

铝掺杂纳米 ZnO 颗粒光催化降解活性艳蓝 X-BR

苏苏¹, 卢士香², 徐文国²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学化学物理中心, 北京 100081)

摘要:以乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O]、氢氧化锂(LiOH·H₂O)和氯化铝(AlCl₃·6H₂O)为原料,采用溶胶-凝胶法制备了纯纳米 ZnO 和掺铝 ZnO,并用 X 射线衍射光谱、傅立叶红外光谱、紫外-可见吸收光谱、X 射线光电子能谱和高分辨率透射电子显微镜对其进行了表征.用紫外灯作为光源,活性艳蓝 XB-R 溶液为光催化反应模型降解物,研究了 ZnO 及掺铝 ZnO 的光催化性能,并考察了前驱体焙烧温度、光催化温度、光照时间、底物浓度、光催化剂的暗吸附性能、铝掺杂量以及催化剂的加入量等因素对降解率的影响.结果表明,焙烧温度 300℃时,晶粒结晶良好,粒径小;掺杂铝离子提高了 ZnO 的光催化活性,掺杂铝离子浓度为 5%(摩尔比)的 ZnO 的光催化性能最好;掺杂后的样品粒度分布更均匀,且明显变小;在 30℃下,加入催化剂浓度为 0.1 g/L、降解时间为 45 min 时,对活性艳蓝 XB-R 溶液的降解率达到 95%.

关键词:溶胶-凝胶法;氧化锌;活性艳蓝 XB-R;光催化降解;铝掺杂

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)01-0054-06

1 前言

半导体光催化技术是一种新型的现代水处理技术,它具有效率高、能耗低、反应条件温和、适用范围广和可减少二次污染等优点.随着人们对半导体材料光催化性能研究的深入,发现纳米 ZnO 作为功能材料也具有优异的光催化性能^[1],其体相材料的禁带宽度为 3.2 eV,在紫外光($\lambda \leq 387$ nm)的照射下纳米 ZnO 有催化剂和光催化剂的作用.

为了提高 ZnO 的光催化性能,可对 ZnO 进行改性. Anandan 等^[2,3]用共沉淀方法制备了掺杂不同浓度镧的 ZnO 纳米颗粒, XRD 结果表明, La³⁺以 La₂O₃ 的形式均匀地分散在 ZnO 颗粒中,掺杂镧的 ZnO 颗粒比纯 ZnO 颗粒小很多,粒径随着镧掺杂量的增加而变小,当镧的掺杂量达到 0.8%时,对 2,4,6-三氯苯酚的处理效果最好.汪荣华等^[4]用激光复合加热蒸发技术制得平均粒径在 20 nm 左右的 Ag⁺掺杂 ZnO 纳米晶半导体光催化剂系列,并对纳米晶进行了表征,结果表明,掺杂 Ag⁺有助于 ZnO 对可见光的吸收,通过脱色率、紫外-可见吸收光谱和 COD 值的测定,证实了 Ag⁺掺杂有效地改善了 ZnO 对亚甲基蓝的光催化降解性能. Wu 等^[5]用化学蒸发沉淀法制备了纳米晶 Au/ZnO 复合材料,并用甲基橙来验证其光催化性能.这些措施可改变 ZnO 的表面性质,如氧空位、晶格缺陷等,也使 ZnO 颗粒的粒径变小,减少了电子和空穴的复合,从而提高了 ZnO 的光催化活性.近年来人们研究了不同形貌的掺铝氧化锌的光致发光性能和电性能^[6-10],掺铝能提高其光致发光和导电

性能,但研究掺铝 ZnO 的光催化性能的报道较少.

本工作根据文献^[11,12],采用溶胶-凝胶法制备了纯纳米 ZnO 和掺 Al 的 ZnO,并用活性艳蓝 XB-R(Reactive brilliant blue X-BR)作为模型降解物,对其进行了光催化性能研究.

2 实验

2.1 试剂与材料

乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O],北京益利精细化学品有限公司,分析纯;氢氧化锂(LiOH·H₂O),天津化学试剂六厂分厂,分析纯;结晶氯化铝(AlCl₃·6H₂O),北京益利精细化学品有限公司,分析纯;无水乙醇(CH₃CH₂OH)和正己烷[CH₃(CH₂)₄CH₃]均为北京化工厂,分析纯;活性艳蓝 XB-R,江苏省张家港市化工厂.

2.2 催化剂的制备与表征

在装有磁力搅拌子、回流冷凝管、干燥管的三口瓶中加入一定量的氯化铝和 50 mL 绝对无水乙醇(用镁条和无水乙醇蒸馏制得),超声溶解,然后加入乙酸锌,使氯化铝和乙酸锌的总量为 5 mmol, 80℃磁力搅拌至乙酸锌全部溶解,再将温度保持在 50℃,然后将含有 0.29 g (7 mmol) LiOH·H₂O 的 50 mL 绝对无水乙醇(超声溶解)加入到混合体系中. 50℃磁力搅拌 40 min 后,将反应液转移到锥形瓶中,加入 2 倍以上体积的冷正己烷,放入冰箱中过夜,得到白色胶体.离心后弃去上层清液,风干形成凝胶,研磨后得到白色粉末.在最佳热处理温度下,在马弗炉中热处理 2 h.氯化铝的加入量分别为 0, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%(与乙酸锌的摩尔比).

收稿日期: 2007-04-02, 修回日期: 2007-07-05

作者简介: 苏苏(1982-),女,河北省辛集市人,硕士研究生,环境工程专业;卢士香,通讯联系人, E-mail: shixianglu@bit.edu.cn.

采用荷兰 PaNalytical(帕纳科)公司的 X'Pert. Pro. MPD 多晶 X 射线衍射仪表征 ZnO 的晶体结构, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描步长 0.05° , 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$. 采用 Hitachi(日立)U-3310 紫外-可见分光光度计进行 200~800 nm 的波段扫描, 测 ZnO 的紫外-可见吸收光谱. 使用 Nicolet Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片), 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测量粉体的 FT-IR 光谱. 采用 Perkin-Elmer Physics Electronics 公司的 PHI 5300 谱仪测试 XPS, 选择 Mg $K\alpha$ 靶($h\nu=1253.6\text{ eV}$), 功率为 250 W($12.5\text{ kV}\times 20\text{ mA}$), 全扫描 89.45 eV, 窄扫描 44.75 eV, 步长分别为 1.0 和 0.1 eV, 结合能数据的误差为 $\pm 0.2\text{ eV}$. 采用日本电子 JEM-2010 型透射电子显微镜观察颗粒的形貌和大小, 电压为 200 kV.

2.3 实验步骤

将纯 ZnO 粉末分成 6 份, 分别在不同温度(200, 300, 400, 500, 600 $^\circ\text{C}$)下进行热处理, 得到 6 种样品. 烧杯中放入 100 mL 浓度为 20 mg/L 的活性艳蓝溶液, 然后分别放入 10 mg 经不同温度热处理的 ZnO 颗粒, 在室温下光催化降解 45 min, 离心分离, 测其吸光度, 计算降解率. 通过比较光催化降解率, 找出最佳的热处理温度, 各种掺杂样品均在该温度下进行热处理.

光催化反应在 200 mL 烧杯中进行. 15 W 的紫外灯为激发光源, 液面距光源的距离约为 10 cm, 在 100 mL 一定浓度的活性艳蓝溶液中加入一定量催化剂, 磁力搅拌, 光照一定时间后离心分离, 测其吸光度, 根据下式求降解率 $\eta(\%)$:

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中, A_0 , A 分别为活性艳蓝的初始吸光度和降解后的吸光度.

各种反应条件(光催化温度、底物浓度、光照时间、光催化剂加入量)以及催化剂的最佳掺杂量和暗吸附性

能的考察都按照上述光催化反应实验步骤进行.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

图 1 是纯 ZnO 和掺 Al 的 ZnO 的 XRD 图谱, 与标准 JCPDS 卡片相对照可知, 纳米颗粒为六方纤锌矿结构. 从图 1 和表 1 可看出, 和纯 ZnO 相比, 掺杂使衍射峰的半峰宽变宽, 由谢乐公式 $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ 可以说明, 随着铝掺杂量的增加, 样品的粒径逐渐变小, 这可能是由于掺杂样品表面的 Al—O—Zn 键抑制了晶粒生长^[3]. 但当掺杂量为 7% 时, 半峰宽变窄, 粒径增大, 这说明铝离子的掺杂在 5% 时已经达到饱和, 剩余的铝离子促使晶粒继续长大. 图谱中没有出现铝离子的衍射峰, 说明铝离子已经均匀地进入氧化锌的晶格中.

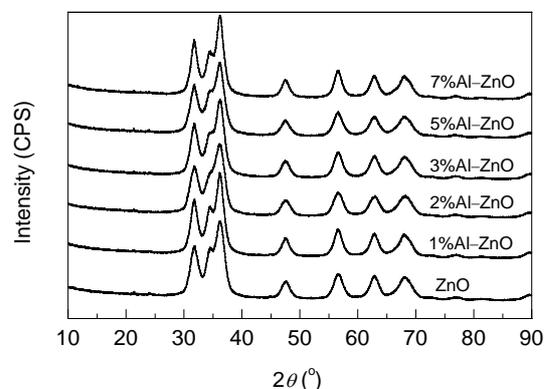


图 1 ZnO 和掺铝 ZnO 的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of ZnO and Al-doped ZnO samples

表 1 不同样品的 XRD 数据

Table 1 XRD data of the strongest single peak of different ZnO samples

Sample	Position, 2θ ($^\circ$)	FWHM ¹⁾ , 2θ ($^\circ$)	Intensity (CPS)
ZnO	56.6080	0.5845	3168.54
3% Al-ZnO	56.5953	0.7144	3020.10
5% Al-ZnO	56.5872	0.7793	2932.96
7% Al-ZnO	56.5931	0.6494	3414.79

Note: 1) Full width at half maximum.

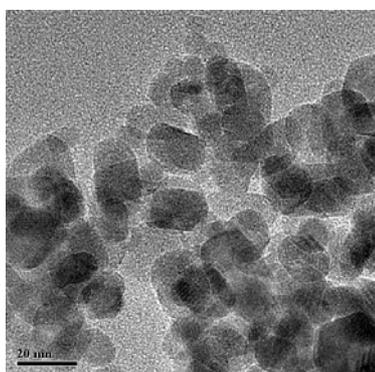


图 2 纯 ZnO 的高分辨率 TEM 图

Fig.2 HR-TEM image of pure ZnO particles

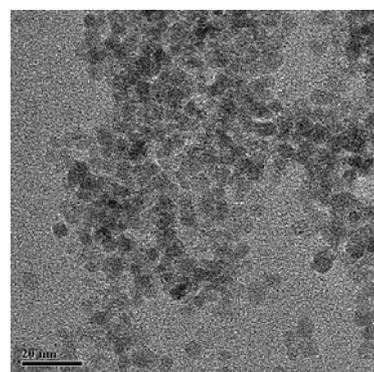


图 3 5% Al-ZnO 的高分辨率 TEM 图

Fig.3 HR-TEM image of 5% Al-ZnO particles

图2和3分别为纯ZnO和掺铝5%的ZnO的高分辨率TEM图像,掺杂使纳米晶粒分布更均匀,并且粒径明显变小.这与XRD图谱结果是一致的.

图4是纯ZnO和掺铝ZnO的紫外-可见吸收光谱.从图可以看出,掺杂使ZnO的吸收阈值 λ_g 蓝移大约11~15 nm.半导体的光吸收阈值 λ_g 与禁带宽度 E_g 有关,关系式为 $E_g(\text{eV})=1240/\lambda_g$,图中 λ_g 变小,则禁带变宽,使光生电子和空穴具有更强的氧化还原电位,从而使半导体光催化活性增强.

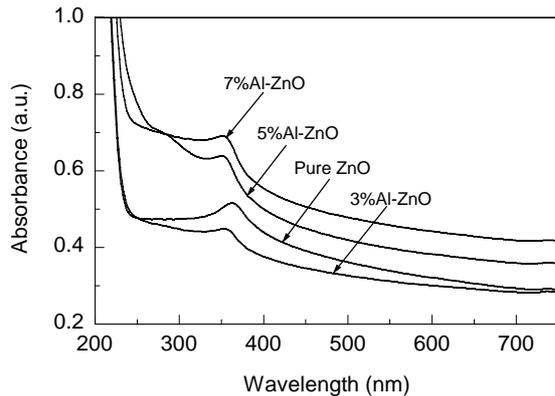


图4 纯ZnO和Al-ZnO的紫外-可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis absorption spectra of pure ZnO and Al-doped ZnO

为研究Al在ZnO中的含量及形态,进行了XPS测试.图5中给出了掺杂Al 1%和5%的样品的XPS图.

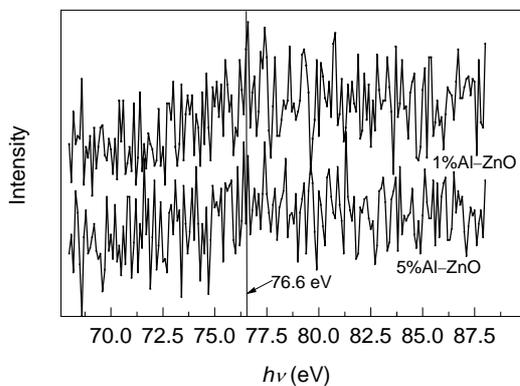


图5 1%Al-ZnO和5%Al-ZnO的XPS图谱
Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) spectra of 1%Al-ZnO and 5%Al-ZnO

利用标准的XPS敏感因子和各峰位的积分强度,可以计算各种原子数比,如下式:

$$n_i/n_j = (I_i/S_i)/(I_j/S_j),$$

其中, I_i , I_j 分别表示两种原子峰位的积分强度, S_i , S_j 分别表示两种原子的敏感因子.由上式计算出Al和Zn的原子数比,如表2所示.

表2 掺杂样品中Al和Zn的原子数比

Sample	1%Al-ZnO	3%Al-ZnO	5%Al-ZnO	7%Al-ZnO
Al/Zn (%)	0.6	2.8	4.4	6.5

从图5和表2可以看出,由于实验过程和测试过程中的误差,Al和Zn的原子数比与实验有些偏差,但样品中存在Al,且发生了化学位移(73→76.6 eV). Al^{3+} 的电子结合能为74.7 eV,由于电荷数越少,电子的结合能越大,所以推测样品中铝离子的价态比+3价高.

3.2 光催化性能

3.2.1 热处理温度对光催化活性的影响

前驱体焙烧温度的选择既要考虑热分解过程,又要考虑烧结凝聚过程,所以有一个最佳的温度.从图6可以看出,焙烧温度低于300℃时,随着温度的升高,光催化性能逐渐增强,但高于300℃时,随着温度的升高,光催化性能急剧下降.这是因为当粒子尺寸在1~10 nm时,就会呈现量子效应,成为量子化粒子.由谢乐公式 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ 估算和TEM图像可以看出,300℃热处理的样品粒径在10 nm左右,有些颗粒已经达到量子尺寸.量子尺寸效应使禁带变宽,从而使电子-空穴对具有更强的氧化-还原能力,尺寸的量子化也使半导体获得更大的电荷迁移速率,空穴与电子的复合几率大大减小,光催化反应的效率提高^[13].

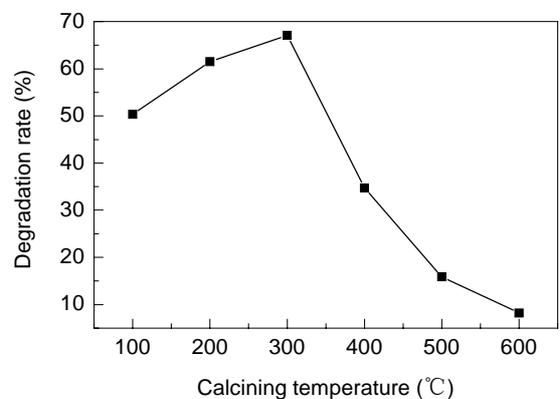


图6 不同温度下热处理的ZnO对活性艳蓝X-BR的降解率
Fig.6 Degradation rate of reactive brilliant blue X-BR using ZnO particles calcined at different temperatures

3.2.2 温度对光催化活性的影响

虽然光催化降解有机污染物对温度的依赖性不大,但光催化过程中一系列的氧化还原反应都伴随着吸热效应或放热效应,所以温度的影响也不能忽视.图7是ZnO颗粒加入量为0.1 g/L、活性艳蓝溶液浓度为20 mg/L时,不同温度下光催化降解1 h的降解率曲线.从图可以看出,低温下,随着温度的升高降解率有所升高,但温度超过30℃后,降解率开始下降,并且在45℃时

基本保持不变. 这是由于温度升高有利于光催化反应的进行, 但对底物和氧在催化剂上的吸附是不利的, 所以温度过高后抑制吸附的作用为主导, 使催化剂的光催化活性降低.

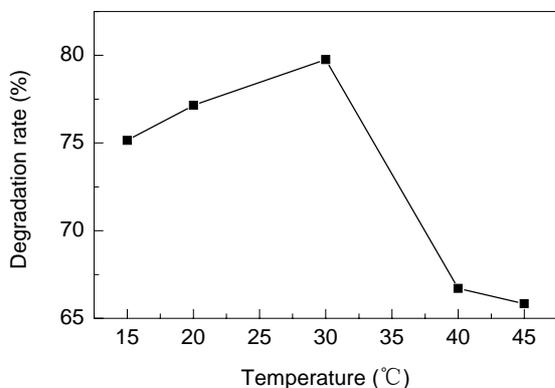


图 7 活性艳蓝 X-BR 溶液降解率随温度的变化
Fig.7 Degradation rate of reactive brilliant blue X-BR at different temperatures

3.2.3 掺杂量对光催化活性的影响

掺杂量存在一个最佳值, 大于或小于最佳值降解效率都会降低, 为此对一系列掺杂样品的光催化降解性能进行了实验, 以确定最佳的掺杂量. 图 8 是 30°C 时, 不同铝掺杂量的 ZnO 对活性艳蓝 XB-R 的时间-降解曲线. 活性艳蓝溶液浓度为 20 mg/L, 各种催化剂的加入量均为 10 mg.

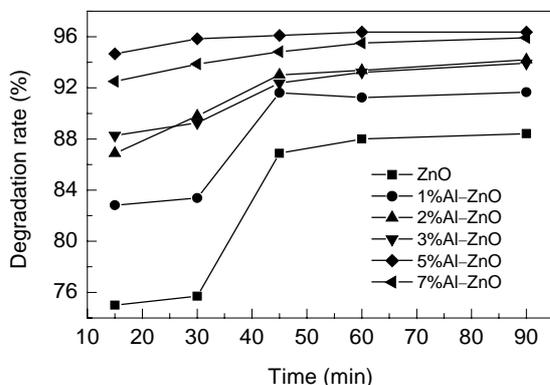


图 8 不同铝掺杂量的 ZnO 对活性艳蓝 XB-R 的降解率曲线
Fig.8 Degradation rate of reactive brilliant blue X-BR by using different Al-doped ZnO samples

从图 8 可以看出, 掺杂 Al 使 ZnO 对活性艳蓝的降解率提高, 掺杂量为 5% 时效果最好, 降解率可达到 95%, 这比王文保等^[14]和周晓虹等^[15]用 TiO₂ 和分析纯 ZnO 降解活性艳蓝 XB-R 的效果好得多. 铝离子的掺入使其成为电子和空穴的捕获阱, 可以减少电子和空穴的

复合, 延长 OH· 的寿命, 因此光催化降解率提高. 当掺杂量小于最佳量时, 随着掺杂量的增加, 掺杂离子提供的捕获陷阱数增加, 对电子-空穴复合的抑制能力增强, 光催化能力改善. 当掺杂量大于最佳量时, 由于捕获载流子的捕获位间距离变小, 掺杂离子演变成为电子和空穴的复合中心, 而且过大的掺杂量也可能使掺杂离子在 ZnO 中达到饱和而产生新相, 减小 ZnO 的有效表面积, 从而影响光催化效率. 从图中还可以看出, 降解 30 min 后, 降解速率明显减慢, 45 min 后, 降解基本达到平衡.

3.2.4 两种催化剂的暗吸附性能

为考察纯 ZnO 和 5%Al-ZnO 的暗吸附性能, 在 100 mL 浓度为 20 mg/L 的活性艳蓝溶液中, 分别用 10 mg 纯 ZnO 和 5%Al-ZnO 作催化剂, 在无光照下搅拌不同时间, 得到暗吸附曲线, 如图 9 所示. 从图可以看出, 在无光照的情况下, 纳米 ZnO 的吸附能力比 5%Al-ZnO 强. 5%Al-ZnO 的吸附时间不宜过长, 超过 45 min 后, 吸附的活性艳蓝脱附到溶液中, 这也说明它的吸附能力弱. 与图 8 相比, 也充分说明光照在 5%Al-ZnO 的光催化降解中起到了非常重要的作用.

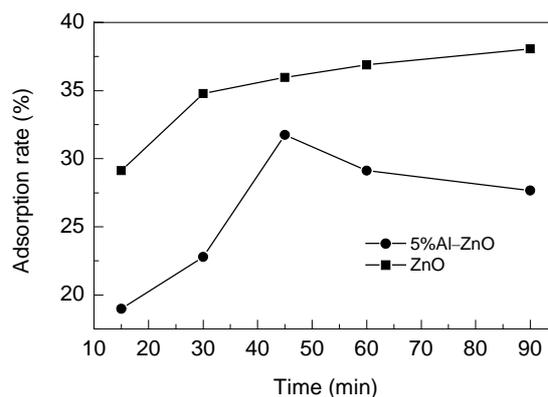


图 9 纯 ZnO 和 5%Al-ZnO 对活性艳蓝 XB-R 的暗吸附率
Fig.9 Adsorption rate of reactive brilliant blue X-BR by using pure ZnO and 5%Al-ZnO samples

3.2.5 底物浓度对光催化性能的影响

不同初始浓度(10, 20, 30, 40, 50 mg/L)的活性艳蓝溶液 100 mL 在 200 mL 烧杯中经 10 mg 不同纳米样品 (ZnO, 3%Al-ZnO, 5%Al-ZnO, 7%Al-ZnO) 光催化降解 45 min, 降解率曲线如图 10 所示. 从图可以看出, 随着底物浓度的增加, 各种样品的光催化性能都在下降. 溶液浓度与降解率的这种反比关系是由于浓度高导致光穿透溶液的能力减弱, 能参与光催化反应的光子数减少; 同时, 也是由于底物浓度越高, 更多的溶质质点被吸附在催化剂表面, 导致活性部位减少^[16].

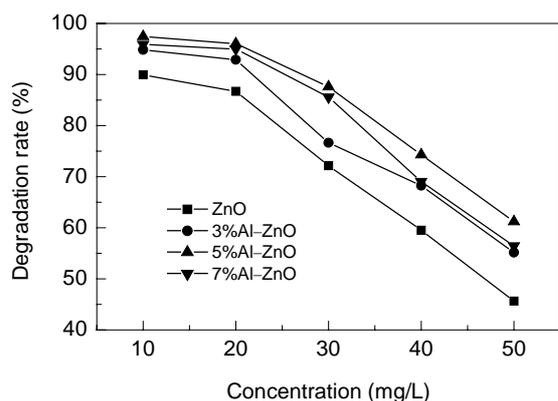


图 10 活性艳蓝 XB-R 的浓度对光催化降解率的影响
Fig.10 Effect of reactive brilliant blue X-BR concentration on the photocatalytic degradation rate

3.2.6 催化剂加入量对光催化降解效果的影响

催化剂的加入量会影响污染物的降解效果. 图 11 是 30℃时活性艳蓝的降解率随催化剂加入量变化的曲线. 随着催化剂加入量的增加, 降解率先增大后减小. 这是由于当催化剂浓度较小时, 对被降解物活性艳蓝的吸附较少, 光源产生的光子能量不能被充分利用, 而是被散射到水中转化为热量被消耗掉, 同时羟基的浓度太低, 不足以使污染物充分降解, 因此活性艳蓝的降解率低; 随着催化剂用量的增加, 对活性艳蓝的吸附增加, 对光子的散射作用也增加, 就会有较多光子被散射出反应器, 从而减少光子的入射量, 导致降解率降低^[17]. 另外当催化剂浓度较大时, 催化剂会对紫外光产生遮挡作用, 使底层的催化剂可吸收的紫外光减少, 从而降低催化剂的光催化降解效率^[18,19].

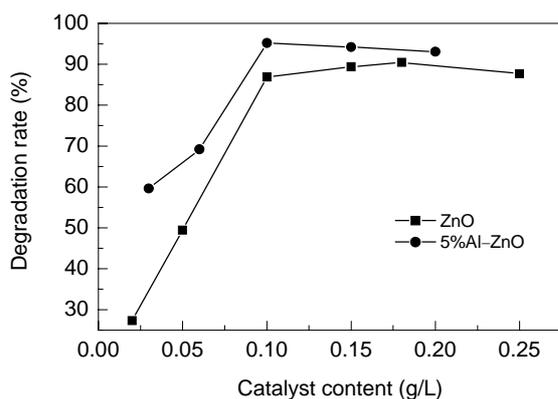


图 11 活性艳蓝 X-BR 降解率随催化剂加入量的变化
Fig.11 Effect of catalyst charge on the degradation rate of reactive brilliant blue X-BR

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备纯纳米 ZnO 和掺杂铝离子的 ZnO, 用活性艳蓝 XB-R 作为降解物, 研究了纳米

样品的光催化性能. 在不同焙烧温度下进行热处理, 300℃时催化剂的光催化活性最高.

(2) 所得颗粒都为六方纤锌矿结构, 掺杂的铝离子进入 ZnO 的晶格中, 且没有形成新的晶相, 紫外-可见吸收光谱发生了蓝移. 掺杂样品的晶粒比纯 ZnO 更均匀, 且粒径明显变小.

(3) 与纯 ZnO 相比, 掺杂样品的光催化性能增强, 但暗吸附性能并没有增强.

(4) 掺杂铝离子改善了 ZnO 的光催化活性, 随着掺杂量的增加, 对活性艳蓝的降解率增加, 当掺杂量超过 5%后, 掺杂离子成为电子和空穴的复合中心, 光催化性能降低. 5%是最佳的掺杂量.

(5) 与纯 ZnO 相比, 掺杂铝离子的 ZnO 作为光催化剂的最佳加入量减少, 从 0.18 g/L 下降到 0.1 g/L. 在 30℃下, 加入 300℃热处理的掺杂铝 5%的 ZnO 催化剂浓度为 0.1 g/L, 光照时间为 45 min 时, 对活性艳蓝 XB-R 溶液的降解率达到 95%.

参考文献:

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 59-88.
- [2] Anandan S, Vinu A, Sheeja Lovely K L P, et al. Photocatalytic Activity of La-doped ZnO for the Degradation of Monocrotophos in Aqueous Suspension [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2006, 266: 149-157.
- [3] Anandan S, Vinu A, Mori T, et al. Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Lanthanum Doped ZnO in Aqueous Suspension [J]. Catal. Commun., 2007, 8: 1377-1382.
- [4] 汪荣华, 刘宏芳, 许立铭, 等. Ag⁺/ZnO 纳米晶的制备及对亚甲基蓝的异相光催化行为 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2003, 37(4): 510-513.
- [5] Wu J J, Tseng C H. Photocatalytic Properties of NC-Au/ZnO Nanorod Composites [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2006, 66: 51-57.
- [6] Xu Z Q, Deng H, Xie J, et al. Ultraviolet Photoconductive Detector Based on Al Doped ZnO Films Prepared by Sol-Gel Method [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(2): 476-479.
- [7] Kim Y S, Tai W P. Electrical and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films by Sol-Gel Process [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(11): 4911-4916.
- [8] Zhou H M, Yi D Q, Yu Z M, et al. Preparation of Aluminum Doped Zinc Oxide Films and the Study of Their Microstructure, Electrical and Optical Properties [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(17): 6909-6914.
- [9] 刘耀东, 李光玉, 连建设. 铝掺杂氧化锌薄膜的电学及光学性能 [J]. 吉林大学学报(工学报), 2007, 37(3): 495-498.
- [10] 李世平, 李玲. 溶胶-凝胶法制备 ZnO:Al(ZAO)薄膜的光电特性 [J]. 半导体技术, 2006, 31(10): 733-737.
- [11] Wong M E, Bonevich J E, Searson P C. Growth Kinetics of Nanocrystalline ZnO Particles from Colloidal Suspension [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 7770-7775.
- [12] Eric A M. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 5566-5572.

- [13] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 332.
- [14] 王文保, 李学德, 岳永德, 等. 活性染料废水的半导体光催化降解研究 [J]. 安徽化工, 1997, (3): 29-31.
- [15] 周晓红, 赵秀琴. 氧化锌光催化降解六种可溶性染料的研究 [J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2003, 9(2): 4-6.
- [16] Seung B P, Yun C K. Photocatalytic Activity of Nanometer Size ZnO Particles Prepared by Spray Pyrolysis [J]. J. Aerosol Sci., 1997, 28(1): S473-S474.
- [17] 孟耀斌, 黄霞, 施汉昌, 等. 4-氯苯甲酸钠的光催化氧化降解及其影响因素 [J]. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 33-37.
- [18] Tseng I H, Chang W C, Jeffrey C S. Photoreduction of CO₂ Using Sol-Gel Derived Titania and Titania-supported Copper Catalysts [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2002, 37: 37-48.
- [19] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 69.

Photocatalytic Degradation of Reactive Brilliant Blue X-BR with Al-doped ZnO Nano-particles

SU Su¹, LU Shi-xiang², XU Wen-guo²

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Pure ZnO and Al-doped ZnO particles were prepared using sol-gel method with zinc acetate dehydrate [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O], lithium hydroxide monohydrate (LiOH·H₂O) and aluminum chloride (AlCl₃·6H₂O) as raw material. The samples were characterized by means of X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and high resolution transmission electron microscope. The photocatalytic performance of different ZnO samples was studied using ultraviolet lamp as illumination device and reactive brilliant blue X-BR as stimulant pollutant. The effects of calcining temperature of precursor, photocatalytic temperature, irradiation time, concentration of pollutant, dark adsorption performance of the samples, amount of Al doping and content of catalyst on the degradation rate of reactive brilliant blue X-BR were investigated. The results indicated that when the calcining temperature was 300°C, the ZnO crystals crystallized well and the size of ZnO particles was small. Al doping to ZnO improved the photocatalytic performance of ZnO samples and the uniformity of the particles, but it did not improve the adsorption performance. Moreover, the Al-doped particles became much smaller evidently. In the doped samples (Al doping range 1%~7%), 5% Al-ZnO was the most active. When the reaction temperature was 30°C, the degradation rate of reactive brilliant blue X-BR could reach 95% by catalyst of 0.1 g/L in 45 min.

Key words: sol-gel method; zinc oxide; reactive brilliant blue X-BR; photocatalytic degradation; Al doping