

硬脂酸修饰纳米氧化锌的制备及可见光光催化性能研究

郑炳云¹ 胡松涛¹ 李先学¹ 黄加乐²

(1. 莆田学院 环境与生物工程学院 化学工程系 福建 莆田 351100;
2. 厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系 福建 厦门 361005)

摘要:以硫酸锌和氢氧化钠为原料,硬脂酸为修饰剂,采用一步沉淀法制备出硬脂酸修饰的纳米 ZnO,并对可见光光催化性能进行了研究。借助 XRD、TEM、FTIR、UV-vis 等测试手段对硬脂酸修饰的纳米 ZnO 进行表征。结果表明,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 分散比较均匀,硬脂酸与纳米氧化锌之间形成了化学键,而且硬脂酸修饰后,纳米 ZnO 更易被可见光激发,当甲基橙初始浓度为 5 mg/L,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 投加量为 10 mg/L,光照时间 70 min,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 对甲基橙的降解率达到 82.3%。

关键词:纳米氧化锌;掺杂;光催化;甲基橙

中图分类号:TQ 132.4⁺1;TB 383 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2014)06-0982-04

Preparation of stearic acid-modified ZnO nanomaterials and their photocatalytic properties under visible light irradiation

ZHENG Bing-yun¹ HU Song-tao¹ LI Xian-xue¹ HUANG Jia-le²

(1. Department of Chemical Engineering, College of Environmental & Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China; 2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Nanometer stearic acid-modified ZnO was prepared with one step precipitation method using zinc sulfate and sodium hydroxide as raw material, and its photocatalytic properties under visible light irradiation was also studied. X-ray diffraction, Transmission electron microscope, Infrared spectrometer and ultraviolet visible spectrophotometer were used to characterize the doped nanometer ZnO. The results showed nanometer stearic acid-modified ZnO dispersed well and chemical bonds formed between stearic acid and ZnO. Furthermore, nanometer stearic acid-modified ZnO was easier to be irradiated by visible light than that without any modification. Additionally, the photocatalytic properties of stearic acid-modified ZnO were finally investigated with methyl orange solution as the degradation model. The degradation rate of methyl orange can reach 82.3% under the following conditions: the original concentration of methyl orange of 5 mg/L, light catalyst dosage of 10 mg/L and illumination time of 70 min.

Key words: nanometer ZnO; doping; photocatalytic; methyl orange

半导体光催化剂技术是一种新型的现代水处理技术,它具有效率高、能耗低、反应条件温和、适用范围广和可减少二次污染等优点。研究表明,ZnO 相对于 TiO₂ 来说,具有更佳的可见光光催化活性^[1-4]。然而在可见光照射下,单一的 ZnO 不是有效的光催化剂,是由于纳米 ZnO 光吸收仅限于紫外光区,光生载流子复合率高,导致其量子产率降低,严重制约了应用^[5-8]。为了提高 ZnO 的可见光光催化性能,

必须对 ZnO 进行改性^[9-23],从而改善光量子效率、提高氧化还原能力、扩大光谱吸收范围。

本文采用一步沉淀法制备硬脂酸修饰的纳米 ZnO,通过 XRD、TEM、FTIR、UV-vis 等测试手段对硬脂酸修饰的纳米 ZnO 进行了表征,并以甲基橙溶液为光催化反应模型降解物,对修饰后的纳米 ZnO 的可见光响应性能进行了研究。

收稿日期:2014-03-11 修改稿日期:2014-03-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206079,21106117,21036004)

作者简介:郑炳云(1964-),男,福建莆田人,莆田学院副教授,从事纳米材料研究。电话:13859807453,E-mail:zbyd123@126.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硬脂酸、 $ZnSO_4$ 、 $NaOH$ 、甲基橙均为分析纯;实验用水为蒸馏水。

DF-401 型集热式恒温加热磁力搅拌器; SX-12-10 型箱式电阻炉; KQ218 超声波清洗器; SHB-III 循环水式多用真空泵; AUY120 电子分析天平; Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪; Model 200 JEOL 型透射电子显微镜(TEM); UV-2550 紫外可见分光光度计; TENSOR-27 型红外分光光度计。

1.2 光催化剂制备

0.25 mol/L 的 $ZnSO_4$ 溶液中加入一定量的硬脂酸,在 80 °C 恒温、不断搅拌条件下,缓慢地滴加 0.5 mol/L 的 $NaOH$ 溶液。反应结束后,沉淀物用去离子水和无水乙醇多次洗涤、过滤,于 70 °C 干燥 2 h,得前躯体。前躯体在 500 °C 焙烧 2 h,自然冷却到室温,即得硬脂酸修饰的纳米 ZnO 。

1.3 光催化性能测试

光催化反应在 50 mL 烧杯中进行。配制 5 mg/L 的甲基橙溶液,加入一定量的光催化剂,用超声波清洗器清洗 5 min,用 20 W 的日光灯为激发光源,液面距光源约 20 cm,光照一定时间后离心分离,以光催化降解甲基橙溶液评价催化剂的光催化活性。100 W 的钨灯为模拟太阳光源。实验时,首先将催化剂超声分散于甲基橙溶液中,然后置于钨灯下光照,磁力搅拌一段时间后,每隔 10 min 取 6 mL 左右的反应液,离心 10 min,采用 722 型分光光度计,在甲基橙最大吸收波长($\lambda = 460$ nm)处测其吸光值,根据下式计算降解率:

$$X = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100\%$$

式中 A_0 ——光照降解前甲基橙的吸光值;

A_x ——光照降解后甲基橙溶液的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

硬脂酸修饰 ZnO 的 XRD 见图 1。

由图 1 可知,样品的 XRD 各衍射峰与 JCPDS 36-1451 完全一致,说明样品为六方纤锌矿型 ZnO 结构,而且所得样品的衍射峰尖锐,表明样品的结晶程度高。

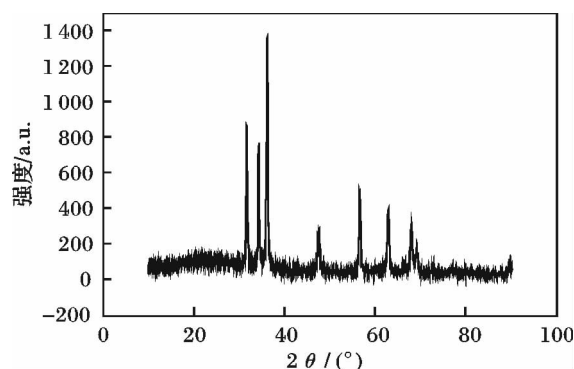


图 1 硬脂酸修饰 ZnO 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the stearic acid-modified ZnO nanomaterials

2.2 TEM 形貌分析

500 °C 煅烧 2 h 后硬脂酸修饰的氧化锌的透射电子显微照片见图 2。

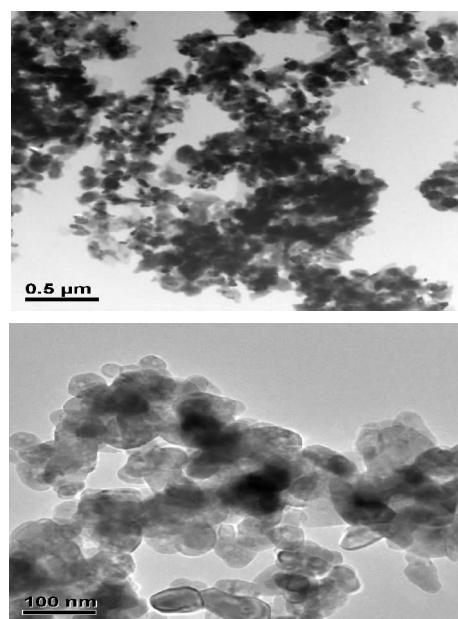


图 2 硬脂酸修饰 ZnO 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the stearic acid-modified ZnO nanomaterials

由图 2 可知,修饰后 ZnO 颗粒为类球形状,颗粒大小比较均匀,粒径约为 80 nm。

2.3 UV-vis 吸收光谱分析

纳米 ZnO 和硬脂酸修饰 ZnO 的 UV-vis 吸收光谱见图 3。

由图 3 可知,纳米氧化锌在紫外区($\lambda = 200 \sim 400$ nm)有较强的吸收,这是由于氧化锌自身的电子结构,由充满电子的价电子带和没有电子的空轨道形成传导带的原因^[15]。在可见光区,未修饰的 ZnO 吸光度较小,而硬脂酸修饰后的氧化锌在 $\lambda = 650$ nm 出现了明显的吸收峰,表明硬脂酸修饰的 ZnO 更易被可见光激发。

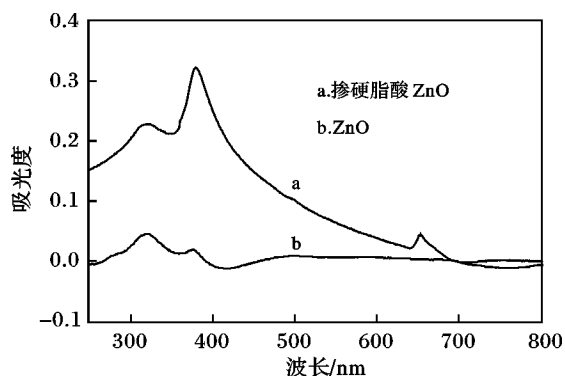


图 3 ZnO 和硬脂酸修饰 ZnO 的紫外-可见吸收谱图
Fig. 3 UV-Vis spectra of the ZnO nanomaterials with (a) and without (b) stearic acid modification

2.4 红外光谱分析

纳米 ZnO 和硬脂酸修饰 ZnO 的 FTIR 光谱见图

4。

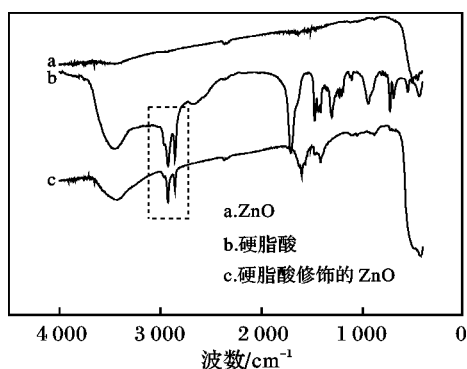


图 4 ZnO、硬脂酸和掺杂硬脂酸 ZnO 的红外光谱
Fig. 4 IR spectra of the pure ZnO, stearic acid and stearic acid-modified ZnO nanomaterials

由图 4 可知,硬脂酸修饰后的纳米氧化锌在 $2800 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ 出现 2 个明显的吸收峰,对应于 C—H 伸缩振动吸收峰,表明硬脂酸与纳米氧化锌之间形成了化学键,纳米氧化锌表面吸附了硬脂酸。

2.5 光催化性能

光照时间对催化性能的影响见图 5。

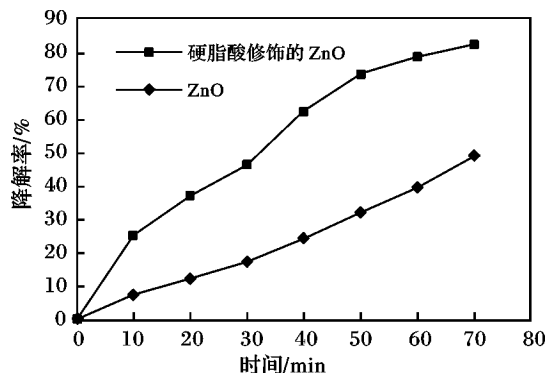


图 5 光照时间对掺杂纳米 ZnO 粉末的催化性能的影响
Fig. 5 Effect of the illumination time on the catalytic performance of the stearic acid-modified ZnO nanomaterials

由图 5 可知,相对于普通的纳米 ZnO,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 对甲基橙溶液的降解率明显提高。

随光照时间的延长甲基橙的降解率在上升,而硬脂酸修饰的纳米 ZnO 降解率较大。当光照 70 min 后,降解率可达 82.3%。光照时间越长,催化剂与甲基橙作用越充分,故降解率越高。

3 结论

以硫酸锌和氢氧化钠为原料,采用一步沉淀法制备了硬脂酸修饰的纳米 ZnO,以甲基橙溶液为光催化反应模型降解溶液,对修饰后的 ZnO 的可见光催化性能进行了研究。结果表明,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 分散比较均匀,硬脂酸与纳米氧化锌之间形成了化学键,而且硬脂酸修饰后,纳米 ZnO 更易被可见光激发,当甲基橙初始浓度为 5 mg/L,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 投加量为 10 mg/L,光照时间 70 min,硬脂酸修饰的纳米 ZnO 对甲基橙的降解率达到 82.3%。

参考文献:

- [1] 赵宝顺,肖新颜,张会平. 具有可见光活性的光催化剂研究进展[J]. 精细化工, 2005, 22(5): 339-342.
- [2] Kansal S K, Hassan Ali A, Kapoor S, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanosized ZnO for the degradation of Rhodamine B dye and simulated dyebath effluent[J]. Science of Advanced Materials, 2013, 5(6): 630-636.
- [3] Qi L, Li H, Dong L. Simple synthesis of flower-like ZnO by a dextran assisted solution route and their photocatalytic degradation property[J]. Materials Letters, 2013, 107: 354-356.
- [4] Lei A, Qu B, Zhou W, et al. Facile synthesis and enhanced photocatalytic activity of hierarchical porous ZnO microspheres[J]. Materials Letters, 2012, 66(1): 72-75.
- [5] 熊骏, 陈吉祥, 张继炎. 纳米氧化锌研究进展[J]. 化学试剂, 2006, 28(6): 331-335.
- [6] Liu F, Guo M Y, Leung Y H, et al. Effect of starting properties and annealing on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 914-923.
- [7] Faisal M, Khan S B, Rahman M M, et al. Fabrication of ZnO nanoparticles based sensitive methanol sensor and efficient photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19): 7515-7522.
- [8] Lü Y, Pan C, Ma X, et al. Production of visible activity and UV performance enhancement of ZnO photocatalyst via vacuum deoxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138: 26-32.
- [9] Bandekar G, Rajurkar N S, Mulla I S, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of PVP stabilized ZnO and modified ZnO nanostructures[J]. Applied

- Nanoscience 2014 4(2): 199-208.
- [10] Liu X, Pan L, Zhao Q, et al. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal 2012, 183: 238-243.
- [11] Siddiquey I A, Furusawa T, Sato M, et al. Sonochemical synthesis, photocatalytic activity and optical properties of silica coated ZnO nanoparticles [J]. Ultrasonics Sonochemistry 2012, 19(4): 750-755.
- [12] Parvin T, Keerthiraj N, Ibrahim I A, et al. Photocatalytic degradation of Municipal wastewater and brilliant blue dye using hydrothermally synthesized surface-modified silver-doped ZnO designer particles [J]. International Journal of Photoenergy 2012: 1-8.
- [13] Samadi M, Shivaee H A, Zanetti M, et al. Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2012, 359: 42-48.
- [14] Ma H, Yue L, Yu C, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Cu-doped Zn/ZnO photocatalyst with carbon modification [J]. Journal of Materials Chemistry 2012, 22(45): 23780-23788.
- [15] Bloh J Z, Dillert R, Bahnemann D W. Transition metal-modified zinc oxides for UV and visible light photocatalysis [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(9): 3688-3695.
- [16] Chen H, Guo Z, Jia L. Preparation and surface modification of highly dispersed nano-ZnO with stearic acid activated by *N,N'*-carbonyldiimidazole [J]. Materials Letters, 2012, 82: 167-170.
- [17] 陈水辉, 彭峰, 王红娟. 具有可见光活性的光催化剂研究进展 [J]. 现代化工 2004, 24(7): 24-28.
- [18] 徐顺, 杨鹏飞, 杜宝石. 掺杂 ZnO 的光催化性能研究进展 [J]. 化学研究与应用 2003, 15(2): 147-150.
- [19] 李俊华, 傅慧静, 傅立新, 等. 金属离子掺杂的 ZnO 的制备及其性能研究 [J]. 催化学报 2005, 26(6): 503-507.
- [20] 王智宇, 郭晓瑞, 唐培松, 等. La^{3+} 离子掺杂对纳米 ZnO 光催化性能的影响 [J]. 材料导报 2004, 18(7): 87-89.
- [21] 汪应灵, 谢友海, 薛载坤, 等. Ce 掺杂 ZnO 纳米晶的光催化性能研究 [J]. 人工晶体学报 2011, 40(4): 917-920.
- [22] Ekambaram S, Yoichi Iikubob, Akihiko Kudob. Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO [J]. Journal of Alloys and Compounds 2007, 433(1/2): 237-240.
- [23] 欧阳林莉, 肖奇, 王志坚, 等. 钴掺杂氧化锌纳米材料的制备及可见光光催化性能研究 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(4): 34-35.

(上接第 981 页)

氧化物。X 射线衍射 (XRD) 结果表明, 经过 1 000 °C 煅烧后, 负载 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 ZrO_2 的载氧体主要成为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 ZrO_2 , 没有其他物相出现, 铁基载氧体中活性组分 Fe_2O_3 未与惰性负载发生固相反应。

负载惰性载体后铁基载氧体的还原反应活性有了较大提高, 负载 Al_2O_3 的铁基载氧体还原反应活性最高, 在 3 min 时即可达到 80% 以上转化率。在 7 周期循环测试中, 负载惰性载体的铁基载氧体的反应性能均保持稳定, 负载 Al_2O_3 的铁基载氧体一直保持接近 100% 的转化率, 反应活性和循环性能均十分优异, 是比较理想的载氧体材料。

参考文献:

- [1] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of combustion processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235: 71-86.
- [2] Hossain M M, de Lasa H I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separations—a review [J]. Chemical Engineering Science 2008, 63: 4433-4451.
- [3] 冯飞, 公冶令沛. 化学链燃烧在二氧化碳减排中的应用及其研究进展 [J]. 化工时刊 2009(4): 67-71.
- [4] 李广涛, 王晓刚. 化学循环燃烧载氧体的研究进展 [J]. 化工环保 2006, 26(5): 395-399.
- [5] Li F X, Kim H R, Sridhar D, et al. Syngas chemical looping gasification process: Oxygen carrier particle selection and performance [J]. Energy and Fuels 2009, 23: 4182-4189.
- [6] Mattisson T, Jardnas A, Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-application for chemical-looping combustion [J]. Energy and Fuels 2003, 17(3): 643-651.
- [7] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO_2 [J]. Fuel 2001, 80(13): 1953-1962.
- [8] Adanez J, Diego L, Garcia-Labiano F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Energy and Fuels 2004, 18(2): 371-377.