

Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals Synthesized by Sol-Gel Method

Yu Liu, Yong Hu*

Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry,
Zhejiang Normal University, Jinhua

Email: yonghu@zjnu.edu.cn; yuliu@zjnu.net

Received: Mar. 24th, 2011; revised: Apr. 29th, 2011; accepted: May 6th, 2011.

Abstract: Zinc oxide (ZnO) was a new versatile material which has attracted much attention for its excellent optical and electrical properties. In this paper, ZnO nanocrystals were synthesized successfully via a facile sol-gel method, in which zinc acetate was used as zinc source and diethylene glycol was used as solvent. The ZnO nanocrystals with average size of 3.5, 4.7, 5.6, 6.7, and 8.6 nm were obtained by controlling the zinc precursor concentrations, respectively. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM), XRD pattern revealed that the ZnO nanocrystals are indexed as pure wurtzite phase with good crystallization. Furthermore, the photocatalytic activity of the ZnO nanocrystals was investigated by degradation of the Rhodmine B (RhB), the results demonstrated that the photocatalytic activity of the ZnO nanocrystals was gradually enhanced with the decreasing of particle size.

Keywords: ZnO Nanocrystals; Photodegradation; Sol-Gel

ZnO 纳米晶的溶胶 - 凝胶法合成与光催化性能

刘 瑜, 胡 勇*

浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华

Email: yonghu@zjnu.edu.cn; yuliu@zjnu.net

收稿日期: 2011 年 3 月 24 日; 修回日期: 2011 年 4 月 29 日; 录用日期: 2011 年 5 月 6 日

摘 要: 纳米 ZnO 是一种新型功能性纳米材料, 因其具有优异的光学、电学等性质而受到人们的广泛关注。本文以醋酸锌为锌源, 二甘醇为溶剂, 采用溶胶 - 凝胶法成功制备了 ZnO 纳米晶。通过控制乙酸锌的浓度得到平均粒径为 3.5, 4.7, 5.6, 6.7, 8.6 nm 的 ZnO 纳米晶, 借助 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)多种测试手段对其进行了表征, XRD 表明, 产物为结晶良好的纤锌矿 ZnO。通过降解罗丹明 B(RhB)研究了样品的光催化性能, 结果表明 ZnO 纳米晶光催化活性随着晶粒的减小而逐渐增强, 并对这一现象进行了阐述。

关键词: ZnO 纳米晶; 光催化降解; 溶胶 - 凝胶

1. 引言

纳米 ZnO 是一种新型功能性纳米材料, 与传统 ZnO 相比, 具有比表面积大、化学活性高、熔点低、光催化性好等许多优异的物化性能^[1]。同时 ZnO 也是一种重要的 II-VI 族宽禁带半导体材料, 在室温下它的禁带宽度为 3.37 eV, 并且具有较高的电子激发结合能(60 meV), 因此 ZnO 在紫外激光器^[2]、发光二极管^[3]、传感器^[4]、光催化剂^[5]等方面具有广阔的应用前景, 其合成引起了广大科研工作者的兴趣。纳米 ZnO

的制备方法很多, 包括气相沉积法^[6]、水热法^[7]、电化学沉积法^[8]以及溶胶 - 凝胶法^[9]等, 这些方法当中, 溶胶 - 凝胶法是相对比较简单的一种制备纳米 ZnO 的方法, 此方法制备的纳米 ZnO 纯度高、粒度分布范围窄、结晶度好, 是制备纳米晶最常用的方法之一。

随着经济的高速发展, 水资源开发利用所带来的水污染问题也在不断加剧, 其中很重要的一点是一些有机物被人和动物通过呼吸和食物链摄入体内时会引起癌变、畸变及雌性化等疾病, 现有的环境技术很难将其有

效降解。其中利用半导体光催化剂降解有机污染物是近年来研究的热点^[10]。ZnO 是具有纤锌矿结构的直接带隙半导体材料,具有化学稳定性高、对人体无害、廉价,且具有较深的价带能级等特点,成为了半导体光催化研究领域中最广泛的一种新型环保材料^[11]。

本文采用溶胶-凝胶法成功制备了 ZnO 纳米晶,用 XRD, TEM 对其粒径和晶体结构进行了表征。在紫外光照射下考察了 ZnO 纳米晶降解罗丹明 B 的光催化性能,并对降解结果进行了分析。

2. 实验内容

2.1. 实验试剂与仪器

二水合乙酸锌、二甘醇、无水乙醇、正硅酸四乙酯(TEOS)、氨水、罗丹明 B(RhB),所有药品均为分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司,不需要进一步提纯。实验用水为一次蒸馏水。

X'Pert PROMPD 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰 PANalytical 公司),测量参数为:Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描步长 0.014° ,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 110^\circ$;JEM-2100F 型透射电子显微镜(JEOL 公司),加速电压为 120 kV;Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司),工作电压为 5 kV;UV-2550 型紫外分光光度计(日本岛津公司);FLSP920 荧光分光光度计(Edinburgh Instrument)。

2.2. 实验过程

2.2.1. ZnO 纳米晶的制备

按文献^[12,13]报到的方法合成纳米 ZnO 纳米晶。简述如下:将二水合乙酸锌与二甘醇按表 1 比例混合于敞口圆底烧瓶中,超声 20 min,待锌盐完全溶解后,加入磁子固定在磁力搅拌器上,在油浴中搅拌加热到 170°C 左右直到溶液呈黄色浑浊,稳定该温度老化 1 h,停止加热。自然冷却后,将浑浊液用离心机以 8000 rpm 离心 10 min,倒去上层清液用无水乙醇清洗 2~3 次得到 ZnO 纳米晶。然后将所得产品放于烘箱中在 80°C 空气气氛下干燥 8 h。从 S2 样品中取出一部分用研钵研细分成三份分别放入已升温到 250°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 的马弗炉中,在空气中分别焙烧 1 h,取样做 XRD,样品标号分别为 S2-250, S2-300, S2-400, S2-500。分别从 S1~S5 样品中取出一部分用研钵研磨

Table 1. The preparation data of ZnO nanocrystals
表 1. ZnO 纳米晶制备数据

样品编号	Zn(AC) ₂ ·2H ₂ O (g)	C ₄ H ₁₀ O ₃ (mL)	Zn(AC) ₂ (mol/L)
S1	0.0878	20	0.02
S2	0.1758	20	0.04
S3	0.2634	20	0.06
S4	0.3512	20	0.08
S5	0.5268	20	0.12

成细粉转移到坩埚中,放入已升温到 300°C 的马弗炉中焙烧 1 h,取样做 XRD,样品标号分别为 S1-300, S2-300, S3-300, S4-300, S5-300。

2.2.2. SiO₂ 包裹 ZnO 纳米晶

称取 0.0041 g S4-300 ZnO 纳米晶于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 无水乙醇和 4 mL 蒸馏水,超声 30 min 使其均匀分散,然后加 0.5 mL 30% 氨水,将烧杯置于磁力搅拌器上均匀搅拌 30 min 后,将已溶于 10 mL 无水乙醇的 0.06 mL TEOS 用注射器分 20 次(每隔 30 min 一次)滴加到以上溶液中,待 TEOS 加完再自然搅拌 12 h,得到的浑浊液用离心机以 8000 rpm 离心 3 min 倒去上层清液,用无水乙醇清洗 2~3 次,放于烘箱中 80°C 干燥 8 h^[14]。

2.2.3. ZnO 纳米晶的光催化应用

准确称取 5 份 S5-300 ZnO 纳米晶各 0.0500 g 分别放入 250 mL 烧杯中,量取 100 mL 3 mg/L RhB 溶液加入到烧杯中,在暗处超声 10 min,搅拌 2 h,使纳米晶均匀分散并对降解物吸附达到平衡。将处理好的浑浊液倒入石英瓶中,在 225 W 高压汞灯照射下分别进行 5、10、20、30、40、50 min 的光催化反应。待反应完成后,将浑浊液离心,取上清液测定其在 RhB 最大吸收波长($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$)处的吸光度。然后分别称取其它 4 种 ZnO 纳米晶 0.0500 g 与 100 mL RhB 溶液混合采用相同的方法做 5 min 的光催化反应,测其紫外吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线粉末衍射(XRD)分析

图 1(a)为 S2 样品于马弗炉中 250(a)、300(b)、400(c)、500 $^\circ\text{C}$ (d)下焙烧 1 h 所得的 XRD 图。通过与氧化锌标准卡片(JCPDS No. 89-0511)对比可知图中所得的产品为纤锌矿 ZnO 晶体且无杂质峰。从图中可以看出 250°C 时粒子的衍射峰还不明显说明粒子结晶不够完全,随着焙烧温度的升高 ZnO 各衍射峰逐渐窄

化, 强度增加, 半峰宽减小, 根据 Scherrer 公式计算可知, ZnO 纳米晶尺寸逐渐增大。原因可能是随着退火温度的升高, 晶格完整性随之提高, 晶粒变大^[15], 因此以 300°C 来焙烧样品最为合适。

图 1(b)为 S1~S5 样品在 300°C 下分别焙烧 1 h 制得产品的 XRD 图。由 Scherrer 公式计算纳米粒子的平均粒径:

$$D_c = k\lambda / B \cos\theta$$

其中 D_c 为粒子平均粒径, k 为常数取 0.89, λ 为入射 X 射线波长取 0.15 nm, B 为衍射峰半高宽值换算为弧度代入, θ 为衍射夹角。通过计算得知, 反应物浓度从 0.02 M 升高到 0.12 M, 得到平均粒径分别为 3.5、4.7、5.6、6.7、8.6 nm, 可见制得的产品均为 ZnO 纳米晶。从上述数据中我们也可以看出随着乙酸锌摩尔浓度的升高制得的纳米晶尺寸逐渐增大。

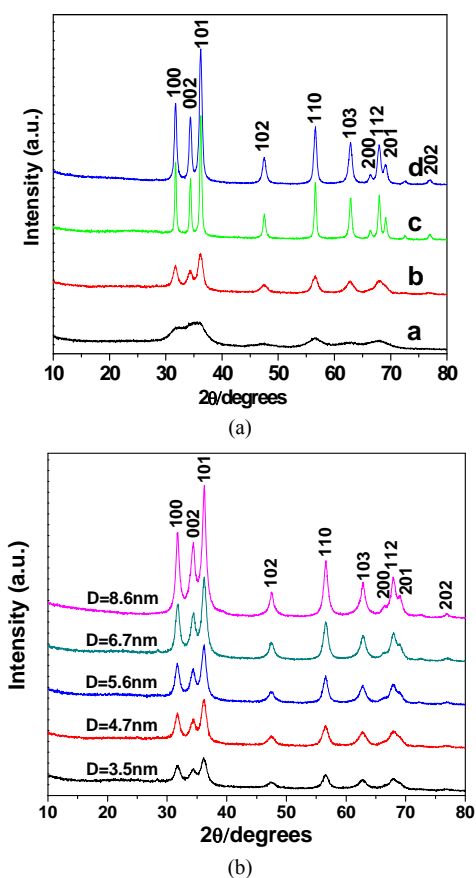


Figure 1. XRD partens of S2 samples were synthesized at different calcination temperatures for 1 h (a) and S1~S5 samples were calcined at 500°C for 1 h (b)

图 1. S2 样品在不同温度焙烧 1 h (a) 与 S1~S5 样品在 300°C 下焙烧 1 h 制得的产品(b)的 XRD 图

3.2. 透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)分析

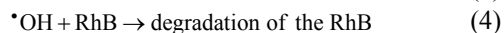
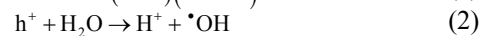
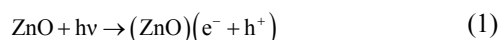
图 2(a、b)为 S5-300 ZnO 纳米晶的 TEM 图。从图中可以看出 ZnO 纳米晶的形状接近椭圆形, 分散性也比较好, 虽有发生少许团聚, 其原因可能是由于 ZnO 纳米晶的体表比较小, 表面不饱和力场较大造成的。粒径分布大致在 8~10 nm, 与 Scherrer 公式计算所得纳米粒子的平均粒径基本吻合。图 2(c)所示为 SiO₂ 包覆 ZnO 纳米晶的 SEM 图, 联系 ZnO 纳米晶的 TEM 图与 XRD 图可知二氧化硅已经包裹成功, 包裹后获得了核-壳结构 ZnO/SiO₂ 纳米球。可能是由于包裹过程中 ZnO 纳米晶部分团聚, 所以得到的 ZnO/SiO₂ 球尺寸大小不均(20~60 nm), 平均粒径大致在 50 nm, 由此可以推知包裹层的平均厚度约为 40 nm。

3.3. 荧光光谱(PL)分析

分别取样品 20 mg 填入样品槽中进行荧光性能测试, 图 3 是 ZnO 纳米晶以及 ZnO/SiO₂ 核壳结构的荧光光谱图($\lambda_{ex} = 310$ nm)。对于样品, 包覆 SiO₂ 前, ZnO 纳米晶在 458 nm 处有明显的荧光发射峰。包覆 SiO₂ 后, 所对应的 ZnO 纳米晶荧光发射峰位置没有明显变化, 但是强度增强了近 6 倍, 其原因可能是包裹一层 SiO₂ 后, 一方面阻止了 ZnO 纳米晶表面缺陷所引起的电子-空穴复合, 从而减少了无辐射跃迁的几率; 另一方面表面的包覆也阻止了 ZnO 价带电子发生无辐射俄歇光电离的可能性, 从而进一步提高了 ZnO 纳米晶的发光效率^[16]。同时, 复合材料荧光性能增强也进一步表明 SiO₂ 对 ZnO 纳米晶实现了有效包裹。

3.4. 光催化性能分析

ZnO 纳米晶光催化降解 RhB 溶液的反应机理大体如下^[17]:



ZnO 纳米晶具有一定的带隙能级, 在光照射下, 可导致电荷分离(公式 1), 电子进入导带, 故使价带上形成带正电的空穴, 由于 ZnO 纳米晶处于纳米级, 电子-空穴对可到达 ZnO 纳米晶的表面, 带正电的空穴能氧化溶液中的水分子及氢氧根离子(公式 2, 3), 使之生成具有强反应活性的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 能使 RhB 褪色降解(公式 4)。

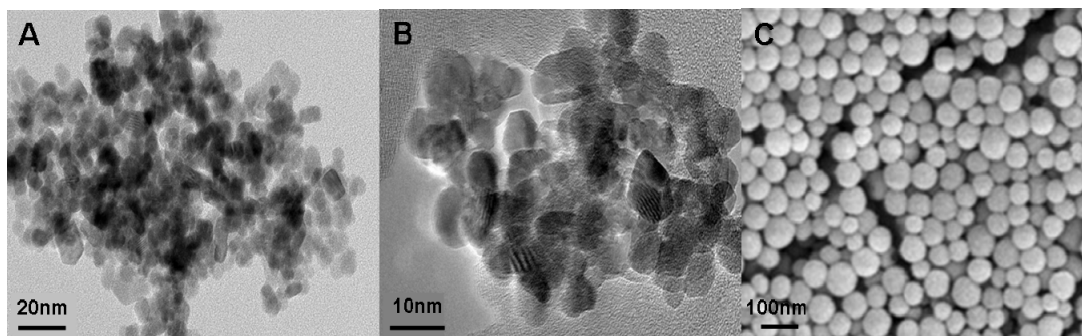


Figure 2. TEM images of S5-300 ZnO nanocrystals (A, B) and SEM image of ZnO/SiO₂
图 2. S5-300 ZnO 纳米晶的 TEM(A, B)与 ZnO/SiO₂ 的 SEM 图

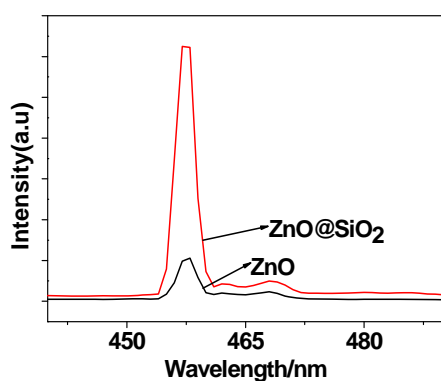
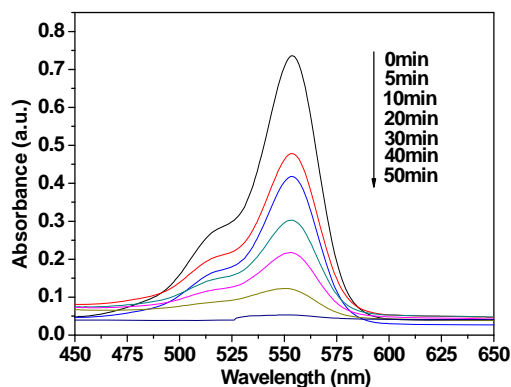


Figure 3. PL spectra of as-prepared ZnO nanocrystals and ZnO/SiO₂ core-shell structures

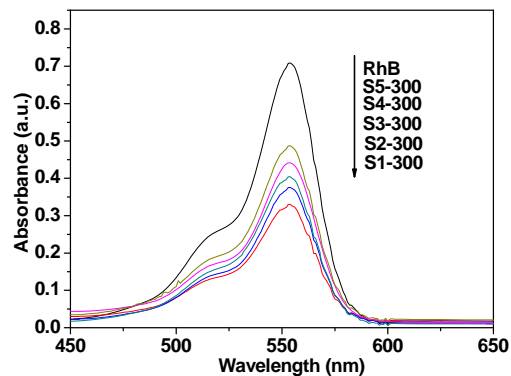
图 3. ZnO 纳米晶和 ZnO/SiO₂ 核壳结构的荧光图

以 S5-300 ZnO 纳米晶为催化剂在不同曝光时间下对 RhB 进行光催化实验的紫外吸收图见图 4(a)。从图可知 RhB 的最大吸收峰在 554 nm 处, 随着反应时间增加吸收峰强度逐渐降低, 50 min 时吸收峰接近直线, 即 RhB 基本降解完全, 说明 ZnO 纳米晶在紫外灯照射下对 RhB 有较高的催化效率。

如图 4(b)所示, 以粒径为 3.5、4.7、5.6、6.7、8.6 nm 的 ZnO 纳米晶为催化剂曝光 5 min 降解 RhB 所得的紫外吸收图, 通过计算, 降解率分别为 53.4%、47.1%、43.0%、37.8%和 31.3%, 可见纳米晶粒径越小对 RhB 的光催化活性越高。原因主要有以下两点: 光催化反应发生在半导体表面, 当光催化材料进入纳米尺寸后, 就能降低光生电子与空穴从体内到体表的传输距离, 它们复合的几率明显地降低, 因此增加了光催化活性, 尺寸越小越有利于光生电子与空穴分离; ZnO 纳米晶由于尺寸小, 表面所占的体积百分数大, 表面的键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加, 且随着粒径的减小,



(a)



(b)

Figure 4. The absorption spectra of the RhB solution in the presence of S5-300 ZnO nanocrystals at different exposure time (a) and different sizes of ZnO nanocrystals after exposure to UV-irradiation for 5 min (b)

图 4. S5-300 ZnO 纳米晶降解 RhB 不同时间(a)与不同尺寸的 ZnO 纳米晶降解 RhB 5 min (b)的紫外吸收图

表面光滑程度变差, 形成了凸凹不平的原子平台, 增加了纳米 ZnO 的吸附性和化学反应的接触面从而提高光催化反应的效率^[18,19]。

4. 结论

本实验利用溶胶-凝胶法成功制备了 ZnO 纳米

晶, 并且通过控制乙酸锌的摩尔浓度和焙烧温度来控制纳米晶的尺寸。以 ZnO 纳米晶为催化剂在紫外灯照射下对有机染料 RhB 进行光催化降解实验, 结果表明 ZnO 纳米晶具有良好的光催化性能, 其光催化活性随着纳米晶粒径的减小而逐渐增强, 并对这一现象进行了分析。利用 TEOS 的水解原理对 ZnO 纳米晶进行表面修饰, 得到了 ZnO/SiO₂ 核-壳结构材料, 通过对其荧光性能进行测试, 发现包覆后的 ZnO 荧光性能比纯 ZnO 明显增强, 进一步证实了 SiO₂ 对 ZnO 纳米晶形成了有效包覆。

5. 致谢

本文研究工作获得了浙江省自然科学基金(Y4110304)、浙江省钱江人才计划基金(2010R10025)和国家自然科学基金(20806075)的支持, 在此谨致谢忱。

参考文献 (References)

- [1] 徐甲强, 王焕新, 张建荣等. 微波法水解制备纳米 ZnO 及其气敏特性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1441-1445.
- [2] C. L. Yang, J. N. Wang, W. K. Ge, et al. Enhanced ultraviolet emission and optical properties in polyvinyl pyrrolidone surface modified ZnO quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(9): 4489-4493.
- [3] X. W. Sun, J. Z. J. Huang, X. Wang, et al. ZnO nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm. *NANO Letters*, 2008, 8(4): 1219-1223.
- [4] A. Forleoa, L. Franciosa, S. Caponea, et al. Synthesis and gas sensing properties of ZnO quantum dots. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 146(1): 111-115.
- [5] C. L. Wu, Q. L. Huang. Synthesis of Na-doped ZnO nanowires and their photocatalytic properties. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(11): 2136-2141.
- [6] Z. W. Pan, S. M. Mahurin, S. Dai, et al. Nanowire array gratings with ZnO combs. *Nano Letters*, 2005, 5(4): 723-727.
- [7] B. Cheng, E. T. Samulski. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. *Chemical Communications*, 2004, 40(8): 986-987.
- [8] J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Hartiti, et al. Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 2004, 451-452: 198-202.
- [9] D. Bera, L. Qian, S. Sabui, et al. Photoluminescence of ZnO quantum dots produced by a sol-gel process. *Optical Materials*, 2008, 30(8): 1233-1239.
- [10] 杨俊林, 高飞雪, 付贤智. 难降解有机污染物光催化分解到新型催化剂和机理研究[J]. 中国科学基金, 2006, 20(4): 238-240.
- [11] L. W. Zhang, H. Y. Cheng, R. L. Zong, et al. Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(6): 2368-2374.
- [12] H. M. Cheng, H. C. Hsu, S. L. Chen, et al. Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 277(1-4): 192-199.
- [13] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, et al. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, 2005, 409(4-6): 208-211.
- [14] T. Nann, P. Mulvaney. Single Quantum Dots in Spherical Silica Particles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(40): 5393-5396.
- [15] T. Mahalingam, V. S. John, G. Ravi, et al. Microstructural characterization of electrosynthesized ZnTe thin films. *Crystal Research and Technology*, 2002, 37(4): 329-339.
- [16] N. Wang, T. Zhou, J. Wang, et al. Sulfide sensor based on the room-temperature phosphorescence of ZnO/SiO₂ nanocomposite. *Analyst*, 2010, 135(9): 2386-2393.
- [17] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 581-590.
- [18] 潘吉浪, 尹荔松, 范海陆等. 纳米 ZnO 光催化降解有机物研究进展[J]. 纳米材料与应用, 2006, 3(5): 18-21.
- [19] H. F. Lin, S. C. Liao, and S. W. Hung. The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 2005, 174(1): 82-87.