

不同形貌 ZnO 的制备及其光催化性能研究

唐兴兴¹ 袁 军¹ 江学良² 赵 雷³ 张富青^{1,3*}

(1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 武汉 430073;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073;

3. 武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430073)

摘 要 以柠檬酸钠为辅助剂, 通过改变其加入量采用水热法制备不同形貌的 ZnO。分别运用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和比表面积等手段对样品进行分析, 并对生长机理进行了研究。另外, 采用氙灯模拟太阳光, 来探讨不同形貌 ZnO 对有机染料亚甲基蓝溶液的降解效果。结果表明: 水热法合成的最终产物均为结晶性良好的六方纤锌矿, 随着柠檬酸钠量的增加, ZnO 的形貌由棒状花型到中空微球再转变为核壳结构微球。当柠檬酸钠用量为 0.02g 时, 得到 2~4 μm 的中空微球 ZnO 具有较高的催化活性, 主要归功于其具有较大的比表面积 (22.53m²/g) 和特殊的内部空穴结构。

关键词 ZnO, 中空微球, 光降解, 亚甲基蓝

Preparation of ZnO with different morphology and their photocatalytic activity

Tang Xingxing¹ Yuan Jun¹ Jiang Xueliang² Zhao Lei³ Zhang Fuqing^{1,3}

(1. School of Chemistry Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073; 2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073; 3. School of Material and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430073)

Abstract With the assistance of trisodium citrate, the various microstructures of ZnO were synthesized by hydrothermal method using different trisodium citrate concentration. The structure and morphology of as-prepared products were characterized by XRD, SEM, TEM and BET, and the formation mechanism of ZnO microstructure was studied. In addition, the photodegradation of aqueous solution of methylene blue in the presence of different morphological ZnO was studied under 500W Xe lamp irradiation which used as the simulated solar light. The results indicated that the final production were hexagonal wurtzite structure with good crystallinity, and the morphology of ZnO changed from rod-like to hollow microsphere, and then to core-shell microsphere with the increase of concentration of trisodium citrate. ZnO with hollow-sphered morphology was prepared as the amount of trisodium citrate was 0.02g, and the diameter of ZnO hollow microsphere was around 2~4 μm . It exhibited superior photocatalytic activities compared with ZnO samples. The outstanding photocatalytic activity was mainly due to its unique hollow structure and larger surface area (22.53m²/g).

Key words ZnO, hollow micro-sphere, photocatalytic decolourization, methylene blue

材料的外观形貌、尺寸以及结构对其性能研究和应用价值有着重要的影响, 如何通过对形貌、尺寸大小以及结构的控制来提高其性能和应用价值是当前材料领域的研究热点之一^[1]。在多种功能材料中, 与传统的 TiO₂ 相比, ZnO 具有催化活性高、成

本低和环保无毒等优点引起人们的广泛关注^[2-3]。然而, 因本身产生的光生电子-空穴对很容易复合, 大大降低了催化活性, 通过对材料的控制降低电子-空穴对的复合机率对进一步加强光催化活性至关重要, 特别是对材料的晶型生长方向、比表面积以及形

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目(D20170515); 绿色化工过程教育部重点实验室(NRGCT201503)

作者简介: 唐兴兴(1991-), 女, 硕士研究生, 主要从事无机纳米催化剂的制备及光催化性能研究。

联系人: 张富青。

貌的控制^[4]。例如,吴建锋等^[5]通过改变水热反应时间分别制备了两种不同的六方短柱状 ZnO 微晶,研究发现(001)晶面对 ZnO 六方短柱状微晶光催化活性起着决定性的作用。师兰^[6]以碳球为模板制备了 ZnO 空心微球,与商业 ZnO 相比具有较大的比表面积($31.0\text{m}^2/\text{g}$),从而对刚果红染料表现出优异的吸附性能和光催化性能。而研究发现采用多种方法制备不同形貌的 ZnO,包括 ZnO 纳米棒^[7]、纳米管^[8]和空心球^[9]。与其他形貌相比较,空心微球具有比表面积大、密度小的特点,在药物传输、催化剂载体、微型反应器和太阳能电池等方面将有更为广阔的前景^[10]。

本研究以柠檬酸钠为辅助剂,通过一步水热法合成不同形貌的前驱体,然后在空气中煅烧得到产物 ZnO,并研究其结构、组成对亚甲基蓝(MB)溶液光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六亚甲基胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、柠檬酸三钠、亚甲基蓝(MB),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,天津博迪化工股份有限公司;实验中所用药品均为分析纯;去离子水,自制。

扫描电子显微镜(FE-SEM),飞利浦公司;透射电子显微镜(TEM),日本电子公司;X射线粉末衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;光化学反应仪,南京胥江机电厂。

1.2 不同形貌 ZnO 的制备

称取 0.27g (0.9mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.13g (0.9mmol) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 溶于 60mL 去离子水中,分别加入不同量二水合柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0 、 0.02 和 0.04g),室温搅拌得到澄清溶液。将上述溶液转入 100mL 聚四氟乙烯反应釜中 90°C 反应 3h ,待自然冷却后取出,将产物分别用无水乙醇和水离心洗涤数次, 80°C 干燥 6h ,在 500°C 下煅烧 2h ,分别得到棒状花型(ZnO-0)、中空微球(ZnO-1)和核壳结构(ZnO-2)等 3 种不同形貌的 ZnO。

1.3 光催化活性测试

采用光化学反应仪,通过在氙灯模拟太阳光条件下 MB 溶液的降解过程来对样品的光催化活性进行表征,具体过程为:用 500W 氙灯模拟太阳光,取 25mg 不同形貌 ZnO 光催化剂超声分散于 25mL 10mg/L MB 溶液中,反应装置不断通入冷凝水,使

温度保持在 30°C ,在黑暗条件下匀速搅拌一段时间,达到分散均匀及吸附平衡后,每隔 10min 取一次样,离心分离后取上清液。采用紫外可见光谱仪(UV-3100 型)测其($\lambda = 664\text{nm}$)吸光度 A ,并按公式(1)计算不同形貌 ZnO 对 MB 溶液的光降解效率(α ,%)。

$$\alpha = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100\% = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为达到吸附平衡时 MB 溶液的初始吸光度; A_t 为随反应时间变化的吸光度; C_0 为达到吸附平衡时 MB 溶液的初始浓度, mol/L ; C_t 为随反应时间变化的 MB 溶液的浓度, mol/L 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同加入量柠檬酸钠所制 ZnO 的 XRD 谱图。由图可知,通过改变柠檬酸钠的加入量得到不同形貌的 ZnO,均出现明显的特征衍射峰,且与 ZnO 的标准衍射卡片(JCPDS NO. 36-1451)一致。因此,样品为六方纤锌矿型 ZnO。而且衍射峰尖锐,没有杂峰存在,说明得到的产物结晶度高,煅烧完全。但随着柠檬酸钠加入量的增加,相对应 ZnO 的衍射峰强度降低、略有宽化,这种差异和样品的形貌与排列方式相关。

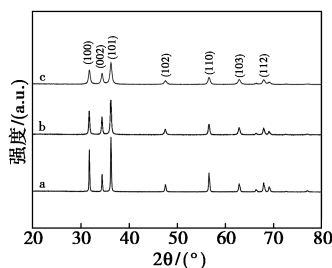


图 1 不同柠檬酸钠加入量所制 ZnO 的 XRD 谱图
(a: ZnO-0; b: ZnO-1; c: ZnO-2)

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为不同加入量柠檬酸钠所制 ZnO 的 FE-SEM、TEM 和高清 TEM(HRTEM)图。由图可知,当无柠檬酸钠时,由长 $2 \sim 4\mu\text{m}$ 、直径 $400 \sim 600\text{nm}$ 的微米棒自组装而成的花状结构 ZnO-0[图 2(a)];由图 2(c)可知,花状结构的 ZnO 相邻晶面之间的条纹间距为 0.26nm ,与纤锌矿 ZnO 的(001)晶面间距相对应,表明该条件下 ZnO 优先沿(001)面生长^[11];当加入量为 0.02g ,形貌由棒状向球状改变,整个微球表面结构是由纳米片自组装成 $2 \sim 4\mu\text{m}$ 的微纳多级结构 ZnO-1[图 2(d)];由图 2

(e)可见,中心区域与边缘区域有明显的暗浅颜色之分,壳层厚度约为 500nm,说明该条件下制备得到了空心微球 ZnO-1。柠檬酸钠加入量为 0.04g 时,可以得到直径约为 2~3 μm 且表面比较光滑的微球 ZnO-2[图 2(g)];由图 2(h)可见,该条件下得到表面比较光滑,壳层厚度约为 330nm 的核壳结构。由图 2(f)和图 2(i)可知,当加入柠檬酸钠时,ZnO 相邻晶面之间的晶格条纹为 0.28nm,与纤锌矿 ZnO 的(100)晶面间距相匹配,说明加入柠檬酸钠后,晶粒主要沿(100)面生长^[12]。因此,当存在一定量柠檬酸根离子时,可以有效抑制 ZnO 微米晶沿着[001]方向的生长,有助于其在[100]的生长,降低了体系表面能,从而形成 ZnO 微球^[13]。

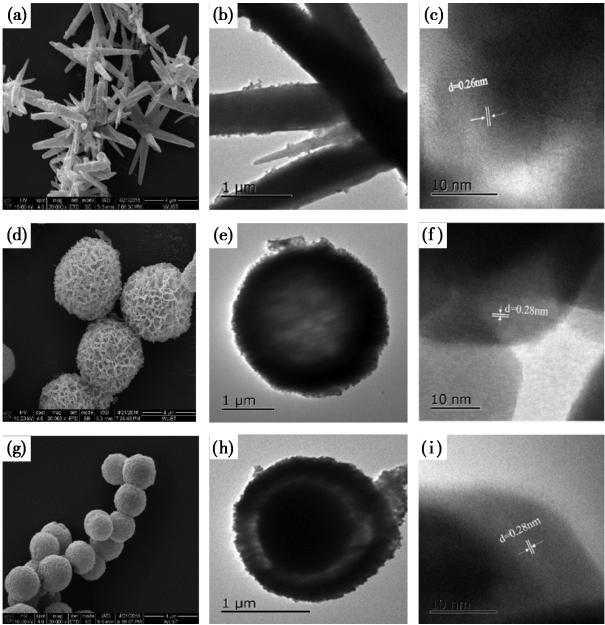


图 2 不同柠檬酸钠加入量所制 ZnO 的 FE-SEM(a,d,g)、TEM(b,e,h)和 HRTEM(c,f,i)图
[(a,b,c)ZnO-0;(d,e,f)ZnO-1;(g,h,i)ZnO-2]

2.3 比表面积(BET)分析

表 1 列出了 ZnO-0、ZnO-1 和 ZnO-2 的 BET 比表面积和孔体积。由表可知,与其他两种形貌相比较,ZnO-1 具有更大的比表面积(22.53 m^2/g)和孔体积(0.093 cm^3/g),提供了更多的活性位点,有利于有机染料 MB 在 ZnO 表面的吸附,进而有效提高了光催化活性。

表 1 不同形貌的 BET 比表面积和孔体积

样品	BET/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZnO-0	0.95	0.003
ZnO-1	22.53	0.093
ZnO-2	8.34	0.061

2.4 生长机理探究

实验研究发现:六亚甲基四胺作为 pH 缓冲剂,水解后释放 NH_3 再与水反应生成 OH^- , OH^- 进一步与 Zn^{2+} 反应生成 ZnO ^[1]。然而大量的研究^[1,13]表明,在整个过程中,柠檬酸钠并未参加反应生成新物质,只是抑制了 ZnO 微晶沿[001]方向的生长。在无柠檬酸钠的体系中,ZnO 微晶优先沿[001]方向生长呈棒状自组装而成花型结构。但当加入柠檬酸钠时,从而有效抑制了其沿[001]方向的生长,有助于其沿[100]方向生长,当柠檬酸钠加入量为 0.02g 时,溶液中的柠檬酸根离子部分吸附在 ZnO 的[001]晶面上,根据各向同性生长形成短棒状结构,为了降低总表面能,ZnO 纳米颗粒吸附在短棒 ZnO 上同时定向形成 ZnO 纳米片,最后经历自组装过程形成微球。当柠檬酸钠加入量为 0.04g,ZnO [001]被完全吸附,形成 ZnO 纳米颗粒,为了降低体系总表面能,ZnO 纳米颗粒在柠檬酸钠辅助剂的作用下通过层层自组装形成实心球,在此过程中,实心球内部粒子会比球外部尺寸小,结晶度也会低,基于 Ostwald 熟化机理,内部粒子则会向外部转移,所以反应一定时间后形成核壳结构微球^[9]。这一过程说明柠檬酸钠的存在是形成微球的关键因素。

2.5 光催化性能分析

试样在氙灯模拟太阳光下降解 MB 的降解率变化情况图 3(a)所示。由图可知,在无催化剂的条件下,60min 后 MB 溶液仅降解了 12%,ZnO-0、ZnO-1 和 ZnO-2 在光照条件下相同时间的降解率分别达到 92%、98%和 57%。

试样降解 MB 的一级动力曲线如图 3(b)所示。由图可知,不同形貌 ZnO 光催化降解 MB 的一级动

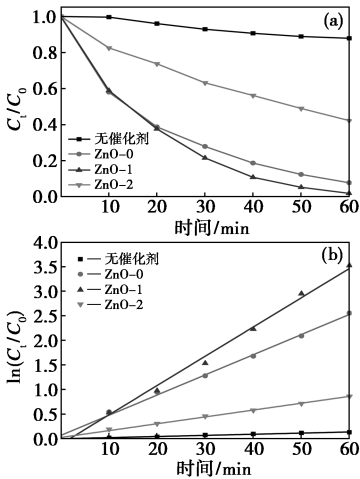


图 3 不同形貌 ZnO 在氙灯模拟太阳光下降解 MB 溶液的降解率(a)及一级动力学曲线图(b)

力学速率常数为: $\text{ZnO-1} (0.05952\text{min}^{-1}) > \text{ZnO-0} (0.04101\text{min}^{-1}) > \text{ZnO-2} (0.01393\text{min}^{-1})$ 。

ZnO-0 与 ZnO-2 相比,表现出良好的光催化活性,可能是因为不同形貌 ZnO 的光催化活性与晶面的生长方向有一定的关系,棒状花型结构优先沿正极性较强的(001)晶面生长,有利于吸附 OH^- ,从而促进 ZnO 的 $\cdot\text{OH}$ 的生成,进而表现出较好的光催化效果^[14]。对于晶型生长方向一致的 ZnO-1 和 ZnO-2 相比较, ZnO-1 具有较高的光催化活性。由相关文献报道,分析原因主要有以下几方面:(1)因为其具有较高的比表面积,有利于 MB 在催化剂表面的吸附,两者的比表面积如表 1 所示,其降解速率与比表面积的大小保持一致;(2)空心微球内部空穴也可能有助于 MB 溶液在催化剂中的扩散速率和光在内部空穴中的反射机率,从而提高了光的利用率^[15]。

3 结论

采用一步水热法,以柠檬酸钠为辅助剂,通过改变其加入量来控制样品的形貌,从微米棒状自组装的花型结构、空心微球到核壳结构的 ZnO 。光催化结果显示:形貌对光催化降解率影响很大,与其他两种形貌相比较发现, ZnO-1 对 MB 溶液具有更好的光催化效果,在氙灯模拟太阳光条件下,60min 后降解率可以达到 98%。这一现象主要是因为其内部特有的空穴和比较大的比表面积。所以,在对有机染料污水处理方面有更好的前景。

参考文献

- [1] 孙勇疆,王莉,蒋学会,等.蓝光发光性能优异的氧化锌空心微球的制备及表征[J].无机材料学报,2013,28(2):184-188.
- [2] Weng Y C.Composition optimization of ZnO -based photocatalyst arrays by scanning electrochemical microscopy and the characterization of efficient photocatalysts[J].Hydrog Energy,2015,40(8):3238-3248.
- [3] 韩帅,王海芳,侯彬,等.水热合成法制备光催化剂氧化锌及光

降解效果[J].化工新型材料,2015,43(1):173-181.

- [4] Yin H H, Yu K, Song C Q, et al.Synthesis of Au-decorated $\text{V}_2\text{O}_5 @ \text{ZnO}$ heteromicrostructures and enhanced plasmonic photocatalytic activity[J].ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(17):14851-14860.
- [5] 吴建锋,张敏,徐晓虹,等. ZnO 微晶晶面与其光催化性能的关系[J].硅酸盐学报,2009,37(6):1038-1043.
- [6] 师兰.新型吸附材料的制备及对重金属离子和染料吸附性能研究[C].长春:吉林大学,2014.
- [7] Ghosh S,Ghosh M,Seibt M, et al.Detection of quantum well induced single degenerate-transition-dipoles in ZnO nanorods [J].Nanoscale,2016,8(5):2632-2638.
- [8] Li S, Liu T, Zhang Y, et al.Hydrothermal synthesis of the sealed ZnO nanotube and its growth mechanism[J].Materials Letters,2015,143(5):12-15.
- [9] Fang L,Zhang B,Li W, et al.Time-dependent control of phase and morphology transformation of porous ZnO hollow microspheres by a facile one-step solution route [J].RSC Adv, 2014,4(14):7167-7173.
- [10] Samaras T,Christ A,Kuster N.Porous $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ hollow spheres: synthesis, characterization, and applications in gas sensing[J].Mater Chem A,2014,2(41):17683-17690.
- [11] Ge L,Jing X,Wang J.Trisodium citrate assisted synthesis of ZnO hollow spheres via a facile precipitation route and their application as gas sensor [J].Mater Chem, 2011, 21(29): 10750-10754.
- [12] 朱世步.纳米氧化锌的可控制制备及其光伏性能的研究[C].成都:西南交通大学,2014.
- [13] Bao Y, Wang C, Ma J, Morphology control of ZnO microstructures by varying hexamethylenetetramine and trisodium citrate concentration and their photocatalytic activity[J].Mater Design,2016,101(5):7-15.
- [14] Chu D, Masuda Y, Ohji T, Formation and photocatalytic application of ZnO nanotubes using aqueous solution[J].Langmuir,2010,26(4):2811-2815.
- [15] Li H X,Bian Z F,Zhu J, et al.Mesoporous titania spheres with tunable chamber stucture and enhanced photocatalytic activity [J].Chem Soc,2007,129(27):8406-8407.

收稿日期:2016-10-11

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org