

片状多孔纳米氧化锌的制备及光催化性能研究

黄文艺^{1,2} 吕晓威^{1,2*} 王崇罡^{1,2} 李利军^{1,2}

(1.广西科技大学生物与化学工程学院,柳州 545006;

2.广西糖资源绿色加工重点实验室(广西科技大学),柳州 545006)

摘要 氧化锌的形貌是影响其光催化活性的重要因素。采用溶剂热法首次制得片状多孔纳米氧化锌。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM),X射线衍射(XRD)和 Zeta 电位对制备的样品进行了表征分析。并以罗丹明 B 为模型分子,考察了样品的光催化性能。讨论了实验条件对片状多孔结构的影响和片状多孔纳米氧化锌的光催化活性。研究表明:片状多孔纳米氧化锌在紫外-可见光条件下具有较高的光催化活性和稳定性,照射 2h 对罗丹明 B 溶液的降解率达到 95.6%。片状多孔纳米氧化锌的 Zeta 电位为 -15.43eV 。

关键词 氧化锌,片状多孔,光催化

Preparation of sheet-like nanoporous ZnO and its photocatalytic activity

Huang Wenyi^{1,2} Lv Xiaowei^{1,2} Wang Chonggang^{1,2} Li Lijun^{1,2}

(1.College of Biological and Chemical Engineering,Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006;2.Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, Guangxi University of Science and Technology,Liuzhou 545006)

Abstract The morphology of zinc oxide is an important factor affecting its photocatalytic activity.The sheet-like nanoporous ZnO was prepared for the first time by solvothermal method.The prepared samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM),X-ray diffraction (XRD) and zeta potential.The photocatalytic properties of the samples were investigated with rhodamine B as the model molecule.The effects of experimental conditions on the sheet-like nanoporous structure and the photocatalytic activity of the ZnO were discussed.The results shown that the nanomaterial had high photocatalytic activity and stability under UV-visible light,and the degradation rate of rhodamine B solution can reach 95.6% after 2h irradiation.The zeta potential of the sample was -15.43eV .

Key words ZnO,sheet-like nanoporous,photocatalysis

氧化锌具有优异的光电特性和高的化学稳定性,使其成为半导体材料中极具发展前景的材料^[1]。纳米氧化锌的形貌和尺寸对其性质和应用有极大的影响^[2]。在有机催化反应中,纳米氧化锌作为催化剂时,形貌不同则会表现出不同的催化活性^[3]。纳米氧化锌有各种各样的形貌,如棒状^[4-5]、花状^[5]、球状^[6]和纺锤状^[7]等。Montero-Muñoz 等^[8]提出了不同形貌氧化锌的生长机制。Yi 等^[9]研究表明,氧化锌的形态在其催化活性中起重要的作用。Núñez 等^[10]指出,影响半导体氧化物的光催化活性的几个因素中,其中最重要的是晶体结构、颗粒的形貌、晶面的优先取向和比表面积。

为了进一步提高氧化锌的光催化活性,本研究制备出片状多孔的纳米氧化锌。并探讨了不同反应条件对纳米氧化锌形貌结构的影响,同时以罗丹明 B 为模型分子考察了其光催化性能,并解释了其催化能力增强的原因,并且研究了其在可见光和紫外光下催化活性的差异。这在氧化锌的光催化应用中,对提高太阳光能利用率有深远的意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌(分析纯),阿拉丁试剂有限公司;尿素、无水乙醇,均为分析纯,西陇科学有限公司;罗

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31560466);广西高校糖资源加工重点实验室开放课题(2015TZYKF02);广西科技大学硕士研究生创新项目(YCSW2017205);广西科技大学硕士研究生创新项目(GKYC201811)

作者简介:黄文艺(1975-),男,博士,高级实验师,主要从事纳米材料方面的研究。

联系人:吕晓威(1993-),男,硕士,主要从事纳米材料研究。

丹明-B(分析纯),麦克林试剂有限公司。

搅拌机(DF-101S型),巩义市予华仪器有限责任公司;聚四氟乙烯内衬水热反应釜(YC-100型),西安仪创实验室仪器设备有限公司;高温烘箱(101-1H型),上海科恒实业发展有限公司;离心机(TG16-WS型),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;真空干燥箱(BPZ-6033L型),上海一恒科学仪器有限公司;马弗炉(SX2-5-12N型),上海齐欣科学仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, HV04-55型),德国蔡司公司;X射线衍射仪(XRD, Rigaku Smartlab型),日本理学株式会社;Zeta电位仪(Nano-ZS90型),英国马尔文仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2102PC型),尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.2 片状多孔纳米氧化锌的制备

将无水乙醇与二次水按照体积配合比为1:2,配置150mL反应溶液,称取六水合硝酸锌5.8011g,溶于上述溶液中,采用搅拌机(DF-101S型,巩义市予华仪器有限责任公司)强力搅拌至溶液透明,随后加入尿素2.9730g,搅拌30min,将混合溶液加入聚四氟乙烯内衬水热反应釜(YC-100型,西安仪创实验室仪器设备有限公司),采用高温烘箱(101-1H型,上海科恒实业发展有限公司)180℃,反应18h,冷却至室温取出,采用离心机(TG16-WS型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)离心分离得到样品,采用去离子水和乙醇洗涤,去除杂质,得到白色沉淀,将所得白色沉淀物采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)80℃,12h,烘干除湿,随后将烘干后的样品采用马弗炉(BPZ-6033L型,上海一恒科学仪器有限公司)煅烧,反应温度550℃,反应时间4h,随炉冷却至室温后取出,即制得片状多孔纳米氧化锌。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, HV04-55型,德国蔡司公司)对产物的形貌结构进行分析,所得样品喷金处理后,于5~15kV电压条件下进行扫描观察。采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku Smartlab型,日本理学株式会社)对产物的物象进行分析,Cu靶,辐射为K α ,测试电压为40kV,测试电流为30mA,波长 $\lambda=0.15418\text{nm}$,角度 $2\theta=20\sim 80^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。采用Zeta电位仪(Nano-ZS90型,英国马尔文仪器有限公司)对样品的Zeta电位进行测试。

片状多孔纳米氧化锌光催化降解罗丹明B的

测试。称取0.01g罗丹明B溶于1000mL去离子水中,得到0.01g/L罗丹明B溶液。随后,将上述制得的片状多孔纳米氧化锌0.05g溶于50mL罗丹明B溶液中,即得罗丹明B/氧化锌混合溶液(Q)。称取相同浓度罗丹明B溶液50mL,以不加片状多孔纳米氧化锌作为空白对照。将样品溶液分别放置于无光照、金卤灯(400W,波长290~800nm)照射、氙灯(400W,波长200~400nm)照射等环境下,每间隔30min取样1次,离心后测量样品上清液的吸光度,根据罗丹明B的浓度与吸光度的关系作出罗丹明B随时间变化的降解曲线。在测试波长554nm条件下,罗丹明B的浓度(C)与吸光度(A)的标准曲线计算见式(1)。

$$A = (0.05062 + 0.0095) \times C \quad (1)$$

式中,A为吸光度;C为罗丹明B的浓度,g/L。

片状多孔纳米氧化锌对罗丹明B的降解率(D)的计算公式见式(2)。

$$D = [(C_0 - C_t) \div C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中,D为降解率,%;C₀和C_t分别为初始和光照t时间后罗丹明B的浓度,g/L。

2 结果与讨论

2.1 不同反应温度对片状多孔纳米氧化锌形貌结构的影响

反应温度不同片状多孔纳米氧化锌的FESEM图见图1。从图1(a)可以看出,在反应温度160℃条件下制得的片状多孔纳米氧化锌,结构不规则,基本为无定型结构。从图1(b)可以看出,在170℃条件下制得的片状多孔纳米氧化锌较反应温度160℃条件下制得的片状多孔纳米氧化锌具有更加明显的独立性,结构层次较为清晰,已经可以初步观察到明显的片层结构,但是由于反应温度仅仅只是初步满足相对于将乙醇中的碳还原为单质所需的条件,反应并不剧烈,使得纳米氧化锌粒子只能发生初始的侧方生长,微粒与微粒之间产生交联,在经过马弗炉高温煅烧后,依附于纳米氧化锌粒子表面的碳被除去,最终产物为片层堆积结构。从图1(c)可以看出,在反应180℃条件下生成的样品,结构明晰,层次明显,片层与片层之间的有明显的分层,样品的独立性好,此时,反应速率与纳米氧化锌粒子沉积反应的速率达到微妙的平衡,乙醇中碳被还原的速度正好可以参与到纳米氧化锌粒子由于布朗运动而自发相互粘附的反应中,从而成功在氧化锌纳米颗粒沉积反应中占据位置,随后经过马弗炉高温反应后,原

本占据位置的单质碳被氧化生成二氧化碳气体除去,因此片层上的网孔清晰可见,并可以观察到片层的生长状况,是由小颗粒纳米氧化锌粒子之间胶连生长,相互交互形成的。从图 1(d)、图 1(f)可以看出,随着反应温度进一步提高,纳米氧化锌粒子的因布朗运动而自发粘附的反应速率也随之加快,而此时还原乙醇中碳元素的反应速率与之脱节,打破了反应温度在 180°C 条件下所达到的动态平衡,整个反应体系朝着无规则方向运动,而由于反应进程加快,在同等时间内,纳米氧化锌粒子的沉积密度要远远大于之前温度的沉积量。

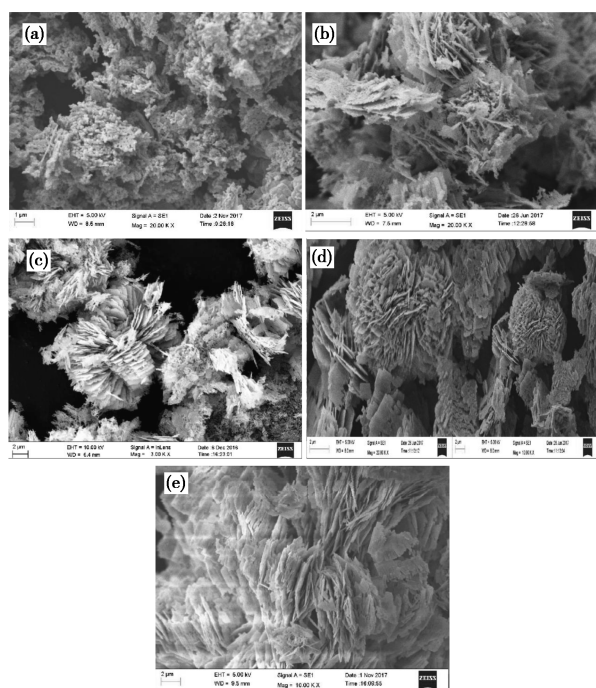


图 1 反应温度不同片状多孔纳米氧化锌的 FESEM 图
[反应温度:(a) 160°C ; (b) 170°C ; (c) 180°C ; (d) 190°C ; (e) 200°C]

2.2 不同反应时间对片状多孔纳米氧化锌形貌结构的影响

反应时间不同片状多孔纳米氧化锌的 FESEM 图见图 2。从图可以看出,反应时间对反应最终产物的形貌结构有巨大的影响,在该反应体系中,纳米氧化锌微粒为了进一步降低表面活化能,通过 Ostwald 熟化进行了质量的转移以及再分布,质量小的晶体逐渐向质量大的晶体转移,在反应时间为 16h 条件下的纳米粒子[见图 2(a)],在反应时间为 17h 条件下逐步生长为微粒堆积片层[见图 2(b)],在反应时间为 18h 条件下逐步生长为片状多孔结构[见图 2(c)],在反应时间为 19h 条件下逐步生长为片层结构[见图 2(d)],在反应时间为 20h 条件下,再逐步生长为片层结构相互交联生长结构[见图 2

(e)]。

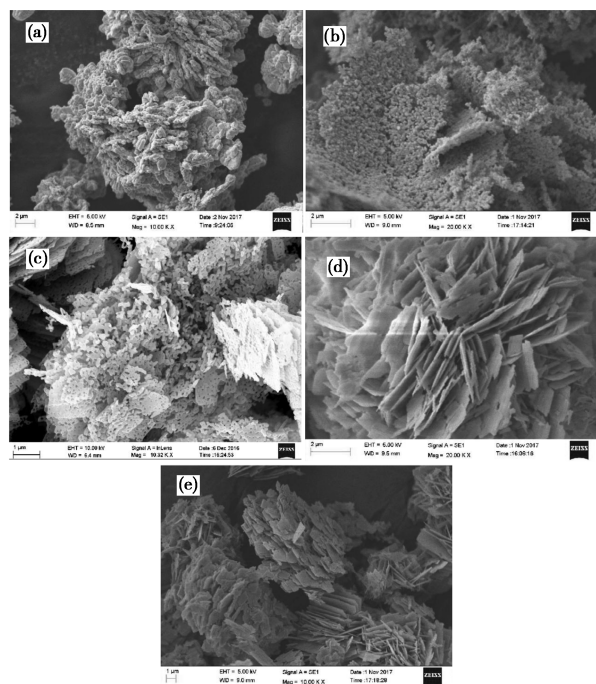


图 2 反应时间不同片状多孔纳米氧化锌的 FESEM 图
[反应温度:(a) 16h; (b) 17h; (c) 18h; (d) 19h; (e) 20h]

2.3 不同物料配合比对片状多孔纳米氧化锌形貌结构的影响

物料配合比不同片状多孔纳米氧化锌的 FESEM 图见图 3。从图可以看出,在不同浓度碱性条件下,片状多孔纳米氧化锌依然遵循 C 轴择优生

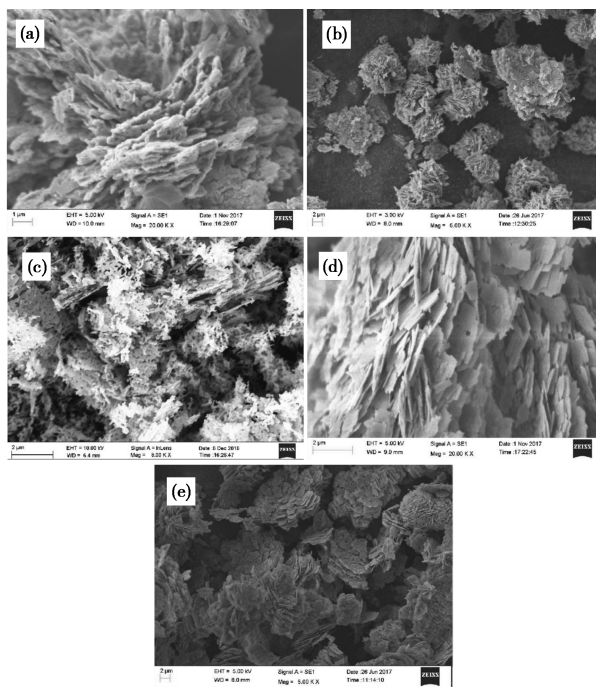


图 3 物料配合比不同片状多孔纳米氧化锌的 FESEM 图
[物料配合比(锌:碱):(a) 1:0.5; (b) 1:1; (c) 1:2; (d) 1:3; (e) 1:4]

长原则,从图 3(a)可以看出,在锌:碱配合比为1:0.5条件下,制得的片状多孔纳米氧化锌为无定型结构,团聚严重。随着锌:碱配合比中碱用量升高,所制得的片状多孔纳米氧化锌为无定型结构[见图 3(b)]。从图 3(c)可以看出,在锌:碱配合比为1:2条件下,制得的片状多孔纳米氧化锌结构清晰,为分散性良好的片状结构。从图 3(d)可以看出,在锌:碱配合比为1:3条件下,样品的孔状结构基本消失,只有少量存在。从图 3(e)可以看出,在锌:碱配合比为1:4条件下,样品的孔状结构完全消失,基本呈层状形貌,并发生团聚。根据阿伦尼乌斯公式和奥斯瓦尔德熟化原理,推测伴随碱源浓度的提高,反应环境中的碱性粒子随之增加,实质是反应物速率随浓度的升高而升高,因此结构呈现渐变的状态。

2.4 XRD 分析

反应温度不同片状多孔纳米氧化锌的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出,在不同温度条件下制得的片状多孔纳米氧化锌与六方纤锌矿型氧化锌的 XRD 标准卡片(COD 9004180)进行对比后发现,产物于 $2\theta = 31.782^\circ$ 、 34.457° 、 36.215° 、 47.526° 、 56.621° 、 62.888° 、 66.404° 、 67.932° 、 69.079° 处有明显衍射峰,进而可以确定所制得的产物为六方纤锌矿型 ZnO 晶体,而谱图中所得样品峰型尖锐,强度高,没有杂峰,证明所制得的片状多孔纳米氧化锌结晶度好,纯度高,而样品的(002)晶面特征峰较高,说明产物在生长过程中延 C 轴取向择优生长。

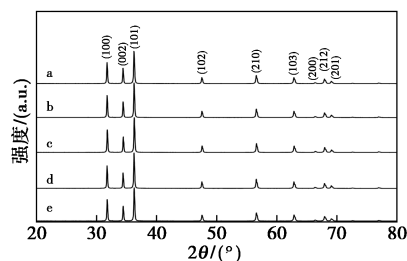


图 4 反应温度不同片状多孔纳米氧化锌的 XRD 谱图
[反应温度:(a)160℃;(b)170℃;(c)180℃;(d)190℃;(e)200℃]

2.5 光催化性能分析

片状多孔纳米氧化锌对罗丹明 B 的光催化降解率曲线见图 5。从图中谱线 A 可以看出,在无光照条件下 2h 后,片状多孔纳米氧化锌对罗丹明 B 的降解率达到 52.2%,这说明具有片状多孔结构的片状多孔纳米氧化锌有极强的吸附能力;从图中谱线 B 可以看出,在氙灯照射 2h 后,片状多孔纳米氧化锌对罗丹明 B 的降解率达到 95.6%;从图中谱线 C 可以看出,在金卤灯照射 2h 后,片状多孔纳米氧

化锌对罗丹明 B 的降解率达到 94.6%,与氙灯照射条件下的降解率几乎相同,这证明制得的片状多孔纳米氧化锌光催化效果较好,而且在紫外光和可见光照射条件下降解罗丹明 B 都能够达到理想的结果。

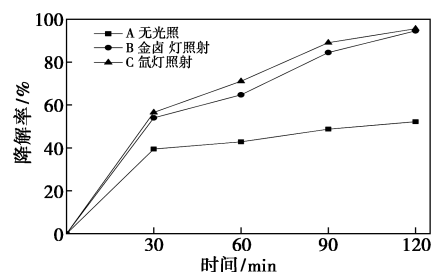


图 5 片状多孔纳米氧化锌对罗丹明 B 的光催化降解曲线图

2.6 Zeta 电位分析

对片状多孔纳米氧化锌(以水为分散介质)进行 Zeta 电位的测定,片状多孔纳米氧化锌的 ξ 电位为 -15.8eV ,这说明片状多孔纳米氧化锌表面带负电荷。由片状多孔纳米氧化锌所带的负电荷推测,可能因其本身的结构缺陷而带有负电荷,由于片状多孔纳米氧化锌的特定孔状结构,在局部进一步放大量子尺寸效应,使片状多孔纳米氧化锌在孔洞结构中更易产生光生载流子,这样就会伴随有大量的“电子-空穴”对,产生大量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进一步产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,使片状多孔纳米氧化锌带有较高的电负性。过剩 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的存在相当于在 ZnO 半导体的价带和导带之间引入了掺杂能级(DE),由于该能级的存在使 ZnO 产生光生载流子所需的能量降低,即拓宽了可利用光的波长范围,而比表面积越大,光能利用率越高,在光照条件下,与 Zn—O 键结合的羟基和羰基会生成强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进一步增强了光催化性能;由于片状多孔纳米氧化锌表面具有大量的孔洞,而片层之间间距很小,在孔洞范围内大大增强了片状多孔纳米氧化锌的小尺寸效应和量子尺寸效应,而片状多孔纳米氧化锌同时具有多孔疏松结构,进而有较强的吸附能力,使其在可见光与紫外光条件下的催化能力相近。

3 结论

采用溶剂热法,成功制得片状多孔纳米氧化锌。在反应温度为 180°C ,反应 18h,锌:碱的配合比为1:2条件下,制得的片状多孔纳米氧化锌具有更加清晰发达的孔洞和良好的分散性,Zeta 电位为 -15.43eV ,

(下转第 206 页)