

离子液体辅助制备 ZnO 及其光催化活性

郑兴文^{1,2}, 胡伟^{1,2}

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用并流沉淀法在 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐辅助下制备了纳米 ZnO 光催化剂(IL-ZnO),以甲基橙为模拟有毒难降解有机污染物对催化剂的光催化脱色性能进行了考察。用 BET 比表面(BET)、X 射线粉末衍射(XRD)、紫外可见漫反射光谱(DRS)和表面光电电压谱(SPS)对所制备的催化剂进行了表征,结果表明:在合成系统中添加离子液体后,制备的 ZnO 的比表面、光诱导电荷分离速率和光催化活性分别提高了 2 倍、25 倍和 17.6%。

关键词:ZnO;光催化脱色;甲基橙;离子液体

中图分类号:TQ013.1

文献标志码:A

引言

纳米 ZnO 是一种自激活的半导体材料^[1],室温下禁带宽度为 3.27 eV,激子束缚能为 60 meV,这就使得纳米 ZnO 成为性能优异的光催化剂。ZnO 的光催化能力得到了广泛的研究,在某些条件下,ZnO 显示出比 TiO₂ 还好的催化活性,但是 ZnO 具有较快的电子-空穴复合率和较低的量子产率^[2]。为了克服 ZnO 作为光催化剂的缺点,人们采取了各种措施,如在 ZnO 表面沉积贵金属 Ag、Au 等可以在一定程度上抑制 ZnO 电子-空穴的快速复合,从而提高光催化活性^[3,4];通过金属掺杂可以使掺杂离子成为电子捕获中心,抑制 ZnO 电子-空穴的快速复合^[2];通过复合光催化剂利用能带位置的差异也可以抑制电子-空穴的快速复合^[5]。除这些方法外,制备方法的选择也是影响光催化活性的因素之一。在所有制备方法中,并流沉淀法是将锌盐和沉淀剂以并流的方式加入已预热到一定温度的底液(一般为含有有机溶剂的水溶液)中进行反应。通过并流沉淀法可以制备出性能优异的 ZnO 光催化剂。

离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐,也称为低温熔融盐^[6]。离子

液体具有的许多传统溶剂所无法比拟的优点因而受到越来越多的化学工作者的关注,但是将离子液体用于 ZnO 光催化的制备却报道不多。

本文采用并流沉淀法,在离子液体辅助下,制备了 ZnO 光催化剂,用甲基橙为模拟污染物,对 ZnO 的光催化脱色性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);SGY-II 型光化学反应仪,756PC 紫外可见分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);TDL-5-B 台式低速离心机(湖南新科科学仪器有限公司);SGY-II 型光化学反应仪(开封市宏兴科教仪器厂)。

Zn(NO₃)₂·6H₂O、碳酸铵、氨水、甲基橙、1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐和 65% 浓硝酸(均为分析纯),水为二次去离子水。

1.2 光催化剂的制备

将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 配制成一定浓度的溶液,向其加入 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐(加入量为 Zn(NO₃)₂·6H₂O 质量的 10%),再加入适量浓硝酸,以(NH₄)₂CO₃+NH₃·H₂O 混合溶液为沉淀剂,将 Zn(NO₃)₂ 溶液和沉淀剂

收稿日期:2013-03-18

基金项目:四川省教育厅基金项目(09ZZ016);绿色催化四川省高校重点实验室开放课题项目(LYJ1106)

作者简介:郑兴文(1980-),男,山西山阴人,副教授,硕士,主要从事应用电化学方面的研究,(E-mail)zxwas2126.com

溶液恒流混合,控制 pH 值为 6.0,得到白色沉淀,将沉淀于 300 °C 煅烧 2 h 得到 IL-ZnO 样品。ZnO 也按照上述方法制备,只是不添加离子液体。

采用丹东方圆仪器有限公司 DX-2600 型 X-射线衍射仪进行晶相结构表征。辐射源为 Cu K α , $\lambda = 1.5406$ nm,电流 25 mA,管压 40 kV,扫描速度 2 °/min,扫描范围 10 °~90 °。比表面在国产 Autosorb-SSA-4200 (Builder) 比表面测定仪进行比表面的测定。紫外-可见漫反射在 TU-1901 紫外可见分光光度计上测定,以硫酸钡作为参考。样品的表面光电压谱 (SPS) 测量参照文献^[7]。

1.3 光催化性能测试

光催化脱色反应在 SGY-II 型光化学反应仪上进行,甲基橙浓度为 10 mg/L,在每个石英试管中加入 50 mg ZnO 粉体及 50 mL 甲基橙溶液,用 HClO₄ 或 NaOH 调节反应溶液 pH 值为 7.0,接通冷凝水,开启旋转开关使石英试管旋转,打开光源(光源为 500 W 高压汞灯,主波长为 365 nm,灯置于光化学反应仪中心,光源与石英试管距离为 10 cm)进行光照。旋转光照 1 h 后,离心分离(4000 rpm)取上清液在 $\lambda = 460$ nm 测甲基橙溶液的吸光度。所有数据测试 3 次取平均值。甲基橙溶液的脱色率按照以下公式进行计算:

甲基橙脱色率:

$$\eta_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中 η_t 为 t 时刻甲基橙降解率, C_0 为起始时刻甲基橙浓度, C_t 为 t 时刻甲基橙溶液浓度。

2 结果与讨论

所制备 ZnO 光催化剂的比表面参数见表 1。由表 1 可以看出,添加离子液体后,ZnO 比表面从 12 m²/g 变为 35 m²/g,增加了近 2 倍,孔容从 0.009 cc/g 增加到 0.02 cc/g,孔半径从 15.6 nm 下降到 10.3 nm。这说明添加离子液体有利于 ZnO 前驱体的分散,抑制了前驱体的团聚。高的比表面有利于提供多的活性位,有助于提高光催化活性。

表 1 催化剂的比表面参数

催化剂	比表面(m ² /g)	孔容(cc/g)	孔半径(nm)
ZnO	12	0.009	15.6
IL-ZnO	35	0.02	10.3

所制备催化剂的 XRD 如图 1 所示。由图 1 可知,2 个样品的各个衍射峰均与标准六方晶型氧化锌的衍射峰(JCPDS NO. 52664)一致,表明所制备的样品均为六方晶型。在衍射图上无其他物相存在,样品纯度较高,表明前驱体分解完全。氧化锌衍射谱峰出现在 2θ 为 31.3 °、34.0 °、36.2 °、47.5 °处,分别对应于(100)、(002)、(101)、(102)。由 Scherrer 公式,经计算 ZnO 和 IL-ZnO 的平均晶粒粒径分别为 69 nm 和 38 nm,这一

结果说明添加离子液体后使制备的氧化锌粒子更细,从而比表面更高,这和比表面数据也一致。

ZnO 光催化剂的紫外-可见漫反射如图 2 所示。由图 2 可以看出,ZnO 和 IL-ZnO 的紫外-可见漫反射没有明显的差异,这说明二者具有相同的能带结构。添加离子液体不能改变 ZnO 对光的响应。

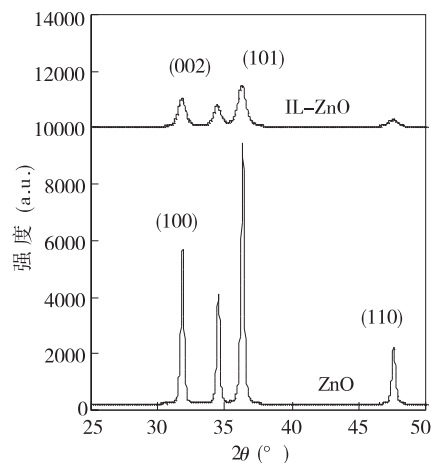


图 1 催化剂 XRD 谱图

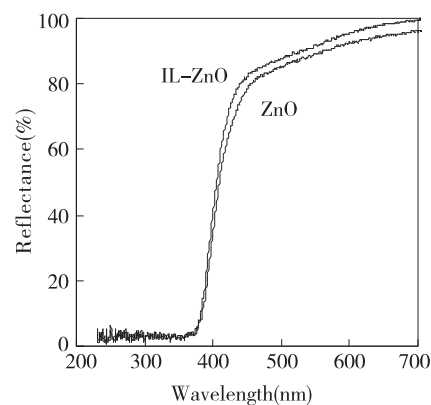


图 2 催化剂紫外-可见漫反射谱图

所制备光催化剂的 SPS 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,ZnO 和 IL-ZnO 均在 370 nm 附近出现强的 SPS 响应峰。这归因于紫外-可见漫反射中光谱中电子从价带跃迁至导带和 ZnO 的能带结构。IL-ZnO SPS 峰值是 ZnO SPS 峰值的 26 倍,这说明添加离子液体后,ZnO 光诱导电荷分离速率增加了 25 倍。高的光生载流子分离速率有利于形成负氧离子(O₂⁻)和羟基自由基(·OH),二者具有很强的氧化能力,有助于快速的氧化各种有机物。

ZnO 和 IL-ZnO 对甲基橙的脱色率如图 4 所示。由图 4 可以看出,光照 1 h 后,甲基橙在不同光催化剂上的脱色率显示出明显差异。IL-ZnO 对甲基橙的脱色率高达 51.4 %,高出 ZnO 对甲基橙的脱色率达 17.6 %。用离子液体辅助制备的 ZnO 对甲基橙光催化脱色率明显提高,这与 IL-ZnO 具有较高的比表面、较大孔容、较小孔半径和较高的光生电子-空穴分离效应是分不开的。

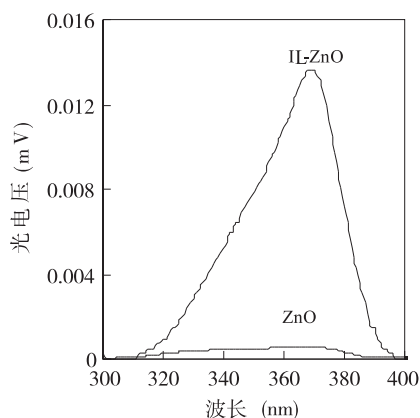


图 3 催化剂的表面光电压谱

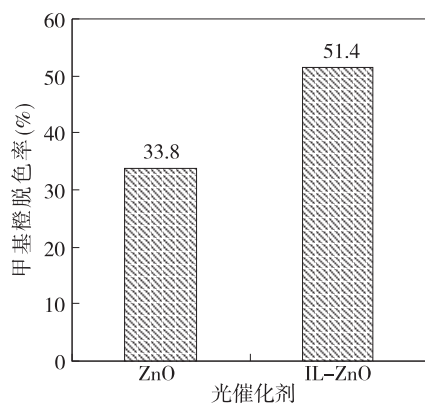


图 4 甲基橙脱色率

3 结论

本文采用并流沉淀法在离子液体辅助下制备了纳米 ZnO 光催化剂,以甲基橙为模拟有机污染对催化剂的光催化性能进行了考察。实验结果表明:

- (1) IL-ZnO 的比表面参数优于 ZnO。
- (2) 所制备的 ZnO 均为六方晶型,添加离子液体后制备的 ZnO 平均晶粒尺寸更小;离子液体辅助制备纳米 ZnO 有利于光诱导电荷分离。
- (3) IL-ZnO 催化活性显著提高,比 ZnO 对甲基橙的脱色率高 17.6%。

参考文献:

- [1] Wang C L, Li Q Y, Mao B D, et al. A different chemical route to synthesize ZnO nanoparticles [J]. Mater. Lett., 2008, 62: 1339-1341.
- [2] Anandan S, Vinu A, Sheeja K L, et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2007, 266: 149-157.
- [3] Height M J, Pratsinis S E, Mekasuwandumrong O, et al. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2006, 63: 305-312.
- [4] Wu J J, Tseng C H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2006, 66: 51-57.
- [5] Sakthivel S, Geissen S U, Bahnemann D W, et al. Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: α -Fe₂O₃, WO₃ and CdS deposited on ZnO [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 148: 283-293.
- [6] Shen J F, Shi M, Yan B, et al. One-pot hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite with ionic liquid [J]. J. Mater. Chem., 2011, 21: 7795-7801.
- [7] Zhong J B, Li J Z, He X Y, et al. Improved photocatalytic performance of SiO₂-TiO₂ prepared with the assistance of SDBS [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2012, 357: 101-105.

Ionic Liquid-assisted Fabrication and Photocatalytic Performance of ZnO

ZHENG Xing-wen^{1,2}, HU Wei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Green Catalysis of Sichuan Institute of High Education, Zigong 643000, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Nano-ZnO was fabricated by a parallel flow precipitation with the assistance of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide. The prepared photo-catalysts were studied by BET surface area, X-ray diffraction (XRD), UV/Vis diffuse reflectance and surface photovoltage spectra (SPS) techniques. The activity of photo-catalysts for photo-catalytic decolorization of methyl orange (MO) solution was evaluated. The results show that adding 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide into the synthetic system make the BET surface area, photo-induced charge separation rate and photo-catalytic activity of the prepared ZnO improve 2 times, 25 times and 17.6%, respectively.

Key words: zinc oxide; photo-catalytic decolorization; methyl orange; ionic liquid