

具有可见光活性的 Na 掺杂 ZnO 光催化剂的制备研究

崔 香 董如林* 陈智栋 金长春

(常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,常州 213164)

摘 要 以二水乙酸锌为锌源、氢氧化钠为沉淀剂和钠源,采用溶液沉淀法和煅烧处理合成了具有可见光活性的 Na 掺杂 ZnO 光催化剂。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及紫外-可见漫反射光谱仪对合成的催化剂样品进行表征。结果表明,Na 掺杂 ZnO 光催化剂的带隙为 3.1 eV,具有可见光吸收活性,添加聚乙二醇合成的催化剂样品经 550℃ 煅烧后表现出较高的活性,在光照时间 70 min 内对亚甲基蓝的降解率达到了 96%。

关键词 沉淀法,氧化锌,可见光吸收,光催化

Preparation of Na-doped ZnO photocatalyst with visible light activity

Cui Xiang Dong Rulin Chen Zhidong Jin Changchun

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou 213164)

Abstract Sodium-doped zinc oxide photocatalysts with visible-light activity were synthesized by a precipitation method and subsequent calcination process using zinc acetate dihydrate as the source of zinc, and sodium hydroxide as the precipitant and the source of sodium. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-Vis diffuse reflectance. The results indicated that the sodium-doped zinc oxide with a band gap of 3.1 eV had visible light activity, and that the product synthesized with polyethylene glycol additive and subsequently calcined at 550℃ showed a higher photocatalytic activity and the degradation rate of 96% for methylene blue with 70 min.

Key words precipitation method, zinc oxide, visible light absorption, photocatalysis

氧化锌(ZnO)无毒、无害且储量丰富,作为半导体材料在光催化剂、气敏材料、发光材料等领域得到广泛研究^[1-3]。ZnO 是一种宽带隙(3.37 eV)半导体,能有效吸收紫外光^[4],但是对于可见光则几乎不显示吸收活性,而太阳光中紫外光只占 5%左右,所以合成具有可见光吸收活性的 ZnO 对于拓宽 ZnO 光催化剂的实际应用具有重要意义^[5],实现这一目的的主要途径是通过掺杂离子从而在半导体带隙中引入缺陷能级,拓宽其对光的吸收范围^[6]。ZnO 的制备方法有多种,如沉淀法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、水热合成法^[9]、电化学合成法^[10]、热氧化合成法^[11]等。本研究以二水乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 为锌

源、氢氧化钠(NaOH)为沉淀剂和钠源,采用溶液沉淀法合成了 ZnO 催化剂。在煅烧过程中,ZnO 催化剂与副产物乙酸钠进一步反应,生成具有可见光活性的 Na 掺杂 ZnO 光催化剂。通过对亚甲基蓝溶液的光催化降解实验,考察了添加剂聚乙二醇及后续煅烧处理对催化剂光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 98.0\%$),上海新宝精细化工厂;NaOH(纯度 $\geq 96.0\%$)、聚乙二醇(相对分子质量 2000,化学纯)、亚甲基蓝(含量

基金项目:江苏省绿色催化材料与技术实验室开放课题基金资助项目(BM2012110)

作者简介:崔香(1993-),女,硕士,从事无机功能材料研究工作。

联系人:董如林(1967-),男,博士,研究员,主要从事无机功能材料研究工作。

$\geq 82.0\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇(纯度 $\geq 99.7\%$), 丹阳市永丰化学试剂厂。

X 射线衍射仪(XRD, DMax2500 型), 日本理化学公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA 型), 日本电子(JEOL)株式会社; 紫外-可见漫反射光谱仪(UV-3600 型), 日本岛津株式会社; 光化学反应仪(BL-GHX-II 型), 上海比朗仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计(756S 型), 上海棱光技术有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型), 上海精宏仪器设备有限公司; 箱式电阻炉(SX2-4-10 型), 常州市奥联科技有限公司。

1.2 Na 掺杂 ZnO 光催化剂的合成

取 2 份 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.823g) 分别溶于 25mL 蒸馏水中, 配制 0.15mol/L 乙酸锌水溶液。在磁力搅拌的同时, 在第一份乙酸锌溶液中加入 2.0mol/L NaOH 水溶液, 直至体系 pH 约等于 7; 在第二份乙酸锌溶液中首先溶入 0.3g 聚乙二醇, 然后再加入 2.0mol/L NaOH 水溶液, 直至体系 pH 约等于 7。对溶液中生成的沉淀进行离心分离, 分离后的固体样品于 120℃ 烘箱中干燥 2h, 将得到的 2 种样品分别标记为 ZnO-1 和 ZnO-2, 接着在 550℃ 条件下煅烧 1h, 煅烧后的样品分别标记为 ZnO-1-550 和 ZnO-2-550。

1.3 光催化性能测试

将催化剂 ZnO-1-550、ZnO-2-550 样品(65mg) 分别加入质量浓度 5mg/L、体积 20mL 的亚甲基蓝溶液中, 在避光条件下搅拌 1.5h, 使亚甲基蓝在光催化剂中的吸附达到平衡, 然后用功率 1000W 的可见光照射溶液。光照 10min 后, 利用紫外-可见分光光度计测量亚甲基蓝溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 ZnO-2-550 样品的 SEM 图。从图可以看出: ZnO 晶体呈六棱柱棒状形貌, 直径约 $4\mu\text{m}$, 长度约 $10\mu\text{m}$ 。当乙酸锌溶液中加入 NaOH 溶液后, 溶液中形成絮状 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 同时 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 通过脱水而形成 ZnO 晶核。形成的 ZnO 晶核快速生长成为六棱柱状的 ZnO 晶体。当 ZnO 晶粒尺寸增大到一定程度后, 其表面不再生长, 剩余的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 经 550℃ 煅烧后转化为纳米 ZnO 粒子, 附着在棒状 ZnO 晶粒的表面。

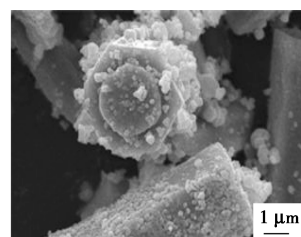


图 1 ZnO-2-550 样品的 SEM 图

2.2 XRD 表征

图 2 为 ZnO 及 ZnO-1、ZnO-2 样品煅烧前后的 XRD 谱图。与 ZnO 标准谱图(JCDPS No.12-0142) 相比, 4 个样品均为六方纤锌矿结构 ZnO, 这一结果表明在室温合成阶段即生成了 ZnO 晶体。煅烧处理后, 样品 ZnO-1-550、ZnO-2-550 的衍射峰强度增大, 说明煅烧处理提高了 ZnO 的结晶性。另外, 当溶液中加入聚乙二醇时, ZnO-2-550 样品的结晶性相对较高。

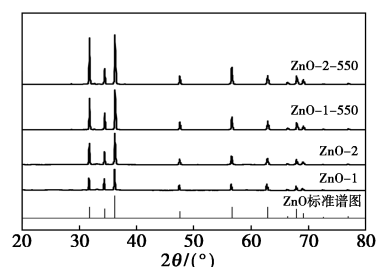


图 2 ZnO 及 ZnO-1、ZnO-2 样品煅烧前后的 XRD 谱图

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

图 3 为 ZnO-1、ZnO-2 样品煅烧前后的紫外-可见漫反射光谱图。由图看出所有样品在波长 400nm 附近显示了较强的吸收能力, 这是由于 ZnO 价带中的电子吸收光子的能量跃迁到导带的结果。ZnO-1 和 ZnO-2 样品在可见光区域几乎没有吸收, 但是煅烧处理后样品则对可见光显示了较强的吸收强度, 表明生成 Na 掺杂 ZnO。事实上, 煅烧前不论是 ZnO-1 还是 ZnO-2 都为白色, 但煅烧后两者都变为灰色。这是因为沉淀反应发生时, 并没有直接生成 Na 掺杂 ZnO。在煅烧的过程中, 沉淀反应的副产物乙酸钠进一步与沉淀产物反应而生成了 Na 掺杂 ZnO。煅烧前后 ZnO-1、ZnO-2 样品的带隙利用公式(1)计算:

$$(ah\nu) = (h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

式中, E_g 为带隙, eV; h 为普朗克常数, $\text{J}\cdot\text{s}$, 取 $6.6260693 \times 10^{-34}$; ν 为频率, Hz; a 为摩尔吸收系数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

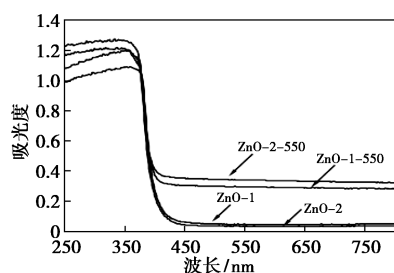


图 3 ZnO-1、ZnO-2 样品煅烧前后的紫外-可见漫反射光谱图

通过测试 $(ah\nu)^{0.5} \sim h\nu$ 曲线数据,得到 ZnO-1、ZnO-2、ZnO-1-550 及 ZnO-2-550 样品的带隙分别为 3.12、3.15、3.12、3.13 eV。

2.4 光催化降解性能研究

图 4 为光照时间不同条件下 ZnO-2-550 样品对亚甲基蓝溶液吸光度的影响。由图看出,亚甲基蓝溶液在波长 664 nm 处的特征吸收峰强度随着光照时间的延长而快速降低,在 70 min 内对亚甲基蓝的降解率达到了 96%。与 ZnO-2-550 相比,使用 ZnO-1-550 光催化亚甲基蓝溶液时,亚甲基蓝溶液的特征吸收峰强度在相同的时间内降低的程度较小,表明 ZnO-2-550 具有较高的可见光催化活性,这可能是聚乙二醇的加入提高了 Na 掺杂 ZnO 的结晶性。

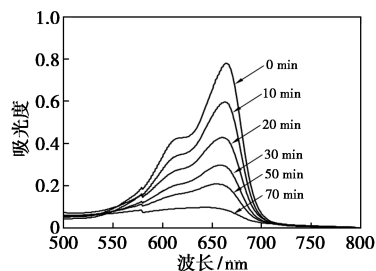


图 4 光照时间不同条件下 ZnO-2-550 对亚甲基蓝溶液吸光度的影响

3 结论

以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为锌源,NaOH 为沉淀剂和钠源,采用溶液沉淀法和煅烧处理合成了 Na 掺杂 ZnO 光催化剂。在煅烧过程中,副产物乙酸钠与沉淀产物进一步反应,生成具有可见光活性的 Na 掺杂 ZnO 光催化剂,在沉淀溶液中添加聚乙二醇可以提高 ZnO 光催化剂的结晶性。经 550℃ 煅烧处理后,催化剂样品 ZnO-2-550 表现出较高的可

见光催化活性,在 70 min 内对亚甲基蓝的降解率达到了 96%。

参考文献

- [1] 王鉴,孟庆明,张健伟.纳米 ZnO 的制备研究现状[J].化工新型材料,2015,43(7):236-238.
- [2] Liu Y, Kang Z H, Chen Z H, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic application of different ZnO nanostructures in array configurations[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(7): 3222-3227.
- [3] Lai Y, Ming M, Yu Y. One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for rhodamine B photodegradation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 100(3/4): 491-501.
- [4] 武广利,赵晓华,李萌,等.溶胶凝胶辅助水热可控合成 ZnO 不同形貌分级结构光催化剂[J].无机化学学报,2015,31(1): 61-68.
- [5] Zhang Q, Liu J K, Wang J D, et al. Atmospheric self-induction synthesis and enhanced visible light photocatalytic performance of Fe^{3+} doped Ag-ZnO mesocrystals[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(34): 13236-13246.
- [6] Wang L W, Wu F, Tian D X, et al. Effects of Na content on structural and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds 2015, 623: 367-373.
- [7] 丁士文,张绍岩,刘淑娟,等.直接沉淀法制备纳米 ZnO 及其光催化性能[J].无机化学学报,2002,18(10):1015-1019.
- [8] Zhang L, Yin L, Wang C, et al. Sol-gel growth of hexagonal faceted ZnO prism quantum dots with polar surfaces for enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(6): 1769-1773.
- [9] 付三玲,蔡淑珍,张晓军,等.水热法制备 ZnO 晶体及纳米材料研究进展[J].人工晶体学报,2006,35(5):1016-1021.
- [10] Chandrappa K G, Venkatesha T V. Electro chemical synthesis and photocatalytic property of Zinc oxide nanoparticles[J]. Nano-Micro Letters, 2012, 4(1): 14-24.
- [11] Liang H Q, Pan L Z, Liu Z J. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires and nanorods by thermal oxidation of Zn precursors[J]. Materials Letters, 2008, 62(12/13): 1797-1800.

收稿日期:2018-01-27

修稿日期:2019-03-03