

研究论文

水解锌纳米结构对甲基橙的光催化降解

吴明霞, 王树林, 丁浩冉, 韩光强

(上海理工大学动力学院化工过程机械研究所, 上海 200093)

摘要: 利用滚压振动磨在干法室温条件下将金属锌制备成为尺度大约在 3~5 nm 的锌量子点, 并使产物与水蒸气在不同温度下进行化学反应, 得到纳米氧化锌或纳米氧化锌与锌的混合物。在 250℃ 反应温度下得到的产物具有最好的分散性, 其特征是棒状和片状结构共存, 而且纳米棒具有显著的沿着 $[0, 1, -1, 1]$ 晶向的生长趋势。在几个不同水解温度得到的产物中, 这种纳米结构对甲基橙的光催化降解效率最高, 在距离 30 cm 的 30 W 紫外灯照射下, 在 30 min 内降解了 95%, 1 h 则几乎完全降解。而在阳光照射下, 15 min 内甲基橙的衰减率就达到 95%, 30 min 则几乎完全降解。这种优异的催化性能主要归功于产物的特殊结构和形貌, 为提高金属及其氧化物纳米结构对有机染料的降解提供了一条新途径。

关键词: 滚压振动磨; 纳米结构; 水解反应; 光催化降解; 甲基橙

中图分类号: O 611

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 04-1016-06

Photocatalytic performance of hydrolyzated zinc nano-structures to decompose methyl orange

WU Mingxia, WANG Shulin, DING Haoran, HAN Guangqiang

(*Institute of Chemical Progressing Machinery, School of Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

Abstract: Roller vibration milling was used to manufacture zinc quantum dots of 3—5 nm in dry mode and at room temperature, and the product was hydrolyzed with steam at different temperatures to obtain ZnO or hybrid of ZnO and Zn nano-structures. The nano-structures synthesized at 250℃ had the highest dispersivity featuring nano-flakes with nano-rods, that grew along the $[0, 1, -1, 1]$ direction. Among samples produced at different temperatures, the nano-structures had the best photocatalytic performance to degrade methyl orange in water. Exposing the solution of methyl orange with the catalyst to a UV source light of 30 W with a distance of 30 cm for 30 min, a decomposition degree 95% was obtained, and after 1 h the dye was almost totally decomposed. When it was placed in the sun for 15 min and 30 min, the degradation reached 95% and about 100% respectively. The findings provide a new way to enhance the decomposition of dye wastewater by nano-structures.

Key words: roller vibration milling; nano-structure; hydrolyzation; photocatalytic degradation; methyl orange

引 言

水溶性偶氮染料是印染工业中污染治理的主要

对象, 由于它们大多含有苯环, 目前所使用的化学和生物等降解方法难以取得较好效果^[1]。光催化氧化法在 20 世纪 80 年代后期开始应用于环境污染控

2007-07-26 收到初稿, 2007-11-19 收到修改稿。

联系人: 王树林。第一作者: 吴明霞 (1982-), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50575147)。

Received date: 2007-07-26.

Corresponding author: Prof. WANG Shulin. E-mail: wangshul@online.sh.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50575147).

制领域，由于该技术能有效地破坏许多结构稳定的生物难降解污染物，与传统的处理方法相比，具有明显的高效、污染物降解彻底等优点，所以日益受到重视。

纳米氧化锌是一种很好的光催化剂，在紫外光照射下，材料吸收了大于或等于能隙的能量，使价电子获得足够的能量而跃迁至导带，在价带上留下带正电的空穴^[2]。氧化锌表面的电子与氧反应生成反应活性很强的氧负离子，同时空穴与吸附的水作用生成氧化性很强的氢氧自由基，它们可氧化大多数有机物，最终产物大多为 CO₂ 和 H₂O^[3-6]。

迄今为止，大多制备纳米氧化锌的方法^[7-11]为化学气相沉积法、溶胶凝胶法、水热法等。本文首次通过水解纳米锌来制备含纳米氧化锌的固体产物：首先在干法室温条件下利用滚压振动磨将金属锌（纯度为 99%）制备成尺度在 3~5 nm 的锌量子点，然后将纳米锌颗粒和水蒸气在一定温度下进行化学反应，得到棒状和片状共存的纳米结构，然后以水溶性偶氮染料的代表性化合物甲基橙为模型污染物，研究了水解产物对甲基橙光催化降解的独特效能。

1 材料和方法

1.1 纳米锌及其水解实验

采用滚压振动磨^[12]完成锌量子点的制备：一次性加入 150 g 金属锌（纯度 99%），氩气保护，干法室温操作，加工 11 h，得到尺度在 3~5 nm、单晶、透明、尺度均匀、随机取向、几乎等轴的锌纳米量子点^[13-14]。

将得到的纳米锌和纯净水分别装入两个烧瓶中，用加热套分别加热。产生的水蒸气由氩气携带，进入被加热到一定温度的装有纳米锌粉的烧瓶中，进行水解反应。纳米锌的加热温度分别设定为 230、240、250、300℃。采用两个蛇形冷凝管去除尾气中的水蒸气，在烧瓶中收集反应得到的固体产物。以 OXFORD INCAx-sight 能量发射谱仪测量固体产物的元素成分，采用 JEOL 的 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜观察不同温度下固体产物的形貌特征与大小，并用透射电镜对其作高分辨和电子衍射分析。

1.2 光催化性能实验

光催化性能分析通过降解甲基橙来进行。在 500 ml 烧杯中加入 100 ml 的一定浓度的甲基橙水

溶液和一定量的固体产物，分别在 30 W 紫外灯的照射、室外阳光以及室内无阳光环境下进行反应，紫外灯光源距离液面 30 cm，同时进行电磁搅拌，以保持浓度和温度均匀一致。定时取样，离心分离，取上层清液过滤后，采用 SHIMADZU 公司的 UV-1700 型紫外可见分光光度计，在甲基橙最大吸收波长 ($\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$) 处测定样品的吸光值，降解率按照式 (1) 计算

$$X = (A_0 - A_x) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中， A_0 为光照分解前甲基橙的吸光值， A_x 为光照分解后甲基橙溶液的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 产物的成分分析

图 1 是在 250℃ 下水解得到的固体产物的 EDS 能谱，从图中可见，除了分析时用到的碳膜和铜网中所含有的 C 和 Cu 元素外，样品中仅含 Zn 和 O 元素，证明产物为氧化锌或氧化锌和锌的混合物。

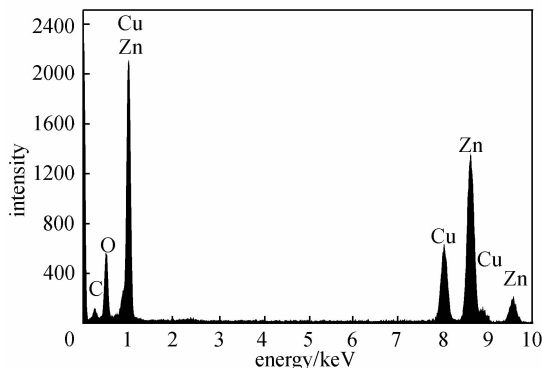


图 1 固体产物能量发射分析谱

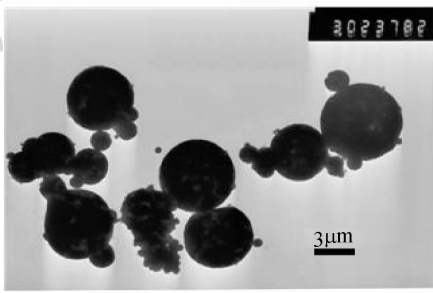
Fig. 1 EDS spectrum of solid production

2.2 产物的纳米结构分析

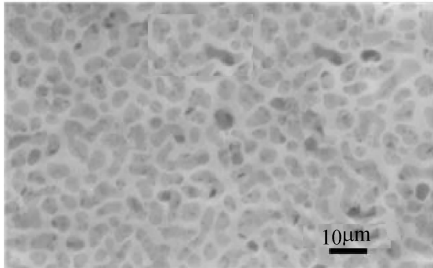
图 2 是原始锌粉和加工 11 h 后的锌粉 TEM 图，从图中可以看到，加工 11 h 后，得到尺度在 3~5 nm、单晶、透明、尺度均匀，随机取向、几乎等轴的锌纳米量子点。

将在各种温度下水解得到的固体产物进行 TEM 分析，如图 3 所示，其中图 3 (c)、(d) 是对 250℃ 下水解得到的产物的电子衍射及高分辨 TEM 图谱。

比较不同水解温度下产物的 TEM 图片，可以看到，250℃ 得到的晶体生长状况最佳，分散性好，明显存在两种结构：棒状和片状结构，棒状结构直径不超过 50 nm，片状结构直径 100~500 nm，棒



(a) raw material

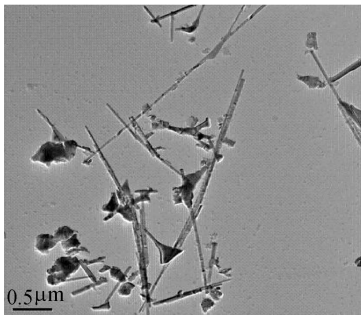


(b) prepared after 11h by roller vibration milling

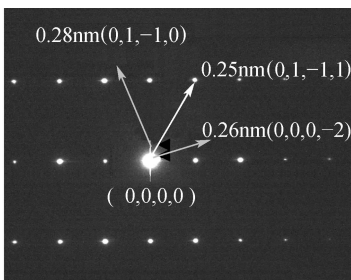
图 2 锌粉研磨前后 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of zinc powder

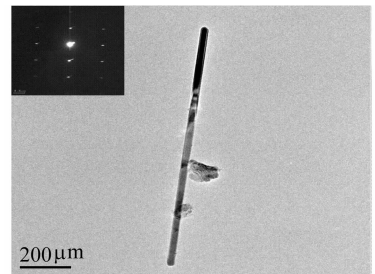
状结构生长趋势明显；230℃ [图 3 (e)] 得到的晶体生长状况不佳，团聚明显，块状颗粒居多且直径较大，棒状颗粒较少且长度较短；与之相比，240℃ [图 3 (f)] 得到的晶体分散性有所改善，棒状颗粒所占比例有所增加，且长度有所增加；300℃ [图 3 (g)] 得到的晶体分散性好，但棒状颗粒很少，且长度很短，多为针状颗粒。图 3 (b) 表明，产物为六角晶系结构，3 个方向的晶面间距



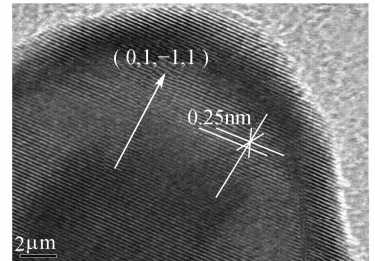
(a) 250°C, TEM



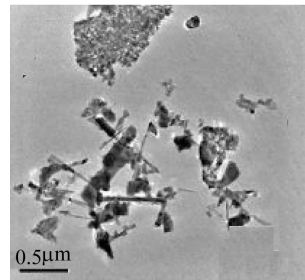
(b) 250°C, ED



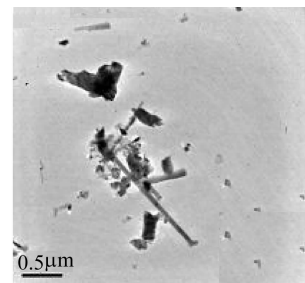
(c) 250°C, nano-rod structure, TEM, ED



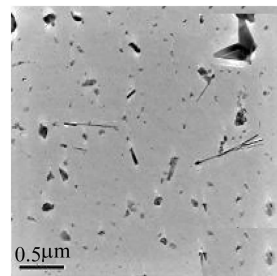
(d) 250°C, nano-rod structure, HRTEM



(e) 230°C, TEM



(f) 240°C, TEM



(g) 300°C, TEM

图 3 水解反应固体产物 TEM、电子衍射、高分辨照片

Fig. 3 TEM images, ED pattern and HRTEM image of solid production

分别为 0.26、0.25、0.28 nm, 晶面指数分别为 (0, 0, 0, -2)、(0, 1, -1, 1)、(0, 1, -1, 0)。综合分析图 3 (b)、3 (c) 及 3 (d), 可以发现棒状结构是沿 $[0, 1, -1, 1]$ 晶向生长的。

在 Wang 等^[13]用滚压振动磨制备纳米锌的研究中, 发现纳米锌结构的演变包括塑性变形、晶粒旋转、尺度减小、动态再结晶等过程在内的周期性变化, 每完成一次循环, 纳米结构的尺寸就减小一次, 缺陷就减少一次, 性能就改善一次, 最终使纳米结构趋于优化。而 11 h 就是一个优化周期。在这个过程中, 晶粒沿着 (1, 0, -1, 1) 晶面旋转。而 (0, 1, -1, 1) 晶面和 (1, 0, -1, 1) 晶面是同组晶面, 因此可以推测, 纳米锌在水解的过程中, 有一部分由于受热沿着原先晶粒旋转的方向生长, 形成了棒状结构, 还有一部分由于受热不均或时间的关系没有长大, 从而形成了这种棒状和片状共存的独特结构。

不同水解温度下产物结构存在差异, 这是由于晶体的生长包括界面反应和扩散过程。温度较低时, 晶体主要是界面反应, 随着温度的升高, 扩散成为主导, 所以晶体沿 $[0, 1, -1, 1]$ 方向生长的速度加快, 从而生成棒状结构的趋势加强, 纳米棒的长度也随之增加, 但其横向特征尺度却逐步下降, 而纳米结构的导热能力将逐步提高^[15]。因此, 当水解反应温度达到 300℃ 时, 形成的纳米棒在冷却过程中可能产生异常高的温度下降梯度和内部应力, 从而使纳米棒沿横向断裂, 形成如图 3 (g) 所示的针状晶粒。

2.3 光催化实验

2.3.1 催化剂用量对甲基橙降解的影响

光催化氧化反应中, 催化剂用量是至关重要的因素。固定甲基橙浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (未调 pH 值), 以制备温度为 250℃ 的产物为催化剂, 在紫外灯照射下, 改变投加量, 比较甲基橙的降解率随着照射时间的变化, 其结果如图 4 所示。从图中可见, 在同样的照射时间下, 催化剂用量为 600 mg 时的反应效果最好。

由图中可以看出, 投加量在 50~700 mg 范围内, 随着催化剂的用量增加, 甲基橙的光降解率呈上升趋势, 当催化剂用量达到 600 mg 以后, 继续增加催化剂的用量, 光降解率又呈减小趋势。曾令可等^[16]以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 为原料, 采用沉淀法制备纳米 ZnO 粉体, 以甲基橙为研究对象,

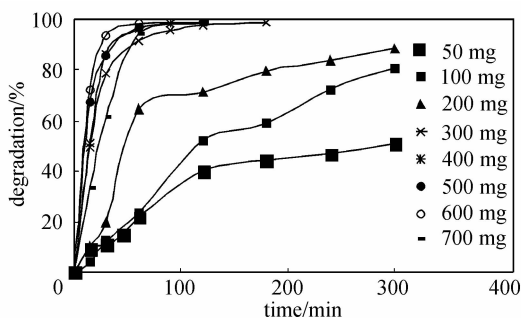


图4 甲基橙降解率随催化剂用量的变化

Fig. 4 Effect of catalyst dosage on degradation of methyl orange with irradiation time

同样发现并不是催化剂用量越多降解率越高, 而是存在一个最佳投入量。

分析其中原因, 由于照射光源是稳定的, 即其在某段恒定的时间里发射出的光子数量是恒定的, 因此, 在此反应体系中, 某个固定时段内对甲基橙进行光催化降解时, 催化剂用量必然存在一个最佳值, 即可使照射光光子的能量得到最充分利用的催化剂投加量。达到此值时, 相同条件下相同时间内的甲基橙有一个最大降解率, 或者说有一个最大的降解速度。当催化剂用量小于最佳值时, 光照产生的空穴和电子很少, 对光子的利用率很低, 因此降解率不高, 在此基础上增加催化剂用量, 只要使其不超过最佳值, 就会提高光子的利用率, 增加活性物质的数量, 提高降解率。但是当催化剂用量超过最佳值时, 继续增加催化剂用量, 不仅不会提高降解率, 反而会使溶液的浊度增加, 透光度减小, 最终导致降解率下降。另外, 催化剂用量增多时, 团聚的趋势增强, 氧化锌的电子和空穴复合的趋势增强, 使得电子-空穴对的数量减少, 这也会导致催化性能下降。

2.3.2 水解温度对甲基橙降解的影响

固定甲基橙浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (未调 pH 值), 分别以制备温度为 230、240、250、300℃ 的产物为催化剂, 投加量均为 100 mg, 在紫外灯照射下, 比较甲基橙降解率随照射时间的变化, 其结果如图 5 所示。

从图中可以看出, 不同水解温度下得到的产物对甲基橙的光催化降解效率有所差别, 250℃ 下得到的产物光催化效率要高于其他温度得到的产物。分析其中原因有两点: (1) 纳米锌的水解本身是一个放热反应, 在不同温度下水解, 颗粒吸收的热量无疑是不一样的, 长大的程度也必然不同, 过高或过低的温度对氧化锌晶体的生长都是不利的, 从而

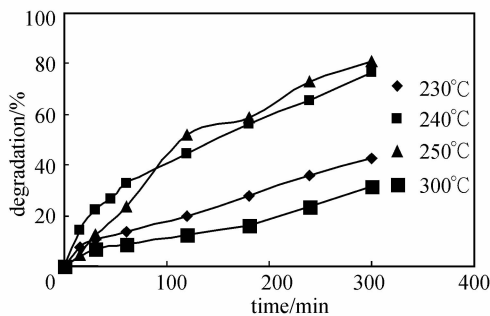


图 5 甲基橙降解率随锌水解温度的变化

Fig. 5 Effect of hydrolyzing temperature on degradation of methyl orange

影响得到产物的结构与形貌，导致催化效果的不同，从不同温度下得到的产物的 TEM 图片来看，250℃得到的 ZnO 晶体生长状况较好，棒状颗粒生长趋势明显，两种晶型的结构各占一定比例，这种结构比面积高，分散性好，有利于减少电子-空穴对的复合，对其催化性能是有利的。Yu 等^[17]也发现，用半导体材料光催化降解有机溶液时，两种不同半导体材料的混合物或者是同一种物质的两种不同晶型的混合物比单一的半导体材料具有更优越的光催化性能，并且不同晶体形态存在一个最佳配比值；(2) 纳米锌在不同温度下的水解反应得到的产物氧化程度应该是不一样的，这也会给产物的催化性能带来影响。这方面的研究还有待于进一步展开。

2.3.3 不同照射环境对甲基橙降解的影响 以最佳投入量 600 mg 制备温度为 250℃的产物作为光催化剂，在相同的天气状况下，分别研究在室外阳光、室内紫外灯、室内无阳光的环境下甲基橙的降解情况，结果如图 6 所示。

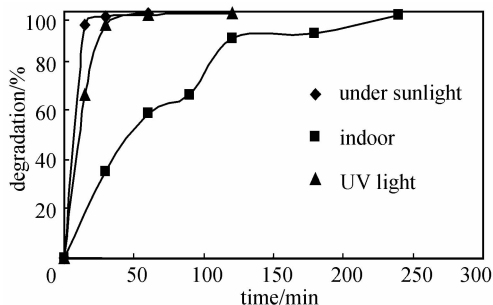


图 6 不同照射环境对甲基橙降解率的影响

Fig. 6 Effect of different irradiation environment on degradation of methyl orange

从图中可以看到，3 种环境中的降解效率为：太阳光>紫外灯>室内无阳光。在阳光照射下，15

min 内甲基橙的降解率就达到 95%，30 min 基本完全降解；在 30W 紫外灯照射下，30 min 内达到 95%，60 min 基本完全降解。这个结果是目前国内外相关文献中较高的催化效率，Ye 等^[18]用水溶液生长法制备片状结构的纳米氧化锌，在 300W 紫外灯照射下降解甲基橙溶液，而且照射距离只有 6 cm，但 90 min 后才能基本完全降解。

分析其中原因，在太阳光下和紫外灯照射下氧化锌吸收的能量大部分为光能，有一小部分来自磁力搅拌时产生的热能。而太阳光的能量高于紫外灯的能量，所以在太阳光照射下纳米氧化锌中的价电子能更快地获得足够的能量跃迁至导带，在价带上留下带正电的空穴，从而更快地降解甲基橙。而在室内环境下，氧化锌吸收的能量则主要来自于磁力搅拌时产生的热能，所以降解速率大为减小。

3 结 论

(1) 利用滚压振动磨在干法室温条件下将金属锌制备成为尺度大约在 3~5 nm 的锌量子点，然后将这些量子点和水蒸气在一定温度下进行化学反应，得到氧化锌或氧化锌与锌的混合物。

(2) 水解温度对产物的结构和形貌具有较大影响，在 250℃下得到的产物的分散性最好，棒状和片状结构共存，其中纳米棒直径为 10~40 nm，纳米片的直径为 100~500 nm。纳米棒沿着 [0, 1, -1, 1] 晶向具有显著的生长趋势。

(3) 催化剂最佳用量为 600 mg，最佳水解温度为 250℃，3 种环境中的光催化效率为：太阳光>30W 紫外灯>室内无阳光，在阳光照射下，30 min 内甲基橙溶液几乎完全降解。

(4) 优异的催化性能归功于产物的特殊结构和形貌，棒状片状共存的结构比表面积高，分散性好，有利于减少电子-空穴对的复合。本文为提高金属及其氧化物纳米结构对有机染料的降解开辟了一条新途径。

References

[1] Wang Yizhong (王怡中), Fu Yan (符雁), Tang Hongxiao (汤鸿霄). Photocatalytic degradation of methyl orange in TiO₂ suspension. *Chinese Journal of Environmental Science* (环境科学), 1998, **19** (1): 14

[2] Li R, Yabe S, Yamashta M. UV-shielding properties of zinc oxide-doped ceria fine powders derived via soft solution chemical routes. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **75**: 39-44

- [3] Chakrabarti S, Duta B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J. Hazardous Mater. B*, 2004, **112** (3): 269-278
- [4] Akyol A, Bayramoglu M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *J. Hazardous Mater. B*, 2005, **114** (1/2/3): 241-246
- [5] Comparelli R, Fanizza E, Curri M L. UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. *Appl. Cataly. B*, 2005, **60** (1/2): 1-11
- [6] Zhang Shaoyan (张绍岩), Ding Shiwen (丁士文), Liu Shujuan (刘淑娟). Synthesis and photocatalytic property of nano-ZnO. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2002, **60** (7): 1225-1229
- [7] Jing Liqiang (井立强), Xu Zili (徐自立), Du Yaoguo (杜尧国). Investigation on photocatalytic oxidation degradation of $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ over ZnO ultrafine particles. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2002, **23** (5): 871-875
- [8] Peterson C L, Cruz R, Thompson J. A comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fuel substitute liquid-fuels from renewable resources//Proc. Alternative Energy Conf. USA: American Society, 1987
- [9] Dierstein A, Natter H, Meyer F. Electrochemical deposition under oxidizing conditions: a new synthesis for nanocrystalline metal oxides. *Scripta. Mater.*, 2001, **44** (8/9): 2209-2212
- [10] Daisuke K, Hidedi S, Takeshi K. Synthesis of ZnO particles by ammonia-catalyzed hydrolysis of zinc dibutoxide in nonionic reversed micelles. *Langmuir*, 2000, **16** (9): 4086-4089
- [11] Chen Dairong, Jiao Xiuling, Cheng Gang. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, 2000, **113** (5): 363-366
- [12] Wang Shulin, Li Shengjuan. Impact chaos control and stress release: a key for development of ultra fine vibration milling. *Progress in Natural Science*, 2002, **12** (5): 336-341
- [13] Wang Shulin, Li Shengjuan, Du Yanchen. Nanostructural evolution of Zn by dry roller vibration milling at room temperature. *Progress in Natural Science*, 2006, **16** (4): 441-444
- [14] Wang Shulin, Li Shengjuan, Xu Bo. Synthesis of binary nano-composite of $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ and its characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **429**: 227-232; doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.111
- [15] Wang Zhonglin (王树林). Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices (纳米线和纳米带: 材料、性能和器件). Beijing: Tsinghua University Press, 2004
- [16] Zeng Lingke (曾令可), Li Xiuyan (李秀艳), Liu Ping'an (刘平安). Photocatalytic degradation of methyl orange on nanocrystalline ZnO. *Journal of Ceramics* (陶瓷学报), 2006, **27** (1): 71-74
- [17] Yu Jiaguo, Zhang Lijuan, Cheng Bei. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of hierarchically sponge-like macro-/mesoporous titania. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111** (28): 10582-10589
- [18] Ye Changhui, Bando Yoshio, Shen Guozhen. Thickness-dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 15146-15151