

纳米 ZnO 的制备及光催化活性的研究

李霞, 照日格图*, 嘎日迪, 姚红霞

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院 内蒙古 呼和浩特 010022)

关键词: 纳米氧化锌; 制备; 表征; 光催化

中图分类号: O 643.3

文献标识码: A

纳米 ZnO 由于它的电子结构的特性和潜在的应用而受到广泛的关注^[1]. ZnO 既是一个典型的催化材料, 又是一类非常有代表性的电化, 光化学半导体材料^[2]. ZnO 的制备国内外有不少报道, 如溶胶凝胶法^[3]、喷雾干燥法^[4]、超声辐射沉淀法^[5]等. 将 ZnO 制备成纳米粒子, 其性能将会发生显著的变化. 光催化降解水中污染物是利用光生强氧化剂将有机污染物彻底氧化为 H₂O, CO₂ 等无机小分子, 适用范围广, 故越来越受到人们的重视^[6]. 本文采用了来源广且价廉的 ZnCl₂ · 2H₂O 和无水 (NH₄)₂CO₃ 为原料, 用直接沉淀法制备了粒径为 20nm 左右的纳米氧化锌. 并探讨了其光催化降解模拟染料水时染料的浓度, 催化剂的用量, 光催化降解的时间及其它影响因素等.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZnCl₂ · 2H₂O、(NH₄)₂CO₃、无水乙醇、EDTA 均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水;

综合热分析仪 (ZRY—1P 型); NEXWS-670 型红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司, KBr 压片); X 射线衍射仪 (D8—ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司, 40 KV, 40 mA, Cu 靶); 透射电镜 (JEM—2010 型, 高分辨透射电子显微镜, 日本电子公司); 荧光光谱仪 (F-4500 型, 入射和出射狭缝为 5.0 nm, 扫描速度为 240 nm · min⁻¹, 光电倍增管电压 400V).

1.2 纳米 ZnO 的制备

按化学计量比, 称取一定量的双水二氯化锌

[ZnCl₂ · 2H₂O] 和无水碳酸铵分别溶解在 100 mL 的二次蒸馏水中, 快速搅拌下, 将两种溶液缓慢混合, 用超声波分散, 再经抽滤、洗涤得到前驱体碱式碳酸锌. 将前驱体在常温下自然晾干, 然后置于马福炉中, 在 300 °C 分别煅烧 1 h、2 h、3 h 得到不同粒径的纳米氧化锌.

2 结果与讨论

2.1 前驱体的差热失重分析

图 1 为前驱体的差热失重分析图. 从图中可以看出, 在 100 °C 到 160 °C 区间有微量的失重, 应为颗粒表面吸附水分的脱附造成的. 从 230 °C 到 300 °C 才是一个主要的失重带, 为 OH⁻ 和 CO₃²⁻ 的分解过程. 失重率为 23.90%, 与按 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ 计算所得的理论失重率 (25.96%) 相接近, 表明前驱体是 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂. 从图中可以看出, 前驱体 300 °C 时已基本分解完全, 因此煅烧选择最佳温度为 300 °C. TG 曲线只有一个平台, DTG 和 DTA 曲线均只在 270 °C 左右有一个明显的峰, 表明前驱体中 OH⁻ 和 CO₃²⁻ 的分解基本上是同步进行的, 并没有分两个阶段分解.

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为 300 °C 煅烧 1、2、3 h 所得产物的 XRD 射线衍射图谱. XRD 衍射数据与 ZnO 粉末衍射标准 JCPDS NO. 5-664 完全一致, 晶型为立方体. 其衍射谱峰出现在 2θ = 31.3°、34.0°、36.2°、47.5°、56.6°、63.0° 和 68.9° 处, 分别对应于 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和

收稿日期: 2006-06-04.

基金项目: 国家教育部科学技术研究重点项目 (204027) 和内蒙古高等学校科学研究项目 (NJ02037).

作者简介: 李霞, 女, 1982 年出生, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: lixia-82@163.com.

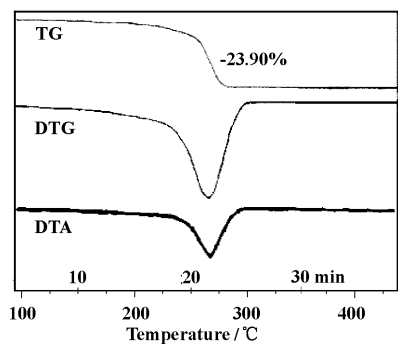


图 1 热失重分图

Fig. 1 TG-DTG-DTA curve of the precursor

(112) 的晶面, 由 Debye—Scherrer 方程: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算出的 D 值, 其中 300 °C 煅烧 1、2、3 h 所得产物的粒径分别为 16.93、18.91、24.80 nm.

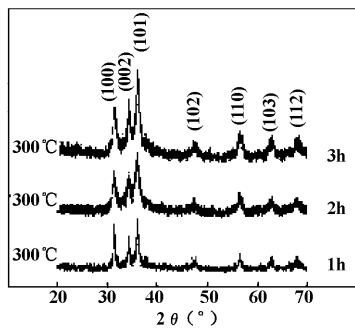


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples for different calcining time

2.3 透射电镜 (TEM) 观察

图 3 所示为 300 °C 煅烧 2h 后所得样品的透射电镜照片. 据观察其颗粒尺寸约为 15-20 nm. 与前面的 XRD 的分析结果也是一致的.

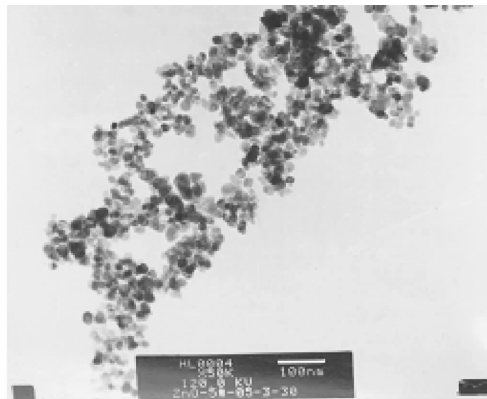


图 3 纳米 ZnO 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of ZnO nanocrystalline

2.4 样品的荧光光谱图

在紫外灯下我们可以清晰的看到纳米 ZnO 所发出的很强的亮粉色. 图 4 为纳米 ZnO 的荧光光谱

图, 可以看出激发光谱中在 270 nm 处有一个强峰. 采用 370 nm 的紫外激发时, 从样品的发射光谱中还可以看到 620 nm 处也出现了一个峰. 这很可能是间隙位锌 Zn_i 或氧空位 V_o 跃迁到间隙位氧 O_i 而产生的^[7]. 这充分体现了 ZnO 的荧光效应.

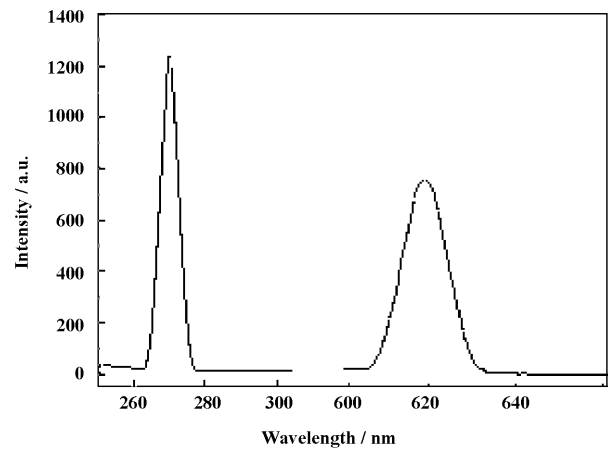


图 4 纳米 ZnO 的激发光谱 (左) 和发射光谱 (右)

Fig. 4 Excitation ($\lambda_{em} = 540nm$) and Emission ($\lambda_{ex} = 370nm$) Spectra of ZnO nanocrystalline

2.5 模拟染料污染物在 ZnO 作用下的光催化降解实验

取 1.0 g ZnO 加入到浓度为 10^{-5} mol /L 的 500 mL 罗丹明-B 的水溶液中, 充分搅拌. 另取一份作为空白. 将两个溶液同时置于太阳光下, 测定溶液的表观吸光度 (A) 或透光率 (T) 的变化情况. 绘制出了罗丹明-B 降解速度与时间的关系图 5. 以相同的方法测定了相同浓度的孔雀绿、甲基紫、次甲基兰和以上四种染料的混合溶液. 实验结果表明, 以上染料水溶液的透光率均从 $T = 10\% \sim 20\%$ 上升至 $96\% \sim 100\%$ (水作参比).

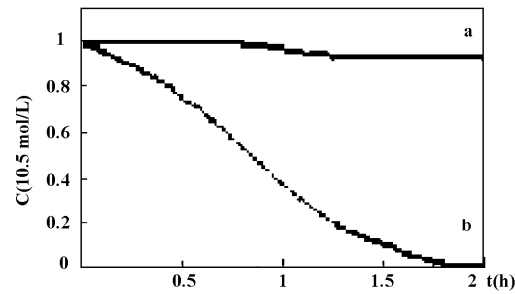


图 5 罗丹明-B 光催化降解图

Fig. 5 Photocatalytic degradation spectra of rhodamine B a. blank experiment b. photocatalytic experiment

2.6 影响光催化降解的因素

温度对光反应速度影响很小^[8], 通常可忽略不

计. 暗处放置 48 h 透光率几乎不变, 表明不发生催化作用. 而液面深度对光催化降解的速度有很大的影响. 液层越深, 由于光强的减弱而褪色速度越慢. 在实际生产中不允许废水在强酸强碱下排放, 所以, 只考虑中性和弱酸碱性时染料的褪色情况, pH = 6 ~ 8 范围内褪色效果最佳. 通过多次的循环实验, 结果表明 1 g ZnO 可以处理 5 000 mL 染料(浓度为 10^{-5} mol/L).

3 结论

实验探讨了制备纳米氧化锌最佳工艺, 应选择 300℃, 2h 的煅烧条件, 煅烧温度太低或时间过短时前驱体分解不完全, 相反则颗粒增大导致严重团聚. 另外本文选择的直接沉淀法有操作简便易行、对设备要求不高、产品纯度高、无污染、成本低等优点, 且光催化过程中选用了太阳光为光源, 降解效果明显, 因此光催化降解水污染物方面具有深入研究的意义.

参考文献:

[1] Xu C X, Sun X W, Chen B J, *et al.* *International*

Journal of Modern Physics B [J], 2004, **18**(2): 225 ~ 232

[2] Yan Zi-feng(阎子峰). Nano catalytic technology(纳米催化技术)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 68

[3] Mondelaers D, Vahoyland G, Vanden R H, *et al.* *Mater Res Bull* [J], 2002, **37**(5): 901 ~ 914

[4] Li D, Haneda H. *J Photochem Photobiol A: Chemistry* [J], 2003, **155**(1 ~ 3): 171 ~ 178

[5] Wang Wen-liang(王文亮), Li Dong-sheng(李东升), Hou Xiang-yang(侯向阳), *et al.* *Chemical Research and Application* (化学研究与应用)[J], 2001, **13**(2): 157 ~ 159

[6] Liu Dong-ni(刘冬妮), Chen Jian-bo(陈健波), Zheng Ming(郑铭). *J. Jiangsu Univer.* (江苏大学学报)[J], 2003, **3**(24): 41 ~ 44

[7] Miao Shi-qun(缪世群). *J. Nantong Ins. Technol.* (南通工学院学报)[J], 2003, **2**(4):

[8] Lv Shu - chen(吕树臣), Song Guo-li(宋国利), Xiao Zhi-yan(肖芝燕), *et al.* *J. Luminescence* (发光学报)[J], 2002, **3**(23): 306 ~ 310

Preparation of Nanocrystalline ZnO and Studies on Its Photocatalytic Performance

LI Xia, B. Zhaorigetu*, Garidi, YAO Hong-xia

(College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: ZnO nanocrystalline with different particle size was prepared by direct precipitation method, using $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and anhydrous $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as raw materials. The effect of different calcining time on particle size was investigated. The samples were characterized by TG-DTG-DTA, X-ray diffractometry, TEM and Fluorescence Spectrometry methods. The results indicated that well crystallized nano - ZnO was obtained at 300 °C for 2 h with a size about 20 nm. Using ZnO nanocrystalline as photocatalyst, it was found that degradation of rhodamine B model pollutants is near 100% after 2h under sunlight.

Key words: ZnO nanocrystalline; Preparation; Characterization; Photocatalysis