

球形和花形 ZnO 纳米结构的可控制备及其光催化机理

李 丽^{*,1,2} 刘晓明¹ 周舒婷¹ 刘仕涛² 贾殿赠²

(¹ 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

(² 新疆大学应用化学研究所先进功能材料自治区级重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 报道了一种简单的制备球形和花形 ZnO 纳米结构的无模板水热法。在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的体系中, 通过改变乙二醇和水的体积比, 140 °C 水热反应 2 h 分别制备出球形和花形 ZnO 纳米结构。采用 SEM、XRD、UV-Vis DRS 和 PL 对其进行了表征和分析, 结果表明球形 ZnO 纳米结构的直径为 500 nm~1 μm , 它是由纳米颗粒自组装而成; 花形 ZnO 纳米结构是由长度为 300~700 nm, 直径为 100~300 nm 的纳米棒组装而成。研究了乙二醇在球形和花形 ZnO 纳米结构形成过程中的作用并提出了可能的生长机理。室温下分别以球形和花形 ZnO 纳米结构为光催化剂, 以偶氮染料甲基橙 MO 作为光催化研究对象, 紫外光照 2 h, 对 MO 的降解率分别为 83% 和 55%。以叔丁醇(*t*-Butanol)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)为自由基和空穴的捕获剂, 推测其催化机理主要为空穴氧化和自由基协同氧化历程。

关键词: 氧化锌; 球形和花形结构; 光催化; 乙二醇

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)02-0241-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.041

Controllable Synthesis and Photocatalytic Mechanism of Spherical and Flower-like ZnO Nanostructures

LI Li^{*,1,2} LIU Xiao-Ming ZHOU Shu-Ting¹ LIU Shi-Tao² JIA Dian-Zeng²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

(² Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Autonomous Region, Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The spherical and flower-like ZnO nanostructures have been synthesized by a simple hydrothermal reaction of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by varying the volume ratio of ethylene glycol and water at 140 °C for 2 h, respectively. The products were characterized by SEM, XRD, UV-Vis DRS and PL, the results showed that the products were single crystalline with the wurtzite structure. The diameter of spherical ZnO nanostructure assembled nanoparticles is ranged from 500 nm~1 μm . The flower-like ZnO nanostructures are assembled from one-dimensional nanorods with the diameter is ranged from 100~300 nm and length is ranged from 300~700 nm. The influence of ethylene glycol on the morphology development was investigated. Possible growth mechanisms of the spherical and flower-like ZnO nanostructures were proposed. Photocatalytic activities of the spherical and flower-like ZnO nanostructures in the degradation of methyl orange were investigated. The degradation rate of the spherical and flower-like ZnO nanostructures under 2 h UV irradiation were 83% and 55%, respectively. The study on photocatalytic mechanism confirmed that h^+ and $\cdot\text{OH}$ were the main reactive species during the photocatalytic process.

Keywords: ZnO; spherical and flower-like nanostructures; photocatalytic; ethylene glycol

收稿日期: 2015-08-07。收修改稿日期: 2015-12-11。

新疆大学先进功能材料自治区重点实验室开放课题(No.XJDX0902-2013-03)和国家自然科学基金(No.21567026)资助。

*通信联系人。E-mail: lili1972@xju.edu.cn; Tel: 0991-8583083

0 引言

众所周知,纳米材料具有不同于体材料的物理和化学性能,这些物理化学性能不仅取决于材料的尺寸而且还与其形貌有关,同时不同形貌的纳米结构也是构建纳米器件的基本模块^[1]。ZnO 作为一种重要的宽禁带直接带隙半导体材料,其禁带宽度为 3.37 eV,激子结合能高达 60 meV^[2],由于其独特的光学、电子学和化学性质,在光催化、发光二极管、场发射、太阳能电池、化学与生物传感器和压电等领域具有广泛的应用前景^[1,3]。近年来关于不同形貌 ZnO 的合成与性能研究异常活跃。目前,人们已采用各种物理、化学方法制备出多种形貌的 ZnO 纳米结构。例如:ZnO 纳米球、纳米线、纳米棒、纳米盘、纳米管、多孔的纳米片和纳米带以及一维 ZnO 纳米棒、纳米带阵列等纳米结构^[4,5],研究了它们的光电子^[6]、场发射^[7]、压电^[8]、化学传感^[9]和光催化特性^[10-18]。在纳米材料的研究中新合成方法的发现以及不同形貌纳米结构的可控合成是极具挑战性的研究领域。

最近方等^[19]以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,加入 CTAB 160 °C 水热反应 12 h 制备出花形 ZnO 纳米结构;在葡萄糖与 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 体系中 180 °C 水热反应 12 h 制备出 C/ZnO 球形颗粒,再将其加热至 600 °C 保温 1 h 制备出球形 ZnO 纳米结构,在 500 W 汞灯下照射 140 min 后,球形和花形 ZnO 纳米结构对 MO 的降解率分别为 98% 和 75%。杨等^[4]在 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -丁胺-四氢呋喃体系中,通过改变丁胺与 Zn^{2+} 的摩尔比,140 °C 水热反应 12 h 分别制备出锥形、梯形和六角片形 ZnO 纳米结构,在 300 W 汞灯下照射 180 min 后,锥形、梯形和六角片形 ZnO 纳米结构对 MO 的降解常数分别为 0.007 1、0.009 3 和 0.025 6 min^{-1} 。虽然已有一些关于不同形貌 ZnO 纳米结构可控合成的报道,但是以上方法不是利用表面活性剂和碳球做软硬模板就是加入一些有毒溶剂,制备过程繁琐。在纳米材料的制备中寻求一种简单易行,经济安全的途径制备不同形貌 ZnO 纳米结构仍然具有十分重要意义。另外,有关球形和花形 ZnO 纳米结构的光催化机理研究至今未见报道。

本文报道了一种条件更为温和、简单的制备球形和花形 ZnO 纳米结构的无模板水热法。即在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中,通过改变乙二醇和水的体积比 140 °C 水热反应 2 h 分别制备出球形和

花形 ZnO 纳米结构。采用 SEM、XRD、UV-Vis DRS 和 PL 对其进行了表征和分析,研究了乙二醇在球形和花形 ZnO 纳米结构形成过程中的作用并提出了可能的生长机理。以偶氮染料甲基橙 MO 作为光催化研究对象,研究了球形和花形 ZnO 纳米结构的光催化降解能力,以叔丁醇(*t*-Butanol)、EDTA-2Na 为自由基和空穴的捕获剂,推测了其紫外光催化机理。

1 实验部分

1.1 球形和花形 ZnO 纳米结构的制备

将 0.5 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 1 mL 去离子水中,缓慢滴加浓氨水(质量分数 25%)至生成的白色沉淀刚好消失,向溶液中再加入 9 mL 乙二醇,搅拌 3 min 后,将该溶液转移到 25 mL 聚四氟乙烯内胆的反应釜中,密封,置于 140 °C 烘箱中保温 2 h,自然冷却到室温,得白色沉淀。沉淀分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次,50 °C 干燥 4 h,得球形 ZnO 纳米结构。花形 ZnO 纳米结构的制备方法同球形 ZnO 纳米结构,只是将水与乙二醇的体积比从 1:9 增加到 5:5,最后得到花形 ZnO 纳米结构。

1.2 产物表征

采用扫描电子显微镜(SEM)和全自动 X 射线衍射仪(XRD)对所制备的样品进行形貌和结构表征。扫描电子显微镜采用的是德国 LEO 公司的 1430VP 型扫描电子显微镜;X 射线粉末衍射测试使用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪器, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 100 mA。红外光谱采用德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪。光致发光谱采用上海分析仪器总厂的棱光 970CRT 型荧光光谱仪。固体和液体紫外可见吸收光谱采用的是日立公司的 U-3010 和 U-3900H 型紫外可见扫描分光光度计。总有机碳(TOC)值在德国 Elementar vario TOC 总有机碳分析仪上测定。

1.3 光催化降解实验

取 30 mg 样品加入到 40 mL 浓度为 $6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MO 溶液中,将石英试管放入 XPA-7 型旋转式反应仪(南京胥江机电厂),在黑暗中预吸附 0.5 h 即可达到吸附平衡,然后在 300 W 的高压汞灯照射下反应,紫外线波长为 365 nm。实验过程中要磁力搅拌,每隔 30 min 取 4 mL 溶液,采用高速离心的方法将光催化剂与溶液分离,取上层清液用 UV-3900H 型紫外可见扫描分光光度计进行跟踪分析测

定。并计算甲基橙光照 t 时刻的降解率:

$$D_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中 D_t 为 MO 的降解率, C_0 和 C_t 分别为吸附达到平衡后 MO 的起始浓度和光照 t 时刻甲基橙的浓度, A_0 和 A_t 分别为吸附达到平衡后 MO 起始时刻的吸光度和光照 t 时刻的吸光度。所有实验均在室温下进行。相同条件下外加 3 mL 的叔丁醇(*t*-butanol)和 0.12 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)考察 MO 的降解情况用来推测光催化降解机理。

2 结果与讨论

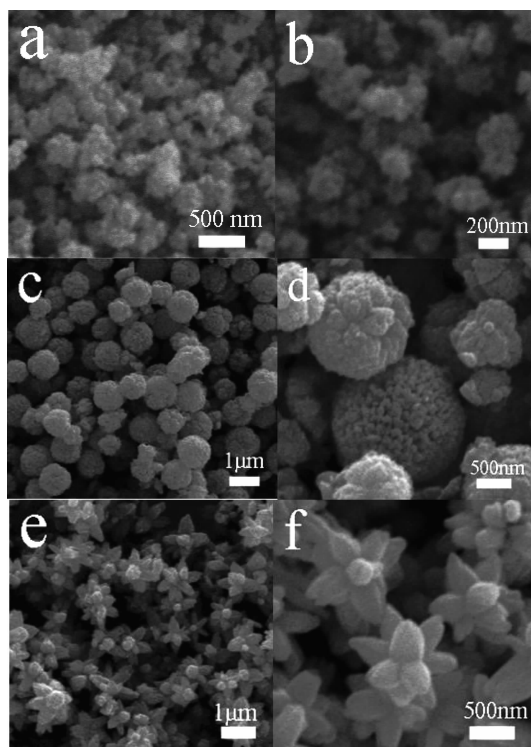
2.1 水与乙二醇体积比对产物形貌的影响

研究了水与乙二醇的不同体积比对 ZnO 形貌的影响, 结果见图 1。图 1(a,b)、(c,d)和(e,f)为在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中, $V_{\text{水}}:V_{\text{乙二醇}}$ 分别为 0:10、1:9 和 5:5 时所制备产物不同放大倍数的 SEM 电镜照片。结果发现, 当 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙二醇}}=0:10$ 时, 产物为大面积的类球形颗粒, 粒径在 100~300 nm, 见图 1(a)。从其高倍扫描照片图 1(b)可以看出, 类球形颗粒是由尺寸更小的纳米颗粒组装而成; 当 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙二醇}}=1:$

9 时, 产物为大面积的球形颗粒, 球的粒径在 500 nm ~1 μm , 如图 1(c)所示。由高倍照片图 1(d)可以看出, 球形颗粒也是由纳米颗粒组装而成; 当 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙二醇}}=5:5$ 时, 从图 1(e)发现产物不是球形颗粒, 而是花形结构, 由高倍扫描图 1(f)可以看出, 花形结构是由长度在 300 ~700nm、直径在 100 ~300 nm 的纳米棒组装而成。以上结果表明, 通过调节水与乙二醇体积比可实现对产物形貌的控制。对所制备的球形和花形结构样品进行了 XRD 分析, 结果见图 2。图中 2θ 为 31.6° 、 34.3° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.5° 、 62.7° 、 66.1° 、 67.9° 、 69.0° 和 76.8° 的衍射峰分别与纤锌矿结构 ZnO (JCPDS No.36-1451, 晶胞参数 $a=0.3250$ nm, $c=0.5207$ nm) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)和(202)晶面的衍射峰位相对应, 说明在不同体积比的乙二醇水溶液中所制备的球形和花形结构均为六方相纤锌矿结构 ZnO。

2.2 反应时间对球形 ZnO 纳米结构的影响

通过改变反应时间研究了球形 ZnO 纳米颗粒的形成过程, 图 3(a,b)、(c,d)、(e,f)和(g,h)为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙二醇}}=1:9$ 的溶剂中, 水热反应 0.5、1.0、4.0 和 6.0 h 所制备的样品 SEM 照片。从图



(a,b) $V_{\text{water}}:V_{\text{ethylene glycol}}=0:10$; (c,d) $V_{\text{water}}:V_{\text{ethylene glycol}}=1:9$; (e,f) $V_{\text{water}}:V_{\text{ethylene glycol}}=5:5$

图1 不同水和乙二醇体积比下所得产物的 SEM 图

Fig.1 SEM images of samples synthesized by varying the volume ratio of water and ethylene glycol

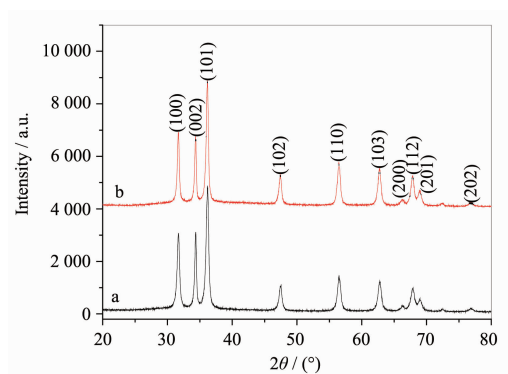
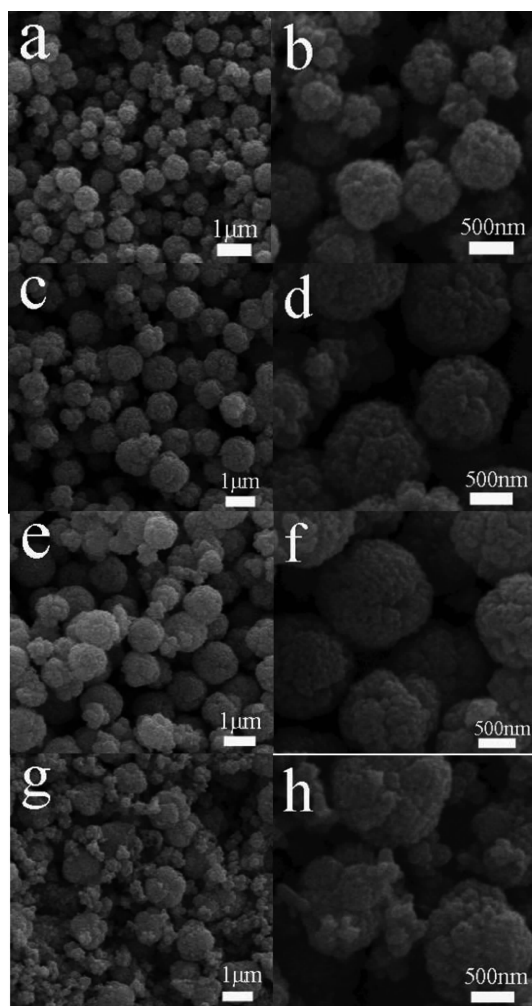


图 2 球形(a)和花形(b)样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of spherical (a) and flower-like (b) ZnO nanostructures

中可以看出,当反应 0.5 h 时,产物大面积为球形颗粒,球的粒径在 500~900 nm[图 3(a,b)];当反应时间延长到 1 h,球的粒径在 500 nm ~1 μm ,如图 3(c,d)所示。当反应时间延长到 2 h 和 4 h 时,从图 1(c,d)和图 3(e,f)的 SEM 照片可以看出球的粒径基本没有改变;当反应时间延长到 6.0 h 时,产物除了有球形颗粒外,还观察到很多碎小颗粒,如图 3 (g,h)所示。以上结果表明反应 0.5 h 时,就可以形成球形 ZnO 纳米结构,随着反应时间的延长,球形 ZnO 纳米结构的粒径基本没有发生变化,当反应时间延长到 6.0 h 时,一部分球形 ZnO 纳米结构破碎,产生很多碎小颗粒。



(a,b) 0.5 h; (c,d) 1.0 h; (e,f) 4.0 h; (g,h) 6.0 h

图 3 不同反应时间所得产物 SEM 图

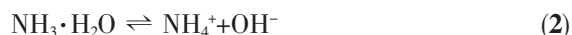
Fig.3 SEM images of samples synthesized for different reaction time

2.3 球形和花形 ZnO 纳米结构的生长机理

以上实验结果说明, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水热反应生成了 ZnO,其反应过程为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 解离出 Zn^{2+} , Zn^{2+} 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 解离出的 OH^- 结合形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在 140 $^\circ\text{C}$ 下水热生成 ZnO。其反应

方程式如下:



随着反应(4)的发生,化学平衡(1),(2)和(3)向右移动以维持 ZnO 的成核和生长。为了研究乙二醇在球形和花形 ZnO 纳米结构的形成中的作用,在水热

体系中不加乙二醇,让 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液 140 °C 水热反应 2 h,对得到的产物进行 SEM 和 XRD 分析,结果见图 4(a)和 4(b)。从图 4(a)发现产物的形貌不是球形和花形 ZnO 纳米结构而是分散的一维棒状结构。纳米棒直径分布较宽,其值和长度分别在 100~600 nm 和 600 nm~3 μm。图 4(b)的 XRD 说明产物是六方相纤锌矿结构 ZnO。此结果表明,乙二醇在球形和花形 ZnO 纳米结构的形成中起着非常重要的作用。

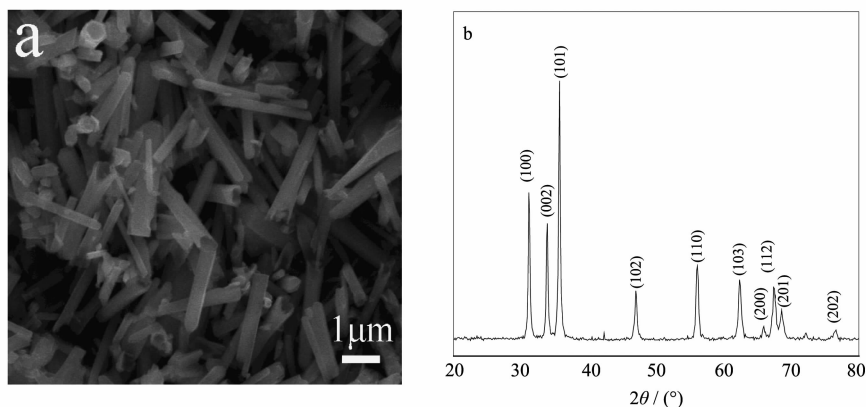


图 4 (a)不加乙二醇产物的 SEM 图; (b)产物的 XRD 图

Fig.4 SEM image (a) and XRD (b) pattern of the product synthesized by the reaction of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 140 °C for 2 h

为进一步研究乙二醇的作用机理,对在乙二醇水溶液中制备的球形和花形 ZnO 纳米结构进行 IR 研究,结果如图 5(a)和图 5(b),图中 3 426 cm^{-1} 为 OH 的伸缩振动吸收峰;2 926 和 2 845 cm^{-1} 附近处弱的峰为 CH_2 的反对称伸缩和对称伸缩振动吸收峰。1 623 cm^{-1} 为 H-O-H 键的弯曲振动吸收峰,1 382 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-H 的弯曲振动,1 088 cm^{-1} 为 C-O 的振动峰,1 043、882、639 cm^{-1} 处的吸收峰为

CH_2 的弯曲振动。此外,还观察到位于 499 cm^{-1} Zn-O 伸缩振动吸收峰。以上结果说明所制备的球形和花形 ZnO 纳米结构的表面都吸附有乙二醇分子。

六方结构的 ZnO 是由一系列 O^{2-} 和 Zn^{2+} 组成的四面体沿着 c 轴交替堆积而成,它的一个重要特性就是具有极性表面,即带有正电荷的 Zn-(0001)和带有负电荷的 O-(000 $\bar{1}$)面,从而沿着 c 轴产生偶极矩和自发极化。利用其表面极性的特点,可以通过改变这些方向上的生长速率从而合成出不同形貌的 ZnO 纳米结构。根据以上的实验结果,我们认为在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水热体系中, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 经反应(1~4)成核后形成尺寸很小的纳米晶,这些纳米晶沿着具有较高化学活性 Zn-(0001)面生长,形成了 ZnO 纳米棒^[3],如图 4(a)所示。向上述水体系加入乙二醇,乙二醇分子会吸附在 ZnO 纳米晶带正电荷的 Zn-(0001)表面,形成了 Zn-OCH₂-CH₂-OH,从而降低了(0001)表面能,阻碍了 ZnO 纳米晶沿[0001]方向的生长。当水与乙二醇的体积比为 5:5 时,乙二醇含量较少,只有少量的乙二醇分子吸附在 Zn-(0001)表面上,得到的是纳米短棒,棒棒之间通过乙二醇分子之间的氢键作用相互连接,就形成了花形

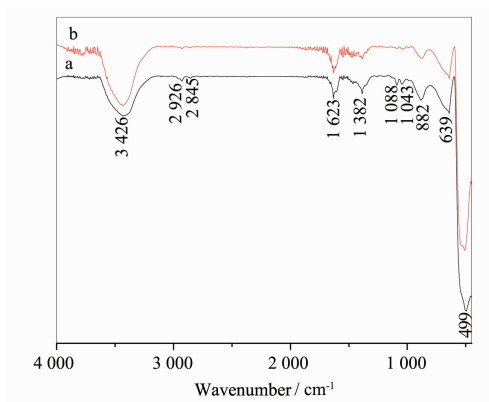


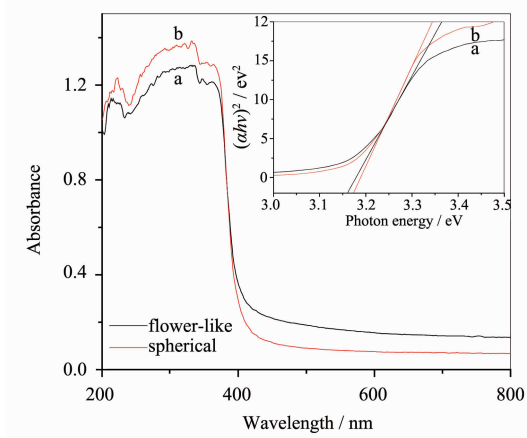
图 5 球形(a)和花形(b)ZnO 纳米结构的 IR 图

Fig.5 IR spectra of spherical (a) and flower-like (b) ZnO nanostructures

结构。当水与乙二醇的体积比为增加到 1:9 时,由于乙二醇的大量存在,ZnO 纳米颗粒的表面上吸附了一层乙二醇分子,使得 ZnO[0001]的生长进一步被抑制,从而得到的是 ZnO 纳米颗粒,颗粒之间通过乙二醇分子之间的氢键作用自组装形成了球形结构。

2.4 球形和花形 ZnO 纳米结构的固体紫外分析

对球形和花形 ZnO 纳米结构进行了固体紫外可见分析,结果见图 6。由图 6 可以看出球形和花形 ZnO 纳米结构的紫外吸收曲线其形状非常接近,在低于 400 nm 范围有连续的宽紫外吸收带,最大吸收峰位于 330 nm 处,并有明显的吸收带边,但球形 ZnO 纳米结构的吸收强度略低于花形结构。在紫外区的强吸收是由于价带与导带间的电子跃迁产生的,最大吸收峰被指认为 $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ 的电子跃迁,反映出 ZnO 具有良好的半导体特性。由公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (其中 α 代表本征吸收系数, $h\nu$ 代表光子能量, A 代表跃迁常数),可以计算得到禁带宽度(E_g)。球形和花形 ZnO 纳米结构的 E_g 可以根据 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线在 x 轴上的截距求得,如图 6 的右上角插图所示,图中曲线的切线与横坐标的交接点处即为该样品的 E_g 值,由此得出球形和花形 ZnO 纳米结构的 E_g 分别为 3.14 eV (<395 nm)和 3.17 eV (<391 nm),说明球形比花形 ZnO 纳米结构具有更好的光吸收性能。



Inset is the plot used to estimate the band gap value

图 6 球形(a)和花形(b)ZnO 纳米结构的固体紫外可见光谱图

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of spherical (a) and flower-like (b) ZnO nanostructures

2.5 球形和花形 ZnO 纳米结构的光致发光分析

ZnO 的光致发光(PL)信号和强度与其光催化性能的大小有密切的关系,近年来,朱等^[20-21]已将 PL 谱用于光催化作用的研究。图 7(a)和 7(b)为室温下

在 300 nm 紫外光激发下球形和花形 ZnO 纳米结构的 PL 谱,从图中可以观察到球形和花形 ZnO 纳米结构在 350~550 nm 范围内都有发光信号,谱线的形状相似,在 401、413、420、440、453、469、482、492 和 534 nm 处出现了明显的 PL 峰,与文献报道^[20-21]的 ZnO 的 PL 谱一致。根据半导体固体的光致发光机理,当受到能量高于半导体带隙能的光激发时,PL 峰起源于半导体价带与导带之间的电子跃迁。在纳米 ZnO 半导体中除去价带和导带构成的能级状态以外,在价带和导带的带隙之间靠近导带底部附近还存在着丰富的束缚状态,它们是由氧空位、缺陷和表面态等结构性杂质引起的^[22]。测定 PL 谱时,在 300 nm 紫外光激发下 ZnO 的价带电子跃迁到导带,形成了光生电子和空穴对,部分光生电子会到达导带附近的束缚状态,形成带边自由激子;部分光生电子会很快被氧空位和缺陷捕获,形成束缚激子,由于束缚态比导带处于更有利的能级位置上,因此结合光生电子的几率很大,激子经辐射跃迁回至价带并与空穴复合的过程便产生了发光信号。文献中把 401 nm 的 PL 峰归属于自由激子复合产生的 ZnO 宽带隙带边的发射^[3]。410~440 nm 的蓝光发光起归属于导带上的电子与间隙氧上空穴之间的复合或价带上的空穴与间隙氧之间的复合^[23]。534 nm 的绿光发光归属于表面上离子化氧空位中的电子与价带中光激发的空穴之间的复合^[23]。除了上述发光峰外,还观测到发光峰位于 453、469、482 和 492 nm 的蓝绿光发光,这些可见光的发光通常与 ZnO 中的缺陷结构有关^[23],多个 PL 峰也说明了球形和花形 ZnO 纳米结构的表面态是丰富的。一般来说,颗粒尺寸越

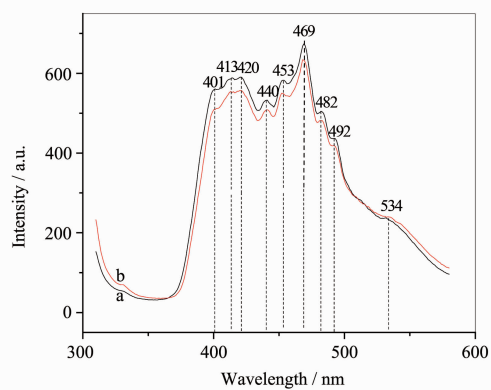


图 7 室温下球形(a)和花形(b)ZnO 纳米结构的 PL 图

Fig.7 Photoluminescence spectra of spherical (a) and flower-like (b) ZnO nanostructures at room temperature

小,氧空位量越高,形成激子概率越大,激子发光信号越强^[22]。由图 1 (c,d)和(e,f)可以看出球形结构是有尺寸小的纳米颗粒组装而成,花形 ZnO 结构是由尺寸较大的纳米棒组装而成,因此,球形结构比花形 ZnO 纳米结构具有较多的氧空位,PL 强度也就高于花形结构。

2.6 球形和花形 ZnO 纳米结构的光催化机理研究

在进行光催化降解实验前,首先研究了球形和花形 ZnO 纳米结构对 MO 溶液的吸附性能。图 8(a)和(b)为 30 mg 球形和花形 ZnO 纳米结构加入到 40 mL $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MO 水溶液中,对 MO 染料不同时间的吸附动力学曲线。其中 C_0 和 C_t 分别代表 MO 的原始溶液和任意时刻的浓度,从图中可以看出黑暗下搅拌 30 min 后,球形和花形 ZnO 纳米结构的 C_t/C_0 值分别是 0.989 和 0.992,随着搅拌时

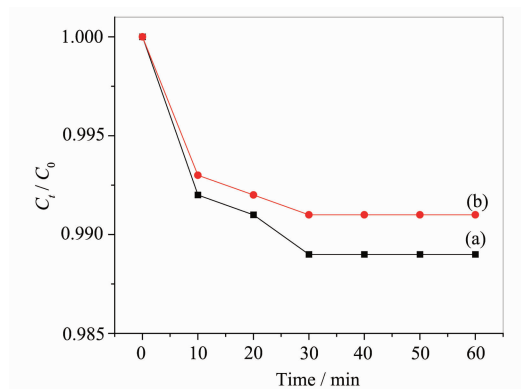
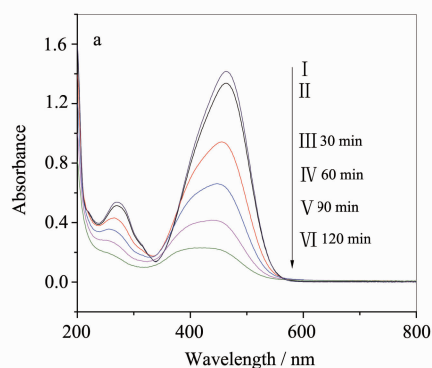


图 8 球形(a)和花形(b)ZnO 纳米结构对 MO 染料的吸附动力学曲线

Fig.8 Adsorption kinetics of the spherical (a) and flower-like (b) ZnO nanostructures for MO



间的延长, C_t/C_0 值基本无变化,表明球形和花形 ZnO 纳米结构与 MO 溶液在 30 min 内达到吸附/脱附平衡,其饱和吸附量可以通过公式 $q_e = (C_0 - C_e) \times V / W$ 来得出,式中 C_e 为 MO 溶液的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为 MO 溶液的体积(L), W 为球形或花形样品的质量(g)。通过计算得出球形和花形 ZnO 纳米结构的 q_e 分别为 0.28 和 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,说明制得的球形和花形 ZnO 纳米结构对 MO 溶液不具有好的吸附能力。

分别以球形和花形 ZnO 纳米结构作为光催化剂,比较了其在紫外灯下对 MO 的光催化降解性能,结果如图 9(a)和 9(b)所示。图 9(a)是球形 ZnO 纳米结构加入到的 MO 水溶液中,用 1 根波长为 365 nm、功率为 300 W 的紫外灯管照射不同时间后溶液的光降解曲线图。从图中可以看出,MO 溶液在紫外灯光照射 2 h 后,甲基橙最大吸收峰的强度降低了 83%。另外,对比了球形 ZnO、花形 ZnO 纳米结构和 MO 在紫外光照射相同时间后它们的光降解率,结果如图 9(b)所示。图 9(b)中曲线 I, II 和 III 分别是 MO、MO/球形 ZnO 和 MO/花形 ZnO 在不同时间的光催化降解率。根据朗伯比耳定律,吸光度与溶液浓度成正比,因此,用 $(C_0 - C_t)/C_0$ 代替 $(A_0 - A_t)/A_0$ 。从图中曲线 I 看到,不加催化剂的 MO 溶液在紫外光照射 2 h, MO 仅被降解了 14%; 从图中曲线 II 和 III 看到,分别以球形 ZnO 和花形 ZnO 纳米结构作为催化剂,紫外光照射 2 h 后, MO 的降解率分别为 83% 和 55%,以上结果表明球形 ZnO 颗粒的光催化性能好于花形 ZnO 纳米结构。在光催化反应过程中,氧空位或缺陷能够成为光生电子的捕获中心,从而有效抑制光生电子和空穴的复合,这意味着氧空位和

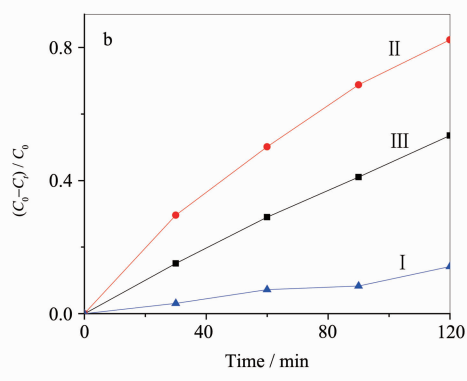


图 9 (a)球形 ZnO 光催化降解 MO 溶液的紫外吸收光谱图;(b)MO (I)、MO/球形 ZnO(II)和 MO/花形 ZnO(III)的紫外光催化降解率图

Fig.9 (a) Absorption spectra of (I) MO stock solution, (II) MO solution after 30 min adsorption by the spherical ZnO nanostructures and (III~XI) MO solution during the photocatalytic degradation process over the spherical ZnO nanostructures;(b) Photodegradation of the MO solutions without catalyst(I), over the spherical (II) and flower-like(III) ZnO nanostructures under UV light

缺陷有利于样品光催化活性的提高。由于球形比花形 ZnO 纳米结构具有较多的氧空位和缺陷,因此其光催化性能好于花形 ZnO 纳米结构,这一结果与 UV-Vis DRS 和 PL 分析结果是一致的。另外,对球形和花形样品降解 2 h 后的 MO 溶液进行了 TOC 检测,分别为 5.824 和 6.822 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液中的总有机碳含量偏高,可能是由于球形和花形样品表面都吸附有乙二醇分子造成的。

为了弄清影响球形和花形 ZnO 纳米结构光催化性能的因素是 ZnO 的形貌(球形和花形)还是其组成(纳米颗粒和纳米棒),在相同的实验条件下测试了 ZnO 纳米棒(图 4(a))和商品 ZnO 纳米颗粒对 MO 溶液的降解性能。图 10 为球形、花形、棒形及 ZnO 纳米颗粒在汞灯照射下对 MO 的降解率效果图,从图中看出在紫外灯光照射 2 h 后,球形、花形、棒形及 ZnO 纳米颗粒对 MO 的降解率分别为 83%、

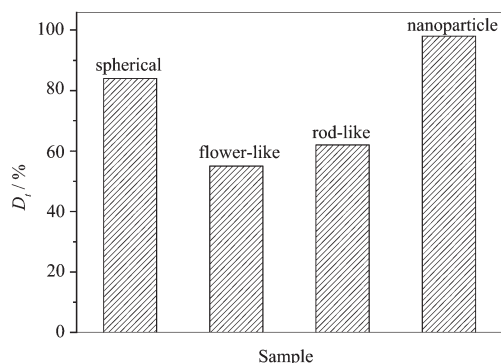


图 10 相同质量的球形、花形、棒形 ZnO 和商品 ZnO 颗粒紫外光照 2 h 的光降解 MO 效果图

Fig.10 Photodegradation of MO solution over the spherical, flower-like, rod-like ZnO nanostructures and ZnO nanoparticle with the same weight

55%、62%和 98%,ZnO 纳米颗粒及棒形 ZnO 的催化活性优于球形和花形 ZnO 纳米结构,实验结果表明制备的 ZnO 样品的光催化性能依赖于其形貌。

为了考察球形 ZnO 结构作为光催化剂的重复利用性,在相同的实验条件下进行了 3 次循环光催化实验,结果如图 11 所示。实验结果表明经过 3 次循环再生使用,球形 ZnO 结构光催化效率略有降低,第 3 次重复使用后对 MO 的降解率约 75%,降解性能的降低在很大程度上可能是由于部分样品损失导致的,因为粉体样品在循环实验中难以回收完全。

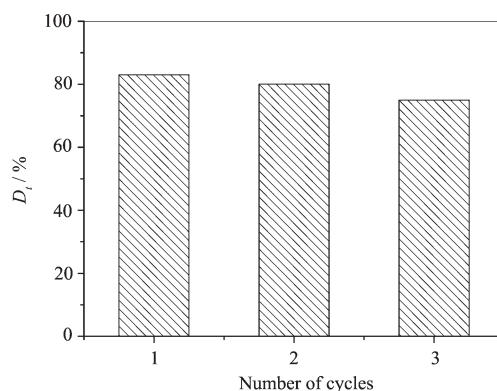


图 11 球形 ZnO 纳米结构循环光催化降解 MO 溶液的效果图

Fig.11 Cyclic photodegradation of MO solution with the spherical ZnO nanostructures

ZnO 的光催化基本原理为当催化剂 ZnO 受到大于禁带宽度能量的光子照射后,电子从价带跃迁到导带,产生电子和空穴,电子与氧气结合,并与水分子反应,上述 3 个过程促使 3 种活性粒子形成,即 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。这些活性粒子可促使有机染料分解为 CO_2 和 H_2O 等无机物^[22]。为了验证光催化过程主要的活性粒子,本文采用外加叔丁醇(*t*-butanol)和

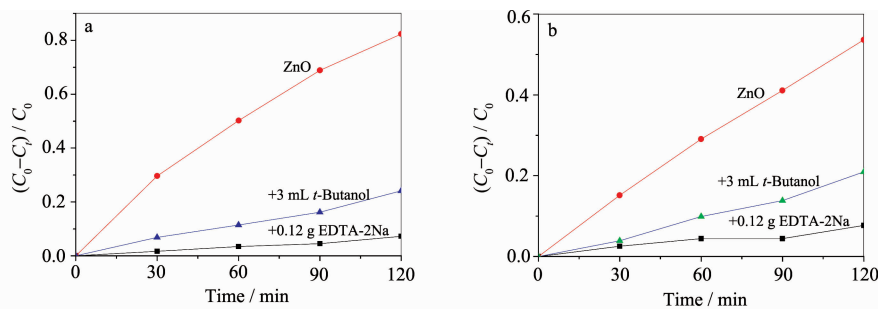


图 12 EDTA 和叔丁醇对球形(a)和花形 ZnO (b)紫外光催化降解 MO 的影响

Fig.12 Plots of photogenerated carriers trapping in the system of photodegradation of MO solution by spherical (a) and flower-like (b) ZnO nanostructures under UV light

EDTA-2Na 到 MO/球形 ZnO 和 MO/花形 ZnO 光催化体系中,叔丁醇是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,EDTA-2Na 能捕获 h^+ ,观察其对 $\cdot\text{OH}$ 和空穴抑制程度,以验证催化过程中 $\cdot\text{OH}$ 还是 h^+ 是主要的氧化物种,实验结果如图 12(a)和图 12(b)所示。图 12(a)分别为 MO/球形 ZnO、MO/球形 ZnO/EDTA-2Na 和 MO/球形 ZnO/*t*-butanol 在紫外光照射下不同时间的光降解率图。从图 12(a)中可以观察到,当加入 EDTA-2Na 和叔丁醇后,球形 ZnO 的光降解率从 83%降低到 7%和 24%,说明球形 ZnO 紫外光降解 MO 过程中, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是主要的活性物种,另外,加入 EDTA-2Na 后 ZnO 的光降解率为 7%,明显低于加入叔丁醇后 ZnO 的光降解率 24%,表明 h^+ 在球形 ZnO 紫外光降解 MO 过程中起着主要作用。从图 12(b)可以看出花形 ZnO 纳米结构紫外光降解 MO 过程中,同样是 h^+ 起着主要作用。以上结果表明球形和花形 ZnO 纳米结构紫外光催化降解机理为空穴氧化和自由基协同氧化过程。

3 结 论

在硝酸锌溶液中,以氨水为配位剂,通过改变水与乙二醇的体积比,140℃水热反应 2 h 分别制备出了球形和花形 ZnO 纳米结构。研究了不同反应时间对球形 ZnO 纳米结构的影响。室温下以偶氮染料 MO 作为光催化研究对象,紫外光照射 2 h,球形和花形 ZnO 纳米结构对 MO 的光催化降解率分别达到 83%和 55%。以叔丁醇(*t*-butanol)、EDTA-2Na 为 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 的捕获剂,推测其催化机理主要为空穴氧化和自由基协同氧化历程。该方法不需要任何软硬模板或有毒溶剂,简单、实用,可望应用于其他氧化物纳米结构的可控合成。

参考文献:

- [1] LI Li(李丽), YANG He-Qing(杨合情), YU Jie(余杰), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2008**,**66**(3): 335-342.
- [2] Liu D, Lü Y H, Zhang M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**: 15377-15388
- [3] YANG He-Qing(杨合情), LI Li(李丽), SONG Yu-Zhe(宋玉哲), et al. *Sci. China Ser. B*(中国科学 B 辑), **2007**,**37**(5): 417-425
- [4] Chen Y, Zhao H, Liu B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**163**:189-197
- [5] Wang Z L. *J. Phys.: Condens Matter.*, **2004**,**16**:R829-R858
- [6] Kind H, Yan H Q, Messer B, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(2): 158-160
- [7] Fan Z Y, Lu J G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**(3):032111
- [8] Wang Z L, Song J H. *Science*, **2006**,**312**:242-245
- [9] Wang C H, Chu X F, Wu M M. *Sens. Actuators B*, **2006**,**113**(1):320-323
- [10] Zhang L N, Yang H Q, Ma J H, et al. *Appl. Phys. A*, **2010**, **100**(4):1061-1067
- [11] Guo M Y, Ng A M C, Liu F Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(22):11095-11101
- [12] Wang Y X, Li X Y, Lu G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(19):7332-7336
- [13] Wang X J, Zhang Q L, Wan Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(6):2769-2775
- [14] Chu D W, Masuda Y, Ohji T, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**(4): 2811-2815
- [15] Sun T J, Qiu J S, Liang C H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(3):715-721
- [16] Zeng J H, Jin B B, Wang Y F. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**,**472**(1/2/3):90-95
- [17] Ye C H, Bando Y, Shen G Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(31):15146-15151
- [18] Lu F, Cai W P, Zhang Y G. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**(7): 1047-1056
- [19] Fang Y L, Li Z Y, Xu, S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**,**575**: 359-363
- [20] LÜ Y H, Pan C S, Ma X G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**138-139**:26-32
- [21] Chen D M, Wang Z H, Ren T Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**:15300-15307
- [22] JING Li-Qiang(井立强), YUAN Fu-Long(袁福龙), HOU Hai-Ge(侯海鸽), et al. *Sci. China Ser. B*(中国科学 B 辑), **2004**,**34**(4):310-314
- [23] Li L, Yang H Q, Qi G C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, **455**:93-97