

木素磺酸钙模板法液相合成花簇状 ZnO 及其光催化性能*

王晓红^{1,2)} 谢文静¹⁾ 郝 臣¹⁾ 张鹏飞¹⁾ 傅小奇¹⁾ 司乃潮²⁾

1) 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013

2) 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013

摘 要 采用液相沉淀法合成了花簇状纳米 ZnO, 利用 FT-IR, UV-DRS, XRD, SEM/EDS, BET 等技术对所制备的 ZnO 进行表征, 研究了木素磺酸钙 (LS) 对纳米 ZnO 结构和形貌的影响. 以甲基橙脱色降解为模型反应, 考察了掺杂木素磺酸钙及不同煅烧温度对 ZnO 的物理结构和光催化脱色性能的影响. 结果表明, 掺杂木素磺酸钙能明显改变 ZnO 形貌, 改善表面状态, 使其比表面积增加, 表面产生更多的羟基. 煅烧后的木素磺酸钙掺杂 ZnO 较未掺杂样品具有更好的光催化活性. 煅烧温度对光催化剂的晶体结构、表面性能和光催化活性产生较大影响, 300 °C 煅烧处理后样品的结晶度较高, 颗粒粒径较细, 光催化活性较好.

关键词 纳米 ZnO, 木素磺酸钙, 光催化, 甲基橙

中图分类号 O614.24, O643.36 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2013)09-1098-07

LIQUID PHASE SYNTHESIS OF FLOWER CLUSTER-LIKE ZnO VIA LIGNOSITE TEMPLATE AND ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTY

WANG Xiaohong^{1,2)}, XIE Wenjing¹⁾, HAO Chen¹⁾, ZHANG Pengfei¹⁾, FU Xiaoqi¹⁾,
SI Naichao²⁾

1) School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013

2) School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013

Correspondent: HAO Chen, associate professor, Tel: (0511)88791800, E-mail: chhao@ujs.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.21075054), Open Project Program of State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science (Nanjing University) (No.KLACLS1010), Program of Department of Education of Jiangsu Province (No.12KJD610003), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.SBK201322000) and China Postdoctoral Science Foundation (No.2012M510123)

Manuscript received 2013-05-21, in revised form 2013-07-02

ABSTRACT In recent years, increasing interest has been concentrated in the treatment of organic pollutants in wastewater or sewage by means of photocatalysis based on semiconductor nano-catalysts. Photocatalysis is a very potential method for the complete destruction of contaminants and wide selection of target polluted compounds. ZnO as a very efficient metal oxide semiconductor photocatalyst has been studied extensively since found. Owing to its abundant availability, cost effectiveness, non-toxicity, reusability, high photo-sensitivity and excellent chemical stability, wide band gap and large excitation binding energy at room temperature, ZnO displays a promising application. Organic pollution in water can be significantly reduced when ZnO is used as photocatalyst and secondary pollution could be avoided by the mineralization of inorganic ions, which is quite attractive in the field of environmental protection technology. In this work, the purpose was to use inexpensive lignosite from low-priced resources of lignin as surfactant, template and nucleating promoter to prepare nanocrystalline ZnO to cut down the synthesis cost. Flower cluster-like nanometer ZnO photocatalysts doped with different amounts of lignosite were prepared by liquid-phase precipitation. The prepared pure ZnO

* 国家自然科学基金项目 21075054, 生命分析化学国家重点实验室 (南京大学) 开放基金项目 KLACLS1010, 江苏省教育厅项目 12KJD610003, 江苏省自然科学基金项目 SBK201322000 和中国博士后基金项目 2012M510123 资助

收到初稿日期: 2013-05-21, 收到修改稿日期: 2013-07-02

作者简介: 王晓红, 女, 1971 生, 副教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00273

and lignosite-doped ZnO(ZnO-LS) samples were characterized by FT-IR, UV-Vis diffusion refraction spectroscopy (UV-DRS), XRD, SEM/EDS and BET. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by the photodegradation of methyl orange under UV light irradiation. The results showed that lignosite doping significantly altered the morphology of ZnO, improved zinc oxide surface state, increased the specific surface area, made ZnO produce more hydroxyl on the surface, and was helpful to obtain petal-like ZnO. On the other hand, the calcination temperatures influenced the crystallinity and crystal size of the photocatalysts. The tests indicated that the sample calcined at 300 °C had good crystallinity and a small crystal size. At the optimal calcination temperature of 300 °C and when LS-doping quality is 2 g, the petal ZnO composite photocatalysts had smaller band gap width and much higher photocatalytic activity than the pure ZnO and those ZnO-LS (LS was other quality). The high photocatalytic performance of ZnO doped with the lignosite could be attributed to an increase in surface hydroxyl groups and high crystallinity. The obtained results show that the photocatalytic efficiency of the optimal ZnO-LS was superior to commercially available TiO₂ Degussa P-25 for the photodegradation of methyl orange.

KEY WORDS nanometer zinc oxide, lignosite, photocatalysis, methyl orange

光催化氧化作为环境友好技术, 在处理有毒和难降解有机污染物方面表现出很强的优势. 光催化剂被适当的光源照射后, 能产生光生电子-空穴对. 光生空穴是强氧化剂, 能和 H₂O 反应生成羟基自由基, 通过一系列氧化过程最终将染料等有机物降解^[1]. 目前, 以半导体为催化剂, 利用光催化氧化降解有机污染物作为一种有效的污染治理方法, 已成为环境保护科学研究的热点^[2,3]. 纳米 ZnO 是重要的光电半导体材料, 具有较宽的禁带宽度 (3.37 eV), 较大的激子束缚能 (60 meV), 并具有优良的压电特性、热电特性、光电响应特性, 一直受到人们的广泛关注^[4], 其光催化性能在某些方面比 TiO₂ 的催化降解效率还要高^[5]. 另外, ZnO 制备成本低, 在酸碱性介质中均表现出良好的催化降解性能, 被认为是极具应用前景的高活性光催化剂.

纳米 ZnO 的制备方法很多, 分为气相法、液相法、固相法等. 其中, 液相法又分为电化学法^[6]、沉淀法^[7]、溶胶凝胶法^[8-10]和水热法^[11]等. 液相沉淀法较其它液相法有其显著的优势: 反应物混合均匀, 速度和颗粒粒径可控, 对反应设备要求低. 但在液相沉淀法制备纳米 ZnO 过程中, 由于纳米颗粒的高比表面积使得颗粒之间极易团聚, 如何防止团聚是沉淀法制备纳米 ZnO 所面临的关键性问题之一. 反应过程中, 在反应体系中加入表面活性剂, 对纳米 ZnO 的前驱体进行包裹可显著降低其表面张力, 能有效防止纳米 ZnO 前驱体团聚. 但目前很多表面活性剂如十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化胺等价格比较贵, 成本比较高.

木质素 (简称木素) 属于天然高分子化合物, 是造纸黑液的主要成分, 木素的综合利用成为造纸黑液资源化治理的关键^[12]. 工业木质素主要分为碱木质素和木素磺酸盐. 木素磺酸钙是木素磺酸盐的一种, 是造纸工业的副产物, 其来源丰富, 价格低廉, 可用作混凝土减水剂^[13,14]、土壤调节剂^[15]、分散剂^[16]、高分子结晶成核剂^[17]、高分子疏水剂^[18]等. 因其具有天然网状结构, 具有超分子特性和

高比表面积, 具有很强的分散性, 容易分散在水溶液中形成高分子盐溶液. 具有较好的结合、络合及乳化能力, 可做阴离子表面活性剂.

作为废弃物利用的木质素具有价廉、无毒、易得等优点, 合理利用木质素可大大降低实验成本, 亦能为节能减排做贡献. 木素磺酸钙在无机纳米材料的制备领域的应用研究尚未见报道.

本工作以木素磺酸钙为模板剂和表面活性剂, 采用液相沉淀法制备 ZnO 前驱体, 煅烧后制得花簇状纳米 ZnO, 并通过 FT-IR, UV-DRS, XRD, SEM/EDS, BET 和光催化实验考察了木素磺酸钙的掺杂量及煅烧温度对 ZnO 结构及光催化性能的影响, 为木质素磺酸钙的资源化综合利用开辟了新的应用途径.

1 实验方法

将 0.01 mol ZnSO₄·7H₂O 加入到盛有 150 mL 二次蒸馏水的三颈烧瓶中, 搅拌溶解, 在连续搅拌下, 将 8.0 mol/L NaOH 溶液逐滴滴入 ZnSO₄ 溶液中, 首先出现了 Zn(OH)₂ 沉淀, 随着 NaOH 的继续滴加, Zn(OH)₂ 沉淀溶解成为无色透明溶液, Zn(OH)₂ 完全转化为 Zn(OH)₄²⁻, 然后加入一定量的木素磺酸钙. 在常温下继续搅拌 30 min 后, 放入 70 °C 水浴中回流反应 5 h, 在回流过程中, 烧瓶底部白色 ZnO 沉淀不断增多. 将沉淀物减压过滤, 用无水酒精洗涤, 最后用去离子水洗涤至中性, 并用 BaCl₂ 溶液检验至无 SO₄²⁻, 将得到的样品在烘箱中低温烘干, 再经不同温度煅烧得到花簇状纳米 ZnO. 同样将未掺杂木素磺酸钙纯 ZnO 也经 300 °C 煅烧.

采用 Nicolet-470 型红外光谱仪测定样品的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱, 使用 KBr 压片技术制样, 分辨率为 4 cm⁻¹. 采用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测量紫外-可见漫反射光谱 (UV-DRS), 以 BaSO₄ 做参照. 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的相组成, 扫描范围 10°—80°, 辐射源为 CuK_α (波

长 $\lambda=0.154\text{ nm}$), 管电压 40 kV , 管电流 250 mA . 用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌及结构, 样品的 X 射线能谱 (EDS) 由电镜附件 X 射线能谱仪测试. 样品的比表面积 (BET) N_2 吸附脱附实验采用 NOVA-2000e 自动比表面与空隙度分析仪测试. 采用 VISTA-MPX 电感耦合等离子原子发射光谱仪 (ICP) 对样品进行元素分析. 光催化实验采用 SGY-1 多功能光化学反应仪, 光源为 300 W 高压汞灯, 主波长 365 nm .

配制 $1\text{ L } 20\text{ mg/L}$ 甲基橙溶液, 取 0.1 g 经退火处理的 ZnO 复合催化剂加入其中, 超声处理 30 min 使其混合均匀, 置于光化学反应仪中无光搅拌吸附 20 min 达到物理吸附和脱附平衡, 随后打开光源进行光催化反应, 反应时间 1 h , 每隔 10 min 取样 $8\text{--}10\text{ mL}$, 对取样样品进行高速离心分离, 除去催化剂颗粒, 用 7220 分光光度计在 463 nm 处测定上层清液的吸光度, 根据吸光度的变化求得甲基橙的降解率.

2 结果分析与讨论

2.1 木素磺酸钙的结构和形貌

图 1 为木素磺酸钙的片段结构式和 SEM 像. 可见,

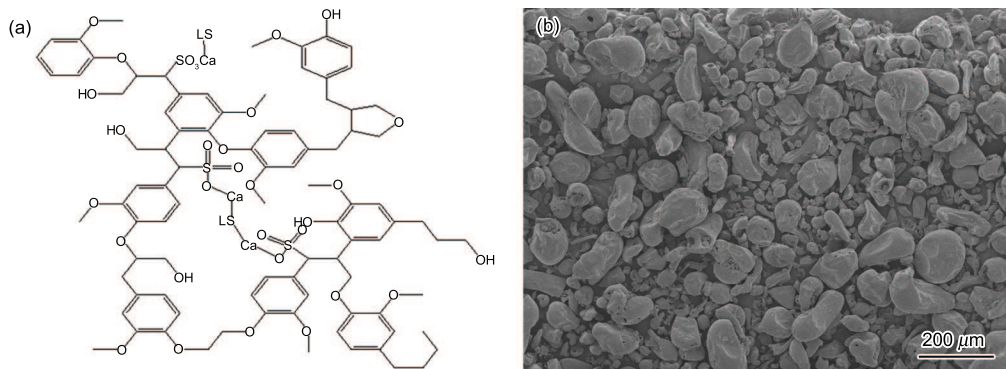


图 1 木素磺酸钙的片段结构式和 SEM 像

Fig.1 Schematic chemical structure (a) and SEM image (b) of lignosulfonate

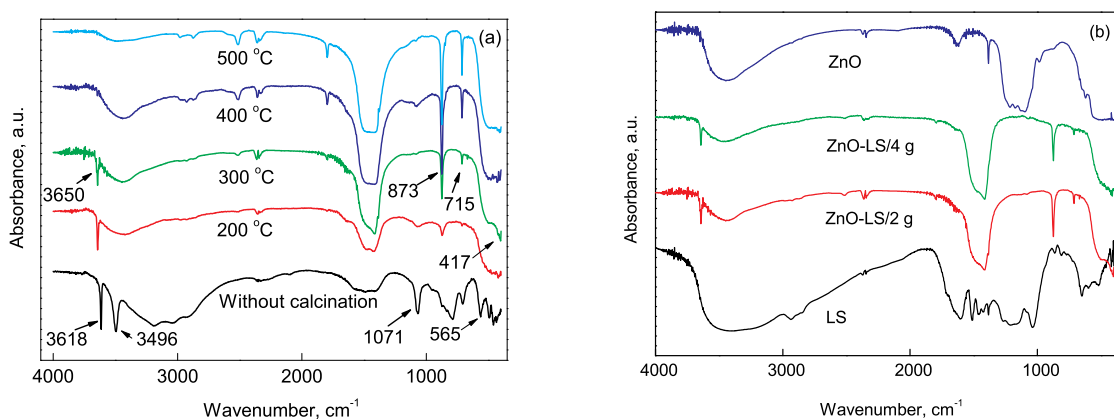


图 2 ZnO 和掺杂木素磺酸钙 $\text{ZnO}(\text{ZnO-LS})$ 样品的 FT-IR 谱

Fig.2 FT-IR spectra of lignosulfonate (LS)-doped ZnO ($\text{ZnO-LS}/2\text{ g}$) calcined at different temperatures (a) and with different lignosulfonate contents calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

木素磺酸钙是由苯丙烷结构单元通过 C—O 键和 C—C 键连接而成的具有三维立体结构的高分子, 含有多种功能基团, 如酚羟基、甲氧基、苯式羟基、羰基、羧基、乙烯基、磺酸基等, 赋予其在溶液中具有较好的络合能力和高度分散性, 这种特性对于 ZnO 的成核生长具有调控和促进作用. 从木素磺酸钙的微观形貌看, 颗粒粒径分布较宽, 且粒径较大, 在 $40\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ 区间分布, 是球块状高分子电解质晶体.

2.2 FT-IR 分析

图 2a 为不同煅烧温度下, 掺杂量为 2 g 时木素磺酸钙/ ZnO (ZnO-LS) 复合物的红外光谱图. 由图可见, 未煅烧 ZnO-LS 在 3496 cm^{-1} 附近有 1 个尖锐吸收峰, 煅烧后吸收峰宽化, 峰强减弱, 该峰为 ZnO 表面的化学吸附水形成的羟基特征伸缩振动峰. 3618 cm^{-1} 对应的锐化吸收带为 Zn-OH 的羟基伸缩振动吸收, 且随着煅烧温度的升高, 峰强减弱, 直至消失. 此为 Zn-OH (表面羟基) 随着温度的升高发生了脱羟基化反应, 致使表面羟基数量减少. 由于量子尺寸效应及表面效应的综合影响, 使 Zn-O-H 键的力常数增大, 键的强度增大, 从而导致红外区的吸收频率上升, 红外吸收峰由 3618 cm^{-1} 蓝移至

3650 cm^{-1} . 未煅炼样品在 1071 和 565 cm^{-1} 处的吸收峰对应磺酸基的特征吸收, 煅烧后样品相应吸收峰随之减弱, 直至消失, 说明样品经煅烧处理后脱去了磺酸基. 873 和 715 cm^{-1} 皆为 CaCO_3 的特征吸收峰, 分别对应方解石 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 面外变形振动和 O—C—O 的面内变形振动, 说明木素磺酸钙的磺酸基脱去后, Ca^{2+} 转化为 CaCO_3 . 在 417 cm^{-1} 附近处的吸收峰为 ZnO 的 Zn—O 键特征吸收峰.

图 2b 为未掺杂纯 ZnO , 掺杂不同量木素磺化钙的 ZnO—LS 复合物经 300 $^\circ\text{C}$ 煅烧处理及未煅烧木素磺酸钙的红外光谱图. 由图可知, ZnO—LS 复合物经煅烧后出现了 CaCO_3 的特征吸收峰, 对应 ZnO 的形貌发生较大改变, 并伴随有木素磺酸钙的一些基团被烧掉, 其钙盐在留下的空隙处转化成 CaCO_3 , 即所制样品为 CaCO_3 依附 ZnO 的伴生复合物. 木素磺酸钙的掺杂量对该无机复合物的结构有一定影响, 如木素磺酸钙掺杂量为 2 g ($\text{ZnO—LS}/2$ g) 的样品, 其 3650 cm^{-1} 对应的 Zn—OH 锐化吸收带强于木素磺酸钙掺杂量为 4 g ($\text{ZnO—LS}/4$ g) 的样品, 说明 $\text{ZnO—LS}/2$ g 含有更多的表面羟基, 有利于光催化反应.

2.3 紫外—可见漫反射光谱

紫外—可见漫反射光谱可以反映固体样品对不同波长光的吸收情况. 图 3 为 ZnO 和 ZnO—LS 从紫外光区域到小于 500 nm 可见光区间的光吸收. 由图可见, 在 400—450 nm 区间, ZnO—LS 对可见光的响应略强于 ZnO , 2 者在 200—390 nm 紫外光波段范围内都有较强的吸收, 这是由于样品在紫外光照射下, 电子受激由价带向导带发

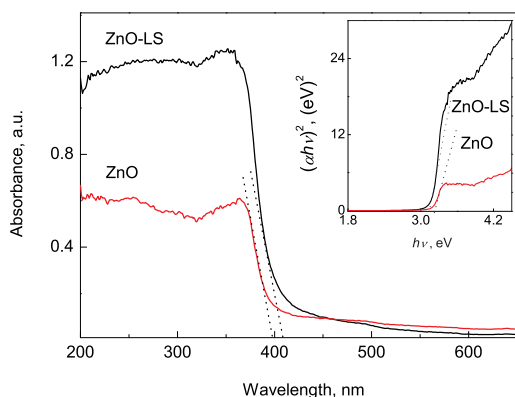


图 3 ZnO 和 ZnO—LS 的紫外—可见漫反射光谱

Fig.3 UV-DRS of ZnO and ZnO—LS calcined at 300 $^\circ\text{C}$ (Inset is plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ derived from the UV-DRS for Fig.3) (α —optical absorption coefficient, h —Planck's constant, ν —frequency of the incident photon; the absorption threshold λ_g is calculated by extrapolating the straight line portion of the absorbance versus wavelength axis, and the band gap E_g is calculated by extrapolating the straight line portion of the $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ axis in the inset)

生了跃迁. ZnO—LS 的紫外吸收明显高于纯 ZnO 的紫外吸收, 显示更好的紫外光催化活性, 这主要是由于光生电子和空穴与晶格点缺陷之间产生静电相互作用, 电子和空穴在被带有正、负有效电荷的点缺陷所俘获并形成多种俘获电子中心或俘获空穴中心的同时, 产生新的吸收所致.

ZnO 的紫外吸收阈值与电子在导带和价带间的直接跃迁有关, 可以根据短波区的紫外吸收数据得到其光学带隙 E_g . 在图 3 中, 沿 ZnO 在紫外区的陡峭吸收截止边做吸收曲线的切线, 与横轴相交得样品的光吸收阈值 λ_g , 然后根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (eV), 可以算出 ZnO 和 ZnO—LS 的光学带隙 $E_g^{[19]}$. 由于 ZnO 材料属于直接带隙半导体, 因此可以根据 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 来分析产物的 E_g . 其中, α 为吸收系数, h 为 Planck 常数, ν 为入射光子的频率, $h\nu$ 是光子能量, A 为与材料有关的常数^[19,20]. 把样品吸收光谱中的数据进行处理并作 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系曲线 (图 3 中内插图), 将图中直线部分进行外推, 在横坐标的截距即为光学带隙 $E_g^{[21-23]}$. 纯 ZnO 的 E_g 由 3.21 eV 红移至掺杂样品 ZnO—LS 的 3.14 eV, 这种带隙的差异可能是由木素磺酸钙引入的杂质导致 ZnO 样品的晶体尺寸、形貌、表面微结构的变化引起. 掺杂后紫外光波段的吸收与纯 ZnO 相比有明显提高.

2.4 XRD 分析

图 4a 为未掺杂和掺杂 2 g 木素磺酸钙的 ZnO 在不同温度下煅烧处理后的 XRD 谱. 由图可知, 样品 (100), (002) 和 (101) 等晶面的衍射峰与标准图谱一致, 表明产物为六方晶系纤锌矿结构的 ZnO . 这些衍射峰峰型尖锐, 且半峰宽较窄, 表明样品具有很高的结晶度. 对 ZnO—LS 样品进行不同温度的煅烧处理, 其 XRD 谱中出现了新的衍射峰, 图中 N 所标位置为新出现的衍射峰, 为 CaCO_3 的衍射峰, 说明经过煅烧后木质素磺酸基阴离子的一些基团及磺酸基脱去, 其钙盐转化为 CaCO_3 , 因此得到的是 ZnO 复合物而不是纯 ZnO . 关于 CaCO_3 的生成, 可能来源于磺酸盐分解产生的 CaO 与空气气氛中的 CO_2 反应, 或是由 CaO 转化而来的 Ca(OH)_2 与 CO_2 作用的结果. 随着煅烧温度的升高, 特征衍射峰强度逐渐增强, 表明结晶度逐步提高. 同时, 未见有新的衍射峰出现, 说明在煅烧过程中没有除 CaCO_3 以外的新的物相生成.

图 4b 为 (101) 晶面的特征衍射峰的局部放大图. 可以看出, 纯 ZnO 峰形尖锐, 强度较高, 掺杂木素磺酸钙后, 其峰强度明显减弱, 峰型变宽, 表明木素磺酸钙的引入引起 ZnO 结晶质量下降. 从图 4b 中还发现, 在 300 $^\circ\text{C}$ 煅烧的 ZnO—LS (101) 衍射峰峰位较 400 $^\circ\text{C}$ 煅烧的峰位稍向小角方向移动, 衍射角由 $2\theta = 36.24^\circ$ 移动到了 $2\theta = 36.21^\circ$, 根据 Bragg 衍射公式, 衍射峰向小角方向移动表明择优取向的晶格常数增大, 推测可能是掺杂原子引起晶格常数变化所致, 也可能是存在宏观残余应力引起晶格畸变的反

映. 在 500 和 400 °C 煅烧的 ZnO-LS(101) 衍射峰峰位与 300 °C 煅烧的 ZnO 基本一致, 说明随煅烧温度的升高峰位差异得以消除. 由此可以推定, 300 °C 煅烧的 ZnO-LS 相对于 300 °C 煅烧的 ZnO 的峰位移动是由宏观残余应力导致的, 而非 Ca^{2+} 掺杂进入 ZnO 晶格^[24]. 可以看出, 随着煅烧温度升高, 衍射峰渐趋尖锐, 表明颗粒逐渐长大, 晶型生长更加完整.

2.5 SEM 分析

图 5 为不同样品的 SEM 像. 由图 5a 和 b 可见, 未掺杂木素磺酸钙的 ZnO 为片状聚集, 掺杂木素磺酸钙的 ZnO 多晶团聚体的结构及形貌发生了较大改变, 为棒状 ZnO 聚集而成的花簇状结构, 由多个放射性伸展的纳

米棒组成, 纳米棒直径约为 200 nm, 顶端是尖锥形. 由图 5d 和 e 可知, 改变煅烧温度, ZnO 多晶团聚体的花簇状形貌没有发生大的变化, 但花瓣尺寸有了一定变化. 随着煅烧温度的增加, 花瓣的尺寸增加, 花形也更加完整, 这种多晶尺寸随煅烧温度升高而增加的趋势与 XRD 结果一致.

图 5c 所示的 EDS 结果表明, 在 300 °C 煅烧的 ZnO-LS 中含少量 Ca, 没有发现 S, 说明在煅烧过程中木素磺酸基被完全烧掉.

2.6 BET 分析

图 6 为不同样品的比表面积. 可以看出, 掺杂木素磺酸钙的 ZnO 比表面积明显比纯 ZnO 要大, 这主要是因为木素磺酸钙的一些基团被烧掉以后留下空隙, 增加了样

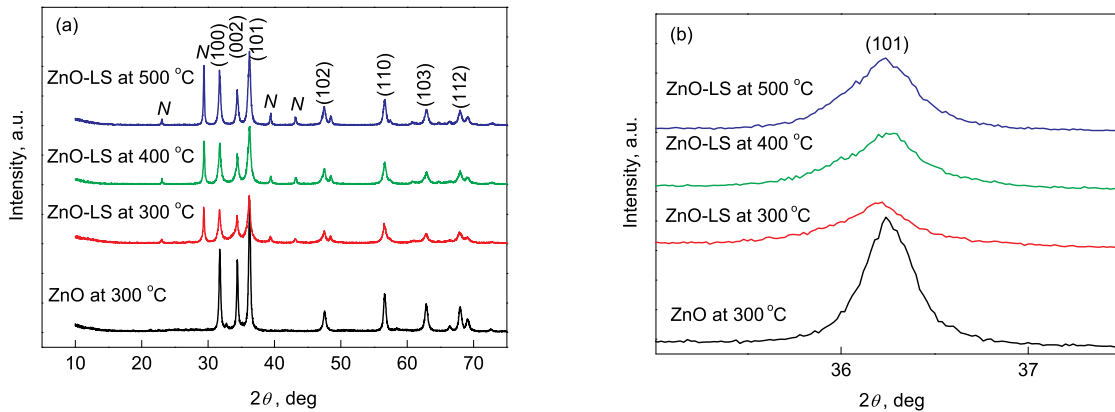


图 4 ZnO 和 ZnO-LS 粉末样品的 XRD 谱

Fig.4 XRD spectra of ZnO-LS and ZnO calcined at different temperatures (a) and partial enlargement of diffraction peak of (101) plane in Fig.3a (b) (N in Fig.4a show the new peaks after calcination)

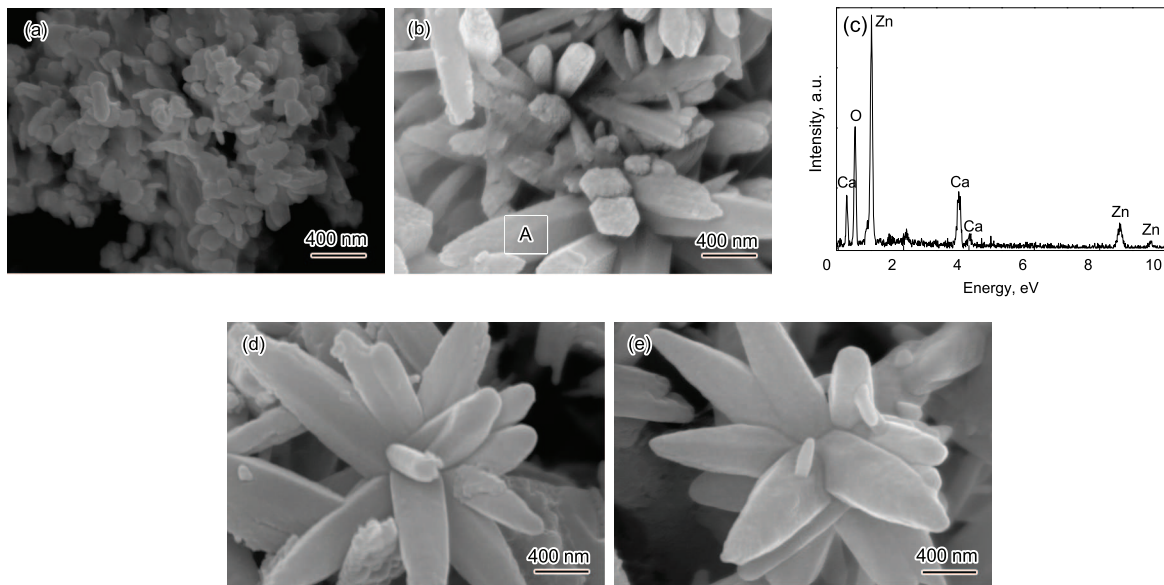


图 5 ZnO 和 ZnO-LS 在不同温度煅烧后的 SEM 像和 EDS 分析

Fig.5 SEM images of ZnO and ZnO-LS calcined at different temperatures and EDS analysis

- (a) ZnO at 300 °C
- (b) ZnO-LS at 300 °C
- (c) EDS analysis corresponding to area A in Fig.5b
- (d) ZnO-LS at 400 °C
- (e) ZnO-LS at 500 °C

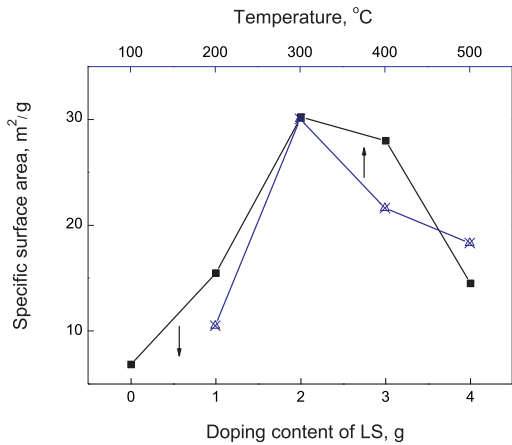


图 6 不同温度煅烧和不同 LS 掺杂量的 ZnO-LS 的比表面积
 Fig.6 Specific surface area of ZnO-LS calcined at different temperatures with doping content 2 g and different LS adding amount calcinated at 300 °C

品的比表面积. 还可以发现, 掺杂 2 g 木素磺酸钙 300 °C 煅烧后的样品比表面积最大, LS 掺杂量过多, 煅烧温度过大, 样品的比表面积反而减小, 这主要是因为适量的掺杂可使 ZnO-LS 获得良好孔隙结构, 使样品获得较大的比表面积. 温度过高或者掺杂量过大, 均会造成空隙骨架结构在煅烧过程中坍塌而发生烧结团聚, 致使比表面积反而减小.

2.7 光催化分析

紫外光能使一些物质发生光解, 为排除甲基橙溶液直接光解和催化剂吸附的影响, 实施了 2 组空白实验: (1) 在指定浓度的甲基橙溶液中加入 0.1 g 复合光催化剂, 不开紫外光, 反应 60 min; (2) 在指定浓度的甲基橙溶液中不加光催化剂, 紫外光照 60 min. 前者条件下甲基橙基本不降解; 而后者条件下的甲基橙有少量降解, 降解率约为 2%, 如图 7a 中只有紫外光所示. 可见, 无紫外光情况下, 在消除吸附的作用后, 催化剂对甲基橙的脱色降解基本不起作用, 其影响可以忽略不计. 无催化剂有紫外光情况下, 甲基橙浓度随照射时间基本不变, 表明甲基橙是一种稳定的染料分子, 直接光解反应可以忽略不计 [25]. 商用 CaCO₃ 和木素磺酸钙对甲基橙的光催化实验结果表明, 2 者对甲基橙脱色降解无催化作用. 但是掺杂木素磺酸钙的 ZnO 光催化效果明显增强, 这可能是由于木素磺酸钙煅烧过程中产生的 CaCO₃ 对 ZnO 的结晶度、形貌、尺寸、孔隙产生影响, 从而影响催化性能. ZnO-LS 中的 CaCO₃ 的百分含量可通过 ICP 测试, 实验测试了部分样品的元素含量, ZnO-LS/2 g 样品 300 °C 煅烧, Ca²⁺ 含量为 7.7981%, Zn²⁺ 含量为 91.8785%, 大致计算出 CaCO₃ 的百分含量为 14.85%. 合适的含量有利于光催化效果, 过高或过低都不利于光催化反应. 过少的

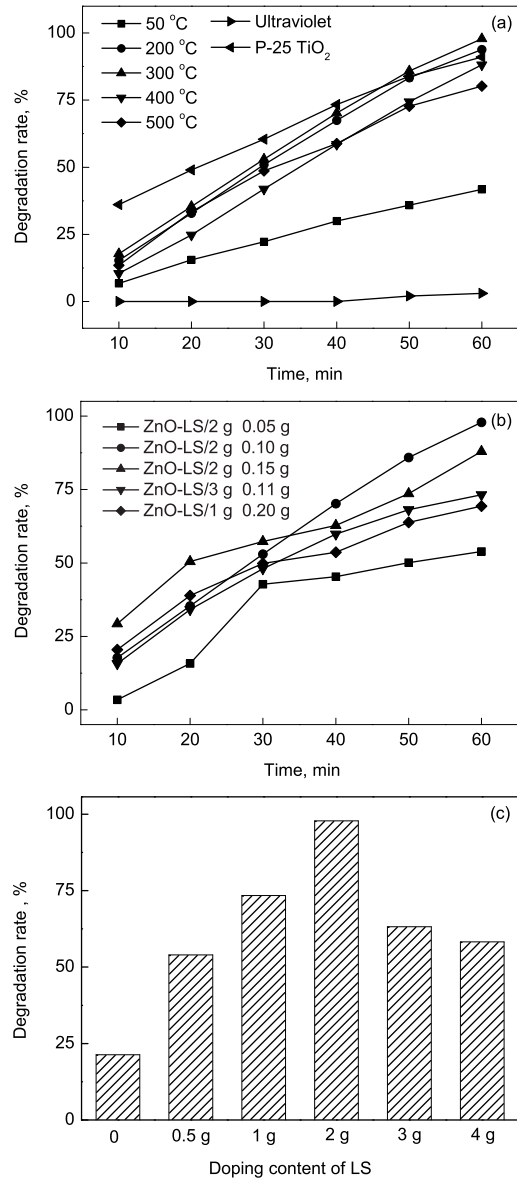


图 7 不同温度煅烧、不同催化剂用量和不同 LS 掺杂量的 ZnO-LS 的光催化性能
 Fig.7 Photocatalytic performance of ZnO-LS calcined at different temperatures (a), different dosage (b) and different doping content of LS after 60 min (c)

CaCO₃, 说明木素磺酸钙掺杂少, 得不到合适的孔隙结构; 过多的 CaCO₃ 会占用更多的活性位点, 不利于染料分子与催化剂的有效接触, 从而影响催化效率.

由图 7a 可以看出, 催化剂用量都为 0.1 g, 不同煅烧温度下制备的样品的光催化性能不同, 300 °C 煅烧的 ZnO-LS 光催化活性最好, 随着煅烧温度的升高, 纳米 ZnO 的光催化性能逐渐下降, 这主要是因为, 当煅烧温度升高时, 尽管样品的结晶性能比较好, 但是团聚现象越来越严重, 造成催化剂的分散性能下降, 不利于光的吸收. 300 °C 煅烧制备的 ZnO 样品平均粒径较小, 其对应的光

催化性能也要好一些. 图 7b 为 300 °C 煅烧的 ZnO-LS 样品不同投加量的光催化性能. 由图可知, 投加量不同, 表面积不同, 光催化效果不同, 随着催化剂用量的增加, 降解率提高, 这是由于催化剂用量增加, 活性位点也就增加, 提高了降解率. 但当加入过量催化剂时, 降解率并未提高, 反而略有下降, 这是由于催化剂颗粒对光有散射作用, 过高浓度的催化剂不利于光在溶液中的穿透, 降低了光的利用率. 另外, 测试了不同样品 ZnO-LS/2 g, ZnO-LS/3 g, ZnO-LS/1 g (不同比表面积) 表面积相同时的光催化实验, 表面积相同, 但光催化实验结果不同. 尽管可以通过增加投加量来达到相同表面积, 但随颗粒增加对光的散射作用也增加, 结果表明比表面积大的样品光催化效果更好. 如图 7c 可见, 经 300 °C 煅烧的 ZnO-LS (用量均为 0.1 g), 其 60 min 的紫外光催化性能优于不掺杂纯 ZnO 样品 (300 °C 煅烧), 且催化效率高, 甲基橙的降解率 60 min 就能达到很高. 如掺杂的 2 g 木素磺酸钙 ZnO-LS 的样品, 其甲基橙降解率达到 97.86%, 优于商业 P-25 TiO₂ 的催化性能, 也明显高于一些已报道的 ZnO 掺杂催化剂^[26]. 本工作中, 2 g 木素磺酸钙掺杂量为较优掺杂量. 在此掺杂条件下, ZnO-LS 催化剂表面羟基较多, 光催化降解效果最好, 掺杂过多或过少, 其光催化效果都会降低. 另外, 适量的掺杂, 可使 ZnO-LS 催化剂获得适当的孔隙结构, 既可以确保与甲基橙分子的充分接触, 也不至于造成空隙骨架结构在煅烧过程中坍塌而发生烧结团聚.

3 结论

以木素磺酸钙为模板剂和表面活性剂, 利用液相沉淀法制备了复合纳米 ZnO 光催化剂, 木素磺酸钙的掺杂量及煅烧温度对催化剂光催化效果产生较大影响. 掺杂 2 g 木素磺酸钙, 煅烧温度在 300 °C 得到的复合 ZnO 光催化活性最强. 制得的纳米 ZnO 为六方晶系, 掺杂后 ZnO 的形貌发生了变化, 未掺杂 ZnO 形态为片状聚集, 掺杂样品 ZnO-LS 形貌为花簇状, 木素磺酸钙起到了调节 ZnO 晶体形貌的作用. 煅烧温度的不同, 花簇状 ZnO 的花簇大小和棒状晶体长度会发生一定的变化, ZnO 粒径等也会发生改变, 因而光催化活性也不同. 木素磺酸钙的掺杂既阻止了前驱体的团聚又起到了模板剂的作用, 利于得到粒度较小, 催化性能优良的多孔花簇状 ZnO.

参考文献

- [1] Zhang Y R, Wan J, Ke Y Q. *J Hazard Mater*, 2010; 177: 750
- [2] Yu C L, Fan C F, Yu J C, Zhou W Q, Yang K. *Mater Res Bull*, 2011; 46: 140
- [3] Yu C L, Cai D J, Yang K, Yu J C, Zhou Y, Fan C F. *J Phys Chem Solids*, 2010; 71: 1337
- [4] Wang Y X, Li X, Lu G, Quan X, Chen G H. *J Phys Chem*, 2008; 112C: 7332
- [5] Khodja A A, Sehili T, Pilichowski J F, Boule P. *J Photochem Photobiol*, 2001; 141A: 231
- [6] Seipel B, Nadarajah A, Wutzke B, Könenkamp R. *Mater Lett*, 2009; 63: 736
- [7] Kumar V R, Wariar P R S, Prasad V S, Koshy J. *Mater Lett*, 2011; 65: 2059
- [8] Huang H, Zhu M W, Gong J, Sun C, Jiang X. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 1043
(黄辉, 朱明伟, 宫骏, 孙超, 姜辛. 金属学报, 2007; 43: 1043)
- [9] Chandrasekaran P, Viruthagiri G, Srinivasan N. *J Alloys Compd*, 2012; 540: 89
- [10] Zhou H M, Yi D Q, Yu Z M, Xiao L R, Li J, Wang B. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 505
(周宏明, 易丹青, 余志明, 肖来荣, 李荐, 王斌. 金属学报, 2006; 42: 505)
- [11] Khánh N Q, Lukács I, Sáfrán G Y, Erdélyi R, Fülöp E, Deák A, Volk K. *J Mater Lett*, 2012; 79: 242
- [12] Wang X H, Hao C. *J Jiangsu Univ (Nat Sci Ed)*, 2007; 28: 528
(王晓红, 郝臣. 江苏大学学报 (自然科学版), 2007; 28: 528)
- [13] Ouyang X P, Qiu X Q, Chen P. *Colloids Surf*, 2006; 282/283: 489
- [14] Kamoun A, Jelidi A, Chaabouni M. *Cement Concrete Res*, 2003; 33: 995
- [15] Aimi H, Ohmura S, Uetake M. *J Wood Sci*, 2009; 55: 121
- [16] Milczarek G. *J Electroanal Chem*, 2010; 638: 178
- [17] Kai W H, He Y, Asakawa N, Inoue Y. *J Appl Polym Sci*, 2004; 94: 2466
- [18] Adcock T, Shah V, Chen M J, Meister J J. *J Appl Polym Sci*, 2003; 89: 1266
- [19] Gui M S, Zhang W D. *Nanotechnology*, 2011; 22: 1
- [20] Saif M, Hafez H, Nabeel A I. *Chemosphere*, 2013; 90: 840
- [21] Fu H B, Zhang S C, Xu T G, Zhu R F, Chen J M. *Environ Sci Technol*, 2008; 42: 2085
- [22] Fu D Y, Han G Y, Chang Y Z, Dong J H. *Mater Chem Phys*, 2012; 132: 673
- [23] Xie J, Wang H, Duan M, Zhang L H. *Appl Surf Sci*, 2011; 257: 6358
- [24] Sun L J. *PhD Dissertation*, Hefei: University of Science and Technology of China, 2010
(孙利杰. 中国科学技术大学博士学位论文, 合肥, 2010)
- [25] Ma S S, Li R, Lv C P, Xu W, Gou X L. *J Hazard Mater*, 2011; 92: 730
- [26] Ahmad M, Ahmed E, Zhang Y W, Khalid N R, Xu J F, Ullah M, Hong Z L. *Curr Appl Phys*, 2013; 13: 697

(责任编辑: 罗艳芬)