

纳米 V_2O_5/ZnO 光催化剂对壬基酚聚氧乙烯醚 降解的催化活性

胡利利, 杜志平, 台秀梅, 李秋小, 赵永红

(中国日用化学工业研究院, 山西太原 030001)

摘要: 采用氨浸法制备了不同 V_2O_5 含量的纳米 V_2O_5/ZnO 光催化剂, 并用 X 射线衍射、比表面积测定、透射电镜、X 射线光电子能谱和漫反射紫外-可见光谱测定了催化剂的晶型、比表面积、形貌尺寸、表面组成和光谱特征。以壬基酚聚氧乙烯醚(NPE-10)为模型污染物, 分别在紫外光和可见光照射下考察了光催化剂的催化活性。结果表明, 随着 V_2O_5 含量的增加, V_2O_5/ZnO 的粒径逐渐减小, 比表面积逐渐增大。与纳米 ZnO 样品相比, V_2O_5/ZnO 中 V 2p 的结合能减小, 而 Zn 2p 和 O 1s 的结合能增大, V_2O_5/ZnO 表面的羟基氧和吸附氧含量增加。 $n(V)/n(Zn)=2.5\%$ 的 V_2O_5/ZnO 光催化剂样品的催化活性最高(在紫外光和可见光照射 3 h 后, NPE-10 降解率分别约为 79% 和 62%)。

关键词: 五氧化二钒; 氧化锌; 光催化剂; 紫外光; 可见光; 壬基酚聚氧乙烯醚; 降解

中图分类号: O643 文献标识码: A

Catalytic Activity of Nano- V_2O_5/ZnO Photocatalyst for Degradation of Nonylphenyl Poly(oxyethylene) ether

HU Lili, DU Zhiping*, TAI Xiumei, LI Qiuxiao, ZHAO Yonghong

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: The nano- V_2O_5/ZnO photocatalyst samples with different V_2O_5 contents were prepared by the ammonia immersion method. The crystal structure, specific surface area, particle morphology, surface composition, and spectral characteristics were analyzed by X-ray diffraction, N_2 adsorption, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopy, respectively. The catalytic activity of the V_2O_5/ZnO photocatalyst samples for degradation of nonylphenyl poly(oxyethylene) ether (NPE-10) was measured under the irradiation with ultraviolet light and visible light. The crystal size of V_2O_5/ZnO decreased but its specific surface area increased slightly with the increase of V_2O_5 content. Compared with the nano-ZnO, the binding energy of V 2p in V_2O_5/ZnO decreased, but the binding energy of Zn 2p and O 1s increased. The amounts of hydroxyl oxygen and adsorbed oxygen on the V_2O_5/ZnO surface increased remarkably in contrast to those of the ZnO sample. The catalytic activity of the 2.5% V_2O_5/ZnO photocatalyst (where 2.5% means $n(V)/n(Zn)$ value) was the highest, and the degradation rate of NPE-10 was about 79% and 61% under the irradiation of ultraviolet light and visible light for 3 h, respectively.

Key words: vanadic oxide; zinc oxide; photocatalyst; ultraviolet light; visible light; nonylphenyl poly(oxyethylene) ether; degradation

环境污染的控制与治理是人类面临和亟需解决的重大课题。光催化具有节能、高效、能够完全氧化

有机和无机污染物的优点,且光催化技术易操作,不产生二次污染,已成为一种有潜在应用前景的环境

治理方法,从而引起国内外的普遍重视^[1-3]。但是,较低的光量子效率和较低的太阳能利用率(约 5%)限制了光催化技术的实际应用^[2]。如何进一步提高半导体材料的光催化活性已成为当前活跃的研究课题。半导体复合是一种有效的改性方式,它利用两种或多种半导体性质上差异的互补性,来提高催化剂的活性。这类复合半导体催化剂的光活性都比单个半导体的高,其原因在于不同半导体的性能之间存在差异,使光生电子聚集在一种半导体的导带,而空穴聚集在另一种半导体的价带,光生载流子得到充分分离,大大提高了光降解效率,同时也能够减小光催化材料的禁带宽度,扩展光响应的范围。

纳米 ZnO 具有一定的光催化活性,已有有关以 ZnO 为基底的复合半导体光催化剂的研究报道^[4-7]。目前,人们已对 V_2O_5/TiO_2 光催化剂进行了较为详细的研究^[8-10]。Li 等^[11]采用喷雾热分解法制备了 V_2O_5/ZnO 光催化剂。另外,有关光催化氧化降解有机污染物的报道多集中在有机染料方面^[8,9];有关对表面活性剂污染物降解的报道尚不多见,有关对壬基酚聚氧乙烯醚(NPE-10)降解的报道更少。

本文采用氨浸法制备了纳米 V_2O_5/ZnO 复合半导体光催化剂,并用 X 射线衍射、比表面积测定、透射电镜、X 射线光电子能谱和漫反射紫外-可见光谱对催化剂进行了表征。同时,考察了 V_2O_5/ZnO 光催化剂在紫外光与可见光照射下对 NPE-10 降解的催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验用氧化锌和碳酸氢铵均为工业级试剂;氨水、钒酸铵和 NPE-10 均为分析纯试剂;水为二次去离子水。

光催化剂的制备方法同文献^[12]。取适量氧化锌加入到 500 ml 烧瓶中,再按一定配比将氨水和碳酸氢铵加入到烧瓶中,强力搅拌 4 h,过滤。取适量上层清液放入三口烧瓶中,根据不同要求加入以 V/Zn 摩尔比计量的钒酸铵,在 80~90 °C 下蒸氨,至大量白色沉淀出现。过滤,水洗,110 °C 下干燥 2 h,然后在 300 °C 下焙烧 2 h,即制得不同 V_2O_5 含量的纳米 V_2O_5/ZnO 光催化剂。

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的晶型结构在 Rigaku D/max-r B

型 X 射线衍射仪上测定。工作电压 40 kV,加速电流 50 mA,扫描速率 4°/min,采用石墨单色仪和 $Cu K_\alpha$ 射线($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)。用日本电子公司 JEM-1011 型透射电子显微镜观测催化剂样品的形貌和粒子尺寸。以水作分散介质,在超声器中分散 5 min。催化剂样品的比表面积用美国 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪测定。 N_2 为吸附质,在 -196 °C 下测定,通过 BET 方程计算比表面积。催化剂样品表面组成在英国 THERMO VG ESCA LAB 250 型 X 射线光电子能谱仪上测定。 $Al K_\alpha$ 射线源($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),分析室真空度 70 nPa,用 C 1s($E_b = 284.6 \text{ eV}$)进行能量校正。DR UV-Vis 谱在美国 Varian Cary 300 型紫外-可见分光光度计上测定。

1.3 催化剂的活性评价

光催化反应在自制的 Pyrex 玻璃反应器(200 ml)中磁力搅拌下进行,光照面积 38.5 cm^2 。将 NPE-10 溶液(50 mg/L, 100 ml)加入到反应器中,再加入 50 mg 纳米 V_2O_5/ZnO 样品,暗处放置 30 min,使其达到吸附平衡。然后置于 500 W 氙灯下照射(可见光照射时使用滤波片滤去 380 nm 以下的紫外光),灯与液面距离为 70 cm。每间隔 0.5 h 取样 5 ml,经高速离心机(转速 10 000 r/min)离心 15 min,取上层清液,利用 UV-1600 型紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)测定 NPE-10 溶液在波长 225 nm(苯环的 $\pi-\pi^*$ 共振峰最强^[13])处的吸光度。根据吸光度与浓度的标准曲线计算 NPE-10 的降解率。

2 结果与讨论

2.1 V_2O_5/ZnO 的晶相和比表面积

图 1 为不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品的 XRD 谱。可以看出,各 V_2O_5/ZnO 样品均为六方晶系结构。随着 V_2O_5 含量的增加,XRD 衍射峰逐渐宽化,结晶度逐渐下降。另外,各样品的 XRD 谱中均未发现 V_2O_5 的特征峰。这可能是由于 V_2O_5 的含量比较少;也可能是由于 V_2O_5 高度分散于 ZnO 粒子中,粒径较小以致无法形成足够强度的 XRD 衍射峰^[11]。

根据 Scherrer 方程 $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ 可以计算出 V_2O_5/ZnO 的平均粒径^[14],结果列于表 1。可以看出,随着 V_2O_5 含量的增加, V_2O_5/ZnO 样品的粒径逐渐减小。这说明 V_2O_5 的复合可有效抑制 ZnO 颗粒的增长。还可以看出,随着 V_2O_5 含量的增加,

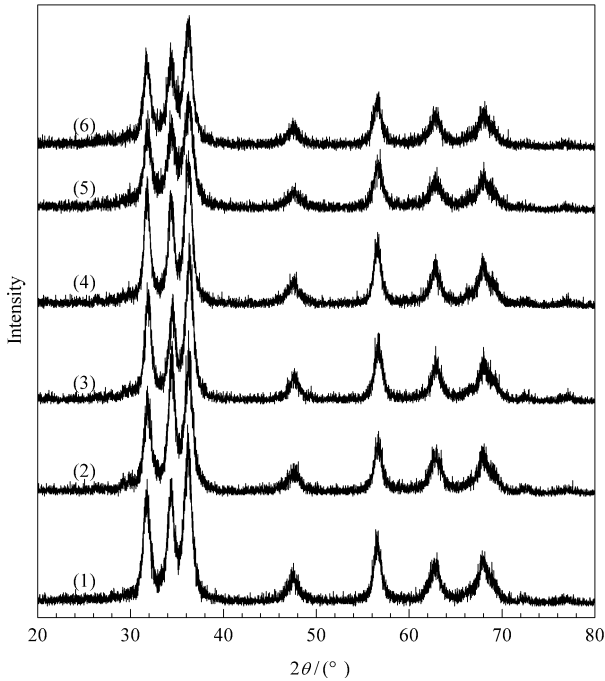


图 1 不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品的 XRD 谱
 Fig 1 XRD patterns of V_2O_5/ZnO samples with different V_2O_5 contents
 $n(V)/n(Zn)$: (1) 0, (2) 0.5%, (3) 1.5%, (4) 2.5%, (5) 3.5%, (6) 5.0%

表 1 不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品的平均粒径和比表面积
 Table 1 Average particle size and specific surface area of V_2O_5/ZnO samples with different V_2O_5 contents

$n(V)/n(Zn)/\%$	\bar{D}/nm	$A/(m^2/g)$
0	9.1	101.1
0.5	8.3	104.5
1.5	7.9	107.5
2.5	7.6	109.2
3.5	6.7	113.1
5.0	6.1	115.3

V_2O_5/ZnO 样品的比表面积逐渐增大. 这是由于样品粒径逐渐减小所致. 比表面积的增大有利于提高 V_2O_5/ZnO 的催化活性^[15].

2.2 V_2O_5/ZnO 的形貌

图 2 为不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品的透射电镜照片. 可以看出, 各催化剂样品均呈球形, 且粒度分布较窄, 无团聚, 平均粒径小于 10 nm. 由于 V_2O_5/ZnO 样品的粒径较小, 其尺寸效应更为显著, 光激发效率更高, 有利于提高催化剂的光催化活性.

2.3 V_2O_5/ZnO 的表面组成

XPS 是研究样品表面元素组成和化学态的重要手段. 图 3 为 ZnO 和 2.5% V_2O_5/ZnO 样品的 XPS 谱(其中催化剂样品前的 2.5% 为 V/Zn 摩尔比值). 由图 3(a) 可以看出, $V2p$ 的结合能分别位于 515.3($V^{4+} 2p_{3/2}$), 517($V^{5+} 2p_{3/2}$) 和 522.9 eV ($V^{5+} 2p_{1/2}$) 处^[16]. 这说明 V_2O_5/ZnO 催化剂中的 V 主要以 V^{5+} 存在, 但含有少量的 V^{4+} . 另外, 与文献[16]报道的 V_2O_5 中 $V^{5+} 2p_{3/2}$ 的结合能相比, 2.5% V_2O_5/ZnO 样品中 $V^{5+} 2p_{3/2}$ 的结合能较低. 这是由于 V_2O_5 中导带的能级比 ZnO 中导带的能级低, 从而 ZnO 中导带上的光生电子转移到 V_2O_5 中导带上, 使 V_2O_5 外层电子密度增加, 屏蔽作用增强^[17]. 由图 3(b) 可以看出, 2.5% V_2O_5/ZnO 样品中 $Zn 2p$ 的结合能较 ZnO 样品的有所升高. 这也是由于 ZnO 中导带上的光生电子转移到 V_2O_5 中导带上, 使得 ZnO 外层电子密度降低, 电子结合能升高^[17]. 由图 3(c) 和(d) 可以看出, ZnO 样品中 $O 1s$ 的结合能为 530.2 eV, 而 2.5% V_2O_5/ZnO 样品中 $O 1s$ 的结合能为 530.4 eV. 还可以看出, 表面氧的

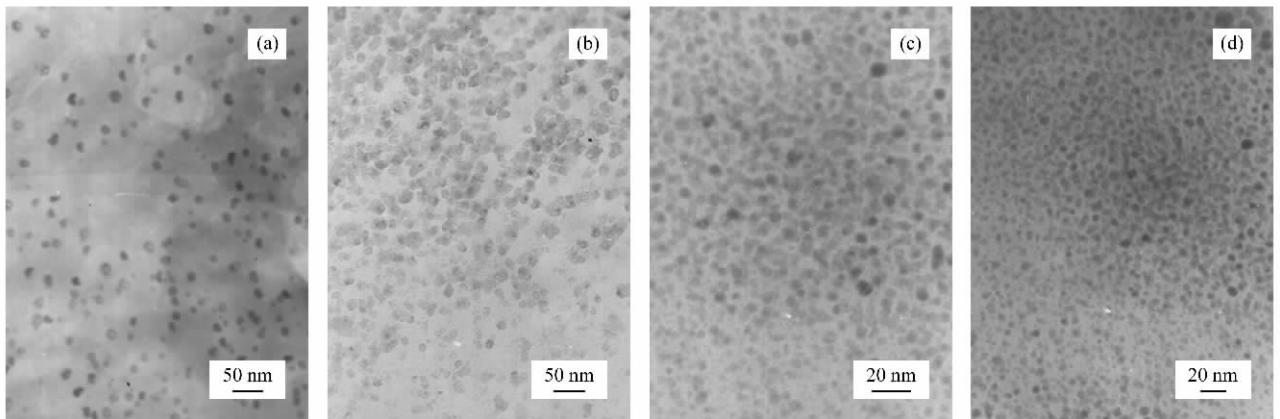
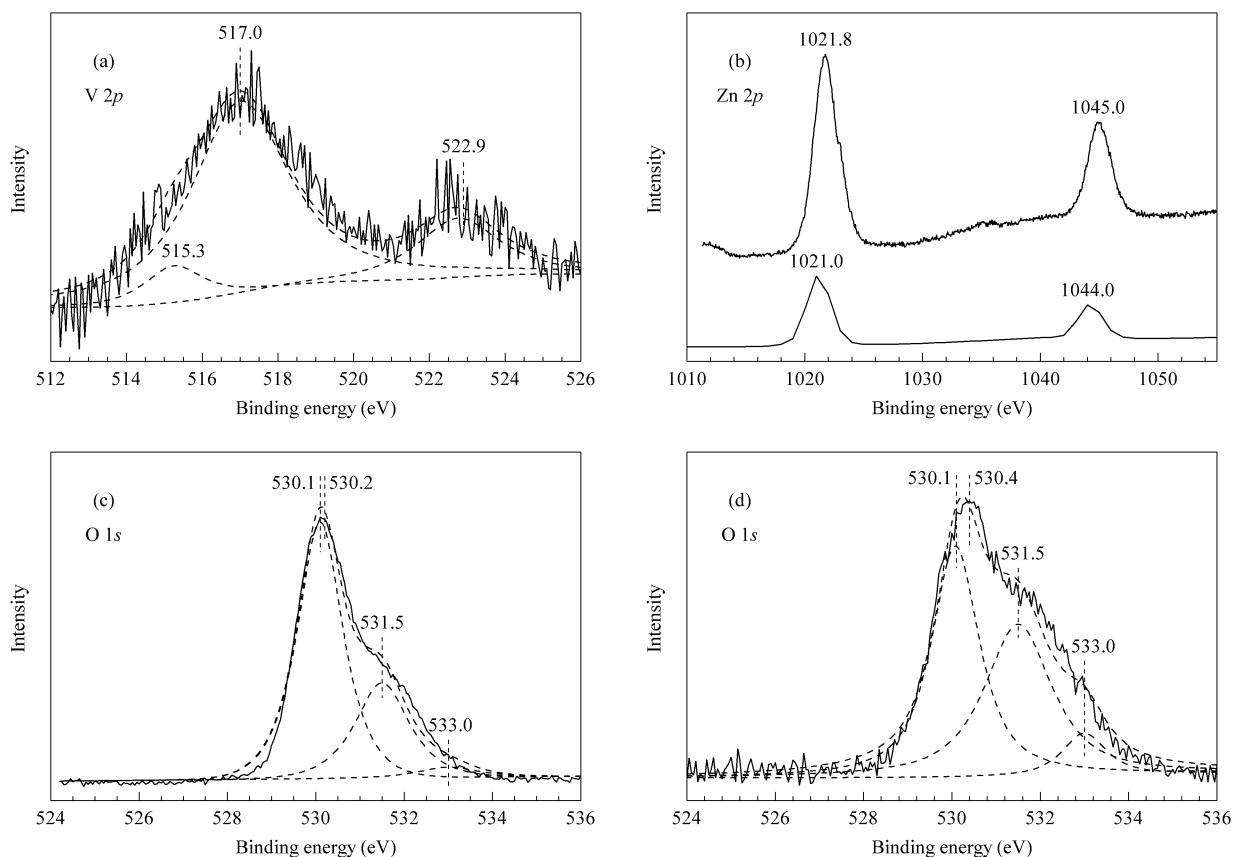


图 2 不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品的透射电镜照片
 Fig 2 TEM images of V_2O_5/ZnO samples with different V_2O_5 contents
 $n(V)/n(Zn)$: (a) 0, (b) 0.5%, (c) 2.5%, (d) 5.0%

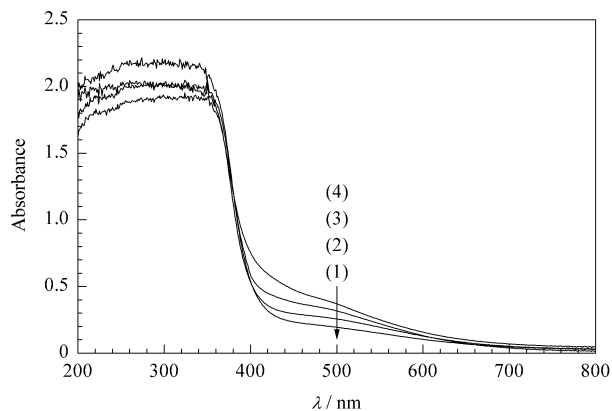
图 3 ZnO 和 2.5% V₂O₅/ZnO 样品的 XPS 谱Fig 3 XPS spectra of ZnO and 2.5% V₂O₅/ZnO samples(a) 2.5% V₂O₅/ZnO ; (b) (1) ZnO , (2) 2.5% V₂O₅/ZnO ; (c) ZnO ; (d) 2.5% V₂O₅/ZnO(The number (2.5%) before V₂O₅/ZnO means the $n(\text{V})/n(\text{Zn})$ value.)

形态主要是晶格氧(530.1 eV)、表面羟基氧(531.5 eV)和表面吸附氧(533.0 eV)^[15]。与 ZnO 样品相比, 2.5% V₂O₅/ZnO 样品中晶格氧的含量有所减少(前者为 70.3%, 后者为 49.6%), 而表面的羟基氧和吸附氧含量显著增加(前者分别为 25.2% 和 4.4%, 后者分别为 41.3% 和 8.1%)。

晶格氧减少或者说氧空位增加可能会促进表面羟基化和氧的吸附, 使粒子表面上氧的结合能向高能方向移动。这一点在图 3 的 O 1s 谱中也得到了印证(即 O 1s 的结合能由 530.2 eV 提高到 530.4 eV)。在光催化氧化反应中, 表面羟基是光生空穴的捕获剂, 可生成活性物种·OH, 而·OH 是强氧化剂, 催化剂表面羟基的增加有利于光催化反应的进行^[18]。吸附氧是光生电子的捕获剂, 其含量的增加有利于捕获光生电子, 从而降低光生电子和空穴的复合几率, 并且使捕获电子后生成的活性组分过氧离子自由基 O₂⁻ 含量增大, 加速有机物的氧化, 有利于提高催化剂的光催化活性。

2.4 V₂O₅/ZnO 的 DR UV-Vis 谱

图 4 为不同 V₂O₅ 含量的 V₂O₅/ZnO 样品的 DR UV-Vis 谱。可以看出, ZnO 样品在 387 nm 处有较强的吸收, 对应于纳米 ZnO 的本征禁带宽度。

图 4 不同 V₂O₅ 含量的 V₂O₅/ZnO 样品的 DR UV-Vis 谱Fig 4 DR UV-Vis spectra of V₂O₅/ZnO samples with different V₂O₅ contents $n(\text{V})/n(\text{Zn})$: (1) 0, (2) 0.5%, (3) 2.5%, (4) 5.0%

随着 V_2O_5 含量的增加, V_2O_5/ZnO 样品的吸收逐渐红移, 并在 450~550 nm 间出现明显的吸收, 即 V_2O_5/ZnO 样品对可见光的吸收能力逐渐增强. 这可能是由于 V^{5+} 的 $d-d$ 电子跃迁所致^[19]. 在可见光区吸收的增强有利于提高 V_2O_5/ZnO 样品在可见光下的催化活性.

2.5 V_2O_5/ZnO 的催化活性

图 5 为不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品对 NPE-10 的降解曲线. 可以看出, 各催化剂样品的催化活性并未与其粒径及比表面积呈对应关系. 这表

明, 虽然粒径和比表面积对光催化剂的活性有一定的影响^[20, 21], 但 V_2O_5 含量对 V_2O_5/ZnO 样品的催化活性也有重要影响. 这一方面是由于 V_2O_5 中导带的能级比 ZnO 中导带的能级低, 使得 ZnO 中导带上的光生电子转移到 V_2O_5 中导带上; 另一方面是由于 V_2O_5 中价带的能级比 ZnO 中价带的能级低, 使得 V_2O_5 中价带上的光生空穴转移到 ZnO 中价带上^[22]. V_2O_5 成为电子与空穴的捕获陷阱, 从而减少电子-空穴复合几率, 延长光生电子和空穴的寿命, 提高了样品的催化活性^[17].

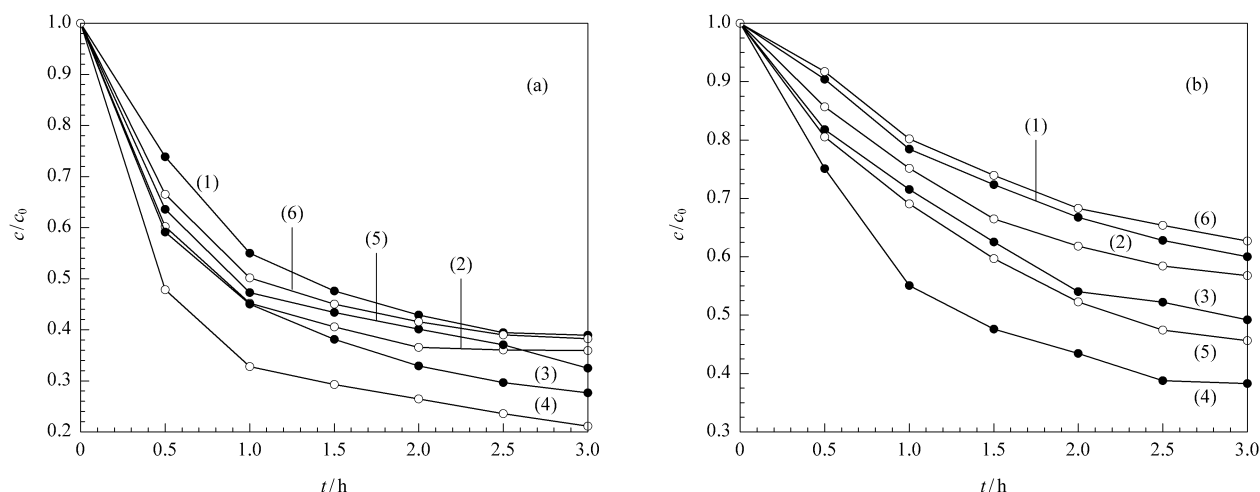


图 5 不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品对 NPE-10 的降解曲线

Fig 5 Degradation curves of nonylphenyl poly(oxyethylene) ether (NPE-10) over V_2O_5/ZnO samples with different V_2O_5 contents

(a) UV light (Xe lamp 500 W), (b) Visible light (Xe lamp without 380 nm below)

$n(V)/n(Zn)$: (1) 0, (2) 0.5%, (3) 1.5%, (4) 2.5%, (5) 3.5%, (6) 5.0%

(Reaction conditions: $V(NPE-10) = 100$ ml, $c_0(NPE-10) = 50$ mg/L, $m(V_2O_5/ZnO) = 50$ mg.)

由图 5(a)可以看出, 在紫外光照射下, 不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/ZnO 样品的活性均高于纯 ZnO 样品的活性. 其中, 2.5% V_2O_5/ZnO 样品的光催化活性最高. 这是由于 V_2O_5 与 ZnO 复合后, 电子富集到 V_2O_5 中导带上, 与空穴复合的几率远小于纯 ZnO 的复合几率, 提高了光催化降解的效率^[23]. 另外, 2.5% V_2O_5/ZnO 样品表面的羟基氧和吸附氧含量均有所增加, 也有利于提高其光催化效率. 随着 V_2O_5 含量的继续增加, V_2O_5/ZnO 样品的活性则逐渐下降. 这可能是由于 V_2O_5 含量过多时, V_2O_5 由电子与空穴的捕获陷阱转变为电子与空穴的复合中心, 从而降低了光催化反应的效率^[24].

由图 5(b)可以看出, 在可见光照射下, 当 $n(V)/n(Zn) < 3.5\%$ 时, V_2O_5/ZnO 样品的活性均比 ZnO 样品有不同程度的提高. 2.5% V_2O_5/ZnO 样品的催化活性最高. 这是由于适量加入 V_2O_5 使

得 V_2O_5/ZnO 样品的光吸收发生红移, 吸收光能力增强, 意味着有更多的光能被利用, 使得光催化活性提高. 此后, 随着 V_2O_5 含量的继续增加, NPE-10 的降解率逐渐下降, 甚至 5% V_2O_5/ZnO 样品的催化活性低于 ZnO 样品. 与紫外光照射下的情况类似, 在可见光照射下的降解反应中, 过高的 V_2O_5 复合量加剧了光生电子与空穴的复合, 从而降低了光催化反应的效率.

3 结论

随着 V_2O_5 含量的增加, 纳米 V_2O_5/ZnO 催化剂的粒径逐渐减小, 比表面积逐渐增大. 与 ZnO 相比, 2.5% V_2O_5/ZnO 样品中 $V 2p$ 的结合能减小, 而 $Zn 2p$ 和 $O 1s$ 的结合能增大. 样品表面的羟基氧和吸附氧增加, 光催化活性提高, 在紫外光和可见光照射下, 其催化降解 NPE-10 的活性最高.

参 考 文 献

- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, Bahnmann D W. *Chem Rev*, 1995, **95**(1): 69
- 冯春波, 杜志平, 赵永红, 台秀梅, 李秋小. 物理化学学报(Feng Ch B, Du Zh P, Zhao Y H, Tai X M, Li Q X. *Acta Phys-Chim Sin*), 2006, **22**(8): 953
- 张靖峰, 杜志平, 赵永红, 台秀梅. 催化学报(Zhang J F, Du Zh P, Zhao Y H, Tai X M. *Chin J Catal*), 2007, **28**(5): 457
- Gouvea A K, Wypych F, Moraes S G, Duran N, Nagata N, Peralta-Zamora P. *Chemosphere*, 2000, **40**(4): 433
- Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, Pelizzetti E, Hidaka H. *J Photochem Photobiol A*, 1995, **85**(3): 247
- Spanhel L, Weller H, Henglein A. *J Am Chem Soc*, 1987, **109**(22): 6632
- Wang C, Zhao J C, Wang X M, Mai B X, Sheng G Y, Peng P A, Fu J M. *Appl Catal B*, 2002, **39**(3): 269
- Mohamed M M, Al-Esaimi M M. *J Mol Catal A*, 2006, **255**(1/2): 53
- Rauf M A, Bukallah S B, Hamadi A, Sulaiman A, Hammadi F. *Chem Eng J*, 2007, **129**(1-3): 167
- 赵春, 钟顺和. 无机化学学报(Zhao Ch, Zhong Sh H. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**(2): 238
- Li D, Haneda H, Ohashi N, Hishita S, Yoshikawa Y. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 895
- 张靖峰, 杜志平, 赵永红, 台秀梅. 催化学报(Zhang J F, Du Zh P, Zhao Y H, Tai X M. *Chin J Catal*), 2007, **28**(6): 561
- Hidaka H, Ihara K, Fujita Y, Yamada S, Pelizzetti E, Serpone N. *J Photochem Photobiol A*, 1988, **42**(2/3): 375
- Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: Wiley, 1974. 618
- Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, Shang J, Cai W M. *Appl Surf Sci*, 2001, **180**(3/4): 308
- Silversmit G, Depla D, Poelman H, Marin G B, De Gryse R. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2004, **135**(2/3): 167
- Li D, Haneda H. *Chemosphere*, 2004, **54**(8): 1099
- 井立强, 李晓倩, 李姝丹, 王白齐, 辛柏福, 付宏刚, 王德军, 蔡伟民. 催化学报(Jing L Q, Li X Q, Li Sh D, Wang B Q, Xin B F, Fu H G, Wang D J, Cai W M. *Chin J Catal*), 2005, **26**(3): 189
- Liu J H, Yang R, Li S M. *Rare Metals*, 2006, **25**(6): 636
- Sclafani A, Palmisano L, Schiavello M. *J Phys Chem*, 1990, **94**(2): 829
- Ohtani B, Ogawa Y, Nishimoto S. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(19): 3746
- Fujii M, Kawai T, Kawai S. *Chem Phys Lett*, 1984, **106**(6): 517
- Yu J G, Yu H G, Cheng B, Zhao X J, Yu J C, Ho W K. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(50): 13871
- Sadeghi M, Liu W, Zhang T G, Stavropoulos P, Levy B. *J Phys Chem*, 1996, **100**(50): 19466