

聚合物辅助溶剂热合成ZnO纳米材料及其对Cr(VI)的光降解研究

刘科麟, 崔莹, 王丹琪, 王淼*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年4月11日; 录用日期: 2023年5月1日; 发布日期: 2023年5月15日

摘要

通过简单的溶剂热法, 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助下, 乙二醇(EG)作为溶剂制备了ZnO微/纳米材料。本文探究了不同的反应参数(反应时间、PVP的用量)对产物尺寸、晶相和形貌等的影响, 制备出的空心球状ZnO。产品通过X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)进行表征。SEM结果表明随反应时间延长, 所得空心球状ZnO微/纳米结构的空隙会增大。在反应体系中, PVP作为结构导向剂和分散剂, 用量为0.08 g时, 所得产物的分散效果最好。经过表征发现, ZnO空心球是一种介孔物质, BET比表面积为83.26 m²/g。同时, 在使用紫外灯(250 W高压汞灯)的辐照下, 通过冰醋酸调节溶液的pH值, 检测了空心球状ZnO对K₂Cr₂O₇溶液的光降解活性, 发现在pH = 5的条件下, 空心球状ZnO表现出最佳的光催化降解性能。

关键词

ZnO, 溶剂热法, 纳米晶, 聚合物, 光催化活性

Solvothermal Synthesis of ZnO Nanomaterials Assisted by Polymer and Its Photodegradation of Cr(VI)

Kelin Liu, Ying Cui, Danqi Wang, Miao Wang*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Apr. 11th, 2023; accepted: May 1st, 2023; published: May 15th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 刘科麟, 崔莹, 王丹琪, 王淼. 聚合物辅助溶剂热合成 ZnO 纳米材料及其对 Cr(VI)的光降解研究[J]. 分析化学进展, 2023, 13(2): 149-156. DOI: 10.12677/aac.2023.132018

Abstract

Employing ethylene glycol (EG) as the solvent, ZnO micro/nanostructures were prepared by a simple solvothermal method with the aid of polyvinylpyrrolidone (PVP). In this paper, the effects of different reaction parameters (reaction time, amount of PVP) on the size, crystal phase and morphology of the as-prepared hollow spherical ZnO were investigated. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The SEM results show that, with the prolonging of reaction time, the voids of the hollow spherical ZnO micro/nanostructures are increased. In the reaction system, PVP is used as a structure-directing agent and a dispersing agent. When the amount is 0.08 g, the obtained product has the best dispersion effect. It was found that the hollow sphere structure of ZnO is mesoporous with a BET specific surface area of 83.26 m²/g. At the same time, glacial acetic acid was used to change the pH value of K₂Cr₂O₇ solution. Under the irradiation of UV light (250 W high-pressure mercury lamp), hollow spherical ZnO showed excellent photocatalytic properties by the degradation of K₂Cr₂O₇ solution, as a result, pH = 5 is the best condition.

Keywords

ZnO, Solvothermal Method, Nanocrystal, Polymer, Photocatalytic Activity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

ZnO 是一种新型多功能的精细无机材料。可以表现出许多特殊的性能，如荧光性、非迁移性、吸收或者散射紫外线的的能力等。纳米级 ZnO 由于其尺寸的细微化，使得纳米级 ZnO 与其块体纳米材料相比，具有独特的表面与界面效应、小尺寸效应、量子效应[1]等性能。与其他半导体材料相比，ZnO 纳米材料具有易于合成、无毒性、使用成本相对低廉等优点[2] [3] [4] [5]，这些优点对于实际来说有极大的应用价值。

在天然环境中 Cr 主要表现为 Cr(VI)和 Cr(III)，其中 Cr(VI)比 Cr(III)毒性、可溶性和流动性更强。由于其毒性、致突变性和对人类的致癌活性，Cr(VI)已被美国环境保护署(USEPA)列为优先污染物之一[6]。现在已有许多降解 Cr(VI)的技术，如化学沉淀[7]、离子交换[8]、电解[9]、和光催化还原[10]。其中光催化还原法具有无毒、安全、低成本和高效率等优点，可以在更短的时间内去除废水中的重金属，通过光还原法降解为危害较小的 Cr(III)。ZnO 纳米颗粒具有较大表面积和大量吸附位点，这些结构特征可以促进有机污染物更有效地输送到光催化剂表面上，因此 ZnO 可以作为光催化剂还原 Cr(VI) [11] [12]。所以探究合适的方法制备 ZnO 进行 Cr(VI)的降解已经具有重要意义。

众所周知，PVP 作为非离子表面活性剂时，也可以在光催化剂合成中用作增稠剂或水溶性聚合物。本文通过使用 PVP 辅助溶剂热法合成 ZnO，以乙二醇作为溶剂，通过调节 PVP 的用量和反应时间，选择性合成 ZnO 微/纳米材料，并研究在紫外光的照射下，合成的 ZnO 在不同 pH 下对 Cr(VI)的降解效率，从而探究出适宜的 pH 对 Cr(VI)的光催化降解的影响。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

X-射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance)、扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)、比表面积分析仪(ASAP-2020C)、紫外-可见分光光度计(TU-1901)、便携式 pH 计(ST3100/B); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、Zn(OAc)₂、乙二醇(EG)、冰醋酸(CH₃COOH)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)均为分析纯化学试剂, 以上药品均购自于国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 样品表征

产物的晶相通过 Bruker D8-Advance X-射线粉末衍射仪(Cu K α radiation $\lambda = 0.15418$ nm)分析并表征, 用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)来表征样品的形貌、尺寸及微观结构。使用比表面积分析仪(ASAP-2020C)测得 N₂ 吸附-脱附等温线, 并使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算出样品的比表面积。使用 Shimadzu UV-3600 分光光度计来测得降解物的紫外可见吸收光谱图。

2.3. 样品制备

称量 1 mmol Zn(OAc)₂ 分散在 25 mL 乙二醇, 在磁力搅拌器上室温下搅拌 30 min, 完全溶解后加入 0.08 g PVP 继续搅拌 30 min。将所得的悬浮液转移到 30 mL 聚四氟乙烯内胆中, 并将其密封在不锈钢高压反应釜中, 放入烘箱 150°C 加热 24 h。反应结束后通过离心 10 min (5000 r·min⁻¹ 转速)收集和分离到白色沉淀, 并用蒸馏水和无水乙醇各洗涤三次, 将样品放在在电热恒温鼓风干燥箱 75°C 下干燥 3 h, 得到最终产物。为了探究不同的反应参数对实验的影响, 我们系统进行了时间依赖性和改变 PVP 用量的一系列实验。

2.4. 光化学活性研究

产物 ZnO 的光催化活性是通过其对 K₂Cr₂O₇ 溶液(20 mg/L)的光催化降解来进行表征的。使用可以发射出紫外光($\lambda = 365$ nm)的 250 W 高压汞灯作为光源, 光源距离溶液的液面 12 cm。将制备的 30 mg ZnO 样品加入到装有 50 mL K₂Cr₂O₇ 溶液(20 mg/L)的烧杯中。将混合液置于黑暗环境中, 在磁力搅拌器上连续搅拌 30 min。打开高压汞灯垂直照射溶液, 与此同时继续搅拌溶液。照射期间, 以给定的时间间隔(3 min), 从反应器中连续取出体积约 3.5 mL 的悬浮液, 按照一定的次序装入对应编号的 15 mL 离心试管中。通过高速离心的方法, 将光催化剂粉末和溶液进行分离, 最后使用紫外-分光光度计测出实验后 K₂Cr₂O₇ 溶液的紫外可见吸收光谱图。

3. 结果与讨论

3.1. 反应时间对产物晶相、尺寸和形貌的影响

通过 XRD 图表示产物的化学组成, 保持其他的反应条件不变的情况下, 研究了反应时间变化对产物结晶度的影响。如图 1 所示, 为制备 ZnO 的样品 XRD 图, 表征的衍射峰都明确地指向六方纤锌矿 ZnO (JCPDS 卡号 36-1451), 并没有发现其他的杂峰, 可知得到的产物为单相且高纯度的。如图 1(a), 图 1(b) 所示, 为反应时间 3 h 和 24 h 时制备的产物的 XRD 结果, 这表明反应时间对产物的晶相影响不大, 然而, 反应 24 h 制备出的产物衍射峰更加清晰, 显示出产物的颗粒尺寸及结晶度都会随着反应时间的延长而增大。

通过 SEM 可以表征所制备产物的尺寸和形貌。图 2(a)为使用 25 mL EG 为溶剂, 依次溶解 1 mmol Zn(OAc)₂ 和 0.08 g PVP, 在 150°C 下加热 3 小时所获得产物的 SEM 图像, 其形貌为空心球状 ZnO, 使用

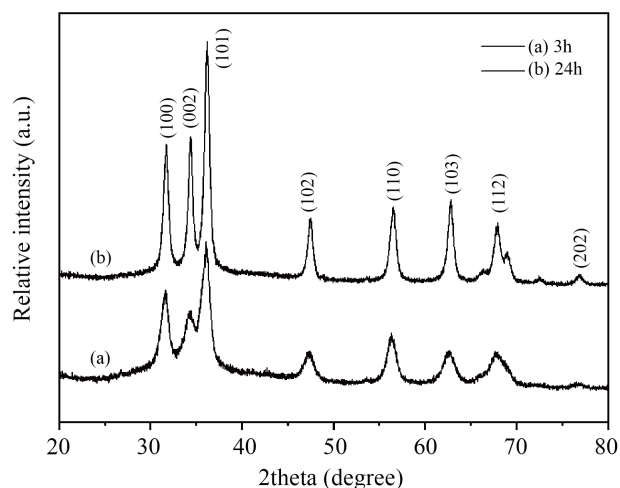


Figure 1. The XRD patterns of ZnO at different reaction times: (a) 3 h; (b) 24 h

图 1. 不同反应时间所制备的 ZnO 的 XRD 图: (a) 3 h; (b) 24 h

强力超声分散促使 ZnO 薄壳脱落, 观察到 ZnO 的内部为菜花状的孔洞结构。当反应时间为 6 h 时, 如图 2(b), 可以看出 ZnO 的直径约为 1 μm , 厚度为 511 nm。该空心球状的 ZnO 具有较厚的外壳, 且此时 ZnO 空心球结构逐渐开始形成更大的空隙。延长反应时间为 12 h (如图 2(c)), 所制得 ZnO 为空心球状结构, 该球的直径约为 500 nm, 并且与 6 h 制备的 ZnO 相比, 直径及球壳厚度都有所减小, 而空隙却不断增大。该空心球状表面具有较多的小粒子, 并存在许多半球。进一步延长反应时间至 24 h (如图 2(d)), 制备出的 ZnO 具有较为粗糙的、凹凸不平的表面, 存在许多小颗粒, 该空心球状 ZnO 的直径相较于反应 12 h 时, 有所减小, 且 ZnO 的壳厚度也在进一步减小。

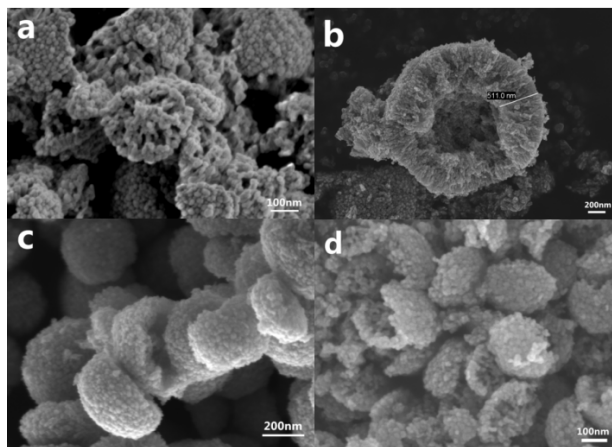


Figure 2. The SEM images of ZnO at different reaction times: (a) 3 h; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 24 h

图 2. 不同反应时间所制备的产物的 SEM 图像: (a) 3 h; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 24 h

上述结果表明, 不同反应时间在合成不同结构 ZnO 的过程中起关键作用, 空心球状的 ZnO 是由大量纳米颗粒堆积而成的, 并且该空心球状 ZnO 空隙随反应时间逐渐增大, 而壳的厚度则随反应时间逐渐减

小。因此，我们可以通过调整反应时间，就可以控制 ZnO 形貌上的改变。

3.2. PVP 的用量对产物晶相、尺寸和形貌的影响

进一步，研究了 PVP 用量对产物的影响，XRD 结果如图 3 所示。图 3(a) 是未添加 PVP 时所制备的样品，所有衍射峰均可以归属到 ZnO 的正交相(JCPDS 卡号 36-1451)，无其他杂质峰的存在，证明所得到的产物是纯 ZnO。当 PVP 的用量不断增加时，制备的产物如图 3(b)~(f) 所示，XRD 衍射峰的位置没有发生变化，但强度随 PVP 含量的变化而发生了改变，表明 PVP 的含量越高，峰越尖锐，ZnO 的结晶度越好。对 PVP 合成 ZnO 的过程进行了分析。随着反应的进行，初始形成的 ZnO 聚集体表面上的一些活性位点将沿取向方向生长，从而形成空心球状微结构。

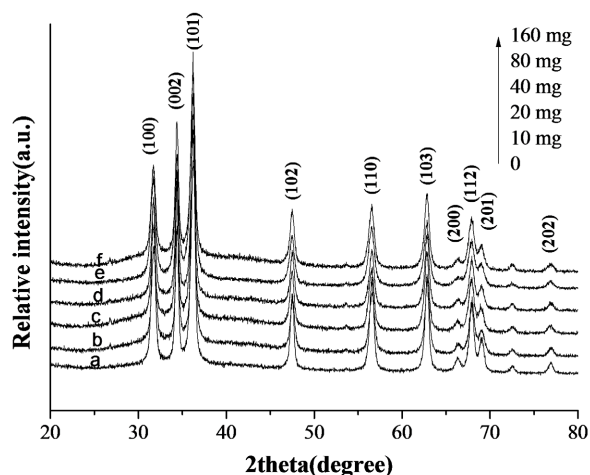


Figure 3. The XRD patterns of ZnO prepared by PVP with different contents

图 3. 不同含量 PVP 制备 ZnO 的 XRD 图

控制其他反应条件不变，改变 PVP 的用量，通过 SEM 对制备 ZnO 的形貌进行表征，如图 4 所示。当加入 PVP 的量为 10 mg 时，形成了尺寸约为 3 μm 的空心球状 ZnO，但产物的团聚现象较为明显(图 4(a))。如图 4(b) 所示，加入 20 mg PVP 时，形成的空心球状 ZnO 形貌没有太大变化，尺寸略微减小，约为 2.5 μm ，而分散效果有所提高。当加入 PVP 的量为 80 mg 时(图 4(c))，得到的产物尺寸减小为 2.1 μm 。当加入 PVP 为 160 mg 时(图 4(d))，ZnO 的形貌并没有改变，且尺寸进一步减小到 1.7 μm ，但产物重新开始团聚。由 SEM 图 4(a)~(c) 中可知，利用 PVP 作为分散剂，辅助合成 ZnO 的尺寸会随着 PVP 的含量增加而逐渐减小。

添加 PVP 这种表面活性剂可获得均匀且聚集较少的微/纳米结构产物，所以加入适量 PVP 时，分散效果随 PVP 用量增大而有所提高。而向反应体系中加入过多的 PVP 时，会产生粘性条件，从而阻碍离子扩散。PVP 添加量的增大会提高体系的粘度，而高粘度会使 ZnO 具有更大的空间位阻效应，导致溶液的流动性降低，阻碍晶核的扩散和增长，抑制微小颗粒长成大固体。因此，尺寸的减小可能是由于新的晶核形成速率和晶体生长的减慢。

3.3. 产物光催化性质研究

光催化剂的形貌、尺寸、结晶度、表面积等影响光催化活性的主要因素。其中，比表面积越大，与污染物的表面接触概率越大，光催化剂降解效率也就越高。我们使用比表面积分析仪(ASAP-2020C)测试

了样品, 通过 BET 计算得出空心球状 ZnO 的比表面积是 $83.26 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相比于 ZnO 纳米片($34.578 \text{ m}^2/\text{g}$), 空心球状 ZnO 具有更高的比表面积。如图 5 是 N_2 吸附-脱附等温线显示了 $0.2 < P/P_0 < 1.0$ 之间存在明显的滞回线, 说明空心球状 ZnO 是一种介孔材料, 这也与 SEM 结果一致。

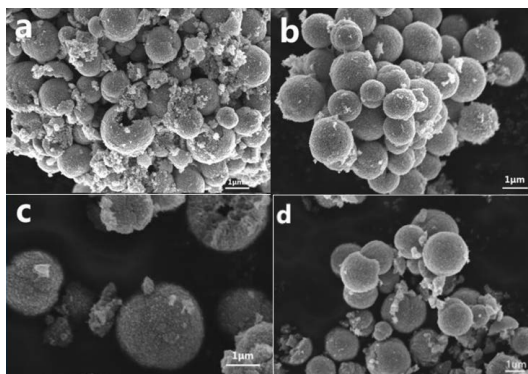


Figure 4. The SEM images of ZnO by different content of PVP: (a) 10 mg; (b) 20 mg; (c) 80 mg; (d) 160 mg

图 4. 不同含量的 PVP 得到的产物 ZnO 的 SEM 图: (a) 10 mg; (b) 20 mg; (c) 80 mg; (d) 160 mg

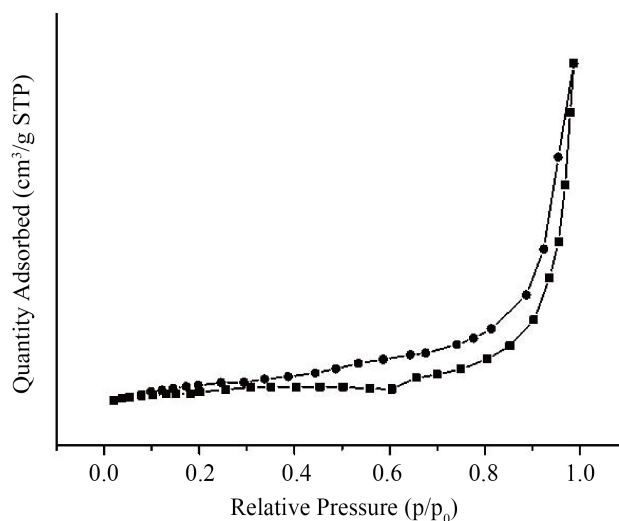


Figure 5. N_2 adsorption-desorption isotherm of the ZnO hollow microsphere

图 5. 空心球状 ZnO 的 N_2 吸附-脱附等温线

以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液为模型污染物, 使用相同用量的空心球状 ZnO 作为光催化剂, 采用冰醋酸调节 20 mg/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的 pH 值进行光催化降解, 图 6 为不同 pH 下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的光催化降解吸收光谱。从图中可以看出, 随着光催化时间的延长, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在 375 nm 处的特征吸收强度逐渐下降, 且就光催化效率而言, $\text{pH} = 6.31 < \text{pH} = 4.03 < \text{pH} = 4.51 < \text{pH} = 5.52 < \text{pH} = 5.03$ 。pH 约为 5 的条件下, ZnO 的降解效果最好(图 6(d))。对比实验发现, 该空心球状 ZnO 可以在弱酸性的条件下, 利用高压汞灯模拟紫外光进行光催化, 可以使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液得到有效还原, 其催化机理与文献报道的结论一致[11] [12]。因此, ZnO 可以作为一种实用的、高效的光催化剂。

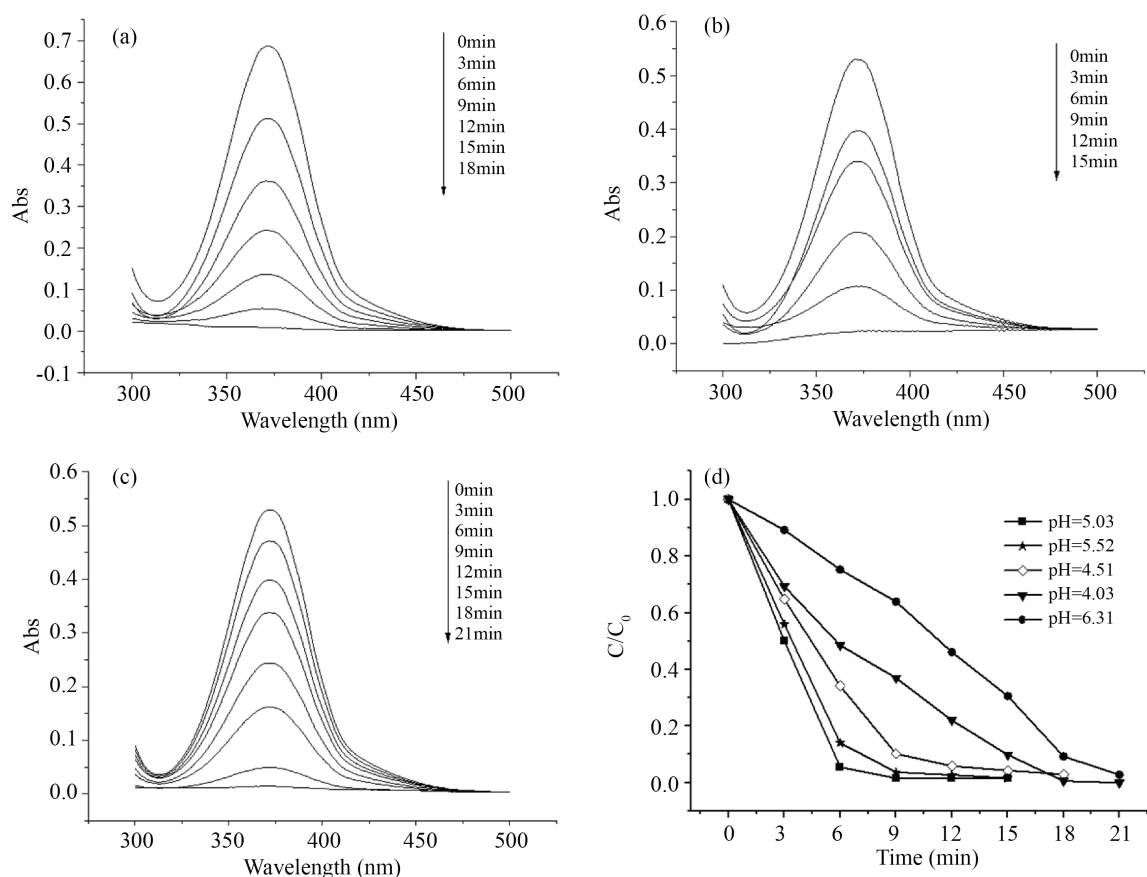


Figure 6. The absorption spectra of $K_2Cr_2O_7$ solution with time change at different pH: (a) 4.03; (b) 5.52; (c) 6.31 and (d) Comparison of photodegradation efficiency of ZnO at different pH values

图 6. 不同 pH 下, $K_2Cr_2O_7$ 溶液吸光度随时间变化的紫外可见吸收光谱: (a) 4.03; (b) 5.52; (c) 6.31; (d) 不同的 pH 下 ZnO 的光降解效果对比图

4. 结论

本论文以乙二醇作为溶剂, 通过 PVP 的辅助溶剂热法合成了空心球状的 ZnO 结构。其中, 反应时间在 ZnO 合成中起到了至关重要的作用, 随着反应时间的延长, 产物的形貌发生了也有所变化。PVP 作为结构导向剂, 对 ZnO 的尺寸及分散效果也有重要的作用。在紫外光照射下, 合成的空心球状 ZnO 在降解 $K_2Cr_2O_7$ 过程中体现出具有良好的光催化活性和稳定性。

基金项目

感谢国家自然科学基金(22075152)和江苏省大学生创新训练项目(202210304023Z, 202210304099Y)的支持。

参考文献

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 北京科学出版社, 2001: 16.
- [2] Zhu, L., Shen, X. and Liao, G. (2019) Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnO Micro/Nano-structures. *Ceramics International*, **45**, 1724-1729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.054>
- [3] Wang, J., Chen, R. and Xiang, L. (2018) Synthesis, Properties and Applications of ZnO Nanomaterials with Oxygen Vacancies: A Review. *Ceramics International*, **44**, 7357-7377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>

-
- [4] Lam, S.M., Kee, M.W. and Sin, J.C. (2018) Influence of PVP Surfactant on the Morphology and Properties of ZnO Micro/Nanoflowers for Dye Mixtures and Textile Wastewater Degradation. *Materials Chemistry and Physics*, **212**, 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.002>
- [5] Zhu, Q.P., Shen, X.Y., Wang, L.L., *et al.* (2018) Polyvinylpyrrolidone-Assisted Growth and Optical Properties of ZnO Hexagonal Bilayer Disk-Like Microstructures. *Chinese Chemical Letters*, **29**, 1310-1312. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.12.018>
- [6] Testa, J.J., Grella, M.A. and Litter, M.I. (2004) Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂ Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(VI) Species. *Environment Science Technology*, **38**, 1589-1594. <https://doi.org/10.1021/es0346532>
- [7] Chen, H., Shao, Y., Xu, Z.Y., *et al.* (2011) Effective Catalytic Reduction of Cr(VI) over TiO₂ Nanotube Supported Pd Catalysts. *Applied Catalysis B-Environment*, **105**, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.004>
- [8] Deng, Y.F., Long, T., Zhao, H., *et al.* (2012) Application of Porous N-Methylimidazolium Strongly Basic Anion Exchange Resins on Cr(VI) Adsorption from Electroplating Wastewater. *Separation Science and Technology*, **47**, 256-263. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.622331>
- [9] Sarahney, H., Mao, X.H. and Alshawabkeh, A.N. (2012) The Role of Iron Anode Oxidation on Transformation of Chromium by Electrolysis. *Electrochim Acta*, **86**, 96-101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.011>
- [10] Chen, T., Wang, T., Wang, D.J., *et al.* (2011) Synthesis of Ordered Large-Pore Mesoporous Carbon for Cr(VI) Adsorption. *Materials Research Bulletin*, **46**, 1424-1430. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.009>
- [11] Jin, Z., Zhang, Y.X., Meng, F.L., *et al.* (2014) Facile Synthesis of Porous Single Crystalline ZnO Nanoplates and Their Application in Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in the Presence of Phenol. *Journal of Hazardous Materials*, **276**, 400-407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.059>
- [12] Wang, H.P. and Ni, Y.H. (2018) Zn/ZnO Dendrites Arising the Heat-Treatment of Zn Dendrites and Their Photocatalytic Reduction of Cr(VI). *Materials Research Bulletin*, **103**, 96-103. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.023>