

锌酞菁纳米催化剂的形貌调控及光活性研究

张晋菲, 占美清, 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: 使用乙二醇、醋酸锌、钼酸铵以及阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)通过溶剂热方法合成了形貌可控的锌酞菁纳米催化剂,研究了催化剂的表面形貌特征、可见光吸收性能以及光催化活性,探索了在CTAB存在下锌酞菁的形貌形成机理。结果表明:在CTAB存在下溶剂热合成的锌酞菁颗粒为直径约100 nm的小球,表面呈现出褶皱结构,球与球之间存在空隙并且均匀分布,在 $2\theta=33.2^\circ$ 衍射角处有一个较明显的衍射峰,可见光催化活性较好,在光照条件下8 h可以将RhB染料完全降解,并且推测出纳米催化材料的形成过程是胶束形成过程。

关键词: 锌酞菁;表面活性剂;溶剂热;光催化氧化

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2016)06-0861-06

引用页码: 110211

0 引言

在过去的几十年中,光化学氧化法用来处理废水及废气引起了人们的广泛关注,诸多科学工作者在光催化氧化领域发表了众多的文章^[1-3]。其中,酞菁的低成本、共轭大环结构以及相对稳定性,在催化氧化方面引起了人们的青睐^[4]。锌酞菁的光催化活性以及其较高的可见光利用率使得其广泛应用于光催化氧化领域。随着科研工作对酞菁的合成方法中的不断探索与改进,邻苯二腈法^[5]、邻氰基苯甲酰胺法^[6]、苯二酞酰-尿素法^[7]、1,3-二氨基异吲哚啉法以及低温合成法^[8]已成为酞菁合成的经典方法。近年来,溶剂热法对材料形貌方面的调控引起人们的广泛关注,使得其成为纳米材料合成的一种新的方法。该方法通过调控纳米材料形貌来改变催化剂的光催化活性,使得其在制备可见光催化剂方面取得了巨大进展,YAO等^[9]通过调整超纯水与二乙烯三胺的配比,以 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料、采用溶剂热法在180℃反应12 h,制备了纳米棒组装成的CdS球、纳米花和纳米线三种催化剂,采

用酸性红染料作为反应底物,从而判断比较各种催化剂的可见光催化活性^[10]。

通常,表面活性剂主要应用于洗涤剂的制备,同时其广泛应用于纺织、石油、生物等工业领域^[11]。由于表面活性剂的胶体性质,可以很好的连接胶体学科与界面学科。由于其分子的极性使得其在溶液中形成胶束,在纳米材料的制备过程中,可以有效的控制纳米材料的形貌形成^[12]。本文通过加入阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),采用溶解热合成纳米催化剂锌酞菁,探索在CTAB修饰下制备的锌酞菁的表面形貌以光催化活性,并探讨了该催化剂的形成机理。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:邻苯二甲腈($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$, AR,阿拉丁试剂有限公司),钼酸铵($\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6(\text{NH}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$, AR,阿拉丁试剂有限公司),二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR,阿拉丁试剂有限公司),乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, AR,杭州高晶精细化工有限公司),十六

收稿日期: 2015-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51133006);绍兴市科技计划项目(2014B70015)

作者简介: 张晋菲(1990-),女,山西运城人,硕士研究生,主要从事功能性纤维方面的研究。

通信作者: 陈文兴, E-mail: wxchen@zstu.edu.cn

烷基三甲基溴化铵($C_{51}H_{106}BrN$, CTAB, AR, 阿拉丁试剂有限公司), 罗丹明 B(RhB, 工业用, 东京化成工业株式会社), N,N-二甲基甲酰胺、去离子水、过氧化氢 30%、无水乙醇(AR, 杭州高晶精细化工有限公司)。

实验仪器: S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司), 3H-2000PSI 型 N_2 孔径测试仪(北京贝斯德仪器科技公司), 3H-2000PSI B 型比表面积分析仪(北京贝士德仪器科技有限公司), U-3010 紫外-可见分光光度计(日本 Hitachi 公司), Inca Energy-200 型 X 射线能谱分析仪 EDS(英国 Oxford 公司), DX-2100 型 X 射线衍射仪(美国 Thermo 公司), JEM-2100 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 阳离子表面活性剂(CTAB)修饰 ZnPc 的制备

采用溶剂热合成方法制备 CTAB-assisted ZnPc, 具体制备方法如下: 称取 CTAB 1 g (2.7 mmol), 0.878 g (4 mmol) 二水合醋酸锌, 60 mg 钼酸铵以及 80 mL 乙二醇, 将称取的所有反应物混合, 使用磁力搅拌器将混合溶液搅拌至透明。称取 2.048 g (16 mmol) 邻苯二甲腈以及 20 mL 乙二醇于样品瓶中, 将其超声分散, 随后将该溶液在 100 °C 搅拌加热 10 min。将之前制备的透明液体倒入聚四氟乙烯高压反应釜中, 同时将溶解的邻苯二甲腈溶液快速倒入并将其密封盖封紧, 在 190 °C 的烘箱中溶剂热反应 24 h^[10]。将反应后的样品使用去离子水与无水乙醇离心洗涤 3 次, 最后把得到的绿色沉淀在真空冷冻干燥机中烘干, 得到由 CTAB 修饰的纳米催化剂锌酞菁(如图 1 所示)。

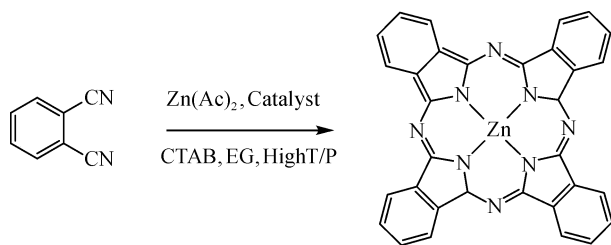


图 1 CTAB-assisted ZnPc 合成示意

1.2.2 催化剂表征

1.2.2.1 扫描电子显微镜(SEM)测试

通过扫描电镜对由不同浓度的 CTAB 条件下合成的锌酞菁进行观察, 了解锌酞菁的表面形貌、颗粒大小以及显微结构。将合成的催化剂超声溶解于无水乙醇中, 并取适量滴在硅片上烘干, 镀金之后使用电子显微镜观察其形貌。

1.2.2.2 透射电子显微镜(TEM)测试和电子能谱仪(EDS)测试

样品的微观形貌可以通过透射电子显微镜进行观察。取微量样品超声分散于无水乙醇中, 在铜网碳膜上滴入少量的被测样品, 将滴有被测样品的铜网放置在红外灯下干燥, 当样品干燥后再用电镜观察。利用电子能谱仪(EDS)点扫描获得样品的元素信息。

1.2.2.3 X 射线衍射(XRD)测试

采用 X 射线衍射仪对样品进行表征, 获得样品的结晶度以及晶相组成。所用波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ (辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线), 衍射角 2θ 的扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $3^\circ/\text{min}$ 。

1.2.2.4 红外光谱(FTIR)测试

使用 Nicolet 5700 型红外分光光度仪来表征样品表面的官能团。采用溴化钾压片的方法制备样品, 红外扫描范围为 $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.2.5 N_2 吸附测试

通过液氮低温吸附法来表征纳米催化剂的比表面积(BET)和孔径分布。首先将一定量的被测样品放置于真空环境下 2 h, 当系统压力约为 1.03 Pa 时通过静态容量法测得样品的吸附-脱附等温线, 从而得到样品的比表面积以及孔径分布。

1.2.2.6 紫外-可见光(UV-vis)光谱测试

采用分光光度仪对催化剂以及目标底物进行光谱测试。将少量催化剂超声分散于 DMF 溶液中, 以 120 mm/min 的扫描速率获得催化剂的紫外可见光吸收光谱。在可见光活性测试中, 每隔一定的时间间隔, 取出 2 mL 左右的溶液进行可见光测试。

1.2.3 光催化活性测试

CTAB-assisted ZnPc 的光催化活性通过可见光催化降解染料罗丹明 B(RhB)进行评价。整个降解实验在 XPA 系列光化学反应仪中进行。具体操作为: 分别取 3 mg CTAB-assisted ZnPc 加入装有 10 mL 的 RhB 溶液(10^{-5} mol/L)的玻璃试管中, 其中一个作为对比实验, 不进行光源照射, 另一个用 500 W 的金卤灯进行照射(用 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 型滤波片滤掉紫外光), 在室温下打开磁力搅拌器进行可见光催化反应, 每隔 1 h 取 2 mL 样品, 通过紫外-可见光谱仪测定后倒回, 同时采用染料降解的剩余率(式 1)对催化剂的催化活性进行表征。

$$\text{剩余率: } C/C_0 = A/A_0 \quad (1)$$

式中: C 为染料反应后的浓度, C_0 为染料初始浓度, A 为染料反应后其特征吸收峰处的吸光度, A_0 为染料初始浓度所对应的特征峰的吸光度^[10]。

2 结果与讨论

2.1 CTAB-assisted ZnPc 的 FE-SEM 分析

图 2 是以 CTAB 作为阳离子表面活性剂, 通过溶剂热合成法合成的无取代酞菁不同分辨率下的扫描电镜图。从图中可以看出, CTAB-assisted ZnPc 催化剂是大小均一的纳米颗粒, 同时可以看出催化剂每个颗粒之间的分散性非常好。从图 2(a) 中可以看出, 催化剂样品颗粒整体都是呈现出纳米球形状, 而且分布均匀、广泛。进一步加大分辨率, 图 2(b) 以及图 2(c) 进一步清晰的呈现出样品均匀分布的纳米球状颗粒, 主要是由于 CTAB 在乙二醇中具有很好的溶解性, 并且在催化剂合成过程中可以形成固定的纳米胶束, 从而得到分散性较好且大小均一的纳米催化剂。图 2(d) 是高分辨率(5×10^4 倍) 下的扫描电镜图, 从图中可以看出, CTAB-assisted ZnPc 是直径约为 100 nm 的小球, 球的表面呈现出褶皱结构, 而且球与球之间的尺寸大小分布均匀并存在一定的空隙, 为催化剂高效利用可见光以及目标底物的扩散提供了良好的反应条件。

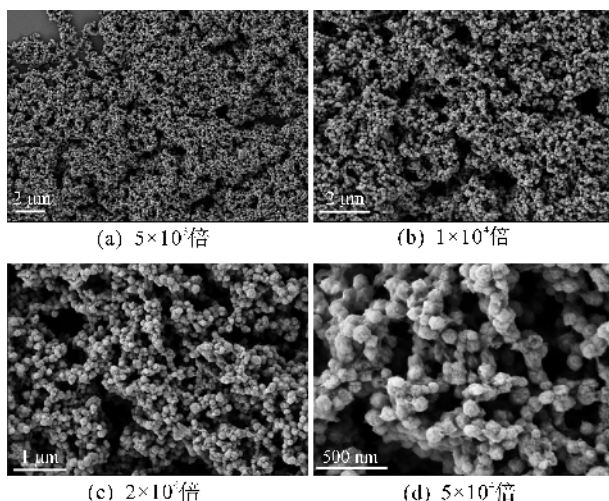


图 2 不同分辨率下 CTAB-assisted ZnPc 的 FE-SEM

2.2 CTAB-assisted ZnPc 的 TEM 分析

图 3 为催化剂的高分辨透射电镜图以及选取衍射图。从图 3(a) 中可以看出, 样品在乙醇超声分散后依然可以保持完整的纳米颗粒状, 而且其分散性很好, 表明催化剂可以保持良好的形状稳定性。图 3(b) 可以看出 CTAB-assisted ZnPc 为直径大小 100 nm 的球状颗粒, 并且球与球之间相互连接, 其表面的褶皱边相互交错, 呈现出类玫瑰花状的形貌特征。图 3(c) 呈现出样品的选区衍射电子图, 可以看出样品的衍射环清晰度不高, 主要是由于样品未

为经过煅烧处理从而使得样品晶体欠缺完一定的整性。通过对样品高分辨透射电镜图(图 3(d)) 进行分析测量, 得到样品晶体的晶面间距为 0.27 nm, 可以判断出其对应的是衍射角 2θ 为 33.2° 的晶面。

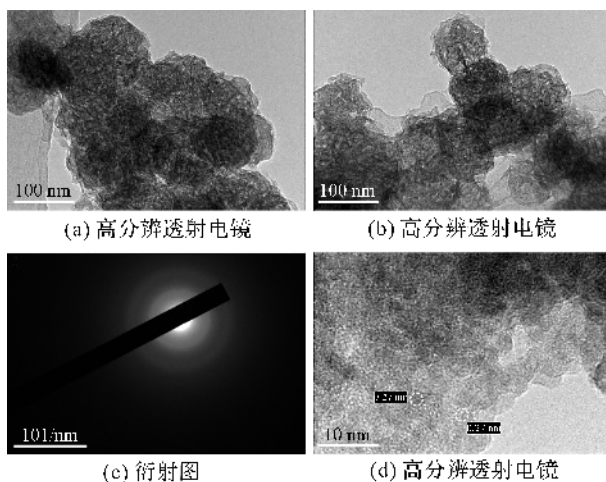


图 3 CTAB-assisted ZnPc 的高分辨透射电镜照片和选区衍射图

2.3 CTAB-assisted ZnPc 的 XRD 分析

通过对样品 XRD 检测以及与 ZnPc JCPDS 进行对照, 可以有效地判断出溶剂热合成的催化剂的物相以及纯度, 如图 4 所示。由图中可以看到, CTAB-assisted ZnPc 样品的衍射角 2θ 在 7° 、 9.3° 、 18.2° 、 23.6° 、 26.1° 、 30.5° 均与标准 PDF 卡 JCPDS No. 21-1985 的 ZnPc 在 (200)、(101)、(202)、(211)、(212)、(312) 处的晶面一一对应, 该结果可以说明通过溶剂热法合成的 CTAB-assisted ZnPc 催化剂样品晶体整体大部分的晶型相对比较良好, 且无其他杂质衍射峰。但是, 在 2θ 为 33.2° 处的峰型相对于其他衍射角所对应的峰型并不是很尖锐, 说明样品晶体整体大部分晶型良好, 但是欠缺完整性, 这与图 3(c) 中所测得的衍射环不是很清楚相一致。

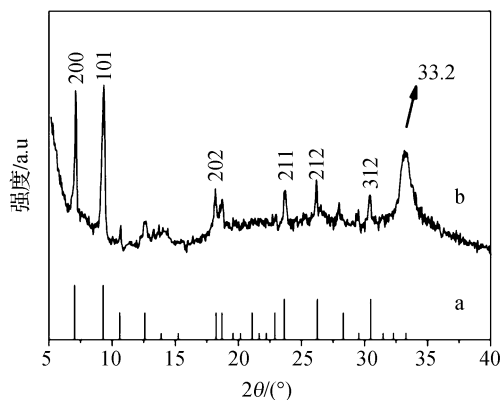


图 4 ZnPc JCPDS No. 21-1985(a) 和 CTAB-assisted ZnPc(b) 的 XRD 谱

2.4 CTAB-assisted ZnPc 的 FTIR 分析

图 5 为 CTAB-assisted ZnPc 催化剂的红外光谱。从图中可以看出,在 1282 cm^{-1} (大环结构中 C—N 的伸缩振动峰), 1085 cm^{-1} (吡咯环中 C=C 的弯曲振动峰), 1057 cm^{-1} (酞菁中 C—H 键的伸缩振动峰) 以及 786 cm^{-1} 和 723 cm^{-1} (大环结构中 C—H 键的摇摆伸缩振动特征峰) 处的特征吸收峰都与之之前文献报道的 ZnPc 的红外吸收图谱相一致, 而且在 536 cm^{-1} 处为 C—Br 的振动峰, 是吸附在锌酞菁上的 CTAB。该样品的红外图谱表明在 CTAB 条件下通过溶剂热方法成功合成了无取代的金属锌酞菁。

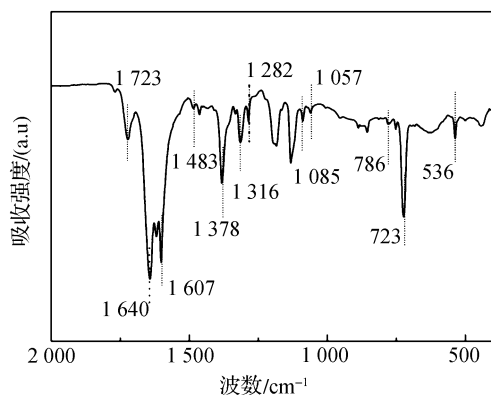


图 5 CTAB-assisted ZnPc 的红外光谱

2.5 CTAB-assisted ZnPc 的 EDS 分析

样品的元素组成可以利用 X 射线能谱仪进行点扫描来表征, 图 6 为 CTAB-assisted ZnPc 的 EDS 谱, 从图中可以看出, EDS 检测出了 C、N、Zn、Cu 四种元素。从中可以判断 C、N、Zn 是锌酞菁的主要三种组成元素, 出现的 Cu 元素信号峰原因是样品被放置在铜网载体上, 从而检测出铜元素的存在。EDS 检测进一步表明了, 在 CTAB 条件下通过溶剂热法成功的合成了无取代锌酞菁, 并且 CTAB 的存在并不会改变锌酞菁的组成元素。

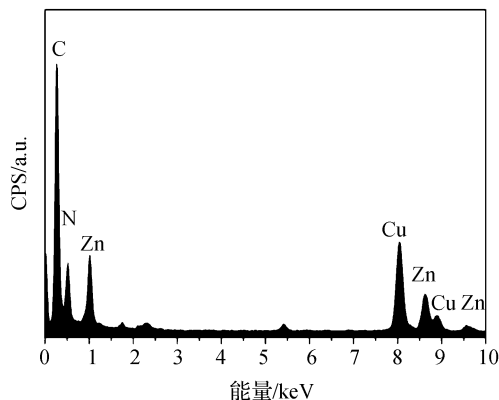


图 6 CTAB-assisted ZnPc 的 EDS 能谱

2.6 CTAB-assisted ZnPc 的 N_2 吸附测试分析

通过 N_2 吸附测试可以表征样品的比表面积以及样品的孔径分布情况, 图 7 为 CTAB-assisted ZnPc 的氮气吸附-脱附等温线与脱附等温线线的孔径分布。BET 多点法可以计算出样品的吸附比表面积, 通过计算得出 CTAB 条件下制备的锌酞菁的比表面积为 $37.22\text{ m}^2/\text{g}$, 由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法估数出样品脱附曲线下的孔径大小以及气孔量分别为 18.31 nm 和 0.34 mL/g , 从中可以看出在 CTAB 条件下所制备的锌酞菁样品颗粒相对比较小, 其直径为 100 nm 左右, 主要原因是由于被测样品表面没有孔洞等精细的表面微观结构, 从而使得该条件下制得的锌酞菁的比表面积以及孔径并没有预期的大。

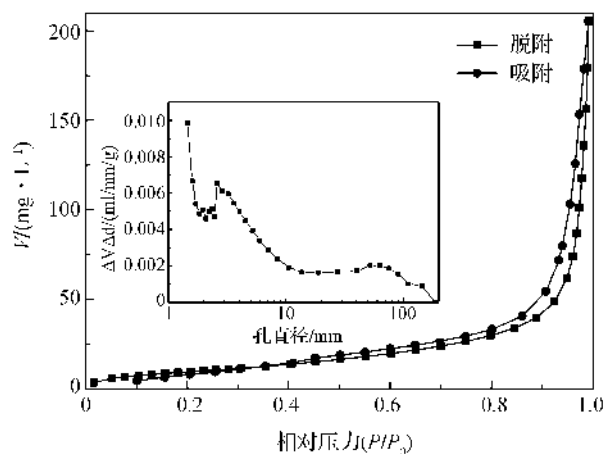


图 7 CTAB-assisted ZnPc 的 N_2 吸附-脱附等温线与脱附等温线线的孔径分布(插图)

2.7 CTAB-assisted ZnPc 的 UV-vis 分析

通过 UV-vis 分光光度计可以表征催化剂样品的光学特性, 图 8 为 CTAB-assisted ZnPc 的紫外可见光吸收光谱。将样品溶于 DMF 溶液中可以看到溶液呈现出鲜绿色, 这与 ZnPc 本身在 DMF 中的颜色相同。从图中可以看出, 样品在可见光区域范围 ($400\sim 800\text{ nm}$) 内存在吸收活性, 在 668 nm 处为锌酞菁单聚体的特征吸收峰, 在 602 nm 出为锌酞菁二聚体的特征吸收峰, 与标准锌酞菁的特征峰相同且并未发生红移现象。同时, 在 $500\sim 400\text{ nm}$ 范围内样品的吸收曲线的吸收强度不断增强, 说明样品在可见光的大区域内均具有吸收作用, 即样品的可见光利用率比较高, 推测与 XRD 谱图中样品在 $2\theta=33.2^\circ$ 衍射角处有一个较高的衍射峰出现有关。

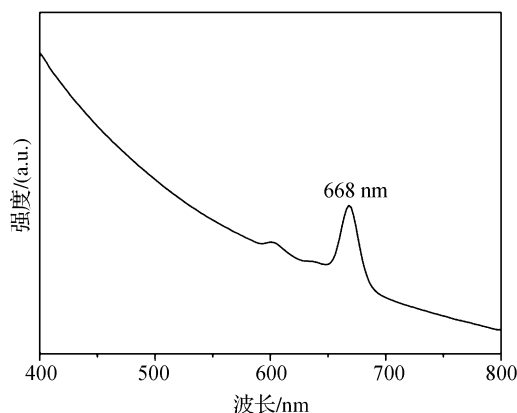


图 8 CTAB-assisted ZnPc 的 UV-Vis 吸收谱

2.8 光催化活性测试

图 9 为 CTAB-assisted ZnPc 催化剂在黑暗中吸附染料曲线以及无催化剂条件和催化剂存在下可见光降解 RhB 染料的曲线图。在 8 h 之后染料在光照条件无催化剂情况下染料只有 5% 左右发生了自降解, 在催化剂存在但没有光照的情况下, 只有 10% 左右的底物发生了降解, 当 CTAB-assisted ZnPc 催化剂并在光照情况下时, 8 h 之后染料 RhB 有 99% 以上都被降解了, 说明在 CTAB 条件下制备的锌酞菁具有较好的光催化活性。

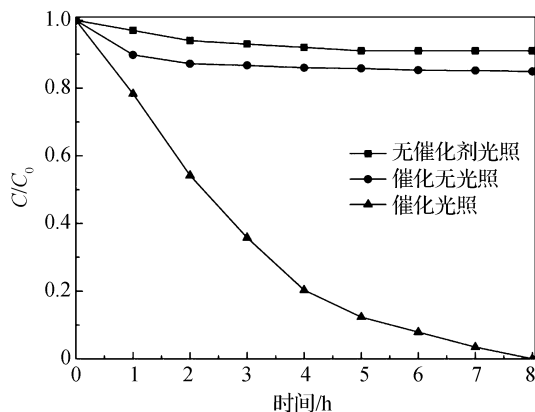


图 9 CTAB-assisted ZnPc 催化剂的吸附-降解图以及染料自降解曲线

注: $[\text{CTAB-assisted ZnPc}] = 0.3 \text{ g/L}$, $[\text{RhB}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

3 CTAB-assisted ZnPc 的合成机理分析

由之前的研究^[10]可知, 有两种驱动力存在于在对于不加任何表面活性剂使用溶剂热合成的锌酞菁反应过程中: 一种可以促使样品颗粒生长为 ZnPc 棒; 而另一种可促使样品颗粒生长为 ZnPc 球, 二者均匀存在于合成的 ZnPc 颗粒中, 而当在反应体系中加入表面活性剂 CTAB 时, 将会打破这两种驱动力的平衡状态。

通过文献^[13]可知, 在溶液中加入一定量的离

子型表面活性剂可以降低溶液中分子或者离子的表面能, 从而使得溶液中的分子相互聚集, 形成类似于球状的胶束, 在纳米颗粒的形貌形成中可作为晶体生长的模板。通过以上催化剂的表征可以推测出 CTAB-assisted ZnPc 蜂窝状纳米球状颗粒的形成是两步生长机理。由于 CTAB 在乙二醇中具有很好的溶解性, 而且 CTAB 的疏水端和亲水端结构使得其在乙二醇中很快形成胶束, 当加入二水合锌酞菁时, 锌离子很快可以被吸附到 CTAB 所形成的胶束内, 使得锌离子在胶束核内发生锌酞菁的合成反应。随着反应的进行, 锌酞菁以 CTAB 胶束为模板开始成核生长为纳米小球, 在该过程中由于胶束的存在会限制锌酞菁晶体的生长, 从而使得最终的样品呈现出特定的形状与大小, 其合成过程如图 10 所示。

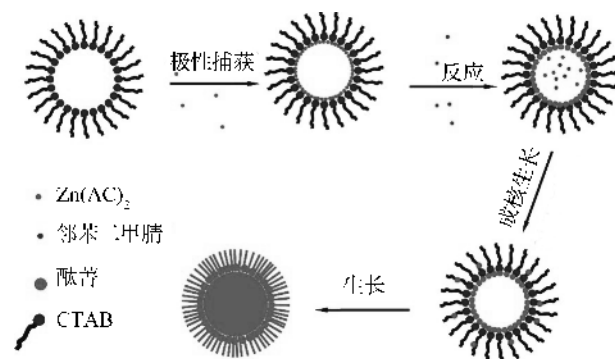


图 10 CTAB-assisted ZnPc 的形貌形成示意

4 结 论

通过加入 CTAB 作为表面活性剂使用溶剂热合成的方法制备无取代锌酞菁。研究发现, CTAB-assisted ZnPc 催化剂存在有一个较高且明显的衍射峰在 $2\theta = 33.2^\circ$ 衍射角处, 同时对可见光吸收利用率高, 在 8 h 之内可以将 RhB 染料完全降解, 通过机理分析 CTAB-assisted ZnPc 形貌的形成是胶束成长过程。

参考文献:

- [1] YUAN R, GUAN R, LIU P, et al. Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO_2 loaded on activated carbon fibers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 293 (1): 80-86.
- [2] LEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A M. Photochemical processes for water treatment [J]. Chemical Reviews, 1993, 93(2): 671-698.
- [3] OPPENLINDER T. Photochemical Purification of Water

- and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs)-Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts [M]. John Wiley & Sons, 2003.
- [4] MOSER F H, THOMAS A L. Phthalocyanine compounds[J]. Journal of Chemical Education, 1964, 41 (5): 245.
- [5] BRACH P J, GRAMMATICA S J, OSSANNA O A, et al. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines [J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1970, 7 (6): 1403-1405.
- [6] BYRNE G T, LINSTED R P, LOWE A R. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide[J]. Journal of the Chemical Society, 1934: 1017-1022.
- [7] METZ J, SCHNEIDER O, HANACK M. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)-iron and-cobalt compounds and their pyridine adducts[J]. Inorganic Chemistry, 1984, 23(8): 1065-1071.
- [8] NEMYKIN V N, LUKYANETS E A. Synthesis of substituted phthalocyanines[J]. Arkivoc, 2010, 1: 136-208.
- [9] YAO W T, YU S H, LIU S J, et al. Architectural control syntheses of CdS and CdSenanoflowers, branched nanowires, and nanotrees via a solvothermal approach in a mixed solution and their photocatalytic property [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(24): 11704-11710.
- [10] 占美清. 锌酞菁的溶剂热制备及其形貌与可见光催化性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [11] LIYANA-ARACHCHI T P, VALSARAJ K T, HUNG F R. Adsorption of naphthalene and ozone on atmospheric air/ice interfaces coated with surfactants: a molecular simulation study[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116: 2519-2528.
- [12] POLAVARAPU P L, VIJAY R. Chiroptical spectroscopy of surfactants [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116: 5112-5118.
- [13] LEE C, DOONG R. Enhanced dechlorination of tetrachloroethylene by zerovalent silicon in the presence of polyethylene glycol under anoxic conditions [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45 (6): 2301-2307.

Study on Morphology Control and Light Activity of ZnPc Catalyst

ZHANG Jinfei, ZHAN Meiqing, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

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

Abstract: Nanocrystalline zinc phthalocyanine (ZnPc) catalyst with controllable morphology was synthesized by solvothermal method in the presence of ammonium molybdate, zinc acetate, ethylene glycol and cationic surface active agent cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB). The surface morphology, visible light absorption properties and photocatalytic activity of the catalyst were studied, and the morphology formation mechanism of CTAB-assisted ZnPc was investigated. The results show that the ZnPc particle synthesized in the presence of CATB is the nanosphere with the diameter of about 100nm; the surface shows wrinkle structure; voids exist between the nanospheres. There is an obvious diffraction peak at the diffraction angle of $2\theta = 33.2^\circ$. The visible-light catalytic activity is good. The nanometer catalyst could completely degrade RhB under visible light irradiation for 8 h. It is inferred that the formation process of CTAB-assisted ZnPc is micelle formation process.

Key words: zinc phthalocyanine; surfactant; solvothermal; photocatalytic oxidation

(责任编辑: 唐志荣)