

高岭土负载 ZrO_2/ZnO 纳米复合粉体制备及光催化应用*

郭春芳

山东轻工职业学院, 山东 淄博 255300

摘要:以氯化锆、醋酸锌、高岭土、尿素、无水乙醇等为原料,采用水热沉淀法制备了高岭土负载 ZrO_2/ZnO 复合粉体,利用 XRD 及 FT-IR 对所得粉体进行表征.同时研究了不同粉体对甲基橙溶液的光催化降解效果,结果表明,当 $w(\text{高岭土}):w(\text{ZrO}_2/\text{ZnO})=1:1$ 时,高岭土负载 ZrO_2/ZnO 复合粉体的光催化性能良好、降解率高.

关键词:纳米粉体;高岭土;水热法;光催化

中图分类号:P619.232;TB332

文献标识码:A

印染废水排放量大、处理难度高,已成为废水治理研究的重点和难点.光催化剂处理印染废水是近年来出现的一项新技术,其有能耗低、易操作和无二次污染的特点,其中光催化材料尤其是半导体纳米材料,是光催化剂的关键.纳米氧化锌(ZnO)光催化剂是一种 n 型半导体材料,禁带宽度为 3.37 eV、室温激子束缚能为 60 meV,其有易被激发及表面原子配位不全、表面活性点多和反应界面大等优点,使光催化降解有机污染物能力远大于普通催化剂^[1-9].但其在使用过程中存在太阳光区域催化活性及效率低的问题,同时还存在纳米材料颗粒小、难回收的难题,制约了在深度处理印染废水中的工业化应用进程.

本文依据无定形 ZrO_2 具有较高的光催化效率^[10],采用水热沉淀法制备高岭土负载 ZrO_2/ZnO 复合粉体,经不同粉体对甲基橙溶液的光催化降解效果比较发现,高岭土负载 ZrO_2/ZnO 复合粉体的可见光光催化性能良好.

1 实验

1.1 实验试剂和仪器

试剂:高岭土(化学纯,天津市大茂化学试剂厂生产), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、尿素和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等均为分析纯,天津市博迪化工有限公司生产.

仪器:UV 分光光度计、超声波清洗机、数显鼓风干燥箱、电子天平、电动离心机、马弗炉和高压釜等.

1.2 ZrO_2/ZnO 纳米复合粉体制备

首先分别配制 0.2 mol/L 的氯化锆及醋酸锌溶液,然后将两者按 1:1 滴加混合,再加入一定量的尿素,磁力搅拌 2 h,用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 稀溶液调节溶液 pH 值至中性,然后放置高压釜中于 120 °C 下加热 6 h,待冷却后离心分离,用酸、酒精洗涤固体粉体

收稿日期:2015-04-07

*基金项目:淄博市科学技术发展计划项目基金资助(2014kj010169)

作者简介:郭春芳(1977-),女,山东齐河人,讲师,研究生.

7~8 次, 再将其放入马弗炉中于 400 ℃下煅烧 2 h, 最后研磨制得 ZrO_2/ZnO 纳米粉体。

1.3 高岭土负载 ZrO_2/ZnO 纳米复合粉体制备

按照 $w(\text{高岭土}):w(\text{ZrO}_2/\text{ZnO 复合粉体})$ 分别为 1:3, 1:1 和 3:1 配制三份 30 mL 混合溶液, 称取一定量的尿素加入到混合溶液中, 待搅拌均匀后转移至高压反应釜中, 密封后置于 120 ℃的恒温干燥箱中反应 8 h, 待反应釜冷却后将反应产物离心、洗涤、干燥, 然后放入马弗炉中于 400 ℃煅烧 4 h, 最终制得高岭土负载 ZrO_2/ZnO 纳米复合粉体, 分别编号为 1-1, 1-2 和 1-3。

1.4 纳米复合粉体的表征

用 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司生产) 进行 XRD 分析, 其中射线为 $\text{CuK}\alpha$ 射线、管电压及管电流为 40 kV 和 40 mA, 入射波长为 0.1542 nm, 扫描速度为 6 °/min. 根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸 $D_c=K\lambda/\beta\cdot\cos\theta$, 其中 K 为校正系数 0.892, λ 为入射波长 0.1542 nm, β 为最高峰的半高宽。

用 Nicolet 6700 Flex 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产)、KBr 压片, 对纳米复合粉体材料表面吸附基团进行 FT-IR 分析。

1.5 光催化实验

配制 200 mL 一定浓度的甲基橙溶液于烧杯中, 分别加入一定量的不同纳米粉体, 置于磁力搅拌器上进行搅拌, 使纳米粉体催化剂呈悬浮状态. 实验开始前先在暗处吸附 15 min, 然后打开模拟太阳光源并开始计时, 每隔 0.5 h 取样 5 mL, 离心

20 min, 最后将离心后的溶液用紫外分光光度计测吸光度, 计算不同纳米粉体对甲基橙溶液的降解率。

2 实验结果及讨论

2.1 纳米复合粉体表征

对高岭土负载复合粉体进行 XRD 图谱分析, 表征结果如图 1(a), 图 2(a) 和图 3(a) 所示. 经检索及与标准谱图比较, 编号为 1-1 和 1-3 样品中高岭土的衍射峰均较多、峰形较宽, 均存在六方晶系 ZnO 及少量四方相 ZrO_2 的衍射峰; 编号为 1-2 样品中六方晶系的纳米 ZnO 和 ZrO_2 衍射峰峰型较明显, 表明高岭土负载 ZrO_2/ZnO 粉体晶型并未完全改变. 根据 Scherrer 公式得出编号为 1-1, 1-2 及 1-3 复合粉体的平均粒径分别约为 24, 15 和 20 nm。

对高岭土负载复合粉体进行 FT-IR 图谱分析, 表征结果如图 1(b), 图 2(b) 和图 3(b) 所示. 谱图中在波数 3445~3608 cm^{-1} 处为结构配位水和表面吸附水的 $\text{H}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 在 1619~1621 cm^{-1} 处为结构配位水和表面吸附水的 $\text{H}-\text{O}$ 键的弯曲振动吸收峰; 在约 1417 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} 和 874 cm^{-1} 等处为煅烧高岭土的吸收峰; 在低波数约 470 cm^{-1} 处为 $\text{Zn}-\text{O}$ 振动吸收峰, 其为六方铅锌矿结构的特征峰; 在 661~568 cm^{-1} 处为 $\text{Zr}-\text{O}$ 振动吸收峰, 进一步表明采用水热沉淀法制备的复合粉体对各晶相没有造成影响, 且没有发现有其他物质出现, 说明高岭土与 ZrO_2/ZnO 粉体为机械混合. 其中编号为 1-2 样品中各组分衍射峰峰型、晶型的完整性较为明显。

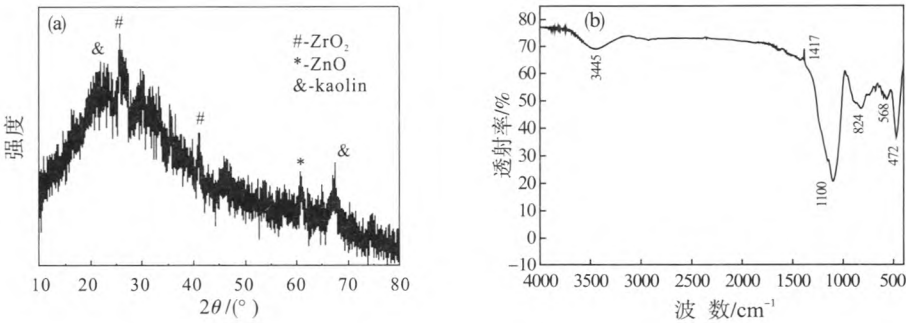


图 1 样品 1-1 的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 图谱(b)
Fig.1 XRD spectrum (a) and FT-IR spectrum(b) of the sample 1-1

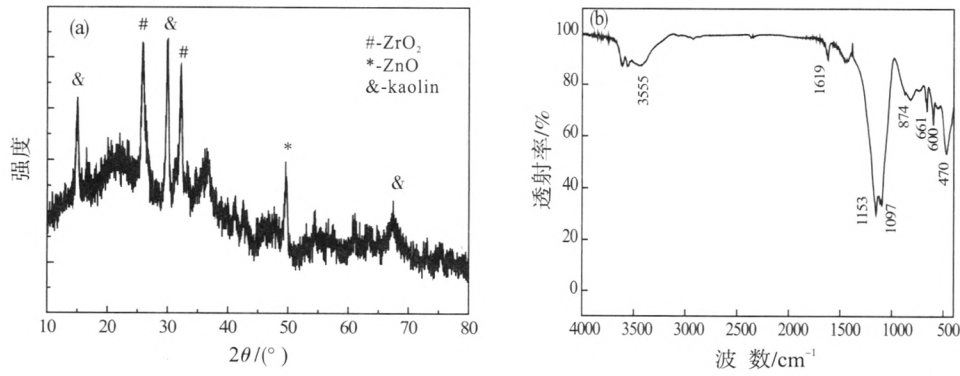


图2 样品 1-2 的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 图谱(b)
Fig.2 XRD spectrum (a) and FT-IR spectrum(b) of the sample 1-2

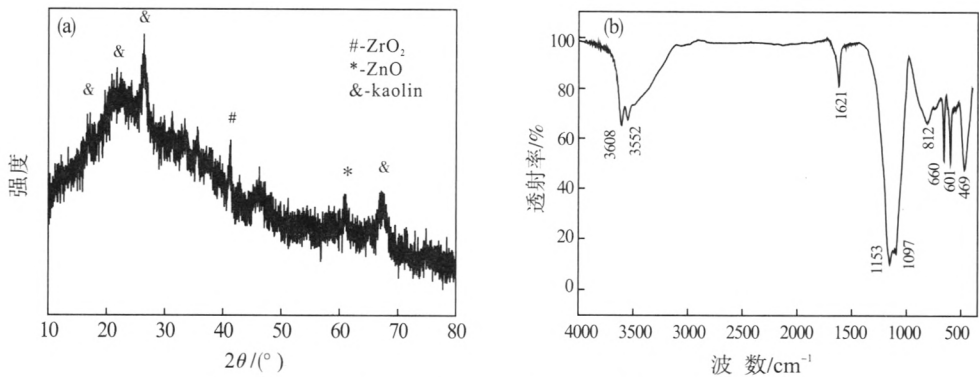


图3 样品 1-3 的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 图谱(b)
Fig.3 XRD spectrum (a) and FT-IR spectrum(b) of the sample 1-3

2.2 光催化应用

图 4 为编号 1-1,1-2 和 1-3 样品对甲基橙溶液降解的时间-降解率曲线. 从图 4 可见: 在起初 0.5 h 内, 三种样品的降解率差异均不大, 当降解到 1.0 h 时, 1-2 样品的降解率已达到 54.06%; 当降解到 2.0 h 时, 1-2 样品的降解率最高, 达到了 100%, 1-3 样品的达到 98.01%, 1-1 样品的达到 92.02%;

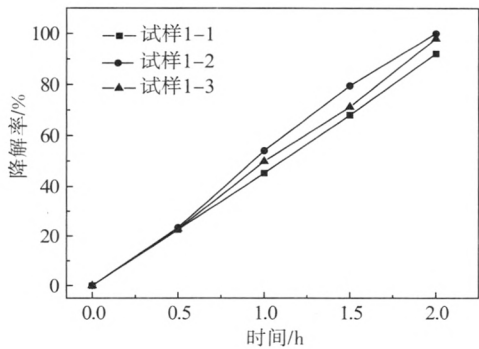


图 4 高岭土负载复合粉体的时间-降解率变化曲线
Fig.4 Time as a function of degradation rate change curves of nano-kaolin loaded ZrO_2/ZnO

较以往的文献^[11]报道, 其降解率提高较大是因为 ZrO_2 和 ZnO 都属于宽禁带半导体材料, 在高岭土负载时各纳米粉体间的混合更加均匀, 从而降低了 ZrO_2/ZnO 复合粉体的团聚现象, 延长了光生电子和空穴的寿命, 最终使纳米复合粉体的太阳能利用率得到有效提高, 同时一定程度上解决了纳米材料颗粒小、难回收的难题.

图 5 为高岭土、 ZrO_2/ZnO 复合粉及高岭土负载

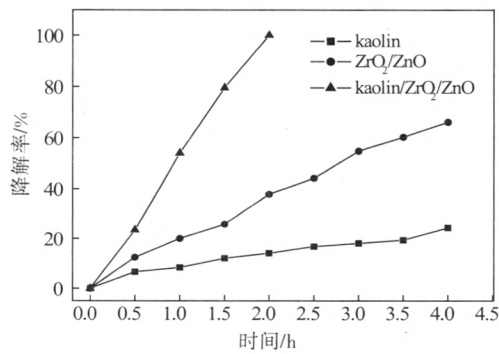


图 5 高岭土与复合粉体的时间-降解率变化曲线
Fig.5 Time as a function degradation rate change curves of kaolin and different powders

ZrO_2/ZnO 复合粉(1:1)对甲基橙溶液降解的时间-降解率变化曲线.从图 5 可见,高岭土负载复合粉体的降解效果最好,降解率高.这是由于高岭土自身也有一定的光催化活性,高岭土的加入使 ZrO_2/ZnO 复合粉体的混合更加均匀,使各方面性能协调发挥,从而进一步提高了其光催化效果.

3 结 论

- (1) 采用以尿素为均匀沉淀剂的水热沉淀法制备了高岭土负载 ZrO_2/ZnO 复合粉体,其中 ZnO 为六方铅锌矿型, ZrO_2 大多为无定形型及少量四方晶相,复合纳米粉体粒径平均在 24,15 和 20 nm 左右.
- (2) 在所制备的高岭土负载 ZrO_2/ZnO 复合粉体试样,当高岭土与 ZrO_2/ZnO 复合粉体的比例为 1:1 时,试样的光催化性能最好.
- (3) 高岭土的加入降低了 ZrO_2/ZnO 复合粉体的团聚现象,从而提高了其光催化性能,同时在一定程度上还解决了纳米材料颗粒小、难回收的难题.

参考文献:

[1] 吕晓猛,贾瑛,刘田田,等.可控形貌纳米 ZnO 制备及光催化应用研究[J].应用化工,2012,41(4):659-663.

[2] 董淑英.新型纳米 ZnO 的制备、表征及其光催化性能研究 [D].郑州:河南师范大学环境科学学院,2010.

[3] 侯春燕. ZnO 纳米材料的制备及其光催化降解有机废水的研究[D].大连:大连海事大学环境科学学院,2006.

[4] 丁春生,秦树林,缪佳,等.负载型纳米 TiO_2 光催化降解酸性红 B 的研究[J].中国给水排水,2008,24(15):72-75.

[5] 陈绮虹,高赛男,袁高清.复合纳米 ZnO-SnO_2 粉体的电合成及光催化性能的研究 [J]. 化工新型材料,2012,40(10):24-26.

[6] 周伟,冯良东,李登好. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{凹凸棒土}$ 催化空气氧化处理印染废水的研究[J].淮阴工学院学报,2010,19(3):72-75.

[7] 黄新友,邓悦欢,李晓毅,等.三种改性方法对纳米 ZnO 催化剂粉体的光催化性能的影响[J].人工晶体学报,2012,41(3):718-722.

[8] 姚超,刘敏,李为民,等.凹凸棒石/氧化锌纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附性能[J].环境科学学报,2010,30(6):1211-1219.

[9] 龚兆卓,郑水林,吕芳丽,等.纳米氧化锌-煅烧高岭土复合材料的制备[J].中国粉体技术,2010,16(2):58-60.

[10] 张恒,王敏,朱万诚,等.高岭土负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂的制备及其在缩酮合成中的应用 [J]. 应用化学,2011,28(5):608-610.

[11] 钱红梅,李燕,郝成伟.高岭土负载氧化锌/氧化钛制备光催化功能材料的研究 [J]. 中国非金属矿工业导报,2010(2):18-21.

Preparation and applications of kaolin ZrO_2/ZnO loaded photo-catalytic functional materials

GUO Chunfang

Shandong Vocational College of Light Industry,Zibo 255300,China

Abstract: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kaolin, urea and ethanol were selected as reactant to prepare Nano-sized kaolin loaded ZrO_2/ZnO by hydrothermal method. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction(XRD) and FT-IR. Moreover, the photocatalytic degradation of methyl orange(MO) solution with different powders were studied, the experimental results revealed that the nano-kaolin loaded ZrO_2/ZnO showed good photocatalytic properties and high degradation rate with ratio of 1:1 (w(kaolin):w(ZrO_2/ZnO)).

Key words: nano-powder; kaolin; hydrothermal method; photocatalysis