

不同形貌的 ZnO 的制备及其可见光催化降解性能研究

占美清, 顾楠楠, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 采用 Zn-EG/H₂O-AC 体系,即以醋酸锌为原材料,乙二醇/水为溶剂,加入聚乙二醇-2000,溶剂热法制备了四种形貌的 ZnO 可见光催化材料。探索了乙二醇与水的体积比 n 对 ZnO 的形貌的影响,并以罗丹明 B(RhB)模拟有机物染料,研究了不同形貌的 ZnO 在可见光下的催化降解性能。实验结果表明,当 $n=5$ 为中空球状 ZnO 催化活性最好, $n=11$ 为双蘑菇状, $n=2$ 为瓜子状, $n=0.5$ 时为子弹头状,其在可见光下照射 3 h,对 RhB 催化降解率分别为 100%、83%、55%、60%。

关键词: ZnO; 溶剂热法; 可见光催化; 染料

中图分类号: O614.24 **文献标志码:** A

0 引言

自 1972 年 Fujishima 等^[1]发现在紫外光 n 型半导体 TiO₂ 电极能分解水制氢以来,半导体光催化技术开始引起人们的密切关注。ZnO 是一种禁带宽度约为 3.3 eV 的直接带隙半导体,且成本低、无毒性,具有独特的光学、电学性能和生物相容性^[2-6]。已有的研究表明,ZnO 在有机污染物降解和光电传感器上比 TiO₂ 具有更大的前景^[7-9]。但是 ZnO 绝大部分只能吸收紫外光,对可见光利用率很低,限制了它在可见光催化剂领域的发展。金属氧化物的可见光催化性能可通过金属、非金属、阳离子、阴离子掺杂得到改善,但是这些制备方法大多需要高温高压、高成本等条件。ZnO 半导体内性能的提关键在于晶体结构和形貌的改变。目前为止,ZnO 纳米片、ZnO 纳米线、ZnO 纳米棒、ZnO 纳米针已被广泛研究,但其可见光催化降解率仍然不够理想。

本文报道了一种全新的具有可见光催化活性的 ZnO 制备方法。通过 Zn-EG/H₂O-AC 体系,不添加碱等,采用溶剂热一步法制备不同形貌的 ZnO。以醋酸锌为原料,乙二醇/水为反应溶剂,聚乙二醇为表面活性剂,通过调节乙二醇和水的比例,制备四种不同形貌的 ZnO。

研究反应溶剂对 ZnO 形貌的影响,并以罗丹明 B 染料模拟有机污染物,研究四种 ZnO 在可见光照射下的光催化性能,以拓宽 ZnO 半导体在可见光催化领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

二水合醋酸锌(Zn(AC)₂ · 2H₂O, 99%,阿拉丁公司),乙二醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司),聚乙二醇(PEG,AR, $M_w=2\ 000$ g/mol,国药集团化学试剂有限公司),去离子水,罗丹明 B(工业用,东京化成工业株式会社),无水乙醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司)。

1.2 四种形貌 ZnO 的制备

a) 双蘑菇状 ZnO(1-ZnO)的制备:量取 110 mL 的乙二醇与 10 mL 的超纯水于三颈瓶中,超声 10 min。称取 16 mmol 的 Zn(AC)₂ · 2H₂O,于磁力搅拌器上搅拌 1 h,直到醋酸锌完全溶解,溶液变得清澈透明,形成 Zn-EG/H₂O-AC 体系。然后加入 16 g 的 PEG2000,于 80℃水浴锅中匀速搅拌 10 min。最后将三颈瓶中的溶液倒入聚四氟乙烯反应釜里,盖上盖子,密封,拧紧反应釜,置于 120℃烘箱中反应 24 h。随后反应釜自然冷却至常温,用去离子水和无水乙醇各洗三遍,取白色沉淀于烘箱 60℃烘干即可。

收稿日期: 2013-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(51103133)

作者简介: 占美清(1990-),女,江西景德镇人,硕士研究生,主要从事功能性纤维及可见光催化剂研究。

通信作者: 陈文兴, E-mail: wxchen@zstu.edu.cn

b) 中空球状 ZnO(2-ZnO)的制备:量取 100 mL 的乙二醇与 20 mL 的超纯水于三颈瓶中,超声 10 min。其余步骤与 1-ZnO 的制备方法一致。

c) 瓜子状 ZnO(3-ZnO)的制备:量取 80 mL 的乙二醇与 40 mL 的超纯水于三颈瓶中,超声 10 min。其余步骤与 1-ZnO 的制备方法一致。

d) 子弹头状 ZnO(4-ZnO)的制备:量取 40 mL 的乙二醇与 80 mL 的超纯水于三颈瓶中,超声 10 min。其余步骤与 1-ZnO 的制备方法一致。

1.3 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司)对样品形貌进行观察,EDX 对样品的元素进行分析;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对样品的晶体形貌和晶格结构进行分析;采用 X-射线粉末衍射仪(XRD, DX-2000, 美国 Thermo 公司)对样品的晶相结构进行表征;利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700, 美国 Perkin Elmer 公司)对样品的表面官能团进行表征;采用 XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂),来表征样品的光催化活性。采用 U-3010 紫外—可见光分光光度计(日本 Hitachi 公司)对目标物染料降解前后的 UV-vis 光谱曲线进行测试。采用全自动比表面积分析仪(3H-2000PS1 型,北京贝士德仪器科技有限公司)对样品的比表面积(BET)进行测定。

1.4 光催化性能

ZnO 的可见光催化降解 RhB 染料实验在 XPA

系列光化学反应仪中进行表征,采用 500 W 的金卤灯作为可见光光源(用 $\lambda > 400$ nm 型滤波片滤掉紫外光),取 12 mg 双蘑菇状 ZnO 放入装有 20 mL RhB 水溶液(10^{-5} mol/L)的玻璃试管中,开动磁力搅拌器,设置恒温水浴温度为常温(25°C),置于光化学反应仪中进行可见光催化反应;作为对照,把另一玻璃试管放入黑暗环境中,其余条件与光催化反应一致,进行吸附实验。于此同时,分别取 12 mg 的中空球状 ZnO,瓜子状 ZnO,子弹头状 ZnO 同样条件,共 6 个玻璃试管一并置于光反应仪中做可见光催化及吸附试验。作为对比,同样表征商业 ZnO 粉末的可见光催化降解 RhB 性能。其反应过程中每隔 1 h 取样 2 mL,用紫外-可见光谱仪测定染料吸光度(A)的变化,RhB 的降解效果用降解染料的剩余率来表示。

$$\text{剩余率: } C/C_0 = A/A_0,$$

其中, C_0 为染料的初始浓度, C 为反应一定时间后染料的浓度, A_0 为染料特征吸收峰处的初始吸光度, A 为反应一定时间后染料特征吸收峰处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

图 1 为不同形貌 ZnO 的 FE-SEM 图。图 1 可见,产物分别为双蘑菇状、中空球状、瓜子状、子弹头状 ZnO。ZnO 的形貌可由前驱体 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 在乙二醇/水溶剂体系中的水解率来调控。本实验不同于常规的化学沉淀法制备 ZnO,并未使用任何碱(例如 NaOH)、氨水等作为沉淀剂,而是将水作为碱源。

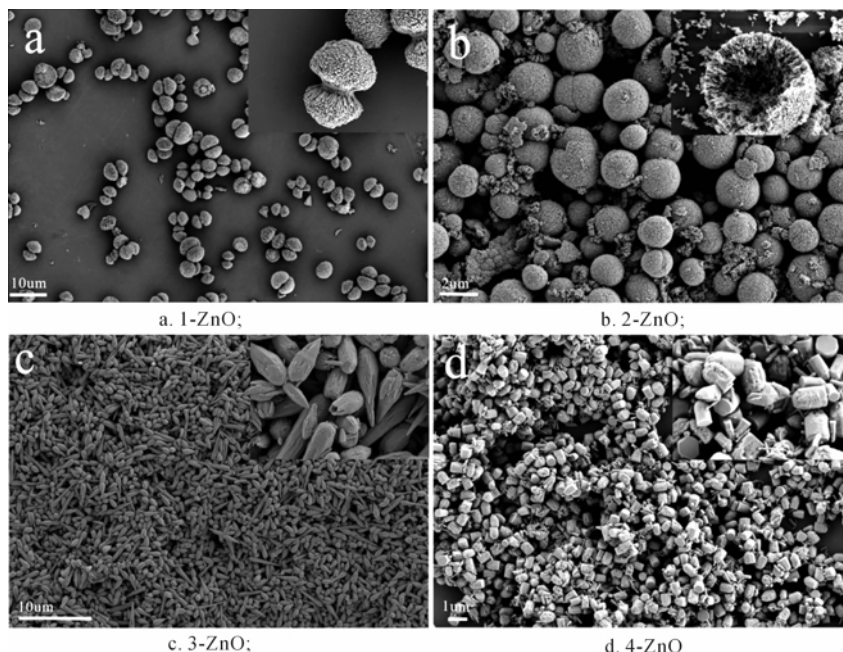


图1 不同 ZnO 的 SEM 图

当乙二醇与水的比例为 11 时,经过 24 h 的溶剂热反应后,生成的白色沉淀为 400 nm 长、20 nm 宽的 ZnO 纳米棒自组装成的直径约为 5 μm 的双蘑菇状的 ZnO,其大小均匀,分散性很好,如图 1a 所示。而当水的量从 10 mL 递增至 20 mL 时,ZnO 的形状有了新的变化,如图 1b 所示,变为由 100 nm 长、20 nm 宽的纳米棒自组装成的直径为 2~4 μm 的中空球状的 ZnO,球与球之间没有粘连。此时 PEG 在乙二醇和水混合体系中起到了成球剂的作用,ZnO 围绕具有两亲性的 PEG 小球自组装成 ZnO 球,然后在最后的离心清洗过程中,PEG 溶于水,ZnO 球就变成中空球模样;水是一种比乙二醇更强的碱源, $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 在水中易水解,而在乙二醇中比较稳定,从而可以通过控制乙二醇和水的比例来控制 ZnO 的成核和增长速度,进一步控制 ZnO 的形貌。

当水的量进一步加大到 40 mL 时,ZnO 的形状变成如图 1c 所示的 1~2 μm 长、400 nm 宽的空心瓜子状,不难看到 FE-SEM 像中有一些 ZnO 纳米棒。这是因为当水增加时, $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 更易水解成 Zn

$(\text{OH})_4^{2-}$,从而成核速率加大,更易极性生长,但是由于 PEG 的存在,所以生长成一端尖锐的瓜子状;当水量进一步加大,PEG 几乎都溶解在水中,ZnO 的成核速率更大,更易朝极性方向生长成 200 nm 直径的六方晶系子弹头状 ZnO,如图 1d 所示。

2.2 TEM 和 EDX 分析

2.2.1 TEM 分析

图 2 中,图 2a 为 2-ZnO 的透射电镜形貌,通过 ZnO 球边缘与中心部分的颜色明显差异可以看出,所制备的微球为空心结构且由许多纳米颗粒细密组装而成,中空球的平均直径为 3 μm 左右;图 2b 进一步表明了该 ZnO 为中空小球,且由 100 nm 长、20 nm 宽的纳米棒自组装成,与图 1b 中空球状 ZnO 的 SEM 图观察一致。图 2c 为中空球状的 ZnO 选区衍射图,其晶格距为 0.28 nm 对应的为 ZnO(100)面与图 2c 右上角的电子衍射图一致,且为单晶结构。这说明该中空球 ZnO 的(100)活性面更易暴露,这也为其具有可见光活性提供了依据。图 2d 为 400 nm 宽、1 μm 长的 4-ZnO TEM 图,与图 1d 中的子弹头状 ZnO 的 SEM 观察一致。

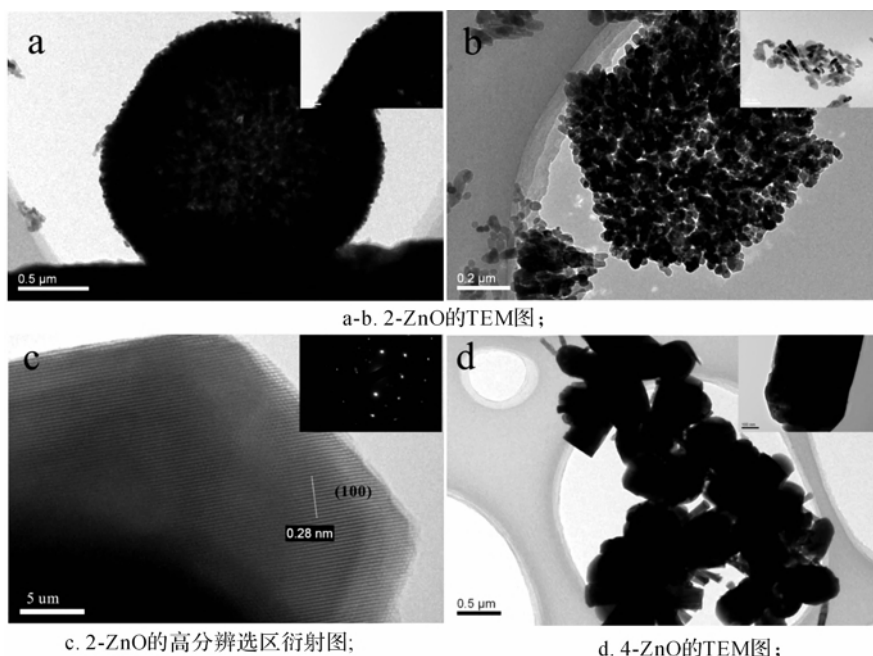


图 2 TEM 分析结果

2.2.2 EDX 分析

图 3e 与图 3f 分别为 2-ZnO、4-ZnO 的 EDX 图。图 3 表明,ZnO 的元素均由 Zn 和 O 元素组成,没有发现其他元素等杂质。2-ZnO 中 Zn 与 O 元素比为 61.57% : 38.43%,而 4-ZnO 的 Zn 与 O 元素比为 57.76% : 42.24%,均不为 1 : 1。图 2c 中,中

空球状 ZnO 的选区衍射图中,ZnO 表面边缘处有少部分不定形区,说明 ZnO 表面结构损坏。表面氧空位形成,ZnO 的晶体结构发生变化,从而提高了可见光活性^[10],且中空球状 ZnO 的 Zn 与 O 元素比大于子弹头状 ZnO 的 Zn 与 O 元素比。

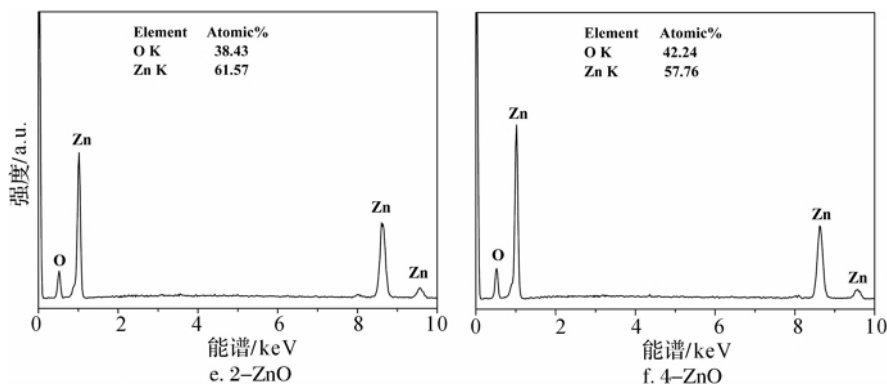


图3 产物 2-ZnO 和 4-ZnO EDX 分析结果

2.3 XRD 与 FT-IR 分析

2.3.1 XRD 分析

图4是ZnO催化剂XRD衍射图谱,产物的X射线衍射特征与文献^[11]报道一致,为六方纤维锌矿晶系。从图4可以看出,产物在 $2\theta=31.7^\circ$ 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.8° 、 66.3° 有明显的特征衍射峰,分别对应(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(201)晶面,与JPCD#36-1451完全吻合,且峰尖锐,并没有出现杂峰说明制备的ZnO纯度高。

图4中b曲线所示为中空球ZnO的XRD图,与ZnO标准JPCD卡片对比,中空球状ZnO的(100)晶面衍射峰 $2\theta=31.7^\circ$ 与(002)晶面衍射峰 $2\theta=34.4^\circ$ 的强度比,相比于标准样(100)面与(002)面强度比要大。中空球状ZnO(100)面对应的晶面间距 $d_{(100)}=0.28\text{ nm}$,与图2c中空球状ZnO的选区衍射图所观察的结论一致。

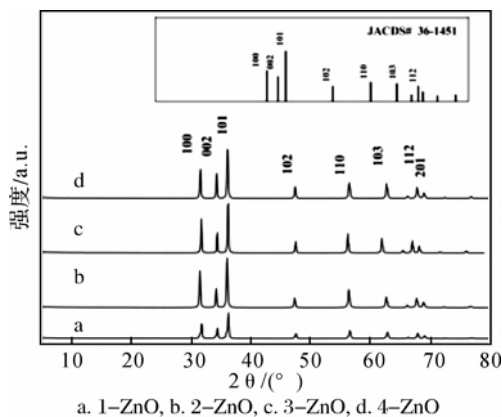


图4 ZnO 的 XRD 图(插图为 JPCDS # 36-1451 的 XRD 图)

2.3.2 FT-IR 分析

采用傅立叶红外变换光谱分析 ZnO 催化剂的化学结构,结果如图5所示。图5可见催化剂的红外光谱图,分别在 1090 cm^{-1} 和 459 cm^{-1} 处出现明显的特征吸收带,为Zn-O-Zn的伸缩振动峰^[12]。

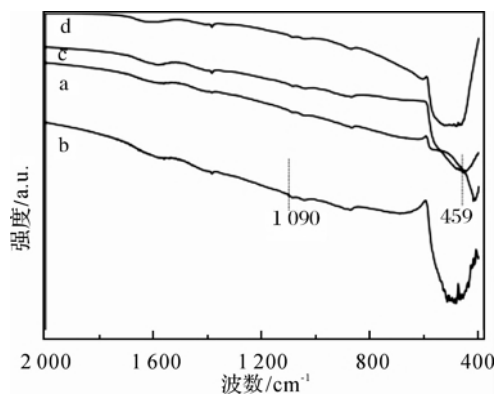
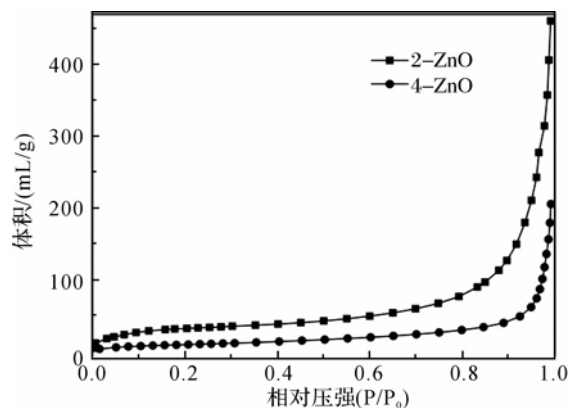


图5 ZnO 的 FT-IR 谱图

注:其中 a, b, c, d 分别代表 1-ZnO, 2-ZnO, 3-ZnO, 4-ZnO

2.4 比表面积(BET)测试分析

本文选做了可见光催化活性最高的中空球状ZnO(2-ZnO)以及催化活性最低的子弹头状ZnO(4-ZnO) N_2 吸附等温线来测定ZnO的比表面积,图6为2-ZnO、4-ZnO的吸附等温线。从图6可以看出,2-ZnO的氮气吸附等温线明显高于4-ZnO的,有着明显的差异。根据BET单点法测试得出2-ZnO的比表面积为 $103.56\text{ m}^2/\text{g}$,而4-ZnO的比表面积仅为 $33.02\text{ m}^2/\text{g}$ 。

图6 2-ZnO 和 4-ZnO 样品的 N_2 吸附等温线

2.5 样品可见光催化活性检测

图7a与图7b分别为四种氧化锌对罗丹明B的

吸附-降解曲线。图 7a 表明,向 20 mL 的罗丹明 B 染液中各加入 12 mg 的 ZnO,暗室搅拌放置 7 h,发现双蘑菇状、中空球状、瓜子状、子弹头状的 ZnO 对罗丹明 B 染料的吸附率依次为 3%、18%、9%、4%,而商业 ZnO 只吸附了 2%。结果显示中空球状 ZnO 的吸附量最高,其次是双蘑菇状的 ZnO。而在可见光的照射下,ZnO 对罗丹明 B 染料具有明显的催化降解作用,3 h 内,中空球状 ZnO(2-ZnO)已经完全降解 RhB,而双蘑菇状的 ZnO(1-ZnO)降解率为 85%,瓜子状 ZnO(3-ZnO),子弹头状 ZnO(4-ZnO)和商业 ZnO 依次为 59%、55%、28%。延长光照时间至 7 h 后,1-ZnO,2-ZnO,3-ZnO 完全降解罗丹明 B 染料。

根据 TiO_2 -染料敏化降解原理^[13],以及用这四种形貌的 ZnO 降解在可见光区域无吸收的小分子化合物对氯苯酚时,催化效果不明显,见图 7c。从而推测 ZnO 降解染料的机理与 TiO_2 类似为染料敏化降解,罗丹明 B 染料吸收可见光致激发态,而后向 ZnO 导带注入电子,实现电子界面转移,从而接触溶解氧生成氧活性种,发生氧化还原反应降解染料。吸附是光催化反应的一个前提,比表面积和染料吸附量对可见光敏化降解染料速率影响显著。中空球状 ZnO 的可见光活性之所以这么高,是因为 2-ZnO 的形貌为中空小球,其可见光比表面积大,且染料吸附量大,在染料不断被可见光激发的同时,单位面积上能转移染料电荷给溶解氧的 ZnO 量多,从而大大提高了染料降解率。

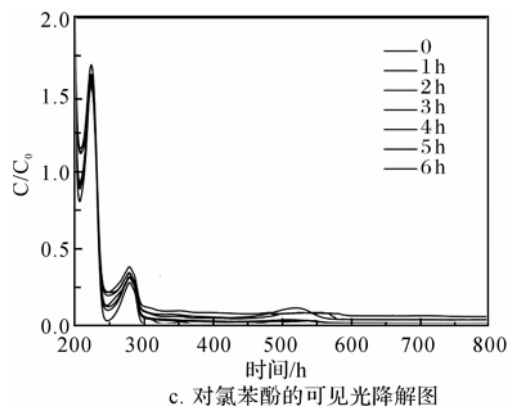
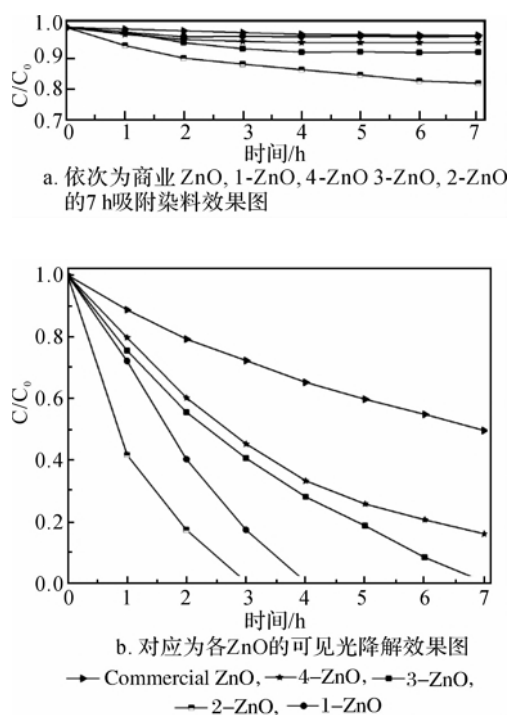


图 7 四种形貌的 ZnO 的吸附降解图

3 结论

- 通过简单的 Zn-EG/ H_2O -AC 体系,溶剂热法制备出了纯度高的 ZnO 可见光催化剂;
- 通过改变乙二醇与水的体积比来调控 ZnO 的形貌。当体积比为 11、5、2、0.5,分别得到双蘑菇状 ZnO,中空球状 ZnO,瓜子状 ZnO,子弹头状 ZnO;
- 分别用 FESEM、TEM、XRD、FTIR、BET 等测试手段对制备的催化剂进行了表征,结果显示,中空球状 ZnO 具有较大的比表面积,更多(100)活性面暴露;
- 半导体可见光催化的效率与比表面积和染料吸附率成正比关系,可见光催化降解罗丹明 B 染料实验结果表明,在可见光条件下中空球状 ZnO 光催化活性最高,3 h 内对罗丹明 B 染料的降解率达到 100%,双蘑菇状 ZnO,瓜子状 ZnO、子弹头状 ZnO 则为 83%、55%、60%。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Afzaal M, Malik M A, O'Brien P. Preparation of zinc containing materials[J]. New J Chem, 2007, 31: 2029-2040.
- [3] Kamat P V. Meeting the clean energy demand: nano-structure architectures for solar energy conversion[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 2834-2860.
- [4] Mills A, Wang J S. Simultaneous monitoring of the destruction of stearic acid and generation of carbon dioxide by self-cleaning semiconductor photocatalytic films[J]. J Photochem Photobiol A, 2006, 182: 181-186.
- [5] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions[J]. Adv Mater, 2003, 15:

- 464-466.
- [6] Renault F, Morin-Crini N, Gimbert F, et al. Cationized starch-based material as a new ion exchanger adsorbent for the removal of C. I. acid blue 25 from aqueous solutions[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 7573-7586.
- [7] Chu D, Masuda Y, Ohji T, et al. Shape-controlled growth of $\text{In}(\text{OH})_3/\text{In}_2\text{O}_3$ nanostructures by electro-deposition[J]. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14814-14820.
- [8] Jang E S, Won J H, Hwang S J, et al. Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity[J]. *Adv Mater*, 2006, 24(18): 3309-3312.
- [9] Sato K, Aoki M, Noyori R. A "Green" route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide[J]. *Science*, 1998, 281(5383): 1646-1647.
- [10] Lv Y, Pan C, Ma X, et al. Production of visible activity and UV performance enhancement of ZnO photocatalyst via vacuum deoxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 138(17): 26-32.
- [11] Liu B, Zeng H C. Fabrication of ZnO "Dandelions" via a modified kirkendall process[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2004, 126(51): 16744-16746.
- [12] 籍宏伟, 马万红, 赵进才, 等. 可见光诱导 TiO_2 光催化的研究进展[J]. *科学通报*, 2003, 48(21): 2199-2204.
- [13] 陈传志, 周祚万. 纳米氧化锌的制备及其中红外、紫外可见光吸收特性[J]. *功能材料*, 2004, 35(1): 97-99.

Preparation of ZnO with Different Morphology and the Research of Visible-Light Photocatalytic Degradation Property

ZHAN Mei-qing, GU Nan-nan, LÜ Wang-yang, CHEN Wen-xing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: ZnO visible-light photocatalysis materials with four morphologies are prepared with solvothermal method through Zn-EG/ H_2O -AC system, i. e. adopting zinc acetate as the raw material and glycol/water as the solvent and adding polyethylene glycol-2000. The effects of volume ratio of glycol to water on ZnO morphology are investigated. Besides, photocatalytic degradation property of ZnO with different morphologies under visible light is studied through simulating organic dyes with Rhodamine B (RhB). The experimental results show when the ratios of water and ethylene glycol were 5, 11, 2, 0.5, the morphologies of ZnO turned to be accordingly hollow sphere, double mushrooms, melon feed and bullet; when the ratio is 5, catalytic activity of ZnO is the best; when exposed to visible light for 3 h, RhB degradation rates are 100%, 83%, 55% and 60%.

Key words: ZnO; solvothermal method; visible-light photocatalysis

(责任编辑: 张祖尧)