

文章编号:1671-6833(2013)06-0055-04

# 花形 ZnO 纳米片微球的制备及其光催化性能的研究

田进军<sup>1</sup>, 薛艳<sup>1</sup>, 刘玉民<sup>2</sup>

(1. 南阳理工学院 生物与化学工程学院, 河南 南阳 473004; 2. 河南师范大学 化学与化工学院, 河南 新乡 453007)

**摘要:**以 CTAB/环己烷/正己醇/乙酸锌水溶液组成的四元微乳液作为反应体系,采用水热微乳液法制备出由纳米片组成的花形微球 ZnO 产物,并用 XRD、SEM、UV-vis 对其进行表征,结果表明:所制备 3D 花形微球 ZnO 的结构为六方纤维矿,花形微球的直径为 5  $\mu\text{m}$ ,微球表面呈孔状结构,比表面积为 16.5  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 以降解罗丹明 B 为模型降解物,研究了花形 ZnO 纳米微球和商用 ZnO 纳米颗粒的光催化活性. 结果表明,与商用 ZnO 纳米颗粒相比,水热微乳液法所制备的花形 ZnO 微球具有更高的光催化活性,其原因可能与其较高的比表面积和特殊的 3D 花形形貌有关.

**关键词:** ZnO; 水热微乳液法; 光催化; 罗丹明 B

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.014

## 0 引言

自从碳纳米管被发现以来,合成具有各种形貌如线、棒、带、球、管等纳米/微米材料引起人们的广泛兴趣. 氧化锌是一种直接带隙的宽禁带半导体材料,由于其微粒的大小和形貌能显著影响其特性,为获得性能优越的 ZnO 粉体,人们在 ZnO 形貌控制方面做了大量的研究,合成了多种形貌的 ZnO 微粒,如管状<sup>[1]</sup>、须状<sup>[2]</sup>、星状<sup>[3]</sup>、花状<sup>[4]</sup>等. 其中,由 1D 或 2D ZnO 纳米构筑单元自组装形成的 3D 分级结构显示了明显不同于其构筑单元的性能,受到众多研究者的青睐,成为研究的热点. 张红霞等<sup>[5]</sup>以  $\text{ZnCl}_2$  和尿素为原料,采用水热法合成了由纳米片组成的花形微球碱式碳酸锌前驱体,然后经煅烧得到了形貌一致的 ZnO 产物. 吴起白等<sup>[6]</sup>采用溶液法制备具有微孔洞结构的氧化锌种子层,然后利用水浴法进行外延生长,构筑三维纳米结构.

虽然在 ZnO 形貌可控这一研究领域取得了很大进步,但控制合成不同形貌和结构的 ZnO 微粒仍然是一个不小的挑战. 在众多合成 ZnO 的方法中,水热微乳液法因其可制备形貌可控的 ZnO 而引起人们的广泛关注. 然而,研究者大都采用阴离子表面活性剂或中性表面活性剂为辅助配成微乳液,进而采用水热法制备具有各种形貌的 ZnO

微粒,而采用阳离子表面活性剂为辅助的水热微乳液法制备 ZnO 微粒的研究报道则很少. 因此,笔者选用阳离子表面活性剂(CTAB)为辅助,采用水热微乳液法制备出了 3D 花形 ZnO 纳米片微球,并用 XRD、SEM、UV-vis 对其进行了表征;以罗丹明 B 为模型降解物,研究了花形 ZnO 纳米片微球的光催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),环己烷,正己醇,乙酸锌,六次甲基四胺,罗丹明 B,无水乙醇,以上试剂均为分析纯,试验用水为去离子水.

仪器:样品晶体结构的测定使用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2000 型 X 射线衍射仪测定,工作电流 20 mA,工作电压 30 kV,扫描范围  $20^\circ \sim 80^\circ$ ;利用日本电子公司生产的 JSM-63901 型扫描电子显微镜观察样品形貌;样品的比表面积的测定使用美国生产的 NOVA Surface Area Analyzer Station A 进行测定;样品水溶液的紫外-可见吸收光谱利用 Lambda 17 型紫外-可见分光光度计.

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 花形 ZnO 纳米片微球制备

取 2.0 g CTAB、20 mL 环己烷、4 mL 正己醇

收稿日期:2013-06-26;修订日期:2013-08-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1204503)

作者简介:田进军(1978-),男,河南济源人,南阳理工学院讲师,在读博士生,主要从事纳米材料研究,E-mail:tianjinjun2005@163.com.

在室温下混合均匀,然后向上述混合溶液中加入浓度为 0.5 mol/L 的乙酸锌水溶液 2 mL,经强力搅拌 30 min 后得透明微乳液 A( $W=20$ , $W$  为水与表面活性剂的摩尔比; $C=0.21$  mol/L, $C$  为表面活性剂的浓度).用 2 mL 浓度为 0.25 mol/L 的六次甲基四胺替代上述乙酸锌水溶液,用上述方法配成微乳液 B.将 A、B 两种微乳液等体积混合,在室温下强力搅拌 30 min 后移入 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中.反应釜在 140 ℃ 下反应 14 h,经自然冷却至室温后离心分离出产物,将产物用去离子水 and 无水乙醇洗涤,然后在 50 ℃ 真空干燥 12 h 得白色粉末状样品.

1.2.2 光催化试验

配制 50 mg/L 的罗丹明 B 溶液 300 mL,加入 0.15 g 纳米 ZnO 样品,超声分散 30 min 后转移到如图 1 所示的自制的光催化反应器中,开启冷却循环水、磁力搅拌器和曝气装置,用 300 W 的高压汞灯进行照射,每隔一定时间取出 10 mL 混合液,经离心分离后,取上清液在 722 型分光光度计上测定溶液的吸光度,根据溶液吸光度的变化计算罗丹明 B 的降解率.

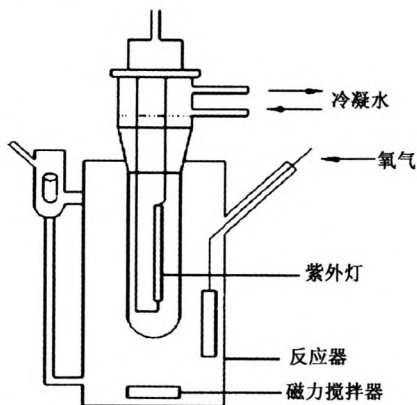


图 1 光催化反应器装置

Fig.1 Scheme of the photocatalytic reactor

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

制备 ZnO 及商用 ZnO 样品的 XRD 图如图 2 所示.从图 2 可知,样品的图谱与 JCPDS 标准图谱 JCPDS No. 65 - 3411 所示的衍射峰完全一致<sup>[7]</sup>,证实制备 ZnO 及商用 ZnO 均为六方纤锌矿结构,且图谱中未发现其他杂质峰存在,说明所制备产物纯度较高.此外,从图 2 还可以看出,所得 ZnO 主要特征衍射峰已经形成,并比较尖锐,说明所制备的 ZnO 具有较高的结晶度.

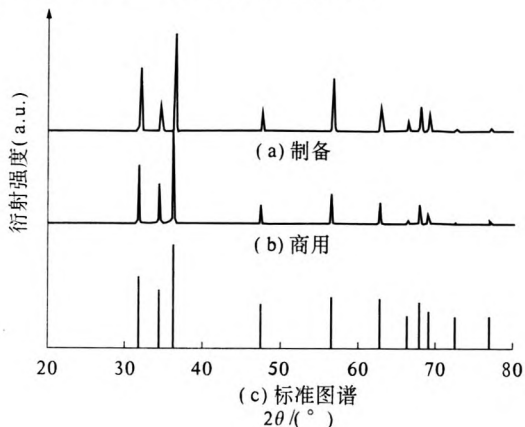


图 2 ZnO 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of ZnO

为进一步研究产物 ZnO 的形貌,对所制备及商用 ZnO 进行了表面扫描电镜分析,结果如图 3 所示.从图 3(a)可知,所制备的 ZnO 是由形貌一致、团聚程度较轻的单分散 3D 花形微球组成,3D 花形微球的直径约为 5 μm;微球的组装单元为 2D 纳米片,纳米片单元之间结构疏松,存在均匀孔道结构.此外,从图 3(b)可以看出,商用 ZnO 团聚程度较重,由不规则的片装组成.

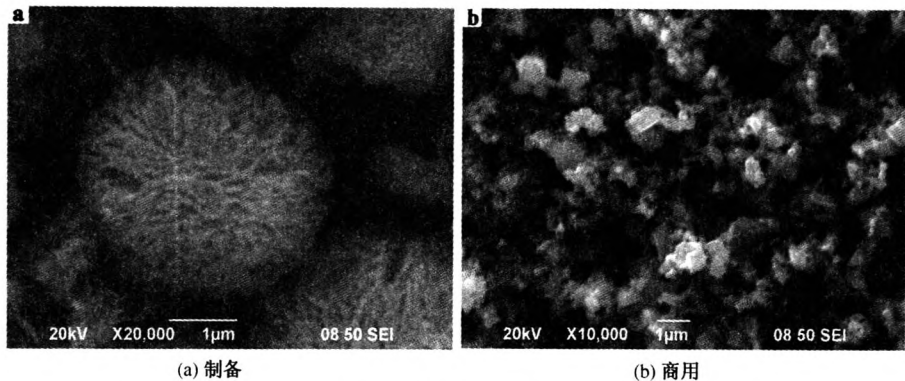


图 3 ZnO 的 SEM 图

Fig.3 SEM of ZnO

图 4 是制备 ZnO 和商用 ZnO 样品在室温下的紫外 - 可见吸收光谱. 从图 4 可以看出,制备的 3D 花形微球 ZnO 在紫外 - 可见光区有一个比较宽的吸收带,吸光能力和最大吸光度较强;而商用 ZnO 吸光能力和最大吸光度较弱. 不同 ZnO 吸光性的差异可能与晶体的大小和形貌不同有关. 从图 3 可知,所制备的 3D 花形微球 ZnO 具孔道结构,有利于光的聚集,从而增加其吸光能力<sup>[8]</sup>.

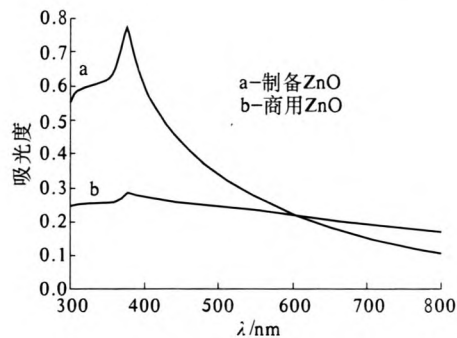


图 4 ZnO 的紫外 - 可见吸收光谱.  
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of ZnO.

2.2 光催化性能

图 5 为以罗丹明 B 为模型降解物,以制备 ZnO 和商用 ZnO 为催化剂时罗丹明 B 脱色率随时间的变化关系图. 从图 5 可以看出,在相同的条件下,当制备的 3D 花形微球 ZnO 作为光催化剂时,紫外光照射 180 min 后,罗丹明 B 几乎降解完全,降解率达到 98% 左右;而当商用 ZnO 颗粒作为光催化剂时,紫外光照射 180 min 后,罗丹明 B 的降解率仅为 77% 左右. 由此可见,与商用 ZnO 相比,所制备的 3D 花形微球 ZnO 具有更高的光催化活性. 根据光催化有机物降解原理,影响催化剂光催化活性的因素很多,例如催化剂比表面积、电子空穴复合机率、催化剂微观形貌以及粒径等. 笔者制备的 3D 花形 ZnO 的优良光催化活性可能与其特殊形貌和高比表面积有关. BET 表面积数据证实了这一点,所制备 ZnO 的比表面积  $16.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而商用 ZnO 的比表面积仅为  $2.47\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 在催化剂表面的活性中心密度是定值的条件下,比表面积越大则吸附  $\text{OH}^-$  越多,进而生成具有高活性的  $\cdot\text{OH}$  也就越多,使催化反应速率加快,催化效率提高. 此外,3D 花形微球 ZnO 的孔道结构不但有利于光的吸收,还可以增加催化剂内载流子的迁移速率,进而有效降低光生电子和空穴复合的机率,从而提高催化活性<sup>[9]</sup>.

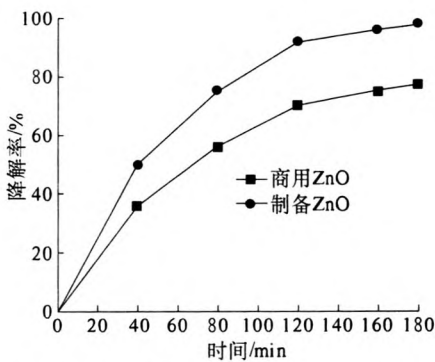


图 5 制备及商用 ZnO 光催化降解  
罗丹明 B 在不同时间的降解率  
Fig. 5 Degradation of Rhodamine B preparation  
and commercial ZnO photocatalysis  
in degradation rate in different time

3 结论

采用 CTAB 为辅助的四元微乳液作为反应体系,以水热微乳液法成功制备出由纳米片自组装形成的 3D 花形微球 ZnO 产物. 在相同的光催化条件下,经光催化氧化 180 min,所制备的花形微球 ZnO 和商用 ZnO 对罗丹明 B 的降解率分别为 98% 和 77%. 与商用 ZnO 相比,所制备的花形微球 ZnO 的高催化活性可能与其较高的比表面积和特殊形貌结构有关. 高比表面积有利于反应物在催化剂表面的吸附和  $\cdot\text{OH}$  的产生,进而提高催化反应速率. 此外,3D 花形微球表面特有的孔道结构不仅有利于光的聚集,而且还可以有效降低光生电子和空穴复合的机率,从而进一步提高光催化活性.

参考文献:

[1] ANAS S, MANGALARAJA R V, ANANTHAKUMAR S. Studies on the evolution of ZnO morphologies in a thermohydrolysis technique and evaluation of their functional properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1-3): 889-895.

[2] LU Hong-xia, YU Xi-jun, ZENG Zhao-huan, et al. DC-field-induced synthesis of ZnO nanowhiskers in water-in-oil microemulsions[J]. Ceramics International, 2011, 37(1): 287-292.

[3] PENG Zhi-wei, DAI Guo-zhang, CHEN Peng, et al. Synthesis, characterization and optical properties of star-like ZnO nanostructures[J]. Materials Letters, 2010, 64(8): 898-900.

[4] AHMAD M, SHI Y, NISAR A, et al. Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their

- functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(21): 7723 – 7729.
- [5] 王志芳, 李密, 张红霞. 花形 ZnO 纳米片微球的合成、表征及光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 715 – 720.
- [6] 张祥涛, 吴起白, 张海燕, 等. 三维纳米结构氧化锌的制备 [J]. *河北师范大学学报: 自然科学版*, 2009, 33(6): 740 – 743.
- [7] ZENG Jing-hui, FU Hai-li, LOU Tian-jun, et al. Precursor, base concentration and solvent behavior on the formation of zinc silicate [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(5–6): 1106 – 1110.
- [8] HE Dong-qing, WANG Ling-ling, LI Hai-yan, et al. Self-assembled 3D hierarchical clew-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres: Synthesis, photo-induced charges transfer properties, and photocatalytic activities [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(12): 4053 – 4059.
- [9] XU Lin, YANG Xiao-yan, ZHAI Zheng, et al. EDTA-mediated shape-selective synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical self-assemblies with high visible-light-driven photocatalytic activities [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(24): 7267 – 7275.

## Synthesis of and Photocatalytic Activity for Flower-Like Microspheres of ZnO Nanosheets

TIAN Jin-jun<sup>1</sup>, XUE Yan<sup>1</sup>, LIU Yu-min<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Biological Engineering Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** ZnO with flower-like microspheres structures assembled by nanosheets was prepared via the hydrothermal microemulsion route using CTAB/ cyclohexane/ n-hexanol/ zinc acetate dehydrate as raw materials. The hierarchical ZnO microarchitecture was characterized by XRD, SEM and UV-vis. The results indicate that the product belongs to hexagonal ZnO with wurtzite structure, and the diameter of ZnO microspheres is about 5  $\mu\text{m}$ . ZnO microspheres exhibit pore structures with high surface area of  $16.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The hierarchical ZnO microspheres exhibit higher photocatalytic activity for decolorization of Rhodamine B under ultraviolet irradiation than that of commercial ZnO nanoparticles, which can be attributed to the larger surface area and the special 3D structural feature of the nanosheets.

**Key words:** ZnO; hydrothermal microemulsion route; photocatalysis; Rhodamine B

(上接第 54 页)

## The Extraction of 1,2-Cyclohexanediamine with Butyl Alcohol as Solvent

SUN Xiao-bo<sup>1</sup>, CHE Song-wei<sup>1</sup>, HOU Sheng-li<sup>2</sup>, XU Li<sup>1</sup>, MA Zhi-xin<sup>1</sup>, LIU Guo-ji<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. The Oil Refinery of Jilin Chemical Industrial Corporation, Jilin 132022, China)

**Abstract:** In order to extract 1,2-cyclohexanediamine from water, butyl alcohol is chosen as an appropriate extractant and the process of 1,2-cyclohexanediamine by solvent extraction is studied. The experimental results showed that the better extraction conditions are as follows: the extraction time 60 min, extraction temperature 30  $^{\circ}\text{C}$ , setting time 60 min, the volume ratio of organic to aqueous phase 1:1, the pH of the aqueous solution 12.9, the extraction yield of 1,2-diaminocyclohexandiamine reached 95%. We reduced pressure distillation, and 1,2-cyclohexanediamine whose purity is 99.86% is obtained.

**Key words:** 1,2-cyclohexanediamine; solvent extraction; butyl alcohol