

# 蒲公英状氧化锌的合成及光催化性能研究

刘自力,朱郁葱,王 魁,杨 林

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘 要:**以六水合硝酸锌和脲为原料,经水浴加热,高温煅烧,获得具有蒲公英状的氧化锌.通过 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和 BET 对氧化锌的结构和形貌进行了表征,以及采用紫外漫反射仪对氧化锌的紫外吸收进行了测定,并研究了所制备的氧化锌对溶液中罗丹明 B 的光催化降解性能.实验结果表明:制备的氧化锌具有分级结构,对罗丹明 B 具有较好的光催化性能,光照反应 1h,对罗丹明 B( $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L)的降解率达 98.97%.

**关键词:**氧化锌;蒲公英状;光催化;罗丹明 B

**中图分类号:**TQ050.4;O611.3

**文献标志码:**A

氧化锌是一类重要的直接带隙半导体材料<sup>[1]</sup>,在室温下能带带隙为 3.3 eV,激子束缚能达 60 MeV,其具有独特的催化、电学、光电学、光化学性质,广泛应用于气敏<sup>[2]</sup>、压敏<sup>[3]</sup>、催化<sup>[4]</sup>、抗菌<sup>[5]</sup>、光学<sup>[6]</sup>和医药<sup>[7]</sup>等诸多领域<sup>[8]</sup>.随着纺织业的发展和农药、杀虫剂的广泛使用,染料和农用化学品污染成为目前一个严重的环境问题,威胁着人类的健康和生命<sup>[4]</sup>.以半导体材料作催化剂光催化降解环境污染物的研究已引起环境工作者的广泛重视<sup>[9-11]</sup>.氧化锌作为光催化剂与二氧化钛的催化机理相似<sup>[12]</sup>,使用氧化锌作为光催化剂降解环境污染物质具有无毒、价格低廉、高效等特性.

目前制备纳米氧化锌的方法有很多,已报道的制备方法有:溶剂热法<sup>[13]</sup>、离子液体法<sup>[14]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[15]</sup>、均匀沉淀法<sup>[16]</sup>和直接沉淀法<sup>[17]</sup>等.吕中等人<sup>[18]</sup>采用超声波组合法合成了棱柱形、花状、纺锤状纳米氧化锌样品,且进一步研究表明它们对金黄色葡萄球菌具有明显的抑制作用; Mashkoor Ahmad 等人<sup>[19]</sup>通过液相法合成了具有可控形貌和可控尺寸的分级花状氧化锌纳米粒子,且通过与金纳米粒子电沉积相结合的方法,不仅增强其光催化活性,而且提高了锂离子电池的锂存储量和电池循环寿命; D Stichtenoth<sup>[20]</sup>等人通过催化水汽输送技术合成了超薄氧化锌纳米线,且验证了这种纳米线具有良好的尺寸效应;赵伟等人<sup>[21]</sup>采用水热法,以硝酸锌为原料,通过添加不同的导向剂,分别合成了具有次级结构的扇面、微球和实心双螺旋帽状三种不同形貌的氧化锌,并且研究表明这三种不同形貌的氧化锌均具有良好的光催化活性,其中扇面状效果最佳.大量的研究表明,不同形貌、尺寸的 ZnO 纳米结构具有不一样的性质.因此可控合成不同形貌的 ZnO 纳米材料,研究形貌与性能关系是一项很有意义的工作.

本文采用脲分解、间接沉淀,制备了具有蒲公英状的氧化锌,并研究了制备的氧化锌作为催化剂光催化罗丹明 B 的性能.合成方法简单、能耗低,适于工业化生产,且由于具有较大的比表面积,其光催化剂性能比较好,具有很好的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

实验所用试剂均为分析纯;所用水均为二次水.

收稿日期:2014-10-01;修回日期:2014-12-22.

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150038);新乡市重点科技攻关计划项目(ZG14023).

作者简介:刘自力(1991-),男,河南柘城人,河南师范大学硕士研究生,从事生物无机纳米材料研究.

通信作者:王 魁,地址:河南师范大学化学化工学院化学北楼 S510,E-mail:wanky8081@foxmail.com.

六水合硝酸锌  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (分子量: 297.49, 国药集团化学试剂有限公司); 脲  $H_2NCONH_2$  (分子量: 60.06, 国药集团化学试剂有限公司); 罗丹明 B (分子量: 479.02, 天津市科密欧化学试剂开发中心)。

JSM-390LV 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子公司); JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子公司); Burker-D8-advance 型 X 射线衍射仪 (德国 Burker 公司), Cu 靶,  $K\alpha$   $\lambda = 0.15$  nm; TU-1900 型双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司); OCRS-V TYPE 光化学反应仪 (开封市宏兴科教仪器厂); DLSB-5L/10 低温冷却液循环泵 (巩义市予华仪器有限责任公司); 汞灯 (500 W); 紫外漫反射仪器 (PerkinElmer); Jw-004 型全自动氮吸附比表面积仪 (北京精微高博科技开发中心生产); SRJX-4-9 箱式电阻炉 (南京莱步科技实业有限公司)。

## 1.2 氧化锌的制备

称取 1.859 0 g 六水硝酸锌和 0.375 1 g 脲, 置于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mL 水, 超声分散, 混合均匀。水浴加热到 90 °C, 保持 4 h, 冷却到室温, 抽滤, 洗涤, 真空干燥, 于马弗炉中 600 °C 煅烧 2 h, 得到氧化锌试样。

## 1.3 氧化锌的表征

采用 XRD 对试样进行物相分析; 采用 SEM 观察试样的形貌; 将试样超声分散在无水乙醇中, 采用 TEM 进行观察; 采用紫外漫反射仪观察试样的紫外可见吸收光谱; 采用 BET 测试仪观察氮气吸附脱附及其孔径大小。

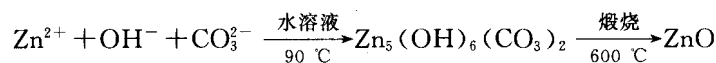
## 1.4 光催化性能测试

氧化锌试样光催化性能的测定在光催化反应仪器中进行, 用冷却循环泵恒温。向 25 mL 摩尔浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的罗丹明 B 溶液中加入 25 mg 氧化锌试样, 超声分散 10 min, 再于无光照条件下搅拌 20 min, 使罗丹明 B 溶液与氧化锌试样达到吸附脱附平衡。在高压汞灯 (500 W, 波长 365 nm) 照射下, 每间隔一定时间取样, 离心分离后取上清液, 采用分光光度计扫描吸收光谱, 根据试样吸光度的变化计算罗丹明 B 溶液降解率。为了对比又进行了无光照仅加入氧化锌试样的罗丹明 B 溶液降解实验和仅有光照未加入氧化锌试样的罗丹明 B 溶液降解实验。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合成原理

脲在水溶液中加热到 80 °C 会分解为氨气、水和二氧化碳, 氨气、二氧化碳水解产生  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , 进一步与  $Zn^{2+}$  沉积生成碱式碳酸锌, 高温煅烧得到氧化锌。



## 2.2 XRD 物相分析

氧化锌试样的 XRD 谱图见图 1。由图 1 可见, 试样的衍射峰位置与标准的氧化锌 (ICDD/JCPDS 卡片号: 65-3411) 衍射峰位置吻合, 且峰形尖锐, 无其他杂质峰的存在, 表明所制备的试样晶型较好, 且为纯净晶体, 属于纤锌矿型。衍射峰  $2\theta$  为  $31.8^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $67.9^\circ$  分别对应纤锌矿型氧化锌的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 晶面, 表明所制备的氧化锌具有六方结构。晶胞参数为:  $a = 3.25 \times 10^{-10}$  m,  $b = 3.25 \times 10^{-10}$  m,  $c = 5.207 \times 10^{-10}$  m,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , 属于 P63mc 空间群。试样 (101) 峰的强度相对较强, 显示晶体生长的各向异性, 表明微晶生长的取向性。

## 2.3 SEM 和 TEM

氧化锌试样的 SEM 照片见图 2。扫描电镜放大 1000 倍时, 由图 2a 可以看出试样为比较均一的球体, 可以看出其表面为毛茸茸的; 扫描电镜放大 10 000 倍时, 由图 2b 看出试样完全被毛茸茸的针刺状纳米氧化锌所包裹, 形成了独特的蒲公英形貌, 平均粒径约为 5  $\mu$ m。氧化锌试样的 TEM 照片见图 3。图 3a, b, c 为放大倍率增大的透视图。由图 3a 可知试样为近似蒲公英状的小颗粒, 具有明显的分级结构, 粒径约为 5  $\mu$ m; 由图 3b 知蒲公英形貌的氧化锌是由纳米片组装成的; 由图 3c 可知纳米片是由纳米粒组装的。由选区衍射图图 3d 可以看出衍射斑点组成了模糊的衍射环, 可以证实氧化锌试样是一种晶体结构, 与前面的 XRD 图谱分析相一致。

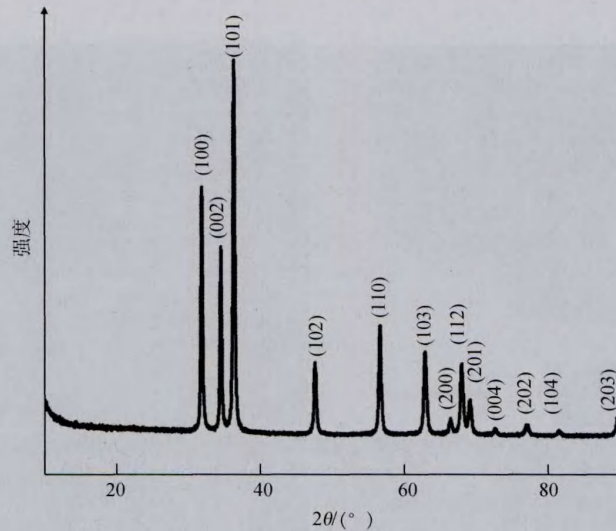


图 1 氧化锌试样的 XRD 图谱

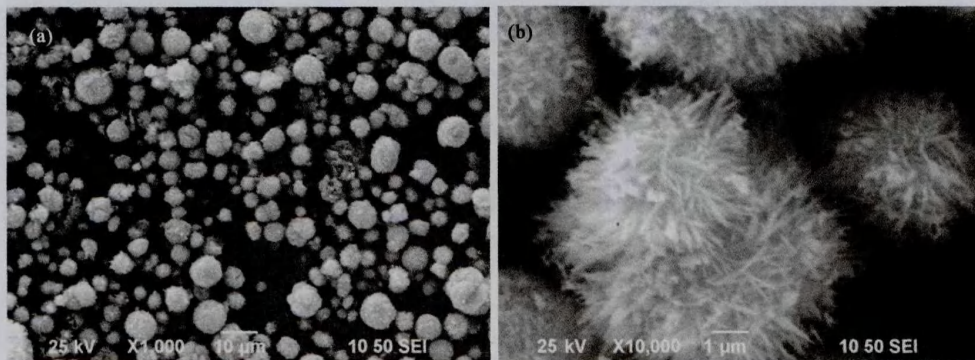


图 2 氧化锌试样的 SEM 图谱

结合图 2 和图 3,氧化锌试样是经过三级组装(纳米粒→纳米片→蒲公英形貌)形成的,平均粒径约为  $5 \mu\text{m}$ ,推测蒲公英形貌使得试样具有较大比表面积。

#### 2.4 BET

氧化锌试样的 BET 分析见图 4。依据 IUPAC 分类标准,这种样品的曲线类型属于第五类曲线,其包含的回滞环是由于样品的毛细凝聚力引起的,比表面积回滞环开始于  $P/P_0 = 0.9$  在  $P/P_0 = 1$  时结束,说明其孔径尺寸比较均匀。由图 4a 可见,试样具有孔,比表面积为  $15.67 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 4b 为试样孔径分布图,大多数孔径在  $50 \text{ nm}$  左右。

#### 2.5 紫外漫反射

对于半导体材料,要想成为性能优异的光催化剂,不仅要看它的比表面积,而且要看它的光学性质。而利用紫外漫反射仪来表征光学材料的电子特征是一种很有效的研究方法。氧化锌试样的紫外漫反射的吸收见图 5。由图可见:氧化锌试样从可见光到紫外光均有不同程度的吸收,在  $250 \sim 380 \text{ nm}$  范围内具有强烈的吸收,这是一个典型的氧化锌半导体材料的吸收行为,这主要是由于量子尺寸效应导致氧化锌的电子能级发生变化所致,表明氧化锌试样具有较强的紫外光吸收性能。根据这一特性,我们可以利用此方法合成的氧化锌作为光催化剂氧化有机物。

#### 2.6 光催化性能

在光催化前,氧化锌试样与罗丹明 B 溶液进行暗处理,达到吸附脱附平衡,在  $554 \text{ nm}$  处测得原始罗丹明 B 溶液的吸光度  $A_{\text{原始}} = 1.134$ ,而达到吸附脱附平衡后,测得达到吸附脱附平衡后罗丹明 B 溶液的吸光度

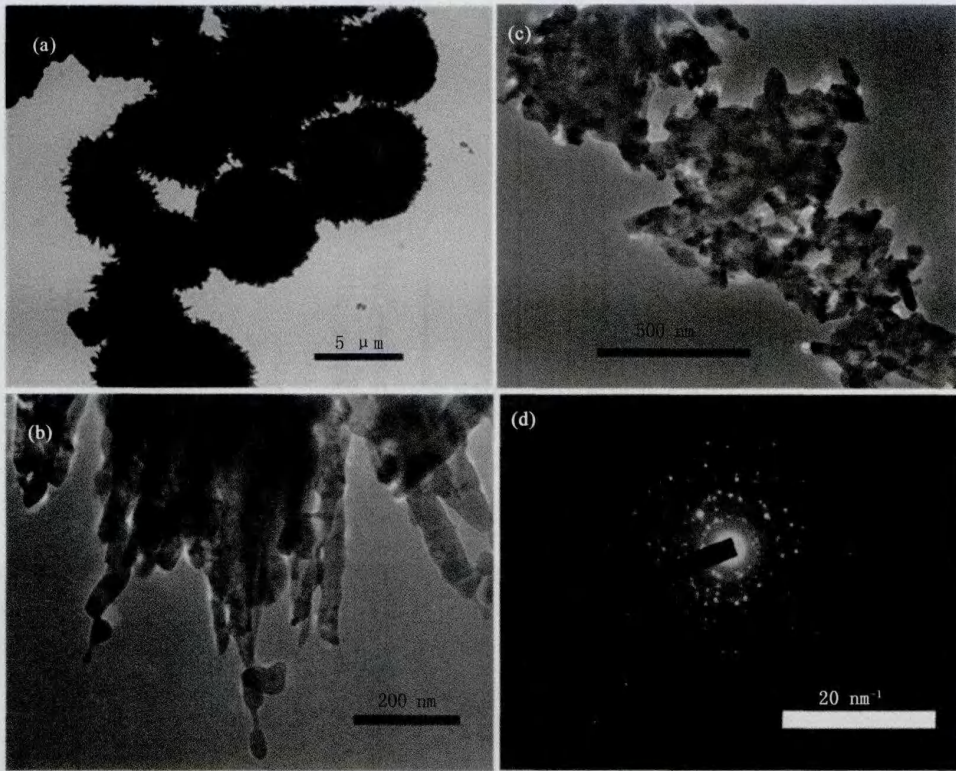


图3 氧化锌试样的TEM图谱

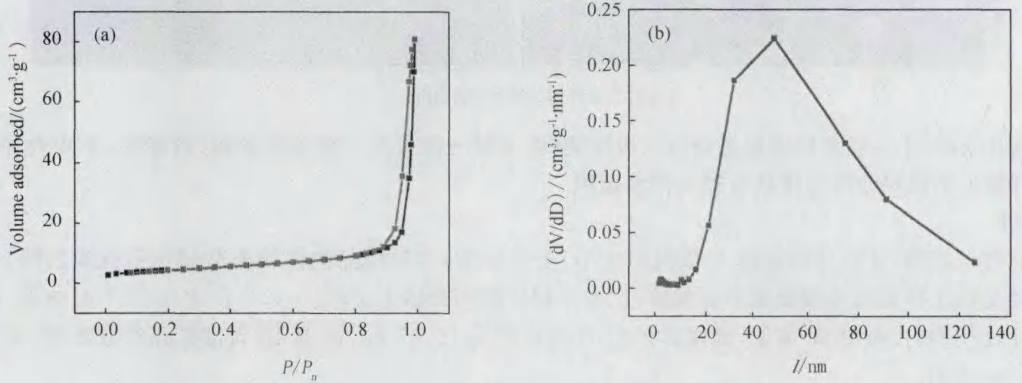


图4 a为氧化锌试样氮气吸附-脱附等温线图; b为氧化锌试样孔径分布图谱

$A_{吸-脱平衡后} = 1.073$ ,可以得到吸附量相对于光催化量是非常低的,因而可以表明罗丹明B降解主要是光催化在起作用而不是吸附在起作用。

氧化锌试样的光催化性能见图6。图6a,b,c分别为氧化锌试样与光同时存在、只有氧化锌试样存在、只有光源存在的条件下光催化降解过程中罗丹明B的吸收光谱随光照时间的变化情况,d为各条件下的光催化罗丹明B的降解率图谱。由图6a可知,在400~700 nm吸收光谱范围内,罗丹明B的吸光度也是随光照时间的增加逐渐降低,光照50 min,罗丹明B基本完全降解,降解率为98%。图6b,c,d为对照可知:在只有氧化锌或者只有光照的情况下,溶液中罗丹明B几乎不降解,而氧化锌和光照同时存在的情况下,溶液中罗丹明B降解迅速,1 h基本上降解完全。由此可见:光催化罗丹明B溶液是氧化锌和光照共同作用的结果。

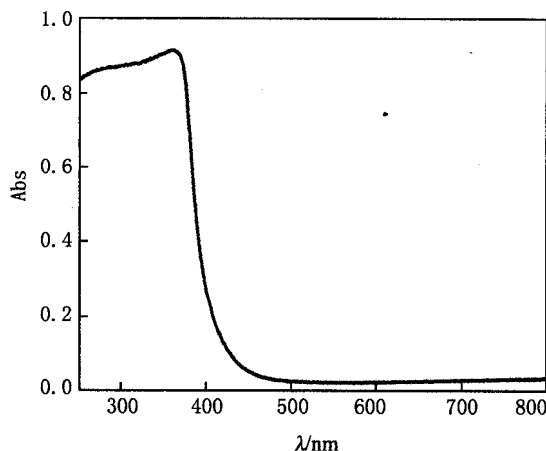


图 5 氧化锌试样 UV 吸收光谱图谱

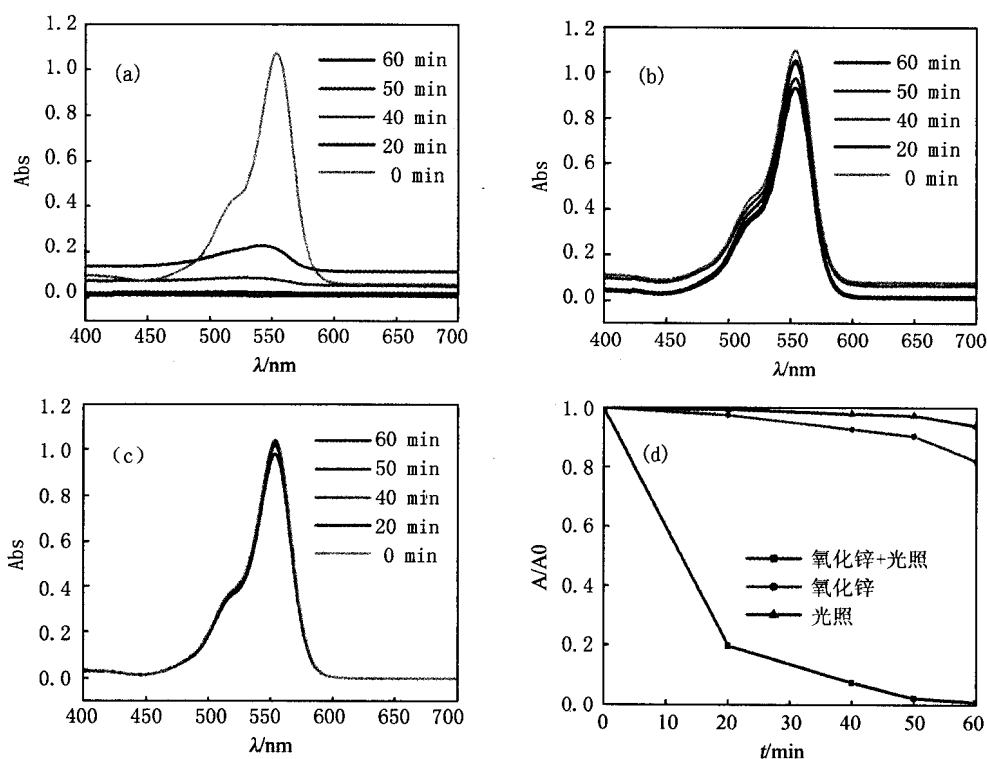


图 6 氧化锌试样光催化罗丹明 B 降解图谱

### 3 结 论

制备的具有分级结构的蒲公英状氧化锌直径约为  $5 \mu\text{m}$ , 具有较大的比表面积, 该样品对紫外光具有很强的吸收作用, 利用此样品作为光催化剂光催化罗丹明 B, 发现氧化锌试样对罗丹明 B 具有很好的降解性能. 因其合成方法简单、能耗低, 适于工业化生产, 且由于具有较大的比表面积, 其光催化剂性能比较好, 具有很好的应用前景.

### 参 考 文 献

[1] Wang H J, Sun Y Y, Cao Y, et al. Porous zinc oxide films: Controlled synthesis, cytotoxicity and photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 8-14.

[2] Sun G, Qi F X, Zhang S S, et al. Synthesis and enhanced gas sensing properties of flower-like  $\text{SnO}_2$  hierarchical structures decorated with

- discrete ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617: 192-199.
- [3] Zheng X J, Cao X C, Sun J, et al. A vacuum pressure sensor based on ZnO nanobelt film[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 435501-435506.
- [4] Ma X M, Zhang X T, Yang L, et al. An unusual temperature gradient crystallization process: facile synthesis of hierarchical ZnO porous hollow spheres with controllable shell numbers[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 7933-7941.
- [5] Dimkpa C O, McLean J E, Britt D W, et al. Antifungal activity of ZnO nanoparticles and their interactive effect with a biocontrol bacterium on growth antagonism of the plant pathogen *Fusarium graminearum*[J]. *Biometals*, 2013, 26: 913-924.
- [6] Roza L, Rahman M Y A, Umar A A, et al. Direct growth of oriented ZnO nanotubes by self-selective etching at lower temperature for photo-electrochemical (PEC) solar cell application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618: 153-158.
- [7] Ismail A F M, Ali M M, Ismail L F M. Photodynamic therapy mediated antiproliferative activity of some metal-doped ZnO nanoparticles in human liver adenocarcinoma HepG<sub>2</sub> cells under UV irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2014, 138: 99-108.
- [8] 李春明, 刘会冲, 徐华蕊. 纳米 ZnO 材料的制备与应用研究进展[J]. *材料导报*, 2003, 17(5): 39-41, 78.
- [9] 刘重洋, 李立清, 刘宗耀, 王晓刚. Zn<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub><sup>+</sup> 薄膜光催化剂的制备及对 NO 的去除[J]. *化工环保*, 2007, 27(2): 109-112.
- [10] Anas S, Mangalarajab R V, Ananthakumar S. Studies on the evolution of ZnO morphologies in a thermohydrolysis technique and evaluation of their functional properties[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 175: 889-895.
- [11] Zhang R, Lei L, Kerr. A simple method for systematically controlling ZnO crystal size and growth orientation[J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180: 988-994.
- [12] Cheng Q Q, Cao Y, Yang L. Synthesis and photocatalytic activity of titania microspheres with hierarchical structures[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46: 372-377.
- [13] Sobana N, Swaminathan M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO[J]. *Step Purif Technol*, 2007, 56: 101-107.
- [14] Ke X Y, Hua C Z. ZnO-PVP nanocomposite spheres with two hemispheres[J]. *J Phys Chem*, 2007, 111: 13301-13308.
- [15] Tang H, CHANG J C, Shan Y Y, et al. Surfactant-assisted alignment of ZnO nanocrystals to superstructures[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 4016-4021.
- [16] Ye F, Peng Y, Chen G Y, et al. Facile solution synthesis and characterization of ZnO mesocrystals and ultralong nanowires from layered basic zinc salt precursor[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10407-10415.
- [17] Sun S D, Zhang X Z, Zhang J, et al. Unusual designated-tailoring on zone-axis preferential growth of surfactant-free ZnO mesocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(5): 2411-2418.
- [18] 吕中, 荣凯峰, 杨浩, 等. 不同形貌纳米氧化锌的合成及其抗菌活性[J]. *武汉大学学报*, 2013, 59(1): 047-050.
- [19] Mashkoo A, Shi Y Y, Amjad, et al. Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7723-7729.
- [20] Stichtenoth D, Ronning C, Niermann T, et al. Optical size effects in ultrathin ZnO nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 435701.
- [21] 赵伟, 朱连杰, 苗慧, 等. 水热法合成不同形貌的氧化锌及其性质研究[J]. *天津理工大学学报*, 2011, 27(1): 73-76.

## Synthesis of Zinc Oxide with Dandelion Shape and its Photocatalytic Propertie

LIU Zili, ZHU Yucong, WANG Kui, YANG Lin

(Academy of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** Zinc oxide with dandelion shape were obtained using zinc nitrate hexahydrate and urea as original materials through water bath reaction and calcination afterwards. The product was characterized by XRD, SEM, TEM and BET analyses to observe its morphology and structure. We conducted ultraviolet diffuse reflectance measurement to study the UV absorption of the ZnO product. And the photocatalysis behaviour of ZnO obtained was studied by the RhB degradation experiment. The characterizations reveal that the obtained ZnO showed dandelion shape, and exhibit efficient photocatalysis performance with a degradation rate of 98.97% of RhB( $1 \times 10^{-5}$  mol/L) after 1h's UV illumination.

**Keywords:** zinc oxide; dandelion shape; photocatalytic; Rhdamine B