

溶剂热法制备 ZnO/竹炭及其光降解甲基橙性能

朱丽虹^a,蒋乐^b,汪洋^b

(浙江理工大学,a.材料与纺织学院;b.理学院,杭州 310018)

摘要:采用溶剂热法制备 ZnO/竹炭复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外(FT-IR)光谱、光致发光(PL)谱等技术对制备的光催化剂进行表征。以甲基橙为偶氮染料模型,研究二乙烯三胺(DETA)添加量(V)、焙烧温度(T)及循环次数(n)对 ZnO/竹炭复合材料光催化降解甲基橙性能的影响。其实验结果表明:采用溶剂热法在竹炭表面负载的 ZnO 颗粒连续均匀。实验条件 $V_{\text{DETA}}=600\ \mu\text{L}$,焙烧温度 $T=400\ ^\circ\text{C}$, ZnO 的光生电子和空穴复合率相对较低,该条件下制备的 ZnO/竹炭复合材料紫外光照后对甲基橙的降解率可达到 97.9%,循环三次后对甲基橙的光降解率仍保持在 94% 以上。

关键词:溶剂热法;ZnO/竹炭;光催化;甲基橙;降解率

中图分类号: O649.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)06-0826-06 **引用页码:** 110205

0 引言

工业印染废水中含有较多难降解的物质,如典型的偶氮染料模型甲基橙。竹炭是一种多孔且具有强吸附性能的炭材料,具有较大的比表面积,常被用于吸附水中污染物,但竹炭在吸附过程中易吸附饱和^[1]。已有学者研究将竹炭作为半导体光催化剂材料的载体,可增加光催化剂的有效表面积,提高其光催化活性^[2-4]。氧化锌是一种新型的无机半导体材料,作为一种光催化剂在染料废水处理领域被广泛研究^[5]。由于在废水处理时,将粉体 ZnO 与被降解物混合,易造成 ZnO 聚集团聚,影响其光催化效果。合适的载体不仅可以降低光催化剂的生产成本,而且可以提供适合的孔隙结构,增加光催化剂参与反应时的有效比表面积,提高光催化剂的热稳定性、机械强度、光催化活性等^[6-8]。将 ZnO 负载在竹炭表面,一方面竹炭具有较好的吸附性且可增加 ZnO 参与光催化的有效比表面积,另一方面 ZnO 可将竹炭吸附的有机大分子染料光降解。两者达到协同效应,将会具有较好的光催化降解甲基橙

性能且能使 ZnO/竹炭复合材料循环使用。因此,本文研究的主要内容是采用溶剂热法制备 ZnO/竹炭复合材料,并观测竹炭表面 ZnO 结构形貌以及负载区域密集程度,探讨 ZnO/竹炭光催化降解甲基橙的性能。

1 实验

1.1 实验材料

制备 ZnO/竹炭复合材料所需实验材料为二水合乙酸锌($\text{ZnCH}_3(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯,99%,杭州高晶精细化工有限公司),二乙烯三胺(DETA,分析纯,99%,阿拉丁),乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,分析纯,99.7%,杭州高晶精细化工有限公司),竹炭(BC,浙江遂昌竹炭有限公司)。

1.2 ZnO/竹炭的制备

用溶剂热法制备 ZnO/竹炭复合材料,取 60 目竹炭于 500 mL 的烧杯中,加入去离子水煮沸之后超声洗涤,将竹炭放入烘箱中,105 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 除去水分,得到预处理竹炭。取 200~800 μL 的 DETA 溶于无水乙醇,搅拌混合均匀后,加

入 0.02 mol ZnCH₃(COOH)₂ · 2H₂O, 经超声后可得透明的 ZnO 前驱体溶胶。把预处理的竹炭放入聚四氟乙烯反应釜中, 加入 ZnO 的前驱体溶胶, 密闭后放置于烘箱中, 随烘箱升温至 160 °C, 恒温时间为 24 h, 随炉降至室温, 之后离心洗涤, 取离心管底部的沉淀物放于真空干燥箱 45 °C 干燥 24 h, 移至管式炉焙烧, 以 5 °C/min 的升温速率至 400 ~ 800 °C, 恒温时间 1 h 后随炉降至室温。

1.3 表征及性能检测

采用 X'TRA 型 X 射线多晶粉末衍射仪(美国)检测纳米 ZnO 晶型。使用 vltra55 型(德国)场热发射扫描电镜(SEM)检测样品表面纳米 ZnO 的晶粒尺寸、形貌及负载区域密集程度。样品的傅立叶变换红外(FT-IR)光谱分析采用 Nicolet5700 型(美国)红外光谱仪测定, 使用 LS-45 型(美国)荧光分光光度计检测纳米 ZnO 的光学性能, 分析纳米 ZnO 的光吸收范围和电子空穴复合率。

检测 ZnO/竹炭复合材料光催化降解甲基橙的性能, 在 50 ml 浓度为 25 mg/L 的甲基橙溶液中, 分别放入 0.5 g 竹炭、ZnO/竹炭复合材料的样品, 在恒定温度下暗吸附 12 h 后, 过滤取滤液测甲基橙的吸光度作为零时刻吸光度, 再置于紫外光照下, 每隔 30 min 测其吸光度, 根据光照前后吸光度的变化, 按式(1)计算对甲基橙的降解率:

$$\beta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: β 为样品对甲基橙的降解率, %; C_0 为甲基橙 0 时刻初始浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻滤液中甲基橙浓度, mg/L; A_0 为 0 时刻甲基橙的吸光度; A_t 为 t 时刻甲基橙的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/竹炭复合材料的结构分析和形貌表征

2.1.1 晶型分析

图 1(a) 为竹炭、ZnO、ZnO/竹炭复合材料的 XRD, 用溶剂热法制备的 ZnO 粉末在 2θ 为 31.8°, 34.5°, 36.3°, 47.6°, 56.6° 等处出现明显的 ZnO 衍射峰。由 ZnO/竹炭复合材料的衍射峰与竹炭的衍射峰相比发现, 竹炭表面负载 ZnO 后有 ZnO 的衍射峰, 但在 2θ 为 23° 的类石墨衍射峰消失, 这可能是因为 ZnO 的衍射峰过强, 从而导致竹炭的类石墨峰不明显。

图 1(b) 是在不同 V_{DETA} 下 ZnO/竹炭的 XRD, 当 V_{DETA} 从 200 μL 增加至 800 μL 时, 竹炭表面 ZnO 的衍射峰均比较尖锐, 表明 ZnO 的结晶度均比较好。图 1(c) 是在不同温度焙烧 T 下的 ZnO/竹炭的 XRD, 随着温度从 400 °C 升高至 800 °C, 竹炭表面 ZnO 的衍射峰都很尖锐, 表明不同的温度制备的竹炭表面的 ZnO 结晶度均很好。

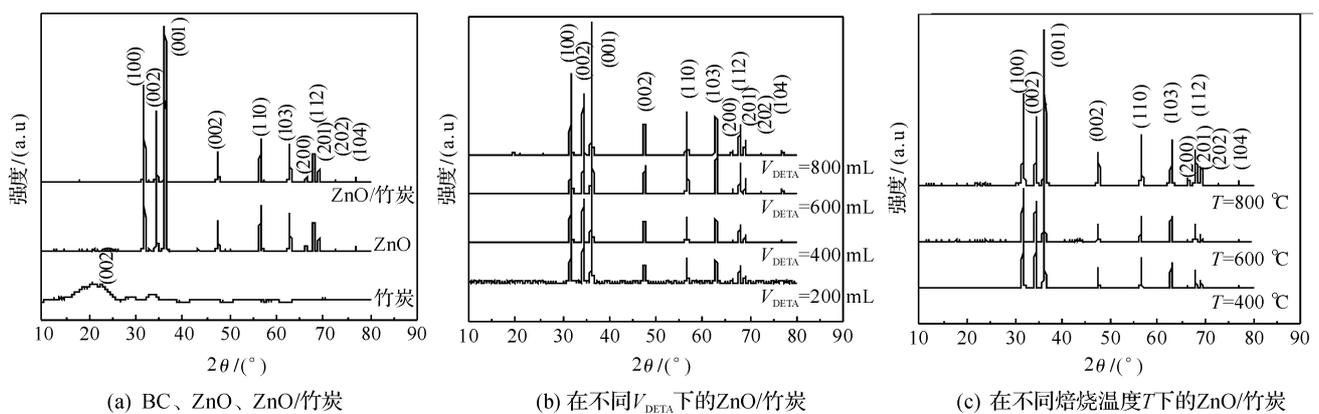
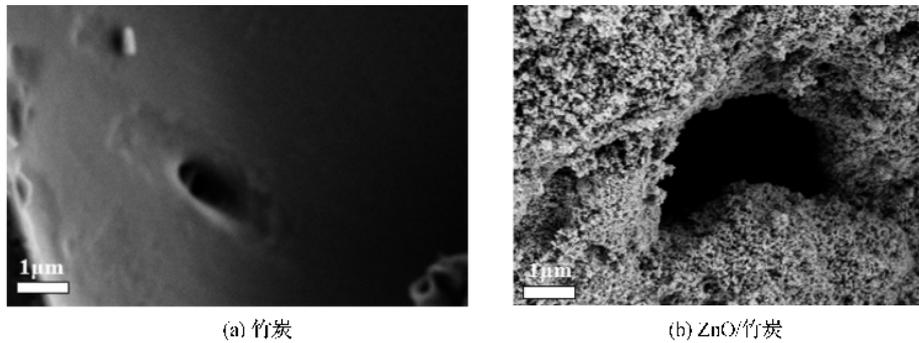


图 1 样品的 XRD 衍射图谱

2.1.2 微观形貌

图 2 是用 SEM 观测的竹炭及 ZnO/竹炭复合材料表面形貌。图 2(a) 为竹炭的形貌, 可以看到表面平整光滑, 且有少量微孔。图 2(b) 为纳米 ZnO/

竹炭表面的形貌, 竹炭表面被大量颗粒物质包裹, 由 XRD 的结果判断该颗粒物质为 ZnO 颗粒。此外, 竹炭的孔未被完全堵塞。



(a) 竹炭

(b) ZnO/竹炭

图2 竹炭、ZnO/竹炭复合材料的 SEM 照片

图3是在不同 V_{DETA} 下的 ZnO/竹炭复合材料的 SEM。随着 V_{DETA} 的增加,竹炭表面的 ZnO 颗粒尺寸呈增大趋势,这是因为随着反应物 DETA 量的增大,

反应池中 OH^- 与 Zn^{2+} 离子之间的碰撞几率增加^[9],使 ZnO 锌极面的生长速率加快,从而在相同的反应时间内,DETA 量较大的反应池中 ZnO 尺寸变大。

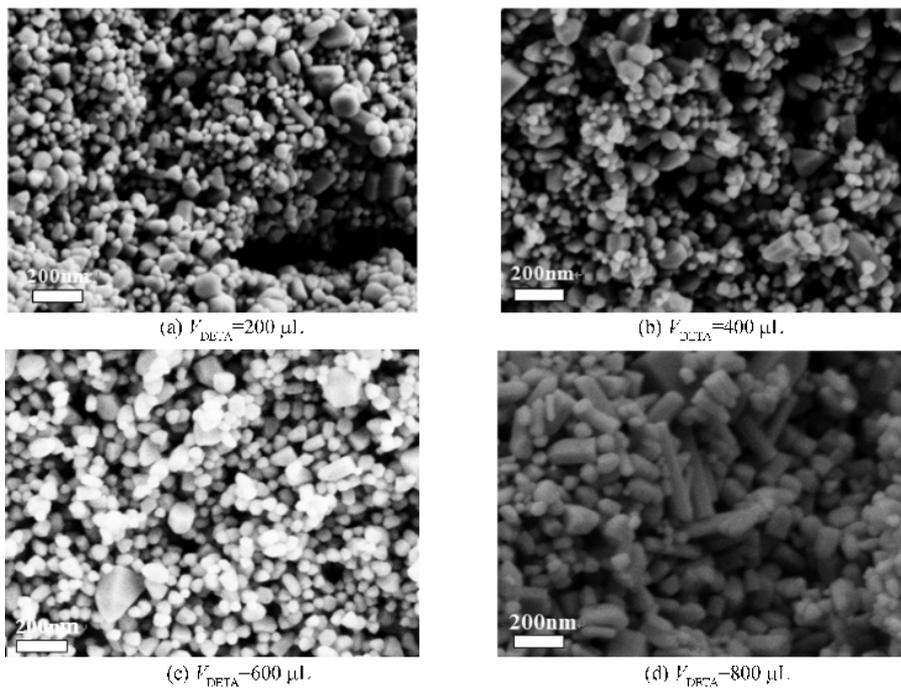
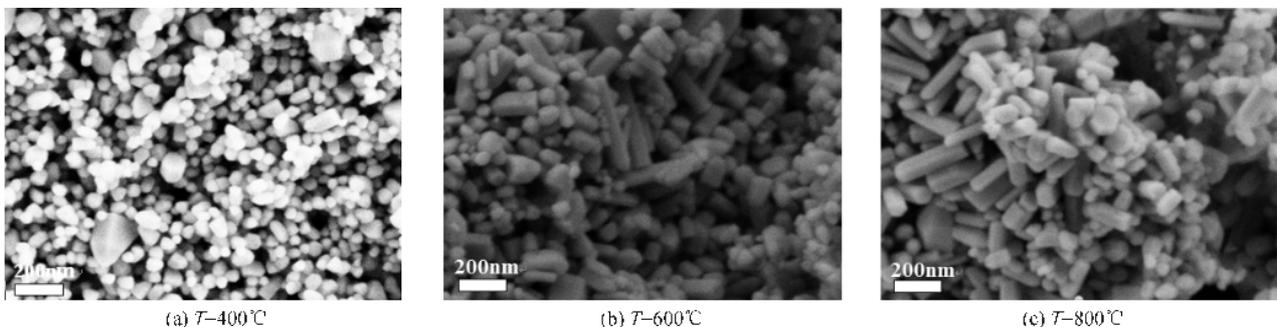
(a) $V_{\text{DETA}}=200 \mu\text{L}$ (b) $V_{\text{DETA}}=400 \mu\text{L}$ (c) $V_{\text{DETA}}=600 \mu\text{L}$ (d) $V_{\text{DETA}}=800 \mu\text{L}$ 图3 在不同 V_{DETA} 下的 ZnO/竹炭复合材料的 SEM 照片

图4是在不同焙烧温度 T 下 ZnO/竹炭复合材料的 SEM, T 在 400°C 表现为较好的分散性,随着温度的升高, ZnO 发生团聚,粒径逐渐增大,并出现棒状结构,尤其是当 T 为 800°C 时 ZnO

出现较多的棒状。这主要是由于高温焙烧使 ZnO 晶体沿着锌极面再生长,导致颗粒长大。高温同时也使部分 ZnO 发生团聚,使分散性下降。

(a) $T=400^\circ\text{C}$ (b) $T=600^\circ\text{C}$ (c) $T=800^\circ\text{C}$ 图4 在不同焙烧温度 T 下的 ZnO/竹炭复合材料的 SEM 照片

2.2 ZnO/竹炭复合材料的红外光谱分析

图 5 是样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。图 5(a)中竹炭、ZnO、ZnO/竹炭在 3440 cm^{-1} 附近均有一吸收峰,该峰为样品表面的化学吸附水而形成的羟基,且 ZnO/竹炭表面的 H—O—H 吸收峰值较大,这说明 ZnO 负载在竹炭表面后,有利于产生更多的表面羟基。从文献的研究表明在光催化反应中,参与光催化反应的催化剂表面羟基数越多,越有利于产生更多的氢氧自由基和提高光催化活性^[10]。由此推测 ZnO 负载在竹炭表面有利于提高 ZnO 的光催化活性。

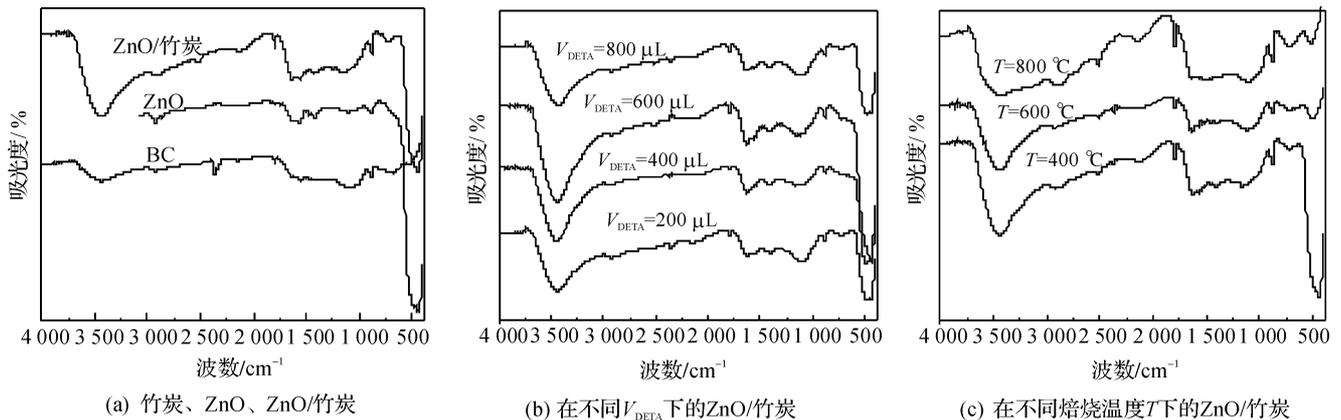


图 5 样品的傅里叶变换红外光谱

2.3 ZnO 的光致发光光谱分析

采用光致发光谱对光催化剂的光生电子空穴对的重组程度进行表征。图 6 是 ZnO 的光致发光光谱(PL)。测试中所用的激发波长为 290 nm , 由图可以观察到 ZnO 在 390 nm 附近存在较强的发光峰,该紫外发光峰是 ZnO 的本征峰,是由价带顶的空穴与导带底的电子形成的电子-空穴对复合发光产生的峰。

如图 6(a)所示,随着 V_{DETA} 的变化,样品的发光峰位没有明显变化,这说明溶剂热反应中 DETA 量

由图 5(b)可知, V_{DETA} 在 $200\sim 800\ \mu\text{L}$ 范围内,当 V_{DETA} 为 $600\ \mu\text{L}$ 时,ZnO/竹炭的 H—O—H 吸收峰值相对较大,有利于产生更多的自由羟基从而提高样品光催化活性。由图 5(c)可知,焙烧温度对 ZnO/竹炭的红外光谱也有影响, $400\ ^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 ZnO/竹炭的 H—O—H 吸收峰值较大,在 $600\ ^{\circ}\text{C}$ 和 $800\ ^{\circ}\text{C}$ 焙烧样品的 H—O—H 峰相对减弱,这是由于反应中焙烧温度过高使样品表面产生脱羟基化反应,造成表面羟基数减少,从而使催化面积也相应减少。

对 ZnO 发光途径产生的影响较小。此外, V_{DETA} 为 $600\ \mu\text{L}$ 的样品发光能力较弱,这表明在一定 V_{DETA} 添加范围内可以降低 ZnO 的光生电子与空穴的复合(电子和空穴复合的几率越低,光生电子在离子陷阱之间转移几率增加,荧光峰强度越小)。如图 6(b)所示, $400\ ^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品发光峰强度较弱,这表明在一定温度范围内的焙烧热处理有利于降低光生电子与空穴的复合。但是随着温度的继续升高,发光峰强度又开始增强,由此分析高温导致 ZnO 发光峰强度增强,电子与空穴的复合率增大。

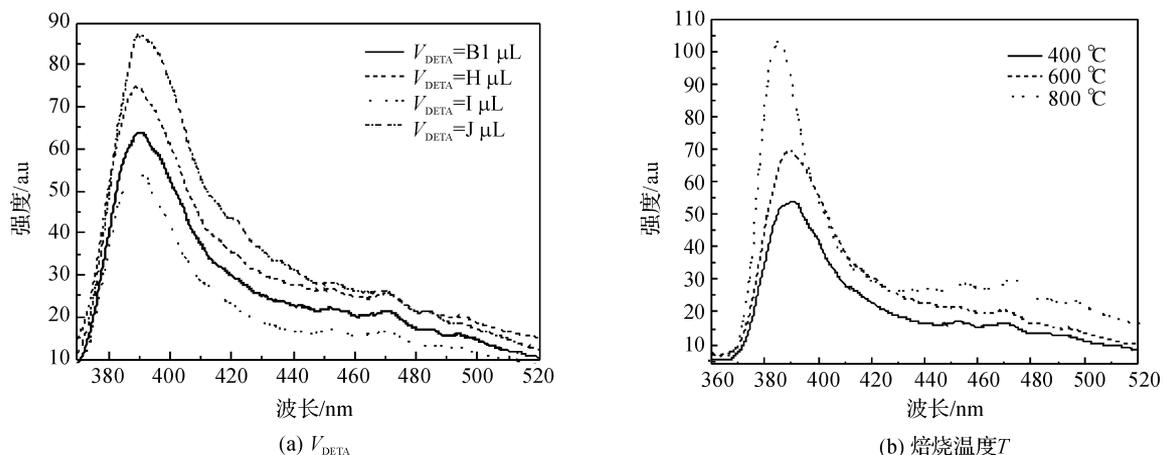


图 6 不同实验参数下 ZnO 的光致发光光谱

图6中还可以观察到ZnO在470 nm附近存在较弱的发光峰,这是因为受现实条件下制备过程的限制,制备的ZnO中总是存在一定的点缺陷,而这些缺陷与其光谱线是相关的。ZnO的这些点缺陷主要有锌空位(V_{Zn})、氧空位(V_O)、氧间隙原子(O_i)、锌间隙原子(Zn_i)、锌反替位氧(ZnO)、氧反替位锌(OZn)等^[11]。根据文献[11]-[13]绘制出了ZnO的能级结构图,见图7。由公式 $E = h\nu = hc/\lambda = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}/\lambda$ (ν 为光子频率; h 为普朗克常数; c 为真空中的光速)可知ZnO在470 nm附近存在的较弱的发光峰是由电子从导带底 V_O 形成的浅施主能级向价带顶 O_i 形成的浅受主能级跃迁过程中复合,但也不能排除 Zn_i 和 O_i 之间以及 Zn_i 和 V_{Zn} 之间的跃迁。

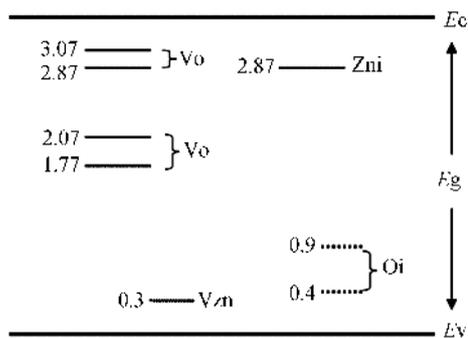
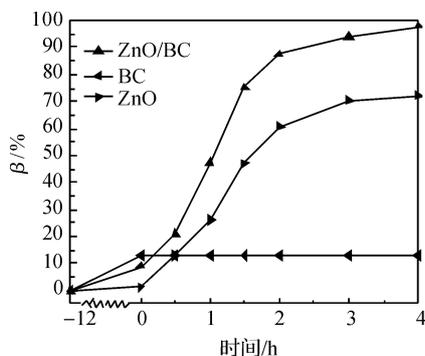


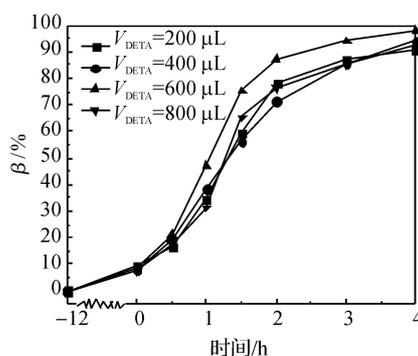
图7 ZnO点缺陷能级结构

2.4 ZnO/竹炭光降解甲基橙的性能

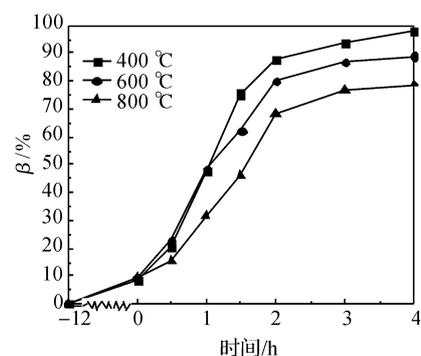
图8(a)是竹炭、ZnO、ZnO/竹炭复合材料紫外光照下对甲基橙的降解图。把竹炭、ZnO、ZnO/竹炭复合材料暗吸附12 h后,竹炭对甲基橙的吸附率达到12.8%,ZnO对甲基橙的吸附率只有1.3%,



(a) 竹炭、ZnO、ZnO/竹炭



(b) 在不同 V_{DETA} 下的ZnO/竹炭



(c) 在不同焙烧温度 T 下的ZnO/竹炭

图8 紫外光下样品对对甲基橙的降解率

2.5 循环次数对纳米ZnO/竹炭复合材料光降解甲基橙性能的影响

循环使用ZnO/竹炭对甲基橙的光降解率如图9所示,ZnO/竹炭复合材料4 h处循环一次时对甲

ZnO/竹炭对甲基橙的吸附率为8.0%。ZnO/竹炭吸附甲基橙的量较竹炭减少,这是因为ZnO负载在竹炭表面后,竹炭表面的大部分微孔被堵,吸附效果减弱。此外,紫外光照4 h后,竹炭对甲基橙没有降解效果,ZnO对甲基橙的降解率为72.0%,ZnO/竹炭复合材料对甲基橙的降解率可达97.9%。相对于ZnO,ZnO/竹炭复合材料对甲基橙的降解率提高25.9%。这是因为竹炭负载ZnO后,一方面ZnO可将竹炭吸附的甲基橙光催化降解,使竹炭保持吸附活性,另一方面竹炭可增加ZnO参与光催化的有效比表面积。

图8(b)是在不同 V_{DETA} 下的ZnO/竹炭复合材料紫外光照下对甲基橙的降解图。在 V_{DETA} 分别为200、400、600、800 μL 条件下,紫外光照4 h后ZnO/竹炭复合材料对甲基橙的降解率分别为90.5%、94.4%、97.9%、92.5%。这是因为当 $V_{DETA} = 600 \mu\text{L}$ 时,在该条件下ZnO的光生电子与空穴复合率相对较低,有利于减小光生电子与空穴的复合率,从而使ZnO具有更好的光催化活性。

图8(c)是在不同焙烧温度 T 下ZnO/竹炭复合材料光催化对甲基橙的降解率。焙烧温度为400、600、800 $^{\circ}\text{C}$ 的ZnO/竹炭对甲基橙的去除率分别为97.9%、88.9%、78.8%。这可能是因为400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的样品表面游离羟基数目增多,光生电子与空穴复合率降低,有利于提高ZnO光催化活性。800 $^{\circ}\text{C}$ 的ZnO/竹炭对甲基橙的去除率较弱只有78.8%,这是因为800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的ZnO的平均晶粒尺寸增大,光催化活性会因此减弱,从而降低ZnO对甲基橙的光降解率。

基橙的光降解率达到97.9%,循环二次后对甲基橙的光降解率为94.4%,循环三次后对甲基橙的降解率为95.1%,这说明在烘干处理后ZnO/竹炭复合材料仍保持较好的光催化活性。

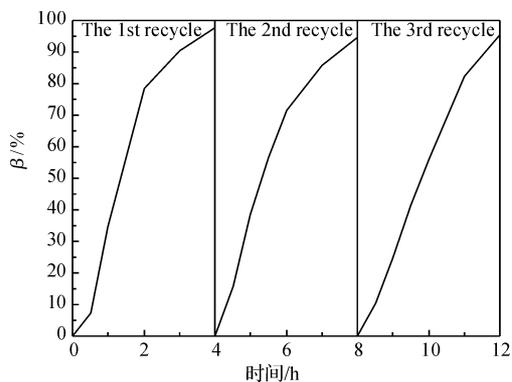


图 9 循环使用次数对 ZnO/竹炭复合材料降解甲基橙的影响

3 结 论

采用溶剂热法制备了 ZnO/竹炭复合材料, ZnO 颗粒在竹炭表面负载连续均匀。随着焙烧温度 T 和 DETA 量的升高, 竹炭表面的 ZnO 的衍射峰尖锐, 结晶度高。当实验条件为 V_{DETA} 为 $600 \mu\text{L}$, T 为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZnO/竹炭复合材料光催化降解甲基橙的效果较好, 在紫外光照后对甲基橙降解率可达到 97.9%, 相对 ZnO 提高 25.9%。此外, ZnO/竹炭复合材料循环使用 3 次后对甲基橙的光降解率仍保持在 94% 以上。

参考文献:

- [1] 陈文渊. 竹炭吸附水中有机污染物的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2004.
- [2] WANG X, WU Z, WANG Y, et al. Adsorption-photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO₂/bamboo charcoal under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 16-24.
- [3] WU C H, SHR J F, WU C F, et al. Synthesis and photocatalytic characterization of titania-supported bamboo charcoals by using sol-gel method[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 203(1): 326-332.
- [4] 邵金璐, 卢秀萍. 纳米 ZnO 的应用研究进展[J]. 浙江化工, 2006, 36(10): 21-24.
- [5] ZHANG J, ZHAO D, WANG J, et al. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using TiO₂/bamboo charcoal [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(12): 3112-3117.
- [6] YANG J L, AN S J, PARK W I, et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Advanced Materials, 2004, 16(18): 1661-1664.
- [7] PALANISAMY S, CHEN S M, Sarawathi R. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on reduced graphene oxide/ZnO composite modified electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 166: 372-377.
- [8] SHEN X, MU D, CHEN S, et al. Enhanced electrochemical performance of ZnO-loaded/porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3118-3125.
- [9] 刘德峰. 微乳液技术制备纳米微粒的研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21(7): 466-470.
- [10] 张峰振, 吴超飞, 胡芸, 等. 卤代有机污染物的光化学降解[J]. 化学进展, 2014, 26(6): 1079-1098.
- [11] 肖宗湖, 张萌. ZnO 薄膜结构缺陷与发光性能研究(一) [J]人工晶体学报, 2006, 35(6): 1322-1327, 1331.
- [12] LIN B, FU Z, JIA Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(7): 943-945.
- [13] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 及其缺陷电子结构对光谱特性的影响[J]. 红外与毫米波学报, 2008(z1): 91-96.

Preparation of ZnO/Bamboo Charcoal by Solvothermal Method and Its Photocatalytic Degradation Property on Methyl Orange

ZHU Lihong^a, JIANG Le^b, WANG Yang^b

(a. College of Materials and Textiles; b. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: ZnO/Bamboo Charcoal (BC) composite was prepared by solvothermal method. The prepared photocatalyst was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and photoluminescence (PL) spectroscopy. The effects of additive amount (V) of diethylenetriamine (DETA), calcination temperature (T) and cycle index (n) on photocatalytic degradation property of ZnO/bamboo charcoal composite on methyl orange were investigated. The results indicate that the ZnO particles loaded on the BC with solvothermal method are continuous and uniform. Photo-induced electron and hole composite ratio of ZnO are relatively low under such conditions as $V_{\text{DETA}} = 600 \mu\text{L}$ and calcination temperature $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. ZnO/BC composite prepared under such conditions can reach 97.9% degradation rate for methyl orange after UV-irradiation. After three cycles, degradation rate for methyl orange still keeps 94% and above.

Key words: solvothermal method; ZnO/bamboo charcoal; photocatalysis; Methyl orange; degradation rate
(责任编辑: 唐志荣)