

溶剂热法制备ZnOHF微/纳米晶：锌源的影响

厉梦勤, 朱金丽*, 孙同明*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年4月24日; 录用日期: 2024年6月19日; 发布日期: 2024年6月29日

摘要

采用 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(OAc)_2$ 和 $ZnCl_2$ 作为 Zn^{2+} 源, 通过DMF辅助溶剂热法, 制备了具有不同的形貌的(蛋挞状、海星状、盘、线) ZnO和ZnOHF。在紫外光照射下, 研究了不同产物对罗丹明B溶液的光催化性质, 发现RhB的降解率遵循如下顺序: 蛋挞状ZnO > ZnO纳米盘 > ZnOHF纳米线 > 海星状ZnOHF, 表明了罗丹明B的降解效率与产物的形貌之间存在明确的构效关系。

关键词

ZnO, ZnOHF, 晶体生长, 光催化剂

Solvothermal Synthesis of ZnOHF Micro/Nanocrystals: Effect of Zinc Ion Source

Mengqin Li, Jinli Zhu*, Tongming Sun*

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

Received: Apr. 24th, 2024; accepted: Jun. 19th, 2024; published: Jun. 29th, 2024

Abstract

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(OAc)_2$ and $ZnCl_2$ were adopted as Zn^{2+} sources to synthesize ZnO or ZnOHF with different morphologies (hierarchical cake-like microstructures, starfish-like microstructures, nanodisks, and nanowires) via a simple DMF-assisted solvothermal route. The photocatalytic properties of the products were investigated by the degradation of RhB aqueous solution under UV-light irradiation. The degradation efficiency for different morphological ZnO and ZnOHF follow the order of hierarchical cake-like ZnO > ZnO nanodisks > ZnOHF nanowires >

*通讯作者。

文章引用: 厉梦勤, 朱金丽, 孙同明. 溶剂热法制备 ZnOHF 微/纳米晶: 锌源的影响[J]. 有机化学研究, 2024, 12(2): 359-364.

DOI: 10.12677/jocr.2024.122034

starfish-like ZnOHF, indicating strong shape-dependent photocatalysis behaviors.

Keywords

ZnO, ZnOHF, Epitaxy, Photocatalysis

Copyright © 2024 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

作为锌系半导体材料的一种, ZnOHF 具有适当的带隙能, 其纳米材料的物理和化学性质十分优异, 可用作合成 ZnO 的前驱体, 并在有机催化及光催化领域有广泛应用[1]。众所周知, 纳米材料的性能与其形貌等微观结构息息相关, 目前, 人们制备出了各种结构和形貌的 ZnOHF 纳米材料, 如棒状、管状、花状、针状、菱形和带状等[2]-[8]。低温溶剂(水)热法是一种十分高效的制备均匀、单分散 ZnOHF 纳米材料的合成方法, 其通过调节溶液的组成、pH 值、温度等合成参数来控制产物的相、形状和尺寸。它具有实验所需要的材料的生成过程容易控制、温度低、物相均匀、合成材料晶相好以及产物产率高等优点。

为了调控纳米结构单元的尺寸、形貌及其表界面性质, 人们常常在反应体系中添加表面活性剂、无机物、有机物等辅助分子控制纳米结构的成核及生长过程。DMF (N, N-二甲基甲酰胺)作为一种常见的有机溶剂, 其分子中的 O 和 N 具有配位活性, 可以与金属离子形成配合物, 因此, 在调节纳米材料的形貌、尺寸等微观结构方面发挥重要作用[9] [10] [11]。在本文中, 我们以 DMF 作为反应物和溶剂, 通过溶解热法实现可控制备 ZnO 和 ZnOHF 纳米材料, 并系统地研究 Zn²⁺源种类对产物的晶相、形貌、尺寸等微观结构的影响。最后, 在 250 W 高压汞灯的照射下, 研究产物 ZnO 和 ZnOHF 纳米材料对有机染料 RhB 的光催化性能。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

所用化学品 DMF、ZnSO₄·7H₂O、Zn(OAc)₂、Zn(NO₃)₂·6H₂O、ZnCl₂、RhB、NH₄BF₄ 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 样品表征

常温下用 Bruker D8-Advance X 射线粉末衍射仪分析检测产物的晶相。用扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)表征样品的形貌和尺寸, 利用比表面积分析仪(ASAP-2020C)在氮气下进行吸附-脱附得到产品的比表面积, 通过 Shimadzu UV-3600 分光光度计测定染料的紫外可见吸收光谱。

2.3. 样品制备

将 20 mL DMF、5 mL 水加入到烧杯中, 搅拌均匀, 向该溶液中加入 1 mmol ZnSO₄·7H₂O, 并搅拌 30 分钟后, 加入 0.5 mmol NH₄BF₄, 继续搅拌 30 分钟后, 待其全部溶解, 将得到的悬浮液转移到 30 mL 聚四氟乙烯内胆中, 再放入不锈钢高压釜中, 然后将高压釜放在恒温箱中以 120°C 恒温加热 12 小时。最

后将产物用水洗一次，乙醇洗两次，然后将 70°C 下干燥 3 小时并收集，产物命名为 S1。选用其他锌源如 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 ZnCl_2 进行对比实验，产物命名为 S2~S4，具体信息汇总见表 1。

Table 1. Summary of the products obtained from different zinc source

表 1. 不用锌源制得产物的信息汇总表

样本	锌源	产物	结构	比表面积(m^2/g)
S1	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ZnO	蛋挞状	106.673
S2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	ZnO	纳米盘	31.423
S3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZnOHF	海星状	53.935
S4	ZnCl_2	ZnOHF	纳米线	37.990

2.4. 光催化活性研究

通过研究产物催化降解 RhB 溶液的脱色程度，来评估产物的光催化活性，光催化实验在南京胥江机电厂 XPA-7 光催化反应器上进行。分别将 20 mg 的产物粉末加入一系列含有 RhB (20 mg/L) 的 20 mL 溶液的试管中，暗室搅拌 30 分钟，确保达到吸附-脱附平衡。打开高压汞灯，每隔一段时间取出一根试管，从中吸取 3~4 mL 的上层清液，离心分离后，取上层清液以分光光度计测定染料的紫外可见吸收光谱，记录溶液在 552 nm 最大吸收波长处的吸光度变化。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为锌源所得产物表征

利用 XRD 来表征所得到的产物的晶相和纯度，如图 1(a)所示，是 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为锌源与 NH_4BF_4 反应 24 h 的产物。所有衍射峰都可归属到六方晶系的 ZnO (JCPDS 卡号 36-1451)，说明得到的是纯的 ZnO。图 2(a)~(c)是该产物的 SEM 图，从图 2(a)可以看出，有许多直径约 4~6 μm 的圆形蛋挞状结构，厚度在 2~3 μm 。分别从前视图和侧视图(图 2(b)，图 2(c))观察到蛋挞结构是分级结构，是由逐层组装的纳米片构成。

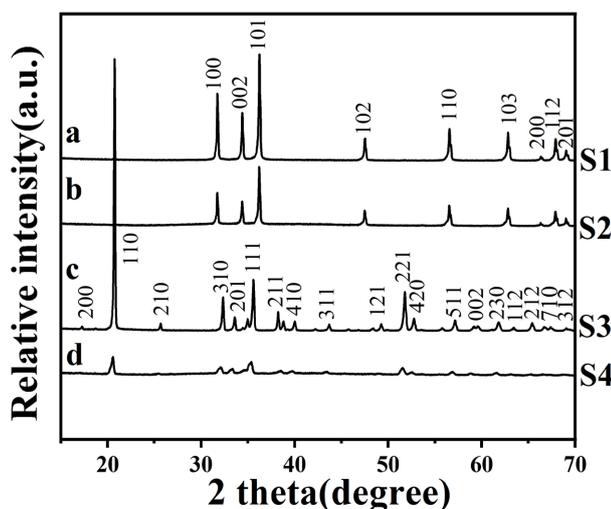


Figure 1. XRD pattern of the products from different zinc sources
图 1. 不同锌源制备产物的 XRD 图

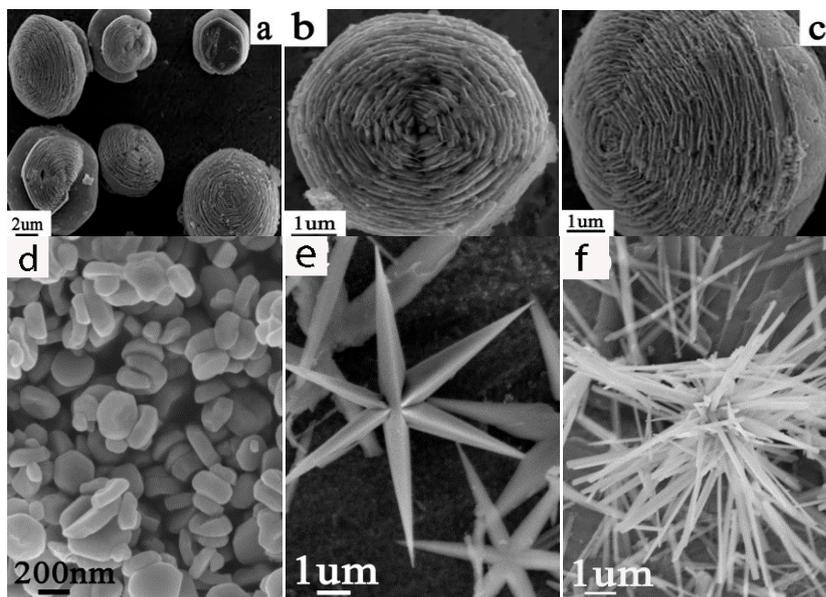


Figure 2. SEM images of the product from $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a~c), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (d), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (e) and ZnCl_2 (f)

图 2. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a~c)、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (d)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (e)、 ZnCl_2 (f) 作为锌源所得产物的 SEM 图

3.2. 锌源对产物的影响

相同实验条件下，其它锌源得到的产物的晶相和纯度也经过 XRD 测试。如图 1(b)所示， $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 作为锌源时，产物为六方晶系的 ZnO (JCPDS 卡号 36-1451)。而 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 作为锌源时(图 1(c)，图 1(d))，所有的衍射峰均归属到六方晶系的 ZnOHF (JCPDS 卡号 74-1816)。由此可见，锌源对产物的物相有重要影响。我们用 SEM 测试不同锌源的所得产物的尺寸和形貌。当使用 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 作为 Zn^{2+} 源时(图 2(d))，所得产物中存在许多单分散的纳米盘，厚度约为 50 nm。如图 2(e)所示，由 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 得到的产物呈现出海星状，长达 10 μm 。从图 2(f)我们可以看到，用 ZnCl_2 作为锌源得到均匀的纳米线，长度可达几微米。

综上所述：一方面，以 Zn^{2+} 作为阳离子时，由硫酸根与醋酸根作为阴离子所制备的产物是 ZnO；而由硝酸根与氯离子作为阴离子时制备得到的产物是 ZnOHF。我们可以通过各种阴离子和 Zn^{2+} 阳离子之间的配位能力来确定 ZnO 或 ZnOHF 的形成。硫酸根与醋酸根阴离子和金属阳离子之间具有很强的配位性，而硝酸根与氯离子配位能力比较弱，因此生成不同产物。另一方面，在引入适量的 DMF 作为路易斯碱之后，酰胺基中的 N 原子将与 ZnOHF 中的 HF 分子反应，从而消耗掉 HF 分子，最终形成 ZnO。同时，DMF 作为配体，与 Zn^{2+} 离子反应形成 Zn^{2+} -DMF 配合物。过量的 DMF 分子在成核 ZnO 或 ZnOHF 的不同晶面上的生长速度不同，进而影响其形貌。因此，不同形貌的不同类型的产物(ZnO 和 ZnOHF)的形成是由于在溶剂热条件下锌源的阴离子和 DMF 的协同作用的结果。

3.3. 光催化性能研究

图 3(A)显示不同形貌 ZnO 和 ZnOHF 的 N_2 吸附-脱附等温线。S1 的 BET 表面积为 106.673 m^2/g ，其磁滞回线位于 $0.4 < P/P_0 < 1.0$ 的区域，表明层状 ZnO 具有介孔结构。而 S2~S4 的 BET 表面积分别为 31.423 m^2/g ，53.935 m^2/g 和 37.990 m^2/g ，S2~S4 的磁滞回线显示它们的产品中不存在多孔结构。

我们通过降解 RhB 溶液，研究了不同形貌 ZnO 和 ZnOHF 的光催化降解性能，如图 3(B)所示。在没

有光催化剂的情况下, RhB 的降解效率非常低。然而, 使用饼状 ZnO 粉末作为催化剂时, 可以观察到 RhB 的浓度的快速降低, 表明层饼状 ZnO 结构具有优异的光催化性能。其余不同形貌 ZnO 和 ZnOHf 的光催化降解速率差异很大, 大致遵循层蛋挞状 ZnO (S1) > ZnO 纳米盘(S2) > ZnOHf 纳米线(S4) > 海星状 ZnOHf (S3) 的顺序。这是由于 ZnO 的分层结构和较小的表面积, 在光催化降解中 S2 的催化活性低于 S1 的催化活性, ZnO 的降解速率本质上高于 ZnOHf, 而 ZnOHf 产物中, S4 的尺寸和形态与有机染料的表面接触优于 S3, 使得 S4 光催化降解效率更高。

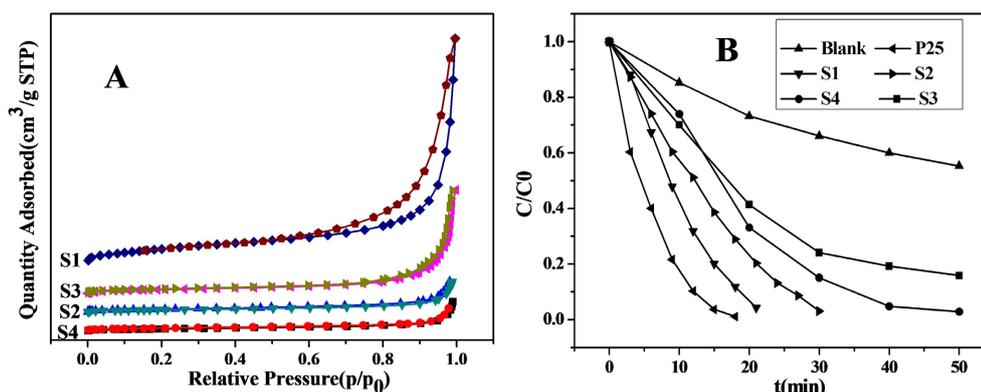


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherm of different products and photocatalytic efficiency of RhB
图 3. 不同产物的 N₂ 吸附 - 脱附等温线和光催化降解 RhB 对比图

4. 结论

以 DMF 和水作为溶剂, 采用溶剂热法, 通过使用不同的 Zn²⁺源(ZnSO₄·7H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Zn(OAc)₂, ZnCl₂)选择性地制备 ZnO (蛋挞状、盘状)和 ZnOHf (海星状、线状)。由于分级结构和大表面积的协同效应, 蛋挞状 ZnO 对 RhB 溶液具有优异的光催化活性, 这表明它们在光催化领域具有很大的潜质, 可以用于处理印染废水等。

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(2024114)的支持。

参考文献

- [1] Kim, K., Choi, P.G., Itoh, T. and Masuda, Y. (2022) Atomic Step Formation on Porous ZnO Nanobelts: Remarkable Promotion of Acetone Gas Detection up to the Parts per Trillion Level. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 13839-13847. <https://doi.org/10.1039/d2ta02789e>
- [2] Yao, X.Y., Wang, R.T., Wu, L.L., et al. (2023) Highly Efficient NO₂ Sensors Based on Al-ZnOHf under UV Assistance. *Materials*, **16**, Article No. 3577. <https://doi.org/10.3390/ma16093577>
- [3] 王栋, 钟达忠, 郝根彦, 等. ZnOHf 纳米棒用于电催化二氧化碳还原制一氧化碳[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(9): 1379-1388.
- [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 161705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161705>
- [5] 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 115529. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115529>
- [6] 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>

- [7] 郭维敏, 李树昌, 闫发发, 等. 水热法合成纳米 MoS₂ 研究与应用进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(1): 54-65.
- [8] Pan, Z.H., Cao, Q.H., Gong, W.B., *et al.* (2022) Zincophilic 3D ZnO Nanowire Arrays with Ordered and Continuous Zn²⁺ Ion Modulation Layer Enable Long-Term Stable Zn Metal Anodes. *Energy Storage Materials*, **50**, 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.04.006>
- [9] Singh, J., Lee, S., Kim, S., Singh, S.P., Kim, J. and Rai, A.K. (2021) Fabrication of 1D Mesoporous NiO Nano-Rods as High Capacity and Long-Life Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **850**, Article 156755. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156755>
- [10] Niu, C.Y., Gong, Y.C., Qiu, R.C., *et al.* (2021) 11.5% Efficient Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cell Fabricated from DMF Molecular Solution. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 12981-12987. <https://doi.org/10.1039/d1ta01871j>
- [11] Prakash, P., Ardhra, S., Fall, B., Zdilla, M.J., Wunder, S.L. and Venkatnathan, A. (2021) Solvate Sponge Crystals of (DMF)₃NaClO₄: Reversible Pressure/Temperature Controlled Juicing in a Melt/Press-Castable Sodium-Ion Conductor. *Chemical Science*, **12**, 5574-5581. <https://doi.org/10.1039/d0sc06455f>