

光还原法制备 Pd/ZnO 及其光催化脱色性能研究

卢燕, 钟俊波, 李建章*, 曾俊, 贺进进

(绿色催化四川省高校重点实验室, 四川理工学院 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 用光还原法制备了 Pd/ZnO 光催化剂(Pd/Zn 原子比分别为 1/100、2/100 和 3/100), 以甲基橙为模拟有机污染物, 对催化剂的光催化脱色性能进行了考察。光催化剂用 XRD、紫外-可见漫反射和表面光电压谱仪进行了表征, 结果表明: 当 Pd 沉积量为 2/100(Pd/Zn)时电子-空穴分离效应最高, 且光催化脱色活性最高; 沉积 Pd 后 ZnO 在可见光区的吸收增强; 高的电子-空穴分离效应有利于提高 ZnO 光催化活性。

关键词: 物理化学; ZnO; Pd; 异质结; 光催化

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0017-03

Photocatalytic Activity of Pd/ZnO Prepared by Photodeposition Method

LU Yan, ZHONG Junbo, LI Jianzhang*, ZENG Jun, HE Jinjin

(Key Laboratory of Green Catalysis of Higher Education Institutes of Sichuan, College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

Abstract: ZnO and Pd/ZnO photocatalysts with different molar ratio of Pd/Zn (1/100, 2/100 and 3/100) were prepared by photodeposition method. Photocatalysts prepared were studied by X-ray diffraction (XRD), UV/Vis diffuse reflectance (DRS) and surface photovoltage spectra (SPS) techniques. The results show that 2/100 (Pd/Zn) prepared has the highest photoinduced charge separation rate. XRD results indicate that no peaks of Pd are detected in the 2θ region from 20° to 60° . Pd/ZnO absorbs much more light than ZnO in the visible light region. Among all of the photocatalysts prepared, the 2/100 (Pd/Zn) sample possesses the best photocatalytic activity. High photoinduced charge separation rate is beneficial to the photocatalytic activity of ZnO.

Key words: physical chemistry; ZnO; Pd; Heterojunction; photocatalysis

纳米 ZnO 是一种自激活的半导体材料^[1], 室温下禁带宽度为 3.27 eV, 激子束缚能为 60 meV, 这就使得纳米 ZnO 成为性能优异的光催化剂。但是纳米 ZnO 光催化剂具有较快的电子-空穴复合率和较低量子产率^[2], 为了克服这一缺点, 人们采取了各种措施, 其中在 ZnO 表面沉积贵金属是行之有效的方法之一^[3-4]。将适量的贵金属负载在 ZnO 半导

体上面, 可以形成肖特基结(金属与半导体构成的异质结), 使光照后生成的电子和空穴分别定域在贵金属和半导体光催化剂上, 发生分离, 然后电子和空穴各自在不同的位置上发生氧化-还原反应^[5], 从而提高光化活性。本文用光还原法制备了 Pd/ZnO 光催化剂, 以甲基橙为模拟有机污染对制备催化剂的光催化脱色性能进行了考察。

收稿日期: 2012-12-22

基金项目: 四川省教育厅基金(No.09ZZ016)、四川理工学院博士启动基金(No.2010XJKRL007)和绿色催化四川省高校重点实验室开放课题(LYJ1102)资助。

第一作者: 卢燕, 女, 副教授, 研究方向: 光催化研究。E-mail: luyansichuan@yahoo.com.cn

*通讯作者: 李建章, 男, 博士, 教授, 研究方向: 光催化研究。E-mail: lyl63@sina.com

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Zn(NO₃)₂·6H₂O、碳酸铵、氨水、甲基橙和65%浓硝酸(均为分析纯); Pd(NO₃)₂溶液(20 mg/mL); 二次去离子水; 30 W医用杀菌灯(主波长为254 nm)。

DX-2600 型 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司); TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 756PC 紫外可见分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); AA2630 原子吸收分光光度计(北京朝阳华洋分析仪器有限公司); SSA-4200 型孔隙比表面分析仪(北京彼奥德电子有限公司); TDL-5-B 台式离心机(湖南新科科学仪器有限公司); SGY-II 型光化学反应仪(开封市宏兴科教仪器厂); 微型实验室喷雾干燥机(济南奥诺能源科技有限公司)。

1.2 催化剂的制备及表征

将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 配制成 1 mol/L 的溶液, 再加入适量浓硝酸, 以 3 mol/L (NH₄)₂CO₃+3 mol/L NH₃·H₂O 为沉淀剂, 将 Zn(NO₃)₂ 溶液和沉淀剂溶液恒流混合, 通过调节流速控制沉淀反应 pH 值为 6.0, 得到白色沉淀, 沉淀经抽滤、洗涤和喷雾干燥得到白色前驱体。将前驱体于 300℃ 煅烧 2 h 得到 ZnO 样品。样品比表面为 34 m²/g。

Pd/ZnO 光催化剂按光还原法制备, 步骤为: 称取 2 g ZnO 于 200 mL 去离子水中, 加入 Pd(NO₃)₂ 溶液, 使 Pd/Zn 原子比分别为 0、1/100、2/100 和 3/100。磁力搅拌, 医用杀菌灯光照 1 h, 经过滤后(滤液用原子吸收分光光度计分析未检测到 Pd, 表明 Pd 已经全部沉积到 ZnO 表面), 将固体于 100℃ 烘干。制得 Pd/Zn 原子比为 0、1/100、2/100 和 3/100 的催化剂分别记为 P0Z、P1Z、P2Z 和 P3Z。

X 射线衍射仪(XRD)辐射源为 Cu K_α, λ=1.5406 nm, 电流 25 mA, 管压 40 kV, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 10°~90°。紫外-可见漫反射在 TU-1901 紫外可见分光光度计上测定, 以硫酸钡作为参考。样品的表面光电压(SPV)测量参照文献^[6-7]进行。

1.3 实验方法

光催化脱色反应在 SGY-II 型光化学反应仪上进行。在石英试管中加入 50 mg Pd/ZnO 光催化剂及 50 mL 甲基橙溶液(浓度为 10 mg/L), 接通冷凝水, 开启旋转开关使石英试管旋转, 打开光源进行光照(光源为 500 W 高压汞灯, 主波长为 365 nm, 灯置于光化学反应仪中心, 光源与石英试管距离为 10 cm)。高

压汞灯光照 1 h, 离心分离(4000 r/min)后取上清液在 460 nm 处分析测定, 甲基橙溶液浓度与吸光度的关系符合朗伯-比尔定律。

所有数据测试 3 次取平均值。甲基橙脱色率 $\eta=(C_0-C)/C_0 \times 100\%$, η 为光照 1 h 后甲基橙脱色率, C_0 为起始时刻甲基橙浓度, C 为光照 1 h 后甲基橙溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

所制备光催化剂的 XRD 图谱见图 1。由图 1 可知, 3 个样品的各个衍射峰均与标准六方晶型氧化锌的衍射峰(JCPDS NO. 52664)一致, 表明所制备的样品均为六方晶型。在衍射图上无其它物相存在, 样品纯度较高, 说明前驱体分解完全。XRD 图谱进一步显示未检测到 Pd, 这归因于 Pd 在 ZnO 表面高度分散或者 Pd 含量太低。

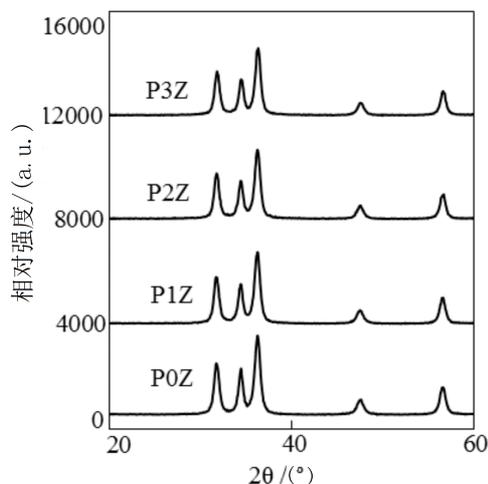


图 1 催化剂的 X 射线衍射谱图
Fig.1 XRD patterns of photocatalysts

光催化剂的紫外-可见漫反射如图 2 所示(由于 P1Z、P2Z 和 P3Z 的紫外-可见漫反射图谱相互重叠, 故只列出 P2Z 的紫外-可见漫反射图谱)。由图 2 可以看出, 催化剂在可见光区的吸收增强, 这是因为随着 Pd 沉积量的增加, 催化剂颜色由白色逐渐变为灰色、黑色。随着 Pd 沉积量增加, 在可见光区吸收的差异越来越小。光催化剂在可见光区的吸收增强并不意味着 Pd/ZnO 光催化剂可以用可见光激发, 该结果可以从 SPV 结果得到印证。

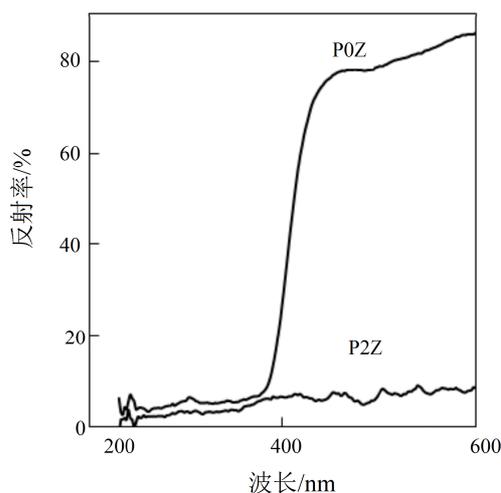


图 2 催化剂的紫外-可见漫反射谱图

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of photocatalyst

在 SPS 测量过程中 ITO 导电玻璃可以吸收波长低于 330 nm 的光, 从而使 SPS 的信号减弱甚至没有信号。光催化剂的 SPS 谱图如图 3 所示。

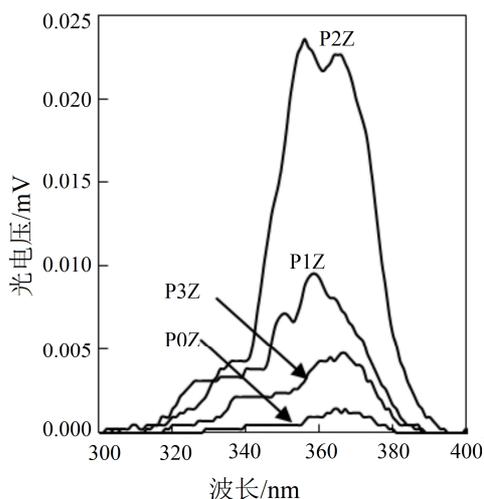


图 3 光催化剂的的表面光电压谱图

Fig.3 SPS spectrum of photocatalysts

由图 3 可以看出光催化剂在 360~370 nm 显示明显响应峰, 这归因于电子从价带跃迁至导带和 ZnO 的能带结构。根据 SPS 测试原理, 强的 SPS 响应峰对应于高的光生电荷分离效应。因此, 可以确认 P2Z 具有最高的电荷分离速率, P0Z 具有最低的电荷分离速率。适量 Pd 沉积在 ZnO 表面可以有效的抑制电子-空穴的复合, 提高光催化活性。过多的 Pd 反而会成为电子-空穴的复合中心, 不利于电子-空穴的有效分离。SPS 结果还表明 Pd/ZnO 光催化剂在可见光区没有光电压信号, 这表明 Pd/ZnO

不能用可见光激发。在紫外-可见漫反射图(图 2)中 P2Z 在可见光区吸收的增强主要是由光催化剂颜色引起的。

2.2 光催化活性

以制备的光催化剂对甲基橙溶液进行脱色反应, 光照 1 h 后的甲基橙脱色率见图 4。

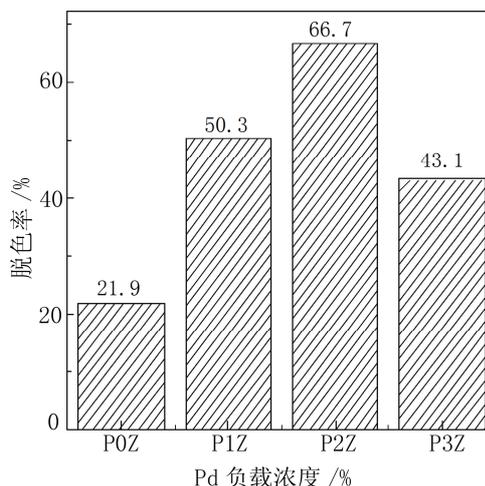


图 4 催化剂对甲基橙的脱色率(60 min)

Fig.4 Removal of methyl orange solution photolyzed for 60 min

从图 4 可以看出, Pd 沉积量为 2/100(Pd/ZnO)时光催化活性最好, 且在实验范围内负载型光催化剂活性均高于 ZnO。影响光催化活性的包括催化剂的比表面、晶粒大小、表面状态和光生载流子的分离效应等, 光催化活性是这些因素综合作用的结果。在本文中, 当 Pd 沉积量为 2/100 (Pd/Zn)时光催化活性最好, 这与其具有相对较高的电子-空穴分离效应有关。

3 结论

利用光还原制备了 Pd/ZnO 光催化剂, 在实验范围内沉积 Pd 可以抑制光生载流子的快速复合, 其中 Pd 沉积量为 2/100(Pd/Zn)时电子-空穴分离效应最高; 在 ZnO 表面沉积 Pd 后的 XRD 未检测到 Pd; 沉积 Pd 后光催化剂在可见光区吸收增强, 但不能用可见光激发。对甲基橙的脱色实验结果显示 Pd 沉积量为 2/100(Pd/Zn)时, 具有最好的催化活性, 对甲基橙的脱色率是 ZnO 对甲基橙脱色率的 3 倍多。

参考文献:

- [1] Wang C, Li Q, Mao B, et al. A different chemical route to

(下转第 23 页)