

纳米 ZnO/电气石复合粉体的制备 及其对亚甲基蓝光催化性能的研究

何登良 张蓝心 舒小元 刘树信

(绵阳师范学院化学与化学工程学院, 绵阳 621000)

摘 要 以 NaOH、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和电气石为原料, 采用室温固相法制备纳米 ZnO/电气石复合粉体。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对复合粉体的物相及形貌进行了表征, 并考察了复合粉体对亚甲基蓝的光催化降解性能。实验结果表明, 纳米 ZnO 可紧密地包覆在电气石表面形成 ZnO/电气石复合粉体。光催化降解实验、紫外-可见漫反射光谱、荧光光谱分析等测试表明, 添加电气石粉体可有效地提高 ZnO/电气石复合粉体的光吸收能力、荧光发射能力以及对亚甲基蓝的光催化降解性能。

关键词 纳米 ZnO, 电气石, 亚甲基蓝, 光催化

Preparation of nano-ZnO/tourmaline composite powder and its photocatalytic property on methylene blue

He Dengliang Zhang Lanxin Shu Xiaoyuan Liu Shuxin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Mianyang Normal University, Mianyang 621000)

Abstract With NaOH, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and tourmaline as raw materials, nano-ZnO/tourmaline composite powders were prepared by solid state method at room temperature. The phase and morphology of powders were characterized by X ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM), and the photocatalytic degradation performance on methylene blue was investigated. The experimental results showed that the surface of tourmaline can be tightly coated by nano ZnO to form composite powders. Combined the UV-Vis and fluorescence spectroscopy with fluorescence spectrum analysis, the optical absorption and fluorescence emission ability of powders can be improved. The photocatalytic degradation of composite powders on methylene blue can be improved.

Key words nano-ZnO, tourmaline, methylene blue, photocatalysis

纳米 ZnO 是禁带宽度为 3.4eV 的半导体氧化物, 属六方纤锌矿结构, 光生电子-空穴对(即激子)结合能高达 $60\text{meV}^{[1-3]}$ 。纳米 ZnO 因其在光、电、磁等方面具备独特的性能, 已被广泛应用于发光材料^[4]、晶体管^[5]、导电材料^[6]、光催化^[7]等领域。纳米 ZnO 作为光催化材料已被广泛研究^[8], 但作为一种半导体催化剂, 纳米 ZnO 也有其无法避免的缺陷, 如电子-空穴对易复合、自身粒径小易团聚、不易回收利用等问题。目前国内外广泛采用离子掺杂^[9]、贵金属沉积^[10]、载体负载^[11]等方式提高半导体型光催化剂对有机污染物的光催化效率。其中天然矿物负载是其中一种常见的有效方式, 如牟柏林等^[12]利用天然沸石负载 SnO_2/ZnO 制备光催化材料; 朱路平等^[13]制备了一种多壁碳纳米管-ZnO 光催化复合材料; 成莉燕等^[14]采用共沉淀法制备了负

载型复合光催化剂 $\text{ZnO}/\text{SnO}_2/\text{PG}$; 王爱华等^[15]以火山岩为载体, 通过溶胶-凝胶法经高温煅烧制备了火山岩负载 ZnO 复合光催化剂; 张培良^[16]在多孔 SiO_2 及其表面负载 ZnO 并研究了其光催化性能; 钱红梅等^[17]采用水热法制备了 ZnO/TiO_2 复合纳米粉体。而电气石是一种天然的环状硅酸盐矿物, 具有热释电性^[18]、压电性^[19]、自发极化性^[20]等特性, 具备远红外辐射^[21-22]、释放空气负离子^[23]、水体净化^[24]等功能。国内外的研究表明, 由于电气石具有自发极化效应, 可以有效地抑制半导体光催化剂如 TiO_2 的光生电子空穴的复合, 提高半导体型光催化剂的性能^[25-27]。

本研究采用室温固相法制备纳米 ZnO/电气石复合粉体, 并采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、固体荧光光谱、紫外-可见漫反射等测试方法对复合粉

体进行了表征与分析,同时以亚甲基蓝为降解对象考察了复合粉体的光催化降解性能。

1 实验部分

1.1 材料

实验所用试剂七水硫酸锌、氢氧化钠、无水乙醇、亚甲基蓝,均为分析纯;电气石取自广西。

1.2 复合粉体的制备

称取一定量的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和电气石粉体于玛瑙研钵中,混合研磨 3~4min,使其混合均匀,此时再加入过量的 NaOH,三者混合,研磨 40min 后用蒸馏水、无水乙醇各洗涤抽滤 3 次,室温下自然风干,得到复合产物。

1.3 分析与表征

X 射线衍射分析在日本理学 D/max 1400 型 X 射线衍射仪上进行测定;扫描电子显微分析在德国蔡司 EVO-18 型扫描电子显微镜上完成;荧光光谱曲线使用美国珀金埃尔默公司 LS-55 型荧光分光光度计进行测试;紫外-可见吸收光谱曲线采用北京普析 T6 新世纪型紫外-可见分光光度计进行测试;紫外-可见漫反射光谱采用日本岛津 UV-3700 型固体紫外-可见分光光度计进行测试。

1.4 光催化实验

取一定浓度的亚甲基蓝溶液 30mL 置于 50mL 石英试管中,加入一定质量的纳米 ZnO/电气石复合粉体,于暗环境下搅拌若干分钟,然后在光催化反应器中(汞灯)光照反应一定时间,反应结束后静置 10min,取清液在转速为 8000r/min 下离心 10min,然后取上清液于紫外-可见分光光度计在波长为 664nm 处测试亚甲基蓝的浓度,采用式(1)计算光催化剂对亚甲基蓝的降解效率。

$$\eta\% = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为亚甲基蓝的初始浓度,mg/L; C_t 为清液中的亚甲基蓝浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 复合粉体的物相与形貌分析

纳米 ZnO/电气石复合粉体的 X 射线衍射谱图见图 1。从图 1(a)可以得知,复合粉体在 $2\theta = 31.79^\circ$ 、 34.39° 、 36.24° 、 47.56° 、 56.58° 、 62.85° 和 69.09° 出现了明显的衍射峰,这些衍射峰与 JCPDS No. 36-1451 记载的纯 ZnO 及其实测衍射峰一致,说明复合粉体的主要物相为六方 ZnO。同时也发现复合粉体的 X 射线衍射图中还出现了其他杂质

峰,这些衍射峰是由添加到复合粉体中的电气石所产生的,但由于电气石仅有 4% 的含量,其衍射峰强度相对较弱。根据 X 射线衍射分析,复合粉体的主要物相为 ZnO 和少量电气石。由图 2 可以明显看到,复合粉体主要为形状规则的片状纳米 ZnO 晶体,同时在 SEM 图中也可观察到微米级的电气石颗粒,在电气石颗粒表面覆盖有纳米级的片状 ZnO,说明含量较低的电气石被大量纳米 ZnO 包覆。

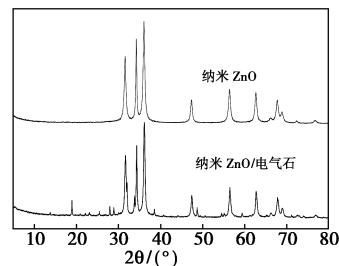


图 1 纳米 ZnO/电气石复合粉体的 XRD 谱图

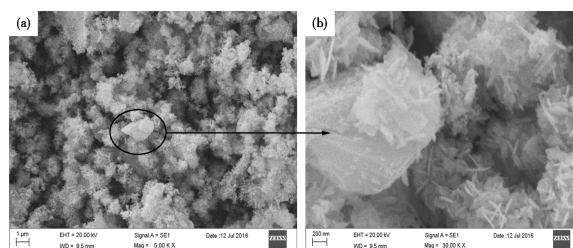


图 2 纳米 ZnO/电气石复合粉体的 SEM 图
[(a)5000 倍;(b)30000 倍]

2.2 复合粉体对亚甲基蓝的光催化降解性能

图 3 为紫外光照射、紫外光照射+ZnO、紫外光照射+纳米 ZnO/电气石复合粉体对亚甲基蓝降解一定时间后的紫外-可见吸收光谱图。从图 3 可知,加入催化剂之后,亚甲基蓝在 664nm 和 292nm 两处主要吸收峰的吸光度明显降低。通过对比发现,在相同的实验条件下,纳米 ZnO/电气石复合粉体对亚甲基蓝的降解能力最强,说明加入一定量的电气石提高了复合粉体的光催化性能。

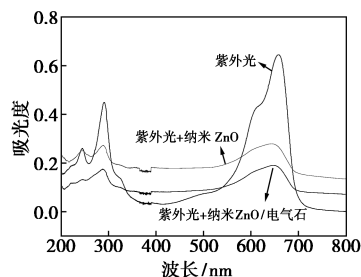


图 3 纳米 ZnO/电气石复合粉体对亚甲基蓝降解后的紫外-可见吸收光谱图

图 4 为复合粉体与纯纳米 ZnO 的紫外-可见漫

反射光谱图。由图4可知,在波长为200~390nm之间,纯纳米ZnO和纳米ZnO/电气石复合粉体对紫外光的反射率基本相同,说明两种粉体对该波长范围的紫外光具有相同的吸收能力。当入射光波长为390~800nm之间时,纳米ZnO/电气石复合粉体对入射光的反射率明显低于纯纳米ZnO,即纳米ZnO/电气石复合粉体对该波长范围的入射光具有更好的吸收效果。

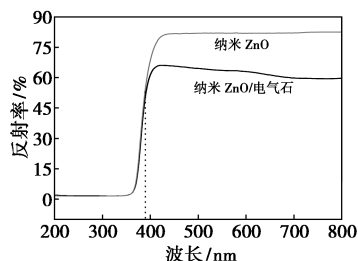


图4 纳米ZnO/电气石复合粉体的紫外-可见漫反射光谱图

图5为纳米ZnO/电气石复合粉体与纳米ZnO的荧光光谱对比图。由图5(a)可知,纳米ZnO/电气石复合粉体的激发波长较纳米ZnO向右偏移,291~390nm之间的入射光激发纳米ZnO/电气石复合粉体发射的荧光强度高于纯纳米ZnO 16%。研究表明,ZnO的紫外光区发射一般归属于ZnO的本征发射,来自ZnO价带发射引起的激子复合^[28],而可见光区的发射一般归属于晶体缺陷^[29],从图5(b)可以看出,纳米ZnO和纳米ZnO/电气石复合粉体的荧光发射光谱曲线基本相似但不尽相同,在350~518nm的范围内,纳米ZnO的荧光发射强度低于纳米ZnO/电气石复合粉体,后者的荧光强度较前者提升了24%。荧光发射光谱表明,电气石粉体的引入可使纳米ZnO的荧光效率提升,主要原因可能是由于电气石是一种自发极性矿物,电气石的引入可使纳米ZnO在光照射条件下产生更多的电子空穴和晶体缺陷,从而提高了其荧光转换效率。

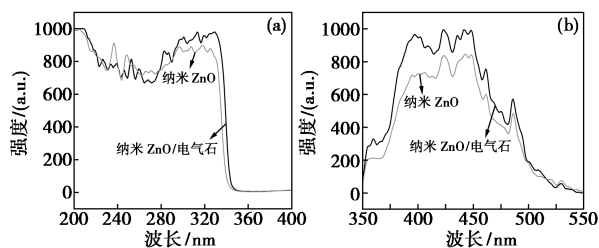


图5 纳米ZnO/电气石复合粉体的荧光光谱图

[(a)激发光谱(荧光波长450nm);

(b)荧光光谱(激发波长330nm)]

通过以上测试可知,添加电气石之后纳米ZnO

粉体对光的吸收能力、荧光效率均有一定程度的提高。结合文献报道,由于电气石具有一定的自发极化性质,其自发电极可以有效抑制半导体光催化剂的光生电子空穴的复合^[25-27],因此本研究在ZnO的合成过程中,添加一定比例的电气石粉体制备ZnO/电气石复合粉体,可进一步优化纳米ZnO光催化性能,但其机理有待于进一步深入研究。

图6为时间对复合粉体降解性能的影响。由图6可知,纳米ZnO在30、60、90、120、150、180min光照时间下,对亚甲基蓝的降解率分别为66.59%、77.96%、79.56%、89.63%、91.46%、93.41%。实验制备的纳米ZnO/电气石复合粉体在相同光照时间下,对亚甲基蓝的降解率分别为71.58%、86.17%、90.64%、95.01%、95.24%、95.52%。图7为复合粉体的一级动力学拟合图。由图7可知,纳米ZnO/电气石复合粉体对亚甲基蓝的降解速率与时间 t 具有一定的线性相关性,符合准一级动力学规律,降解速率与反应时间成正比,回归方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.01153t + 1.19951$, $R^2 = 0.94181$ 。

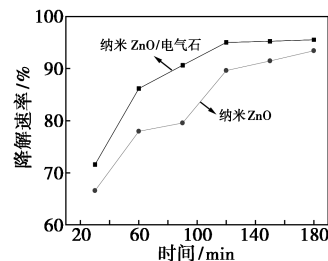


图6 时间对复合粉体降解性能的影响

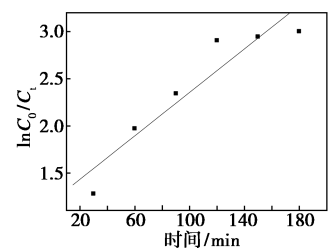


图7 复合粉体的光催化动力学曲线图

图8为实验条件对复合粉体光催化性能的影响。由图8(a)可知,复合粉体对亚甲基蓝的降解率随溶液pH的增大逐渐增大,当 $\text{pH} > 8$,降解率反而减小,故溶液的最佳pH为8。图8(b)表明,复合粉体对亚甲基蓝的降解率随亚甲基蓝溶液浓度的增加而减小。图8(c)表明,复合粉体对亚甲基蓝的降解率随粉体添加量的增加而增大,但当复合粉体的添加量达到0.125g后,其降解率增加不明显,故催化剂的最佳使用量为0.125g。

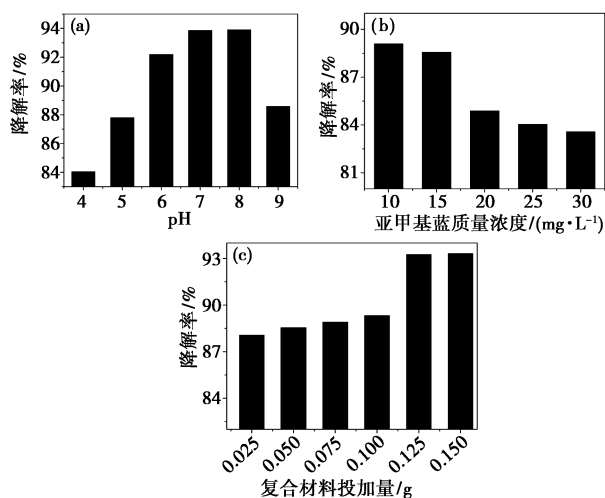


图 8 实验条件对复合粉体光催化性能的影响

[(a)pH 的影响; (b)亚甲基蓝质量浓度的影响;

(c)复合粉体投加量的影响]

3 结论

通过室温固相制备了纳米 ZnO/电气石复合粉体,通过 XRD、SEM、紫外-可见漫反射等手段对产品进行表征,并考察了复合粉体对亚甲基蓝的光催化性能,得到以下结论:

(1)纳米 ZnO 可紧密地包覆在电气石表面形成 ZnO/电气石复合粉体。

(2)添加电气石可有效地提高纳米 ZnO/电气石复合粉体的光吸收能力和荧光发射能力。

(3)电气石粉体可有效地提升纳米 ZnO 对亚甲基蓝的光催化性能。

(4)实验结果可为纳米 ZnO 的光催化性能优化提供一定的参考。

(5)纳米 ZnO 光催化性能提升的机理需进一步深入探讨和研究。

参考文献

- [1] Hsu Y F, Xi Y Y, Kai H T, et al. Undoped *p*-type ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(7): 1020-1030.
- [2] Izyumskaya N, Avrutin V, Alivov Y I, et al. Preparation and properties of ZnO and devices [J]. *Physica Status Solidi*, 2007, 244(244): 1439-1450.
- [3] Ma J G, Liu Y C, Xu C S, et al. Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO₂ matrix by reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(10): 249.
- [4] 廖臣兴, 王银海, 胡义华, 等. Eu 和 Dy 包覆纳米 ZnO 的发光特性的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(5): 1185-1188.
- [5] 张俊艳, 邓天松, 沈昕, 等. 单根掺杂氧化锌纳米线场效应晶体管的电学及光学特性 [J]. *物理学报*, 2009, 58(6): 4156-

4161.

- [6] 熊瑜, 郑冀, 李燕, 等. Al 掺杂纳米氧化锌导电粉的性能与结构 [J]. *材料工程*, 2012(9): 70-73.
- [7] 吕华, 姜聚慧, 刘玉民, 等. 纳米 ZnO 光催化剂的制备及性能研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 47-50.
- [8] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型 ZnO 基纳米复合光催化材料的研究进展 [J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 129-137.
- [9] 刘英, 梁英. 水热合成 Fe³⁺ 掺杂 ZnO 复合材料及其光催化活性 [J]. *应用化学*, 2009, 26(10): 1247-1249.
- [10] 井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 等. Pd/ZnO 和 Ag/ZnO 复合纳米粒子的 SPS 和 XPS 研究 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(8): 754-758.
- [11] 佟皓, 张洪林, 李长波, 等. 多孔矿物负载纳米 TiO₂ 光催化材料的研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 2011(9): 1-3.
- [12] 牟柏林, 侯天意, 霍丽娟, 等. 天然沸石负载 ZnO/SnO₂ 复合半导体的光催化活性 [J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(11): 1366-1370.
- [13] 朱路平, 黄文姬, 马丽丽, 等. 多壁碳纳米管负载 ZnO 纳米复合材料的制备及其光催化性能研究 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2009, 26(2): 87-93.
- [14] 成莉燕, 杨武, 薛再兰, 等. 坡缕石负载 ZnO/SnO₂ 光催化剂的制备及光催化性能研究 [J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 44(4): 86-90.
- [15] 王爱华, 刘杰民, 车平. 火山岩负载 ZnO 的光催化性能稳定性及其回收利用研究 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9): 166-168.
- [16] 张培良. 稻壳制备多孔二氧化硅及其表面负载 ZnO 光催化性能研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014.
- [17] 钱红梅, 李燕, 郝成伟. 高岭土负载氧化锌/氧化钛制备光催化功能材料的研究 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(2): 18-21.
- [18] 刘志国. 热处理对电气石粉体表面自由能的影响研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2007.
- [19] Lang S B. The history of pyroelectricity: from ancient greece to space missions [J]. *Ferroelectrics*, 1999, 230(1): 99-108.
- [20] 冀志江. 电气石自发极化及应用基础研究 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2003.
- [21] 董颖. 电气石红外辐射特性与 Zeta 电位研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2005.
- [22] 杨如增, 杨满珍, 廖宗廷, 等. 天然黑色电气石红外辐射特性研究 [J]. *同济大学学报*, 2002, 30(2): 183-189.
- [23] 韩跃新, 任飞, 印万忠, 等. 内蒙东部黑电气石释放负离子特性研究 [J]. *矿冶*, 2004, 13(1): 94-96.
- [24] 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕, 等. 电气石对含 Cu²⁺ 废水的净化原理探讨 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21(2): 192-195.
- [25] Rakesh R Y, Xu Huifang. Incorporating strong polarity minerals of tourmaline with semiconductor titania to improve the photo splitting of water [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(2): 532-539.
- [26] 冯艳文. 电活性矿物材料表面光催化功能膜研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
- [27] 高如琴, 吴洁琰, 郝丹迪, 等. 电气石对纳米二氧化钛结构及光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(7): 920-925.
- [28] Zou B, Liu R, Wang F, et al. Lasing mechanism of ZnO nanowires/nanobelts at room temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(26): 12865-12873.
- [29] Li C, Hong G, Wang P, et al. Wet chemical approaches to patterned arrays of well-aligned ZnO nanopillars assisted by monolayer colloidal crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(5): 891-897.

收稿日期: 2018-03-27