

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-42-10 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。

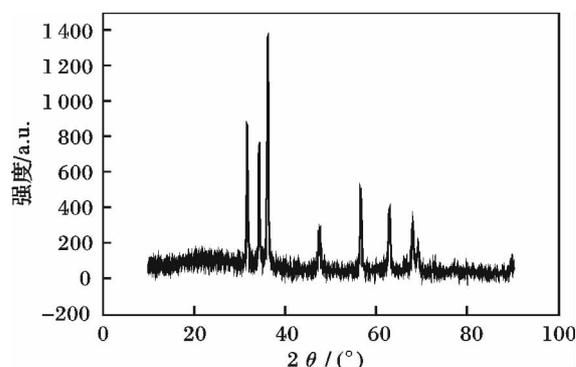


图 1 硬脂酸修饰 ZnO 的 X 射线衍射图

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。

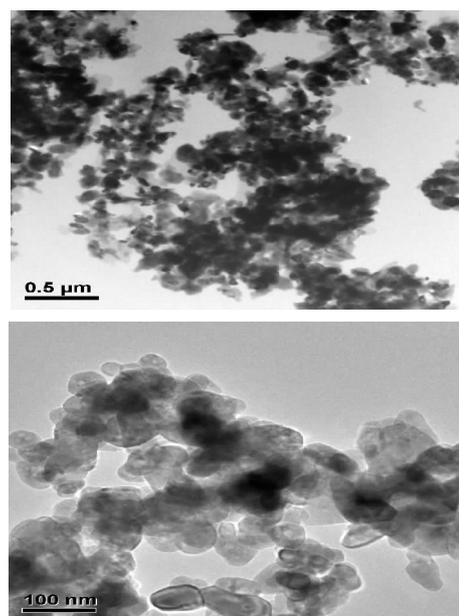


图 2 硬脂酸修饰 ZnO 的 TEM 照片

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。

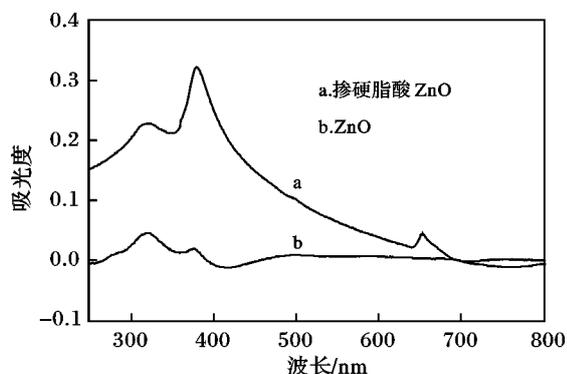


图3 ZnO和硬脂酸修饰ZnO的紫外-可见吸收谱图
Fig.3 UV-Vis spectra of the ZnO nanomaterials with (a) and without (b) stearic acid modification

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。

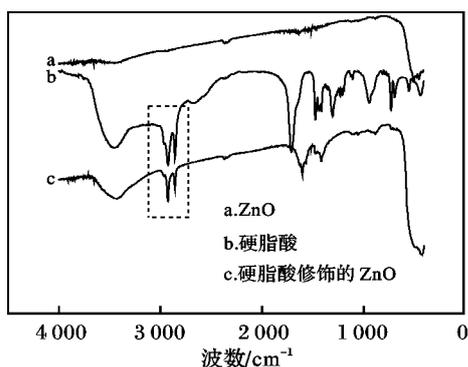


图4 ZnO、硬脂酸和掺杂硬脂酸ZnO的红外光谱
Fig.4 IR spectra of the pure ZnO, stearic acid and stearic acid-modified ZnO nanomaterials

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。

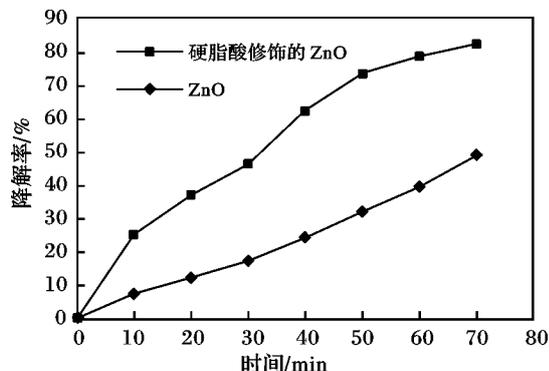


图5 光照时间对掺杂纳米ZnO粉末的催化性能的影响
Fig.5 Effect of the illumination time on the catalytic performance of the stearic acid-modified ZnO nanomaterials

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.