

分级微/纳结构 ZnO 的制备及其光催化性能

Preparation of ZnO with micro/nano hierarchical structure and its photocatalytic performances

向小倩¹, 廖小刚¹, 李 纲¹, 胡学步¹, 田 甜^{1,2}

(1 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054;

2 中国兵器工业集团 第五二研究所, 内蒙古 包头 014000)

XIANG Xiao-qian¹, LIAO Xiao-gang¹, LI Gang¹,

HU Xue-bu¹, TIAN Tian^{1,2}

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 2 52 Institute, China North Industries Group Corporation Limited, Baotou 014000, Inner Mongolia, China)

摘要: 分别采用溶剂热法和草酸盐法制得具有分级微/纳结构但形貌迥异的两种 ZnO 材料, 以亚甲基蓝溶液(MB)作为目标降解物对其光催化性能进行评价。结果表明: 溶剂热法所制得的 ZnO 呈花状微球形貌, 由纳米片自组装而成; 草酸盐法所制得的 ZnO 为微米棒状形貌, 以纳米颗粒为基本单元发展而来。草酸盐法 ZnO 材料具有更为优异的光催化性能, 其对亚甲基蓝溶液的降解反应速率常数是溶剂热法 ZnO 材料的 7.65 倍。活性自由基物种鉴定结果证实, 两种 ZnO 材料在受到紫外光激发时均能产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性自由基。两种 ZnO 样品光催化性能的差别源于能带结构不同所引起的活性自由基生成数量上的差异。较之溶剂热法 ZnO, 草酸盐法 ZnO 在受紫外光激发时产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 数量更多, 且以强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 为主, 因而表现出更为优异的光催化性能。

关键词: ZnO; 溶剂热法; 草酸盐法; 光催化; 氧空位

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000551

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)04-0150-09

Abstract: Two different morphological ZnO materials with hierarchical micro/nano structures were fabricated through solvothermal method and oxalate method, respectively. Their photocatalytic performances were evaluated by using the degradation of methylene blue (MB) solution as model reaction. The results show that the product *via* solvothermal method exhibits flower-like micro-spherical appearance assembled by many nano-flakes, while its counterpart derived from oxalate strategy shows micro-rod like morphology constructed by many nanoparticles. ZnO fabricated by oxalate method has much better photocatalytic activity towards MB degradation, whose reaction rate constant is 7.65 times as high as that one obtained by solvothermal method. The identification results for active radicals verify that $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$ are both formed in the two samples when they are irradiated under ultraviolet light. However, due to their diverse band structures, there is difference in number of active radicals produced in the reaction system, which can further lead to different photocatalytic efficiency for MB degradation. As for oxalate-derived ZnO, greater number of $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$ can be formed under the irradiation of ultraviolet light. Meanwhile, $\cdot\text{OH}$ with strong oxidation capacity plays a dominant role in the photocatalytic reaction system. As a result, it possesses more excellent property in degradation of MB than that of ZnO originated from solvothermal method.

Key words: ZnO; solvothermal method; oxalate method; photocatalysis; oxygen vacancy

ZnO 是一种典型的直接带隙半导体材料,在室温下的禁带宽度为 3.37 eV,激子结合能约为 60 meV,其作为光催化剂具有价廉易得、环境友好和性能优良等优点,是光催化领域的首选材料之一^[1-2]。近年来,由低维纳米单元自组装而成的分级微/纳米结构光催化材料受到极大关注,这源于该种结构既保留了纳米颗粒尺寸小、比表面积高、催化活性强等方面的优点,同时又有效克服了纳米粒子在使用后不易回收的缺点,显示出更为优异的结构整体效应。Wang 等^[3]以硫酸锌、尿素和柠檬酸钠为原料,经水热处理和后续低温煅烧得到了粒度为 3~6 μm 的分级多孔 ZnO 微球。该微球具有分级孔结构、大比表面积和一定浓度的氧空位等结构特征,对罗丹明 B 溶液表现出良好的光催化降解能力。潘超等^[4]以 PVC/Zn(Ac)₂ 复合纳米纤维为模板,采用模板辅助共沉积技术制备出三维 ZnO 纳米纤维/纳米线分级结构。较之单一的纳米颗粒或纳米纤维,该三维结构能为乙醛分子和氧分子提供更加易于扩散和输运的通道,因而具有更为优异的光催化降解乙醛的性能。Yu 等^[5]以 ZnCl₂ 和葡萄糖的水溶液为原料,采用一锅煮法制得了由纳米晶组装而成的 ZnO 多孔空心微球。该光催化剂除具有良好的性能外,还具有易于回收的特点。在每轮光催化反应完成后,通过简单的静置处理步骤即可实现催化剂从反应液中的高效分离与回收。经过 6 次循环使用后,ZnO 空心微球的催化活性未见明显降低。研究发现,分级微/纳结构 ZnO 材料的光催化性能受其形貌、比表面积、晶化程度、微结构等因素影响较大^[6-7]。因此,探索具有新颖形貌和微结构的分级 ZnO 材料的制备新方法,并深入研究制备方法与光催化能力之间的依赖关系,以助推 ZnO 材料在光催化领域的实用化进程,具有十分重要的现实意义。基于此,本工作选用两种不同的合成方法,即溶剂热法和草酸盐法,制备出具有分级微/纳结构但形貌迥异的两种 ZnO 材料,并选择亚甲基蓝溶液作为模拟有机污染物,对其光催化性能进行对比评价。借助 X 射线衍射、热重、扫描电镜、N₂ 吸附-脱附曲线等测试手段对材料进行表征,并结合自由基捕获实验,对两种样品光催化性能存在差异的原因进行分析。最后,基于实验结果提出了分级微/纳结构 ZnO 光催化降解亚甲基蓝溶液的可能机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

异丙醇、丙三醇、乙二醇、无水乙醇、六水合硝酸

锌、二水草酸,由成都市科隆化学品有限公司提供,均为分析纯;去离子水为实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 溶剂热法

称取 20 mmol 六水合硝酸锌,将其溶解于由 260 mL 异丙醇和 40 mL 丙三醇组成的混合溶液中。随后将该溶液转移至容积为 500 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,密封后在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 24 h。反应结束后,将釜中沉淀抽滤,并用无水乙醇洗涤数次,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。将烘干后的前驱体物质置于马弗炉中煅烧,煅烧温度为 450 $^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 90 min,升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,所得样品命名为 ZnO-A。

1.2.2 草酸盐法

称取 20 mmol 六水合硝酸锌,将其溶解于由 120 mL 乙二醇和 40 mL 蒸馏水组成的混合溶液中,所得溶液记为 A;称取 20.01 mmol 二水草酸,将其溶解于由 120 mL 乙二醇和 40 mL 蒸馏水组成的溶液中,所得溶液记为 B;在搅拌下,将 B 逐滴滴加到 A 中,滴加完毕后继续搅拌 30 min。随后将该混合液转移至容积为 500 mL 的水热釜中,密封后于 140 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应 24 h。反应完毕后,对釜中沉淀进行抽滤,并用无水乙醇洗涤数次,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,即得到前驱体物质。将该前驱体进行煅烧,煅烧温度为 400 $^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 90 min,升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,所得样品命名为 ZnO-B。

1.3 分析表征

样品的晶相结构和相纯度测试在 XRD-7000 型 X 射线衍射仪上完成;采用 Quanta 600F 型扫描电镜观察样品的形貌;样品的热分解曲线在 STA 2500 型差热分析仪上测得,空气氛围,升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度为 25~550 $^{\circ}\text{C}$;样品的 N₂ 吸附-脱附曲线在 Micrometritics ASAP2020 氮气吸附仪上完成,工作温度为 -198.5 $^{\circ}\text{C}$;样品的氧空位测试和自由基捕获实验在 JES FA200 型电子顺磁共振仪(EPR)上完成,采用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为捕获剂;XPS 测试在 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB250)上完成;采用 UV-2550 型紫外可见分光光度计测得材料的 UV-vis 漫反射光谱,以 BaSO₄ 作为参照,扫描范围为 200~800 nm;样品的光致发光光谱(PL)测试在 FLS 980 型荧光光谱仪上完成,激发波长为 325 nm。

1.4 光催化降解实验

以亚甲基蓝溶液作为模拟污染物来评价不同制备方法所得 ZnO 的光催化性能。实验在自制的光催化

反应器上完成。具体实验如下:称取 0.0100 g 催化剂放入 200 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,随后鼓入空气,使催化剂和染料溶液在暗光条件下混合 2.5 h 以达到吸附平衡。然后开启光源(黑光灯,8 W,主波长 365 nm),进行光催化降解反应。每隔 15 min 抽取 5 mL 亚甲基蓝溶液,测定其即时浓度。亚甲基蓝溶液的浓度根据朗伯-比尔定律计算获得(通过测定其最大吸收波长处的吸光度值)。吸收光谱测试在 UV-2550 分光光度计上完成,波长测试范围为 200~700 nm。在测定吸光度前,需对待测液进行离心处理,以消除催化剂颗粒对测试的干扰。亚甲基蓝溶液的降解率A为:

$$A = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_0 为达到吸附平衡后亚甲基蓝溶液的浓度值; C 为亚甲基蓝溶液的实时浓度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪对不同合成方法制得的含锌前驱体材料及其煅烧产物的物相组成进行判定。图 1 为溶剂热法和草酸盐法所得锌前驱体及其煅烧产物的 XRD 谱图。由图 1(a)可见,溶剂热法所得锌前驱体的 XRD 谱图与标准数据库中 $C_3H_6O_3Zn$ 的衍射数据(PDF# 23-1975)完全一致,所得锌前驱体的物相组成为丙三醇锌($C_3H_6O_3Zn$)。图 1(b)为草酸盐法锌前驱体的 XRD 谱图,其与标准数据库中现有的无水草酸锌(PDF# 37-0718)或含水草酸锌(PDF# 25-1029 和 PDF# 14-0740)的衍射数据均不能吻合,但根据本实验采用的反应体系,推断该前驱体物质为含有锌元素的草酸盐。为了便于表达,将该前驱体物质表述为 $ZnC_2O_4 \cdot nH_2O$ 。

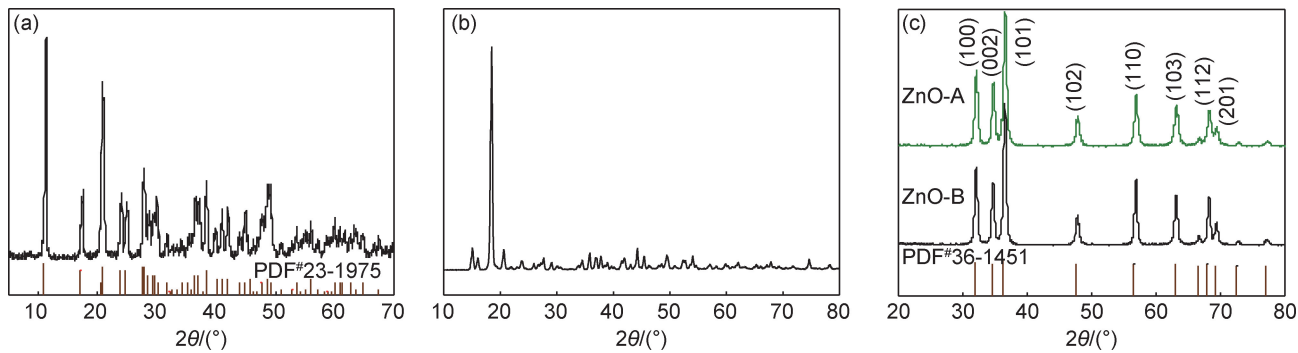


图 1 溶剂热法(a)和草酸盐法(b)所得锌前驱体及其煅烧产物(c)的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the zinc precursors prepared by solvothermal method(a) and oxalate method(b) and their corresponding calcined products(c)

图 1(c)是将两种锌前驱体煅烧后所得产物的 XRD 谱图。可知,两个样品的 XRD 特征衍射峰均与 PDF# 36-1451 衍射数据完全吻合,证实产物为具有六方纤锌矿结构的 ZnO。此外,还能观察到样品的衍射峰峰型尖锐,表明所得 ZnO 结晶较好。在谱图中未观察到其他杂质峰出现,说明两种方法制得的 ZnO 纯度较高。

2.2 TG 分析

为了解不同制备方法所得锌前驱体的热分解行为,在空气氛围中对其进行热重分析,测试温度为 25~550 ℃,升温速率为 3 ℃/min,相应结果示于图 2。可知,在 290~410 ℃内,溶剂热法所得锌前驱体发生了明显的质量损失,这归因于锌前驱体的分解和 ZnO 的生成。失重率为 48.05%,与通过 $2C_3H_6O_3Zn + 7O_2 \rightarrow 2ZnO + 6CO_2 + 6H_2O$ 计算出来的理论失重率 48% 接近,进一步证实溶剂热法所得前驱体物质正是丙三醇

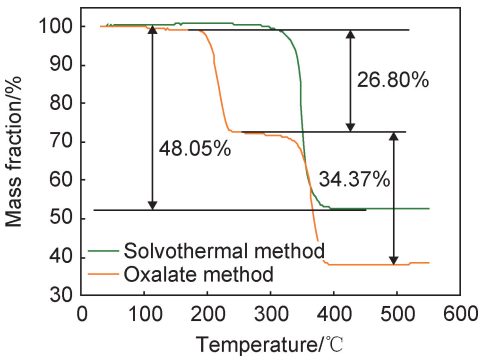


图 2 不同制备方法所得锌前驱体的热重曲线
Fig. 2 TG curves of the zinc precursors prepared by different methods

锌。450 ℃后 TG 曲线上再无明显的质量损失现象,表明丙三醇锌已分解完全,因此将溶剂热法所得丙三醇锌前驱体转变为 ZnO 的煅烧温度设定为 450 ℃。而对于草酸盐法所得锌前驱体而言,其热分解可分为

3 步:(1)在 25~120 ℃ 出现轻微失重,这是样品表面物理吸附水的挥发所致;(2)在 180~300 ℃ 时发生的质量损失,对应于结晶水的脱除,即发生了 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnC}_2\text{O}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ 反应。此步的失重率为 26.80%,可以确定草酸盐法所得锌前驱体的化学组成为 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;(3)失重发生在 300~390 ℃,归因于草酸盐的分解和 ZnO 的生成。该阶段失重率为 34.37%,与通过 $2\text{ZnC}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$ 计算出来的理论值 36.6%吻合较好。400 ℃ 后 TG 曲线上再无明显的质量损失现象,表明 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 已分解完全,因此将草酸盐法所得锌前驱体转变为 ZnO 的煅烧温度设定为 400 ℃。

2.3 SEM 分析

图 3 为两种不同方法得到的 ZnO 产物的 SEM

图。可知,溶剂热法制得的 ZnO 整体上呈现出花状微球形貌,微球直径从 9~35 μm 不等,分散性较好。放大图显示花状微球具有分级结构,由众多纳米片围绕中心自组装而成,单个纳米片的厚度约为 650 nm。草酸盐法所得 ZnO 呈现出棒状结构,直径介于 1~5 μm,长度从几微米到几十微米不等,分散性较好。研究证实^[8-9],由草酸盐法得到的微米棒通常是由众多纳米晶自组装而成,即本研究中草酸盐法所获 ZnO 亦具有分级微/纳结构。总体而言,两种制备方法得到的 ZnO 产物分散性都很好,其原因在于反应体系中的有机溶剂具有出色的分散性^[10]。进一步观察还能发现,煅烧得到的两种 ZnO 产物的表面均很粗糙,且有一些裂纹出现,这应该是前驱体物质在热分解过程中 CO₂ 和 H₂O 的脱除与释放引起的。

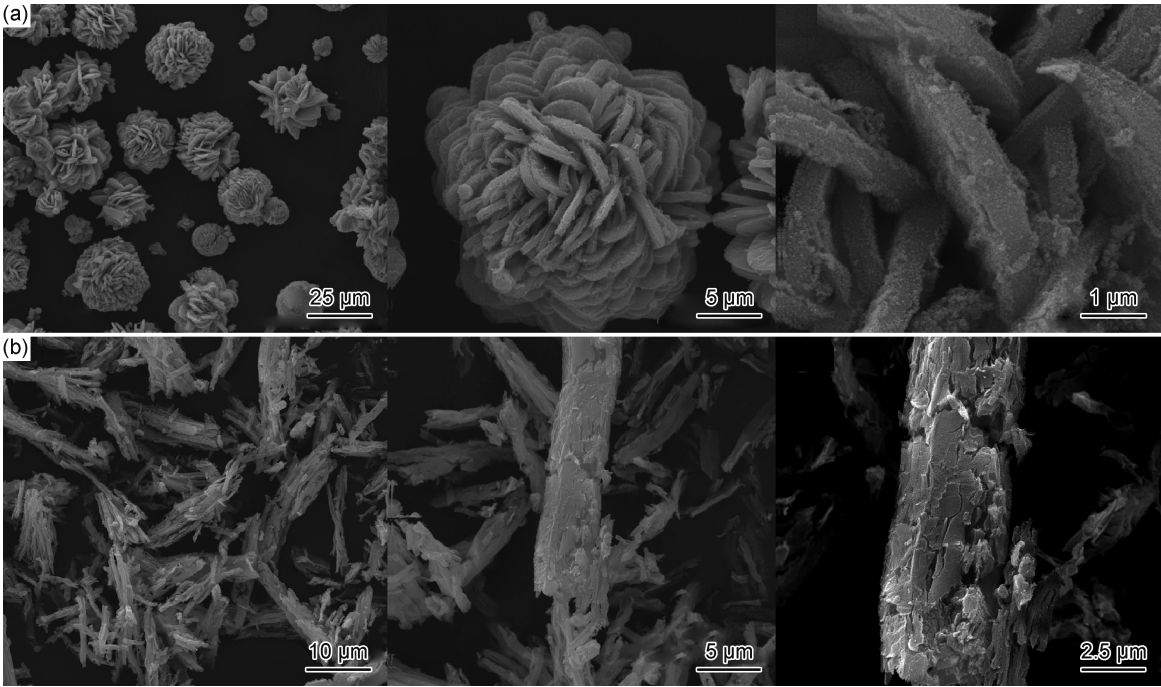


图 3 ZnO 产物的 SEM 图 (a)溶剂热法;(b)草酸盐法
Fig. 3 SEM images of ZnO prepared by solvothermal method(a) and oxalate method(b)

2.4 比表面积和孔结构分析

为了获得产物的比表面积和孔结构信息,对两种 ZnO 样品进行 N₂ 吸附-脱附曲线测试,相应结果示于图 4。从图 4(a)中可以看出,两种方法所获 ZnO 样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线上均出现了明显的迟滞环,这是毛细管的凝聚作用引起的,证实两种样品均具有典型的介孔构造特征。介孔的出现源于含锌前驱体在受热分解时 CO₂ 和 H₂O 等的释放,这与 SEM 观察到的现象一致。根据 IUPAC 分类,两个样品的迟滞环形状为 H3 型,表明两种方法所制 ZnO 的孔道为狭缝

状^[11-12]。图 4(b)为样品的孔径分布曲线。可知,两种制备方法所得 ZnO 的孔径分布较窄,且主要集中在介孔区域,证实所得样品的介孔结构较好。为了便于比较,将两种 ZnO 样品的比表面积、孔容和孔径物理参数归纳于表 1 中。由表 1 可知,两种样品的比表面积、孔容和孔径等参数均较为接近。

2.5 光催化性能评价

以亚甲基蓝溶液为模拟有机污染物,在自制的光催化反应器上对两种 ZnO 样品的光催化性能进行评价。图5为不同样品对亚甲基蓝溶液的降解效果,

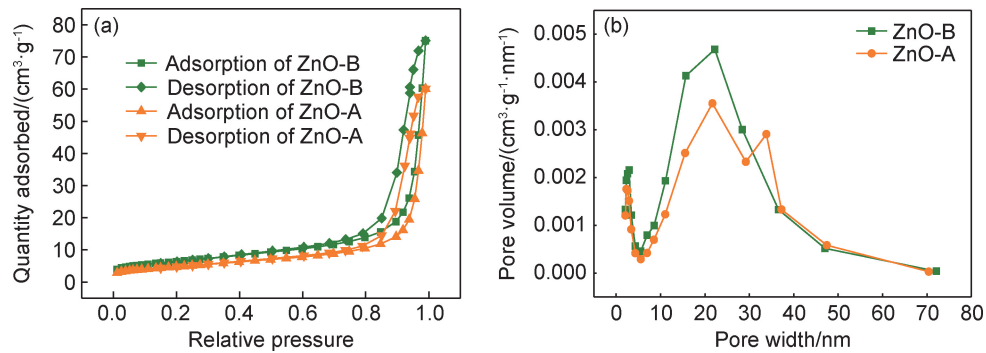


图 4 不同方法所获得 ZnO 的 N₂ 吸附-脱附曲线(a)和相应的孔径分布曲线(b)

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore-size distribution plots(b) of ZnO prepared by different methods

表 1 不同制备方法获得的 ZnO 的物理参数

Table 1 Physical parameters of ZnO prepared by different methods

Sample	Surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)	Pore size/nm
ZnO-B	22.79	0.12	17.34
ZnO-A	17.11	0.09	18.43

$C_0 - C$ 以及 $\ln(C_0/C)$ 随紫外光照时间的关系图。由图 5(a)可知,当亚甲基蓝溶液中无催化剂 ZnO 时,其在紫外灯下经过 60 min 照射后降解率仅为 2.39%,表明单纯的紫外光对亚甲基蓝溶液的光解作用可以忽略。然而,向反应体系中引入少量 ZnO 催化剂(0.0100 g),在紫外灯下经历同样时间的辐照,亚甲基蓝溶液的降解率均有了一定程度的提高。ZnO-A 样品对亚甲基蓝溶液的降解率为 12.07%,而 ZnO-B 样

品对亚甲基蓝溶液的降解率则达到 77.08%。从光催化结果看出,草酸盐法制得的 ZnO 的光催化性能相较于溶剂热法制的 ZnO 更为优异。为了判断 ZnO 样品光催化降解亚甲基蓝溶液的反应动力学级数,图 5(b),(c)分别给出了 $(C_0 - C)$ 和 $\ln C_0/C$ 随紫外光照时间的关系曲线。可知,两种 ZnO 样品光催化降解亚甲基蓝溶液时所对应的 $\ln(C_0/C)-t$ 曲线的线性关系都优于相应的 $(C_0 - C)-t$ 曲线,且线性拟合相关系数 R 值均大于 0.97,表明两种方法制得的 ZnO 对亚甲基蓝溶液的光催化降解均为一级反应。根据拟合曲线算得 ZnO-B 和 ZnO-A 样品光催化降解亚甲基蓝溶液的反应速率常数分别为 0.02425, 0.00317 min⁻¹,即相同条件下, ZnO-B 光催化降解亚甲基蓝溶液的速率是 ZnO-A 的 7.65 倍,再次证实 ZnO-B 具有比 ZnO-A 更为优异的光催化性能。

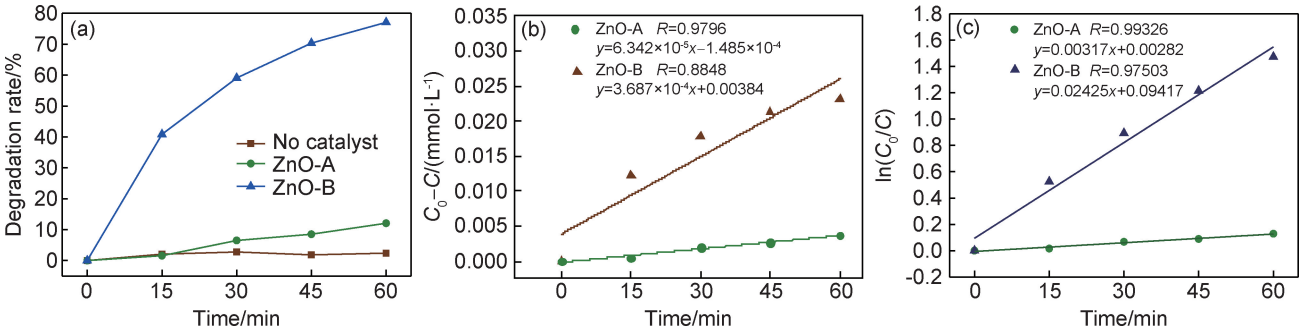


图 5 不同样品对亚甲基蓝溶液的降解效果(a), $C_0 - C$ (b)以及 $\ln(C_0/C)$ (c)随紫外光照时间的关系图

Fig. 5 Photocatalysis degradation performance comparison of different samples against methylene blue(a), $C_0 - C$ (b) and $\ln(C_0/C)$ (c) as a function of the irradiation time under ultraviolet light

2.6 活性物种捕捉及氧空位测试

对多相光催化反应而言,待降解物质与催化剂的碰撞及其在催化剂表面的富集是有效发生反应的前提条件^[13-14],因此,光催化材料催化降解有机污染物的性能受它们所具有的比表面积和孔结构等物理参数的影

响较大。一般情况下,光催化材料的比表面积和孔容值越大也越有利于光催化反应。本工作采用溶剂热法和草酸盐法所得到的两种 ZnO 样品的比表面积和孔结构参数相差不大,然而两种样品在光催化降解亚甲基蓝溶液的能力上却相差较大,表明比表面积和孔容

值是影响材料光催化能力的重要因素,但不是唯一因素。因此,为了探究 ZnO-B 具有更加优异光催化性能

的原因,采用电子顺磁共振(EPR)技术进行活性物种·OH和·O₂⁻的捕捉实验,结果示于图 6。

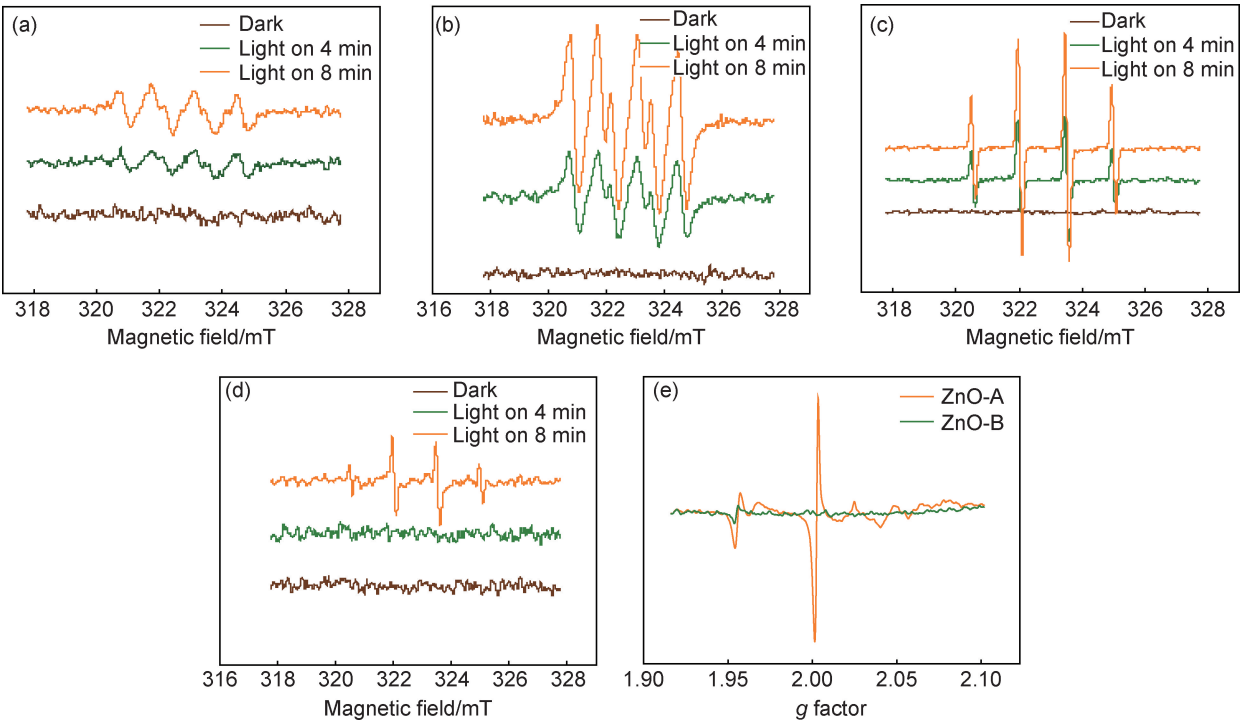


图 6 样品的 EPR 谱图 (a)ZnO-B 体系中的超氧自由基;(b)ZnO-A 体系中的超氧自由基;
(c)ZnO-B 体系中的羟基自由基;(d)ZnO-A 体系中的羟基自由基;(e)氧空位
Fig. 6 EPR spectra of the samples (a) ·O₂⁻ in ZnO-B;(b) ·O₂⁻ in ZnO-A;
(c) ·OH in ZnO-B;(d) ·OH in ZnO-A;(e)oxygen vacancy

图 6(a)~(d)显示,用紫外光对两种 ZnO 样品进行照射后,均可检测到·O₂⁻和·OH两种活性物种的信号,且随着紫外光线照射时间的延长,两类活性物种的信号强度也随之增加。值得注意的是,经历相同时间的紫外光辐射后,ZnO-B 产生的·OH信号要显著高于其所产生的·O₂⁻信号,表明 ZnO-B 被紫外光激发时产生的活性物种以·OH为主。而 ZnO-A 样品被紫外光激发时所产生的·OH信号强度要低于·O₂⁻信号强度,但两者之间的差异较小,表明 ZnO-A 被紫外光激发时产生的·OH和·O₂⁻活性物种数量相当。众所周知,·OH和·O₂⁻是光催化降解反应中重要的活性物种,而材料的光催化性能与反应体系中上述活性物种的产生数量密切相关。鉴于此,对两种 ZnO 体系中活性物种的数量还进行了量化比较。结果显示,ZnO-B 在受紫外光辐照时产生的·OH与·O₂⁻两类活性物种数量之和是 ZnO-A 样品的 2.35 倍,因而 ZnO-B 较之 ZnO-A 样品表现出更为优异的光催化降解亚甲基蓝溶液的能力便不难理解了。

此外,鉴于产物 ZnO-A 的颜色为灰白色,推测其可能含有晶体缺陷,因此对两种方法所制得的 ZnO 进

行氧空位缺陷检测(图 6(e))。可知,ZnO-A 样品较之 ZnO-B 样品表现出更强的氧空位信号,即 ZnO-A 样品具有更高的氧空位含量。进一步对两种样品的 O 进行高分辨 XPS 测试,结果示于图 7。可见,样品的 O1s 谱可以拟合为两个峰。对于 ZnO-B,在 530.46 eV 的峰为晶格氧(O_{latt}),532.00 eV 处的峰归因于吸附氧(O_{ad})^[15]。与 ZnO-B 相比,ZnO-A 的 O1s 光谱中 O_{ad} 键合能较低(531.60 eV),且信号更强,根据峰面积计算出的 O_{ad} 含量为 27.74%,高于 ZnO-B 中的 20.38%。吸附态氧的比例通常与 O_v(氧空位)含量成正比^[16],表明 ZnO-A 中含有更多的 O_v,此与 EPR 测定的氧空位结果吻合较好。

2.7 能带结构与 PL 分析

图 8 为不同制备方法所得的 ZnO UV-vis 谱,(αhν)²-(hν)关系曲线,XPS 价带谱和光致发光谱图。图 8(a)为样品的紫外-可见光吸收谱图,相较于 ZnO-B,ZnO-A 的吸收谱出现了轻微的红移,且其在可见光区的吸收增强,表明 ZnO-A 对可见光具有一定程度的响应。文献[17-19]报道,氧空位的存在可以引起材料的可见光吸收增强,这与前文 EPR 实验证实 ZnO-A 晶

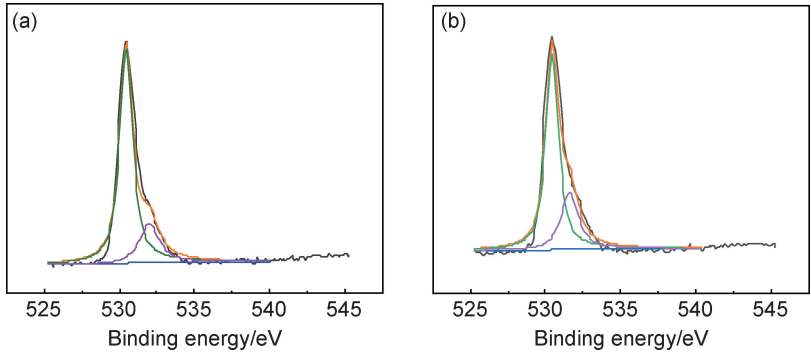


图 7 不同制备方法所得 ZnO 表面的 O1s XPS 谱图 (a) ZnO-B; (b) ZnO-A

Fig. 7 XPS spectra of O1s on the surface of ZnO prepared by different methods (a) ZnO-B; (b) ZnO-A

体结构中存在氧空位的结果相吻合。图 8(b)给出了样品的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系曲线,根据该曲线求得 ZnO-B 和 ZnO-A 的带隙值分别为 3.22 eV 和 3.07 eV。图 8(c)为 ZnO 样品的 XPS 价带谱图,确定出 ZnO-B 和 ZnO-A 的价带顶分别位于 2.78 eV 和 2.58 eV。结合样品的带隙能值和价带值,即可确定 ZnO-B 和 ZnO-A 的导带底分别位于 -0.44 eV 和 -0.49 eV 处。文献[20-21]报道, $(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH})$ 的氧化还原电位为 2.38 eV,而 $(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$ 的氧化还原电位为 -0.33 eV。显然,计算得到的两种 ZnO 样品的能带结构均符合在紫外光的激发下 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性物种的形成电位要求。它们之间的区别在于,因 ZnO-B 的价带顶较之 ZnO-A 更正,故而其能产生更多的羟基自由基,而

ZnO-A 的导带底更负,故而较之 ZnO-B 能产生的超氧自由基更多。能带结构的理论计算结果与前文 EPR 测试结果一致。图 8(d)给出了以波长 325 nm 的光源作为激发源、不同制备方法所得 ZnO 材料的光致发光光谱。可见两种 ZnO 样品的 PL 光谱高度相似,在波长 400~500 nm 范围内均表现出强发光信号,其中 402 nm 处的 PL 峰归属于带边自由激子的发光,而 470 nm 处出现的 PL 峰则归因于束缚激子发光^[22]。PL 谱的发光强度可用来定性描述光催化材料在受光激发时所产生的光生电子-空穴对的复合情况。通常认为^[23-24], PL 发光强度越低,光生电子-空穴对的复合概率越低,即光生电子-空穴对的寿命越长。就本研究而言, ZnO-B 的 PL 发光强度显著高于 ZnO-A,说明

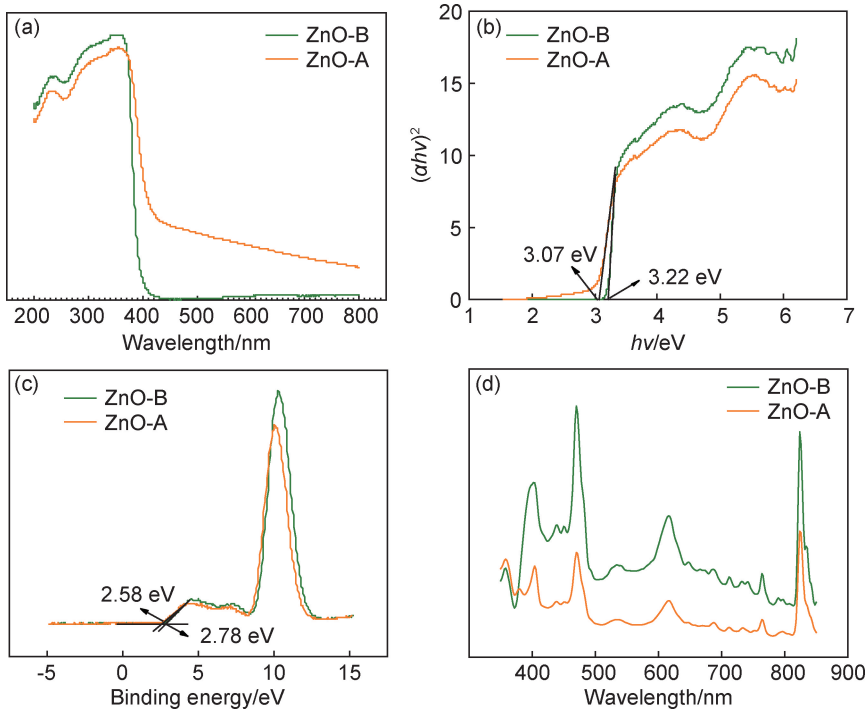


图 8 不同制备方法所制得 ZnO 的 UV-vis 谱(a), $(ah\nu)^2-(h\nu)$ 关系曲线(b), XPS 价带谱(c)和光致发光谱(d)

Fig. 8 UV-vis spectra(a), plots of $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ (b), XPS valence band spectra(c) and PL spectra(d) of ZnO prepared by different methods

ZnO-A 较之 ZnO-B 在受光辐射时具有更好的光生电子-空穴对分离效率,这可能源于 ZnO-A 含有适量的氧空位的原因。据报道^[25],适当含量氧空位的存在可以束缚电子来抑制光生电子-空穴对的复合,从而起到增强光催化活性的效果。然而,较为反常的是,ZnO-A 虽然较之 ZnO-B 具有更高的电子-空穴分离效率,但是其光催化降解亚甲基蓝溶液的活性却较之 ZnO-B 相差甚远。可能的原因是,ZnO-B 和 ZnO-A 能带结构上的差异,导致它们在受到紫外光激发时 ZnO-B 产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 两类活性物种数量之和更多,且以强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 为主体,因而表现出更为优异的光催化降解能力。

2.8 光催化机理分析

基于上述实验结果,提出了如图 9 所示的 ZnO-B 光催化降解亚甲基蓝溶液的机理示意图。可知,样品 ZnO-B 受到紫外光的辐射,其价带上的电子被激发跃迁至导带,在价带上留下空穴,从而形成 h^+e^- 对;导带上的 e^- 和 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 也可进一步反应转变为 $\cdot\text{OH}$;价带的 h^+ 与水反应生成 $\cdot\text{OH}$; $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 与染料分子反应,将其矿化为无机小分子。反应方程式为:

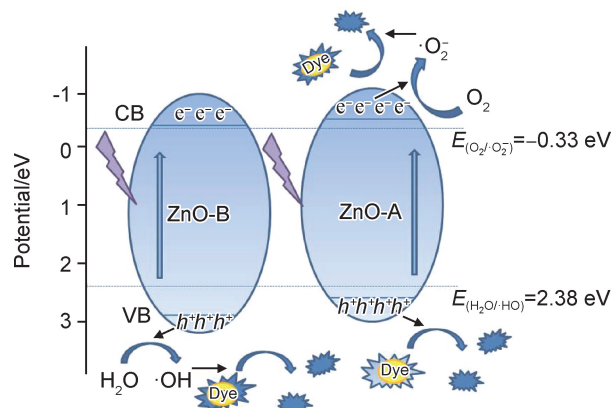
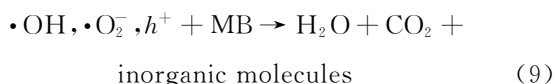
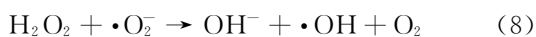
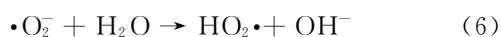
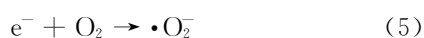
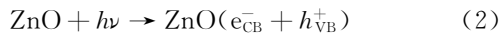


图 9 光催化机理示意图

Fig. 9 Schematic illustration of the photocatalytic degradation mechanism

3 结论

(1)分别采用溶剂热法和草酸盐法制得具有分级微/纳结构但形貌迥异的两种 ZnO 材料。溶剂法所得 ZnO 呈花状微球形貌,由纳米片自组装而成;草酸盐法所得 ZnO 呈微米棒状形貌,由纳米颗粒为基本单元发展而成。

(2)草酸盐法所得 ZnO 较之溶剂热法所得 ZnO 具有更优异的光催化能力。在同等实验条件下,ZnO-B 和 ZnO-A 样品对亚甲基蓝溶液的降解率分别为 77.08% 和 12.07%,且前者降解亚甲基蓝溶液的反应速率常数是后者的 7.65 倍。

(3)两种 ZnO 材料在受紫外光激发时,均能产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 两类活性物种。因含有氧空位,ZnO-A 较之 ZnO-B 表现出更低的 PL 光致发光强度,但两者能带结构上的差异使得 ZnO-B 在受到紫外光激发时产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 两类活性物种数量之和更多,且以强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 为主体,因而表现出更为优异的光催化降解能力。

参考文献

- [1] 杨丰,王飞,贾若飞,等. 零维、一维和二维 ZnO 纳米材料的应用研究进展[J]. 材料工程,2018,46(10):20-29.
YANG F, WANG F, JIA R F, et al. Application research and progress of 0D, 1D and 2D ZnO nanomaterials[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 20-29.
- [2] 亓淑艳,王德朋,赵亚栋,等. 电气石/ZnO 复合材料光催化机制[J]. 材料工程,2019,47(9):145-151.
QI S Y, WANG D P, ZHAO Y D, et al. Photocatalytic mechanism of tourmaline/ZnO composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(9): 145-151.
- [3] WANG S, KUANG P Y, CHENG B, et al. ZnO hierarchical microsphere for enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 622-632.
- [4] 潘超,董丽,邱江山. 三维分级结构 ZnO 的制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报,2012,33(5):1031-1035.
PAN C, DONG L, QIU J S. Fabrication and photocatalytic property of three-dimensional ZnO hierarchical structure[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(5): 1031-1035.
- [5] YU J G, YU X X. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 4902-4907.
- [6] 王新娟,肖洋,徐斐,等. 形貌可控 ZnO 微纳米结构的水热合成及光催化性能[J]. 无机化学学报,2014,30(8):1821-1826.
WANG X J, XIAO Y, XU F, et al. ZnO micro-nanostructures: controllable hydrothermal synthesis and photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(8): 1821-1826.
- [7] GUO Y X, LIN S W, LI X, et al. Amino acids assisted hydrother-

- mal synthesis of hierarchically structured ZnO with enhanced photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 384: 83-91.
- [8] LI G, LIU X L, BAI W Y. Fabrication of porous MgCo_2O_4 with rod-like morphology and its super catalytic activity towards ammonium perchlorate thermal decomposition[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5: 035036.
- [9] CHEN R, LI G, BAI W Y, et al. Synthesis of rod-like porous MgFe_2O_4 architectures as a catalyst for ammonium perchlorate thermal decomposition[J]. *Nano: Brief Reports and Reviews*, 2018, 13(6): 1850069.
- [10] KANADE K G, KALA B B, AIVER R C, et al. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties [J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(3): 590-600.
- [11] PRAKASH A, BAHADUR D. The role of ionic electrolytes on capacitive performance of ZnO-reduced graphene oxide nanohybrids with thermally tunable morphologies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 1394-1405.
- [12] NGUYEN V Q, BAYNOSA M L, TUMA D, et al. Solvent-driven morphology-controlled synthesis of highly efficient long-life ZnO/graphene nanocomposite photocatalysts for the practical degradation of organic wastewater under solar light[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 37-51.
- [13] RAVELLI D, DONDI D, FAGNONI M, et al. Photocatalysis: a multi-faceted concept for green chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(7): 1999-2011.
- [14] WANG C, ZHANG X, LIU Y. Promotion of multi-electron transfer for enhanced photocatalysis: a review focused on oxygen reduction reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 28-45.
- [15] HE W, RAN J, NIU J, et al. Insight into the effect of facet-dependent surface and oxygen vacancies of CeO_2 for Hg removal: from theoretical and experimental studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122646.
- [16] LIU Y, WANG M, SHEN M, et al. Bi-doped ceria with increased oxygen vacancy for enhanced CO_2 photoreduction performance [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 142: 1-13.
- [17] MOUZAIA F, DJOUADI D, CHELOUCHE A, et al. Structural and optical investigations of pure and Al-doped ZnO nano-aerogels: effects of supercritical organic solvent[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(9): 1-12.
- [18] XU L, SU J, ZHENG G, et al. Enhanced photocatalytic performance of porous ZnO thin films by CuO nanoparticles surface modification[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2019, 248: 114405.
- [19] YU H, LI J, ZHANG Y, et al. Three-in-one oxygen vacancies: whole visible-spectrum absorption, efficient charge separation, and surface site activation for robust CO_2 photoreduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(12): 3880-3884.
- [20] LIU Y, LIU H, ZHOU H, et al. A Z-scheme mechanism of N-ZnO/g- C_3N_4 for enhanced H_2 evolution and photocatalytic degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 133-140.
- [21] ZHOU M, HAN D, LIU X, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of alkaline earth metal ions-doped CdSe/rGO photocatalysts synthesized by hydrothermal method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172: 174-184.
- [22] 井立强, 辛柏福, 王德军, 等. ZnO 和 TiO_2 纳米粒子的光致发光性能及其与光催化活性的关系[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(1): 111-115.
- JING L Q, XIN B F, WANG D J, et al. The photoluminescence properties of ZnO and TiO_2 nanoparticles and photocatalytic activity[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26(1): 111-115.
- [23] NGUYEN C H, TRAN M L, VANT T, et al. Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{rGO}$ composites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 232: 115962.
- [24] MAHAJAN P, SINGH A, ARYA S. Improved performance of solution processed organic solar cells with an additive layer of sol-gel synthesized ZnO/CuO core/shell nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 152292.
- [25] 高友良, 陈启元, 尹周澜, 等. 氧空位对 WO_3 光催化析氧活性影响的研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1510-1514.
- GAO Y L, CHEN Q Y, YIN Z L, et al. Effect of oxygen vacancy on WO_3 photocatalytic oxygen evolution activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(10): 1510-1514.

基金项目: 重庆市教委科学技术研究重点项目(KJZD-K201801103); 重庆市科技局技术创新与应用发展专项面上项目(cstc2019jcsxmX0358); 重庆市人社局留创计划创新类资助项目(cx2019128)

收稿日期: 2020-06-17; **修订日期:** 2020-11-30

通讯作者: 李纲(1981—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为纳米功能材料制备及其应用, 联系地址: 重庆市巴南区红光大道 69 号重庆理工大学化学化工学院(400054), E-mail: ligang2015@cqu.edu.cn

(本文责编: 王 晶)