



磷酸修饰 ZnO/ZnAl₂O₄ 纳米复合球状光催化剂及其活性

张 丽, 梁青满, 戴超华, 周民杰, 阎建辉

(湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414006)

摘 要: 采用一步水热法制备 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂前驱体。用不同量的磷酸溶液通过浸渍蒸干法对样品进行修饰, 并于不同温度下焙烧获得高活性 ZnO/ZnAl₂O₄ 纳米复合光催化剂。采用 XRD、SEM、TEM、BET 和 TG-DTA 等技术对所得样品进行表征。在模拟太阳光下, 以光催化降解甲基橙和还原 CO₂ 评价样品的光催化活性, 并考察磷酸修饰量、样品焙烧温度对光催化活性的影响。结果表明: 磷酸修饰可提高样品的高温稳定性、晶化程度及比表面积。当磷酸修饰量为 $n(\text{Zn}):n(\text{P})$ 为 100:2.0 时, 经 500 °C 焙烧后所得样品的光催化活性最佳。当光催化剂用量为 0.5 g/L 时, 在 60 min 内对 25 mg/L 甲基橙溶液的脱色率达到 98%, 较未修饰样品的提高 15.3%。对最佳条件下所得样品进行 CO₂ 光催化还原, 当催化剂用量为 1.0 g/L、反应 6 h 后, 所得还原产物中甲醇的生成量为 1.60 mmol/g。

关键词: ZnO/ZnAl₂O₄; 磷酸修饰; 光催化活性; 催化剂

文章编号: 1004-0609(2018)-07-1335-08

中图分类号: O614.24

文献标志码: A

尖晶石型 AB₂O₄ 化合物作为一种新型的光催化材料, 因具有独特晶体结构和较好的光催化性能引起了研究者的广泛关注^[1-2]。在含尖晶石型化合物的光催化剂中, 大部分都是两种以上氧化物的复合物^[3-4], 由于不同半导体的复合, 既能形成过渡带隙能实现光响应的红移, 又能构成异质结, 抑制光生电荷的复合。这类光催化剂主要有 AO/AB₂O₄ 型复合物, 如 ZAHARIEVA 等^[5]制备的 Cu_xFe_{3-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1) 复合光催化材料主要是 CuO 和 CuFe₂O₄ 构成。还有 B₂O₃/AB₂O₄ 型复合物, 如 LI 等^[6]制备 MFe₂O₄ (M=Cu, Ni, Co, Zn) 复合氧化物中含有少量的 Fe₂O₃。在这类研究中, 含 Zn 尖晶石光催化剂备受青睐, 相关研究报道也较多^[7-8]。其中, ZnO 与其他氧化物复合后, 不仅稳定性好, 光催化活性比单一氧化物更是大大提高^[9-10]。ZnO 与 ZnAl₂O₄ 都为宽带隙半导体, 带隙能分别为 3.2 和 3.8 eV, 尽管它们复合后形成过渡带隙, 在可见光范围内有一定响应, 但其光催化活性提高还是十分有限。同时通过多种方法制备的粒径小、比表面积大的 ZnO/ZnAl₂O₄ 纳米复合粒子, 在提高它们的结晶度时极易发生团聚。而理想的高活性光催化剂应

具有小粒子尺寸、大比表面积和高晶化度, 通过引入表面修饰剂有望阻碍纳米粒子间的团聚生长, 使样品高温焙烧下仍维持小粒子尺寸及大比表面积。有研究显示, 以磷酸盐系列及磷酸修饰最为典型, 如 Ag 基磷酸系列^[11]、Bi 基磷酸系列^[12]和 Cu 基磷酸系列^[13]。研究表明这些含磷酸的三元半导体光催化剂, 在可见光照射下, 表现出极高的光催化活性, 特别是其量子效率远高于大多数光催化剂的。在众多修饰剂中, 磷酸的理化性质稳定且含有多个羟基, 是一种最有效的光催化材料表面修饰剂。秦旭等^[14]利用磷酸修饰改性 TiO₂ 抑制了其相变, 并使 TiO₂ 表现出了较高的光催化活性。

本文作者采用水热法制备了 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂前驱体, 并用磷酸对其进行表面修饰, 通过焙烧获得多孔球状结构的高比表面复合光催化剂。由于在焙烧过程中磷酸根离子包裹在表面, 能有效地阻碍粒子间的团聚生长, 使样品高温焙烧后仍维持小粒子尺寸、大比表面积的特点。以光催化降解甲基橙和 CO₂ 还原来评价样品的光催化活性, 探讨了修饰量、焙烧温度对样品光催化性能的影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51372080); 湖南省自科面上项目(2017JJ2108)

收稿日期: 2017-05-02; **修订日期:** 2018-03-20

通信作者: 阎建辉, 教授, 博士; 电话: 13908406691; E-mail: yanjh58@163.com

1 实验

1.1 光催化剂制备

1.1.1 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体的制备

以 $n(\text{Zn}):n(\text{Al})$ 1:1.5 称取硝酸锌、硝酸铝, 用去离子水配制成总金属离子浓度为 0.3 mol/L 的混合盐溶液, 分别加入生成 ZnO/ZnAl₂O₄ 质量的 10%PEG-4000 作为分散剂及与锌摩尔量相同的葡萄糖作为成球模板剂。待其完全溶解后, 在室温磁力搅拌下缓慢滴加 10%(质量分数)氨水溶液到混合盐溶液中, 最终 pH 值约为 9。低速搅拌 10 min 左右, 将混合液转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中, 于 180 °C 反应 24 h。自然冷却后沉淀物抽滤分离, 用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 在 80 °C 下干燥制得 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体。

1.1.2 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体的磷酸修饰

称取一定量前驱体样品充分研磨, 用磷酸溶液浸渍蒸干法进行修饰。其中磷酸溶液浓度为 0.2 mol/L, 分别按 $n(\text{Zn}):n(\text{P})$ 为 100:(0.5~3.0) 的比例进行浸渍蒸干后研磨, 于不同温度下焙烧 2 h, 所得样品分别标记为“磷酸修饰摩尔分数 P-Zn-焙烧温度”。

1.2 光催化剂表征

日本理学公司的 Rigaku D/max 2550, 18 kW 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相结构; 荷兰 FEI 公司的 Nova Nano230 型扫描电子显微镜(SEM)和 Tecnai G220 型透射电子显微镜(TEM)分析样品的形貌及颗粒大小; 美国麦克仪器公司的 ASAP, 2020, HD88 型比表面积分析仪分析样品的比表面积和孔结构参数; 日本岛津公司的 UV-2550 型紫外可见光谱仪分析样品的光谱吸收变化; 日本岛津公司的 GC-2010 型气相色谱仪分析光催化还原产物。

1.3 光催化剂活性评价

光催化降解甲基橙溶液实验在自制的二圆筒状石英光反应器中进行, 采用 150 W 氙灯(常州玉宇电光器件有限公司, 主波长 400~700 nm, 紫外光辐射量 <5%, 未使用滤光片滤光) 为光源, 使用循环水和真空排气双重冷却。用浓度为 0.5 g/L 光催化剂降解初始浓度为 25 mg/L 的甲基橙水溶液, 反应前暗处搅拌吸附 30 min, 氙灯开启后光强度约为 100 mW/cm², 反应过程中持续磁力搅拌, 用气泵往反应器中通入空气。开启光源后每隔 10 min 取样 5 mL, 高速离心分离, 上清液用分光光度计测定甲基橙的吸光度, 换算为相应浓

度。

光催化还原 CO₂ 活性用甲醇生成量评价, 反应在北京中教金源科技有限公司生产的 CEL-HXF300 光催化反应装置中进行。催化剂用量为 1.0 g/L, 分散至装有 400 mL 去离子水的反应器中, 加入 NaOH 和 Na₂SO₃ 作为牺牲剂, 使其浓度均为 0.1 mol/L。反应过程中将 CO₂ 以 200 mL/min 的流量通入反应器中, 反应温度保持在 70 °C, 在暗处搅拌吸附 30 min 后打开光源。光催化反应一定时间后取反应液微孔滤膜过滤, 滤液进一步处理后采用气相色谱仪分析甲醇的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 所示为 ZnO/ZnAl₂O₄ 负载不同量磷酸所得样品经 500 °C 焙烧后的 XRD 谱, 图 1 中曲线(a)~(f)分别是 0%P-Zn-500、1.0%P-Zn-500、1.5%P-Zn-500、2.0%P-Zn-500、2.5%P-Zn-500 和 3.0%P-Zn-500 样品的 XRD 谱。由图 1 可知, 磷酸负载量越大, 样品的衍射峰越宽化, 衍射峰强度降低, 表明磷酸的引入, 阻碍了样品因团聚引起的颗粒增大。这与文献[15]报道的用磷酸处理 HZSM-5 后, 样品衍射峰强度明显降低的结果一致。图 1 中主要衍射峰与标准谱图中尖晶石 ZnAl₂O₄ 相(JCPDS05-0669)匹配。其中在 $2\theta=31.22^\circ$, 36.81° , 55.63° , 59.33° 和 65.25° 的衍射峰分别对应于铝

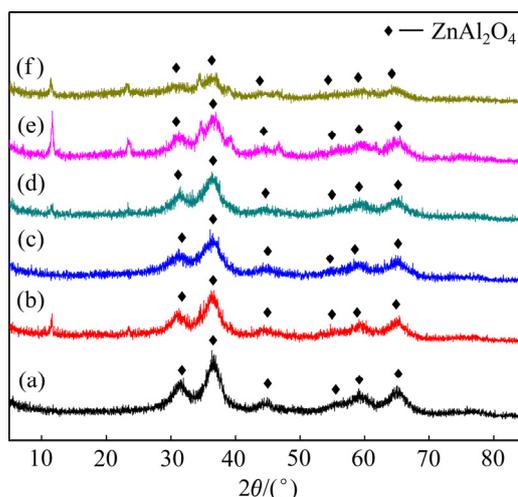


图 1 不同磷酸负载量所得样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples loaded with different amounts of H₃PO₄: (a) 0%P-Zn-500; (b) 1.0%P-Zn-500; (c) 1.5%P-Zn-500; (d) 2.0%P-Zn-500; (e) 2.5%P-Zn-500; (f) 3.0%P-Zn-500

酸锌立方晶体的(220)、(311)、(422)、(511)和 (440)晶面。正是因为磷酸的抑制作用, 图 1 中主要表现出来的是 ZnAl₂O₄ 的衍射峰, 而 ZnO 的衍射峰更低。磷酸负载量较大时, 在 2θ=11.52° 出现新的衍射峰, 为 ZnAl 水滑石特征衍射峰^[16]。进一步说明磷酸引入后, 水滑石中 Zn(OH)₂、Al(OH)₃ 和磷酸中—OH 大量形成氢键, 在一定温度范围内阻碍了由水滑石结构转化为氧化物的过程, 使样品高温焙烧后仍维持小粒子尺寸。一般来说, 当催化剂的结晶度较好, 催化剂的颗粒越小, 比表面越大, 活性位点相对越多, 催化活性就越高^[17]。磷酸的修饰能够实现这一目标。

图 2 所示为 2.0%P-Zn 经不同温度焙烧所得样品的 XRD 谱。由图 2 可以看出, 除了在 2θ=34.6° 的位置出现较弱的 ZnO 衍射峰外, 图中主要衍射峰是尖晶石 ZnAl₂O₄ 相, 其他 ZnO 晶面衍射峰基本没有出现, 这与文献[18]报道的一致。随焙烧温度的增加, 图中样品衍射峰强度增大, 峰型变尖锐, 特别是经 600 °C 焙烧后, 峰强度增加较大, 此时磷酸的抑制作用降低。图 2 中没有观察到磷酸的衍射峰, 这可能是因为在组分中磷酸量太低。

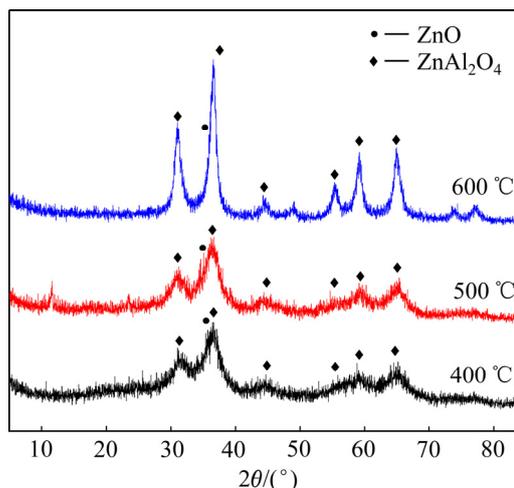


图 2 2.0%P-Zn 先驱体经不同温度焙烧所得样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of 2.0%P-Zn precursor calcined at different temperatures

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 3(a)、(b)所示分别为 0%P-Zn-500 和 2.0%P-Zn-500 样品的 SEM 像。由图 3 可看出, 未修饰的样品大

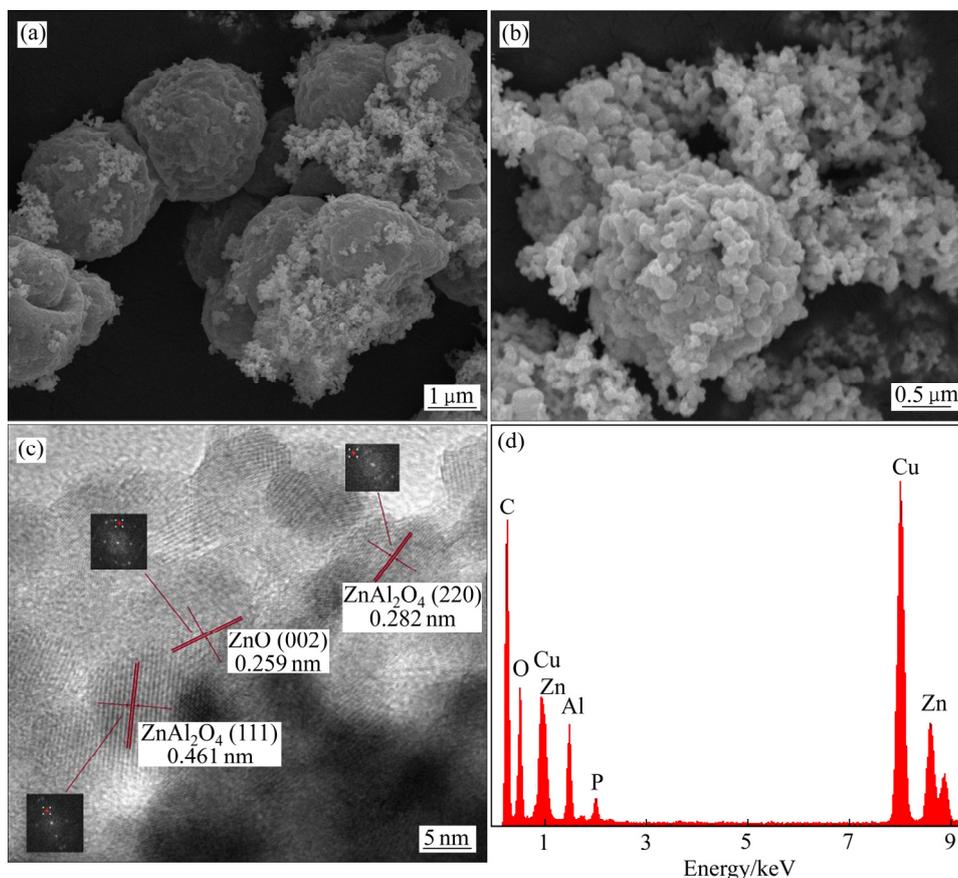


图 3 样品经磷酸修饰前后的 SEM、HRTEM 像和 EDS 谱
Fig. 3 SEM images of 0%P-Zn-500(a) and 2.0%P-Zn-500 samples(b), HRTEM image(c) and EDS pattern(d) of 2.0%P-Zn-500 sample

部分都聚集形成了球体,仅有少量未成球颗粒。负载磷酸后样品未成球的分散颗粒较多,部分聚集成多孔松散结构。说明磷酸浸渍前驱体后,磷酸除了抑制粒子在焙烧时团聚外,同时也影响了 ZnO、ZnAl₂O₄ 纳米粒子组装成球,由于松散的多孔结构形成,样品的比表面积反而会增加。对没有聚集成球的分散纳米粒子进行 HRTEM 检测证明分散的颗粒是 ZnO、ZnAl₂O₄ 纳米粒子(见图 3(c)),粒径约为 10 nm,颗粒相对均匀。图中能清楚的看到 ZnO、ZnAl₂O₄ 各晶面间距,证明了两种半导体紧密结合,形成异质结构。样品局部的 EDS 图(见图 3(d)),进一步表明样品中主要元素除了 Zn、Al 和 O 外,还含一定量的 P,说明磷酸的修饰已经进入了样品。图中的 Cu、C 元素出现为承载样品的材料所致。

2.1.3 TG-DTA 分析

图 4(a)、(b)所示分别为未修饰和 2.0%磷酸修饰样品前驱体的 TG/DTA 图。从图 4(a)中 TG 曲线可知,样品质量损失发生在 500 °C 以内。第一阶段大约在室温~200 °C,主要归结于水的蒸发过程,包含物理吸附水的脱附过程(室温~100 °C)及化学吸附水的脱附过程(100~200 °C),由于干燥样品在大气中暴露,吸收了部分水分,加上结晶水,所以质量的损失约为 10%,相对应的 DTA 曲线上出现了吸热峰。第二阶段在 200~330 °C,质量损失约 20%,大约在 290 °C 出现了放热峰,主要是由部分有机物分解、氧化和碳化所致。第三阶段在 330~500 °C,质量损失约为 12%,对应于硝酸盐的分解、碳的氧化及氢氧化物脱水过程。当焙烧温度超过 500 °C 后, TG 曲线趋于平稳,没有质量损失,主要发生氧化物化合为 ZnAl₂O₄ 的过程。图 4(b)的质量损失与热量变化由于磷酸的加入要复杂一些,从 TG 曲线可知,质量损失可分为 4 个阶段,150 °C 之前有 8%左右的质量损失,吸热峰所对应的质量损失主要是各种吸附水的蒸发。150~260 °C 热量变化及质量损失相对较小,可能主要是样品内部结晶水和表层有机物的蒸发,质量损失仅为 3%左右,这一过程与磷酸和金属氢氧化物之间氢键的形成有关,表现出与图 4(a)所示 TG 曲线的不同。260~320 °C 之间一个较小的温度范围有一个大的热量变化及质量损失,质量损失 10%左右,主要是磷酸根及包含于样品内部有机物的分解。在随后的 320~550 °C 温度范围内,样品的质量损失也在 10%以上,热量变化不太大,对应于磷酸根、被碳化的有机物氧化及氢氧化物脱水过程。继续增加焙烧温度,与图 4(a)的变化基本相同。比较

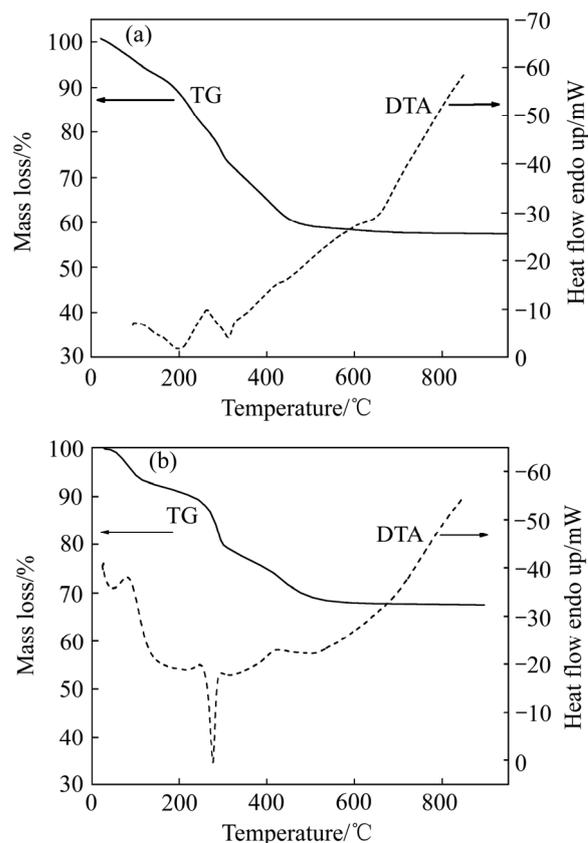


图 4 样品前驱体的 TG/DTA 图

Fig. 4 TG/DTA curves of samples: (a) ZnO/ZnAl₂O₄ precursor; (b) ZnO/ZnAl₂O₄ precursor addition with 2.0%P

两图可知,磷酸的引入对一些分解反应和 ZnAl₂O₄ 形成都有一定阻碍或滞后作用,XRD 图中的衍射峰强度明显比没有磷酸修饰的样品的弱,说明磷酸引入影响样品的晶化^[19]。

2.1.4 BET 比表面及孔结构分析

表 1 分别列出了 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体, 0%P-Zn-500 和 2.0%P-Zn-500 样品的比表面积和孔结构参数。由表 1 可知, ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体的比表面积为 166.94 m²/g, 平均孔径和孔体积分别为 2.84 nm 与 0.09 cm³/g。经 500 °C 焙烧后比表面积下降到 141.29 m²/g, 但平均孔径和总孔体积反而有所提高, 分别为 3.02 nm 与 0.12 cm³/g。当用 2.0%磷酸修饰后 500 °C 焙烧样品比表面积提高到 196.39 m²/g, 平均孔径下降, 总孔体积有所提高, 分别为 2.53 nm 与 0.14 cm³/g。因为在水热反应过程中 PEG 的分散作用, 葡萄糖的模板作用, 使大部分颗粒围绕模板排列构成球状前驱体。只有当高温焙烧过程去除表面活性剂和模板剂, 氢氧化物脱水结晶, 使水热反应过程中形成的

表 1 磷酸修饰前后所得样品的孔结构及比表面积数据

Table 1 Pore-structure and BET data of samples before and after modification with 2.0%P

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Adsorption average pore width/nm	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ($p_s/p_0=0.9918$)
ZnO/ZnAl ₂ O ₄ precursor	166.94	2.51	0.09
0%P-Zn-500	141.29	3.02	0.12
2.0%P-Zn-500	196.39	2.58	0.14

微孔大部分破坏后才真正组装成球^[20]。由于球体(多孔结构)的形成,小的孔隙大部分消失,大孔(空心球体)形成,这就出现了孔径增加,孔体积增加的现象。如果经过磷酸修饰后,焙烧成球过程在磷酸根的作用,造成了部分似球非球的多孔结构出现,大孔的空心球形成减少了,但蜂窝状结构增多(见图 3(b))。结果使得样品比表面积、总孔体积增大,但平均孔径降低。图 5(a)和(b)所示分别为 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体、0%P-Zn-500 和 2.0%P-Zn-500 样品的 N₂ 吸附、脱附曲线和孔径分布曲线。由图 5(a)可知,图中曲线 1、3 的 N₂ 吸附-脱附曲线表现为 I 型吸附等温线(根据 IUPAC 分类)^[21]。在相对低压力区域,气体吸附量快速填充微孔,随后的水平平台表明,微孔已经充满,几乎没有进一步的吸附发生。达到饱和压力时,可能出现吸附质凝聚,微孔结构为主体的 ZnO/ZnAl₂O₄ 和 2.0%P-Zn-500 样品符合这一吸附特征。图 5(b)中孔径分布曲线分布表明,样品主要是微孔、介孔结构。图 5(a)中曲线 2 为 IV 型吸附等温线^[22],等温线的吸附曲线与脱附曲线不一致,可以观察到迟滞回线,具有毛细管凝聚现象。表明样品介孔增多,微孔减少。孔径分布图 5(b)中曲线 2 证明了这一点,在 5 nm 左右孔分布最多。由图 5(a)和(b)可知,磷酸修饰后,在焙烧过程中由于磷酸根离子包裹在表面,有效地阻碍粒子间的团聚,堆积主要是形成小孔,维持样品小粒径颗粒,这样在高温下更容易结晶,这一过程也会提高样品的晶化程度。

2.2 样品的光催化活性分析

2.2.1 磷酸修饰量和焙烧温度对样品光催化降解活性的影响

图 6(a)所示为不同磷酸修饰量下样品经 500 °C 焙烧后的光催化降解活性。由图 6(a)可知,1.5%P-Zn-500、2.0%P-Zn-500、2.5%P-Zn-500 样品的光催化

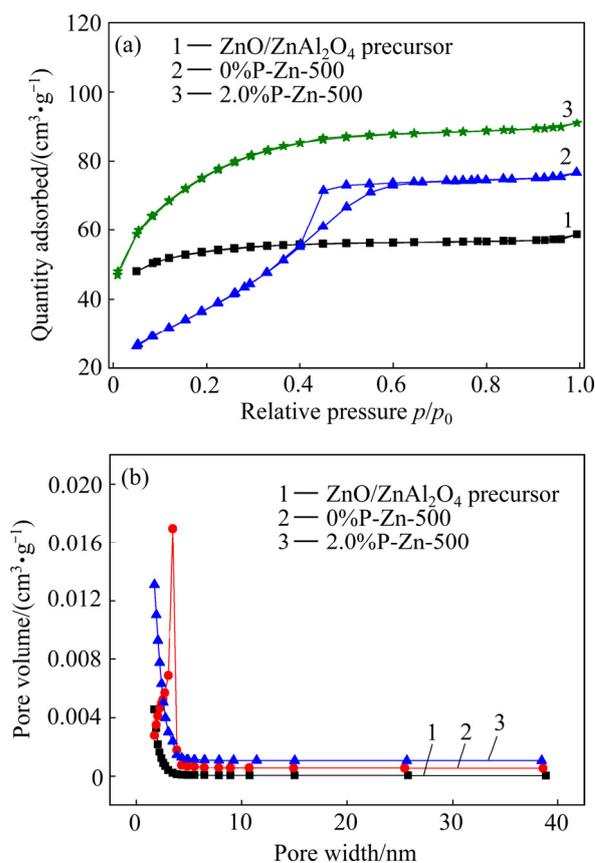
图 5 样品的 N₂ 吸附、脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution curves(b) of samples

降解活性都高于 0%P-Zn-500 样品,表明一定量磷酸的表面修饰,能在一定程度上提高样品的光催化活性。其中以 2.0%P-Zn-500 的活性提高最多,表明最佳磷酸修饰量下,经 500 °C 焙烧时能生成较适合的粒子尺寸与晶化度,较未修饰样品对甲基橙的脱色率提高了 15.3%。继续增加磷酸修饰量,其晶化程度降低,这样不利于光生电荷有效分离,光催化活性也随之降低^[19]。

图 6(b)所示为 2.0%磷酸修饰 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体经 400、500、600 °C 焙烧后所得样品对甲基橙的降解活性。由图可知,500 °C 焙烧样品具有最好的光催化降解活性,在 60 min 内,脱色率达到了 98%。这是因为 500 °C 下焙烧的样品,所具有的比表面积、氧化物的结晶度、各氧化物成份比例都达到最佳,使得样品的活性位点、晶体结构和有效异质结的形成处于最有效,而使其光催化降解活性最高。说明在不同的焙烧温度下,表面修饰剂磷酸与金属氢氧化物间氢键的形成可抑制粒子间的团聚和金属氢氧化物转化为 ZnO、Al₂O₃ 以及 ZnAl₂O₄,其复合物中共同构建的多元异质

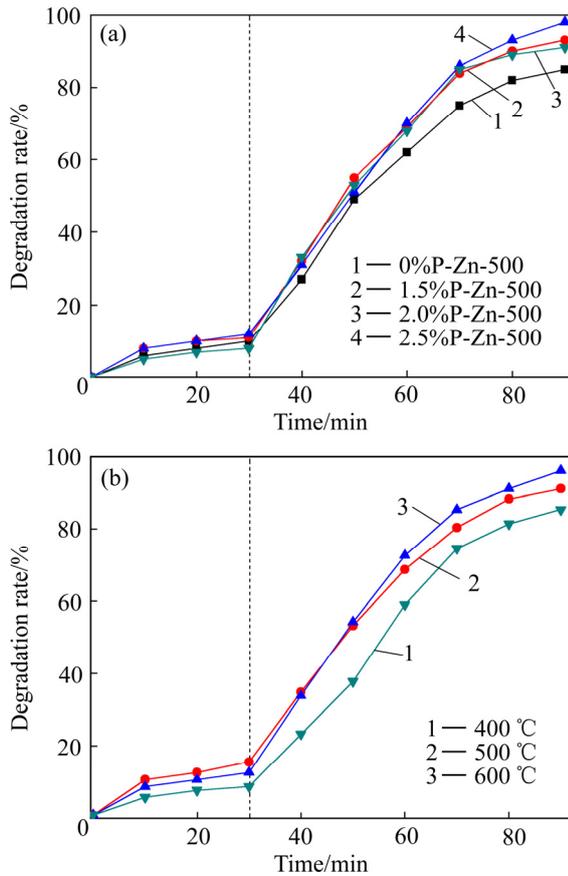


图6 磷酸修饰量和焙烧温度对甲基橙降解的影响

Fig. 6 Effects of H₃PO₄ amount(a) and calcination temperature(b) on MO degradation

结构也会不同,导致光催化活性不同^[23]。显然磷酸的修饰能降低氧化物粒子的团聚速度,600 °C下焙烧的样品仍有较高的脱色效率,稍低于500 °C下样品。

2.2.2 磷酸修饰量和焙烧温度对样品光催化还原活性的影响

图7(a)所示为2.0%磷酸修饰 ZnO/ZnAl₂O₄ 前驱体经300~700 °C焙烧后所得样品,6 h内光催化还原 CO₂ 转化为甲醇量的变化。由图7(a)可知,随着焙烧温度增加,还原 CO₂ 生成的甲醇量先增加后减少,500 °C焙烧样品还原 CO₂ 生成的甲醇量最高,随着焙烧温度进一步增加,甲醇生成量有所下降,700 °C时,还原活性降低较多。说明焙烧温度增加引起样品团聚,粒径增大,比表面积降低而使其光催化还原活性也降低。图7(b)所示为不同磷酸修饰量对 CO₂ 光催化还原成甲醇量的影响。与光催化降解情况相似,2.0%P-Zn-500 样品具有最高的 CO₂ 光催化还原活性,其还原产物中甲醇生成量为1.60 mmol/g。适量磷酸不仅改进样品晶体结构,提高比表面积,而且有助于形成有效异质结,实现光生电荷有效分离,提高光催化活性^[24]。

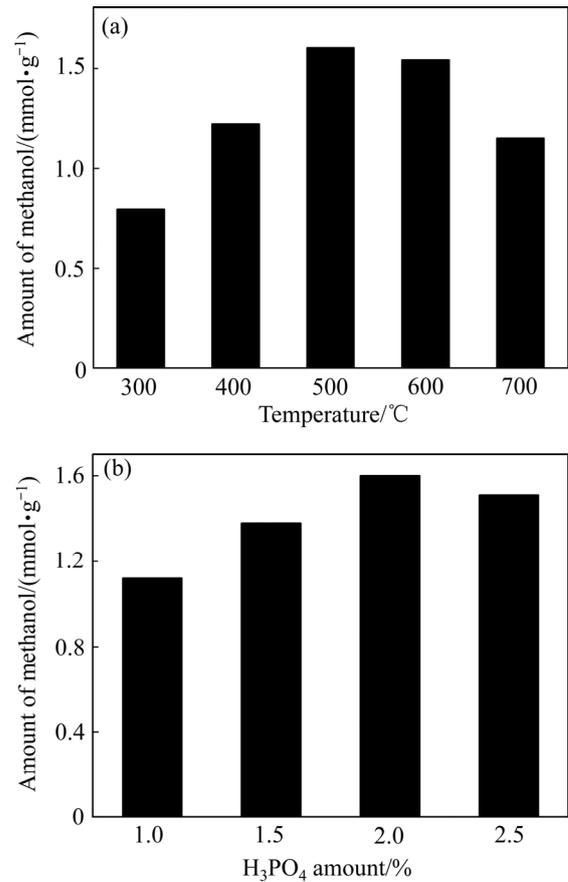


图7 焙烧温度和磷酸修饰量对甲醇生成量的影响

Fig. 7 Effects of calcination temperature (a) and H₃PO₄ amount (b) on methanol production

3 结论

1) 采用磷酸溶液浸渍蒸干法修饰 ZnO/ZnAl₂O₄ 纳米粒子,由于磷酸与金属氢氧化物间氢键的形成,能有效抑制纳米粒子间的团聚生长、组装,在高温焙烧下仍维持小粒子尺寸。最佳修饰量下样品经500 °C焙烧后,较未修饰样品比表面积增加39%。

2) 磷酸修饰后样品的光催化降解活性较未修饰样品均有所提高,其中磷酸修饰量为2.0%、500 °C焙烧所得样品的光催化降解活性最佳。在模拟太阳光下,0.5 g/L 光催化剂用量对初始浓度为25 mg/L 的甲基橙溶液降解,60 min 内的脱色率达到98%,较未修饰样品的脱色率提高了15.3%。

3) 当磷酸修饰量为2.0%、经500 °C焙烧所得样品具有最佳的光催化还原活性。当催化剂用量为1.0 g/L,在模拟太阳光照射6 h后,CO₂ 还原为甲醇的量达到1.60 mmol/g。表明磷酸修饰不仅提高样品比表面

积和光催化降解活性,而且光催化还原活性也有显著提高。

REFERENCES

- [1] LI Fa-tang, ZHAO Ye, LIU Ying, HAO Ying-juan, LIU Rui-hong, ZHAO Di-shun. Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl₂O₄ nanopowders[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(3): 750–759.
- [2] DOM R, CHARY A, SUBASRI R, HEBALLAR N, BORSE P H. Int. Solar hydrogen generation ion from spinel ZnFe₂O₄ photocatalyst: Effect of synthesis methods[J]. *J Energy Res*, 2015, 39(10): 1378–1390.
- [3] LEE K, RUDDY D A, DUKOVIC G, NEALEET N R. Synthesis, optical, and photocatalytic properties of cobalt mixed-metal spinel oxides Co(Al_{1-x}Ga_x)₂O₄[J]. *Mater Chem A*, 2015, 15(3): 8115–8122.
- [4] TONG Jin-hui, ZHANG Qian-ping, BO Li-li, SU Ling-di, WANG Qi-zhao. Effectively photocatalytic aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by spinel Co-Ni ferrite under visible light irradiation[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2015, 76(1): 19–26.
- [5] ZAHARIEVA K, RIVES V, TSVETKOV M, CHERKEZOVA-ZHELEVA Z, KUNEV B, TRUJILLANO R. Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 160: 27–278.
- [6] LI Yun-fei, SHEN Jian-hua, HU Yan-jie, QIU Sheng-jie, MIN Guo-quan, SONG Zhi-tong, SUN Zhuo, LI Chun-zhong. General flame approach to chainlike MFe₂O₄ spinel (M=Cu, Ni, Co, Zn) nanoaggregates for reduction of nitroaromatic compounds[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(40): 9750–9757.
- [7] SONG Gui-xian, XIN Feng, YIN Xiao-hong. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZnFe₂O₄/TiO₂ nanobelts heterostructure in cyclohexanol[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 442: 60–66.
- [8] DOM R, CHARY A S, SUBASRI R, HEBALKAR N K, BORSE P H. Solar hydrogen generation from spinel ZnFe₂O₄ photocatalyst: Effect of synthesis methods[J]. *Int J Energy Res*, 2015, 39(10): 1378–1390.
- [9] 梁建, 张彩霞, 何霞, 董海亮, 申燕强, 许并设. ZnO/NiO 纳米异质结的合成及其光催化性能的研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(12): 3129–3134.
- LIANG Jian, ZHANG Cai-xia, HE Xia, DONG Hai-liang, SHEN Yan-qiang, XU Bing-she. Synthesis and photocatalytic properties of ZnO/In₂O₃ heteronanostructures[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(12): 3129–3134.
- [10] ZULFIQAR AHMED M N, CHANDRASEKHAR B K, JAHGIRDAR A A, NAGABHUSHANA H, NAGABHUSHANA B M. Photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO, α -Fe₂O₃, and ZnFe₂O₄/ZnO[J]. *Appl Nanosci*, 2015, 5(8): 961–968.
- [11] BU Yu-yu, CHEN Zhuo-yuan. Role of polyaniline on the photocatalytic degradation and stability performance of the polyaniline/silver/silver phosphate composite under visible light[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(20): 17589–17598.
- [12] HUANG Hong-wei, CHEN Gong, ZHANG Yi-he. Two Bi-based phosphate photocatalysts: Crystal structure, optical property and photocatalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 44: 46–49.
- [13] WANG Gang, HUANG Bai-biao, MA Xiang-chao, WANG Ze-yan, QIN Xiao-yan, ZHANG Xiao-yang, DAI Ying, WHANGHO M H. Cu₂(OH)PO₄, a near-infrared-activated photocatalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(18): 4810–4813.
- [14] 秦旭, 井立强, 薛连鹏, 栾云博, 付宏刚. 磷酸对 TiO₂ 纳米粒子光催化剂的改性[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(7): 1108–1112.
- QIN Xu, JING Li-qiang, XUE Lian-peng, LUAN Yun-bo, FU Hong-ganget. Phosphorous acid modified TiO₂ nanoparticle photocatalysts[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(7): 1108–1112.
- [15] 杨丽丽, 都玲, 于杨, 张文杰. 磷酸处理 HZSM-5 负载 TiO₂ 光催化降解活性艳红 X-3B[J]. *材料工程*, 2014, 42(9): 94–99.
- YANG Li-li, DU Ling, YU Yang, ZHANG Wen-jie. Photocatalytic degradation of reactive brilliant red X-3B on TiO₂ supported on HZSM-5[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014, 42(9): 94–99.
- [16] SUN Yan-qing, ZHOU Yu-ming, WANG Zhi-qiang, YE Xiao-yun. Structural and morphological transformations of Zn-Al layered double hydroxides through hydrothermal treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 6372–6377.
- [17] 董伟霞, 严常青, 包启富, 章丝丝, 罗婷, 李斌. Nb 掺杂下 CaTi₂O₄(OH)₂ 片状结构的溶剂热制备及光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(3): 762–766.
- DONG Wei-xia, YAN Chang-chun, BAO Qi-fu, ZHANG Si-si, LUO Ting, LI Bin. Solvothermal preparation and photocatalytic properties of Nb-doped CaTi₂O₄(OH)₂[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, 45(3): 762–766.
- [18] ZHANG Li, YAN Jian-hui, ZHOU Min-jie, YANG Ya-hui, LIU You-nian. Fabrication and photocatalytic properties of sphere-in-spheres ZnO/ZnAl₂O₄ composite hollow microspheres[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 268: 237–245.
- [19] 孟庆强, 孙婉婷, 栾云博, 井立强. 磷酸修饰对纳米 Fe₂O₃ 热稳定性及光催化性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(8): 1782–1787.
- MENG Qing-qiang, SUN Wan-ting, LUAN Yun-bo, JING Li-qiang. Effects of phosphate modification on the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized Fe₂O₃[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(8):

- 1782–1787.
- [20] CAI Jia-bai, WU Xue-qing, LI Shun-xing, ZHENG Feng-ying. Controllable location of Au nanoparticles as cocatalyst onto $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ nanocomposite hollow spheres for enhancing photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B*, 2017, 201: 12–21.
- [21] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603–619.
- [22] 姜聚慧, 光景, 刘玉民, 吕华, 李爽, 张鹏. 三维分级花球结构 Bi_2WO_6 的制备及其光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(12): 3571–3576.
- JIANG Ju-hui, GUANG Jing, LIU Yu-min, LÜ Hua, LI Shuang, ZHANG Peng. Preparation and photocatalytic properties of three-dimensional hierarchical Bi_2WO_6 with flower-like structures[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(12): 3571–3576.
- [23] PENG Yin, CHEN Qing-guo, WANG Dan, ZHOU Hai-yan, XU An-wu. Synthesis of one-dimensional $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. *Crystengcomm*, 2014, 17(3): 569–576.
- [24] SHEN Shao-hua, CHEN Xiao-bo, REN Feng, KRONAWITTER C X, MAO S S, GUO Lie-jin. Solar light-driven photocatalytic hydrogen evolution over ZnIn_2S_4 loaded with transition-metal sulfides[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6: 290–296.

Photocatalytic activity of H_3PO_4 -modified $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ composite photocatalyst with sphere

ZHANG Li, LIANG Qing-man, DAI Chao-hua, ZHOU Min-jie, YAN Jian-hui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China)

Abstract: $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ precursor was synthesized by one-pot hydrothermal method. Phosphoric acid (H_3PO_4) was loaded on the precursor by an impregnation and steam seasoning process to obtain $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ composite photocatalyst with high photocatalytic activity after calcination. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, BET and TG-DTA techniques. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by degradation of methyl orange (MO) and reduction of CO_2 under the simulated sunlight irradiation. The effects of the amount of H_3PO_4 modification and calcinations temperature on the photocatalytic activities of the samples were investigated. The results indicate that H_3PO_4 modification improves the high temperature stability, degree of crystallization and specific surface area of the samples. The maximum of 98% photocatalytic decoloration rate of MO is achieved within 60 min at 0.5 g/L concentration of sample obtained at the mole ratio of Zn to P 100:2 and the calcination temperature of 500 °C, which increases by 15.3% compared to that of bare $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$. Meanwhile, the main reduction products, methanol, the maximum yield of 1.60 mmol/g within 6 h is obtained at 1.0 g/L concentration of the same sample.

Key words: $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; H_3PO_4 modification; photocatalytic activity; catalyst

Foundation item: Project(51372080) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2017JJ2108) supported by the General Project of Natural Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2017-05-02; **Accepted date:** 2018-03-20

Corresponding author: YAN Jian-hui; Tel: +86-13908406691; E-mail: yanjh58@163.com

(编辑 龙怀中)