

片花状 ZnO@ 碳球核壳结构的制备及太阳光催化性能

赵晓华^{1,2} 苏 帅² 武广利² 娄向东² 秦 喆¹ 周建国^{*,1}

(¹ 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 环境功能材料与污染控制河南省工程实验室, 新乡 453007)

(² 河南师范大学化学化工学院, 新乡 453007)

摘要: 采用水热法合成具有核壳结构的片花状 ZnO@ 碳球系列复合物(ZnO@C)。利用 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM), X 射线光电子能谱(XPS), 红外光谱(FTIR), 紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS), 荧光光谱(PL)以及 N₂ 吸附-脱附等技术对所合成样品进行表征, 结果表明, 碳球被 ZnO 纳米片包裹形成具有核壳结构的片花状复合物, 碳球的存在增加了 ZnO 对可见光的吸收, 有效抑制了光生电子空穴对的复合。在模拟太阳光下, 对活性染料 GR 黑及甲硝唑的光催化降解测试结果显示, ZnO@C 系列复合物的光催化性能均高于纯 ZnO, 其中 ZnO@C-2 样品表现出最好的光催化性能, 其光催化降解 GR 黑和甲硝唑的速率分别为纯 ZnO 的 4.2 倍和 2.1 倍。

关键词: ZnO; 碳球; 核壳结构; 片花形貌; 太阳光催化

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)02-0276-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.021

Preparation and Sunlight Photocatalytic Performance of Flower-like ZnO@carbon Sphere Core-Shell Structure

ZHAO Xiao-Hua^{1,2} SU Shuai² WU Guang-Li² LOU Xiang-Dong² QIN Zhe¹ ZHOU Jian-Guo^{*,1}

(¹School of Environment, Key Laboratory of Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control (Ministry of Education), Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Engineering Laboratory of Environmental Functional Materials and Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

Abstract: A series of nanosheets assembled flower-like core-shell ZnO@carbon sphere (ZnO@C) composites were prepared by hydrothermal method. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), photoluminescence (PL) and N₂ adsorption-desorption determination. The results showed that carbon spheres were coated by ZnO nanosheets forming core-shell structure. The presence of carbon spheres in ZnO@C composites not only improved the absorption of ZnO in the visible light region but also inhibited the recombination of photogenerated electrons and holes. Under simulated sunlight irradiation, the photodegradation of Reactive dye GR black and metronidazole by samples were tested, the results showed that all ZnO@C composites exhibited enhanced photocatalytic performance compared to pure ZnO. Especially, the ZnO@C-2 sample showed the best photocatalytic performance, the rate constant of which was about 4.2 times that of pure ZnO for GR black degradation and 2.1 times for metronidazole degradation, respectively.

Keywords: ZnO; carbon sphere; core-shell structure; nanosheets assembled flower-like morphology; sunlight photocatalysis

收稿日期: 2016-05-17。收修改稿日期: 2016-11-14。

国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2015ZX07204-002)、河南省重点科技攻关项目(No.122102210233)、河南省基础与前沿技术研究计划项目(No.132300410286, 152300410087)和河南省高等学校重点科研项目(No.16A150032)资助。

*通信联系人。E-mail: zhoujgwj@163.com; 会员登记号: S06N0858M1405。

近年来, 半导体光催化技术因利用太阳光在较温和的条件下就可将污染物较彻底降解的优势而在环境修复领域受到人们的持续关注, 该技术中光催化剂性能的优劣是影响光催化效果的一个重要因素。ZnO, 一种宽带隙(3.37 eV)、高激子能(60 meV)半导体材料, 由于具有光催化性能高、化学稳定性好、无毒以及价廉易得等优势而成为一种具有潜力的光催化剂^[1]。但是 ZnO 对光的吸收主要局限于仅占太阳光谱 5% 的紫外光区, 同时在光催化过程中光生电子空穴对易于复合导致其量子效率低下^[2-4], 这些缺点使 ZnO 难以实现工业化应用。

为此, 人们采用多种方式对 ZnO 进行修饰、改性以提高其太阳光催化性能, 如离子掺杂^[4-7], 贵金属沉积^[8-9], 与可见光材料复合形成异质结^[10-11]等, 其中与碳材料复合是一种有效的方式。碳材料在 ZnO-碳复合材料中既可以作为光敏剂增加材料对可见光的吸收又能快速的转移光生电子减少电子空穴对的复合几率^[12], 从而达到提高 ZnO 光催化性能的目的。如 Feng 等^[13]采用 ZnO 与还原石墨烯(GR)复合提高了 ZnO 在紫外光与可见光下对亚甲基蓝的降解效果; 冯昌等^[14]采用碳点修饰多孔 ZnO 纳米棒提高其在氙灯光源下降解罗丹明 B 及苯酚的效率等, 虽然文献报道中所采用的这些碳材料具有优异的物理、化学性能, 但是其合成过程相对复杂, 成本相对较高且易对环境造成污染。碳球, 作为碳家族的一员, 可以由葡萄糖溶液水热条件下合成, 具有合成条件简单, 成本低廉, 形貌易控, 环境友好, 物理、化学性质稳定及导电性好等优点^[15], 但常被用作合成空心结构的模板, 最终通过烧结被除掉^[16-17]。由于碳球表面有大量的由共轭 π 键组成的六环糖结构^[18], 因此当碳球与半导体材料复合特别是形成核壳结构以后, 核壳之间存在的大量的接触界面将更有利于碳球快速转移光生电子^[18-19], 减少与空穴复合的几率, 从而提高材料的光催化性能。目前, 虽有一些文献报道半导体与碳球复合提高其光催化性能, 如 Chen 等^[18]采用 Bi₂WO₆@ 碳球复合物在可见光下对苯的矿化率可达 80%, Zhao 等^[20]采用 CuO-BiVO₄ 与碳球复合显著增加了材料在可见光下对亚甲基蓝的光催化降解能力, 但是关于 ZnO 与碳球复合提高其光催化性能的研究尚未见报道。另外, 文献已报道的 ZnO 各种形貌中^[4,21-23], 片花状三维结构因具有以下优点而表现出较高的光催化活性, 即可以有效阻止颗粒团聚, 增加光催化剂的比表面积^[1]; 有利于光在纳米片之间

的传递, 提高光的利用效率^[4]; 纳米片上具有较多的高活性极性面(001)面^[21]等。在本课题组合成的不同形貌 ZnO 中, 片花状 ZnO 也因具有上述优点而表现出了最佳的光催化性能^[24-25]。

因此, 本工作选取片花状 ZnO 与碳球复合, 合成了具有核壳结构的 ZnO@C 系列复合物, 研究了其结构、光学性能及在模拟太阳光下对活性染料 GR 黑及抗生素甲硝唑的光催化降解能力。结果表明, 碳球的引入明显增加了 ZnO 对可见光的吸收, 有效抑制了光生电子空穴对的复合, 从而显著提高了 ZnO 的光催化性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

实验所用药品均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产。

根据文献^[15], 将 70 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的葡萄糖溶液置于水热釜中 180 °C 下反应 10 h 得到棕黑色产物, 对所得产物进行离心、洗涤, 干燥后得到碳球备用。

按 2.5:1 的物质的量之比将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Na₃C₆H₅O₇ 溶于 20 mL 去离子水中搅拌均匀, 称取一定量的碳球加入到上述混合液中, 超声 30 min 后, 向溶液中滴加 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节溶液的 pH 值为 13。将所得悬混液置于水热釜中 100 °C 下保温 10 h, 自然冷却。经离心、洗涤、干燥后得到最终产物。根据碳球投加量(0、5、10 和 15 mg), 标记所得产物分别为 ZnO、ZnO@C-1、ZnO@C-2 和 ZnO@C-3。

作为对比研究, 将部分 ZnO@C-2 样品在马弗炉中 500 °C 下烧结 2 h, 所得样品标记为 ZnO@C-2S。

1.2 样品的表征

采用德国 Bruker X 射线衍射仪(XRD; D8 Advance, Cu K α ₁ 辐射, $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$, 电压 40 kV, 电流 100 mA)表征合成样品的晶体结构; 日本 JEOL 扫描电镜(SEM; JSM-6390LV)观察合成样品的形貌; Thermo X 射线光电子能谱仪(XPS; ESCALab220i-XL)分析样品的元素组成及化合态; PerkinElmer 公司的 Spectrum 400F 傅里叶红外光谱仪(FTIR)测试分析样品的结构。采用 PerkinElmer 公司的紫外可见分光光度计(Lambda 950)测试样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS); SHIMADZU 型荧光光谱仪(RF-5301PC)检测样品的荧光光谱(PL), 激发波长 $\lambda=355\ \text{nm}$ 。样品的比表面积则采用

Quantachrome NovaWin2 型物理吸附仪利用氮气吸附-脱附法根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算。

1.3 样品的光催化性能测试

样品的光催化性能是在自制的光催化反应仪器中进行的,即在通有冷却水的石英冷阱中放入 500 W 的氙灯,然后将用于光催化反应的石英管紧置于石英冷阱旁边。光催化反应时,将 30 mg 光催化剂加入到 50 mL 活性染料 GR 黑溶液 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中或 50 mg 光催化剂加入到 50 mL 甲硝唑溶液 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中,磁力搅拌条件下,暗吸附 30 min。光照开始后,每 20 min 取一次样,离心,取上清液,利用紫外-可见分光光度计(T6,北京普析通用)于降解物最大吸收波长下(GR 黑:604 nm,甲硝唑:318 nm)测试其吸光度。光催化降解率按下式计算:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 C_0 、 C 分别指降解物在最初及光催化反应过程中的浓度, A_0 、 A 分别指降解物在最初及光催化反应过程中的吸光度。

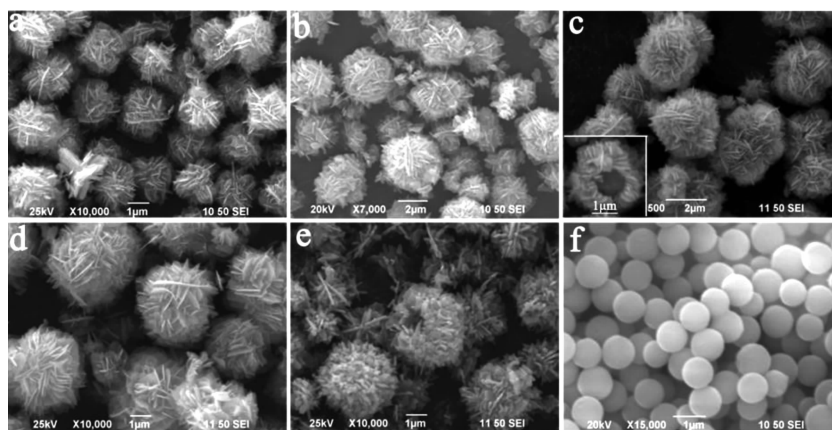
2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 1 为样品的 SEM 图。从图中可以看出,纯 ZnO 样品(图 1a)是由直径约为 $2 \mu\text{m}$ 的片花状形貌

组成。所合成的碳球(图 1f)大小均匀,直径约为 $1 \mu\text{m}$ 。当 ZnO 与碳球复合后,所得的 ZnO@C 系列复合物(图 1b~d)依然保持了片花状的形貌,但直径比纯 ZnO 明显增加。在 ZnO@C-1 样品(图 1b)中,一部分片花的直径仍为 $2 \mu\text{m}$ 左右,而另一部分片花的直径已经增至 $3 \sim 4 \mu\text{m}$,这是由于碳球用量较少(5 mg)时,一部分片花将碳球包裹其中导致直径增加,而另一部分片花无碳球可包裹仍维持原来的直径;随着碳球用量(10、15 mg)的增加,更多的碳球被包裹在片花中,因此 ZnO@C-2(图 1c)、ZnO@C-3(图 1d)样品中有更多的直径为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 的片花存在。图 1c 插图是破损 ZnO@C-2 样品的 SEM 图,从图中可以清晰的看到碳球位于片花结构的中心,被 ZnO 纳米片所包裹,说明所形成的 ZnO@C 复合物确实为核壳结构。

图 1e 是 500°C 下烧结 2 h 后得到 ZnO@C-2S 样品的 SEM 图,可以看出经过烧结后,片花形貌有所损毁,纳米片收缩变厚,纳米片之间的空隙也随之减少,中心处出现明显的中空结构,说明在空气气氛下烧结过程中碳球分解消失,这也证明了 ZnO@C 复合物为核壳结构。表 1 列出了各样品的比表面积,可以看出,包裹了碳球以后的 ZnO@C 系列样品,比表面积与纯 ZnO 接近,保留了片花状形貌较大比表面积的优势,而 ZnO@C-2S 样品虽为空心结构但由于片花形貌有所损毁,导致其比表面积有所减小。



Inset in figure c is SEM image of the broken ZnO@C-2 sample

图 1 样品的 SEM 图(a) ZnO, (b) ZnO@C-1, (c) ZnO@C-2, (d) ZnO@C-3, (e) ZnO@C-2S, (f) 碳球

Fig.1 SEM images of samples (a) ZnO, (b) ZnO@C-1, (c) ZnO@C-2, (d) ZnO@C-3, (e) ZnO@C-2S, (f) Carbon sphere

图 2 为样品的 XRD 全谱及局部放大大谱。从图 2a 中可以看出碳球在 $2\theta=20^\circ$ 的衍射峰非常微弱,说明碳球主要为无定型结构^[18]。其余样品的衍射峰均

与 ZnO(JCPDS 36-1451)标准卡一致,说明所合成样品均为 ZnO,在 ZnO@C-1、ZnO@C-2 及 ZnO@C-3 样品的 XRD 图中均没有观察到碳球的衍射峰,这是由

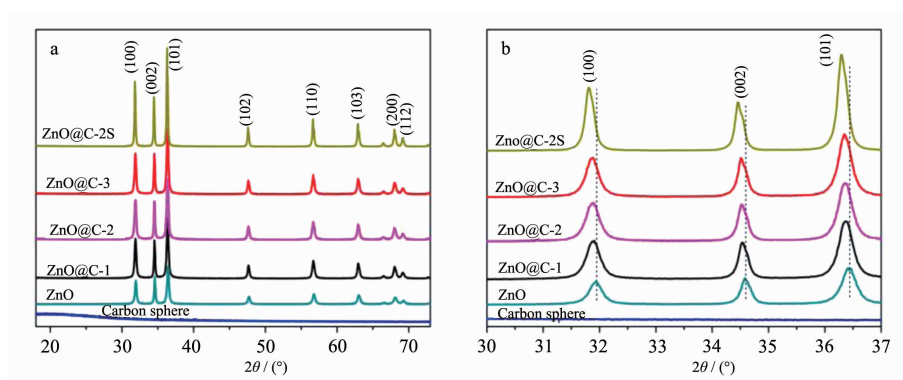


图 2 样品的 XRD 图(a)及局部放大 XRD 图(b)

Fig.2 XRD patterns (a) and the expanded view of XRD patterns (b) of samples

于碳球为无定型结构所致。根据文献报道片花状 ZnO 具有较多的(001)活性面^[21],因而具有较高的 $I_{(002)}/I_{(100)}$ 比值。

在此,比较了各样品(002)极性面与(100)非极性面衍射峰的强度比值 $I_{(002)}/I_{(100)}$,结果发现 $I_{(002)}/I_{(100)}$ 分别约为 1.1 (ZnO)、1.0 (ZnO@C-1)、1.0 (ZnO@C-2)、1.0 (ZnO@C-3)以及 0.7(ZnO@C-2S),纯 ZnO 的 $I_{(002)}/I_{(100)}$ 比值较高,与文献报道具有较多(001)活性面的结果一致,包裹碳球后的 ZnO@C 系列复合物依然具有较高的 $I_{(002)}/I_{(100)}$ 比值,说明该系列复合物保持了片花状形貌具有较多(001)极性面的优势,而 ZnO@C-2S 样品的 $I_{(002)}/I_{(100)}$ 比值明显降低,则说明该样品中(001)极性面减少,这与前面 SEM 观察结果一致,即

ZnO@C 系列复合物仍保持片花形貌,而 ZnO@C-2S 样品烧结过程中纳米片收缩变厚,片花形貌有所损毁导致极性面有所减少。进一步在 2θ 为 $30^\circ\sim 37^\circ$ 局部放大 XRD 图中可以看出,相对于 ZnO, ZnO@C-1、ZnO@C-2、ZnO@C-3 及 ZnO@C-2S 样品的 (100)、(002)及(101)衍射峰均出现向小角度偏移现象。根据 Bragg 公式可知,这是由于晶格膨胀所导致^[26]。说明碳球的引入导致了 ZnO 的晶格膨胀(晶胞参数见表 1),这与文献报道^[20]CuO-BiVO₄ 复合碳球后出现晶格膨胀的现象一致。ZnO@C-2S 样品中虽然已经不存在碳球,但晶格膨胀更为严重,这可能是由于碳球在烧结分解过程中有较多的碳原子进入到了 ZnO 晶格所导致的。

表 1 样品的晶胞参数和比表面积

Table 1 Cell parameters and specific surface area of samples

Sample	Cell parameters / nm		$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
	$a=b$	c	
ZnO	0.324 2	0.519 1	13
ZnO@C-1	0.324 7	0.519 8	13
ZnO@C-2	0.324 7	0.519 9	13
ZnO@C-3	0.324 7	0.520 3	13
ZnO@C-2S	0.324 9	0.520 5	10
Carbon sphere	—	—	3

图 3 为碳球、纯 ZnO 及 ZnO@C-2 样品的红外图谱。从图中可以看出各样品均在 $3\ 300\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 及 $2\ 360\text{ cm}^{-1}$ 附近出现吸收峰,前者对应于材料表面吸附 H_2O 分子中的 O-H 伸缩振动峰,后者则对应表面吸附的 CO_2 分子的弯曲振动^[27-28]。纯 ZnO 及 ZnO@C-2 中 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 及 900 cm^{-1} 附近出现的峰也是由于材料表面吸附的 H_2O 分子引起的 O-H 弯

曲振动^[27-28]和 Zn-O-H 的伸缩振动^[28-30]。不同样品中这些峰的强弱有所不同可能是由于测试的时候样品表面吸附的 CO_2 分子和干燥程度不一样所导致的。碳球中 $1\ 710\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 的峰分别对应于葡萄糖缩聚形成芳香环中的 C=O 和 C=C 振动^[15], $1\ 000\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 的峰则包含大量的 C-OH 伸缩振动以及 O-H 的弯曲振动,说明碳球表面存在大量的 O-H 基

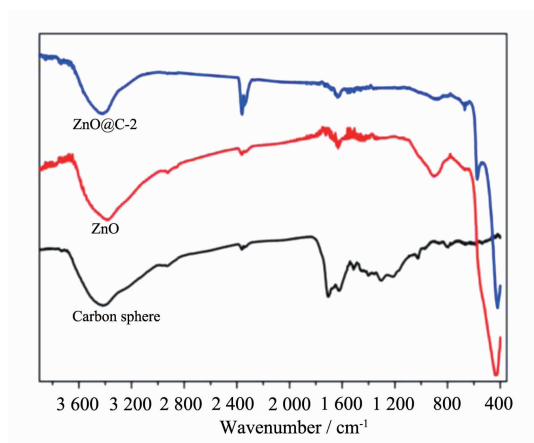


图 3 样品的红外图谱

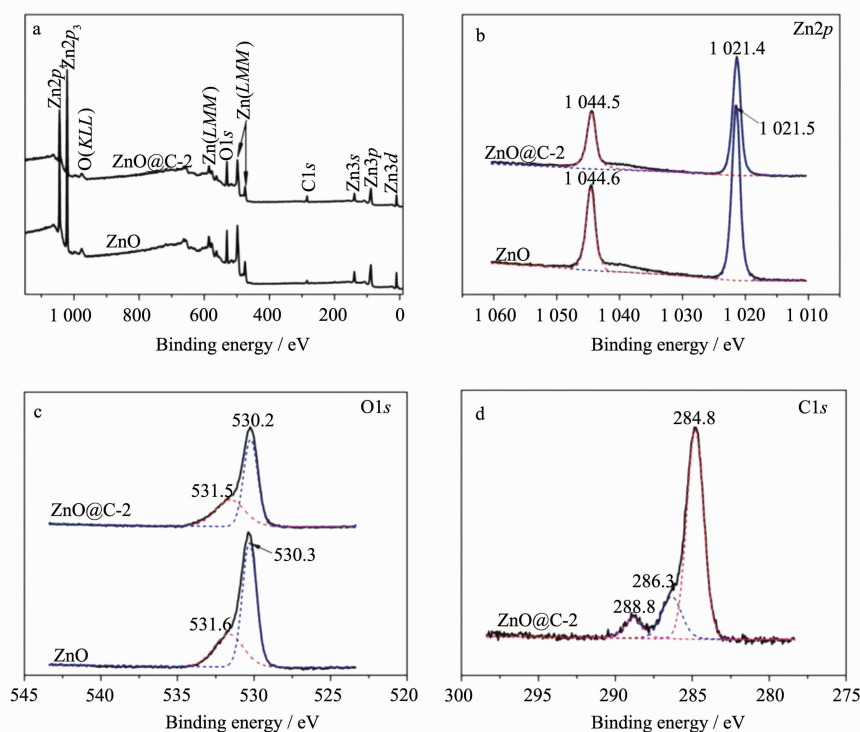
Fig.3 FTIR spectra of samples

团^[5],这将有利于碳球与 Zn^{2+} 结合,在碳球表面形成 ZnO 晶种。进一步观察发现,纯 ZnO 中 Zn-O 吸收峰位于 432 cm^{-1} ,而 ZnO@C-2 中 Zn-O 吸收峰已经裂分为 583 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 的 2 个峰,说明 ZnO 和碳球之间存在较强的相互作用,这与文献报道的 ZnO-GR 异质结的情况类似^[31]。

图 4 为 ZnO@C-2 和 ZnO 样品的 XPS 图。从图 4a 中可以看出 ZnO 及 ZnO@C-2 样品中除含有 Zn 、 O

元素之外,还含有微量的 C 元素。其中 ZnO 样品中的 C 元素可能来源于周围环境,而 ZnO@C-2 样品中 C 元素的峰明显强于 ZnO ,说明 ZnO@C-2 样品中的 C 除了来源于周围环境之外还有一部分来源于碳球。图 4b 中纯 ZnO 样品的 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 的结合能分别位于 1044.6 eV 和 1021.5 eV 处,说明 Zn 以 Zn^{2+} 的形式存在于 ZnO 中^[5,13]。与纯 ZnO 相比, ZnO@C-2 样品中 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 的结合能(分别为 1044.5 eV 和 1021.4 eV)略微向低结合能方向偏移,同样在图 4c 中也观察到, ZnO@C-2 样品中 $\text{O}1s$ 图谱拟合的 2 个峰(结合能为 530.2 eV 的峰对应于 ZnO 的晶格氧, 531.5 eV 的峰对应于 C-O 键或表面吸附的 O-H 键^[5,13-14])相对于纯 ZnO ,也出现了向低结合能方向偏移的现象,说明引入碳球后 ZnO 发生了微弱的晶格畸变^[32],这与前面 XRD 测试结果一致。图 4d ZnO@C-2 样品中的 $\text{C}1s$ 图谱可拟合为 3 个峰,其中结合能为 284.8 eV 的峰可能来源于周围环境中的 C 元素^[32],而 288.8 和 286.3 eV 的峰则可能来源于碳球或材料表面吸附的 C-C 键、 C=O 键及 C-O 键^[4-5]。

综合以上表征分析结果推测 ZnO@C 复合物的生长机理如图 5 所示,通过葡萄糖水热聚合得到的

图 4 ZnO@C-2 和 ZnO 样品的 XPS 全谱图(a)和 $\text{Zn}2p$ (b), $\text{O}1s$ (c)及 ZnO@C-2 中 $\text{C}1s$ (d)的高分辨 XPS 图Fig.4 XPS survey spectra of ZnO@C-2 and ZnO samples (a) and high-resolution XPS spectra of $\text{Zn}2p$ (b), $\text{O}1s$ (c) and $\text{C}1s$ in ZnO@C-2 sample (d)

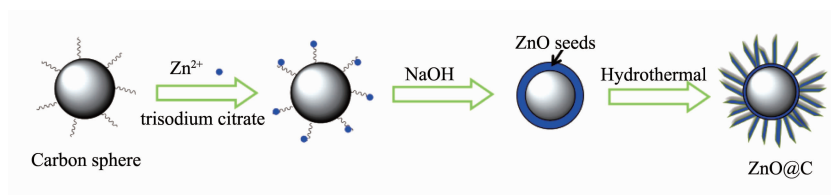


图5 ZnO@C 生长机理示意图

Fig.5 Schematic illustration of the formation process of ZnO@C

碳球表面有大量的 OH 和 COOH 等基团,这些带有负电荷的基团在含有正离子的 Zn^{2+} 的溶液中极易和 Zn^{2+} 结合,当向该溶液中滴加 NaOH 后,碳球表面结合的这些 Zn^{2+} 将和 OH⁻ 原位反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 生长基元^[24],这些生长基元将进一步分解为 ZnO 晶种包裹在碳球表面,在随后的水热反应过程中,由于柠檬酸根和大量 OH⁻ (强碱性环境) 会吸附在带正电荷的 Zn(001)面,使得 ZnO 在 *c* 轴方向的生长受到抑制,从而沿着[001]和[010]方向在碳球表面生长为相互交错的纳米片^[21,24],最终形成了片花状核壳结构 ZnO@C 复合物。

2.2 光学性能

由图 6a 可以看出,在紫外区,各样品均有明显的吸收,这主要对应于 ZnO 的本征带吸收^[1,5];在可见光区,纯 ZnO 基本没有吸收,其它样品则有不同程度的吸收,随着碳球用量的增加,ZnO@C-1、ZnO@C-2 及 ZnO@C-3 样品对可见光的吸收强度也在逐渐增加,说明 ZnO@C 复合物对可见光的吸收主要是由于碳球的存在,而 ZnO@C-2S 样品的吸收带边则发生明显红移,说明其对可见光的吸收能力有所增强。根据 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线(图 6a 插图)推测出各

样品的带隙能约为 3.25 eV (ZnO),3.24 eV(ZnO@C-1),3.23 eV (ZnO@C-2),3.22 eV (ZnO@C-3) 以及 3.19 eV(ZnO@C-2S)。相对于纯 ZnO,ZnO@C 复合物的带隙宽度略有降低,这可能是由于碳球中微量碳原子进入到 ZnO 晶格,导致其发生晶格畸变,进而增加了晶体的内部应力,而内应力的增加又直接影响了能带结构,最终导致带隙有所变窄^[33];而 ZnO@C-2S 样品则由于在烧结过程中有相对较多的碳原子进入到 ZnO 晶格,导致其晶格畸变程度更大一些,对应的带隙宽度降低的也就稍多一些。

室温固体荧光光谱(PL)常用来表征样品中光生电子空穴对的分离效率,峰强越强,荧光现象越明显,说明光生电子空穴对越易复合,分离效率越低^[5]。图 6b 为样品的 PL 图谱,从图中可以看出,损失了碳球的 ZnO@C-2S 样品中光生电子空穴对的分离效率与纯 ZnO 基本相同,但是包裹了碳球后的 ZnO@C-1、ZnO@C-2 及 ZnO@C-3 样品中光生电子空穴对的分离效率则比纯 ZnO 有明显的提高,且随着碳球用量的增加,样品中光生电子空穴对的分离效率逐渐增加,这主要是由于碳球具有优良的导电性能,能够快速的转移光生电子所致^[18]。

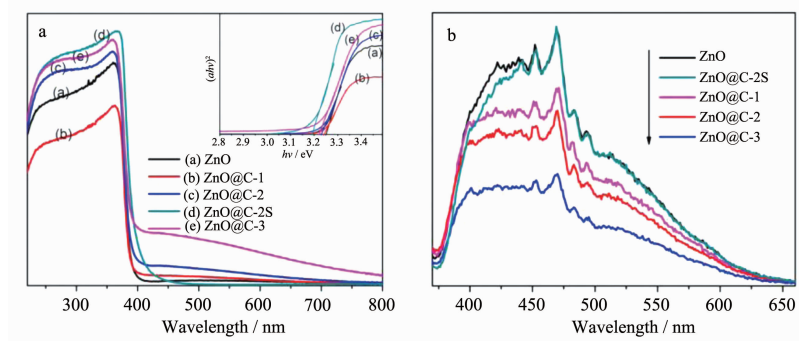
Inset in figure a is the corresponding plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ of samples

图6 样品的UV-Vis 漫反射(a)及 PL 图谱(b)

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and Photoluminescence spectra (b) of samples

2.3 光催化性能

图 7(a)为各样品光催化降解活性染料 GR 黑的

效果图,从图中可以看出,GR 黑在模拟太阳光照射下很稳定基本不降解。纯碳球对 GR 黑基本没有吸

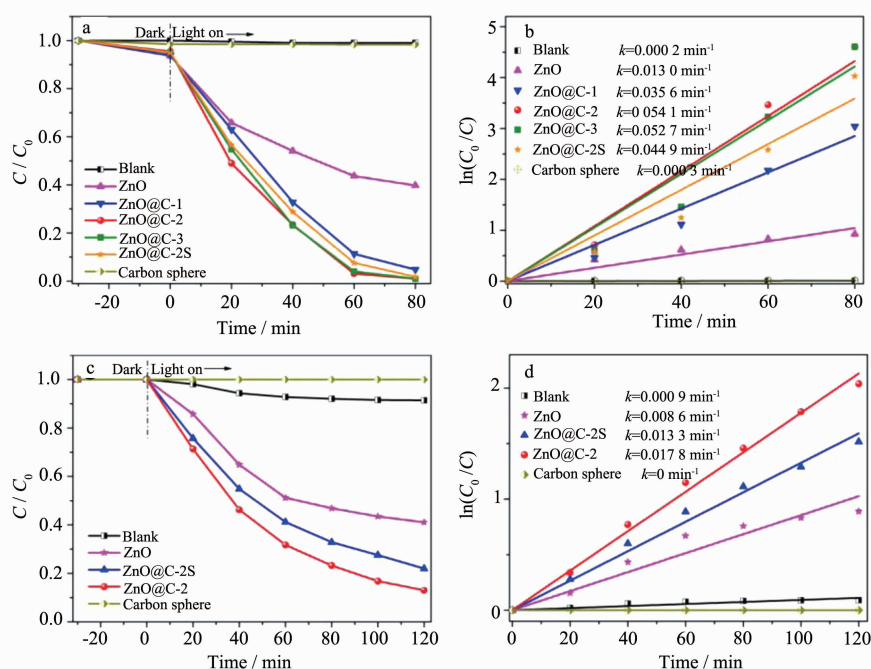


图 7 样品光催化降解 GR 黑效果图(a)及动力学曲线图(b),光催化降解甲硝唑效果图(c)及动力学曲线图(d)

Fig.7 Photodegradation curves of GR Black by samples (a) and corresponding kinetic plots (b), the photodegradation curves of metronidazole by samples (c) and corresponding kinetic plots (d)

附和光催化降解性能。纯 ZnO 在模拟太阳光的照射下对 GR 黑有一定的降解能力,这与其片花状形貌优势有关,即具有较多的(001)活性面,有利于光在纳米片间的传递,增加光的利用率,较大的比表面有利于光催化反应等。包裹碳球后,ZnO@C 复合物对 GR 黑的降解能力显著提高,经过 80 min 光照后,ZnO@C-1 可以降解 95% 的 GR 黑,而 ZnO@C-2 及 ZnO@C-3 样品基本可以完全降解 GR 黑,明显优于纯 ZnO 对 GR 黑 60% 的降解能力。说明碳球的引入有效地提高了片花状 ZnO 的光催化性能。经过烧结后的 ZnO@C-2S 样品光催化性能也高于纯 ZnO,但低于 ZnO@C-2 样品。根据一级反应动力学方程 $\ln(C_0/C) = kt$ (k : 反应速率常数; t : 反应时间),得出各样品光催化降解 GR 黑的动力学曲线列于图 7b 中,可以看出,ZnO@C-1、ZnO@C-2、ZnO@C-3 以及 ZnO@C-2S 的光催化反应速率均大于纯 ZnO,其中 ZnO@C-2 的反应速率常数最高,是纯 ZnO 的 4.2 倍,ZnO@C-3 与 ZnO@C-2 接近,两者均大于 ZnO@C-2S 以及 ZnO@C-1 的反应速率常数。结合前面结构及光学表征结果分析,ZnO@C 复合物之所以具有比纯 ZnO 高的光催化活性是由于碳球的引入发挥了两方面的重要作用:一是增加了 ZnO@C 样品对可见光的吸收,二

是快速转移光生电子,有效地提高了光生电子空穴对的分离效率。

因此,理论上随着碳球用量的增加,ZnO@C 样品中包裹碳球的核壳结构越多,对可见光的吸收越强,对光生电子空穴对的分离效率越高,对应的光催化活性也就越强,这也是图 7(a,b)中碳球用量较多的 ZnO@C-2(10 mg 碳球)、ZnO@C-3(15 mg 碳球)样品比碳球用量较少的 ZnO@C-1(5 mg 碳球)样品光催化活性高的原因。但是当碳球用量由 10 mg 增加到 15 mg 时,ZnO@C-3 样品的光催化性能却没有进一步提高,甚至在光照 20 min 时光催化性能还略弱于 ZnO@C-2,说明在实际的光催化降解过程中,碳球的用量并非越多越好,增加到一定程度以后多余的碳球甚至会对催化剂的光催化效果产生负影响,这是因为实际光催化过程中影响光催化效果的因素还有很多,如催化剂对光源的综合利用效率,催化剂与降解液的分离程度等。

15 mg 碳球用量的 ZnO@C-3 样品光催化性能没有进一步提高,可能是由以下几方面原因引起的:(1) 由于碳球较轻,没有被包裹的多余碳球在光催化过程中易于悬浮在降解液的中上部,吸收、遮挡部分光线,影响催化剂对光的吸收利用;(2) 由于包裹了

较多碳球的 ZnO@C-3 样品也较轻,也易于悬浮、聚集在降解物溶液的上方,使其在降解液中分散不太均匀,对光的利用不充分;(3)较轻的 ZnO@C-3 样品在光催化反应后不易从降解物溶液中彻底分离,影响测试结果,所以碳球用量较多的 ZnO@C-3 样品并没有比 ZnO@C-2 样品表现出更优异的光催化性能,反而在光照 20 min 时由于不能充分利用光线而表现出了比 ZnO@C-2 样品低的光催化性能。至于具有空心结构的 ZnO@C-2S 样品,由于带隙降低增加了其对可见光的吸收利用,使其表现出比纯 ZnO 高的光催化活性,但碳球的缺失使其光生电子空穴对的分离能力没有得到有效提高以及片花形貌一定程度的损毁,最终导致其光催化性能不如 ZnO@C-2、ZnO@C-3 样品好。因此,碳球及片花状形貌的共同作用使 ZnO@C 复合物具有较高的太阳光催化性能。

为了进一步考察 ZnO@C-2 样品的光催化性能,测定了其对于甲硝唑的光催化降解能力,结果见图 7c。同样地,纯碳球对甲硝唑没有吸附和光催化降解能力。片花状的纯 ZnO 对甲硝唑有一定的光催化降解能力,在 120 min 的光照下能降解约 59% 的甲硝唑,同样条件下,空心结构的 ZnO@C-2S 样品能降解 78% 的甲硝唑,而核壳结构的 ZnO@C-2 样品则能降解约 87% 的甲硝唑,表现出了良好的光催化降解性能,对应的动力学曲线见图 7d,同样 ZnO@C-2 样品的光催化反应速率常数最大,约为纯 ZnO 的 2.1 倍。

光催化剂的稳定性及可循环利用程度是考察光催化降解剂能否投入实际应用的一个重要参数,图 8 是 ZnO@C-2 样品光催化降解 GR 黑循环使用 5 次的效果图,从图中可以看出,光催化循环 5 次后,ZnO@C-2 样品在光照 80 min 后仍能降解 85% 的 GR 黑,保持了较高的光催化活性。

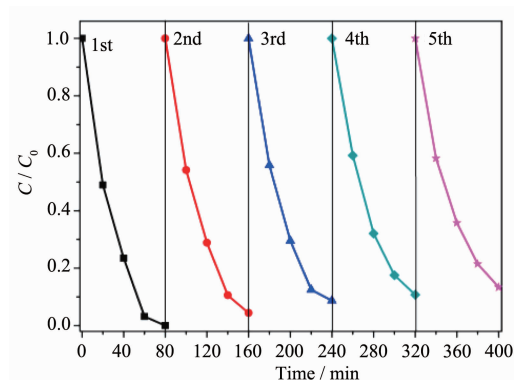
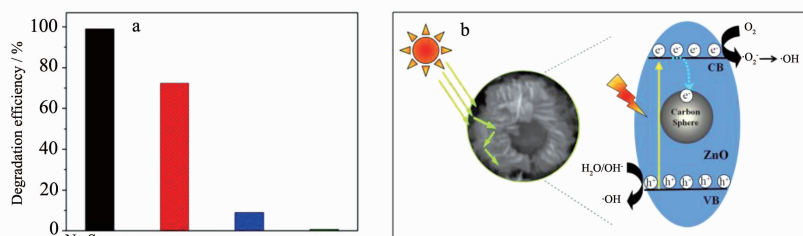


图 8 ZnO@C-2 样品循环光催化降解 GR 黑效果图

Fig.8 Recycle tests of GR black photodegradation by ZnO@C-2 sample

2.4 光催化机理探讨

通过以上分析讨论可知,包裹碳球以后形成核壳结构的片花状 ZnO@C 样品不仅能够增加对太阳光的吸收利用而且能有效地分离光生电子空穴对,同时还能利用片花状形貌的优势,最终达到了提高 ZnO 太阳光催化性能的目的。为了进一步了解 ZnO@C 复合物的光催化降解机理,在 ZnO@C-2 光催化降解 GR 黑的过程中分别加入异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和对苯醌(BQ),捕获反应过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),结果如图 9a 所示。从图中可以看出,BQ 和 EDTA-2Na 的加入明显抑制了 GR 黑的降解,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是光催化降解过程中的主要活性物种,而 IPA 的加入则在一定程度上抑制了 GR 黑的降解,说明 $\cdot\text{OH}$ 在光催化过程中仅起辅助作用。由此推断 ZnO@C 复合物的光催化机理如图 9b 所示。在太阳光的照射下,片花状的形貌可以使光在纳米片间反射增加对光的利用率,同时碳球的存在也增加了对太阳光的吸收利用率,因此,ZnO 价带上将有



BQ: benzoquinone; EDTA-2Na: disodium ethylenediamine tetraacetate; IPA: isopropyl alcohol

图 9 (a)不同捕获剂对 ZnO@C-2 光催化降解 GR 黑的影响及(b) ZnO@C 复合物光催化机理示意图

Fig.9 (a) Effect of various scavengers on the degradation of GR black in the presence of ZnO@C-2 and (b) Schematic diagram of photocatalytic mechanism of ZnO@C composites

更多的电子吸收能量跃迁到导带,此时碳球良好的电子迁移能力使得一部分已经跃迁到导带的电子被快速转移到碳球表面,减少了与空穴的复合几率,延长了光生载流子的寿命。而那些迁移到 ZnO 表面的光生电子与其表面吸附的 O_2 发生反应,生成 $\cdot O_2^-$ 或 $\cdot OH^{[9-10]}$,然后这些高活性的自由基分子将攻击污染物分子,使其分解。同时迁移到 ZnO 表面的 h^+ 具有很强的氧化能力将直接攻击污染物分子或与 ZnO 表面吸附的 OH^- 或 H_2O 分子发生反应生成 $\cdot OH$ 后攻击污染物分子^[9-10,31],最终实现对污染物的降解。

3 结 论

采用水热法合成了具有核壳结构的片花状 ZnO@C 系列复合物。碳球与 ZnO 之间存在着较强的相互作用,碳球用量对 ZnO@C 复合物的结构、光学及光催化性能均有不同程度的影响,碳球的存在增加了 ZnO 对可见光的吸收利用,同时有效地促进了光生电子空穴对的分离,从而使 ZnO@C 复合物具有比纯 ZnO 强的太阳光催化活性,其中 ZnO@C-2 样品对活性染料 GR 黑以及甲硝唑均具有较好的光催化性能。光催化循环 5 次后,该样品依然保持了较高的光催化活性。由于 ZnO@C 样品具有合成原料价廉易得,合成方法简单易控,环境友好,太阳光催化性能良好等优势,因此在光催化降解有机污染物领域将有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Wang J, Xia Y, Dong Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**,**192**:8-16
- [2] Kochuveedu S T, Jang Y H, Kim D H. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(21):8467-8493
- [3] Kumar S G, Rao K S R K. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(5):3306-3351
- [4] Liu S, Li C, Yu J, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(7):2533-2541
- [5] Wang F, Liang L, Shi L, et al. *Dalton. Trans.*, **2014**,**43**(43):16441-16449
- [6] Kuriakose S, Satpati B, Mohapatra S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(25):12741-12749
- [7] Bhirud A P, Sathaye S D, Waichal R P, et al. *Green Chem.*, **2012**,**14**(10):2790-2798
- [8] Fageria P, Gangopadhyay S, Pande S. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(48):24962-24972
- [9] Liu H, Hu Y, Zhang Z, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**355**:644-652
- [10] Basu M, Garg N, Ganguli A K. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(20):7517-7525
- [11] Zou X, Fan H, Tian Y, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**(6):1149-1156
- [12] Han C, Yang M Q, Weng B, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(32):16891-16903
- [13] Feng Y, Feng N, Wei Y, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(16):7933-7943
- [14] FENG Chang(冯昌), DENG Xiao-Yan(邓晓燕), NI Xiao-Xiao(倪晓晓), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(12):2349-2357
- [15] Sun X, Li Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**,**43**(5):597-601
- [16] Chen Y, Li X, Li X, et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2016**, **232**:158-164
- [17] Dong Z, Lai X, Halpert J E, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**(8):1046-1049
- [18] Chen Y, Cao X, Kuang J, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**12**(4):247-250
- [19] Liu L, Qi Y, Lu J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**,**183**:133-141
- [20] Zhao W, Wang Y, Yang Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**,**115-116**:90-99
- [21] Li B, Wang Y. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(2):890-896
- [22] Amornpitoksuk P, Suwanboon S, Sangkanu S, et al. *Powder Technol.*, **2011**,**212**(3):432-438
- [23] Wang X, Zhang Q, Wan Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(6):2769-2775
- [24] Zhao X, Li M, Lou X. *Adv. Powder Technol.*, **2014**,**25**(1):372-378
- [25] WU Guang-Li(武广利), ZHAO Xiao-Hua(赵晓华), LI Meng(李萌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(1):61-68
- [26] Khanchandani S, Srivastava P K, Kumar S, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53**(17):8902-8912
- [27] Bouzid H, Faisal M, Harraz F A, et al. *Catal. Today*, **2015**, **252**:20-26
- [28] Wu Zhi-Fu(武志富), Li Su-Juan(李素娟). *Chinese J. Spec. Lab.*(光谱实验室), **2012**,**29**(4):2172-2175
- [29] Sharma R, Alam F, Sharma A K, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(44):22227-22238
- [30] Nicholas N J, Franks G V, Ducker W A. *CrystEngComm*, **2012**,**14**(4):1232-1240
- [31] Su B, Dong Y, Jin Z, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(6):7632-7638
- [32] Neville E M, Mattle M J, Loughrey D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(31):16511-16521
- [33] WANG Rui-Fen(王瑞芬), WANG Fu-Ming(王福明), SONG Jin-Ling(宋金玲), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2016**,**32**(2):536-542