

纳米氧化锌表面包覆氧化铝复合粉体制备及其光催化活性

尹春雷, 袁方利, 黄淑兰

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:在制备 ZnO 的前驱物 — 碱式碳酸锌的过程中原位包覆 Al_2O_3 , 与在 ZnO 粉体表面包覆的传统工艺相比减少了多次引起粒子团聚的工艺过程, 改善了包覆效果. TEM 观察表明, 包覆的 ZnO 复合粉体粒径为 50 nm 左右、包覆层厚为 3~5 nm. XPS 分析表明, 包覆层为 Al_2O_3 和 ZnO. 光催化活性的测试表明, 包覆后的纳米 ZnO 光催化活性得到了明显降低. 包覆后的纳米 ZnO 紫外线吸收性能与未包覆的纳米 ZnO 基本相同, 保证了其优异的紫外吸收性能.

关键词: 包覆; 纳米氧化锌; 复合粉体; 光催化活性

中图分类号: TQ132.4⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)04-0346-05

1 前言

纳米 ZnO 具有优异的紫外线吸收功能, 而且粒径小、透明性高, 在防紫外线领域已经得到广泛应用, 如用于防晒化妆品和防紫外线织物中^[1]. 但是在使用中发现, 纳米 ZnO 会使所使用的有机介质降解, 影响其效果的发挥^[2], 其主要原因是由 ZnO 的光和热催化活性引起的. 如何降低纳米 ZnO 的光和热催化活性, 同时保留其优异的紫外线吸收性能是解决纳米 ZnO 应用的关键问题之一. 表面包覆是解决这个问题的一条有效途径, 已经得到了广泛的应用^[3]. 传统的表面包覆工艺是在最终使用的颗粒表面进行, 但是由于颗粒制备过程中的多次烘干和焙烧等环节, 包覆的颗粒往往很难得到好的分散, 因此包覆效果较差.

本文通过在制备 ZnO 的前驱物 — 碱式碳酸锌的过程中原位包覆, 不仅省却了多个烘干和焙烧环节, 更重要的是能够通过控制前驱物的状态实现均匀的包覆.

2 实验

2.1 制备表面包覆的纳米 ZnO 复合粉体

称取分析纯 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 66.0 g 溶于 300 ml 去离子水中, 称取分析纯 NH_4HCO_3 38.1 g 溶于 254 ml 去离子水中, 称取分析纯 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 61.7 g 溶于 500 ml 去离子水中. 将 NH_4HCO_3 溶液加入 1000 ml 烧杯中, 然后加入 ZnSO_4 溶液反应, 50°C 恒温水浴并不断搅拌 20 min; 抽滤, 用去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} (用 30% BaCl_2 溶液检验无沉淀), 将滤饼于 120°C 下烘干, 研磨过 300 目筛后在 600°C 焙解 1 h, 即得到未包覆的纳米 ZnO 粉体; 向高速 (1200 r/min) 搅拌下的浆液中加入 44 ml NaHCO_3 溶液, 以约 0.5 ml/min 的速率加入 75 ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 于 50°C 反应 30 min, 得到复合沉淀物; 将复合沉淀物过滤, 用去离子水洗涤, 120°C 烘干, 研磨过 300 目筛后在 600°C 焙解 1 h, 得到包覆的纳米 ZnO 复合粉体.

为了比较, 采用传统包覆工艺制备表面包覆的纳米 ZnO 复合粉体. 将 7.5 g 纳米 ZnO (粒径 30 nm) 分散在 220 ml 去离子水中, 采用与上面相同的工艺进行包覆.

2.2 ZnO 粉体性能表征

2.2.1 粉体颗粒大小和表面形貌观察

取一定量的粉体超声分散在去离子水与乙醇的混合溶液中,取少许滴加在透射电镜用的铜网上,干燥后用 H-8100 型透射电镜(日立公司)观察 ZnO 粉体形貌和颗粒大小。

2.2.2 XPS 测试

取一定量的粉体用英国 VG 公司 EscaLab 220-IXL 型光电子能谱仪测定粉体光电子能谱。

2.2.3 ZnO 粉体的紫外-可见光透过率

称取 0.0025~0.0030 g ZnO 粉体加入到 50 ml 去离子水中,超声分散 20 min 成水溶胶,用 PE UV/VIS Spectrometer Lambda Bio40 紫外-可见光分光光度计测定其紫外-可见光透过率。

2.2.4 ZnO 粉体的光催化活性

将空气通入混合均匀的 ZnO 粉与蓖麻油中,在紫外线照射下,由于 ZnO 的光催化活性,蓖麻油的分解速度加快。蓖麻油的分解产物主要为低级有机酸,将分解产物导入去离子水中,去离子水的电导率增大。通过测定去离子水的电导率变化情况,可以反映 ZnO 的光催化活性^[3-5]。

取 0.1 g 样品与 10 ml 蓖麻油($\rho=0.96 \text{ g/cm}^3$)加入试管中混合均匀,试管外壁水冷,用 250 W 上海亚明高压汞灯照射试管,向混合物中以 30 ml/min 的速率通入空气,经混合物后排出的尾气通入 50 ml 去离子水中,用电导率仪每隔 15 min. 测量 1 次去离子水的电导率。实验装置如图 1。

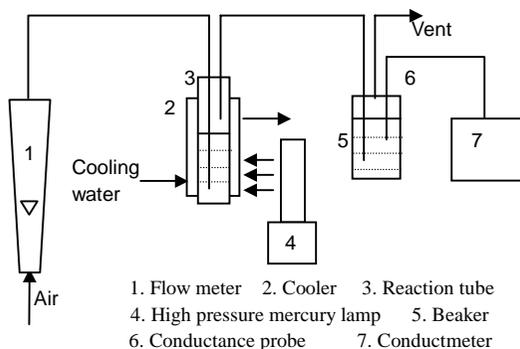


图 1 光催化活性实验示意图

Fig.1 Scheme of photo catalysis activity measurement

3 结果与讨论

3.1 包覆前后 ZnO 的形貌和大小

图 2 是包覆前后 ZnO 的透射电镜照片。从图 2(a)可以看出,未包覆样品粒径在 30 nm 左右,

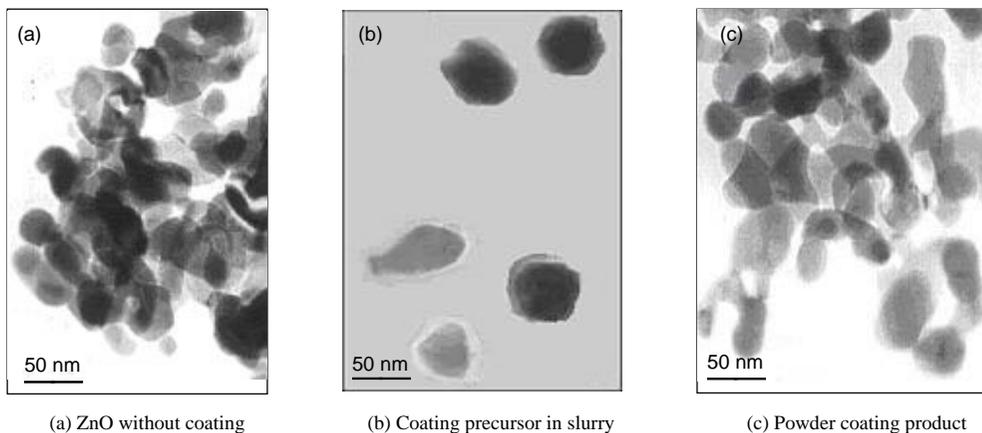


图 2 不同 ZnO 样品的 TEM 照片
Fig.2 TEM of different ZnO samples

形状近似球形,团聚较严重;图 2(b)表明,浆液原位包覆样品粒径在 50 nm 左右,在 ZnO 颗粒表面形成了 3~5 nm 的均匀包覆层;图 2(c)是粉体包覆样品的透射电镜照片,可以看到在 ZnO 颗粒表面也形成了包覆层,但是颗粒分散性与未包覆相比没有明显改善。

3.2 原位包覆 ZnO 复合粉体的 XPS 测试结果

XPS 测试(图 3)确定原位包覆 ZnO 复合粉体表面 10 nm 内各种原子的含量分别为 Zn 26.268%, Al 12.914%, O 60.818%。证明复合粉体表面形成的包覆层为 ZnO 和 Al₂O₃。

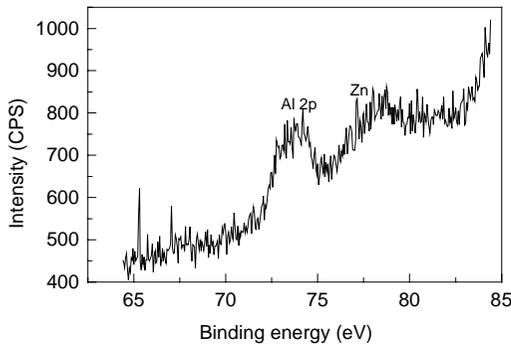


图 3 原位包覆 ZnO 复合粉体 XPS 图

Fig.3 XPS of ZnO composite powder by coating precursor in slurry

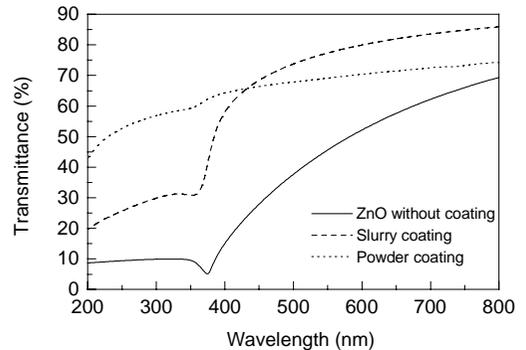


图 4 不同样品的可见-紫外光透过率

Fig.4 Transmittance of ultraviolet and visible light for different samples

3.3 包覆前后 ZnO 粉体的紫外线吸收性能

图 4 是不同 ZnO 样品的紫外-可见光透过率,可以看出,未包覆样品的紫外线透过率小于 10%,表明该 ZnO 具有很好的紫外线吸收性能。浆液中原位包覆样品紫外线透过率小于 30%,依然具有较好的紫外线吸收性能。同时可见光的透过率比较高,尤其是在紫外线与可见光的交界处透过率变化特别陡峭,显示出了优异的紫外线吸收和可见光透过协调性能。粉体包覆样品的紫外线透过率大于 50%,紫外线吸收性能较差。紫外线和可见光的透过性能受 ZnO 颗粒大小和分散性能的影响较大,因为该测试是在 ZnO 分散的悬浮液中进行,颗粒大小和分散性对透过率的影响尤为明显。结合图 2 透射电镜照片的结果不难看出,采用浆液原位包覆的纳米 ZnO 由于颗粒均匀,分散性好,因此透过率在从紫外线向可见光转折处变化特别陡峭。

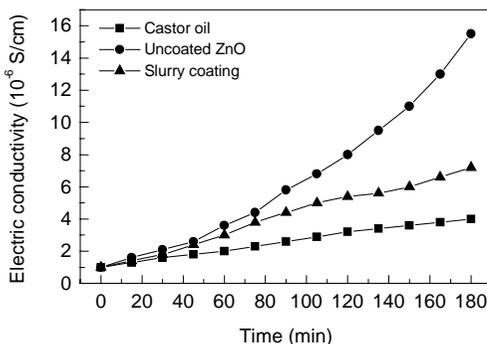


图 5 不同样品的光催化活性

Fig.5 Photocatalysis activity for different samples

3.4 原位包覆 ZnO 复合粉体的光催化活性

图 5 是不同样品经紫外光照射后去离子水电导率随时间变化情况。从图可见,在实验时间范围内,纯蓖麻油通入空气,去离子水电导率变化平缓,180 min 时的电导率仅为 3 μ S/cm;对于未包覆的 ZnO 样品,45 min 后去离子水电导率急剧增大,180 min 时去离子水的电导率已达到 15 μ S/cm,是纯蓖麻油的 5 倍,说明未包覆的 ZnO 样品具有很强的光催化活性。浆液中原位包覆 ZnO 样品,去离子水电导率虽然比纯蓖麻油大,180 min 时为 6 μ S/cm,仅是纯蓖麻油

样品的 2 倍. 与未包覆的 ZnO 样品相比, 电导率的变化小得多, 说明包覆 Al_2O_3 后光催化活性明显下降.

ZnO 的禁带宽度约为 3.2 eV, 对应的吸收波长为 388 nm. 当用能量等于或大于能隙的光照射时, 价带上的电子(e^-)被激发跃迁至导带, 在价带上产生相应的空穴(h^+), 在电场作用下分离并迁移到粒子表面. 光生空穴有很强的得电子能力, 具有强氧化性, 可夺取表面被吸附物质或溶剂中的电子, 使原本不吸收光的物质被活化氧化, 电子受体通过接受表面的电子被还原. 光激发产生的电子和空穴可经历多种变化途径, 其中最主要的是捕获和复合两个相互竞争的过程: 对光催化反应来说, 只有光生空穴的捕获并与给体或受体发生作用才是有效的; 而电子和空穴的复合不利于光催化反应, 使光催化活性降低^[6]. Choi 等^[7]研究了 21 种金属离子在 TiO_2 表面包覆对其光催化活性的影响, 发现 Al^{3+} 和 Co^{3+} 使其光催化活性降低, Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} 等使其光催化活性提高, 对其作用机理进行分析认为 Al^{3+} 和 Co^{3+} 作为复合中心加快复合过程从而使光催化活性降低, Fe^{3+} , Mo^{5+} 等作为电荷束缚中心提高其光催化活性. ZnO 与 TiO_2 的光催化机理相同, ZnO 表面包覆 Al_2O_3 后 Al^{3+} 作为复合中心加快电子-空穴的复合过程从而使光催化活性降低.

原位包覆新工艺与传统包覆方法相比具有明显的优势: 纳米微粒尺寸小, 表面能高, 位于表面的原子占相当大的比例, 这些表面原子具有高的活性, 极不稳定, 很容易与其它原子结合. 从图 2(a) 可以看到, 纳米粒子极易团聚. 在碱式碳酸锌浆液中加入硫酸铝溶液后, 硫酸铝与碳酸氢铵作用生成氢氧化铝沉淀, 形成一层包覆层. 形成包覆层后, 粒子的表面能下降, 分散性提高, 可以减少粒子的团聚, 图 2(b) 证明了这一点. 而在氧化锌粉表面包覆, 实验步骤多, 粒子团聚严重, 在制备氧化锌过程中形成的团聚体难以打开, 所以分散性显然不如在浆液中原位包覆, 图 2(c) 证明了这一点. 由于紫外-可见光透过率测试是将样品分散成水溶胶进行的, 样品的分散性能对测试结果有很大的影响, 所以在图 3 中原位包覆样品的紫外-可见光性能明显优于在氧化锌粉表面包覆.

4 结 论

在碱式碳酸锌浆液中原位包覆 Al_2O_3 得到的纳米 ZnO 复合粉体在保留 ZnO 优异紫外吸收性能的同时, 可见光透过率提高, 光催化活性大大降低; 与在 ZnO 粉体表面包覆相比, 不仅减少了实验步骤, 而且由于避免了中间步骤中粒子的团聚而改善了包覆效果.

参考文献:

- [1] Zou B S, Volkov V V, Wang Z L. Optical Properties of Amorphous ZnO, CdO, and PbO Nanoclusters in Solution [J]. Chem. Mater., 1999, 11: 3037-3043.
- [2] Kobayashi M, Kalriess W. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide [J]. Cosmetics Toiletries Mag., 1997, 112: 83-86.
- [3] Masui T, Yamamoto M, Sakuta T. Synthesis of BN-coated CeO_2 Fine Powder as a New UV Blocking Material [J]. J. Mater. Chem., 2000, 10(2): 353-357.
- [4] Frank J, Geil J V, Freaso R. Automatic Determination of Oxidation Stability of Oil and Fatty Products [J]. Food Technology, 1982, (6): 71-76.
- [5] Läubli M W, Bruttel P A. Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1986, 63(6): 792-795.
- [6] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞. TiO_2 光催化反应及其在废水处理中的应用 [J]. 化学进展, 1998, 10(4): 349-360.
- [7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-sized TiO_2 : Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics [J]. J. Phys. Chem., 1994, 98(51): 13669-13679.

Preparation of Al₂O₃-coated Nano-ZnO Composite Powder for Reducing Photocatalytic Activity

YIN Chun-lei, YUAN Fang-li, HUANG Shu-lan

(Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: Al₂O₃-coated nano-ZnO composite powder was obtained by coating precursor in slurry of basic zinc carbonate. The composite powder was examined by UV-VIS and TEM, and its photocatalytic activity was determined by photooxidation of castor oil illuminated under a high pressure mercury lamp. The composite particles are about 50 nm, and coated homogeneous film is 3~5 nm thick. The composite powder has nice ultraviolet-adsorption as good as un-coated nano-ZnO and its photocatalytic activity is reduced significantly. Compared with coating the calcined product ZnO powder surface, less steps are required in this coating process. As a result, the agglomeration during preparation steps is avoided.

Key words: Al₂O₃-coated; nano-ZnO; composite powder; photocatalytic activity