

科研与开发

固相反应合成 NiO-ZnO 纳米复合光催化剂

张茂林¹, 安大成², 盛国英², 傅家谟²

(1. 淮北师范大学化学与材料科学学院, 安徽 淮北 235000;

2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过球磨固相反应首先合成出前驱物 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。进而将该前驱物加热分解制得 p-n 结型 NiO-ZnO 纳米复合光催化剂。用 X 射线衍射分析对产物的物相组成、平均晶粒大小进行表征。结果表明, 在 400~800°C 热处理温度内, 产物 NiO-ZnO 由立方相 NiO 和六角相 ZnO 组成; 500°C 煅烧 2 h 的 NiO-ZnO 样品中 NiO 和 ZnO 的平均粒径分别约为 31.7 nm 和 17.6 nm。以 Cr^{6+} 溶液和甲基橙溶液的光催化降解为模型反应, 研究 NiO-ZnO 纳米复合光催化剂的光催化活性, 实验结果表明, p-n 结型 NiO-ZnO 纳米复合光催化剂对 Cr^{6+} 的光催化还原活性高于商业 P-25 TiO_2 和纯 ZnO, 但对甲基橙氧化活性却稍低于商业 P-25 TiO_2 。

关键词: NiO-ZnO; 固相反应; 光催化剂; 合成

中图分类号: 0643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0040-03

Preparation of NiO-ZnO nanocomposite photocatalyst by solid state reaction

ZHANG Mao-lin¹, AN Tai-cheng², SHENG Guo-ying², FU Jia-mo²

(1. School of Chemistry and Materials Science, HuaiBei Normal University, HuaiBei 235000, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor is synthesised by solid state reaction of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Then the NiO-ZnO nanocomposite with p-n junction is obtained by thermal decomposition of precursor $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The XRD shows that the NiO-ZnO nanocomposite is composed of ZnO with cubic structure and NiO with hexagonal structure after heat treatment in the temperature range of 400 to 800°C. After heat treatment at 500°C for 2 hours, the mean grain size of NiO and ZnO is 31.7 nm and 17.6 nm respectively. The degradation of methyl orange and Cr^{6+} ion is used as model reaction to test the photocatalytic activity of NiO-ZnO photocatalyst. The results show that NiO-ZnO exhibits the higher activity for the photocatalytic reduction of chromium (VI) than commercial P-25 TiO_2 and pure ZnO, and the lower activity for the photocatalytic oxidation of methyl orange than commercial P-25 TiO_2 .

Key words: NiO-ZnO; solid state reaction; photocatalyst; preparation

随着纳米粒子制备方法的不断改进, 人们提出固相化学反应合成纳米材料的新方法^[1-2]。ZnO 作为 n 型半导体, 是一种优秀的光催化材料, 但单一半导体光催化剂材料在使用过程中光生电子-空穴对容易复合, 降低光催化剂的光量子效率^[3-4]。当 ZnO 和 p 型半导体 NiO 结合形成 p-n 结型复合半导体时, 在其交界面将形成内电场, 在内电场的作用下电子-空穴对会被有效地分离, 从而可以提高光量子效率^[5]。笔者提出室温固相化学反应首先合成光催化剂的前驱物, 进而将前驱物加热分解得到 p-n 结型纳米复合 NiO-ZnO 光催化剂的制备方法。该方法与液相方法相比, 克服了传统湿法制备中存在团聚现象的缺点, 同时也充分显示了固相合成反应无需溶剂、产率高、反应条件易掌握等优点。同时, 通过对六价铬离子的还原和甲基橙的降解来研

究纳米复合 NiO-ZnO 光催化还原和光催化氧化的性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、二苯碳酰二肼、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和甲基橙, 均为分析纯。丹东 DX-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD), 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶; Elementar 元素分析仪; 岛津 UV-365 型紫外分光光度计; Henven HCT-1 型热分析仪; 高温箱式电阻炉。

1.2 前驱物的制备

准确称取摩尔比为 1.5:1 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及摩尔比为 3:1:1 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2010-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20673042); 安徽省高等学校自然科学基金资助项目(KJ2010A302)

作者简介: 张茂林(1967-), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料制备及应用研究, mlzhang1268@163.com。

分别混合于玛瑙球磨罐中,放入适当玛瑙小球,以 500 r/min 的速率进行球磨,充分球磨 120 min 后取出,固相产物经过蒸馏水多次洗涤后,再在真空干燥箱中于 70℃ 下真空干燥 4 h,得到前驱物 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 NiO、ZnO 和 NiO-ZnO 的制备

根据前驱物的热分析结果可知, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的完全分解温度分别为 380、440℃ 和 400℃。实验中,分别将 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在马弗炉中于 400、500、600℃ 和 800℃ 下煅烧 2 h,得到不同煅烧温度下的 NiO、ZnO 和 NiO-ZnO 样品。

1.4 光催化反应

实验以甲基橙降解和六价铬离子还原为模型反应,通过甲基橙的降解率和六价铬离子的还原率来反映光催化剂的活性大小。光催化反应器由 2 部分组成。第 1 部分由一个双层石英玻璃套管和平放于石英玻璃套管中间空筒内的 375 W 中压汞灯(特征波长为 365 nm)组成,石英玻璃套管的夹套内有循环冷却水,可控制反应液温度在 30℃ 左右;第 2 部分是一个开口的直径为 12 cm 的烧杯,反应液和催化剂放入其中,并用磁力搅拌器搅拌。

实验过程为:分别称取上述实验制得的 NiO、ZnO、NiO-ZnO 和商业 P25 TiO_2 各 0.75 g 加入 300 mL 甲基橙溶液(6.1×10^{-5} mol/L)或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液(3.8×10^{-4} mol/L)中,超声 15 min 后,再放置暗处电磁搅拌 30 min,使其充分分散,并使吸附达到平衡。反应过程中,保持灯源到反应液面的高度为 20 cm,反应液面测得 UV 光的强度约为 17.4 mW/cm²。实验时先打开冷却水,后开启光源,使其稳定几分钟后,再让反应液接受光照,进行光催化反应。每隔一定时间取样测定,取出的样品在 9 000 r/min 的转速下离心分离,上层清液再用针头式过滤器过滤,滤液用来进一步分析,考察光催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 前驱物的元素分析

使用双硫脲分光光度法(GB 7472—87)和丁二酮肟分光光度法(GB 11910—89)分别测定了锌和镍的含量,C、H 元素分析采用德国 Elementar 公司的元素分析仪。前驱物元素分析结果列于表 1,由表 1 可看出实验值与理论值基本吻合,说明由室温

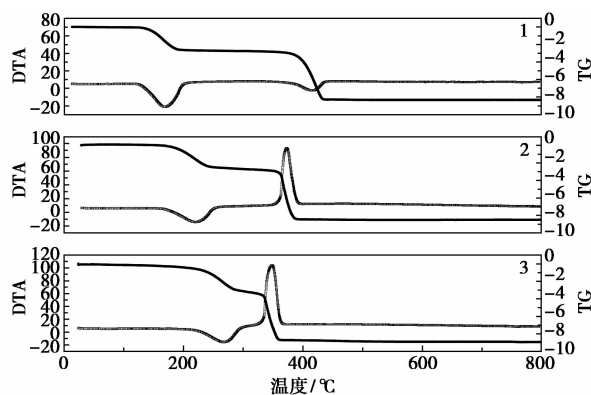
固相化学反应制得的前驱配合物基本符合化学式 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

表 1 前驱物的元素分析数据

前驱物	Zn 或 Ni 质量分数		C 质量分数		H 质量分数	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.53	35.23	12.68	12.87	2.13	2.11
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.13	33.07	13.15	12.87	2.21	2.37

2.2 前驱物的热重与差热分析

为了研究室温固相反应法制备的前驱物的热分解特性,对前驱物 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别进行了差热分析(DTA)和热重分析(TG)(升温速度为 10℃/min),结果如图 1 所示。由图 1 可知,二水合草酸锌在 175℃ 和 410℃ 附近有 2 个分解吸热峰,在 440℃ 分解完全。热重分析结果表明:二水合草酸锌热失重分 2 步,第 1 步在 120 ~ 200℃ 失去结晶水,实际失重率 19% 与理论失重率 19.02% 吻合很好;第 2 步在 275 ~ 440℃ 草酸锌完全分解得到最终产物氧化锌,实际产率 42% 与理论量 42.96% 基本一致。由此确定二水合草酸锌的完全热分解温度为 440℃。二水合草酸镍在 275℃ 和 350℃ 附近分别有 1 个分解吸热峰和 1 个分解放热峰,在 380℃ 分解完全。二水合草酸镍热失重也是分 2 步,第 1 步在 200 ~ 290℃ 失去结晶水,实际失重率 18.9% 与理论失重率 19.02% 吻合很好;第 2 步在 320 ~ 380℃ 草酸镍完全分解得到最终产物氧化镍,实际产率 43.1% 与理论量 42.96% 基本一致。二水合草酸锌和二水合草酸镍混合物只有在 205℃ 和 390℃ 附近分别有 1 个分解吸热峰和 1 个分解放热峰,在 400℃ 就分解完全。DTA 和 TG 曲线同时也表明,二水合草酸锌和二水合草酸镍各自第 1 步失去结晶水的分解吸热峰发生重叠,二水合草酸锌失去结晶水的分解吸热峰推后,而二水合草酸镍失去结晶水的分解吸热峰提前,导致二水合草酸锌和二水合草酸镍混合物第 1 步失去结晶水只有 1 个分解吸热峰。同时,二水合草酸锌和二水合草酸镍各自第 2 步完全分解的吸热峰和放热峰也发生重叠,二水合草酸锌完全分解的吸热峰提前,而二水合草酸镍完全分解的放热峰推后,导致二水合草酸锌和二水合草酸镍混合物第 2 步完全分解只出现 1 个分解放热峰。所以热分析结果表明,二水合草酸锌和二水合草酸镍混合物在煅烧温度达到 400℃ 时,就可以完全分解、晶化成 ZnO 和 NiO。



1— $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
3— $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图 1 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线

2.3 X 射线衍射分析

图 2 为不同温度下煅烧 2 h 制备的 NiO-ZnO、NiO 和 ZnO 的 X 射线粉末衍射图谱, 由图 2 可知, 随着煅烧温度的提高, NiO、ZnO 的衍射峰越来越尖锐, 产物的结晶程度增加, 晶粒变大。在 400 ~ 800°C 热处理温度内, NiO-ZnO 复合物是由 NiO 和 ZnO 组成, NiO、ZnO 的衍射峰位置与相对强度均与 JCPDS 卡上的立方相 NiO 和六角相 ZnO 的数据基本一致。从图 2 还可以看出, 煅烧温度为 400°C 时, NiO、ZnO 粒径小, 使得衍射线条弥散而产生明显宽化。利用 Scherrer 方程计算 500°C 煅烧 2 h 时的 NiO、ZnO 和 NiO-ZnO 样品中 NiO 和 ZnO 的平均粒径如表 2 所示。从表 2 中可以看出, NiO-ZnO 复合物中 NiO 的存在抑制了 ZnO 颗粒的增长, 但 ZnO 的存在对 NiO 颗粒增长的抑制作用很小, 使得 NiO-ZnO 复合物中的 ZnO 比对应的单个氧化物 ZnO 的

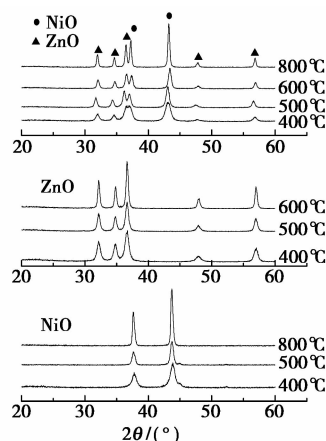


图 2 不同焙烧温度制备的 ZnO、NiO、ZnO-NiO 的 XRD 图

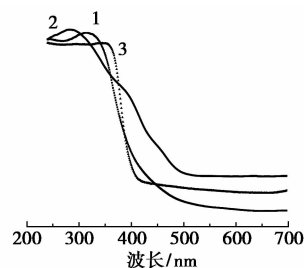
表 2 NiO、ZnO 和 NiO-ZnO 样品中 NiO 和 ZnO 的平均粒径

样品	NiO-ZnO 复合物		NiO	ZnO
	NiO	ZnO		
平均粒径/nm	31.7	17.6	31.2	23.3

平均晶粒尺寸减小。

2.4 UV-Vis 漫反射光谱

利用岛津 UV-365 型紫外分光光度计在 200 ~ 700 nm 测定了 NiO-ZnO、ZnO 和商业 P-25 TiO₂ 的 UV-Vis 漫反射光谱, 研究它们的紫外-可见光的吸收特征。NiO-ZnO、ZnO 和 P-25 TiO₂ 样品的 UV-Vis 漫反射光谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, NiO 与 ZnO 复合后, 与单个氧化物 ZnO 和商业 P-25 TiO₂ 相比, NiO-ZnO 的光吸收带边发生一定程度的红移, 同时吸光强度也有不同程度的提高, 这样可以提高 NiO-ZnO 光催化剂对近紫外和可见光的利用率。

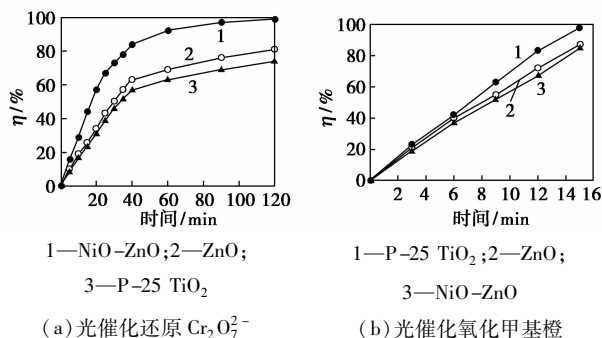


1—ZnO; 2—ZnO-NiO; 3—P-25 TiO₂

图 3 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

2.5 光催化活性

按照 1.4 节的实验方法, 研究 500°C 下煅烧 2 h 的 NiO-ZnO、ZnO 和商业 P-25 TiO₂ 光催化还原 Cr₂O₇²⁻ 和光催化氧化甲基橙时活性大小, 实验结果如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出, 光催化还原 Cr₂O₇²⁻ 时, NiO-TiO₂ 的活性比 ZnO 和 P-25 TiO₂



(a) 光催化还原 Cr₂O₇²⁻

(b) 光催化氧化甲基橙

图 4 不同光催化剂的光催化活性

(下转第 44 页)

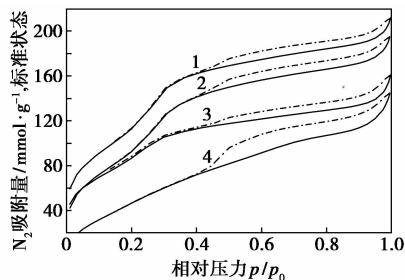
通过减压阀和背压阀调节。液体流量通过微量泵控制,气体流量由质量流量计控制。取所制备的催化剂(40~60 目)1.0 g 装入内径为 $\Phi 8$ 的不锈钢反应管中,反应管两端填充相同目数的石英砂。在压力 4.0 MPa、质量空速 2.0 h^{-1} 、氢油体积比 360 的条件下,用硫化液[CS_2 (质量分数 3%) + 环己烷(质量分数 97%)]对催化剂程序升温预硫化 12 h,然后切换氢气和原料油进行反应。

采用美国 ANTEK 公司 ANTEK7000NS 硫氮分析仪分析反应产物中氮含量。

2 结果与讨论

2.1 NiW/AlMCM-41 催化剂的 N_2 吸附结果

N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布结果如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知,所制备催化剂的 N_2 吸附-



1—Cat-100;2—Cat-50;3—Cat-25;4—Cat-10
(Cat-x 中的“x”代表 AlMCM-41 的硅铝物质的量之比)

图 1 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

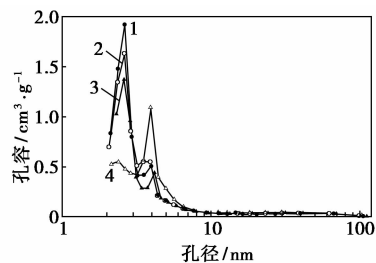
注:实线代表吸附,虚线代表脱附。

(上接第 42 页)

都高,反应 2 h 后, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化率高达 99%,而 ZnO 和 P-25 TiO_2 只能分别达到 74% 和 81%。但是,从图 4(b)可以看出,光催化氧化甲基橙溶液时,反应 15 min 后,P-25 TiO_2 和 ZnO 氧化分解甲基橙分别达到 98% 和 87%,而 NiO-ZnO 只能氧化分解 85% 的甲基橙。实验结果表明,NiO-ZnO 的光催化还原活性比单纯的 ZnO 和商业 P-25 TiO_2 提高,但 NiO-ZnO 的光催化氧化活性并没有因复合而提高,其光催化氧化活性比商业 P-25 TiO_2 低,和单纯 ZnO 的光催化氧化活性相当。

3 结语

本文中使用的固相反应首先合成前驱物,进而将前驱物加热分解制备纳米氧化物,提出了一种制备 p-n 结型 NiO-ZnO 纳米复合光催化剂的新方法。



1—Cat-100;2—Cat-50;3—Cat-25;4—Cat-10

图 2 催化剂的孔径分布

脱附等温线与介孔分子筛的典型吸附-脱附等温线基本一致,吸附类型仍为 IV 型,表明制备的 NiW/AlMCM-41 催化剂仍然符合介孔材料的特征。由图 2 可知,催化剂的孔径分布介于 2~5 nm,说明 Ni、W 活性组分的添加并未对材料的孔径分布造成很大影响。

催化剂的比表面积、孔容及平均孔径数据如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着铝含量的增加,催化剂的比表面积和孔容明显下降。这主要是由于金属负载过程中的水热处理过程的分子筛表面硅羟基与水分子相互作用,导致骨架硅物种发生水解造成的。此外,催化剂煅烧后金属与载体的强相互作用也有可能部分中孔结构塌陷^[10],从而使比表面积和孔容发生较大的变化。从表 1 可知,随 AlMCM-41 硅铝物质的量之比的提高,催化剂的比表面积和孔容逐渐增大,平均孔径则变化很小。

该方法具有无需溶剂、产率高、反应条件易掌握等优点,同时克服了传统湿法存在团聚现象的缺点。实验结果表明,与纯 TiO_2 和 ZnO 相比较,本方法合成的 p-n 结型 NiO-ZnO 有较高的光催化还原活性,但光催化氧化活性却低于商业 TiO_2 。

参考文献

- [1] 贾殿赠,俞建群,夏熙.一步室温固相化学反应法合成 CuO 粉体[J].中国科学通报,1998,43(2):172-174.
- [2] 俞建群,贾殿赠,夏熙. CdS 纳米粉体的合成新方法:一步室温固相化学反应法[J].化学通报,1998(2):35-37.
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293:269-271.
- [4] Hu C, Lan Y, Qu J, et al. Ag/AgBr/ TiO_2 visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria[J]. J Phys Chem B, 2006, 110:4066-4072.
- [5] 张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展[J].环境科学进展,1997,5(3):1-10. ■