[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201510281

www.whxb.pku.edu.cn

碳点修饰多孔ZnO纳米棒增强光催化性能

冯 昌¹ 邓晓燕^{1,*} 倪晓晓² 李卫兵¹⁽¹⁾青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042; ⁽²⁾青岛市城市排水监测站, 山东 青岛 266002)

摘要: 首先采用溶剂热法制备具有良好光催化降解性能的多孔ZnO纳米棒, 随后采用化学沉积法在ZnO纳米棒表面修饰碳点, 成功制备碳点修饰多孔ZnO纳米棒系列光催化剂. 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见(UV-Vis)分光光谱等技术对系列样品进行表征. 通过测试系列样品在氙灯光源照射下, 降解有机污染物(罗丹明B和苯酚)的光催化性能, 发现碳点修饰多孔ZnO纳米棒能有效增强ZnO的光催化性能, 其中质量分数为1.2%碳点修饰ZnO纳米棒(CZn1.2)表现出最高的光催化降解罗丹明B活性, 为纯多孔ZnO纳米棒的2.5倍; 同时, 在氙灯光源照射下, 碳点修饰多孔ZnO纳米棒具有很强的氧化性, 能够催化苯环的开环反应, 实现对苯酚的降解. 其光催化活性的增强在于碳点修饰多孔ZnO光催化材料中, 碳点作为光生电子受体, 促进半导体光生电子与空穴的有效分离, 从而增强光催化性能.

关键词: 半导体光催化; ZnO; 碳点; 降解有机污染物; 修饰光催化剂

中图分类号: O643

Fabrication of Carbon Dots Modified Porous ZnO Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity

FENG Chang¹ DENG Xiao-Yan^{1,*} NI Xiao-Xiao² LI Wei-Bing¹⁽¹⁾*School of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, P. R. China;* ⁽²⁾*Qingdao Municipal Drainage Monitoring Center, Qingdao 266002, Shandong Province, P. R. China)*

Abstract: Porous ZnO nanorods that displayed excellent photocatalytic degradation of organic pollutants (RhB and phenol) were prepared via a solvent thermal method followed by surface modification with carbon dots (C-dots) using a deposition method. The photocatalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The degradation of the organic pollutants using the nanorods was tested under Xe-light illumination and was enhanced following C-dot modification. Nanorods that were modified by the C-dots at a mass fraction of 1.2% (CZn1.2) exhibited the highest photocatalytic activity for the degradation of RhB, which was 2.5 times of the pure porous ZnO nanorods. Additionally, the modified nanorods with strangely oxidation ability could catalyze the degradation of phenol by open-rings reaction under Xe-light illumination. The improved photocatalytic activity was attributed to the effective separation of the photogenerated electrons and holes, in which the C-dots served as the receptor of the photogenerated electrons.

Key Words: Semiconductor photocatalysis; ZnO; C-dots; Degradation of organic pollutants; Modified photocatalyst

Received: August 7, 2015; Revised: October 27, 2015; Published on Web: October 28, 2015.

*Corresponding author. Email: deng_xiao_yan@126.com; Tel: +86-18562577395.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (41376126) and Foundation of Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.

国家自然科学基金(41376126)及中国科学院海洋研究所海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室开放基金资助项目

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

随着科学技术飞速发展, 环境污染和能源短缺问题日益突出, 而光催化技术被认为是解决这两大问题的最有效手段.¹⁻⁵ ZnO半导体光催化剂因为廉价、无污染、易制备等特点被广泛应用于光催化领域.⁶⁻⁸ 然而ZnO本身因禁带宽度(常温下 $E_g = 3.37$ eV)较宽, 只能吸收太阳光中的紫外光部分, 致使ZnO本身的光催化效率较低.^{9,10} 如何提高ZnO的光催化性能成为光催化研究领域的热点, Zhu等¹¹采用溶剂热法制备了ZnO空心球, 并研究其优异的光催化性能, 得出空心结构可以捕获大量紫外光子增强光催化降解能力的结论. Samadi等¹²制备了C掺杂的ZnO光催化剂, 并研究ZnO的结构及光催化性能, 发现在ZnO中形成了Zn-O-C键, 减小了ZnO的晶粒尺寸, 从而抑制光生电子-空穴的复合率, 使ZnO的禁带宽度从3.11 eV降至2.94 eV, 从而增强了对可见光的吸收, 提高了ZnO光催化活性. Bu和Chen¹³利用CdS敏化氢处理ZnO纳米棒阵列来研究其光电化学性能, 发现其良好的光解水制氢性能, 研究表明, CdS敏化氢处理ZnO纳米棒阵列光电化学性能明显优于纯ZnO纳米棒阵列. 经过分析, 发现通过CdS的敏化能有效提高载流子浓度和电子迁移率, 使光生电子寿命延长, 具有良好的制氢性能. 因此, 通过不同途径如控制形貌、掺杂、包覆等手段改性ZnO半导体材料可以有效利用光能, 提高光生电子与空穴的分离效率, 提高其光催化活性.¹⁴⁻¹⁷

碳点(C-dots)作为一种尺寸在10 nm以下的新型碳纳米材料, 因其优良的光电性质被广泛应用于光催化领域.^{18,19} Li等²⁰合成碳点@TiO₂复合材料进行有机染料的光催化降解测试, 发现碳点首先吸收太阳光能, 然后通过上转换机制发射出325–425 nm的短波, 进一步激发TiO₂产生光生电子空穴对从而完成对染料的降解. Ming等²¹通过电化学法制备了碳点, 表现出类过氧化物酶的作用, 进一步修饰TiO₂, 发现TiO₂/C-dots光催化剂具有良好的可见光催化活性. De等²²制备碳点还原纳米杂化Cu₂O与超支化环氧树脂复合材料, 并研究其机械性能、热能与光催化性能. 碳点在修饰光催化材料中主要作为上转换机制的主体和光生电子转移体, 能够拓展光催化材料的吸光范围, 提高光生电子与空穴的分离效率, 增强光催化性能.²³⁻²⁵

TiO₂/C-dots复合光催化剂能够明显提升纯

TiO₂的光催化性能,^{20,21} ZnO作为优良的光催化剂, 其电子迁移率为TiO₂的数十倍,²⁶ 并且具有较高的晶体质量和良好的化学稳定性, 被广泛应用于光催化和光电化学领域.^{27,28} 本文通过电化学法制备碳点并修饰多孔ZnO纳米棒, 成功合成系列碳点修饰ZnO样品, 并对其进行物理表征, 研究其光催化降解有机污染物的性能.

2 实验部分

本实验所有试剂药品均来自国药集团化学试剂有限公司, 纯度为分析纯, 实验过程中未经进一步处理.

2.1 碳点的电化学方法合成

碳点通过典型的电化学方法合成,^{21,29} 利用恒电位仪将两根石墨棒(99.99%, Alfa Aesar Co. Ltd.)作为阴阳极放入超纯水中, 在两电极之间施加30 V的直流恒电压, 缓慢搅拌120 h后, 以10000 r·min⁻¹转速离心去除沉淀, 将余下棕黄色溶液80 °C进行干燥, 称重配制400 mg·L⁻¹碳点溶液, 之后取30 mL碳点溶液与30 mL氨水(25%–28%(w))混合倒入100 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜于150 °C反应5 h, 之后鼓风通入空气于室温下晾至pH值约为7.

2.2 溶剂热法合成多孔ZnO纳米棒材料

合成多孔ZnO纳米棒主要参照Peng等³⁰报道, 并对合成过程做了进一步的优化. 分别配制含有10 mmol Zn(NO₃)₂·6H₂O和10 mmol H₂C₂O₄·2H₂O的无水乙醇溶液各20 mL, 并搅拌使其完全溶解. 搅拌状态下, 将含有草酸的混合液迅速倒入Zn(NO₃)₂混合液中混合形成匀胶前体, 将混合前体倒入聚四氟乙烯内衬的高压釜(50 mL)中. 130 °C反应10 h, 取出, 冷至室温, 离心收集, 并用去离子水洗三遍, 无水乙醇洗两遍, 离心后80 °C干燥24 h得到ZnC₂O₄. 然后, 所得产物420 °C煅烧2 h, 得到纯相多孔ZnO纳米棒(ZnO NR).

2.3 合成碳点修饰多孔ZnO纳米棒系列光催化材料

取一定量多孔ZnO纳米棒于50 mL蒸馏水中超声10 min, 分别滴加质量分数为0.2%、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0%的碳点于ZnO混合液中搅拌4 h, 之后8000 r·min⁻¹离心, 水洗离心, 100 °C干燥12 h, 并标记为CZn0.2、CZn0.4、CZn0.8、CZn1.2、CZn1.6、CZn2.0.

2.4 系列样品物理表征

通过D/MAX-2500/PC X射线衍射分析仪(XRD, 日本理学)表征了碳点修饰ZnO纳米棒系列样品的晶相组成; 通过JSM-6700F场发射电子扫描显微镜(FE-SEM, 日本电子)观察制备样品的表面微观形貌; 通过JEM-2100F透射电子显微镜(TEM, 日本电子)观察了样品的多孔棒状结构、颗粒之间的结合以及修饰碳点后ZnO颗粒表面变化; 通过Thermo ESCALAB 250XI X射线光电子能谱(XPS, 英国赛默飞世尔科技)分析系列样品元素组成及化合态; TU-1901紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, 普析通用)表征系列样品的光学吸收性能。

2.5 系列样品光催化性能测试

光催化降解有机污染物实验中光催化剂材料使用量为0.1 g, 降解的有机染料为100 mL浓度为10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明B (RhB)溶液. 降解的难降解有机物为100 mL浓度为20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液. 光催化降解实验开始前将有机污染物溶液和系列光催化剂材料混合并在暗态条件下搅拌30 min达到吸附平衡. 使用外照式300 W 氙灯光源(PLS-SXE300, 北京泊菲莱科技有限公司), 氙灯光照射光照强度为750 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在氙灯光源上添加滤波片($\geq 420 \text{ nm}$)模拟可见光测试可见光降解有机染料的性能(光照强度为550 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). 光源与有机污染物液面距离为10 cm, 通过25 $^{\circ}\text{C}$ 的冷凝水系统维持降解时温度的恒定. 降解过程中采用8000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心取上清液进行吸光度的测定和吸收光谱的扫描。

3 结果与讨论

3.1 碳点修饰多孔ZnO纳米棒的晶体结构、微观形貌与元素分析

图1为系列碳点修饰多孔ZnO纳米棒光催化材料的XRD图谱. 从曲线a中可知, 纯相ZnO纳米棒的XRD谱线的衍射峰对应标准锐钛矿结构ZnO (JCPDS, No. 36-1451), 从图谱中可以明显观察到在 2θ 为 31.6° 、 34.4° 、 36.1° 、 47.6° 、 56.7° 、 62.9° 和 68.0° 的衍射峰分别对应ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面.^[11,31] 图1(b-g)为不同质量分数碳点修饰的多孔ZnO纳米棒材料, 可以看出在所有碳点修饰ZnO样品中, 多孔ZnO纳米棒的晶面结构并未发生改变, 碳点相关峰也因为碳点所占质量分数比较小(小于5%)而未被检测到. 系列样品XRD图谱说明, 经过不同质量分

数的碳点修饰, ZnO的晶格结构并未受到干扰。

图2为纯相多孔ZnO纳米棒和CZn1.2的扫描电镜图, 其中, 图2(A₁, B₁)为低倍镜下的SEM图片, 图2(A₂, B₂)为高倍镜下的SEM图片, 通过观察, 纯相多孔ZnO棒生长比较均匀, 棒长为2–3 μm , 由粒径为15–25 nm的纳米颗粒组成. 由CZn1.2 (图2(B₁, B₂))扫描电镜图可以看出经过碳点修饰后, 多孔ZnO纳米棒结构未发生变化, 生长比较均匀, 其形貌与纯相多孔ZnO纳米棒形貌一致。

由于用SEM无法直接观察到超小粒径的碳点, 因此通过HRTEM技术对该材料展开进一步的观察。

图1 系列样品的X射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the series samples

The mass fractions of 0%, 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%, 2.0% C-dots modified ZnO nanorods are denoted as (a) pure ZnO NR, (b) CZn0.2, (c) CZn0.4, (d) CZn0.8, (e) CZn1.2, (f) CZn1.6; (g) CZn2.0, respectively.

图2 (A₁, A₂)纯相ZnO纳米棒和(B₁, B₂) CZn1.2的SEM图片

Fig.2 SEM images of (A₁, A₂) pure ZnO NR and (B₁, B₂) CZn1.2

(A₁, B₁) under low magnification; (A₂, B₂) under high magnification

图3为纯相多孔ZnO纳米棒和CZn1.2的透射电镜图片, 图3中A₁和B₁分别为纯相多孔ZnO和CZn1.2低倍镜下的透射电镜, 对比两者并未发生明显的变化, 都是由15–25 nm的纳米颗粒组成的多孔棒状结构。

图3 (A₁, A₂) 纯相ZnO纳米棒和(B₁, B₂) CZn1.2的TEM图片

Fig.3 TEM images of (A₁, A₂) pure ZnO NR and (B₁, B₂) CZn1.2

(A₁, B₁) low resolution, (A₂, B₂) high resolution

将两者进一步放大得到高分辨率的透射电镜图片A₂和B₂, 通过图片A₂可以观察到ZnO的(101)晶面和(002)晶面对应XRD谱图中的衍射峰; 通过图片B₂除了观察到ZnO的晶格结构外, 还能够观察到粒径为3–5 nm的量子点颗粒(红色圆圈区域)紧密接触ZnO纳米颗粒, 由于在材料合成过程中除了利用碳点对ZnO进行修饰之外, 并没有引入其他物质, 因此这些量子点颗粒可在一定程度上被确定为表面修饰的碳点. 需要通过XPS对合成的CZn1.2样品展开进一步分析。

图4为纯相ZnO和CZn1.2光催化剂的XPS元素分析图, 图4A为纯相ZnO和CZn1.2光催化剂的XPS总谱分析, 可以观察到纯相ZnO和CZn1.2样品存在Zn、O、C三种元素. 进一步对纯相ZnO和CZn1.2催化材料中的各元素进行分峰拟合处理, 图4B为纯相ZnO和CZn1.2光催化剂C 1s的特征峰, 相比之下, 纯相ZnO和CZn1.2光催化剂C 1s的特征峰有明显的不同, 这是因为碳点成功修饰到多孔ZnO纳米棒表面, 使得CZn1.2中C 1s的XPS谱线发生变化. 经过分峰处理得到285.2、287.2、289.2

图4 纯相ZnO和CZn1.2的XPS全谱图(A)和高分辨C 1s (B), O 1s (C)和 Zn 2p (D)的XPS谱图

Fig.4 (A) XPS survey spectra of pure ZnO NR and CZn1.2 (A) and high-resolution XPS spectra of C 1s (B), O 1s (C), and Zn 2p (D)

eV三个特征峰, 其中, 285.2 eV对应着 sp^2 杂化的C=C, 287.2和289.2 eV对应着表面氧化基团C=O和O—C=O,^{12,21,32-34} 该结果表明碳点并不是以还原态的形式存在, 其表面存在大量的氧化基团. 图4C为纯相ZnO和CZn1.2的O 1s的特征峰, 可以发现两种光催化材料的O 1s的特征峰出现明显的不对称情况, 通过分峰拟合进一步得到530.4和531.8 eV两个峰, 分别对应着纯相ZnO和CZn1.2材料内部的晶格氧与外部的化学吸附氧.³⁵ 图4D为纯相ZnO和CZn1.2材料的Zn 2 $p_{3/2}$ 和Zn 2 $p_{1/2}$ 的特征峰, 分别为1022.0和1045.2 eV,^{36,37} 表明Zn²⁺的存在. 通过XRD、SEM、HRTEM以及XPS分析表明, 我们已经成功合成了碳点修饰的多孔ZnO纳米棒样品, 并且没有引入其他的杂质.

3.2 碳点修饰多孔ZnO纳米棒光学吸收特性与光催化性能

图5为碳点修饰多孔ZnO纳米棒系列样品的紫外-可见吸收光谱. 图5a为纯相多孔ZnO纳米棒的紫外-可见吸收光谱, 可以观察到纯相ZnO纳米棒的吸收带边为380 nm. 图5(b-g)分别为添加不同质量分数碳点修饰的ZnO纳米棒系列样品, 通过碳点的修饰, 系列样品的吸收带边没有发生明显的变化, 这可能是因为较少量的碳点修饰附着在ZnO纳米颗粒的表面, 并未对ZnO的晶体结构造成影响. 通过观察图5插图中纯相ZnO纳米棒与CZn1.2的比较, 可以发现CZn1.2的颜色明显要比纯相ZnO纳米棒暗, 这是因为经过碳点修饰的多孔ZnO棒竞争吸光使得颜色

图5 系列样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the series samples

较深, 因此, 经过碳点修饰的多孔ZnO棒在400–800 nm波长范围内对光有了明显的吸收.

图6为氙灯光源照射下系列光催化剂对有机染料RhB(10 mg·L⁻¹)的光催化降解曲线和不同氙灯光源条件下CZn1.2对RhB的降解曲线. 打开光源前, 将光催化剂与染料RhB溶液于暗态下搅拌30 min达到吸附平衡, 从图6A中发现, 纯ZnO纳米棒比修饰碳点之后的系列样品对染料的吸附性能略弱, 这是因为碳点也有一定的吸附能力. 从图6A(a)曲线可得, 在氙灯光源照射激发下, 纯相ZnO纳米棒在20 min可实现对RhB的完全脱色, 具有优异的光催化降解性能; 经过修饰碳点后, CZn0.2和CZn2.0降解RhB的效率明显提高, 10 min可实现对RhB的完全

图6 (A)系列样品在氙灯光源照射下降解RhB的曲线图和(B)不同氙灯光源条件下CZn1.2降解RhB的曲线

Fig.6 (A) Photocatalysis degradation RhB curves of the series of samples under Xe-light irradiation; (B) photocatalysis degradation RhB curves of CZn1.2 under different Xe-light source conditions

Inset in figure A is UV-Vis absorption spectra of RhB irradiated by Xe-light irradiation for various durations in the presence of CZn1.2. Inset in figure B is the curve of CZn1.2 for photocatalysis degradation RhB under simulated visible light.

脱色, 光催化性能为纯相 ZnO 纳米棒的 2 倍; CZn0.4、CZn0.8、CZn1.2、CZn1.6 (分别对应曲线 c、d、e、f) 系列样品均可在 8 min 实现对 RhB 的完全脱色, 光催化性能为纯 ZnO 纳米棒的 2.5 倍, 通过对比曲线 c、d、e、f 可知, CZn1.2 (曲线 e) 具有最佳光催化降解性能. 图 6A 中插图 of 氙灯照射下 CZn1.2 降解 RhB 不同时间下的紫外-可见吸收光谱图, 从图中可以看出在降解 RhB 过程中并无其他特征峰的出现, 说明在其降解过程中并无其它中间产物的产生. 图 6B 分别为氙灯光源照射、模拟可见光和暗态下 CZn1.2 对 RhB 的催化降解曲线, 在 10 min 时, 三种条件下 CZn1.2 对 RhB 的降解率分别为 99.4%、29.7% 和 16.2%. 图 6B 中插图 of CZn1.2 在模拟可见光照射下催化降解 RhB 的曲线, 可知在 220 min 时 RhB 降解比较完全, 这说明碳点光吸收作用和上转换机制在氙灯光源照射催化降解过程中起到微弱的作用. 系列光催化剂光催化降解染料的结果表明, 经过碳点修饰可以明显提高多孔 ZnO 纳米棒的光催化性能, 这主要是因为碳点在光催化体系中起到转移光生电子受体的作用,^{21,38} 能够有效提高光生电子与空穴的分离效率, 从而增强光催化降解性能.

图 7 显示了不同自由基对催化活性的影响, 分别添加 2 mmol 草酸钠(SO)、正丁醇(N-BA)和异丙醇(IPA)于 RhB 溶液中作为光生空穴、光生电子和羟基自由基的清除剂. 通过图 7 可知, 空白条件(blank)下, 氙灯光源照射 CZn1.2 在 8 min 可实现对

图7 添加不同自由基清除剂氙灯光源照射8 min CZn1.2对 RhB降解的影响

Fig.7 Effects of different free-radical scavengers on degradation of RhB in the presence of CZn1.2 under Xe-light irradiation for 8 min

SO: sodium oxalate; N-BA: *n*-butyl alcohol; IPA: isopropyl alcohol

RhB 99.4%的降解, 添加 2 mmol 草酸钠后, CZn1.2 在 8 min 可实现对 RhB 94.9%的降解, 说明空穴不是决定光催化降解过程中的主要活性物种. 然而分别添加 2 mmol 正丁醇和异丙醇后, 氙灯光源照射下 CZn1.2 在 8 min 可分别实现对 RhB 27.3% 和 27.4% 的降解, 这说明, 通过光生电子产生的羟基自由基是影响 CZn1.2 光催化性能的主要活性物种. 而分别清除光生电子和羟基自由基时, CZn1.2 仍可实现对 RhB 27.0% 左右的降解率, 说明空穴在降解过程中起到一定作用. 通过分析, 在氙灯光源照射下碳点修饰 ZnO 的光催化降解过程中, 光生空穴起到一定作用, 但并非主要活性物种, 而在导带处由光生电子产生的羟基自由基起到主要作用.

图 8 为氙灯光源照射下系列光催化剂对有机污染物苯酚($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的光催化降解曲线. 打开光源前, 同样将光催化剂与苯酚溶液于暗态下搅拌 30 min 达到吸附平衡. 打开光源后, 每隔 15 min 取一次降解溶液进行分析, 图 8A 中显示氙灯光源照射 60 min 系列样品降解苯酚的曲线, 从图 8A 中可得, 在氙灯光源照射激发下, 经过 60 min, 纯相 ZnO 纳米棒 (图 8A(a)) 对苯酚的降解率为 86.4%, 而经过碳点修饰的多孔 ZnO 纳米棒光催化降解苯酚的性能有明显的提高, 经过 60 min, CZn0.4、CZn0.8、CZn1.2、CZn1.6、CZn2.0 (分别对应图 8A(b, c, d, e, f)) 系列样品对苯酚的降解率分别为 93.6%、93.9%、94.3%、93.5%、93.3%. 为描述系列光催化剂降解苯酚中间产物的变化, 如图 8(a-f) 所示, 分别对应在不同光催化剂存在情况下, 不同时间的降解溶液的紫外吸收光谱的扫描曲线, 其中 P 代表苯酚, H 代表氢醌. 通过观察扫描图谱, 降解过程中除了出现苯酚的特征峰(210.0 和 269.5 nm)之外, 同时出现了中间产物氢醌的特征峰(291 nm), 无其他产物特征峰的出现, 说明经过碳点修饰的 ZnO 纳米棒对苯酚的光催化降解性能有进一步的提高, 并且, 系列光催化剂在光催化降解苯酚过程中, 出现了中间产物, 需要进一步分析光催化降解苯酚的过程.

系列光催化剂降解苯酚的过程如图 9 所示. 经过分析, 纯 ZnO 纳米棒和碳点修饰多孔 ZnO 纳米棒在氙灯光源照射下光催化降解苯酚主要存在两个过程: (I) 是苯酚被氧化直接通过开环反应, 形成最终产物 CO_2 和 H_2O , 此过程需要 $28e^-$ 参与反应并伴随着 7O_2 的消耗; (II) 是苯酚被氧化经过中间产物氢醌,

图8 (A)不同样品对苯酚的降解效果曲线; (a-f)氙灯光源照射下不同样品在不同时间下降解苯酚的紫外吸收光谱图

Fig.8 (A) Effect of different samples on phenol degradation; (a-f) UV absorption spectra of phenol irradiated by Xe-light irradiation for various durations in the presence of different samples

(a) pure ZnO NR; (b) CZn0.4; (c) CZn0.8; (d) CZn1.2; (e) CZn1.6; (f) CZn2.0. P and H indicate phenol and hydroquinone, respectively.

然后开环形成最终产物 CO_2 和 H_2O , 此过程首先需要 $2e^-$ 参与反应氧化苯酚为氢醌, 再进一步通过 $26e^-$ 反应发生开环反应被氧化为最终产物, 降解苯酚的活性基团主要为催化剂表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 。³⁹ 由图8和图9可知, 光催化降解苯酚过程中, 苯酚的浓度在不断下降, 说明苯酚不断地减少, 而中间产物氢醌的浓度呈现先上升后下降的过程, 在30 min达到最大值, 这是因为在前30 min, 苯酚的浓度较高, 在光催化过程中除了自身发生直接开环反应外, 同时部分转化为中间产物氢醌, 随着30 min后苯酚的浓度降低, 转化为氢醌的速率逐渐变慢, 中间产物氢醌的浓度开始降低, 最终在氙灯光源照射下实现光催化剂对苯

酚的完全降解矿化为 CO_2 和 H_2O 。

3.3 碳点修饰多孔ZnO纳米棒光催化机理分析

图10为碳点修饰多孔ZnO纳米棒光催化降解有机污染物的机理分析。在氙灯光源照射激发下, ZnO半导体价带处的电子吸收光子获得能量被激发到导带处形成光生电子, 相对应的在ZnO价带处形成光生空穴, 并分别转移到半导体表面。经过碳点修饰后, 碳点与ZnO紧密接触并作为光生电子的载体, 能够促进光生电子与空穴的有效分离, 增强光催化性能, 光生电子转移到碳点并在碳点表面催化表面吸附氧形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 进一步转化形成 $\cdot\text{OH}$, 和光生空穴, 共同催化氧化RhB和苯酚, 达到光催化降

图9 苯酚的光催化降解途径分析图

Fig.9 Proposed photodegradation pathways of phenol

图10 碳点修饰ZnO纳米棒降解RhB和苯酚的光催化机理图

Fig.10 Photocatalytic mechanism of C-dots modified ZnO NR photocatalyst for RhB and phenol degradation

VB: valence band; CB: conduction band

解有机污染物的效果,并最终生成 CO_2 和 H_2O 。⁴⁰

4 结论

本实验成功制备碳点修饰多孔ZnO纳米棒系列光催化剂,并对其进行光催化性能研究. 经过碳点修饰,多孔ZnO纳米棒光催化降解RhB性能明显提高,其中CZn1.2的光催化性能为纯ZnO纳米棒的2.5倍,光催化降解苯酚的性能也有一定的提升,通过检测活性自由基对光催化性能的影响,发现在光催化降解过程中起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$,而碳点在光催化剂中起到光生电子载体的作用,能够促进光生电子与空穴的有效分离,从而增强光催化性能.

References

- (1) Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *Nature* **2006**, *440*, 295. doi: 10.1038/440295a
- (2) Bu, Y. Y.; Chen, Z. Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 45397. doi: 10.1039/C4RA06641C
- (3) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253. doi: 10.1039/B800489G
- (4) Xie, J.; Wang, H.; Duan, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 193. [谢娟, 王虎, 段明. 物理化学学报, **2011**, *27*, 193.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110124
- (5) Li, D. H.; Yang, D. J.; Quan, F. Y.; Wang, B. B.; Zhang, L. J.; Zhu, S. S.; Wang, L. J. *Nano Reports* **2015**, *1*, 29.
- (6) Liu, H.; Wu, X. F.; Li, X. Q.; Wang, J.; Fan, X. M. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 1997. [刘红, 鄂小凤, 李湘奇, 王婕, 范希梅. 催化学报, **2014**, *35*, 1997.] doi: 10.1016/S1872-2067(14)60198-4
- (7) Xu, F.; Sun, L. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 818. doi: 10.1039/C0EE00448K
- (8) Huang, J.; Yin, Z. G.; Zheng, Q. D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3861. doi: 10.1039/c1ee01873f
- (9) Shen, G.; Cho, J. H.; Yoo, J. K.; Yi, G.; Lee, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5491. doi: 10.1021/jp045237m
- (10) Li, X. Q.; Fan, Q. F.; Li, G. L.; Huang, Y. H.; Gao, Z.; Fan, X. M.; Zhang, C. L.; Zhou, Z. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31*, 783. [李湘奇, 范庆飞, 李广立, 黄瑶翰, 高照, 范希梅, 张朝良, 周祚万. 物理化学学报, **2015**, *31*, 783.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201502062
- (11) Zhu, C. Q.; Lu, B. G.; Su, Q.; Xie, E. Q.; Lan, W. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3060. doi: 10.1039/c2nr12010k
- (12) Samadi, M.; Shivaee, H. A.; Zanetti, M.; Pourjavadi, A.; Moshfegh, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *359*, 42. doi: 10.1016/j.molcata.2012.03.019
- (13) Bu, Y. Y.; Chen, Z. Y. *J. Power Sources* **2014**, *272*, 647. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.127
- (14) Sun, X.; Li, Q.; Jiang, J. C.; Mao, Y. B. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8769. doi: 10.1039/C4NR01146E
- (15) Sin, J. C.; Lam, S. M.; Satoshi, I.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. *Appl. Catal. B* **2014**, *148–149*, 258.
- (16) Wang, X. W.; Yin, L. C.; Liu, G.; Wang, L. Z.; Saito, R.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3976. doi: 10.1039/c0ee00723d
- (17) Zhang, Y.; Lin, S.; Zhang, Y.; Song, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 2399. [张宇, 林申, 张钰, 宋溪明. 物理化学学报, **2013**, *29*, 2399.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201309061
- (18) Wu, L. L.; Tian, R. X.; Zhao, Q.; Chang, Q.; Hu, S. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, *35*, 717. [武玲玲, 田瑞雪, 赵清, 常青, 胡胜亮. 高等学校化学学报, **2014**, *35*, 717.]
- (19) Sun, X.; Tuo, J. Q.; Yang, W. Y.; Yang, D. J. *Nano Reports* **2015**, *2*, 51.
- (20) Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H.; Yang, X.; Lee, S. T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 4430. doi: 10.1002/anie.200906154
- (21) Ming, H.; Ma, Z.; Liu, Y.; Pan, K. M.; Yu, H.; Wang, F.; Kang, Z. H. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9526. doi: 10.1039/c2dt30985h

- (22) De, B.; Voit, B.; Karak, N. *RSC Adv.* **2014**, *102*, 58453.
- (23) Zhang, H. C.; Huang, H.; Ming, H.; Li, H. T.; Zhang, L. L.; Liu, Y.; Kang, Z. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10501. doi: 10.1039/c2jm30703k
- (24) Li, H. T.; Kang, Z. H.; Liu, Y.; Lee, S. T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24230. doi: 10.1039/c2jm34690g
- (25) Wang, J.; Huang, H. M.; Xu, Z. Z.; Kou, J. H.; Lu, C. H. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 1346. doi: 10.2174/1385272819666140424214022
- (26) Yu, W. L.; Zhang, J. F.; Peng, T. Y. *Appl. Catal. B* **2016**, *181*, 220. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.031
- (27) Jassby, D.; Farner, B. J.; Wiesner, M. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6934. doi: 10.1021/es202009h
- (28) Skompska, M.; Zarębska, K. *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 467. doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.049
- (29) Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N. Y.; Han, Y. Z.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T.; Zhong, J.; Kang, Z. H. *Science* **2015**, *347*, 970. doi: 10.1126/science.aaa3145
- (30) Peng, Y.; Qin, S.; Wang, W. S.; Xu, A. W. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6518. doi: 10.1039/c3ce40798e
- (31) Xu, Y. G.; Xu, H.; Li, H. M.; Xia, J. X.; Liu, C. T.; Liu, L. *J. Alloy. Compd.* **2011**, *509*, 3286. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.193
- (32) Zhang, H.; Fan, X.; Quan, X.; Chen, S.; Yu, H. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5731. doi: 10.1021/es2002919
- (33) Wen, Y.; Ding, H.; Shan, Y. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4411. doi: 10.1039/c1nr10604j
- (34) Dong, Y. Q.; Wang, R. X.; Li, H.; Shao, J. W.; Chi, Y. W.; Lin, X. M.; Chen, G. N. *Carbon* **2012**, *50*, 2810. doi: 10.1016/j.carbon.2012.02.046
- (35) Peng, W. Q.; Qu, S. C.; Cong, G. W.; Wang, Z. G. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1518. doi: 10.1021/cg0505261
- (36) Li, Y.; Zhang, B. P.; Zhao, J. X. *J. Alloy. Compd.* **2014**, *586*, 663. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.085
- (37) Rajbongshi, B. M.; Samdarshi, S. K. *Appl. Catal. B* **2014**, *144*, 435. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.048
- (38) Yu, X. J.; Liu, J. J.; Yu, Y. C.; Zuo, S. L.; Liu, B. S. *Carbon* **2014**, *68*, 718. doi: 10.1016/j.carbon.2013.11.053
- (39) Su, R.; Tiruvalam, R.; He, Q.; Dimitratos, N.; Kesavan, L.; Hammond, C.; Lopez-Sanchez, J. A.; Bechstein, R.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Besenbacher, F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6284. doi: 10.1021/nn301718v
- (40) Xue, C.; Wang, T.; Yang, G. D.; Yang, B. L.; Ding, S. J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7674. doi: 10.1039/c4ta01190b