所制备粉体的 XRD 谱图。从图中可以看出,在热处理时间为 0.5 h 时已经出现 ZnGa_2O_4 及 Ga_2O_3 的衍射峰,但其峰值强度较低,说明此时大部分样品还未完全参与反应,晶体生长不充分。随着热处理时间延长, ZnGa_2O_4 的衍射峰逐渐增强,同时 Ga_2O_3 衍射峰则逐渐降低,说明更多的原料转化为产物。当反应 4 h 后,出现了单一物相的 ZnGa_2O_4 ,未检测到 Ga_2O_3 的存在,这说明反应物已完全转化为 ZnGa_2O_4 微晶。当继续延长反应时间至 6 h, ZnGa_2O_4 衍射峰强度继续增加,其结晶的程度进一步提高,并且该样品在降解罗丹明 B 以后衍射峰强度与未降解时基本一致,这表明光催化降解反应未对 ZnGa_2O_4 物相产生影响。因此,随着热处理时间的延长,有利于 ZnGa_2O_4 结晶程度的提高。与粉末衍射标准联合委员会国际衍射中心颁布的 X 射线衍射标准数据库的数据对比,发现所制备的 ZnGa_2O_4 为立方晶型,其 JCPDS 卡号为 38-1240。

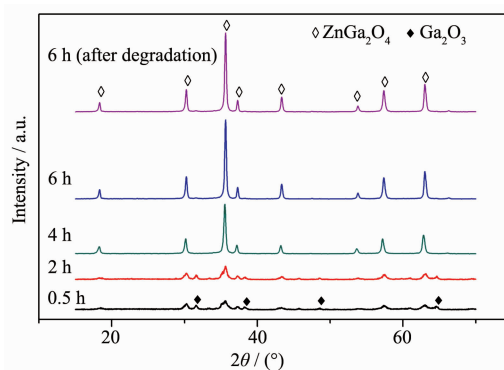
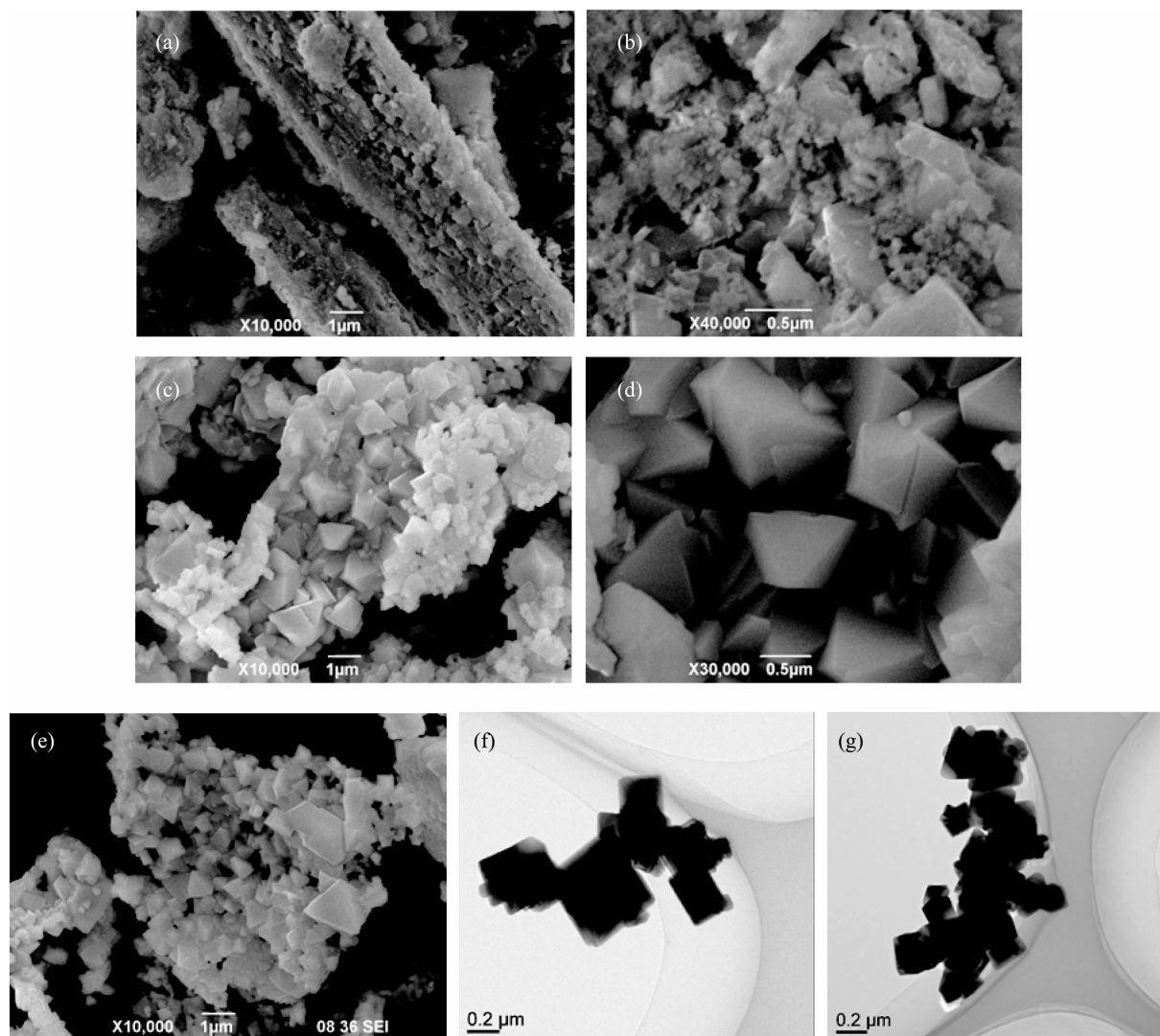


图 1 不同热处理时间下合成 ZnGa_2O_4 粉体的 XRD 谱图(700 $^\circ\text{C}$)

Fig.1 XRD patterns of ZnGa_2O_4 powders prepared at different calcination time (700 $^\circ\text{C}$)

2.2 样品的显微结构分析

图 2 是所制备 ZnGa_2O_4 微晶的 SEM 及 TEM 显微结构照片,从图 2a 可以看出,在保温 2 h 时所获得的样品为长柱状结构,经过进一步放大观察(图 2b),发现这种柱状结构由部分八面体结构微晶和一些更为细小的无规则颗粒组成。结合 XRD 分析可



(a, b) 2 h-SEM; (c, d) 4 h-SEM; (e) 6 h-SEM; (f) 6 h-TEM; (g) 6 h after degradation-TEM

图 2 700 °C 不同热处理时间所制备 ZnGa_2O_4 微晶的 SEM 及 TEM 照片

Fig.2 SEM and TEM images of the ZnGa_2O_4 crystallines prepared at 700 °C under different calcination time

知(图 1),八面体结构微晶应该是 ZnGa_2O_4 微晶,不规则颗粒可能是未完全反应的 Ga_2O_3 。当热处理时间增加至 4 h 后,产物完全由八面体结构微晶组成,结合 XRD 分析其应为单一物相的 ZnGa_2O_4 微晶,且其颗粒大小均匀,并有一定程度的团聚。继续延长热处理时间至 6 h,颗粒形貌未发生明显变化,但出现了个别微晶异常长大现象,这也和 XRD 分析是一致的。图 2g 是热处理时间为 6h 的 ZnGa_2O_4 微晶经光催化降解以后的 TEM 图片,对比图 2f 可以得出其与光催化降解反应以前的形貌基本相同。结合光催化降解反应后的 XRD 分析,表明光催化降解反应未对 ZnGa_2O_4 微晶产生影响。

为了进一步研究八面体 ZnGa_2O_4 的晶体结构,

取热处理时间为 6 h 的 ZnGa_2O_4 样品,进行 TEM 和电子衍射分析,结果如图 3 所示。图 3a 为图 3c 分别为其在分别为电子束平行于八面体[011]和[001]方向获得的不同取向 TEM 照片。图 3b 和图 3d 为其对应的电子衍射图,可推知八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶暴露外表面的晶面族为{111}。这与 Zhang 等^[12]采用化学气相沉积制备的八面体形 ZnGa_2O_4 晶体结构结果基本一致。

2.3 ZnGa_2O_4 微晶形成机理探讨

图 4 为凝胶前驱体的 TG-DSC 分析曲线图。从图中可以发现,在 246.2 °C 处有一较大吸热峰,这可能是由于凝胶脱去吸附和结构水所致。在 319.2 °C 有一微弱放热峰,应该是有机物开始燃烧而产生

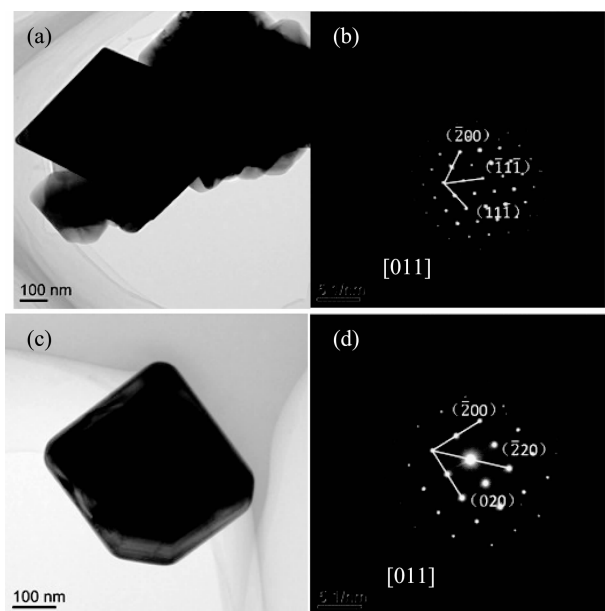


图 3 (a)(c)700 °C 热处理时间为 6 h 的八面体结构 ZnGa_2O_4 单晶 TEM 照片; (b)(d)700 °C 热处理时间为 6 h 的八面体结构 ZnGa_2O_4 单晶电子衍射照片

Fig.3 (a),(c) TEM images of the single crystalline of ZnGa_2O_4 calcined at 700 °C for 6 h; (b),(d) SAED images of the the single crystalline of ZnGa_2O_4 calcined at 700 °C for 6 h

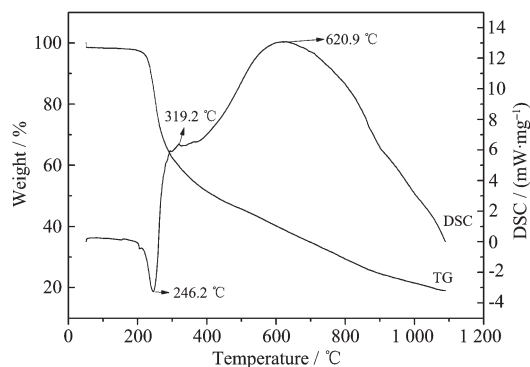


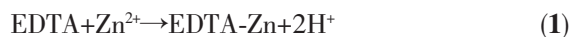
图 4 凝胶前驱体的热分析(TG-DSC)曲线图

Fig.4 Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DSC) curves of the gel precursor

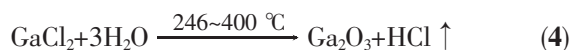
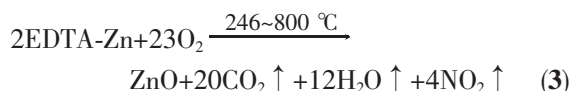
的; 在 500~800 °C 有一较宽的放热峰, 对应于 ZnGa_2O_4 微晶的合成。

结合溶胶凝胶工艺和 XRD 等分析, 我们推测, ZnGa_2O_4 微晶的合成主要有如下反应。

溶胶凝胶过程:



热处理过程:



从图 3 可知, 在 246~1 000 °C 范围内, TG 曲线均存在一个质量损失过程, 这说明在反应中一直还存在一个前驱物的分解反应过程。结合 XRD 分析可知, 在 700 °C 反应时还存在 Ga_2O_3 产物, 说明整个 ZnGa_2O_4 的形成过程是受到 ZnO 的产生速度所控制的过程, 这应归结于反应(3)。一旦 ZnO 得以产生, 立刻有 ZnGa_2O_4 微晶的合成, 因此, 在整个反应过程中, 应注意控制 ZnO 的生成速度, 从而控制 ZnGa_2O_4 的合成。

晶体的形貌除了决定于晶体的内部结构, 同时还决定于生长时的物理化学条件, 因而同一种晶体在不同的生长条件下晶体的结晶形貌是不同的^[13]。由晶体生长习性的调制思想可知, 晶体各个晶面族的相对生长速率决定了晶体的最终形貌特征, 晶体生长最后显示的晶面是与其他晶面生长相比较慢的晶面^[14-17]。因此, 结合 TEM 分析, 一种合理的猜测是 ZnO 的产生速度受配合物 EDTA-Zn 的影响, 缓慢产生的 ZnO 使 ZnGa_2O_4 微晶的 {111} 晶面族相对生长速度减慢, 从而形成了八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶。

2.4 光催化性能

以罗丹明 B($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为降解模型来评价所制备样品的光催化活性。将在不同热处理时间下所制备的样品($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 加入罗丹明 B 溶液, 暗态吸附 30 min。采用紫外光(汞灯)为光源。图 5 为不同热处理时间的光催化降解曲线, 可以看出光催化效果最优

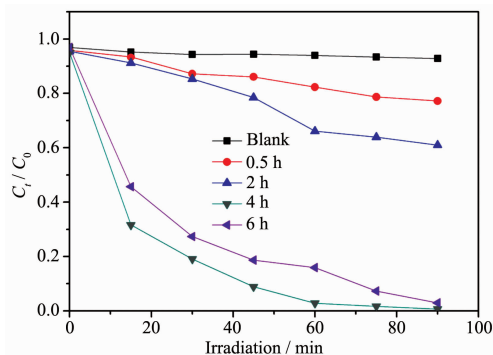


图 5 不同热处理时间下 ZnGa_2O_4 的光催化降解曲线
Fig.5 Degradation curve of the ZnGa_2O_4 catalysts calcined at different time

的是热处理时间为 4 h 的 ZnGa_2O_4 样品,且热处理时间为 4 h 和 6 h 远远优于热处理时间为 0.5 h 和 2 h 的 ZnGa_2O_4 样品。这可能是由于 0.5 h 和 2 h 时所制备的 ZnGa_2O_4 样品晶体未发育完整并且含有一定量 Ga_2O_3 杂相,而 Ga_2O_3 的光催化效果低于 ZnGa_2O_4 ^[18]。此外,热处理时间为 4 h 与 6 h 的 ZnGa_2O_4 样品相比,其颗粒尺寸较为均匀,与罗丹明 B 接触表面积较大,因此其光催化效果较好。图 6 为紫外光(汞灯)照射下,热处理时间为 4 h 的 ZnGa_2O_4 样品降解罗丹明 B 的紫外可见吸收光谱。从图中可以看出,罗丹明 B 的特征吸收峰为 554 nm,随光照时间的增加,罗丹明 B 溶液的特征吸收峰逐渐减小,这表明罗丹明 B 浓度不断下降,其在 60 min 时解率为 97.1%,而在同等条件下 75 min 时,漩涡状结构的 Bi_2WO_6 和 P-25 纳米 TiO_2 对罗丹明 B 的降解分别为 99.8% 和 21.1%^[19]。这说明,通过 EDTA 配位溶胶-凝胶制备出的八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶具有较高的光催化活性。这是可能与其特殊的晶体结构和显微结构有关。

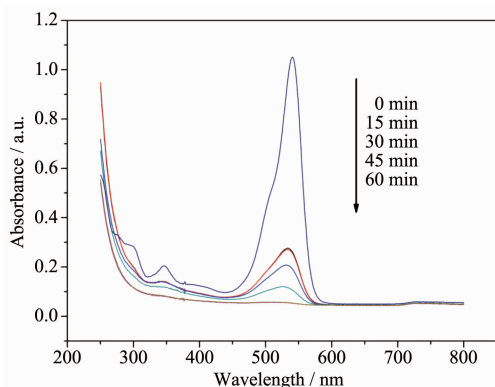


图 6 ZnGa_2O_4 样品(4 h)光催化降解过程中罗丹明 B 溶液吸收光谱的变化

Fig.6 Absorption spectrum of photocatalysts ZnGa_2O_4 (4 h) in degradating process of rhodamine B solution

观测图 5 可以得出,热处理时间为 0.5 h 和 2 h 的 ZnGa_2O_4 样品光催化降解曲线不符合一级反应动力学规律,这可能是由于 0.5 h 和 2 h 的 ZnGa_2O_4 样

品中含有一定量 Ga_2O_3 杂相,且二者光催化降解能力不同所致。热处理时间为 4 h 和 6 h 的 ZnGa_2O_4 样品对罗丹明 B 溶液的光催化降解处理符合一级反应动力学规律,其速率方程可用下式(6)表示^[20-22]:

$$\frac{dc}{dt} = -K_c C \text{ 或 } C(t) = C_0 e^{-K_c t} \quad (6)$$

式中 C_0 : 罗丹明 B 溶液初始浓度; C_t : 光催化降解 t 时的瞬间浓度; K_c : 降解速率常数。

(6)式恒等变形得式(7):

$$\ln(C_0/C_t) = K_c t \quad (7)$$

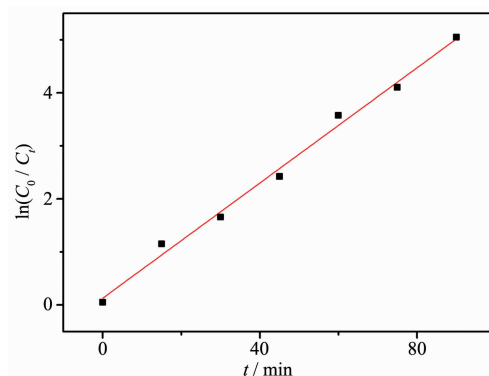


图 7 热处理时间 4 h 时 ZnGa_2O_4 的 $\ln(C_0/C_t)$ 与光照时间的关系

Fig.7 Relationship between $\ln(C_0/C_t)$ and UV irradiation time of ZnGa_2O_4 that calcined for 4 h

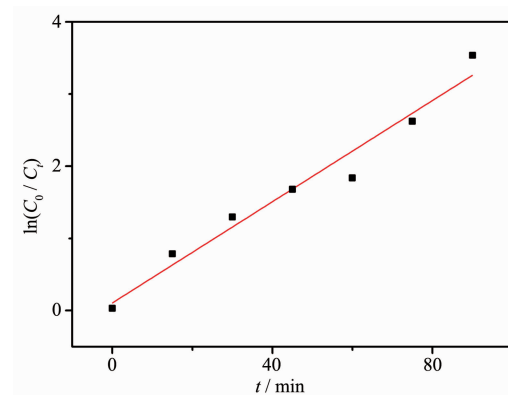


图 8 热处理时间 6 h 时 ZnGa_2O_4 的 $\ln(C_0/C_t)$ 与光照时间的关系

Fig.8 Relationship between $\ln(C_0/C_t)$ and UV irradiation time of ZnGa_2O_4 that calcined for 6 h

表 1 光催化一级反应动力学方程参数

Tab. 1 Parameter and linear kinetic equation of photocatalytic reaction

Initial concentration C_0 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Calcination time / h	K_c	Pseudo-first order kinetic equation
10	4	0.054 32	$\ln(C_0/C_t) = 0.054\ 32t + 0.128\ 83$
10	6	0.035 07	$\ln(C_0/C_t) = 0.035\ 07t + 0.105\ 53$

Note: C_0 : initial equilibrium concentration of rhodamine B, C_t : the reaction concentration of rhodamine B, K_c : pseudo-first-order rate constant.

以(7)式作图,其斜率为降解速率常数 K_c ,图7和图8即为热处理时间为4 h和6 h的 ZnGa_2O_4 的 $\ln(C_0/C_t)$ 与光照时间的关系,由其可得降解速率常数和一级反应动力学方程,如表1。

3 结 论

(1) 采用 EDTA 配位溶胶凝胶法在热处理温度为 700 °C, 热处理时间为 4~6 h 制备出纯相八面体结构的 ZnGa_2O_4 微晶, 其暴露外表面的晶面族为 {111}。随着热处理时间的延长, ZnGa_2O_4 结晶程度逐渐提高。

(2) 其八面体结构 ZnGa_2O_4 的形成过程是受到配合物 EDTA-Zn 反应释放 ZnO 的速度所控制, EDTA-Zn 缓慢产生的 ZnO 使 ZnGa_2O_4 微晶的 {111} 晶面族相对生长速度减慢,从而形成了八面体结构 ZnGa_2O_4 微晶。因此,控制 ZnO 的生成速度,能控制八面体结构 ZnGa_2O_4 的合成。

(3) 热处理时间为 4 h 的 ZnGa_2O_4 样品的光催化效果要优于 6 h 的样品, 其与漩涡状结构的 Bi_2WO_6 和 P-25 纳米 TiO_2 相比, 有着较高的光催化性能, 60 min 内对罗丹明 B 的降解为 97.1%。八面体结构 ZnGa_2O_4 光催化降解罗丹明 B 符合一级反应动力学规律, 其在热处理时间为 4 h 和 6 h 的降解速率常数为 0.054 32 和 0.035 07。

参考文献:

- [1] Hun X, Zhao H L, Zheng X D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(12):4511-4516
- [2] Byun H J, Kim J U, Yang H. *Nanotechnology*, **2009**,**20**(49):495602(6pp)
- [3] Lu Z, Xu X, Min W, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2008**,**47**(6):1361-1369
- [4] Bae S Y, Lee J, Jung H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:10802-10803
- [5] Dutta D P, Ghildiyal R, Tyagi A K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:16954-16961
- [6] Zhang X N, Huang J H, Ding R N, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**,**43**(15):5947-5951
- [7] Yan S, Ou Y S, Gao J, et al. *Angew Chem. Int. Edit.*, **2010**,**49**:6400-6404
- [8] Kim J S, Park H L, Kim G C. et al. *Solid State Commun.*, **2003**,**126**(9):515-518
- [9] YU Ming(于敏), LIN Jun(林君), ZHOU Yong-Hui(周永慧), et al. *Chinese J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2002**,**23**(3):287-290
- [10] LI Chao-Jian(李朝建), HUANG Ke-Long(黄可龙), QUE Yu(金玉), et al. *J. Funct. Mater. Devices. (Gonneng Qijian Xuebao)*, **2006**,**12**(5):456-460
- [11] Zhang W W, Zhang J Y, Chen Z Y, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**(13):1781-1785
- [12] Zhang X T, Rao Y Y, Liang Y., et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**,**41**:1-4
- [13] Lei Y, Chim W K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(5):5276-5277
- [14] YAO Lian-Zeng(姚连增). *Crystal Growth Foundation(晶体生长基础)*. Anhui: Press of University of Science and Technology of China, **1995**:258
- [15] SHUI Miao(水淼), XU Zhu-De(徐铸德), YUE Ling-Hai(岳林海), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(1):32-36
- [16] ZHAO Xin(赵欣), ZHU Shi-Fu(朱世富), ZHAO Bei-Jun(赵北君), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):99-103
- [17] LUO Cheng(罗程), XIE Lei(谢雷), WANG Xiao-Xiang(王小祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(6):1107-1110
- [18] Chen H Y, Wen W, Wang Q, et al. *J. Phys Chem C*, **2009**,**113**(9):3650-3659
- [19] HUANG Yi(黄毅), WU Ji-Huai(吴季怀), HUANG Miao-Liang(黄妙良), et al. *Scientia Sinica(Chimical)(Zhongguo Huaxue)*, **2011**,**41**(1):44-50
- [20] LI Song-Lin(李松林), ZHOU Ya-Ping(周亚平), LIU Jun-Ji(刘俊吉). *Physical Chemistry (物理化学)*. Tianjin: Higher Education Press, **2009**.
- [21] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**106**:9048-9053
- [22] Li Y, Duan X, Liao H, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**:17-18