

均相沉淀法合成纳米 ZnO 及其光催化性能研究

张绍岩 丁士文^{* *} 刘淑娟 康全影 刘燕朝 丁 宇

(河北大学化学与环境科学学院 保定 071002)

摘要 以 ZnSO_4 、尿素为原料,采用均相沉淀法在 90 ℃ 合成出了纳米 ZnO,并就反应温度、反应时间、反应物浓度及物料配比等条件对产物的影响进行了探讨. XRD 物相分析,产物为六方晶系;TEM 形貌观察,粒子基本为球形,平均粒径 20 nm;并用 IR、TG-DTA 等测试手段对其进行了表征. 利用紫外-可见分光光度计测试了光吸收性能,发现纳米氧化锌对 200 ~ 380 nm 波长范围的光有很强吸收性,在可见光范围内,也有较强的吸收. 利用纳米氧化锌作为光催化剂对有机染料溶液进行了降解实验,发现在日光照射 60 min 后,对酸性大红 4BE 的降解率可达 100 %.

关键词 纳米氧化锌,均相沉淀合成,光吸收性能,光催化,染料降解

Synthesis and Photocatalytic Property of Nano-ZnO

ZHANG, Shao-Yan DING, Shi-Wen^{*} LIU, Shu-Juan

KANG, Quan-Ying LIU, Yan-Chao DING, Yu

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract Using ZnSO_4 and urea as raw materials, nanometersized ZnO was prepared at 90 ℃ by homogeneous precipitation method. The effects of reaction temperature, reaction time, concentration and the ratio of the materials on the formed nanometer ZnO were also discussed. The XRD reveals that the ZnO has a hexagonal structure. The TEM observation indicates that the ZnO is spherical particles with the average diameter of 20 nm. IR and TG-DTA were also used to characterize the nanometer ZnO. The UV absorption properties were detected by the UV spectrophotometer. The results show that the nanometer ZnO has an extremely strong absorption at 200 ~ 380 nm wavelength and also a relatively strong absorption at visible region. Photodegradation of dyes in aqueous solution was investigated by using this nanometer ZnO as a photocatalyst, showing that after 60 minutes of solar illumination, the decolorization rate of the acidic red 4BE can be 100 %.

Key words nano-ZnO, homogeneous precipitation, UV absorption, photocatalysis, photodegradation of dyes

科学家预言,纳米科学与技术将成为 21 世纪的核心. 与传统的微米级材料相比,纳米材料的优点是不言而喻的,其量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和界面效应使得材料具有一系列优异的电、磁、光、力学和化学等宏观效应. 尤其在光催化、光电转化这一具有挑战性的领域,纳米半导体材料更将显示出它的无与伦比的优势^[1,2]. 半导体的光催化效

应发现以来,一直引起人们的重视,原因在于这种效应在环保、水质处理、有机物降解、失效农药降解等方面有重要的应用^[3~5]. 近年来,人们一直致力于寻找光活性好、光催化效率高、经济价廉的材料,特别是对太阳光敏感的材料,以便利用光催化开发新产品,扩大应用范围. ZnO 是一种重要的工业原料,它广泛应用于涂料、橡胶、陶瓷、玻璃等多种工业用品、

^{*} E-mail: Dingsw@mail.hbu.edu.cn

Received December 13, 2001; revised February 25, 2002; accepted March 12, 2002.

河北省自然科学基金 (No. 202104) 资助课题.

化妆品及药物的生产和加工,而纳米 ZnO 除了具有纳米材料的特点外,还具有光催化性能^[1],可以以太阳为光源来降解有机污染物,这将使得它在环境污染治理方面扮演极其重要的角色.本文用均相沉淀法合成了纳米氧化锌,并对其光吸收和光催化性能进行了研究.

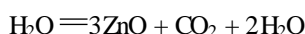
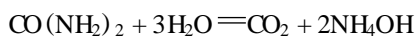
1 实验

1.1 仪器和药品

硫酸锌、尿素均为国产分析纯试剂,酸性大红 4BE 为市售工业品,全部实验用水为二次蒸馏水.主要仪器有: Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪(日本), JEM-1000SX 透射电子显微镜(日本), DT-40 热分析仪(日本), UV-265 紫外分光光度计(日本)以及实验室合成设备如 500 mL 四颈瓶,恒温磁力搅拌器等.

1.2 纳米氧化锌的合成

以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为锌源,以尿素为均相沉淀剂,采用均相沉淀法制备了纳米 ZnO. 反应机理为:



过程为:称取适量硫酸锌和尿素分别溶于一定量的蒸馏水中,倒入三颈瓶充分混合均匀,于不断搅拌下逐渐升温,随着尿素的慢慢分解,溶液出现浑浊,直到出现大量白色沉淀.在一定温度下反应若干时间后停止,经过滤、洗涤、烘干、在 500 °C 灼烧,得纳米氧化锌粉末.实验中对反应温度、反应浓度、物料配比、反应时间等各种因素对样品产量、粒度的影响作了详尽研究.

1.3 光吸收性能实验

取适量纳米氧化锌粉末均匀分散在 1:1 的甘油和水的混合液中(超声波震荡 2 h 分散),用 UV-265 紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度和透过率.

1.4 光催化实验

配置 50 mg/L 的 4BE 染料溶液(呈深红色),取 150 mL 置于 250 mL 的锥形瓶中,加入 50 mg 纳米氧化锌,磁力搅拌,在太阳光照射下进行反应,每隔 10 min 取样测试,在 UV-265 紫外分光光度计上将其 A-

曲线进行全波段(195 ~ 850 nm)扫描,进行分析.脱色效果以脱色效率表示:

$$\text{脱色效率} = \frac{\text{初始吸光度} - \text{最终吸光度}}{\text{初始吸光度}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 合成过程的影响因素

成核和生长是超细粒子制备过程中的两个关键步骤,产物粒子的大小取决于成核速度与晶核生长速度的相对大小.反应过程中的温度、时间、浓度、配比等条件对晶核生成及晶核生长速度都有影响.形成单分散的粒子,要求所有的核必须几乎同时形成,而且在接下去的生长中,必须没有进一步的成核或离子团聚.而纳米微粒由于它们具有大的比表面积,常常团聚构成二次粒子,从而减小体系的表面能或界面能,根据能量最低原理,物质构成的系统总是稳定在能量最低的状态,总能量的减少有利于纳米粒子达到稳定状态.细小粒子的团聚可能发生在合成阶段、干燥过程及后来的处理中,因此主要的是粒子制备及后处理的每一步都使粒子处于稳定状态而不团聚.这就表明许多条件在决定粒子大小中起着重要作用.

2.1.1

反应温度直接影响原料的利用率和产物的过滤性能.温度过低,沉淀剂分解不完全,且溶液形成不了一定的过饱和度,反应不完全,产品收率低;温度高时,产品的收率明显提高.由于反应温度对晶粒生长及晶核形成速度均有影响,所以不同的反应温度下得到的粒子的尺寸不同.实验发现产品的粒度随着温度的升高先增大而后减小,高于 90 °C 以后又略有增高,正交设计实验结果见图 1. 因此通过系列实验后确定 90 °C 为最佳反应温度.

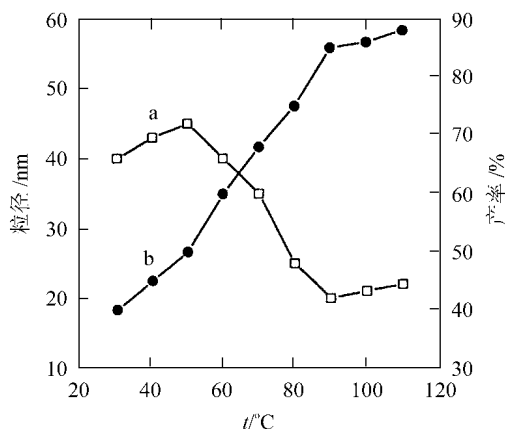


图 1 反应温度对样品粒径和产率的影响
a—粒径与温度的关系, b—产率与温度的关系

Figure 1 Effect of the reaction temperature on size and productivity

a—size, b—productivity

2.1.2 反应时间的影响

保持反应温度为 90 ,改变反应时间发现,反应时间过短,反应不充分,收率低.随着反应时间的延长,收率明显提高;但反应时间过长,溶液中的小晶粒溶解而大晶粒继续长大,势必导致颗粒尺寸变大.实验证明当反应时间为 3 h 时,粒子尺寸为 20 nm,产率可达 85 %,见图 2.

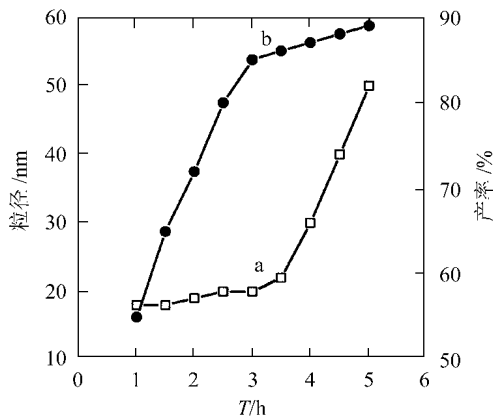


图 2 反应时间对样品粒径和产率的影响

a—粒径与时间的关系; b—产率与时间的关系

Figure 2 Effect of the reaction time on size and productivity

a—size, b—productivity

2.1.3 反应物浓度的影响

反应物的浓度对产物的粒子尺寸大小及分布有很大的影响.当反应物浓度很低时,由于晶核生长速度高于成核速度,使得粒子尺寸较大;当反应物浓度较高时,反应瞬间晶核形成速度较快,由于成核速度明显高于晶核生长速度,使得粒子尺寸较小,而当反应物浓度过高时,由于粒子密度高,布朗运动使得粒子由于相互碰撞而长大,同时团聚现象加重,实验证明, ZnSO_4 溶液的浓度以 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 为最好,见图 3.

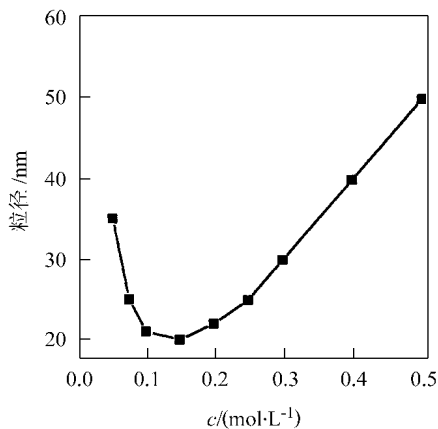


图 3 硫酸锌浓度对样品粒径的影响

Figure 3 Effect of concentration of the zinc sulphate on size

2.1.4 反应物配比的影响

产物粒子尺寸大小与反应物配比有很大关系.产物粒子尺寸先是随着沉淀剂的加入量的增多而减小,而后又随着加入量的增加而增大.实验证明尿素与 ZnSO_4 的最佳摩尔配比为 2:1,见图 4.

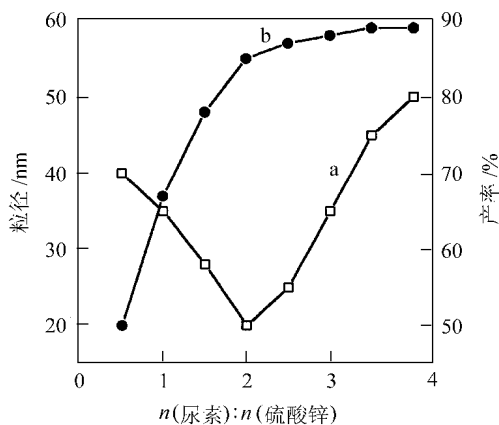


图 4 反应物料配比对样品粒径和产率的影响

a—粒径, b—产率

Figure 4 Effect of ratio of the reactant on size and productivity

a—size, b—productivity

2.2 XRD 物相分析

将制备的样品作 XRD 物相分析,见图 5,结果与 JCPDS 卡片 5-0664 一致,表明产品为氧化锌,属六方晶系.从图中可以看出,由于是纳米粉体,其衍射峰有明显的展宽现象.

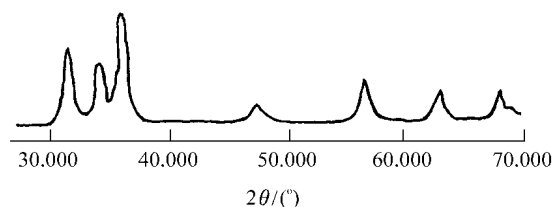


图 5 样品的 XRD 图谱

Figure 5 XRD pattern of sample

2.3 TEM 形貌分析

对合成的样品进行 TEM 形貌分析,证明粒子基本为球形,平均约为 20 nm,且粒度分布很窄,见图 6.同时利用 X 射线衍射数据,根据 Scherrer 公式: $D = K / \cos$ 可计算出晶粒的粒径为 17 nm,与 TEM 基本吻合.其中 D —晶粒尺寸, K —常数 ($= 0.89$), λ —射线波长 ($= 0.154178 \text{ nm}$), θ —布格拉衍射角, $\Delta 2\theta$ —测量的积分峰宽(弧度).

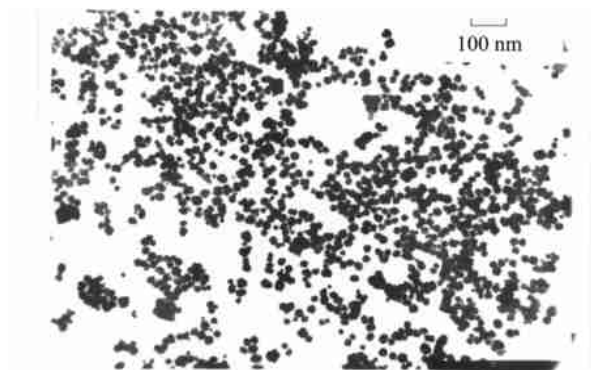


图6 样品的 TEM 照片

Figure 6 TEM photograph of sample

2.4 样品的 TG-DTA, IR 光谱及元素分析

对中间产物粉体进行 TG-DTA 分析,如图 7 所示,此粉体在 280 和 370 处各有一吸热峰,对应于 TG 曲线上有明显的失重,结合元素分析和尿素的理论分解产物,可以推论 280 和 370 的吸热峰分别是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnCO_3 热分解生成氧化锌所致,因此在该方法中选择 500 作为中间产物的焙烧温度.

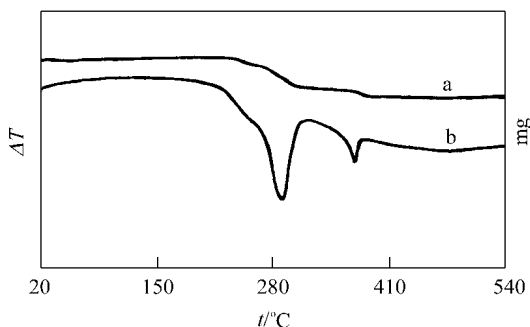


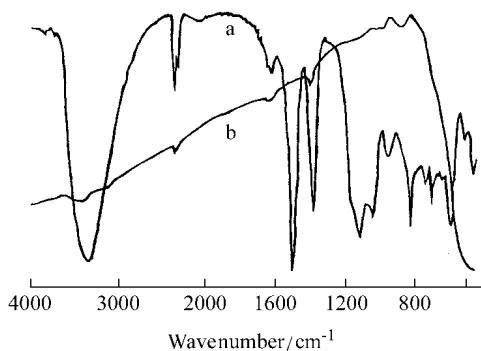
图7 样品先驱物的 TG-DTA 曲线

a—热重曲线, b—差热曲线

Figure 7 TG-DTA curves of precursor

a—TG curves, b—DTA curves

图 8 给出了反应中生成的中间沉淀物分别在 100 烘干后和在 500 灼烧后所得样品的红外光谱.从图中可以看出,未经灼烧的样品分别在 3400 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 820 cm^{-1} 出现吸收峰,它们可分别归属于 $(\text{OH})^-$ 和 CO_3^{2-} 简正模式的振动^[6],这表明中间产物为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnCO_3 的混合物.对比在 500 灼烧产品的红外光谱发现,上述未烧样品的吸收峰全部消失,只是在 360 cm^{-1} 处出现一个强吸收峰,该峰可归属于 ZnO 简正模式的振动.

图8 先驱物(a)和 ZnO (b)的红外光谱Figure 8 IR spectra of precursor (a) and ZnO (b)

2.5 光吸收性能

从图 9 可以看出:纳米氧化锌样品从可见光到紫外光均有不同程度的吸收,在 $200 \sim 380\text{ nm}$ 范围内具有强烈的吸收峰,表明用此法制备的纳米氧化锌有较强的紫外光吸收性能,并且在可见光区的吸收性也较强.据这一特性,可以利用纳米 ZnO 作为光催化剂利用太阳光对有毒的有机污染物进行降解.

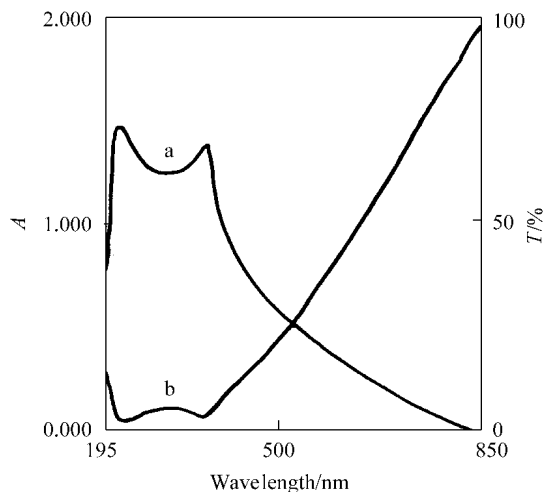


图9 样品的紫外 - 可见光谱

a—吸收光谱; b—透过光谱

Figure 9 UV-spectra of sample

a—absorption, b—transmission

2.6 光催化性能

图 10 为酸性大红 4BE 以纳米 ZnO 为催化剂经不同时间太阳光光照降解后的紫外 - 可见光谱图,由谱图可见,酸性大红 4BE 溶液在 0.3% 纳米 ZnO 存在下,经 60 min 光照后,溶液在紫外 - 可见光范围内已无吸收,计算脱色效率为 100%.用重铬酸钾法测定其相应的 COD_{Cr} 去除率亦接近 100%.说明采

用纳米 ZnO 光降解染料溶液不仅能迅速破坏染料中的发色基团,而且能有效地破坏染料分子中的芳香基团.

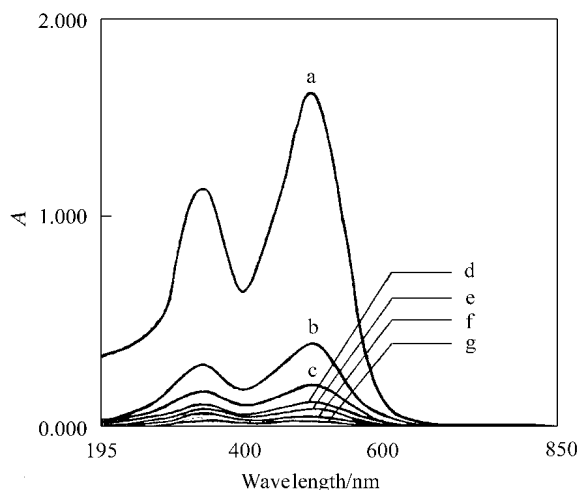


图 10 酸性红4BE 染料的 A- 扫描曲线

Figure 10 A- scan curves of acidic red 4BE

a—no irradiation, the irradiation time from curve b to g; b—10 min; c—20 min; d—30 min; e—40 min; f—50 min; g—60 min

其基本原理是,纳米微粒由于尺寸小,表面所占的体积百分数大,表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,且随着粒径的减小,表面光滑程度变差,形成了凸凹不平的原子台阶,这就增加了纳米材料的吸附性和化学反应的接触面.另外,纳米 ZnO 由于量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分裂能级,能隙变宽,因此当纳米 ZnO 受到太阳能的辐射后,处于价带的电子就被激发到导带,价带便生成空穴 (h^+):



空穴 h^+ 本身是强氧化剂将吸附在 ZnO 颗粒表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化生成 OH^\cdot 自由基,缔合在 Zn^{2+} 表面的 OH^- 为强氧化剂,可以氧化相邻的有机物,而且可以扩散到液相中氧化有机物,把各种有机物通过一系列的氧化过程,最终氧化成 CO_2 ,从而完成对有机物的降解.

3 结论

采用均相沉淀法在 90 合成了粒度为 20 nm 的六方晶系氧化锌,该样品对可见光和紫外光均有强吸收作用.应用实验证明,用此法合成的纳米 ZnO 对酸性大红 4BE 染料具有完全降解作用.它的优势是能够直接利用太阳光和普通光源来净化环境,不仅具有理论意义,而且具有更大的经济效益和环境效益.

References

- 1 Zhang, L.-D.; Mou, J.-M. *Nanor material and Nanor structure*, Science Press, Beijing, 2001, p. 59, p. 88 (in Chinese).
(张立德,牟季美,纳米材料和纳米结构,科学出版社,北京,2001, p. 59, p. 88.)
- 2 Zhang, Z.-K.; Cui, Z.-L. *Nanor technology and Nanor material*, National Defence Industrial Press, Beijing, 2000, p. 163 (in Chinese).
(张志焜,崔作林,纳米技术与纳米材料,国防工业出版社,北京,2000, p. 163.)
- 3 He, B.-P.; Wang, Z.-S.; Zhang, X.-H. *Environ. Sci.* 1994, 15(3), 80 (in Chinese).
(贺北平,王占生,张锡辉,环境科学,1994, 15(3), 80.)
- 4 Wu, H.-B.; Dong, X.-L. *China Environ. Sci.* 1997, 17(1), 93 (in Chinese).
(吴海宝,董晓来,中国环境科学,1997, 17(1), 93.)
- 5 Liu, J.-D.; Yi, B.-H.; Xiao, Z.-B. *J. Jishou Univ.* 2000, 21(2), 9 (in Chinese).
(刘建东,易保华,肖卓炳等,吉首大学学报,2000, 21(2), 9.)
- 6 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, tr. by Huang, D.-R.; Wang, R.-Q., Chemical Industrial Press, Beijing, 1986, pp. 107 ~ 172 (in Chinese).
(中本一雄(日),无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,黄德如,王仁庆译,化学工业出版社,北京,1986, pp. 107 ~ 172.)