

表面活性剂对 ZnO 形貌及光催化性能的影响

付 新¹ 何金芳²

(1.渭南师范学院化学与材料学院,渭南 714099;2 昌乐县人民医院,昌乐 262400)

摘 要 以醋酸锌、氢氧化钠为原材料,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),通过水热法制备纳米 ZnO。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及紫外-可见分光光度计等测试手段对产物的结构、形貌和光催化性能进行表征。结果表明:通过加入不同表面活性剂(即 CTAB、SDBS)可以得到花状、棒状 ZnO 微纳米晶。经过 250W 紫外灯照射 180min 后,利用 CTAB 和 SDBS 为模板剂合成的 ZnO 对甲基橙的降解率分别达到了 90%和 96%。

关键词 ZnO 微纳米晶,表面活性剂,水热法,形貌,光催化

Influence of surfactant on morphology and photocatalysis of zinc oxide nanocrystals

Fu Xin¹ He Jinfang²

(1.College of Chemistry and Materials,Weinan Normal University,Weinan 714099;
2.Changle County People's Hospital,Changle 262400)

Abstract Using zinc acetate and sodium hydroxide as raw materials, cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) as templates agents, nano-zinc oxide was prepared by hydrothermal method. The structure, morphology and photocatalytic properties of the product were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV-visible spectrophotometry. The results showed that flower-like, rod-like nanocrystals can be obtained by adding different surfactants. The different morphology of ZnO micro-nanocrystals all had photocatalytic properties. The photocatalytic performance of ZnO added SDBS was obviously better than that of ZnO added CTAB. The decolorization efficiency of methyl orange solution can be reached 96% under the irradiation of a 250W ultraviolet lamp for 180min.

Key words zinc oxide micro-nanocrystal, surfactant, hydrothermal method, morphology, photocatalysis

ZnO 纳米晶是宽禁带半导体、激子束缚能较高,已有研究表明,不同形貌的 ZnO 有不同的物理化学性质,在压电、光催化、抗菌等方面都有着广泛的应用。ZnO 的制备方法多种多样,比如:模板法、水热法、溶胶-凝胶法、气相化学沉淀法、电化学沉淀法和静电纺丝法等^[1-2]。水热合成 ZnO 纳米晶是指在高压密闭反应器中制备反应体系,反应体系为蒸馏水或有机溶剂,前驱体为锌盐与碱性溶液反应的制备方法^[3]。水热法则是操作容易、原料便于寻找且不用二次热处理就可以直接得到结晶完整、粒径均匀 ZnO 材料的方法,使用此种方法制备 ZnO 材料为最佳^[4]。在 ZnO 微纳米晶的水热合成中,原材料种类、反应时间、温度、浓度、溶液 pH 以及表面活

性剂的类型等都能导致 ZnO 形貌和光催化性能发生变化。

若将表面活性剂的种类作为 ZnO 纳米晶形貌控制的条件,就可以制备出形貌各异、晶粒大小不同的 ZnO 材料。在表面活性剂中,其分子都由一个极性亲水基团和一个非极性疏水基团构成,它们的结构和性能是完全相反的,但期间又以化学键毗连,就会产生分子结构不对称,那么这时会形成一种分子既可以亲油,又可以亲水,但整体却不具有亲油又亲水的性质。根据相似相容原理,当表面活性剂在蒸馏水中溶解时,蒸馏水对亲水基团的吸引力较强,而对疏水基团产生排斥力,使疏水基团呈现一种疏远的趋势,这种趋势会使表面活性剂在去离子水的表

基金项目:渭南师范学院自然科学类人才项目(18ZRRC15);陕西省军民融合项目(18JMR08)

作者简介:付新(1982-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米材料的制备及性能。

面发生聚集成团^[5]。这时,表面活性剂分子中水和空气将形成吸附的单向分子层,其特征在于疏水基团与空气的亲性和,亲水基团与水的亲性和^[6]。

本研究采用水热法,通过添加不同类型表面活性剂(CTAB、SDBS),制备出不同形貌的 ZnO 样品。并以甲基橙为模型污染物,考察表面活性剂种类对样品降解甲基橙的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,分析纯],西陇化工股份有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯),天津市红岩化学试剂厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯),天津市光复精细化工研究所;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯),无锡市亚泰联合化工有限公司;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,分析试剂),天津天力化学试剂有限公司;蒸馏水,自制。

隔膜真空泵(GM-0.33A型),天津津腾实验设备有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9145A型),上海和呈仪器制造有限公司;真空干燥箱(DZF-6021型),上海一恒科学仪器有限公司;X射线衍射仪(XRD,6100型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,Sigma500型),德国蔡司公司;三用紫外分析仪(WFH-203型),上海精科实业有限公司;紫外-可见分光光度计(Cary60型),安捷伦科技有限公司;磁力搅拌器(IKA型),德国艾卡公司。

1.2 不同形貌 ZnO 微纳米晶的制备

在常温常压下,先用 250mL 容量瓶分别配制 0.25mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液及 2mol/L NaOH 水溶液。配制完成后将 60mL 0.25mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液及 60mL NaOH 水溶液混合在 250mL 烧杯中,再向其中加入 0.6g 表面活性剂,搅拌均匀后转移到 100mL 反应釜中,于 120℃ 在鼓风干燥箱中干水热反应 12h 后取出,自然冷却至室温。用蒸馏水和无水乙醇洗涤时用隔膜真空泵抽滤分离出沉淀物,然后转移至坩埚或方舟中于 60℃ 在真空干燥箱中干燥 12h,即可获得 ZnO 微纳米晶。

上述实验方法会得到两种样品,即样品 1(ZnO+CTAB)和样品 2(ZnO+SDBS)。

1.3 光催化

取 0.0250g 的上述实验方法制得的样品 ZnO 分散至 25mL 10mg/L 甲基橙溶液形成悬浊液,在

光催化反应之前,将悬浊液放在暗箱内先搅拌 30min,达到吸附/解离平衡。再将其放置距离光源 10cm 处用紫外灯(功率 250W,波长 365nm)进行照射,不断磁力搅拌,间隔一定时间取样在转速为 3000r/min 下离心 20min,取上层清液用紫外-可见分光光度计在定波长为 465nm 处测定甲基橙的吸光度。分别记录样品的吸光度,按式(1)计算样品对甲基橙的降解率(η ,%)。

$$\eta = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为甲基橙降解前的吸光度; A 为甲基橙降解后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品 1(ZnO+CTAB)和样品 2(ZnO+SDBS)的 XRD 谱图见图 1。由图可见,两种制备产物的 ZnO 都具有相似的 XRD 谱图,在(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)、(202)晶面上出现衍射峰,并且(101)晶面的峰强最强,衍射峰顺序与强度大小与纤锌矿结构 ZnO 的标准谱图基本一致,没有干扰峰,自身衍射峰很强,说明所得产物为 ZnO,并且结晶好,纯度高^[7]。

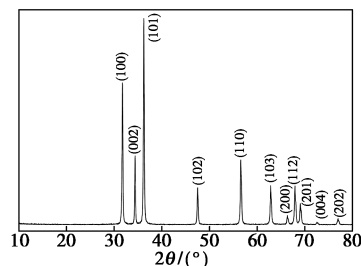


图 1 样品 1(ZnO+CTAB)和样品 2(ZnO+SDBS)的 XRD 谱图

2.2 表面活性剂对 ZnO 形貌的影响

样品 1(ZnO+CTAB)和样品 2(ZnO+SDBS)的 SEM 图见图 2 和图 3。

由图可见,当加入 CTAB 时,制得的 ZnO 为铅笔棒堆积成的花状结构,表面光滑,末端为锥形,中心连接处为颗粒黏结后将棒聚集在一起形成花状;当加入 SDBS 时,得到的 ZnO 为棒状结构,没有规则地聚集在一起,棒的直径和长度不均匀。

以不同的表面活性剂为模板,可以得到不同形貌的 ZnO 微纳米晶,由于晶体的生长驱动力是表面能降低,所以各个晶面也会相互竞争,不同表面活性

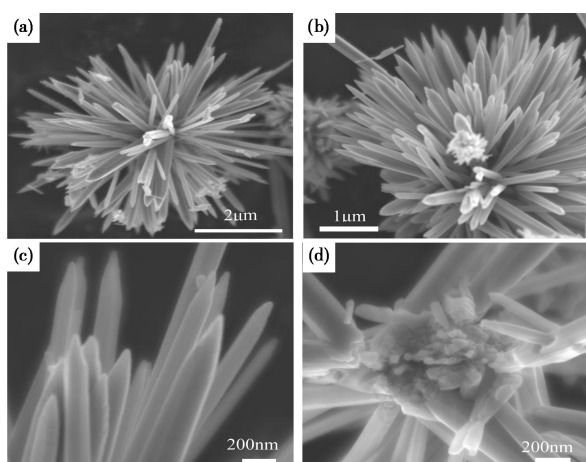


图 2 不同分辨率下样品 1(ZnO+CTAB)的 SEM 图
[(a)×5000;(b)×10000;(c)×20000;(d)×30000]

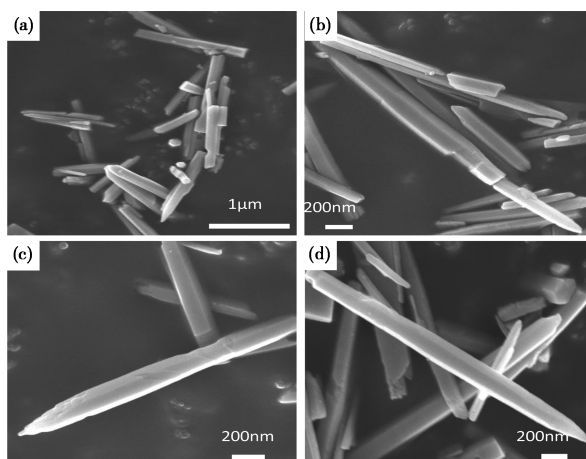


图 3 不同分辨率下样品 2(ZnO+SDBS)的 SEM 图
[(a)×10000;(b)×20000;(c)×25000;(d)×30000]

剂对 ZnO 各晶面的表面能影响都不太相同,从而改变其生长习性。

CTAB 属于阳离子型表面活性剂,将会在水中离子化,并且具有较长的疏水链,当表面活性剂的浓度大于临界胶束浓度时,ZnO 纳米晶的生长基元 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 之间存在较强的静电相互作用,容易形成 CTAB- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 复合物并附着在 ZnO 晶核的表面。处于过饱和的 ZnO 核开始团聚形成团簇,随着反应的进行,作为生长单元的 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 将在 ZnO 核团簇表面进行定向生长;此时表面活性剂形成的球状胶束包裹在新生成的 ZnO 表面,而 ZnO 微纳米晶生长被胶束空间的大小所限制,改变其生长速率,所以最终 ZnO 晶体在球状束胶束内生长成花状纳米晶^[8-9]。这个花状的中心连接处是纳米颗粒将其黏结。

SDBS 属于阴离子型表面活性剂,在水中离子

化后,其亲水基团与生长基元 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 之间因氢氧桥合作用和阴离子基团的质化反应促进 ZnO 晶核形成。又由于 SDBS 通过较强的范德华力和其他的物理作用附着在 ZnO 晶核表面,生长会采用顶点和边边结合,但由于其疏水层抑制了 ZnO 径向方向上的生长,使生长基元难以到达该晶面,从而会形成 ZnO 微纳米棒^[10]。

2.3 ZnO 的光催化性能分析

时间对样品 1(ZnO+CTAB)和样品 2(ZnO+SDBS)降解性能的影响见图 4。由图可见,当反应时间为 180min 时,样品 1、样品 2 对 10mg/L 甲基橙溶液的降解率分别为 90%和 96%。其中样品 2 的降解率要大于样品 1,这可能是由其形貌决定的。添加 SDBS 后形成实心棒状结构比添加 CTAB 形成的花状结构对甲基橙的接触面积要大,可以增加光催化活性中心数目,导致其对甲基橙的降解率要高^[11-12]。

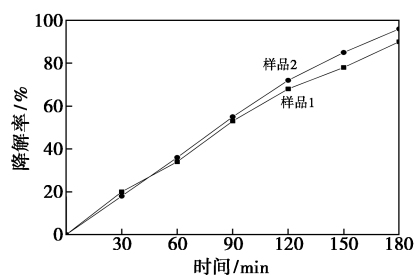


图 4 时间对样品 1(ZnO+CTAB)和样品 2(ZnO+SDBS)降解性能的影响

3 结论

(1)以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原材料,利用水热法制备获得纤锌矿结构的 ZnO 微纳米晶。

(2)以 CTAB、SDBS 为模板剂可形成花状、棒状形貌的 ZnO 微纳米晶。其中棒状 ZnO 对甲基橙的降解率较好,达到 96%。

参考文献

- [1] 董庆华,李镇江.表面活性剂对氧化锌微纳米晶形貌及光致发光性能的影响[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2014,35(3):246-249.
- [2] 李长全,罗来涛,熊光伟.ZnO 纳米管的光学性质及其对甲基橙降解的光催化活性[J].催化学报,2009,30(10):1058-1062.
- [3] 冯怡.ZnO、 VO_x 纳米材料及 NaF 晶体的合成、机理及性能研究[D].天津:南开大学,2009.

(下转第 214 页)