引用格式:杨静,赵素素,王美燕,等. 溶致液晶模板法制备纳米 ZnO 及其对亚甲基蓝的光催化性能[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2019,38(2):49-56.
YANG Jing,ZHAO Susu,WANG Meiyan,et al. Preparation of ZnO nanoparticles by lyotropic liquid crystal and photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science),2019,38(2):49-56.

溶致液晶模板法制备纳米 ZnO 及其对亚甲基蓝的光催化性能

杨　静,赵素素,王美燕,刘洋洋,武博文
(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘　要:以十二烷基硫酸钠/正戊醇/水三元体系制备层状溶致液晶,并以此为模板,结合均匀沉淀法制备了颗粒尺寸在 20～50 nm 的 ZnO 球形颗粒,并研究了其光催化活性。结果表明:以溶致液晶为模板制备的纳米 ZnO 颗粒,结构稳定且无杂质出现,与无模板 ZnO 相比具有更大的比表面积和更窄的禁带宽度;紫外光照射 150 min,对亚甲基蓝溶液的光催化降解率达到 89%,说明以溶致液晶为模板制备的纳米 ZnO 颗粒具有更好的光催化性能。

关键词:溶致液晶;层状相;纳米 ZnO;光催化;亚甲基蓝

中图分类号:X522　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1672-3767(2019)02-0049-08
DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2019.02.006

Preparation of ZnO nanoparticles by lyotropic liquid crystal and photocatalytic degradation of methylene blue

YANG Jing, ZHAO Susu, WANG Meiyan, LIU Yangyang, WU Bowen
(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: The lamellar lyotropic liquid crystal (LLC), prepared by anionic surfactant sodium dodecyl sulfate(SDS)/1-pentanol/water system, was used as the template for the preparation of ZnO nanoparticles of 20～50 nm with a homogeneous precipitation method and its photocatalytic activity was studied. The results show that the obtained ZnO nanoparticles exhibit the advantages of high purity and structural stability and display higher specific surface area and narrower band gap than the ZnO species prepared without template. When used as the catalyst for the photodegradation of methylene blue, the LLC-template ZnO materials have the highest degradation of 89% after 150 minutes' irradition under the xenon lamp, illustrating the good photocatalytic performance of the LLC-template ZnO nanoparticles as a promising photocatalyst candidate for the degradation of methylene blue.

Key words: lyotropic liquid crystal; lamellar phase; ZnO nanoparticles; photocatalytic activity; methylene blue

利用光催化降解水中污染物具有节能、环保、高效等优点,是一种公认的行之有效的处理方法[1-2]。其

收稿日期:2018-08-02
基金项目:国家自然科学基金-煤炭联合基金重点支持项目(U1261205);青岛经济技术开发区重点科技发展计划项目(2013-1-66);青岛市建设事业科技发展项目(JK2013-9)
作者简介:杨　静(1969—),女,山东泰安人,教授,博士,主要从事抑尘剂及降尘剂的制备及应用研究.
E-mail:kdyangjing@163.com

中,光催化剂的选择影响着光催化技术的应用,半导体光催化剂具有较高的催化活性、较彻底的降解性、较广的适用范围,逐渐受到研究者的重视。半导体氧化物 TiO_2 因其成本较低、化学稳定性较好等优点而成为近几十年来研究最多的化合物[3-5]。与 TiO_2 相比,ZnO 作为一种 n 型半导体氧化物,具有与 TiO_2 相似的禁带宽度(3.37 eV)和更大的激子结合能(60 meV)[6],在纳米传感器[7]、涂料[8]等诸多方面应用广泛。在光催化领域,ZnO 因具有较多的表面反应活性中心,在较广的太阳光谱范围内表现出较高的吸收能力而成为 TiO_2 的有效替代品[9],一维纳米 ZnO 具有与 TiO_2 相当甚至更高的光催化活性[10-11]。

模板法经常被应用于制备与模板结构相似或互补的纳米材料[12],而作为软模板的溶致液晶因其通用性强、易于控制,且在分子水平上的有序性和迁移性而逐渐受到重视。溶致液晶作为表面活性剂与水的自组装体系,在亲水基与疏水基之间存在几个到几十纳米尺寸范围的不同性质的空间区域,可作为微反应器合成纳米粒子。表面活性剂与溶剂界面之间存在一定的相互作用,可调控和引导纳米粒子的合成,对纳米粒子的形貌有一定的影响。利用溶致液晶模板已成功合成了 Pt[13]、Ag[14]、CdS[15]、TiO_2[16]、SiO_2[17] 等纳米材料,但是鲜有利用溶致液晶制备纳米 ZnO 的研究。

本研究利用十二烷基硫酸钠/正戊醇/水三元体系层状溶致液晶为模板,结合均匀沉淀法制备纳米 ZnO 颗粒,并利用 X 射线衍射(X-ray diffractomer,XRD)、能量色散谱仪(energy dispersive spectrometer,EDS)、扫描电镜(scanning electron microscope,SEM)、红外光谱(infrared spectrometer,FT-IR)等手段对其结构进行表征,同时对其光催化降解亚甲基蓝溶液的性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1) 试剂:十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate,SDS),AR,天津祥瑞鑫化工有限公司;正戊醇($C_5H_{11}OH$,AR),成都市科龙化工试剂厂;硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;氨水(AR),成都市科龙化学品有限公司;亚甲基蓝(methylene blue ,MB),天津市大茂化学试剂厂。

2) 仪器:H-800 偏光显微镜(polarizing microscope,POM);Rigaku Utima IV X 射线衍射仪;SIGMA 500 蔡司扫描电镜;JEM-2100 透射电子显微镜(transmission electron microscope,TEM);Nicolet 380 红外光谱仪;麦克 ASAP 2460 全自动比表面积与孔隙度分析仪;Hitachi UH 4150 型紫外-可见-近红外分光光度计。

1.2 层状液晶模板法制备纳米 ZnO

根据文献[18],按 $m(SDS):m(C_5H_{11}OH):m(H_2O)=5:5:10$ 制备 $SDS/C_5H_{11}OH/H_2O$ 层状溶致液晶;然后,以 0.5 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液和 1 mol/L 的氨水分别代替体系中的水按照一定比例与 SDS 和 $C_5H_{11}OH$ 混合,进行 POM 和 XRD 表征,在 35 ℃条件下保温 2 h 后,两相混合,超声分散使其接触更加均匀,陈化 2 h,利用去离子水和无水乙醇交替洗涤沉淀物,经干燥、煅烧后可得到纳米 ZnO 颗粒。

1.3 纳米 ZnO 光催化性能研究

以亚甲基蓝溶液的降解率为指标,考察纳米 ZnO 的光催化性能。将 20 mg 纳米 ZnO 加入到 50 mL 亚甲基蓝溶液中,暗处理 60 min,紫外光下照射 180 min,每隔 30 min 取一次样,进行离心分离,取上清液,利用分光光度计测其吸光度值。亚甲基蓝溶液的降解率

$$D_t=\frac{A_0-A_t}{A_0}\times 100\% \text{ 。}$$

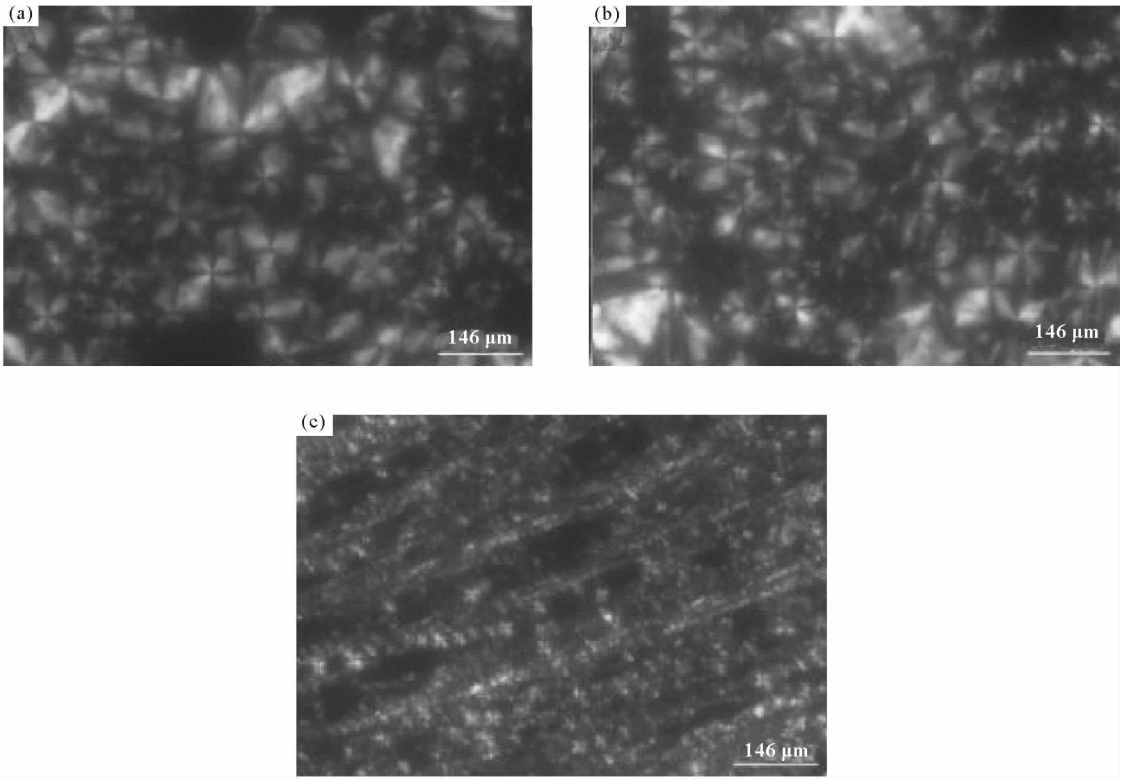
其中,A_0 为亚甲基蓝溶液的初始吸光度值,A_t 为反应时间为 t 时亚甲基蓝溶液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 溶致液晶的 POM 表征和 XRD 表征

图 1(a)为 $SDS/C_5H_{11}OH/H_2O$ 三元体系溶致液晶 POM 图,图中显示为层状液晶典型的十字花纹织构,说明在该比例下所形成的为层状溶致液晶,以 $Zn(NO_3)_2$ 溶液(图 1(b))和氨水(图 1(c))分别代替水与 SDS 和 $C_5H_{11}OH$ 混合后,同样观察到层状液晶典型十字花纹织构,说明以 0.5 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液和

1 mol/L 的氨水代替体系中的水在一定比例下同样可形成层状液晶。

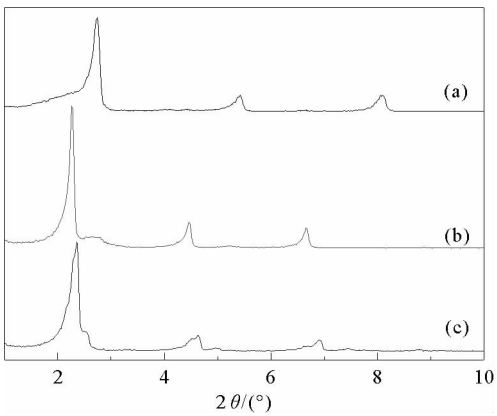


(a)—水体系;(b)—$Zn(NO_3)_2$ 体系;(c)—氨水体系

图 1　不同体系构建的层状相溶致液晶 POM 图

Fig. 1　POM images of layered lyotropic liquid crystals compose of different systems

图 2 则给出了三种体系的 XRD 谱图。图 2(a)所示为溶剂水体系所形成的溶致液晶 XRD 谱图,可见该体系 XRD 图中出现了三级衍射峰,利用 Bragg 方程($2d\sin\theta = n\lambda$)计算其晶面间距比值约为 1∶1/2∶1/3,符合层状液晶晶面间距。而 $Zn(NO_3)_2$ 溶液(图 2(b))和氨水(图 2(c))体系同样出现三级衍射峰,且其晶面间距比值与水体系相似,约为 1∶1/2∶1/3,同样说明以 0.5 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液和 1 mol/L 的氨水代替体系中的水在一定比例下形成了层状溶致液晶。



(a)—水体系;(b)—$Zn(NO_3)_2$ 体系;(c)—氨水体系

图 2　不同体系构建的层状相溶致液晶 XRD 谱图

Fig. 2　XRD spectra of layered lyotropic liquid crystals compose of different systems

2.2　样品的 XRD 谱图

图 3 为制备的纳米 ZnO 与六方纤锌矿的标准 X 射线衍射图谱。由图可知,样品的各级衍射峰均与标准六方纤锌矿结构 ZnO 图谱(JCPDS 76-0704)的峰位置高度吻合,其中(100)(101)(002)(110)为其特征衍射峰,并且从图中可知未有其他物质的杂质峰出现,说明所制备的样品为 ZnO 且纯度较高,利用不同峰值下所对应的半峰宽,结合 Debye-Scherrer 公式 $D = K\lambda/B\cos\theta$(其中

Scherrer 常数 $K=0.89$,X 射线波长 $\lambda=0.154$ nm)可以计算出产品晶粒尺寸约为 22～26 nm。

2.3 FT-IR 表征

图 4(a)是溶致液晶模板的 FT-IR 谱图,波数3 469 cm^{-1}处为缔合的 O—H 伸缩振动强宽峰,2 919 cm^{-1}处为 C－H 不对称伸缩振动峰,2 850 cm^{-1}处为 C－H 对称伸缩振动峰,1 467 cm^{-1}处为 CH_2 变形振动峰,而 OSO_3 基团则在 1 227 和 831 cm^{-1}等处有特征吸收。以溶致液晶为模板制备纳米 ZnO 未煅烧时的 FT-IR 谱图如图 4(b)所示,相较于溶致液晶模板,上述振动峰分别偏移到 3 413、2 851、1 452 和1 234 cm^{-1}处,且峰强度变小。从煅烧后制得的纳米 ZnO 颗粒的 FT-IR 谱图(图 4(c))可知,原模板中存在的3 469、2 919、2 850、1 467、1 227 和 831 cm^{-1}等特征峰消失,波数 1 624 和 1 400 cm^{-1}处属于 ZnO 表面羟基或者桥联羟基的伸缩和弯曲振动吸收峰,而 489 cm^{-1}处则为 ZnO 的成键峰。对比无模板 ZnO 颗粒的 FT-IR 谱图(图 4(d)),使用溶致液晶模板制备的纳米 ZnO 颗粒与无模板 ZnO 的 FT-IR 谱图十分吻合。综上所述,溶致液晶在纳米 ZnO 颗粒的制备过程中起到了模板作用。

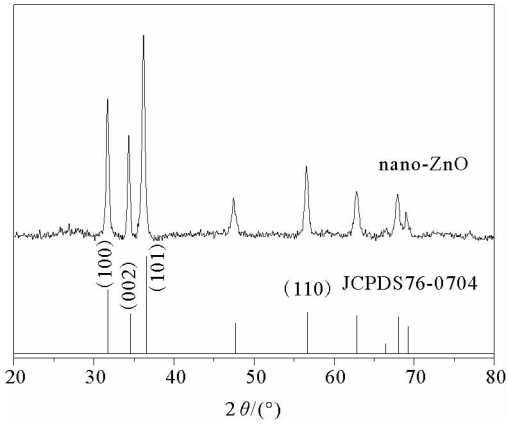
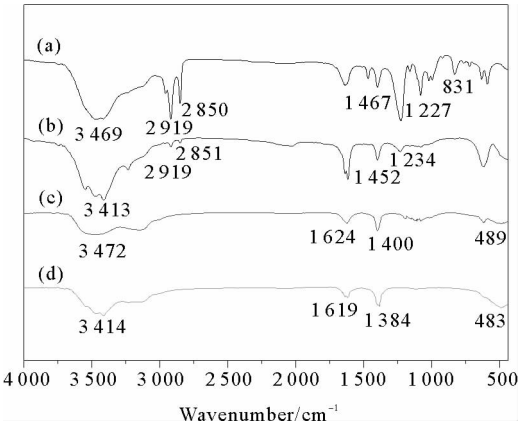


图 3 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of the sample



(a)—溶致液晶模板;(b)—未煅烧 ZnO;
(c)—煅烧后 ZnO;(d)—无模板 ZnO

图 4 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra

2.4 SEM 和 EDS 表征

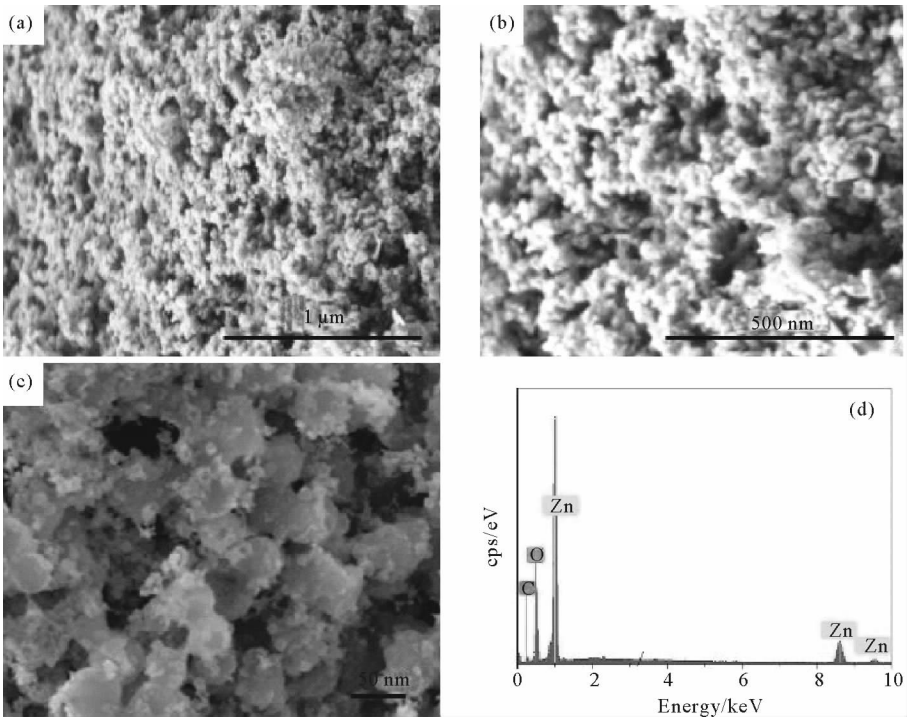
图 5 为不同放大倍数下样品的 SEM 图(图 5(a)-(c))以及样品的 EDS 谱图(图 5(d))。由图 5(c)可知,该样品由较为规则的球形颗粒组成,表面粗糙且大小不均匀,直径大多分布在 20～50 nm。从图 5(a)-(b)可知,该样品发生了部分团聚,可能是由于其较高的比表面积所致。由图 5(d)可知,该样品中 Zn 元素和 O 元素含量较高,而所含 C 元素来源于测试过程中的导电基底,说明所得样品为 ZnO,且纯度较高。

2.5 TEM 表征

图 6 为利用 TEM 对 ZnO 纳米颗粒的微观结构进行的深入观察。从图 6(a)中可以看出,样品 ZnO 由球形颗粒组成,并且相较于无模板 ZnO(图(6 d)),样品 ZnO 为高度多孔结构,但样品部分发生团聚,可能是由于其较高的比表面积所致。从图 6(b)中可以观察到孔隙直径约为 30～50 nm,但所示孔洞排列较为紊乱,可能是在生成 ZnO 前驱体的过程中有气体产生,对液晶相有所干扰所致。图 6(c)中显示了样品 ZnO 均匀有序排列的晶格条纹,其晶面间距约为 0.435 和 0.869 nm,分别与 XRD 所示(101)、(100)晶面相对应。

2.6 比表面积分析

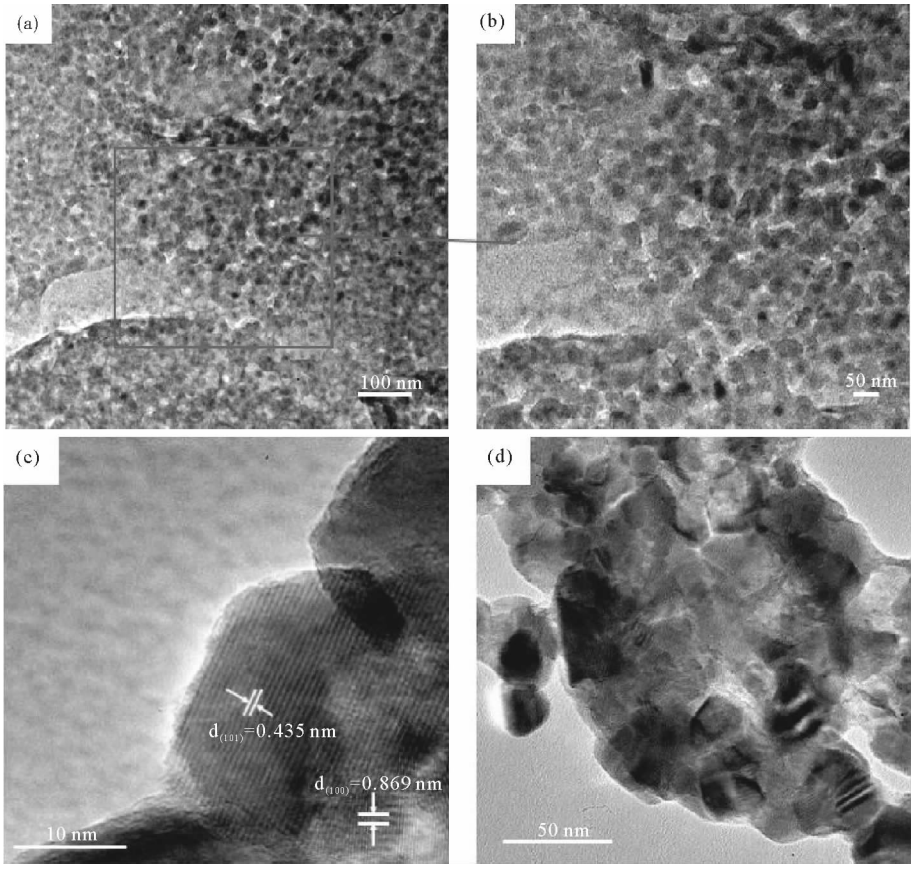
图 7 所示为纳米 ZnO 和无模板 ZnO 的 N_2 吸附-脱附等温线图。依据 IUPAC 的标准,无模板 ZnO 和纳米 ZnO 的 N_2 吸附-脱附等温线均显示出明显的Ⅲ型等温线吸附类型,为较为少见的多分子层吸附,对比无模板 ZnO,纳米 ZnO 出现了 H3 型滞后环。内嵌图为纳米 ZnO 的孔径分布图,可见其孔径多集中于 30～60 nm,说明该纳米 ZnO 材料含有较多的介孔,并与 TEM 图一致。可能是当表面活性剂达到一定浓度后,形成排列有序的液晶结构,随着无机离子的加入,在胶束表面形成无机表层,经过沉淀剂的加入及液晶结构



(a)—放大 5 000 倍;(b)—放大 10 000 倍;(c)—放大 20 000 倍;(d)—EDS

图 5　不同放大倍数下样品的 SEM 图及 EDS 谱图

Fig. 5　SEM images of samples at different magnifications and EDS pattern of the samples



(a)—放大 60 000 倍;(b)—放大 100 000 倍;(c)—HETEM 图;(d)—无模板 ZnO

图 6　纳米 ZnO 及无模板 ZnO 的 TEM 图

Fig. 6　TEM diagram of nano-ZnO and template-free ZnO

的后续处理,进一步沉淀缩聚成介孔相结构。以 BET 公式计算得到的纳米 ZnO 的比表面积为 32.79 m^2/g,明显大于无模板 ZnO 的比表面积(9.37 m^2/g)。

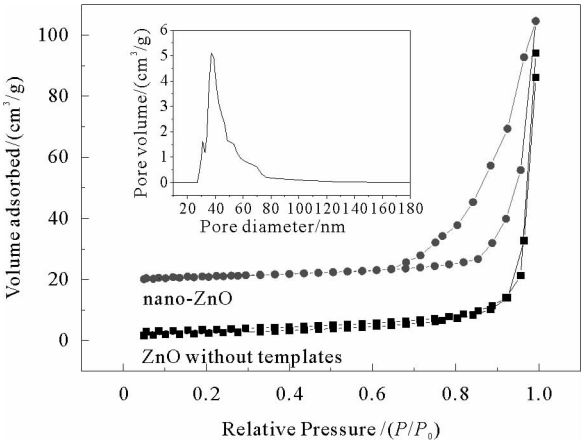


图 7 纳米 ZnO 与无模板 ZnO 的 N_2 吸附-脱附等温线图

Fig. 7 Nitrogen sorption-desorption isotherm plots of nano-ZnO and template-free ZnO

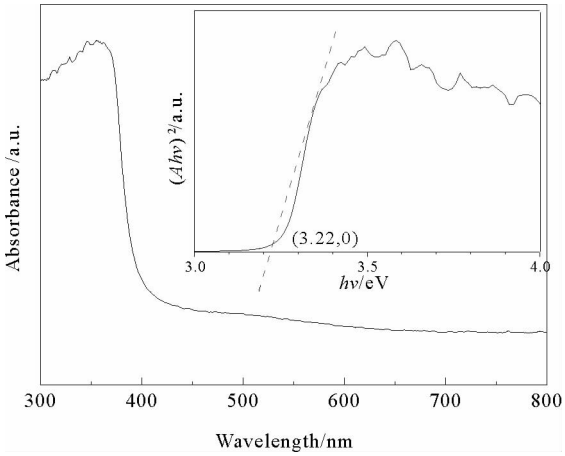


图 8 纳米 ZnO 紫外-可见漫散射图谱

Fig. 8 UV-vis diffuse scattering spectra of Nano-ZnO

2.7 紫外-可见漫散射分析

图 8 为纳米 ZnO 的紫外-可见漫散射吸收光谱,内嵌图为根据方程$(Ah\nu)^2=K(h\nu-E_g)$数据处理后绘制的$(Ah\nu)^2\sim h\nu$ 曲线(其中 A 为吸光度,$h\nu$ 为光子能量,K 为常数,E_g 为禁带宽度)。从图中可以看出纳米 ZnO 的禁带宽度为 3.22 eV,相较于无模板 ZnO 3.37 eV 的禁带宽度,纳米 ZnO 的禁带宽度明显减小。由此可见,纳米 ZnO 的光影响范围明显扩大,具有更好的光催化潜力。

2.8 光催化性能表征

以亚甲基蓝溶液不同时间时的降解率为指标,考察所制备纳米 ZnO 的光催化性能。如图 9 所示,随光照时间的不断延长,亚甲基蓝溶液的降解率逐渐增加,当光照时间达到 150 min 时,纳米 ZnO 颗粒对亚甲基蓝溶液的光催化降解率达到了 89%,无模板 ZnO 的光催化降解率为 44%左右,而未添加催化剂的亚甲基蓝溶液自降解率仅为 2%。由此可见,纳米 ZnO 颗粒对亚甲基蓝溶液的光催化降解率明显高于无模板 ZnO,这主要是因为相较于无模板 ZnO,利用溶致液晶为模板制备的纳米 ZnO 颗粒,比表面积明显增大,且禁带宽度相对变小,进而提高了其光催化性能,同时表明纳米 ZnO 颗粒在光催化降解有机染料污水方面拥有更加广阔的应用前景。

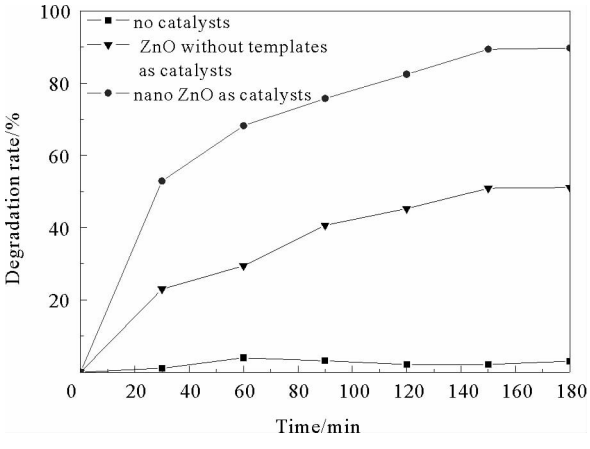


图 9 不同光照时间下 MB 的降解率

Fig. 9 Degradation rate of MB for different irradiation time

3 形成机理分析

纳米 ZnO 在层状相溶致液晶中的形成机理如图 10 所示。当表面活性剂溶液浓度达到其临界胶束浓度以上时,随浓度继续增加,将进一步缔合形成液晶,醇通过进入胶束的栅栏层发挥其增溶作用,当其含量达到

一定比例后,层状液晶随即形成。溶剂的加入在两亲分子之间形成溶剂层,进而为纳米材料的合成提供符合条件的微反应器。以 $Zn(NO_3)_2$ 溶液和氨水分别代替水形成溶剂层,Zn^{2+} 等无机离子在静电力或范德华力的作用下进入层状液晶的模板空间,随着两者的充分混合,Zn^{2+} 与沉淀剂在溶剂层中原位聚合形成 ZnO 前驱体,经过煅烧处理去除层状液晶模板,同时纳米 ZnO 颗粒形成。

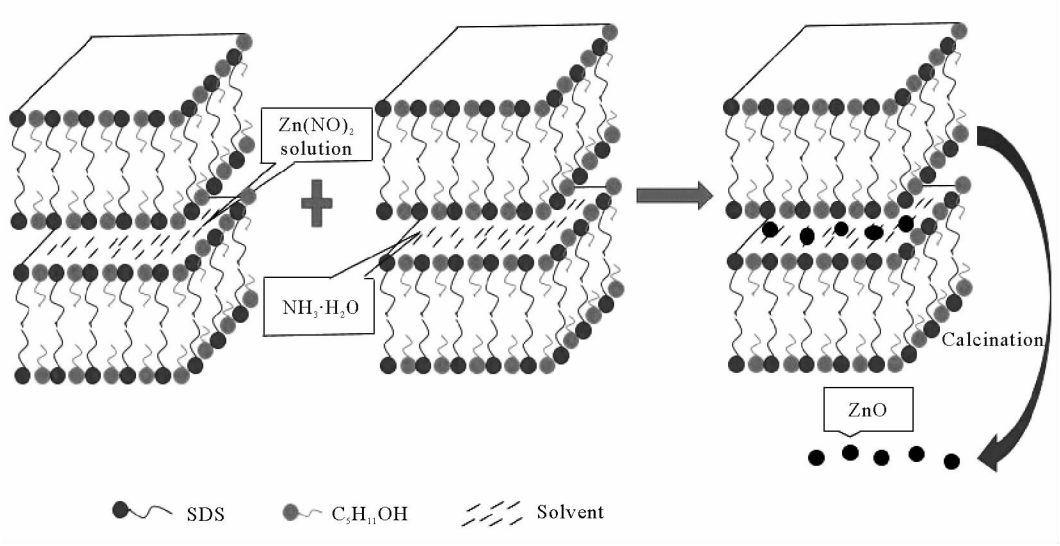


图 10　层状相溶致液晶中 ZnO 纳米颗粒形成机理

Fig. 10　Formation mechanism of ZnO nanoparticles in layered phase-induced liquid crystal

4　结论

本研究利用三元体系层状溶致液晶为模板,通过均匀沉淀法,成功制备出了六方纤锌矿结构的纳米 ZnO 颗粒,其粒径大多分布在 20～50 nm。与无模板 ZnO 相比,具有高度多孔结构,可能是在形成层状溶致液晶的过程中,随着无机离子的加入,依靠静电力或范德华力的作用,在胶束表面形成了无机表层,经过模板去除处理,随即形成高度多孔结构。光催化研究结果显示,相较于无模板 ZnO,纳米 ZnO 颗粒具有更大的比表面积和更窄的禁带宽度,使其在相同条件下,光催化活性优于无模板 ZnO。ZnO 纳米颗粒具有效率高、成本低、易于合成等优点,在光催化领域有着广泛的应用前景。

参考文献:

[1]李淑芳,朱佳楠,吕雪龙,等. TiO_2-分子筛/波纹型陶瓷纤维整体式催化剂的制备及其对气相甲苯光催化性能研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2018,37(3):35-42.
LI Shufang,ZHU Jianan,LÜ Xuelong,et al. Preparation of TiO_2-zeolites/corrugated paper catalysts and their photoexcitation property for gaseous toluene[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science),2018,37(3):35-42.

[2]张振涛,管承东,杨瑞,等. P(AA-co-AM)树脂对罗丹明 6G 的吸附研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2015,34(1):80-85.
ZHANG Zhentao,GUAN Chengdong,YANG Rui,et al. Adsorption of rhodamine 6G on poly(acrylic acid-co-acrylamide) resin[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science),2015,34(1):80-85.

[3]GHORI M Z,VEZIROGLU S,HENKEL B,et al. A comparative study of photocatalysis on highly active columnar TiO_2 nanostructures in-air and in-solution[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2018,178:170-178.

[4]QIAO X F,BISWAS S,WU W L,et al. Selective endoperoxide formation by heterogeneous TiO_2 photocatalysis with dioxygen[J]. Tetrahedron,2018,74(20):2421-2427.

[5]王洪芬,魏璐瑶,徐官平,等.载银方式对 TiO_2 纳米管抗菌性能的影响[J].山东科技大学学报(自然科学版),2015,34(3):91-97.

WANG Hongfen,WEI Luyao,XU Guanping,et al. Effect of Ag-loading methods on TiO_2 nanotube's antibacterial performance[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science),2015,34(3):91-97.

[6]SANNA V,PALA N,ALZARI V,et al. ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation[J]. Materials Letters,2016,162:257-260.

[7]BHAT P,PRADHAN U U,NAVENN S K. Synthesis and characterization of ZnO nano discs using wet chemical method for sensing applications[J]. Materials Today:Proceedings,2018,5(4):10763-10770.

[8]KAMA H B,ANTONIOUS M S,MEKEWI M A,et al. Nano ZnO/amine composites antimicrobial additives to acrylic paints [J]. Egyptian Journal of Petroleum,2015,24(4):397-404.

[9]ONG C B,NG L Y,MOHAMMAD A W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts:Synthesis,mechanisms and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2018,81:536-551.

[10]GUO M Y,FUNG M K,FANG F,et al. ZnO and TiO_2 1D nanostructures for photocatalytic applications[J]. Journal of Alloys and Compounds,2011,509:1328-1332.

[11]FAISAL M,KHAN S B,RAHMAN M M,et al. Synthesis,characterizations,photocatalytic and sensing studies of ZnO nanocapsules[J]. Applied Surface Science,2011,258:672-677.

[12]DHANALAKSHMI A,PALANIMURUDAN A,NATARAJAN B. Efficacy of saccharides bio-template on structural,morphological,optical and antibacterial property of ZnO nanoparticles[J]. Materials Science & Engineering C,2018,90:95-103.

[13]ATTARD G S,LECLERC A A,MANIGUET S,et al. Liquid crystal phase templated mesoporous platinum alloy[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2001,44-45:159-163.

[14]WANG L Y,CHEN X,ZHAO J K,et al. Preparation of silver nanoparticles templated from amphiphilic block copolymer-based hexagonal liquid crystals[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2005,257-258:231-235.

[15]SHIVANANDAREDDY A B,KUMAR M,KUMAR S. Lyotropic liquid crystals of CdS nanoribbons[J]. Journal of Molecular Liquids,2018,264:352-357.

[16]LIU C,LI Y J,XU P,et al. Supercritical-assistant liquid crystal template approach to synthesize mesoporous titania/multi-walled carbon nanotube composites withhigh visible-light driven photocatalytic performance[J]. Materials Research Bulletin,2014,60:174-182.

[17]ABREU C R,ESQUENA J,ARAMAKI K,et al. Mesoporous silica from reverse lyotropic liquid crystals:A novel approach [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2009,119:338-343.

[18]王懋梁.溶致液晶模板法制备介孔氧化铝[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2015.

(责任编辑:吕海亮)