

# 中空铁酸锌纳米材料的制备 及其光催化性能

张嘉,张立新\*

(中北大学化工与环境学院,山西太原030051)

**摘要:**利用碳微球为模板,通过溶剂热法合成中空铁酸锌纳米微球。通过X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)、热失重(TG)和光致发光(PL)等测试手段对催化剂进行表征。选取罗丹明B作为目标染料进行光催化降解实验。结果显示,制备的铁酸锌纳米微球具有明显的中空结构和良好的光催化活性。同时对中空结构铁酸锌微球的形成机理进行了讨论。

**关键词:**中空;纳米;铁酸锌;光催化

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0091-04

## Synthesis of hollow ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials and their photocatalytic performance

ZHANG Jia, ZHANG Li-xin\*

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Hollow ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres are prepared via solvothermal method. X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), thermogravimetric (TG) and photoluminescence (PL) are used to characterize the prepared photocatalysts. The photocatalytic experiments are conducted by selecting rhodamine B (rhB) as a model dye pollutants. The results show that the obtained ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres have obviously hollow structures, which exhibits enhanced photocatalytic activity. The formation mechanism of the hollow structures of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres is also discussed.

**Key words:** hollow; nano; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; photocatalytic

近年来,半导体材料在光催化制氢、光敏化太阳能电池、治理有机污染物等方面的研究极其广泛<sup>[1-3]</sup>。特别是纳米级半导体材料更是备受青睐。在众多的半导体中,铁酸锌作为一种稳定的材料,广泛应用于磁性材料、传感器、光催化降解污染物等方面。由于其具有优异的化学物理特性如很小的带隙(约为1.9 eV)和优异的光化学稳定性,铁酸锌在光催化方面表现出了极大的优越性<sup>[4-6]</sup>。高贺然等<sup>[7]</sup>采用凝胶-溶胶法制备纳米铁酸锌并研究了其光催化性能;石晓波等<sup>[8]</sup>成功合成了纳米铁酸锌催化剂,同时考察了铁酸锌对二氧化碳选择性氧化乙苯制苯乙烯的催化性能;曾凯等<sup>[9]</sup>通过共沉淀法合成纳米铁酸锌并研究了其玫瑰红B的光催化活性。大量的研究表明,纳米铁酸锌材料具有良好的光催化特性。与普通的纳米材料相比,中空结构纳米微球具有比表面积大,表面渗透性强,密度低,光学性能优,稳定性强等优点,表现出更加优异的性能<sup>[10]</sup>。

迄今为止,许多学者成功地合成了SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等中空微球,在这些中空结构中,磁性材料中空微球在许多领域中具有潜在的应用<sup>[11]</sup>。

笔者采用溶剂热法合成中空结构铁酸锌纳米微球,并利用XRD、TEM、FT-IR、DRS等测试手段对合成的中空铁酸锌进行了形貌和结构的表征,并选取罗丹明B溶液作为目标污染物进行光催化降解实验。通过控制催化条件变量得到最有效的光催化剂。进一步测试了催化剂用量、染料浓度对中空铁酸锌光催化剂催化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂

葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O)、乙酸铵(NH<sub>4</sub>Ac·2H<sub>2</sub>O)、乙酸锌(Zn(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、乙二醇(EG),以上试剂均为分析纯,使用时

收稿日期:2014-09-28

作者简介:张嘉(1989-),女,硕士生,研究方向为纳米材料的制备及其在处理废水方面的应用,zhang809407307@126.com;张立新(1971-),男,博士,副教授,研究生导师,通讯联系人,zlxjhf@126.com。

未加任何处理。

## 1.2 中空 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米材料的制备

以葡萄糖为原料制备碳微球,所用方法见文献[12],制备的碳微球粒径大约为 500 nm。将 0.5 g 乙酸铵、0.25 g 乙酸锌、0.62 g 氯化铁溶于 60 mL 乙二醇中,分散 1 g 已制备好的碳微球于上述溶液中,超声处理 15 min,再将溶液转入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,180℃ 下恒温反应 24 h,冷却至室温。得到的产物用去离子水和无水乙醇离心洗涤若干次,80℃ 干燥。粉末转入坩埚中,600℃ (升温速率为 2℃/min) 煅烧 3 h,得到中空铁酸锌微球。

## 1.3 表征

采用日本理学 D/max-rB X 射线衍射仪测试产物的 XRD;采用日本 JEOL JEM-1400 透射电镜对样品形貌进行表征;样品的红外图谱通过日本岛津公司 FTIR-8400 型红外光谱仪测试;采用 ZCT-2000 差热/热重分析仪测试前驱体的热失重;采用 F-2500 型荧光分光光度计进行荧光测试;采用日本岛津公司 UV-2600 型紫外可见分光光度计测试吸光度。

## 1.4 光催化性能测试

量取 50 mL 不同浓度的罗丹明 B 溶液,将 50 mg 催化剂加入其中,磁力搅拌使固液充分混合后,放置黑暗处 30 min 后,取 5 mL 存放在玻璃小瓶中。将悬浮液在 300 W 氙灯下光照,每隔 30 min 取样 1 次,存放在小瓶中。取出的样品用紫外可见分光光度计进行吸光度值测量。同样地,取 50 mL 10 mg/L 罗丹明 B 溶液,将不同剂量的催化剂加入其中,重复上述步骤。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中空 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 微球形成机理

中空  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  微球的形成机理如图 1 所示。



图 1 中空  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  微球的制备过程和形成机理

从图 1 中可以看出,中空结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的形成需要 2 个步骤。首先,采用表面具有大量功能基团的碳球作为模板,加入到含有锌离子、铁离子的溶液中,在溶剂热条件下锌离子、铁离子发生水解,并吸附在碳模板的表面上,得到  $\text{C-ZnFe}_2\text{O}_4$  前驱体;然

后经过煅烧过程,碳模板被氧化移除,得到中空  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  微球。

### 2.2 XRD 分析

采用 X-射线衍射对产物的物象结构进行分析,结果如图 2 所示。

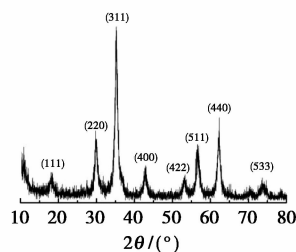


图 2 中空  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  微球的 X-射线衍射图谱

从图 2 中可以看出,在 18.3、30.02、35.3、42.8、56.4° 和 69.2° 处出现了衍射峰,且所有衍射峰均与 (JCPDS card No. 22-1012) 标准卡片图谱中的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 面相对应,证实通过溶剂热法反应 24 h 后,成功合成出纯相的尖晶石结构铁酸锌。图 2 中没有出现其他衍射峰,说明所制备的产物纯度较高并且没有引入其他杂质,峰形较为尖锐,说明该产物的结晶性较好。

### 2.3 TEM 表征

采用透射电子显微镜对样品的形貌进行表征。碳微球模板和  $\text{C-ZnFe}_2\text{O}_4$  前驱体微球的 TEM 图如图 3 所示。

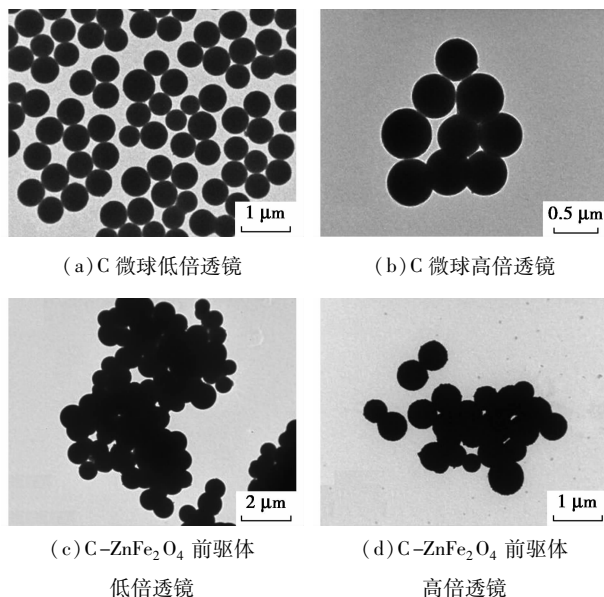


图 3 碳微球模板和  $\text{C-ZnFe}_2\text{O}_4$  前驱体微球的 TEM 图谱

由图 3(a)、图 3(b) 可知,碳球模板的粒径大约

在 500 nm 左右,分布较为均匀,表面光滑。从图 3(c)、图 3(d)中可以看出,C-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体微球的表面较为粗糙且粒径有明显的增大,说明在溶剂热条件下,碳球表面吸附了大量的铁酸锌前驱体,导致了粒径增大,形成了 C/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 核壳结构。这是由于碳球表面含有大量的功能基团,如—OH、—COOH,他们的存在使得碳球表面可以吸附大量的小颗粒,从而形成核壳结构微球。

中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米微球的 TEM 图及粒径分布如图 4 所示。

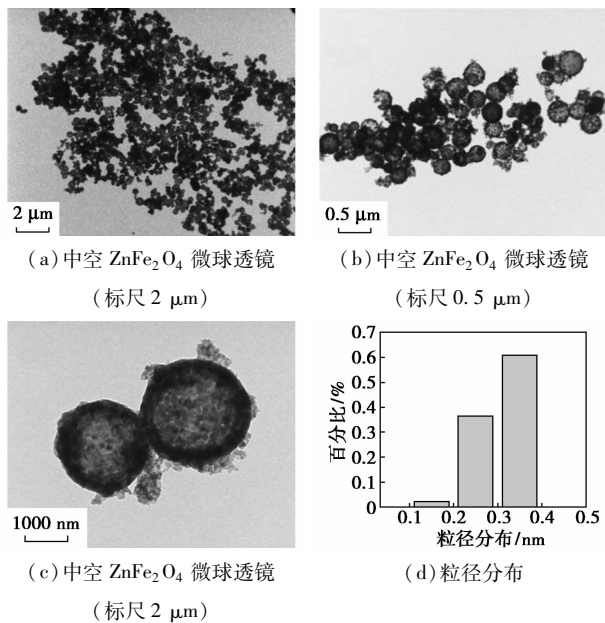


图 4 中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球的 TEM 图谱及粒径分布

由图 4 可知,所制备的中空铁酸锌微球形貌规整,大小较为均一,可以清楚地看到黑暗边缘与内部空腔的明暗对比,证实产物为中空结构。由图 4(d)可以得到,产物的平均粒径为 300 nm,产物的粒径略小于模板的粒径,这是由于在煅烧的过程中,随着温度的升高,碳球模板缓慢移除,外层颗粒向内塌陷所导致的。

## 2.4 热失重分析

C-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体微球的热重曲线如图 5 所示。

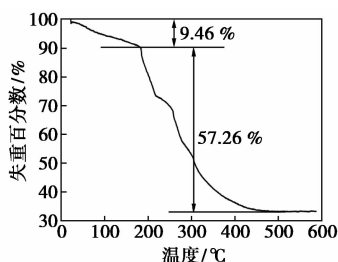


图 5 C-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体微球的热重曲线

从图 5 中可以推断出,C-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的失重分为几个步骤:在 30 ~ 200°C 出现的失重是由于 C-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面吸附的水分子的挥发造成的,约为 9.46%;在 200 ~ 400°C,曲线急剧下降,失重速率加快,这是由于碳球模板的迅速氧化造成的,失重约为 57.26%;在 400°C 之后曲线趋于平坦,没有进一步的失重,证实模板被完全移除了。

## 2.5 红外分析

中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在模板去除前后的红外谱图如图 6 所示。

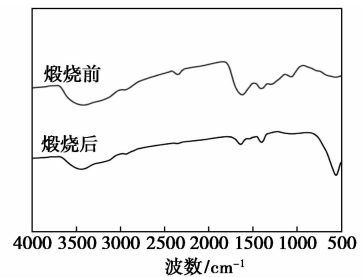
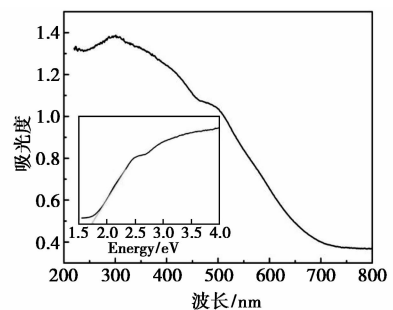


图 6 中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 煅烧前后红外谱图

从图 6 中可以看出,3 400 cm<sup>-1</sup>和 1 600 cm<sup>-1</sup>处出现的特征峰是由—OH 的伸缩振动和弯曲振动造成的。比较煅烧前后可以看出,煅烧后—OH 的特征峰明显变弱但是并没有消失,说明有一定的水分子与晶体结合残留在晶格内以—OH 的形式存在于产物中不易去除。在 500 cm<sup>-1</sup>处出现 1 个较强的特征峰,归因于煅烧后产物的 Zn—O 键、Fe—O 键伸缩振动的加强<sup>[13]</sup>。

## 2.6 光催化性能分析

产物的紫外可见漫反射图谱如图 7 所示。



插图为中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的带隙

图 7 中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的紫外可见漫反射图谱

从图 7 中可以看出,中空结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的吸光范围为紫外光至可见光 (< 700 nm),这表明在可见光的照射下,中空结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有良好的光催化活性。这一结果在图 8 中也得到了证实。插图 of 中空 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的能带,大约为 1.52 eV。

产物的光催化降解罗丹明 B 的测试结果如图 8 所示。

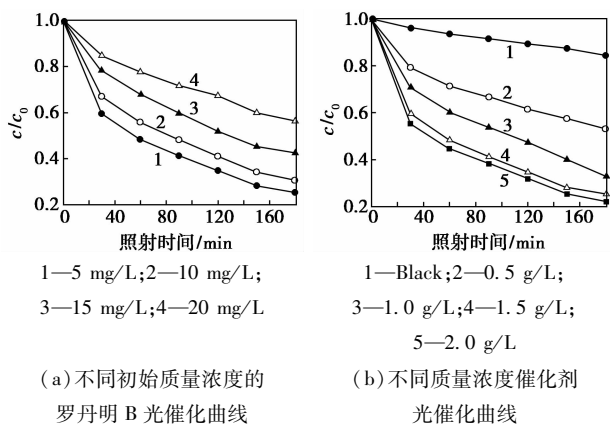


图 8 不同初始质量浓度的罗丹明 B 及不同质量浓度催化剂下罗丹明 B 的浓度比随时间的变化曲线

图 8(a) 是中空  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  降解不同浓度罗丹明 B 的降解曲线, 选取催化剂的质量浓度为  $1.0 \text{ g/L}$ 。从图 8(a) 中可以看出, 当罗丹明 B 溶液的质量浓度在  $5, 10 \text{ mg/L}$  时, 降解效率可以达到  $65\% \sim 75\%$ ; 随着染料质量浓度的增加, 催化效果减弱, 当质量浓度为  $15 \text{ mg/L}$  时, 降解率为  $55\%$ ; 当质量浓度为  $20 \text{ mg/L}$  时, 降解率仅仅为  $40\%$ 。图 8(b) 显示了催化剂质量浓度对降解效率的影响, 选取染料的质量浓度为  $10 \text{ mg/L}$ 。为了进行比较, 同时做了空白对照实验(不加催化剂)。由图 8(b) 可知, 随着催化剂质量浓度的增加, 降解效果有一定的提高。具体来说, 当催化剂质量浓度从  $0.5 \text{ g/L}$  至  $1.5 \text{ g/L}$ , 催化效果增加幅度较为明显; 从  $1.5 \text{ g/L}$  至  $2.0 \text{ g/L}$  时, 催化效果有很小幅度的增加。这是由于当催化剂用量超出一定标准时, 对光发生散射作用, 同时也会对催化剂造成浪费, 所以实验中选定的最佳催化剂质量浓度为  $1.5 \text{ g/L}$ 。

### 3 结论

以碳微球为模板, 采用溶剂热的方法, 在温和的条件下制备出了结晶性好、分布均匀的中空铁酸锌纳米微球。讨论了中空结构纳米微球的形成机理。将制备的中空铁酸锌催化剂用于光催化降解罗丹明 B 溶液, 通过控制催化剂质量浓度和罗丹明 B 染料的质量浓度研究了最佳的降解条件。结果表明, 合成的中空铁酸锌纳米材料具有良好的光催化性能。因此, 在制备纳米材料光催化剂方面, 溶剂热法具有

较好的优越性, 并且在光催化降解染料废水污染物中具有广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] Sun Y Y, Wang W Z, Zhang L, *et al.* Magnetic  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  octahedra: Synthesis and visible light induced photocatalytic activities[J]. Materials Letters, 2013, 98: 124 - 127.
- [2] Anchieta C G, Cancelier A, Mazutti M A, *et al.* Effects of solvent diols on the synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  particles and their use as heterogeneous photofenton catalysts [J]. Materials, 2014, 7 (9): 6281 - 6290.
- [3] Han L J, Zhou X, Wan L N, *et al.* Synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2: 123 - 130.
- [4] Sun S, Yang X Y, Zhang Y, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of sponge-like  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  synthesized by solution combustion method [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22 (6): 639 - 643.
- [5] Yao Y J, Qin J C, Cai Y M, *et al.* Facile synthesis of magnetic  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -reduced graphene oxide hybrid and its photo-Fenton-like behavior under visible irradiation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21 (12): 7296 - 7306.
- [6] Jumeri F A, Lim H N, Ariffin S N, *et al.* Microwave synthesis of magnetically separable  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -reduced graphene oxide for wastewater treatment [J]. Ceramics International, 2014, 40: 7057 - 7065.
- [7] 高贺然, 宋士涛. 铁酸锌的凝胶-溶胶制备及其光催化性能 [J]. 河北科技师范学院学报, 2014, 28 (2): 69 - 73.
- [8] 石晓波, 李春根. 铁酸锌纳米微粒的制备及其催化性能 [J]. 化学世界, 2002, 43 (9): 451 - 453.
- [9] 曾凯, 洪若瑜, 牛玉. 纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的制备及其光催化性能研究 [J]. 精细石油化工, 2014, 31 (3): 16 - 19.
- [10] Sun X, Li Y.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{GaN}$  semiconductor hollow spheres [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43 (29): 3827 - 3831.
- [11] Dui J, Zhu G, Zhou S. Facile and economical synthesis of large hollow ferrites and their applications in adsorption for As(V) and Cr(VI) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (20): 10081 - 10089.
- [12] Sun X M, Li Y D. Colloidal carbon spheres and their core-shell structure with noble-metal nanoparticles [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, (43): 597 - 601.
- [13] 肖谧, 郭秀盈, 王洪儒, 等. 纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的制备及研究 [J]. 压电与声光, 2004, 26 (6): 478 - 481. ■