

纳米 ZnO 的制备及光催化性能研究

张慧勇

(洛阳理工学院材料科学与工程学院, 洛阳 471023)

摘 要 纳米 ZnO 因其优良的特性而在光催化、橡胶、医药和化妆品行业等方面有广泛的应用。采用水热法、直接沉淀法、固相法和溶胶-凝胶法等 4 种方法制备了纳米 ZnO。利用 X 射线衍射仪对试样进行物相分析, 使用 jade 软件进行数据分析, 并计算分析样品的平均粒径, 结果显示样品的粒径均小于 50nm。使用甲基蓝和甲基橙作为光催化对象进行纳米 ZnO 的光催化实验, 检测不同制备方法对所制纳米 ZnO 在阳光照射下光催化能力大小的影响, 并通过紫外-可见分光光度计测试实验前后试剂的吸光度。结果表明纳米 ZnO 能催化甲基蓝和甲基橙褪色, 且对甲基蓝的脱色效果更为显著。

关键词 纳米 ZnO, 光催化, 制备

Study on preparation and photocatalytic property of nano ZnO

Zhang Huiyong

(School of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology,
Luoyang 471023)

Abstract Because of its excellent properties, the nano ZnO have a lot of applications in photocatalysis, rubber, medicine and cosmetics. Four methods were employed to prepare nano ZnO, including hydrothermal method, direct precipitation method, solid phase method and sol-gel method. The samples from the above methods were characted by XRD instrument. The data was analyzed by using jade software and the average particle size were calculated. The results showed that the particle size was less than 50nm. Using methylene blue and methyl orange as testing agent for photocatalytic experiment of nano ZnO, the catalytic ability of nano ZnO by different preparation methods were determined in the sun light. The absorbance of the reagent before and after the experiment was tested by UV-Vis spectrophotometer. The results showed that the nano ZnO could catalyze the discoloration of methyl blue and methyl orange, and the discoloration effect of methyl blue was more significant.

Key words nano ZnO, photocatalysis, preparation

纳米材料是一门新兴学科。自 2005 年 4 月 1 日起, 世界上第一次通过国家标准形式发布的有关纳米高新技术方面的标准^[1]开始正式实施, 其中就包括纳米 ZnO。而随着纳米级材料研究的兴起, 有关纳米 ZnO 的研究也越来越被关注。

ZnO 是一种优良的半导体材料, 它具有良好的光电特性和压电特性, 同时也因为价格廉价、对环境损害较小, 近年来受到国内外研究专家的广泛青睐, 它在催化、电子和光电等领域已有广泛的应用^[2-5]。而不同的制备方法^[6]以及不同的制备过程使得纳米 ZnO 在尺寸大小、表面物理性质、质量稳定性、颗粒间密集程度、粗糙度、分散度以及其保存运输等方面

都会有很大的差异, 纳米 ZnO 颗粒的尺寸只有达到性能要求的颗粒尺寸, 才能使得其具有更大的利用价值。由文献^[7]可知, 用来制造气体传感器、压电材料、压敏电阻、高效催化剂、磁性材料和塑性薄膜的纳米 ZnO, 其尺寸需处于一定范围内才能发挥纳米 ZnO 的特性。纳米 ZnO 的制备有多种方法, 每种制备方法因其原料选择、制备原理、影响因素、操作过程等方面的影响, 使制备出来的纳米 ZnO 样品在形貌、粒径大小以及性能等方面产生优劣不同的效果。研究表明^[8]纳米 ZnO 由于其比表面积较大, 且表面原子配位不全, 导致其表面有很多的活性位置, 形成的原子台阶也凹凸不平, 反应接触面积也

基金项目:国家自然科学基金(51302128); 洛阳理工学院博士启动基金(2011BZ02)

作者简介:张慧勇(1979-), 女, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料的教学与研究。

由此增大。这些都是纳米 ZnO 比其他普通催化剂具有良好光催化性能的原因。纳米 ZnO 与普通粒子相比较,它几乎不引起光的散射属于一种自激活的半导体材料,同时由于其大的比表面积和比较宽的能带使得纳米 ZnO 具备良好的光催化性能。纳米 ZnO 作为光催化剂在使用时是指在一定程度的太阳光或者紫外灯光照射下,使如甲基橙试剂、亚甲基蓝试剂或者其他光催化降解对象快速褪色的现象。但是不同的制备方法所得的纳米 ZnO 的物理及化学性质会有所不同,因此在光催化方面也有所影响。

因此需要通过多次实验去探究验证不同制备方法以及制备过程对纳米 ZnO 光催化性能的影响,由此找到能使纳米 ZnO 发挥最好光催化性能的制备方法。本课题组是为了探索简单、有效的可用于光催化的纳米 ZnO 的制备方法,通过探究使用不同制备方法所制样品在光催化性能方面的差别,找出光催化性能较好的制备方法,分别考察了水热法、直接沉淀法、固相法和溶胶-凝胶法对制备纳米 ZnO 光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓氨水(分析纯,质量分数为 28%),洛阳市化学试剂厂;乙醇(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;醋酸锌(分析纯),天津市四通化工厂;聚乙二醇 6000(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯),洛阳市化学试剂厂;碳酸氢钠(分析纯),洛阳昊华化学试剂有限公司;草酸(分析纯),天津市科盟化工工贸有限公司;去离子水,自制。

箱式电阻炉(SX-12-10M 型,额定温度为 1000℃)、电阻炉温度控制器(KSJ-12-12 型),中国上海电机公司实验电炉厂;电子恒温不锈钢水浴锅(HHS-1S 型),上海市南阳仪器有限公司;高温反应釜(工作温度 $\leq 220^{\circ}\text{C}$),巩义市城区众合仪器供应站;电子分析天平(FA1004B 型,0.1mg~100g),上海越平科学仪器有限公司;磁力加热搅拌器(CJ178-1 型),金坛市大地自动化仪器厂;干燥箱(101-2 型,最高温度可达 300℃,加热功率为 3.6kW),上海市宝验仪器厂;离心机(80-2 型),常州市华普达教学仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(TU-1810 型),北京普析通用仪器有限责任公司;X 射线衍射

仪(XRD,D8 Focus 型),德国布鲁克公司。

1.2 纳米 ZnO 的制备

水热法:称取醋酸锌 10.9623g 溶于 100mL 去离子水中,称取 10.2824g 聚乙二醇加入到醋酸锌溶液中,用玻璃棒搅拌至二者完全溶解,此时会产生大量泡沫。再用天平称取 12.2030g 氢氧化钠粉末加入到上述溶液中。将上述溶液转移到高压反应釜中进行密封,将密封好的高压反应釜置于干燥箱内 120℃保温 8h,在室内放置 20h 左右待其自然冷却后可得到白色沉淀物。用去离子水将沉淀洗涤 3 次左右,再用无水乙醇洗涤 1 次,将洗涤好的样品放在坩埚内置于干燥箱内 120℃干燥 3h,再将干燥好的样品放在电炉中 700℃煅烧 1h(从温度升高到 700℃开始计时),待样品自然冷却后,将样品取出即可得到淡乳黄色纳米 ZnO。

沉淀法:称取 10.9817g 醋酸锌溶于 500mL 去离子水中,再称取 8.1743g 氢氧化钠溶于 200mL 去离子水中。溶解后,将醋酸锌溶液置于磁力加热搅拌器上进行搅拌的同时,把氢氧化钠溶液逐滴加入到醋酸锌溶液中,静置生成沉淀。称取 1.5815g 碳酸氢钠加入到上述溶液中,使用磁力搅拌器剧烈搅拌 30min(由于得到的是絮状物过于浓稠,因此在磁力搅拌器搅拌期间需要手动搅拌 2—3 次),静置 30min 后真空抽滤得到白色固体,置于烘箱内 120℃干燥 2h,得到白色前驱体,在研钵内将前驱体研磨成粉末,再用去离子水和无水乙醇分别将产物洗涤 2—3 次,离心分离,干燥后的样品置于 550℃煅烧处理,待自然冷却后发现样品中有黑色物质,调整温度到 700℃继续煅烧 1h,得到淡乳黄色固体 ZnO。

固相法:分别称取 10.9725g 醋酸锌和 6.3717g 草酸,将两者放在研钵中充分研磨,再将样品置于干燥条件下静置 12h,让草酸与醋酸锌充分反应,之后用去离子水和无水乙醇洗涤产物 3—4 次左右,再将洗涤好的产物放在干燥箱内 120℃干燥 2.5h,取出产物放入电阻炉中 700℃煅烧 1h(从炉内温度升到 700℃开始计时)可得到纳米 ZnO 样品。

溶胶-凝胶法:称取 8.9206g 醋酸锌溶于 68mL 去离子水中,称取 15.0872g 草酸固体颗粒溶于 140mL 无水乙醇中。将醋酸锌溶液放在磁力加热搅拌器上加热到 65℃左右,边搅拌边缓缓加入草酸溶液,生成白色悬浊液,继续搅拌 10min 使两者完全反应。将上述悬浊液放在烘箱内 75℃保温 5h,接

着调整温度到 60℃ 进行干燥处理 20h。把得到的固体置于电阻炉中 500℃ 煅烧 4h,待样品冷却到室温后取出样品,放在研钵中研磨成粉末状。

1.3 XRD 测试

通过 XRD 分析材料物相组成和晶粒尺寸,Cu K α 射线,管电压 40kV,管电流 30mA,步长 0.02°,扫描范围 10~80°。

1.4 光催化性能测试

为了研究样品的光催化性能,分别使用甲基蓝试剂与甲基橙试剂作为光催化研究对象进行纳米 ZnO 的光催化实验。

(1)甲基蓝溶液的光催化实验:配制 19.5mg/L 甲基蓝溶液,吸取部分甲基蓝溶液放在分光光度计中测量吸光度,测定波长为 $\lambda = 660\text{nm}$ 。所用甲基蓝溶液分为两份,每份 100mL,其中一份加入 0.1093g 纳米 ZnO,另外一份则不加纳米 ZnO 作为空白实验进行对比。将两个烧杯同时放在太阳光下进行反应,20min 后测定两者吸光度。记录实验前后溶剂吸光度,并进行数据分析。

(2)甲基橙溶液的光催化实验:配制 13mg/L 甲基橙溶液,用紫外-可见分光光度计在波长 $\lambda = 460\text{nm}$ 测定样品甲基橙溶液吸光度。同样将甲基橙溶液分成 2 份,每个烧杯中均为 100mL 甲基橙试剂,其中一个烧杯不放任何催化剂,作为空白实验进行对比,另外一个烧杯中放入 0.1152g 纳米 ZnO 作为催化剂,将两者同时放在太阳光下进行照射,催化进行 2h 后,使用紫外-可见分光光度计测量两个烧杯中溶液的吸光度。记录实验前后试剂的吸光度并进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

水热法、直接沉淀法、固相法(洗涤处理)和溶胶-凝胶法所制纳米 ZnO 的 XRD 谱图见图 1。由图可知,4 种样品均为六方晶系的纳米 ZnO。

由谢乐公式 $D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$ ($\theta = T$) 计算实验所制纳米 ZnO 的平均粒径,结果见表 1。

表 1 制备方法对 ZnO 粒径的影响

制备方法	水热法	沉淀法	固相法(洗涤处理)	溶胶-凝胶法
平均粒径/nm	43.07	33.95	36.14	31.20

由表可见,4 种制备方法所得样品的粒径相差不大,都处于 50nm 以下。其中通过水热法所制样

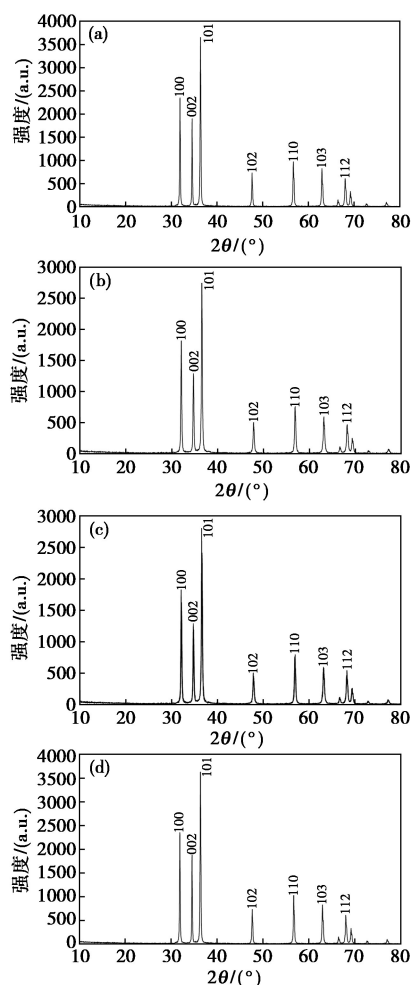


图 1 水热法(a)、直接沉淀法(b)、固相法(洗涤处理)(c)和溶胶-凝胶法(d)所制纳米 ZnO 的 XRD 谱图

品的粒径最大 43.07nm,固相法次之,有 36.14nm,而溶胶-凝胶法所制样品的粒径最小,只有 31.20nm,即通过以上 4 种方法都能成功制备出纳米级 ZnO。

2.2 ZnO 光催化性能分析

制备方法对 ZnO 光催化性能的影响见表 2。

表 2 制备方法对 ZnO 光催化性能的影响

制备方法	甲基蓝脱色率/%	甲基橙脱色率/%
水热法	99.53	15.19
沉淀法	76.21	17.60
固相法(洗涤)	96.26	13.01
固相法(未洗涤)	95.63	16.49
溶胶-凝胶法	63.70	10.61

由表可知,4 种制备方法所得样品对甲基蓝和甲基橙溶液均有催化作用,并且对甲基蓝的光催化效果都比较好,脱色率均在 60% 以上。由表还可

见,水热法所制纳米 ZnO 对甲基蓝的光催化效果最好,20min 就能使甲基蓝的脱色率达到 99% 以上。固相法所制纳米 ZnO 对甲基蓝的催化效果次之,20min 脱色率仍能达到 90% 以上,且制备过程中洗涤处理对催化效果没有太大影响,因此固相法所制纳米 ZnO 的催化效果也不错。直接沉淀法和溶胶-凝胶法所制纳米 ZnO 对甲基蓝的光催化效果相对较弱,经过一段时间的太阳光照射,直接沉淀法所制纳米 ZnO 对甲基蓝的脱色率只有 76% 左右,而溶胶-凝胶法所制纳米 ZnO 对甲基蓝的脱色率仅达到 60% 以上。另外,4 种制备方法所得纳米 ZnO 对甲基橙溶液的光催化效果相差不大,脱色率均不到 20%,均不理想。

3 结论

共采用 4 种方法进行纳米 ZnO 的制备,对制备的纳米 ZnO 进行 XRD 分析并计算平均粒径,使用甲基橙和甲基蓝两种试剂对其光催化性能进行测试。结果发现:

(1)4 种制备方法所得样品的粒径相差不大,都处于 50nm 以下。其中通过水热法制备得到的样品粒径最大为 43.07nm,固相法得到的样品粒径次之,为 36.14nm,由溶胶-凝胶法制备得到的样品粒径最小,为 31.20nm,这说明 4 种方法都能成功制备出纳米级 ZnO。

(2)4 种制备方法所得样品对甲基蓝和甲基橙溶液均有催化作用,并且对甲基蓝的光催化效果都

比较好,脱色率均在 60% 以上;对甲基橙溶液的光催化效果相差不大,脱色率均不到 20%,均不理想。

参考文献

- [1] 魏邵东.纳米氧化锌的现状与发展[J].化工中间体,2006,32(4):45-52.
- [2] Anirudhan T S,Deepa J R.Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photocatalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions[J].Journal of Colloid and Interface Science,2017,490:343-356.
- [3] Banerjee P,Chakrabarti S,Maitra S,et al.Zinc oxide nanoparticles-sonochemical synthesis,characterization and application for photo-remediation of heavy metal[J].Ultrasonics Sonochemistry,2012,19(1):85-93.
- [4] Pietrzyk M A,Stachowicz M,Reszka A,et al.Optical investigations of ZnO/ZnMgO quantum wells in self-assembled Zn-MgO nanocolumns grown on Si(111) by MBE[J].Journal of Luminescence,2016,179:610-615.
- [5] Han Z,Zhang J,Yang X,et al.Synthesis and photoelectric property of poly(3-octylthiophene)/zinc oxide complexes[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2010,94(2):194-200.
- [6] 宋宇涵.纳米氧化锌的制备方法及其光催化性能[J].煤炭与化工,2014,37(11):13-16.
- [7] 祖庸,雷闫盈,王训.纳米氧化锌的奇妙用途[J].化工新型材料,1999,27(3):14-16.
- [8] 朱卫兵.纳米氧化锌的制备及其光催化性能研究[D].上海:华东师范大学,2008.

收稿日期:2017-11-15

(上接第 195 页)

物大多仍处于实验阶段,将其应用于实际工业生产,仍需不断地研究与探索。

参考文献

- [1] Fujishima A,Hondak,Electrochemical photolysis of water at a semiaconductorelectrode[J].Nature,1972,238(5358):37-38.
- [2] 王家恒,宫长伟,付现凯,等.TiO₂ 光催化剂的掺杂改性及应用研究进展[J].化工新型材料,2016,44(1):15-18.
- [3] 刘子传,赵东风,郑经堂,等.金属离子掺杂改性纳米 TiO₂ 的能带结构及其光催化性能[J].硅酸盐学报,2013,41(3):402-408.
- [4] 塔娜,史志铭,王晓欢.铈掺杂二氧化钛 HRTEM 和 XRD 分析[J].热加工工艺,2014,43(18):49-51;55.
- [5] 谢英娜,秦来亮,安胜利,等.纳米 La-TiO₂ 光催化降解甲基橙废水的研究[J].化工新型材料,2013,41(6):169-170.
- [6] 昂源,贺奎,贾方方,等.铈掺杂二氧化钛的制备及其降解亚甲基蓝[J].稀有金属材料与工程,2016,45(1):360-364.
- [7] 郭天中,徐志勇.纳米二氧化钛/硅藻土复合材料制备及光催化性能研究[J].无机盐工业,2017,49(4):79-82.
- [8] 王建枫,王林军,石中亮.硅、铈共掺杂介孔二氧化钛光催化剂的制备及应用性能研究[J].化学研究与应用,2016,28(9):1214-1219.

收稿日期:2017-11-09

修稿日期:2018-12-18