

文章编号: 1000-5862(2020)01-0051-05

生物模板法制备高性能 Co/ZnO 太阳光催化剂

简绍菊^{1,2,3}, 郭凯云¹, 杨为森^{1,2,3}, 马芳芳^{1,2}

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300; 2. 闽北竹产业公共技术创新服务平台, 福建 武夷山 354300;
3. 福建省绿色福建省生态产业绿色技术重点实验室(武夷学院), 福建 武夷山 354300)

摘要: 为了提高太阳光的光催化效率, 以二水合乙酸锌、六水合硝酸钴为原料, 以竹纤维为模板, 采用浸渍-热转化制备了钴掺杂摩尔分数为 0% ~ 4.0% 的 Co/ZnO 复合材料. 利用 X-射线衍射、扫描电镜、热重分析对复合材料的结构、形貌和物相等进行表征. 在太阳光的照射下, 使用亚甲基蓝评价复合材料的光催化活性, 探究前驱物煅烧时间及钴掺杂量对 Co/ZnO 催化剂光催化性能的影响. 结果表明: 当钴掺杂摩尔分数为 2.0% 时, 浸泡 2 h 获得的前驱物经过 600 °C 煅烧 2 h 制成的 Co/ZnO 复合材料对亚甲基蓝的降解效率最佳, 降解率为 91.29%. 钴掺杂可提高氧化锌的太阳光光催化速度和降解率.

关键词: 钴掺杂氧化锌; 生物模板; 光催化活性; 太阳光

中图分类号: O 643; TB 383 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.01.09

0 引言

水是生命之源, 人类及其他生命的生存都离不开洁净的水源. 随着人口的增长和现代工业的快速发展, 一方面生活废水和工业废水的大量排放导致水体污染日趋严重, 另一方面人们对洁净水源的需求量日益增大. 因此, 研究和开发高效且无 2 次污染的废水治理技术已迫在眉睫. 半导体光催化作为一种环境修复技术, 尤其在治理有毒的有机污染物领域引起了人们的极大关注. 其中半导体 ZnO 因具有高氧化还原电位且安全无毒已被广泛用于降解有机污染物. 然而, ZnO 的带隙(3.37 eV)太宽, 致使其光响应范围小、光源利用率低, 且 ZnO 具有电子和空穴易复合、量子效率低等缺陷. 大量研究表明, 采用 Fe^[1-2]、Cd^[3]、Co^[4-5]、Cr^[6]、Cu^[7]、Mn^[8]、Mg^[9] 等金属离子掺杂可改变 ZnO 的电子能带结构, 从而拓宽 ZnO 的光谱吸收范围, 提高纳米 ZnO 对太阳光的利用率和光催化活性. 钴是一种过渡金属, Co²⁺ 的半径略小于 Zn²⁺ 的半径, 可以取代 Zn²⁺ 进入到 ZnO 的晶格中, Co²⁺ 未充满的 d 轨道与氧化锌的电子发生 s-d 和 p-d 掺杂可以改变 ZnO 电子能带结构, 使其在可见光范围内有强烈的吸收峰^[10]. 欧阳林莉

等^[11] 利用直接沉淀法制备出钴掺杂 ZnO 的纳米材料, 研究发现 Co²⁺ 掺杂提高了 ZnO 的可见光吸收能力, 在钨灯下能对黄药进行光催化降解, 当钴掺杂摩尔分数为 5%, 反应 150 min 时对黄药降解率为 95%. Xu Chao 等^[12] 采用水热法合成了可见光光催化性能活性增强的 Co/ZnO, 当 Co 掺杂摩尔分数为 3% 时, 反应 240 min 后对甲基橙的降解率为 78%, 与未掺杂的 ZnO 相比, 降解率提高了 26%. 近年来, 通过简单的生物模板法制备具有模板物形貌特点的复合功能材料已成为研究热点. 闽北地区竹资源丰富, 竹材加工过程中会产生大量的竹材剩余物, 如竹屑、竹纤维等. 竹纤维中的纤维素表面含有大量的羟基, 羟基与金属离子产生络合作用使得大量的金属离子被吸附在竹纤维的表面, 通过煅烧去除模板后即可得到复制了竹纤维形貌的功能材料. 以竹纤维为模板制备具有特殊性能的复合材料已成为竹材剩余物循环利用的一种有效途径, 该方法具有操作简单、能耗低、来源广泛等优点.

本文以竹材剩余物竹纤维为生物模板制备了具有中空结构的纤维状 Co/ZnO 复合材料, 考察了煅烧时间与 Co 掺杂量对该材料在太阳光下光催化降解亚甲基蓝性能的影响.

收稿日期: 2019-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(51406141), 福建省中青年教师教育科研课题(JAT170592, JAT180551), 福建省大学生创新创业训练(201910397021)和福建省生态产业绿色技术重点实验室开放基金(WYKF2019-11)资助项目.

作者简介: 简绍菊(1985-), 女, 江西新余人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料研究. E-mail: jianshaoju@126.com

1 实验部分

1.1 主要仪器

DF-401S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; UV-4100 紫外-可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; SC-2546 低速离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; KSL-1200X 高温箱式电阻炉, 合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 主要试剂

二水合乙酸锌(A. R.), 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇(A. R.), 西陇科学股份有限公司; 六水合硝酸钴(A. R.), 西陇科学股份有限公司; 亚甲基蓝(A. R.), 国药集团化学试剂有限公司。

1.3 Co/ZnO 复合纳米材料的制备

在无水乙醇中加入一定质量的二水合乙酸锌, 于 50 °C 下磁力搅拌至其完全溶解。另称取一定质量的六水合硝酸钴(Co 和 ZnO 的摩尔分数分别控制为 0%、1.0%、2.0%、3.0% 和 4.0%) 溶解于少量去离子水中, 然后将上述 2 种溶液混合均匀, 得到均一的混合盐溶液。将 1.5 g 生物模板竹纤维置于上述混合盐溶液中浸泡 2 h 后取出, 自然风干, 得到前驱物 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{竹纤维}$ 。将该前驱物置于马弗炉中程序升温至 600 °C, 恒温一定时间(1、2、3、4 h), 然后冷却至室温, 获得 Co/ZnO 复合材料- x - y , 其中 x 为 Co 的摩尔分数, y 为煅烧时间。

1.4 催化剂的太阳光光催化活性评价

分别配制质量分数为 1、2、3、4、5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液, 利用 UV-4100 紫外-可见分光光度计在亚甲基蓝的最大吸收波长 $\lambda = 663 \text{ nm}$ 处测定吸光度, 以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 线性拟合得到亚甲基蓝的标准曲线回归方程为 $y = 0.1869x + 0.0051$, $R^2 = 0.9991$ 。将一定量 Co/ZnO 催化剂置于 100 mL 质量分数为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中, 避光磁力搅拌 60 min 使溶液达到吸附-脱附平衡, 在太阳光照射下(武夷山地区 10 月, 9:00 ~ 16:00, 相同因素的考察在同一天同一时段进行)进行光催化活性测试。每隔一定时间取样, 离心分离, 使用紫外-可见分光光度计测定上层清液中亚甲基蓝的吸光度, 通过亚甲基蓝的标准曲线回归方程计算此时溶液中亚甲基蓝的浓度, 利用公式 $\eta = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ 计算降解率, 其中 η 为亚甲基

蓝降解率(%); C_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 为 t 时刻亚甲基蓝溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 前驱物的 TG-DTG 分析

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{竹纤维}$ 的 TG-DTG 曲线见图 1。由图 1 可知, 从室温到 200 °C 的样品质量损失约为 5%, 是由水和残留溶剂挥发而导致的。而在 200 ~ 350 °C 范围内的质量损失则是因为前驱物中硝酸钴和醋酸锌发生了分解; 在 350 ~ 450 °C 范围内的质量损失是模板分解所引起的。高于 450 °C 样品质量基本保持不变, 这说明生物模板竹纤维、硝酸钴和醋酸锌均已分解完全。

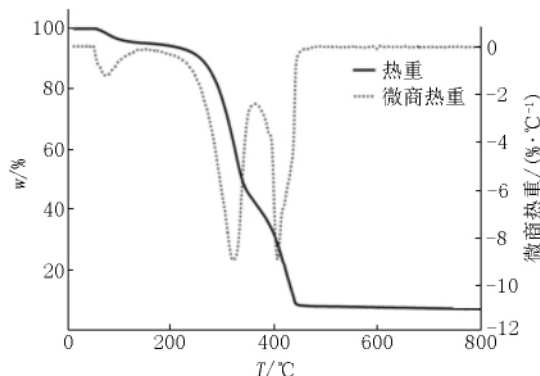


图 1 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{竹纤维}$ 的 TG-DTG 曲线

2.2 XRD 表征

使用 XRD 研究纯 ZnO 和 Co/ZnO 复合材料-4.0-2 的晶体结构, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 所有样品的谱图基本相同, 在 2θ 为 31.6°、34.4°、36.2°、47.7°、56.7°、62.8°、66.5°、67.9° 和 69.2° 处的衍射峰分别归属于六方晶系纤锌矿氧化锌(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112) 和 (201) 的晶面, 与 JCPDS 卡 No. 36-1451 相吻合。此外, 在 Co/ZnO 的 XRD 图谱上没有出现氧化钴的衍射峰, 且 ZnO 在 2θ 为 36.2°(见图 2 的插图) 处衍射峰略微移动到了更高的值, 这可能是因为 Co^{2+} 的半径(0.056 nm) 小于 Zn^{2+} 的半径(0.060 nm)^[13], Co^{2+} 已经进入到了 ZnO 晶体中。

2.3 形貌分析

用扫描电镜分别对 600 °C 煅烧不同时间制备的 Co/ZnO 复合材料-2.0-1、Co/ZnO 复合材料-2.0-2、Co/ZnO 复合材料-2.0-3 和 Co/ZnO 复合材料-2.0-4 的形貌进行观察分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可

知,煅烧时间对 Co/ZnO 复合材料的形貌影响显著. Co/ZnO 复合材料-2.0-1 由于煅烧不够完全,模板物并没有完全除去,复合材料承袭了竹纤维的纤维状形貌结构但并没有呈现完整的中空结构. Co/ZnO 复合材料-2.0-2、Co/ZnO 复合材料-2.0-3 和 Co/ZnO 复合材料-2.0-4 具有中空结构,且纤维由大量的纳米颗粒堆砌而成,提高了催化剂和亚甲基蓝染料分子的反应面积,有利于光催化反应的进行. 然而,随着煅烧时间的增加,复合材料中的颗粒出现团聚现象,颗粒的尺寸逐渐增大,导致材料的比表面积降低,从而影响材料的光催化活性.

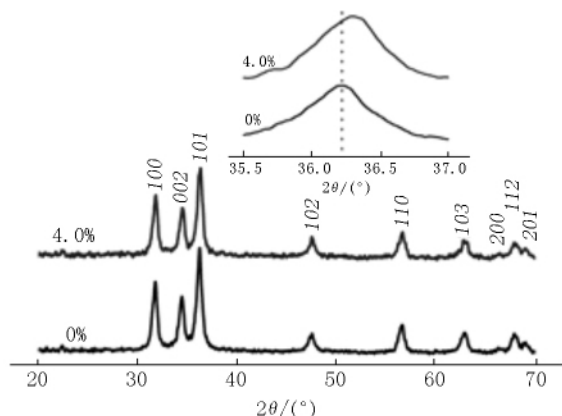


图2 ZnO 和 Co/ZnO 复合材料-4.0-2 的复合材料的 XRD 谱图

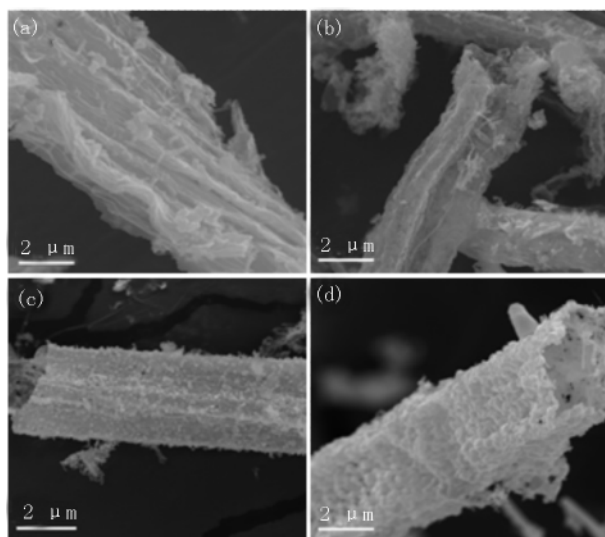


图3 Co/ZnO 复合材料-2.0-1 (a)、Co/ZnO 复合材料-2.0-2 (b)、Co/ZnO 复合材料-2.0-3 (c) 和 Co/ZnO 复合材料-2.0-4 (d) 的 SEM 图

2.4 光催化性能分析

2.4.1 不同煅烧时间影响 图4 是竹纤维在混合盐溶液中浸泡 2 h 后获得的前驱体经 600 °C 煅烧不同时间制得的 Co/ZnO 复合材料-2.0-y 对亚甲基蓝的降解曲线图. 由图4 可知,煅烧时间对复合材料的

光催化活性影响显著. Co/ZnO 复合材料-2.0-2 的光催化活性最高,催化速率最快,在太阳光照射 420 min 后对亚甲基蓝的降解率可达 91.29%. 煅烧 1、3、4 h 制得的催化剂,在太阳光照射 420 min 后对亚甲基蓝的降解率分别为 85.61%、87.53%、80.34%. 这可能是因为煅烧时间过短,竹纤维模板物去除得不完全,复合材料的比表面较小,与亚甲基蓝分子的反应面积较小,因此光催化性能相对更低;煅烧时间过长,复合材料表面形态虽呈中空状,但组成复合材料的纳米颗粒发生团聚尺寸增大,同样使得催化剂的有效比表面积减小,从而降低了光催化活性.

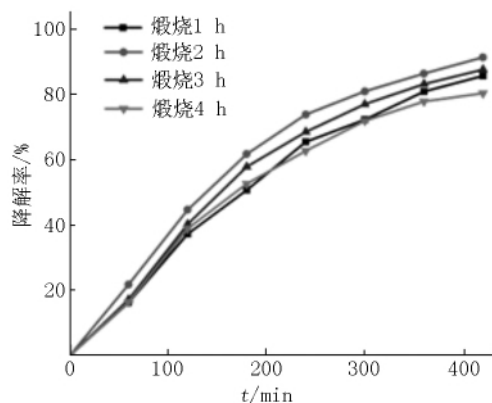


图4 煅烧时间对 Co/ZnO 复合材料-2.0-y 降解性能的影响

2.4.2 Co 掺杂量对催化效果的影响 在亚甲基蓝中分别加入 20 mg Co/ZnO 复合材料-x-2,考察 Co 掺杂量对 Co/ZnO 复合材料-x-2 降解性能的影响,结果如图5 所示. 由图5 可知,纯 ZnO 对亚甲基蓝的降解率为 72.15%,随着 Co 掺杂量的提高,Co/ZnO 复合材料对亚甲基蓝的降解率呈先提高后降低的趋势. 当 Co 掺杂摩尔分数为 2.0% 时的降解率最高,为 91.29%;而当 Co 掺杂摩尔分数分别为 1.0%、3.0% 和 4.0% 时的 Co/ZnO 复合材料对亚甲基蓝降解率分别为 85.29%、88.79% 和 85.02%,均高于纯 ZnO 的降解率. 这表明 Co 的掺杂可以提高 ZnO 的太阳光催化活性.

光催化降解有机染料的反应是一个多相表面反应的过程,可采用一级动力学方程 $\ln(C_0/C_t) = kt$ 来描述^[14]. 不同 Co 掺杂量的复合材料对亚甲基蓝的一级反应动力学曲线如图6 所示,其动力学方程及相关系数如表1 所示. 由表1 可知,光催化速率常数大小依次为 Co/ZnO 复合材料-2.0-2 > Co/ZnO 复合材料-3.0-2 > Co/ZnO 复合材料-1.0-2 > Co/ZnO 复合材料-4.0-2 > ZnO,拟合的相关系数 R^2 在 0.977 39 ~ 0.999 03 范围内,拟合结果可信度较高.

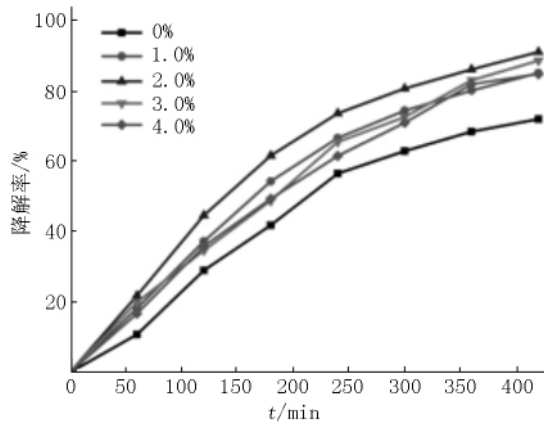


图5 Co 掺杂量对 Co/ZnO 复合材料-2 降解性能的影响

可见,当 Co 掺杂摩尔分数小于 2.0% 时,光催化速率常数随着 Co 掺杂量的增加而提高,当 Co 掺杂摩尔分数为 2.0% 时光催化速率常数最大,而后随着 Co 掺杂摩尔分数的继续提高而逐渐降低,但均高于纯 ZnO 的光催化速率常数. 主要原因可能是纯 ZnO 的吸收光谱吸收带强度位于 365 nm 左右,而掺 Co 的氧化锌由于 Co^{2+} 取代纤锌矿型结构里的 Zn^{2+} ,且 Co 存在半充满的 4d 电子层,价带电子与 Co^{2+}

的 d 轨道电子发生 s-d 和 p-d 杂化作用^[15],导致掺 Co 的 ZnO 吸收带向可见光移动,使得 ZnO 的禁带宽度边缘发生红移,禁带宽度变窄,从而提高了对太阳光的利用率^[16-18]. 然而,当 Co 掺杂量过多时,一方面 Co^{2+} 因捕获载流子的捕获位间距离缩小而演变成电子-空穴的复合中心;另一方面 Co 覆盖在 ZnO 表面,使 ZnO 的有效面积减少,有的甚至占据 ZnO 的活性位点,反而降低了 ZnO 的光催化性能^[12,19-20].

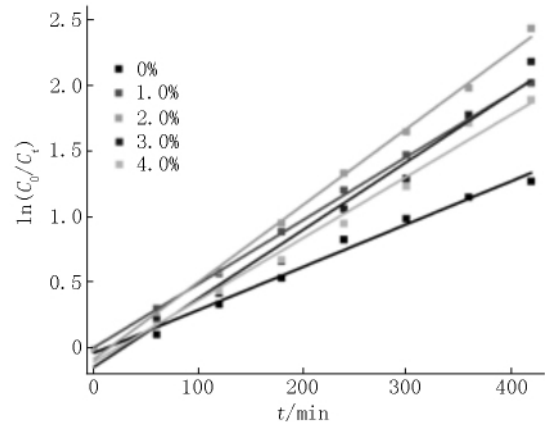


图6 一级动力学拟合曲线

表1 光催化反应动力学参数及降解效率

样品	动力学方程	R^2	降解率/%
ZnO	$0.003\ 26t - 0.025\ 52$	0.987\ 85	72.15
Co/ZnO 复合材料-1.0-2	$0.004\ 83t + 0.015\ 70$	0.999\ 03	85.29
Co/ZnO 复合材料-2.0-2	$0.005\ 83t - 0.070\ 39$	0.996\ 86	91.29
Co/ZnO 复合材料-3.0-2	$0.005\ 19t - 0.131\ 32$	0.977\ 39	88.79
Co/ZnO 复合材料-4.0-2	$0.004\ 69t - 0.094\ 14$	0.985\ 66	85.02

3 结论

以生物质竹纤维为模板,通过简单的浸渍、干燥和煅烧制备了 Co 掺杂摩尔分数为 0% ~4% 的微米级中空纤维状 Co/ZnO 复合材料. 考察了煅烧时间和 Co 掺杂量对 Co/ZnO 复合材料的太阳光催化效果的影响. 结果表明:煅烧时间和 Co 掺杂量对复合材料的光催化活性均有影响;Co 掺杂可以提高 ZnO 对亚甲基蓝的降解效率. 当 Co 掺杂摩尔分数为 2.0% 时,600 °C 煅烧 2 h 制备的 Co/ZnO 复合材料在太阳光下对亚甲基蓝的降解率最高. Co/ZnO 复合材料在有机污染物的光催化脱色中具有潜在的应用价值.

4 参考文献

[1] Shakil M R, El-Sawy A M, Tasnim H, et al. Single-doped and multidoped transition-metal(Mn, Fe, Co, and Ni) ZnO

and their electrocatalytic activities for oxygen reduction reaction [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57 (16) : 9977-9987.

[2] Yu Xiaohong, Meng Dawei, Liu Changzhen, et al. Enhanced photocatalytic activity of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized via a two-step sol-gel method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25 (9) : 3920-3923.

[3] Mahmoud M S, Ahmed E, Farghali A A, et al. Influence of Mn, Cu, and Cd-doping for titanium oxide nanotubes on the photocatalytic activity toward water splitting under visible light irradiation [J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 2018, 554: 100-109.

[4] Šutka A, Käämbre T, Pärna R, et al. Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts [J]. Solid State Sciences, 2016, 56: 54-62.

[5] Patel P P, Hanumantha P J, Velikokhatnyi O I, et al. Nitrogen and cobalt Co-doped zinc oxide nanowires-viable photoanodes for hydrogen generation via photoelectrochemical water splitting [J]. Journal of Power Sources, 2015, 299: 11-24.

- [6] Wu Changle, Shen Li, Zhang Yongcai, et al. Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(12): 1794-1796.
- [7] Wu Changle, Shen Li, Zhang Yongcai, et al. Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2012, 74: 236-238.
- [8] Achouri F, Corbel S, Balan L, et al. Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis [J]. *Materials and Design*, 2016, 101: 309-316.
- [9] Mahmood M A, Baruah S, Dutta J. Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130(1/2): 531-535.
- [10] Johnson C A, Cohn A, Kaspar T, et al. Visible-light photoconductivity of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ and its dependence on Co^{2+} concentration [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(12): 125203.
- [11] 欧阳林莉, 肖奇, 王志坚, 等. 钴掺杂氧化锌纳米材料的制备、表征及可见光光催化性能研究 [J]. *湖南有色金属*, 2010, 26(4): 34-37.
- [12] Xu Chao, Cao Lixin, Su Ge, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 497(1/2): 373-376.
- [13] Yuhas B D, Zitoun D O, Pauzauskie P J, et al. Transition-metal doped zinc oxide nanowires [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45(3): 420-423.
- [14] 高晓明, 代源, 张裕, 等. 球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 制备及其可见光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33: 455-462.
- [15] Kim Y D, Cooper S L, Klein M V, et al. Spectroscopic ellipsometry study of the diluted magnetic semiconductor system $\text{Zn}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})\text{Se}$ [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1994, 49(3): 1732-1742.
- [16] Kuriakose S, Satpati B, Mohapatra S. Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(25): 12741-12749.
- [17] 牛凤兴, 陈晨, 陈钰, 等. 水热法制备 Co/ZnO 及其光催化降解邻苯二酚的研究 [J]. *现代化工*, 2018, 38(8): 99-104.
- [18] 蔡磊, 翟保改, 徐月华, 等. 可见光下钴掺杂氧化锌光催化活性的调控 [J]. *现代化工*, 2019, 39(6): 89-94.
- [19] Lu Yongchun, Lin Yanhong, Wang Dejun, et al. A high performance cobalt-doped ZnO visible light photocatalyst and its photogenerated charge transfer properties [J]. *Nano Research*, 2011, 4(11): 1144-1152.
- [20] Ben Ameer S, BelHadjltaief H, Duponchel B, et al. Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and in doped ZnO thin films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations [J]. *Heliyon*, 2019, 5(6): e01912.

The Preparation of High Performance Cobalt-Doped ZnO Sunlight Catalyst by Biomass Template Method

JIAN Shaoju^{1,2,3}, GUO Kaiyun¹, YANG Weisen^{1,2,3}, MA Fangfang^{1,2}

(1. School of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan Fujian 354300, China;

2. Science and Technology Innovation Public Service Center, Minbei Bamboo Industry, Wuyishan Fujian 354300, China;

3. Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan Fujian 354300, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic efficiency of sunlight, Co-doped ZnO composites with different Co doping concentrations (0% ~ 4.0% mole fraction) are prepared by immersion-thermal conversion method, using two zinc acetate hydrate and six cobalt nitrate hydrate as raw materials and bamboo fibers as template. The prepared Co/ZnO composites are characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG). The effects of calcining time of precursor and Co doping content on the photocatalytic activity of Co/ZnO composites are investigated under sunlight. The results show that the Co/ZnO composite with 2.0% Co addition prepared by immersing the precursors for 2 h at 600 °C for 2 h have the best photocatalytic effect on the degradation of methylene blue, and the degradation rate is 91.29%. Co doping can increase the photocatalytic speed and degradation rate of zinc oxide.

Key words: Co-doped ZnO; biotemplate; photocatalytic activity; sunlight

(责任编辑: 刘显亮)