

ZnO 超微粒子的 EPR 特性和光催化性能

井立强¹ 郑莹光² 徐自力³ 董凤霞² 孙晓君¹ 蔡伟民¹ 徐英凯⁴

(1. 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150001; 2. 吉林大学分析测试实验中心;

3. 吉林大学环境科学与工程系, 长春 130023; 4. 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 利用 XRD, TEM, XPS 和 EPR 等研究了 ZnO 超微粒子的 EPR 特性和光催化性能。前驱物碱式碳酸锌在 320, 430, 550 和 700 °C 经热处理制得的 ZnO 超微粒子粒径分别为 13.5, 19.3, 26.1 和 38.5 nm, 属六方晶系纤锌矿结构; 室温下 ZnO 超微粒子表现出稳定的单一谱线的 EPR 信号, 其强度随粒径的增大而减小。而在液氮温度下, ZnO 超微粒子的 EPR 谱具有 6 条强度不等的超精细谱线, 在光催化氧化 C₇H₁₆ 和 SO₂ 过程中, 其光催化活性随其 EPR 信号强度的减小而下降。说明 O²⁻ 空位在光催化反应中起重要作用。

关键词 ZnO; 超微粒子; EPR; 超精细耦合; 光催化氧化

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)11-1885-04

ZnO 是一种重要的半导体材料, 广泛应用于陶瓷、压电传感器、催化剂及发光器件等领域。ZnO 超微粒子不仅是制备新一代电子器件的理想材料^[1], 而且其用途又进一步拓展到光电转换^[2]、光催化剂^[3]及化学传感器^[4]等领域。这些应用均与颗粒的表面性质密切相关^[5]。电子顺磁共振谱(EPR)是研究纳米微晶表面电子自旋构象和表面结构的一种有效方法^[6]。本工作中制备了 4 种不同粒径的 ZnO 超微粒子, 利用 X 光电子能谱和电子顺磁共振谱对微粒的表面性质进行了研究, 探讨了影响微粒光催化活性的因素, 并以 C₇H₁₆ 和 SO₂ 的光催化降解作为模型反应, 考察了 ZnO 超微粒子的光催化活性。

1 实验部分

1.1 ZnO 超微粒子的制备及表征

取 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硫酸锌溶液, 在剧烈搅拌下滴加适量的 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 加 1.0 g NH₄HCO₃ 粉末, 继续搅拌 0.5 h, 放置 1 h 后, 原料呈乳胶状, 用 G3 漏斗抽滤, 于 80 °C 干燥, 得到前驱物。然后, 将前驱物分别在 320, 430, 550 和 700 °C 条件下焙烧 1 h, 经去离子水浸洗后, 用 G4 漏斗抽滤, 乙醇淋洗数次, 于 70 °C 下干燥, 得到纯相的 ZnO 超微粒子。

用日本理学公司 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪测定粒子的晶型与平均粒径, Cu 靶($\lambda = 0.15418$ nm, 管压为 50 kV, 管流为 150 mA, 石墨单色器); 用日本 HITACHI H-8100 TEM 透射电镜观察 ZnO 超微粒子的形貌和粒径; 用英国 VGL ESCALAB MK II X-光电子能谱仪测试粒子的表面组成, X 射线源采用 Al K α ($h\nu = 1436.8$ eV) 射线, 通能 50 V, 分析室真空度为 6.3×10^{-5} Pa, 扫描 10 次, 采用污染碳 C_{1s} ($E_b = 284.6$ eV) 作能量校正; 用 BRUKER 公司 ER 200D-SRC 电子顺磁共振波谱(EPR)仪测试了粒子的表面电子自旋构象和表面结构。测试条件: 室温或液氮温度, 微波频率为 9.61 GHz, 调制频率为 100 kHz, 中心磁场为 0.342 T, 扫场宽度为 0.6 T。

1.2 C₇H₁₆ 和 SO₂ 的光催化氧化

实验装置及实验方法见文献[7, 8]。将 0.1 g 新制备的 ZnO 超微粒子样品以薄层形式铺于石英光化学反应瓶(自制, 300 mL)内壁, 向已抽成真空的反应瓶中依次注入 0.4% 的 SO₂ (或 C₇H₁₆) 和 20% 的 O₂, 最后充入高纯 N₂。在暗处摇动反应瓶直至吸附平衡(即反应物浓度恒定), 开始用 400 W 高压汞灯光照反应瓶并计时, 每隔 0.5 h 取样 0.5 mL, 用 3700 型气相色谱进行定量分析, 3 h 后停止光照。

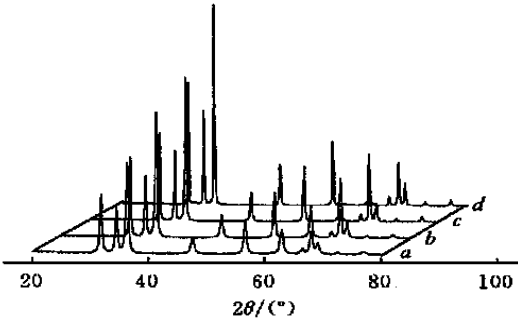
收稿日期: 2000-11-06

联系人简介: 井立强(1973 年出生), 男, 博士研究生, 主要从事环境污染与防治等研究。E-mail: JLQiang@sohu.com

2 结果与讨论

2.1 ZnO 超微粒子的粒度、形貌和晶体结构

用透射电镜观察在 320, 430, 550 和 700 ℃ 下焙烧前驱物而制得的 ZnO 超微粒子的形貌, 结果表明, 粒子呈球型, 其粒度分布均匀, 平均粒径分别在 14, 19, 26 和 38 nm 左右. 可见, 随着焙烧温度的升高, 超微粒子的粒径增大. 根据超微粒子的 XRD 衍射峰半高宽数据, 由 Scherer 公式计算样品的粒径分别为 13.5, 19.3, 26.1 和 38.5 nm, 与 TEM 测定的超微粒子平均粒径相符. ZnO 超微粒子的 XRD 衍射图(图 1)说明得到了纯相的 ZnO 多晶粉末, 属六方晶系纤锌矿结构. 由图 1 可见, 随着焙烧温度的升高, 超微粒子的 X 射线衍射峰逐渐由宽变窄, 即粒径越小, 峰越宽. 这是因为超微粒子的粒径越小, 与原子或分子相差也越小, 构成微晶的原子数较少, 以致不能再近似地看成具有无限多晶面的理想晶体, 这样无序的晶间结构及晶体中的缺陷使点阵间距变化, 导致 X 射线衍射峰变宽^[9].



2.2 ZnO 超微粒子的表面组成和表面结构

经 320 ℃ 焙烧的 ZnO 超微粒子表面上锌和氧元素的 XPS 谱图示于图 2. 从 O 元素的 XPS 图[图 2 (B)]可知, 不同 ZnO 表面上 O_{1s} 的峰均较宽, 且不对称, 说明至少存在两种结合状态的氧. 查标准 XPS 谱图可知, 对于 O_{1s} 的结合能, ZnO 中晶格氧约为 530 eV, 表面吸附氧约为 531.5 eV. 对 O_{1s} 的峰进行 2 种不同状态氧的分峰拟合处理后的 XPS 数据见表 1. 不同 ZnO 表面上 Zn_{2p} 的峰形均较锐, 峰位对应的结合能没有发生明显的变化, 峰位大约在 1 021.8 eV 处(见表 2), 可确认 Zn 元素以 Zn²⁺ 形式存在.

Table 1 XPS data of two kinds of oxygen on the surface of ZnO UFP calcined at different temperatures

t/	Binding energy of two kinds of oxygen/eV	Percentage of that oxygen to total oxygen(%)
320	530.164, 531.448	32.30, 67.70
430	530.122, 531.659	41.19, 58.81
550	530.339, 531.787	48.68, 51.32
700	530.338, 531.884	38.05, 61.44

Table 2 XPS data of Zn and atom ratio of Zn to oxygen on surface of ZnO UFP baked at different temperatures

t/	Binding energy of Zn/eV	Atom ratio of Zn to crystal lattice oxygen	Atom ratio of Zn to total oxygen
320	1 021.9	2.42	0.781
430	1 021.6	2.02	0.832
550	1 021.8	1.60	0.780
700	1 022.0	1.46	0.556

由 XPS 的方法原理, 根据不同元素的 XPS 中某一峰的面积及对应的灵敏度因子, 可计算同一样品中不同元素的原子比, ZnO 样品的锌与晶格氧的原子比值、锌与总氧的原子比值(见表 2).

从表 1 和表 2 可见, 焙烧温度为 320, 430 和 550 ℃ 时, 锌与总氧的原子比值几乎没有改变或改变不大, 说明氧的总量没有改变或改变不大. 随着焙烧温度的升高, 晶格氧占总氧的百分数却逐渐增加,

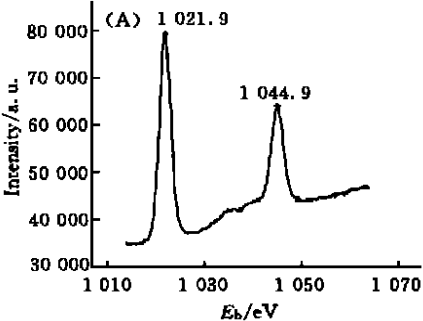


Fig 2 XPS of Zn_{2p} (A) and O_{1s} (B) on the surface of ZnO UFP calcined at 320

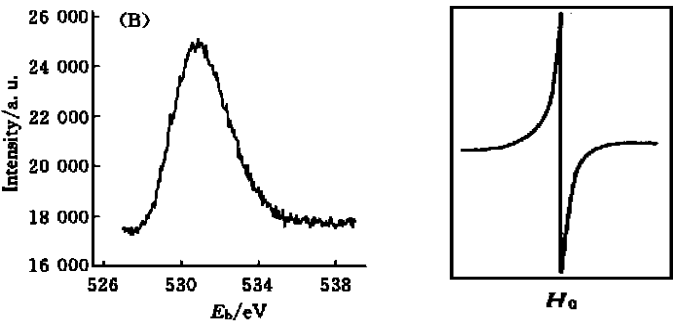


Fig 3 The EPR spectrum of ZnO UFP at room temperature

这说明样品中有些吸附氧向晶格氧转变, 焙烧温度越高, 吸附氧向晶格氧转变得越多. 这从锌与晶格氧的比值不断变小也可得到证明: 当焙烧温度为 700 时, 锌与总氧的原子比值明显地变小, 说明氧的总量相对锌来说, 增加较大, 这时吸附氧占总氧的百分数增加得比较明显(可能由于焙烧温度较高, 化学吸附氧相对增加得较多所致), 而晶格氧与前 3 个温度下焙烧的样品相比, 百分数有所下降, 但是从锌与晶格氧比值减小来看, 说明晶格氧相对还是增加了, 只不过没有吸附氧增加得那么明显.

对于体相的 ZnO 而言, 锌与晶格氧的原子比值应接近 1, 而实验结果表明, 超微粒子 ZnO 的原子比值却大于 1, 且随着焙烧温度的升高, 原子比值逐渐减小, 接近于 1. 超微粒子的粒径越小, Zn/O 原子比值越大, 说明 ZnO 超微粒子表面存在大量的氧缺位, 焙烧温度越低, 氧缺位越多, 这可通过 EPR 的测试得到证实(图 3). 在 ZnO 超微粒子的表面, 由于存在大量的氧空位, 有许多悬空键, 具有不饱和性质, 易与其它原子结合而稳定下来, 在催化反应过程中, 可将晶格表面缺位部分作为活性中心或反应中心, 所以可预言氧缺位越多, 催化活性越高^[10].

体相 ZnO 是抗磁性物质, 理论上和实验上均无 EPR 信号. 而在室温下, 经不同温度处理的 ZnO 样品均有稳定的 EPR 信号(图 3), 其朗德因子(g)值为 2.0106, 这与室温下检测到的 $g = 2.0109$ 的 EPR 信号一致^[6]. 该 EPR 信号是由 ZnO 超微粒子表面 O^{2-} 空位俘获一个电子并束缚在周围, 形成具有 $S = 1/2$ 的顺磁共振源, 表现出稳定的 EPR 信号. 其信号相对强度随超微粒子粒径的增大而减小(见表 3).

在液氮温度下, ZnO 超微粒子的 EPR 谱图具有明显的非等强度的 6 条谱线的超精细结构(图 4), 偶合常数 a 为 7.978×10^{-3} T, 可确认在 O^{2-} 空位俘获的电子周围有 $I = 5/2$ 的磁性核与其相作用.

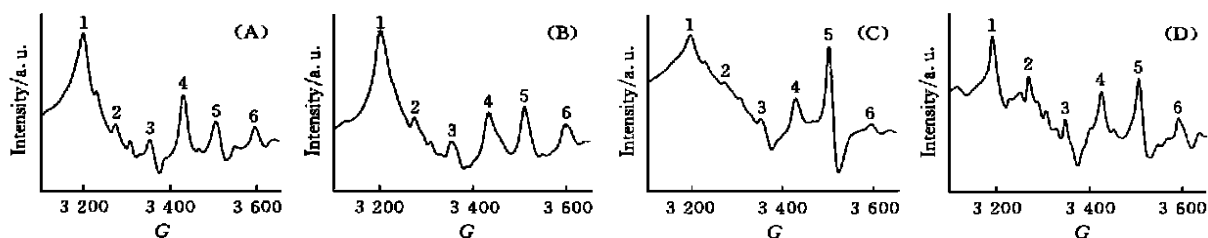


Fig 4 The low temperature EPR spectra of ZnO UFP calcined at 320(A), 430(B), 550(C) and 700 (D)

在 ZnO 样品的表面, 通过 XPS 的测试证明有锌、碳和氧元素, 而 $I = 5/2$ 的磁性核有 Zn^{+} 和 ^{17}O , 但是 XPS 证实无 Zn^{+} 存在(有 Zn^{+} 存在时应测得 g 值为 2.0021 的 EPR 信号^[11]), 磁性核应为 ^{17}O . EPR 6 条超精细谱线的偶合程度有明显区别, 这与粒子表面 ^{17}O 的量有关. 320, 430 和 550 焙烧样品的 EPR 偶合程度依次降低, 这可能与吸附氧的依次降低有关(见表 1). 而于 700 焙烧样品的偶合程度较高, 这与吸附氧的明显增加有关. 所以, 在 O^{2-} 空位俘获的电子周围主要是吸附氧中 $I = 5/2$ 的 ^{17}O 磁性核与其相作用, 产生 6 条强度不等的超精细谱线. 超微粒子表面 O^{2-} 空位形成的正电中心易捕获电子, 被捕获的电子易与吸附氧相互作用, 在光催化反应中可有效地抑制光生电子-空穴的复合, 从

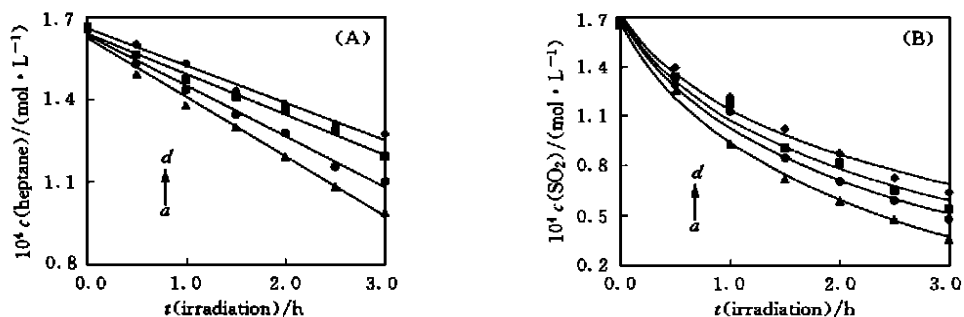


Fig 5 The relationship between concentration of reactant on ZnO UFP calcined at 320(a), 430(b), 550(c) and 700 (d) °C and irradiation time for the heptane system (A) and SO_2 system (B)

而提高催化剂的光催化活性 故可预言, 随着焙烧温度升高, ZnO 超微粒子由于氧空位减少而使光催化活性降低

2 3 C₇H₁₆和SO₂的光催化氧化

图5为C₇H₁₆和SO₂在不同ZnO微粒上的光催化氧化降解曲线 由图5可见, 不同ZnO样品的光催化活性的顺序是: ZnO UFP(320) > ZnO UFP(430) > ZnO UFP(550) > ZnO UFP(700), 这与前述结果一致, 说明粒子的光催化活性主要受其表面性质如氧缺位等的影响

参 考 文 献

- 1 Weller H. Advanced Materials[J], 1993, (5): 88—96
- 2 Vogel R., Hoyer P., Weller H. J. Phys. Chem. [J], 1994, **98**(12): 3 183—3 193
- 3 Hoffmann M. R., Martin S. T., Bahnemann D. W. Chem. Rev. [J], 1995, **95**(1): 69—96
- 4 Sakohara S., Tikanen L. D., Anderson M. A. J. Phys. Chem. [J], 1992, **96**(26): 11 086—11 094
- 5 ZHANG Xin-Tong(张昕彤), ZHUANG Jia-Qi(庄家骐), XU Jin-Jie(徐金杰) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(12): 1 945—1 947
- 6 YU Bao-Long(余保龙), ZHANG Gui-Lan(张桂兰), TANG Guo-Qing(汤国庆) *et al.* Acta Physico-chemica Sinica(物理化学学报) [J], 1995, **11**(7): 587—590
- 7 XU Zi-Li(徐自力), SHANG Jing(尚 静), LI Chun-Ming(刘春明) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(9): 1 455—1 457
- 8 SHANG Jing(尚 静), XU Zi-Li(徐自力), DU Yao-Guo(杜尧国) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **21**(8): 1 156—1 158
- 9 Xu Zili, Shang Jing, Du Yaoguo *et al.* Mater. Sci. & Eng. B. [J], 1999, **B56**: 211—214
- 10 Spanhel L., Haase M., Weller H. *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1987, **109**(19): 5 649—5 655
- 11 Jaffe J. E., Pandey R., Kunx A. B. Phys. Rev. [J], 1991, **B43**: 14 031—14 043

Electronic Paramagnetic Resonance Characteristics of ZnO Ultrafine Particles and Their Photocatalytic Performance

JING Li-Qiang^{1*}, ZHENG Ying-Guang², XU Zi-Li³, DONG Feng-Xia²

SUN Xiao-Jun¹, CAI Wei-Min¹, XU Ying-Kai⁴

(1. Dept. of Environmental Sci. & Eng., Harbin Inst. of Tech., Harbin 150001, China; 2. Anal. Testing and Exp. Center, Jilin Univ., Changchun 130021, China; 3. Dept. of Environmental Sci. and Eng., Jilin Univ., Changchun 130021, China; 4. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract EPR properties of ZnO ultrafine particles(UFP) and their photocatalytic activities were studied by using XRD, TEM, XPS and EPR. Results show that UFP obtained by calcining the precursor, zinc carbonate hydroxide at 320, 430, 550 and 700 °C, have sizes of 13.5, 19.3, 26.1 and 38.5 nm, respectively, with wurtzite structure attached to the hexagonal system. Results also show that at room temperature ZnO UFP had a significant EPR signal with single line resulting from the O²⁻ deficiencies on the surface of ZnO UFP which can capture and trap electrons so as to form a spin resources with $S = 1/2$. Their EPR intensity decreased with the increase of their sizes. But at the liquid nitrogen temperature, the EPR had six hyperfine structures resulting from the hyperfine interaction between the electrons trapped by O²⁻ deficiencies and the ¹⁷O magnetic nucleus with $I = 5/2$ attached to the absorbed oxygen on the surface of ZnO UFP. The photocatalytic activities of ZnO UFP decreased as their EPR intensity decreased during the process of photocatalytic oxidation SO₂ and C₇H₁₆, suggesting that oxygen deficiencies on the surface of ZnO UFP played an important role in photocatalysis.

Keywords ZnO; Ultrafine particle; EPR; Hyperfine interaction; Photocatalytic oxidation

(Ed: H, X)