

DMF辅助溶剂热法合成ZnOHF微/纳米结构

刘科麟, 王丹琪, 熊天宇, 丁津津*, 王 淼*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年3月28日; 录用日期: 2023年5月2日; 发布日期: 2023年5月9日

摘 要

本文以 NH_4BF_4 为氟源, 在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)辅助下, 合成了不同形貌的ZnOHF微/纳米结构(纳米棒、微米管和纳米片), 其中DMF既是溶剂, 也是配体调节产物结构。本论文探究了DMF和 H_2O 的比例在合成不同形貌的ZnOHF微/纳米结构过程中的作用。在紫外灯辐照下, 测定了不同形貌的ZnOHF对罗丹明B溶液的光催化活性, 结果表明在12.5 mL DMF/12.5 mL H_2O 溶剂中, 得到的微米管状ZnOHF的光催化性质最好。

关键词

ZnOHF, DMF, 溶剂热法, 微米管, 光催化活性

DMF-Assisted Solvothermal Synthesis of ZnOHF Micro/Nanostructures

Kelin Liu, Danqi Wang, Tianyu Xiong, Jinjin Ding*, Miao Wang*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Mar. 28th, 2023; accepted: May 2nd, 2023; published: May 9th, 2023

Abstract

Employing NH_4BF_4 as fluoride, different morphological ZnOHF micro/nanostructures (nanorods, microtubes and nanosheets) have been synthesized with the aid of N,N-dimethylformamide (DMF). DMF is used both as solvent and structures functional agent in tuning the crystal phase and morphologies of the products. The ratio of DMF/ H_2O plays important roles in the formation of different morphological products. Under the irradiation of Uv-light, the photocatalytic activities of different morphological ZnOHF micro/nanostructures are investigated by the degradation of Rho-

*通讯作者。

damine B solution. Resultantly, the ZnOHF microtubes exhibited the best photocatalytic properties which were synthesized in the presence of 12.5 mL DMF/12.5mL H₂O.

Keywords

ZnOHF, DMF, Solvothermal Method, Microtubes, Photocatalytic Activity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知, 纳米材料的化学性质和物理性质主要依赖于其微观结构, 如表面积、形貌和尺寸大小等。ZnOHF 作为一种锌基材料, 由于其具有优异的物理和化学性能, 如毒性小、化学稳定性好等, 已广泛应用于氧化催化、光催化、光致发光和光电子等领域[1] [2] [3] [4]。此外, ZnOHF 还可作为各种纳米结构 ZnO 的前驱体。近年来, 人们对 ZnOHF 微纳米结构进行了大量的研究, 通过水热法、电沉积法、油浴法和微波辐射法等已经合成了各种结构和形貌的 ZnOHF 纳米材料, 例如扇形、花状、带状、网状、棒状、线状、饼状、球形等[2]-[9]。然而, 通过温和简便的方法可控合成 ZnOHF 微/纳米结构仍具有重要意义。

DMF 是一种常见的化工原料用于合成各种有机物。此外, DMF 也可用作配体, 发挥其配位能力, 用来调节纳米材料的形貌、尺寸。在本课题中, 我们以 DMF 作为溶剂和结构导向剂, 并且通过简单的一步溶剂热合成路线合成 ZnOHF 纳米材料。通过控制 DMF 的用量研究 ZnOHF 的形貌、晶形、尺寸。此外, 通过对有机染料的脱色降解, 研究不同形貌的产物在紫外光下的光催化活性。

2. 实验部分

2.1. 试剂

Zn(OAc)₂、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、NH₄BF₄、罗丹明 B (RhB)均为分析纯化学试剂, 以上药品均购自于国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 仪器

常温常压下, 在 Bruker D8-advance X-粉末射线衍射仪(Cu K α radiation $\lambda = 0.15418$ nm)上表征产物的结晶相。通过扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)研究样品的形态和微观结构。在室温下, 用 Shimadzu UV-3600 光谱仪研究罗丹明溶液的紫外可见光谱。

2.3. ZnOHF 纳米材料的制备

量取 12.5 mL DMF 和 12.5 mL 水于烧杯中, 在磁力搅拌器上搅拌均匀。准确称量 1 mmol 无水醋酸锌, 加入上述混合溶液中, 搅拌 30 min 之后, 待无水醋酸锌完全溶解加入 1 mmol NH₄BF₄, 再搅拌 30 min。将所得溶液置于 30 mL 的聚四氟乙烯内胆, 放在高压反应釜中密封加热至 120°C, 反应 12 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 离心, 依次用水、乙醇清洗沉淀物, 70°C 下烘干 3 h, 收集产物。改变 DMF 的用量(DMF 和水的总体积为 25 mL 不变), 按照上述步骤进行一系列的对比实验。得到的产品如表 1 所示。

Table 1. Summary of morphology of the as-obtained products by changing the ratio of DMF/H₂O
表 1. 改变 DMF/H₂O 的比例所得产物形貌汇总表

编号	DMF 和 H ₂ O 的用量	SEM 编号	形貌
S1	12.5 mL + 12.5 mL	图 2(a)	微米管
S2	20 mL + 5 mL	图 2(b)	纳米线、微米管
S3	25 mL + 0 mL	图 2(c)	纳米片、海星状
S4	5 mL + 20 mL	图 2(d)	破裂微米管
S5	0 mL + 25 mL	图 2(e)	纳米棒、破碎海星体

2.4. 光化学活性研究

通过其对罗丹明 B (RhB)溶液的光催化脱色, 研究产物 ZnOHF 的光催化活性。使用发射紫外光($\lambda = 365 \text{ nm}$)的 250 W 高压汞灯作为光源模拟紫外线。将 ZnOHF 粉末称取 30 mg 加入到体积为 50 mL 的罗丹明 B (20 mg/L)溶液的烧杯中。首先在暗室环境下, 在磁力搅拌器上连续搅拌 30 min 后使之达到催化剂与有机染料的吸附-脱附平衡。通过循环水系统保持悬浮液的温度在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。然后打开高压汞灯, 同时继续搅拌溶液, 每隔 10 min 从反应器中取出体积约 4 mL 的悬浮液, 依次装入编好序号的离心管中, 离心 ZnOHF 悬浮液, 取上层清液用紫外可见光谱仪来研究罗丹明 B (RhB)的降解情况。

3. 结果与讨论

3.1. DMF 的量对产物的晶相的影响

为了研究 ZnOHF 纳米棒的形成过程, 当其他反应条件不变时, 改变 DMF 与 H₂O 的比例进行对照试验, 在反应釜中温度为 120°C 加热 12 h, 无水醋酸锌和 NH_4BF_4 的用量均为 1 mmol。绘出产物的 XRD 图谱, 观察到图 1(c)~(e)出现的所有衍射峰都是正交系 ZnOHF (JCPDS 卡号 32-1469)。这说明所得的产物是单相的, 而且纯度十分高。如图所示, 不加入 DMF 时(S5), 产物的衍射峰最低, 产物的结晶度最差。如图 1 所示, 加入 12.5 mL DMF/12.5 mL H₂O 时(S1), 其衍射峰最高, 产物的结晶度和纯度是最好的。25 mL DMF/0 mL H₂O 时(S3), 结晶度和衍射峰比 12.5 mL DMF/12.5 mL H₂O 时的低。说明在 12.5 mL DMF/12.5 mL H₂O 的比例下制备出的 ZnOHF 结晶度更加良好。因此通过调节 DMF 的用量, 可以制备出结晶良好的 ZnOHF。

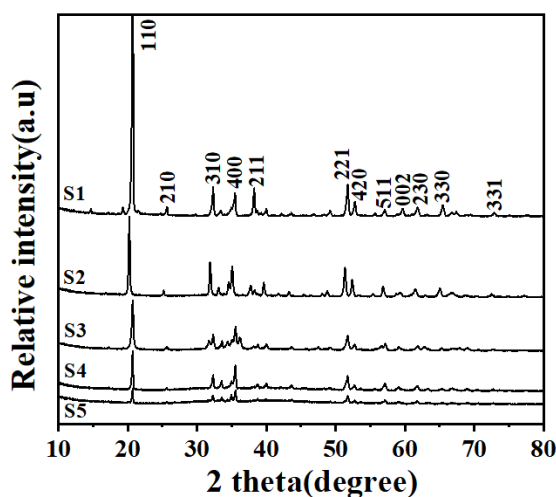


Figure 1. The XRD pattern of DMF products prepared with different contents at 1 mmol NH_4BF_4
图 1. 使用 1 mmol NH_4BF_4 下, 不同含量的 DMF 制得的产物的 XRD 图谱

3.2. DMF 的量对产物形貌的影响

产物的形貌及尺寸经 SEM 表征。如图 2(a)所示, 当 DMF 的用量为 12.5 mL 时(S1), 产物形貌为粗细不均、孔径大小不一的为微米管。S1 的管壁的厚度只有几十纳米左右, 这样可以增加管与罗丹明 B (RhB) 的接触面积。如图 2(b)所示, 加入 20 mL DMF 时(S2)产物由长短不一、分散排列的纳米线和纳米棒组成。当不加入 H₂O 时(S3), 如图 2(c)所示其产物由大量海星状纳米片堆积组成, 这些海星状的 ZnOHF 纳米结构, 海星状纳米片之间的空隙很小, 说明海星状的纳米片堆积密集。如图 2(d)所示, DMF 的用量为 5 mL 时(S4), 得到粗细不均的纳米管, 且有许多形状各异的裂痕和缺口。如图 2(e)所示, 在不加入 DMF 的情况下(S5), 生成的产物为碎裂海星状 ZnOHF, 有些已经碎裂为长短不一的纳米棒, 这些碎裂的海星体中间是空心的, 并且表面有许多残缺的斑痕。实验证明加入蒸馏水有利于 ZnOHF 的生长, 因此, DMF 在形成微米管结构的 ZnOHF 结构中表现出重要的作用。众所周知, DMF 作为溶剂使用, 通过改变反应体系的一些性质, 例如极性、沸点、粘度及表面的张力等, 在溶剂热条件下, 合成的产物从海星状纳米片到残缺的纳米管, 再到纳米棒和纳米线, 最后形成纳米管状 ZnOHF 演化过程。

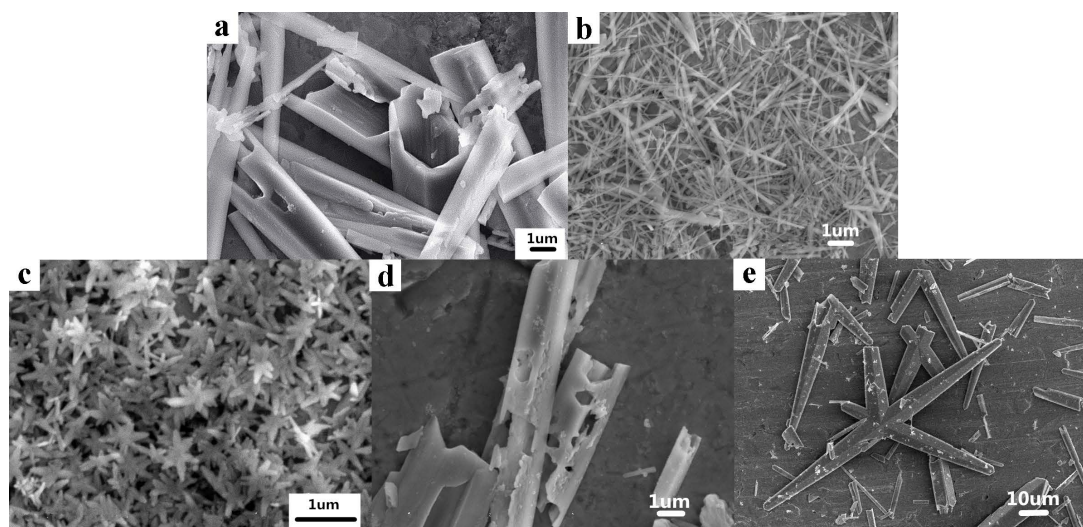
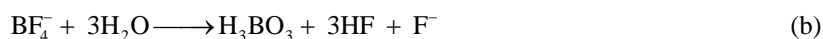


Figure 2. SEM images of the product obtained from different volume ratios of DMF/H₂O (a) 12.5 mL/12.5mL; (b) 20 mL/5mL; (c) 25 mL/0mL; (d) 5 mL/20mL; (e) 0 mL/25mL

图 2. 不同体积比 DMF/H₂O 溶剂所得产物的 SEM 图像:(a) 12.5 mL/12.5mL;(b) 20 mL/5mL;(c) 25 mL/0mL;(d) 5 mL/20mL; (e) 0 mL/25mL

对于 DMF 的作用我们也进行了推测。在 H₂O 与 DMF 的作用下, 路易斯碱 DMF 中的酰胺基可以与 ZnOHF 中的 HF 发生中和反应, 生成产物 ZnO [10]。另外, 由于 DMF 分子中含有活泼的配位原子氮原子和氧原子, 所以 DMF 能与 Zn²⁺ 形成络合物 Zn²⁺-DMF (公式(a))。溶液中的 F⁻ 由 BF₄⁻ 逐渐水解产生, 因为这个过程十分缓慢, 所以 F⁻ 的浓度很低(公式(b))。(公式(a))中形成的 Zn²⁺-DMF 解离出 Zn²⁺, 同溶液中的 F⁻ 形成制得 ZnOHF 产物的中间体化合物 ZnF⁺ (公式(c))。然后, 只要用少许的 DMF 就能够制得 ZnOHF (公式(d~e))。制得形貌各异的 ZnOHF, 主要是 ZnOHF 晶核表面上的 DMF 吸附和脱附致使 ZnOHF 沿着晶体的不同方向生长。综上所述, DMF 在形成不同形态的 ZnOHF 这个过程中 DMF 发挥着重要的作用。生成 ZnOHF 的过程如下:





3.3. 产物光催化性质研究

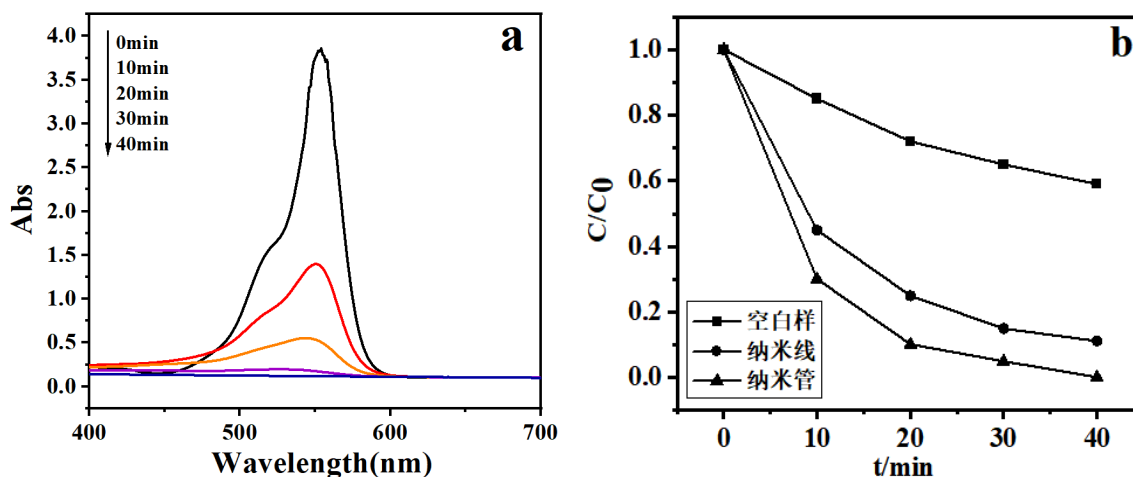


Figure 3. (a) Uv absorption spectrum of RhB solution degraded by ZnOHF microtubes; (b) Photodegradation efficiency of RhB in different morphological ZnOHF

图 3. (a) ZnOHF 微米管降解 RhB 溶液的紫外吸收光谱; (b) 不同形貌 ZnOHF 对 RhB 的降解率对比图

用 250 W 高压汞灯模拟紫外线, 研究了产物对 20 mg/L 罗丹明 B(RhB)溶液的光催化降解情况。图 3(a)展示了在不同辐照时间下, 微米管状的 ZnOHF 对 RhB 溶液光催化降解的紫外吸收光谱。如图所示延长辐照时间, 最大吸收波长处的强度依次降低, 40 min 后几乎为 0, 表明 RhB 已经全部被降解。图 3(b)是随时间变化的不同形貌的 ZnOHF 降解 RhB 的效率图, C_0 表示吸附-脱附过程结束后, 紫外灯尚未打开时 RhB 溶液的浓度, C 表示特定照射时间后溶液的浓度。可以观察到空白样即没有光催化剂的参与时, RhB 的降解速率很慢。与 ZnOHF 纳米线相比, ZnOHF 微米管存在下的染料浓度降低更快, 说明 ZnOHF 微米管催化活性更高。究其原因, 可归因于较高的结晶度以及管状结构的存在。众所周知, 催化剂的形貌、结晶程度以及比表面积等因素对其光催化性能有很大的影响。表面粗糙、比表面积大的光催化剂的光生电子的迁移速率相对较快, 另外中空纳米管结构可以进一步抑制光生电子和空穴的复合, 从而提高光催化效率。因此, 管状结构的 ZnOHF 催化性能优异。

4. 结论

使用 DMF 和 H_2O 为溶剂, 以 NH_4BF_4 为氟源, 以一种简单的溶剂热途径, 制备了不同形貌的 ZnOHF 微/纳米结构, DMF/ H_2O 的用量在 ZnOHF 微结构中起关键作用, 在 250 W 紫外高压汞灯辐照下, 测定不同形貌的 ZnOHF 微/纳米结构对 RhB 溶液的光催化活性。结果表明, 在 12.5 mL DMF/12.5 mL H_2O 混合溶剂中缩制得管状的 ZnOHF 的光催化性质最佳。

基金项目

感谢国家自然科学基金(22075152)和江苏省大学生创新训练项目(202210304023Z, 202210304099Y)的支持。

参考文献

- [1] 田辉. 羟基氟化物 MOHF (M = Zn, Cu) 的合成、表征及高压研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [2] Wang, M., Shen, X.L., Jiang, G.Q. and Shi, Y.J. (2012) Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Hierarchical Fan-Shaped ZnOHF and ZnO Microcrystals. *Materials Letters*, **87**, 54-57. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.064>
- [3] Wang, M., Sun, T.M., Tang, Y.F. and Jiang, G.Q. (2015) Template-Free Synthesis and Photocatalytic Properties of Flower-Like ZnOHF Nanostructures. *Materials Letters*, **160**, 150-153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.114>
- [4] Zhu, B., Liu, Y.A., Zhao, H., *et al.* (2021) ZnOHF/N-Doped Carbon Hybrids as a Novel Anode Material for Enhanced Lithium Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, **889**, Article ID: 161705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161705>
- [5] Yao, X.Y., Zhao, J.B., Jin, Z.D., *et al.* (2021) Flower-Like Hydroxyfluoride-Sensing Platform toward NO₂ Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 26278-26287. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02176>
- [6] Li, Y.W., He, D.X., Luo, Y.X., *et al.* (2021) Hyperbranched Hierarchical Nanoarchitectures of ZnOHF: Synthesis, Characterization, Growth Mechanism and Their Gas Sensing Property. *Applied Physics A*, **127**, Article No. 291. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04461-5>
- [7] Kyusung, K., Li, C.Y., Choi, P.G., *et al.* (2022) Facile Synthesis of Zinc Hydroxyfluoride Nanobelt and Effect of Hexamethylenetetramine for Growth Direction. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **10**, 697-702. <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2113963>
- [8] Wang, M., Jin, Z.C., Liu, M.J., *et al.* (2017) Nanoplate-Assembled Hierarchical Cake-Like ZnO Microstructures: Solvothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties. *RSC Advances*, **7**, 32528-32535. <https://doi.org/10.1039/C7RA03849F>
- [9] Wang, M., Sun, T.M., Shi, Y.J., *et al.* (2014) 3D Hierarchical ZnOHF Nanostructures: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties. *CrystEngComm*, **16**, 10624-10630. <https://doi.org/10.1039/C4CE01728E>
- [10] Guo, Y.Y., Mo, Y.X., Wang, M., *et al.* (2021) Green and Facile Synthesis of Hierarchical ZnOHF Microspheres for Rapid and Selective Adsorption of Cationic Dyes. *Journal of Molecular Liquids*, **329**, Article ID: 115529. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115529>