

青年园地

用于环境光催化的固载型 ZnO 纳米结构的研究进展

刘阳思^{1,2}, 席晓丽^{1,2}

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2. 北京工业大学 工业大数据应用技术国家工程实验室, 北京 100124)

摘要: 光催化技术是解决当今环境污染问题的最有效途径之一。氧化锌(ZnO)作为一种重要的 n 型宽禁带半导体, 不仅具有优异的光电性质, 而且包含丰富的纳米结构, 在光催化领域受到广泛关注。通常用作光催化剂的 ZnO 纳米材料是以粉体形式呈现, 使用后需经过离心和过滤等回收工序, 还容易造成二次污染。将 ZnO 纳米结构固定在可以移动的基底上, 形成固载型的光催化剂, 可以避免上述麻烦。从基本“结构单元”的维度的角度出发, 综述了用于环境光催化的固载型 ZnO 纳米结构, 包括零维、一维、二维和三维结构。零维结构主要是固定后的纳米颗粒, 一维和二维结构分别以纳米棒和纳米片阵列为主, 三维结构由低维度形态组合而成, 大多形成复杂的分级结构。最后对固载型 ZnO 纳米结构在环境光催化的实际应用中所面临的问题和挑战进行了展望。

关键词: 氧化锌; 固载化; 纳米结构; 环境; 光催化

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0375-09

Research Progress on Immobilized ZnO Nanostructures for Environmental Photocatalysis

LIU Yangsi^{1,2}, XI Xiaoli^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. National Engineering Laboratory for Industrial Big-Data Application Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Photocatalysis is regarded as one of the most promising strategies to solve the current environmental pollution. Zinc oxide (ZnO), as an important n-type wide band gap semiconductor, not only has excellent photoelectric properties, but also contains rich nanostructures, which has attracted wide attention in the field of photocatalysis. Usually, ZnO nanomaterials used as photocatalysts are presented in the form of powders, which need to be recovered by centrifugation and filtration after use, and is liable to cause the secondary pollution. The above troubles can be avoided by fixing ZnO nanostructures on movable substrates to form immobilized photocatalysts. From the perspective of basic “structural unit” dimension, the immobilized ZnO nanostructures for environmental photocatalysis, including zero, one, two and three-dimensional structures, are reviewed. The zero-dimensional structure is mainly fixed nanoparticles. The one-dimensional and two-dimensional structures are mainly nanorods and nanosheet arrays, respectively. The three-dimensional structures are composed of low-dimensional morphologies, and most of them form complex hierarchical structures. Finally, the problems and challenges in the practical application of immobilized ZnO nanostructures in environmental photocatalysis are prospected.

Key words: zinc oxide; immobilization; nanostructures; environment; photocatalysis

收稿日期: 2018-12-08 修回日期: 2019-01-07

基金项目: 工业大数据应用技术国家工程实验室建设项目(31200522303); 国家自然科学基金资助项目(51621003, 51702008); 北京市教育委员会科技项目(KM201810005009)

第一作者: 刘阳思, 男, 1983 年生, 助理研究员

通讯作者: 席晓丽, 女, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xixiaoli@bjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.07

1 前言

一直以来, 随着全球人口的增长和工业化规模的扩大, 进入水体的生活污水和生产废水日益增多, 环境污染越发严重, 对人类健康构成极大威胁, 已成为需要迫切解决的重要课题^[1,2]。研究人员已开发出多种水污染的处理方法, 如物理法、化学法、生物法等, 但这些技

术都不同程度地存在着效率低、能耗高、使用范围窄、易产生二次污染等缺陷^[3]。

高级氧化技术(如 O_3 、 UV/H_2O_2 、光催化等)是近年来开发的去除水污染的有效方法,其中光催化技术利用具有不连续能带的半导体为催化剂,当它们被能量大于其带隙能的光照射时,电子(e^-)会从满价带越过禁带进入到空导带,被激发的电子会在相应的位置形成带正电的光生空穴(h^+), h^+ 具有强氧化性而 e^- 具有强还原性,在催化剂表面形成氧化还原体系,这样活性极强的自由基与有机污染物之间的加合、取代、电子转移等过程能将水体中的有机污染物降解成无毒无害的水和二氧化碳^[4,5]。由于该技术可在常温常压下进行,具有操作简便、能耗低、无选择性、矿化彻底和自身无毒等优点,因此受到研究者的广泛青睐^[6,7]。

自从 Fujishima A 和 Honda K^[8]发现 TiO_2 单晶电极具有光分解水制氢和氧的性质,此种光催化效应得到了全世界科研工作者的认可。 TiO_2 凭借其独特的优势成为最常用的光催化剂。近年来,II-VI 族半导体 ZnO 因为有着与 TiO_2 相近的禁带宽度(3.2 eV),且制备原料来源丰富、成本低廉,引起了越来越多的关注。ZnO 在室温下电子激发结合能为 60 meV,具有高透明性、抗辐射稳定性、半导体性、压电性、环境友好和低成本等特性,而且 ZnO 还拥有富有的纳米结构,可以呈现多种维度的形态^[9-11]。

通常的光催化材料大多以粉体形式存在,降解污染物时需将它们分散在溶液中形成悬浮体系,目前国内关于 ZnO 光催化剂的综述文章也大多是围绕 ZnO 纳米粉体或复合粉体的制备、应用及影响其性能的因素进行阐述的^[12,13]。这种离散形式的纳米级催化剂会因团聚倾向而难以均匀分散,也会产生过滤和离心等相对繁琐的回收工序,还容易造成二次污染。针对这样的弊端,研究人员将光催化材料固定在便于移动的载体上,形成固载型的光催化剂,以克服它们在悬浮体系中易于流失、难以循环再生的缺陷,提高其使用价值^[14,15]。

本文将重点对固载化的 ZnO 纳米材料的制备、表征及其光催化性能进行简要综述,最后对此类纳米结构的发展前景进行了展望。根据构成这些固载型 ZnO 纳米材料的基本“结构单元”,将它们分成零维、一维、二维和三维结构来分别进行介绍。需要说明的是,本文所评述的固载型 ZnO 纳米结构只包含单一的 ZnO 组分,且它们都是以非离散态的形式被使用在降解污染物的光催化过程中。

2 固载型 ZnO 纳米结构

2.1 固载型零维 ZnO 纳米结构

零维 ZnO 纳米材料通常包括量子点、纳米晶和纳米颗粒,是一种三维限制体系。由于零维材料的粒径较小,光生载流子易从颗粒内部扩散到表面,扩散时间短,电子和空穴对的复合概率下降,从而有利于提高光催化活性^[16]。

Malakootian 等^[17]采用热分解法将 ZnO 纳米粒子(40.4~89.3 nm)固定在 3 cm×20 cm 的石材表面,其形貌如图 1 所示,并结合高级氧化工艺($UV/ZnO/O_3$)来研究此材料对抗生素 4-硝基苯胺的降解效果。结果表明,4-硝基苯胺的光催化去除率最高可达 96%,说明这种固载型 ZnO 纳米粒子从水溶液中去毒有毒污染物具有较高的效率。

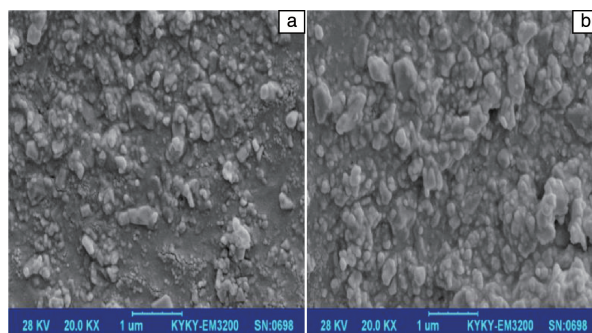


图 1 固定在石材表面的 ZnO 纳米颗粒的 SEM 照片^[17]

Fig. 1 SEM image of ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stone^[17]

Soltani 等^[18-20]使用沉积煅烧法将 ZnO 纳米颗粒(20~50 nm)固定在玻璃片上,这种零维 ZnO 纳米材料对多种污染物包括腐殖酸、甲醛和亚甲基蓝(methylene blue, MB)都表现出较高的光催化降解性能。Behnajady 等^[21]使用热附着法将 ZnO 纳米颗粒(42~67 nm)固定在玻璃片上,并研究各种参数对其光催化降解酸性红 88 的影响。

Ranjbari 等^[22]使用简单的粘贴法把平均粒度在 10~30 nm 的 ZnO 纳米颗粒固定在结晶聚丙烯板材(1.6 cm×1.8 cm)上,ZnO 纳米颗粒在固载前后的形态见图 2。这种可灵活移动的 ZnO 纳米材料在紫外光下能有效地降解堆肥渗滤液。Teixeira 等^[23]采用溶剂浇铸法将 TiO_2 纳米粒子((25±3.32) nm)和 ZnO 纳米粒子((251±83.06) nm)固定在聚偏二氟乙烯-三氟乙烯上,并测试它们对 MB 的光催化降解性能。结果表明,提高光催化剂浓度可以提高光催化效率,15%的 TiO_2 和 15%的 ZnO(质量分数)的降解率相近。

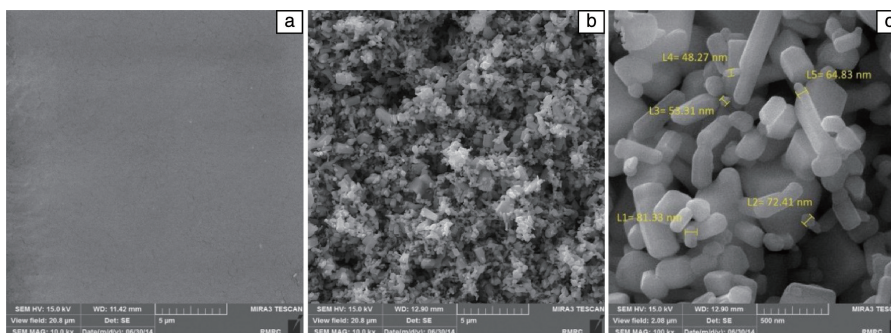


图 2 移动介质的 SEM 照片：(a)涂覆前、(b)涂覆后和(c)固定的 ZnO 纳米颗粒的尺寸^[22]

Fig. 2 SEM images of moving media: (a) before coating, (b) after coating, (c) dimensions of immobilized ZnO nanoparticles^[22]

2.2 固载型一维 ZnO 纳米结构

一维纳米结构通常是横向方向为纳米尺度、长度方向为宏观尺度的纳米材料。一维 ZnO 纳米结构包括纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管、纳米螺旋等丰富的形态，且具有很高的比表面积和长径比、高机械强度、高导热性等特点。固载型的一维 ZnO 纳米结构大多以阵列结构形式呈现，阵列结构通常由均匀分布且垂直于基片的 ZnO 纳米结构组成，其中纳米棒阵列较为常见，很多基片都可以支撑一维 ZnO 纳米结构，常用基片包括平坦的玻璃、硅片、金属和半导体等^[24]。一维 ZnO 纳米结构中光生载流子沿着轴向迁移，增加电子离域作用，有效降低电子和空穴的复合概率，且表面缺陷可捕获光生载流子，对光催化具有促进作用^[16]。

Li 等^[25]使用化学浴沉积法在多种基底(如硅片、玻璃片和锌金属箔)上生成了 ZnO 纳米/微米棒阵列，发现基底对所得阵列的尺寸和排列取向有显著影响，从而影响了 ZnO 在紫外光下降解甲基橙(methyl orange, MO)的光催化性能。Liu 等^[26]利用磁控溅射法在玻璃表面附着了一个 ZnO 晶种层，再利用水热法并调控化学原料的浓度(10, 25, 50, 100 mmol/L)，制备了不同宽度(45 ~ 480 nm)和高度(260 nm ~ 2.8 μm)的 ZnO 纳米棒阵列。他们比较了这些 ZnO 纳米棒阵列在紫外光下降解内分泌干扰物雌酮的效果，并发现具有最佳光催化效果的 ZnO 纳米棒阵列对紫外光的利用率也最高，究其原因是在紫外光能够在各个 ZnO 纳米棒的空隙间穿过，并在纳米棒的表面被多次散射，如图 3 所示。

Jeon 等^[27]使用水热法分别在硅片和 FTO 导电玻璃上生成 ZnO 纳米棒阵列，并分析了不同底片为 ZnO 阵列带来的表面氧缺陷对其光催化氧化 2-氨基苯硫酚能力的影响。与此类似，Wang 等^[28]将 ZnO 纳米棒阵列制备在钛板上，并利用 NaBH₄还原处理，使所得产物带上氧空位缺陷，并证实适量的氧空位可以增加载流子的分离效率，

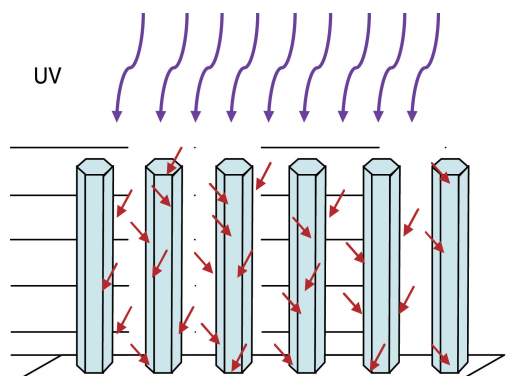


图 3 在紫外光照射下的 ZnO 纳米棒阵列的示意图^[26]

Fig. 3 Schematic illustration of ZnO nanorod arrays under UV light irradiation^[26]

从而增强紫外光下降解 MB 的光催化性能。

Iqbal 等^[29]使用阴极分层法在室温下得到厚度在 800 ~ 1000 nm 的 ZnO 纳米棒阵列，其形貌如图 4 所示。由于阵列具有强烈的光吸收以及光的多重散射而呈现出黑色，此材料可以利用可见光中的红色光来降解 MO。最近，Kegel 等^[30]使用溶液法制备出刻意加入丰富缺陷的 ZnO 纳米棒阵列，并研究了它们在紫外 LED 灯下降解 MB 和 MO 的性能。Al-Sabahi 等^[31]使用微波辅助水热法在玻璃片上生长出 ZnO 纳米棒阵列，并用它们在模拟太阳光下降解石油提炼工业用水中的水解聚丙烯酰胺。

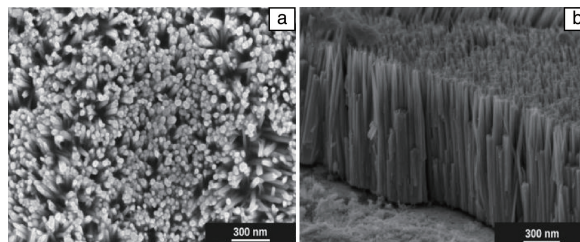


图 4 生长在锌基底上的 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 照片^[29]

Fig. 4 SEM images of ZnO nanorod array grown over a zinc substrate^[29]

几乎所有的衬底都可以用于支撑垂直生长的 ZnO 纳米棒阵列,除了上述平坦坚硬的基底,在很多柔软可弯曲的物质上同样能得到一维 ZnO 纳米结构,这也是固载型一维 ZnO 纳米材料日益受到关注的另一原因。Baruah 等^[32]利用晶种法和水热法将 ZnO 纳米棒(宽 80 nm、长 600 nm)生长在纸张上,使 ZnO 纳米棒与纤维素牢固结合并具有光催化性能。这种纸张在可见光下照射 120 min,对 MB 的分解率达到 93%、对 MO 的分解率达到 35%,且可重复利用。

Guo 课题组^[33, 34]使用电沉积法在柔性不锈钢网上制成大规模排列的单晶 ZnO 纳米棒阵列,并系统考察了电沉积参数,例如应用电压、成核时间、基片预处理、电沉积时间等对所得阵列的排布取向、形貌和疏密程度等性质的影响,此柔性的 ZnO 纳米棒阵列在紫外光下对罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)表现出良好的光催化性能。Colmenares 等^[35]使用水热法在聚丙烯无纺布滤膜上生长出高长径比的 ZnO 纳米棒,该材料在紫外光下降解苯酚的效率可以达到商用 ZnO 的 3 倍之多。

除了最常见的纳米棒阵列,固载型一维 ZnO 纳米材料也能以其他结构呈现。Deng 等^[36]使用热氧化法在金属、半导体和绝缘体的表面上生成一维 ZnO 纳米塔阵列,这些纳米塔在临近底片的部位有平坦的基面,而在尖端逐渐变细成线状。制备过程的反应温度显著地影响着纳米塔的形貌。此纳米塔阵列对水中的染料污染物曙红 B 呈现高效的吸附性和光催化性能。Sun 等^[37]利用碳热还原技术在硅晶片上制备了排列规则的单晶 ZnO 纳米带阵列。这些 ZnO 纳米带通过气液固机制从纳米带根部的活性表面生长而得,它们的厚度为几十纳米,宽度为 100~500 纳米,长度高达几微米,如图 5 所示。ZnO 纳米带阵列具有很高的光催化性能,在紫外光下能够分解超过 94% 的 MO。

2.3 固载型二维 ZnO 纳米结构

二维 ZnO 纳米结构包括纳米片、纳米板块和纳米薄膜等,其横向尺寸通常超过 100 nm 或几微米甚至更大,但厚度却远远小于横向尺寸。这种结构的表面积增加,且光生载流子沿着横向平面自由迁移,有利于电子和空穴的分离。

Portillo-Vélez 等^[38]利用喷雾热解技术在不使用表面活性剂或催化剂的情况下获得由纳米薄片或纳米棒阵列构成的 ZnO 薄膜,并系统地研究了前驱体溶液(盐、溶剂和浓度类型)对喷涂 ZnO 薄膜形貌的影响。虽然纳米薄片与纳米棒阵列在紫外光下都具有良好的浸润性和光催化活性(染料变色效率高于 90%),但是由于具有更高的表面/体积比率和更多暴露的活性表面,纳米薄片阵列

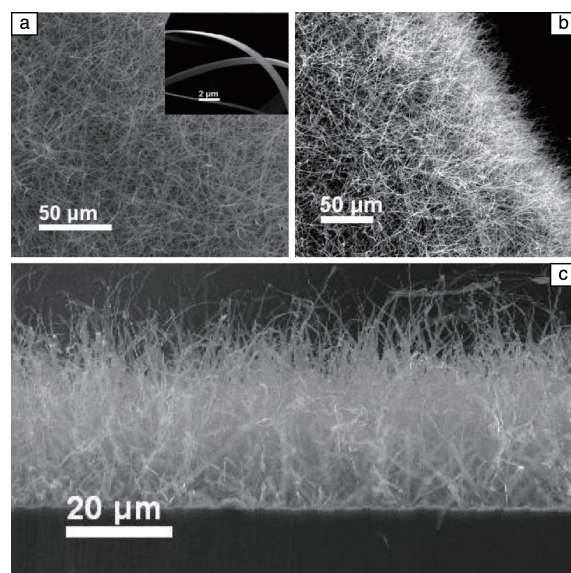


图 5 在硅片上高密度生长的 ZnO 纳米带阵列的 SEM 照片:(a) ZnO 纳米带阵列的俯视图(插入图片是两个纳米带的高倍图像),(b)在 30° 倾斜度下拍摄的图像,(c) ZnO 纳米带阵列的横截面图^[37]

Fig. 5 SEM images of as-prepared ZnO nanobelt arrays grown on a Si wafer at high density: (a) top view of ZnO nanobelt arrays (inset is a high-magnification image of two nanobelts), (b) image taken at 30° tilt degree, and (c) cross-section view of ZnO nanobelt arrays^[37]

表现出更好的光催化性能(99% 的 MO 降解)、稳定性以及最低的能耗,同时说明纳米薄片的形态更适合光催化水处理应用。

Tan 等^[39]使用低温水热法(80 °C)在玻璃片上生成了 ZnO 纳米棒和纳米片的混合阵列,X 射线衍射和高分辨率透射电子显微镜的结果证实 ZnO 纳米棒和纳米片分别由单晶和多晶结构组成。这种一维和二维混合的 ZnO 纳米结构在可见光照射下降解 MB 的过程中显示出更高的光催化活性。

Peng 等^[40]使用种子介导的水热生长技术,在仿生内动薄膜上构建了(001)晶面裸露的 ZnO 纳米片阵列。由于物理空间位阻效应,ZnO 纳米颗粒沿[001]方向的生长受到阻碍,因此(001)面最终成为主要的晶面。与 ZnO 纳米棒阵列相比,裸露的(001)活性晶面有利于形成更多的缺陷,ZnO 纳米片阵列的光催化活性提高了约 2.48 倍。此外,当它受到旋转磁场的作用时,ZnO 纳米片阵列被驱使以模仿纤毛的自然跳动,这可以促进内部物质传递,并有助于促进活性位点的释放,从而提高光催化活性。由于裸露的(001)高活性晶面,微流体操作的独特能力对 ZnO 纳米片阵列具有更大的影响。因此,这种 ZnO 纳米片阵列是未来光催化领域的一个有希望的发展方向。

Chen 等^[41]通过煅烧法在锌片上同样得到了(001)晶面裸露的 ZnO 纳米片阵列。这些 ZnO 纳米片呈多孔状,且比 ZnO 纳米棒具有更好的降解 MO 的光催化活性。优异的光催化活性可归因于裸露的(001)晶面的高比表面积。多孔状的 ZnO 纳米片的微观精细结构如图 6 所示。通过周期性密度泛函理论计算发现,裸露的(001)晶面是极性的,极性的(001)晶面和(00-1)晶面之间的电荷分离模型被提出:由于自发极化,在正 Zn-ZnO(001)晶面和负 O-ZnO(00-1)晶面之间存在内部电场,内部电场为电荷分离提供驱动力,还原和氧化反应分别发生在带正电的(001)和带负电的(00-1)晶面上。此结果表明,通过选择性地暴露(001)晶面来提高六方结构半导体的光催化性能是可行的。

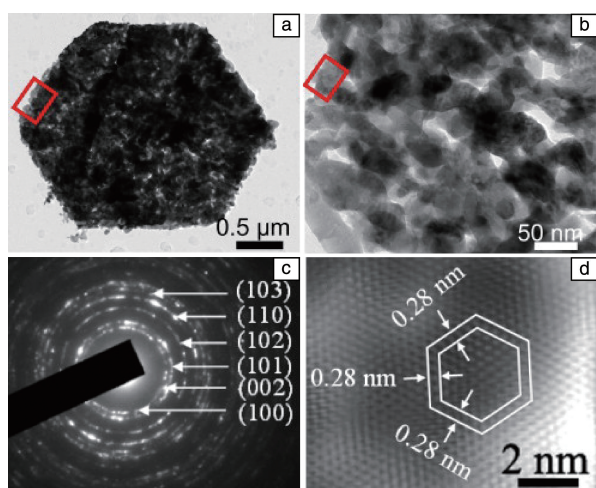


图 6 单个六角形 ZnO 纳米片的 TEM 照片(a), (a)中方框的 TEM 照片(b)和选区电子衍射(SAED)图谱(c), (b)中方框的高分辨率透射电镜(HRTEM)照片(d)^[41]

Fig. 6 TEM image of a single hexagonal ZnO nanosheet (a), TEM image (b) and selected area electron diffraction (SAED) pattern (c) from box in fig. 6a, high resolution transmission electron microscope (HRTEM) image from box in fig. 6b (d)^[41]

Wang 等^[42]通过简单的聚苯乙烯微球辅助模板技术制备了二维 ZnO 壳层阵列,并研究了这种阵列的带隙结构。这种壳层阵列结构可以增强入射光和材料之间的相互作用,从而显著提高了材料的双光子激发效率。利用双光子诱导电子空穴对的效应,这项工作首次实现了单色可见光下的光催化作用。这种二维 ZnO 壳层阵列为实现高效的太阳光驱动光催化反应提供了基础,也为提高光电和光子器件的性能提供了新的途径。

Barreca 等^[43]使用化学气相沉积法在硅片上获得二维 ZnO 纳米板阵列,其形貌如图 7 所示,并研究了这种 ZnO 纳米板阵列的光致超亲水性和光催化氧化活性。

该材料对硬脂酸甲酯具有良好的光催化降解性能。这种结构为开发具有极低环境影响的光驱动水净化、自清洁和防雾涂料提供了可能。

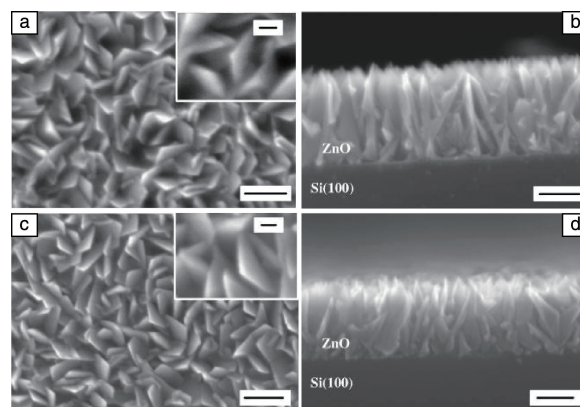


图 7 ZnO 纳米板阵列的典型平面和截面的场发射 SEM 照片(标尺=100 nm): (a, b)350 °C, (c, d)400 °C, 在(a)和(c)的插图中,还显示了 ZnO 纳米板的高分辨率图像(标尺=20 nm)^[43]

Fig. 7 Representative plane-view and cross-sectional FE-SEM images (scale bar = 100 nm) of ZnO nanoplatelets array synthesized at: (a, b) 350 °C, (c, d) 400 °C, the insets in the fig. 7a and fig. 7c are higher magnification images of ZnO nanoplatelets (scale bar = 20 nm)^[43]

Wang 等^[44]采用水热法直接在铝箔上制备了由多孔的纳米片构成的 ZnO 薄膜,其形貌见图 8。这些 ZnO 纳米片具有很大的表面积和占有很高比例的裸露的(001)晶面,使得 ZnO 与污染物和紫外光的接触面积增加。在紫外光照射下,这种二维 ZnO 纳米结构组成的薄膜对 RhB

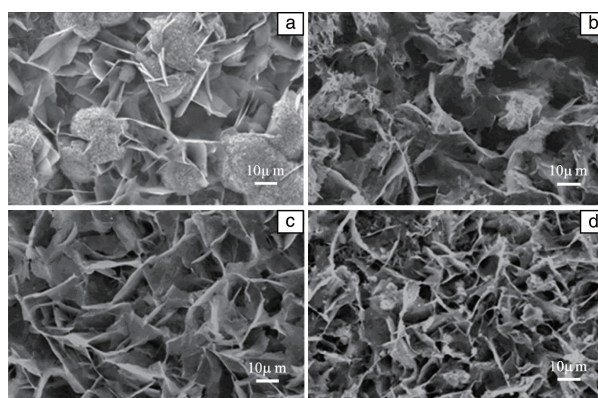


图 8 用不同浓度的六次甲基四胺(hexamethylene-tetramine, HMT)水溶液在 170 °C 下沉积 10 h 得到的 ZnO 纳米片薄膜的 SEM 照片^[44]

Fig. 8 SEM images of the nanosheet-based ZnO films obtained in different concentrations of hexamethylene-tetramine (HMT) aqueous solution at 170 °C for 10 h: (a) 0.14 mol/L, (b) 0.21 mol/L, (c) 0.3 mol/L, and (d) 0.36 mol/L^[44]

具有较强的光催化活性。Xu 等^[45]采用简单的水热法在锌箔上大规模地合成了单晶六角形的 ZnO 纳米片,其尺寸为 2~3 μm ,厚度是 50~150 nm。这种二维 ZnO 纳米结构在苯酚光分解中显示出很高的光催化活性。

2.4 固载型三维 ZnO 纳米结构

近年来,越来越多的低维度的纳米尺寸构建单元,即零维纳米颗粒,一维纳米棒、纳米线、纳米管,二维纳米片、纳米薄膜等,被组装成三维复杂层次结构。这种三维纳米材料实现了结构上的层级跨越,尽管其整体尺寸在任一维度大都超过了纳米范围,但仍具有纳米尺度的晶粒和结构特征,以及更加优良的整体协同效应^[46, 47]。

与单形态结构相比,三维 ZnO 纳米结构通常具有较高的表面体积比、较大的比表面积、更高的孔隙度和渗透性、优异的抗团聚能力、光散射和输送能力。而且分层结构可增加光传播路径和光生载流子转移路径的数目,从而促进光的吸收和电荷的分离。因此,围绕固载型三维 ZnO 纳米结构的合成及其环境光催化应用的研究也日益广泛^[48, 49]。

Ebrahimi 等^[50]首先通过在室温下阳极氧化锌箔得到 ZnO 纳米线阵列,然后在非常低的温度(31 $^{\circ}\text{C}$)下,通过基于溶液的方法得到分支状的多层次的 ZnO 纳米线阵列。作者在紫外光和可见光下研究了样品的光催化活性。结果表明,这种优化了的三维 ZnO 纳米结构表现出最高的活性,在紫外光下比 ZnO 纳米线高约 3 倍。并且发现,动力学速率常数与分枝长度服从线性关系。

Liu 等^[51]通过水热法合成了一种分级的 ZnO 三维结构,该结构由密集填充且排列良好的双层 ZnO 纳米线阵列组成。他们首先通过电镀方法在铜箔上获得一层致密的 Zn 微米板阵列,在仅含氨水的水热溶液中,均匀的 ZnO 纳米线垂直生长在 Zn 微米板阵列的两个表面上。所获得的 ZnO 纳米线阵列具有高的堆积密度和均匀的尺寸,在生长的初始阶段表现出快速的成核和生长过程。由于 ZnO 的低过饱和度, Ostwald 熟化控制了分级 ZnO 结构的形态演变。该多层级的 ZnO 三维结构具有优异的紫外光下降解 MO 的光催化性能。这项工作也为 ZnO 纳米线阵列在纳米光电器件中的进一步实际应用提供了一种简单的方法。

Liu 等^[52]通过多步生长法在玻璃基底上制备了分级的 ZnO 纳米结构,即分支状的纳米棒阵列。制备工艺包括磁控溅射法沉积 ZnO 种子颗粒和水热法生长 ZnO 纳米棒。该三维 ZnO 纳米结构由作为主干的原始纳米棒和作为分支的小得多的次级纳米棒组成,两者都是单晶,具有沿 C 轴生长的六方纤锌矿相,其形貌由图 9 所示。分

支状的 ZnO 纳米棒阵列具有大量的内在缺陷,这将减少光生电子和空穴的复合。此外,主干分支结构增强了光利用率,促进了电子传输,并提供了暴露活性晶面的额外表面积。所有这些共同促使分级 ZnO 纳米结构在 RhB 降解中具有优异的光催化性能。

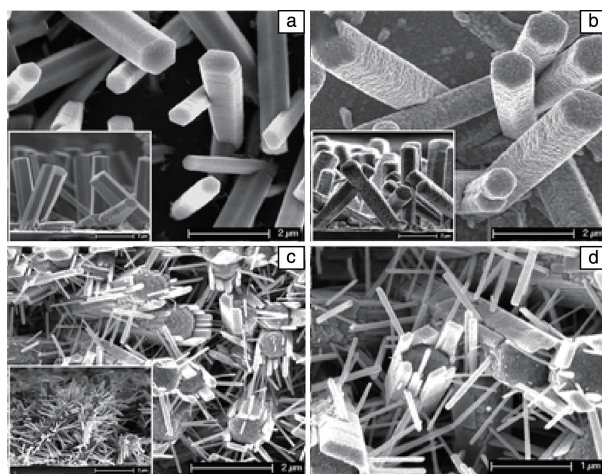


图 9 ZnO 纳米棒(a)、ZnO 纳米棒与种子颗粒(b)和分支状的 ZnO 纳米棒(c, d)的 SEM 照片; (a)~(c)中的插图是每个样品的相应截面 SEM 照片^[52]

Fig. 9 SEM images of ZnO nanorods (a), ZnO nanorods with seed particles (b), ZnO branched nanorods (c, d); inset in (a)~(c) is a corresponding cross-sectional SEM image of each sample^[52]

Meng 等^[53]使用模板法制备了反猫眼石状的 ZnO 三维光子晶体,该材料具有设定的光子带隙,他们研究了孔径和慢光子效应对光催化降解污染物的影响。较大的孔径有利于传质,同时提供较少的反应位点,并且在光催化过程中存在表面积与传质之间的竞争。因此,光催化降解 RhB 和 MB 的速率常数随孔径的增大先减小后增大。对这种 ZnO 三维结构的研究有助于加深对光子晶体光反应性的理解,并为基于人工光子晶体设计开发高性能光催化剂和阳光极提供了有用的信息。

Han 等^[54]采用简单的溶液法,在辅以 ZnO 晶种层的 ITO 导电玻璃上制备了定向生长的多层状 ZnO 纳米花朵-棒状的阵列结构,其制备过程可见图 10。光致发光光谱表明,此 ZnO 三维结构与 ZnO 纳米粉末相比存在更多的氧空位。对于 ZnO 花朵-棒状的阵列结构,较高的紫外光诱导电流和电流密度证明电子-空穴对的复合受到氧空位的抑制,较低的电荷转移电阻表明电荷可以快速地穿过 ZnO 定向结构。因此,与 ZnO 纳米粉末相比,此 ZnO 三维结构具有更高的光催化活性,紫外光照射 1.5 h, ZnO 花朵-棒状的阵列结构对 RhB 的降解效率接近 100%。

Pan 等^[55]采用化学浴沉积法在粗糙的 Pyrex 玻璃和

Al_2O_3 陶瓷膜上制备了分层组合的介孔 ZnO 半球阵列。每个半球由生长在半球内部的径向纳米片壳组成，且由氢氧化锌水合物的拓扑结构转变而来，此三维 ZnO 阵列结构的形成包括沉积-生长-二次生长-再沉积过程。这些由

相互连接的介孔纳米片组成的超结构 ZnO 基光催化剂在同时进行的光催化和膜过滤中显示出优异的性能，这些性能将广泛地应用于先进的水处理系统或新型的光伏特电极设计中。

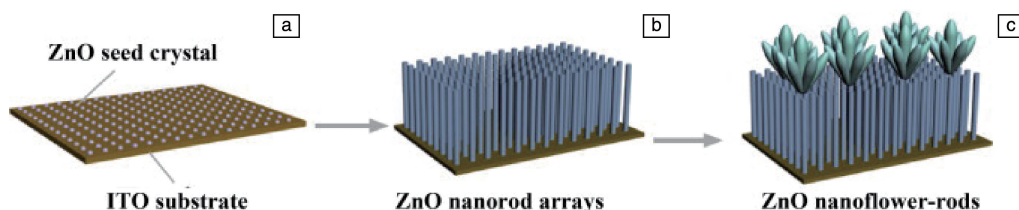


图 10 在 ITO 衬底上制作垂直取向 ZnO 花-棒阵列的过程示意图：(a) 在衬底上涂覆 ZnO 纳米晶体，(b) 生长 ZnO 纳米棒阵列，(c) 在纳米棒阵列上构建 ZnO 纳米花朵^[54]

Fig. 10 Schematic process for fabricating vertically aligned ZnO flower-rod arrays on ITO substrate: (a) seeding of the substrate with ZnO nanocrystals, (b) growth of ZnO nanorod arrays, (c) building of ZnO nanoflowers onto the nanorod arrays^[54]

Xu 等^[56]通过简单的两步合成方法将 ZnO 纳米板-纳米线结构固定在 ITO 玻璃基板上，形成三维的多层级结构，如图 11 所示。与单形态的 ZnO 纳米片阵列结构相比，这种三维的 ZnO 纳米结构显示出更好的光催化降解 MO 的能力。这主要由于此材料具有较多的表面氧缺陷，这些缺陷可以分别捕获光生电子和空穴，并使它们可用于分解有机污染物，从而增强光催化性能。此研究为基于表面缺陷数量增加的纳米结构的光催化剂的设计提出了新的方向。

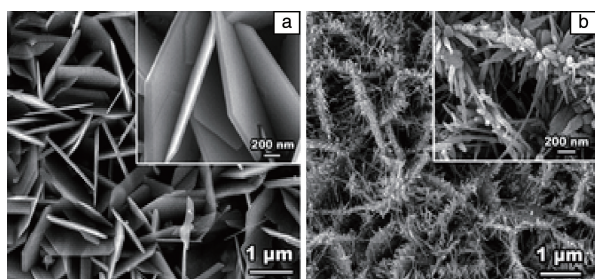


图 11 ZnO 纳米板阵列(a)和分级的 ZnO 纳米板-纳米线结构阵列(b)的 SEM 照片，插图显示的是放大的图像^[56]

Fig. 11 SEM images of the ZnO nanoplate array (a) and the hierarchical ZnO nanoplate-nanowire architecture array (b), the insets show magnified images^[56]

3 结 语

半导体光催化技术可在常温常压下进行，且操作简易、能耗低、矿化彻底、二次污染小，在环境治理领域显现出了广阔的应用前景。ZnO 作为一种重要的 n 型半导体，具有强紫外吸收、良好的压电效应、高电导热性和丰富的物质形态等特点，对 ZnO 纳米材料的光催化

性能研究已成为世界范围内的研究热点之一。将 ZnO 纳米材料固载化可以节省使用后回收再利用的繁琐工序，避免纳米材料散失在环境中造成的二次污染。

本文综述了近年来用于环境光催化的固载型 ZnO 纳米结构的研究进展，根据构成这些材料的基本“结构单元”，分成零维、一维、二维和三维分别进行了介绍。由目前的研究现状来看，一维 ZnO 纳米材料(如纳米线、纳米棒等阵列)因具有高的比表面积和长径比、光生载流子定向迁移、容易获得等优点，在固载型 ZnO 纳米结构中最为常见。三维 ZnO 纳米材料由于其多层级的形貌结构、高的堆积密度、高的光利用率、丰富的表面氧缺陷等特性，越来越多地引起研究人员的兴趣。

尽管固载型 ZnO 纳米结构及其光催化的应用已经取得了许多成果，但是负载后的 ZnO 纳米结构还存在一些关键的科学和技术难题没有解决，使其广泛的工业应用受到限制。主要面临的一些挑战是：

(1) 相比于离散状态的 ZnO 纳米粉体，无法分散的固载化的 ZnO 纳米材料的表面积明显降低，物质的传递与转移也受到一些限制，这些弊端都对光催化活性造成一定的影响。

(2) 实际应用的环境要比实验室模拟的条件复杂得多，探索固载型 ZnO 纳米结构的最佳光催化性能操作条件，提高其对使用环境的适应能力也非常必要，并且完善工业化制备方法，以绿色和低成本工艺大规模生产出具有高活性的固载型 ZnO 纳米结构的技术还有待突破。

(3) 大多数固载型 ZnO 纳米结构只在紫外光下产生光催化效应，有效地利用可见光和/或太阳光来进行光激发，从而提高太阳能利用率和光催化效率，是目前该领

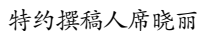
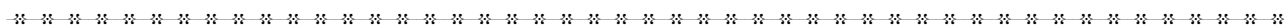
域研究的重点与难点。研究人员已经通过掺杂和复合其它材料的办法对 ZnO 纳米结构进行改性与修饰,并取得一定进展。

固载型 ZnO 纳米结构的设计、开发与光催化应用必将有助于改善日益严峻的环境污染状况,如何通过合理的尺寸和结构设计,组装得到性能优异、可充分利用太阳光的固载型 ZnO 纳米结构依然是光催化领域今后所要探讨的课题。相关研究工作正在进行中,我们期望这些材料在不久的将来获得工业化的利用和商业化的成功。

参考文献 References

- [1] Alsbaiee A, Smith B J, Xiao L L, et al. *Nature* [J], 2016, 529 (7585): 190-194.
- [2] Cai Z Q, Dwivedi A D, Lee W N, et al. *Environmental Science: Nano* [J], 2018, 5(1): 27-47.
- [3] Liu X Q, Iocozzia J, Wang Y, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2017, 10(2): 402-434.
- [4] Yan Shicheng(闫世成), Zou Zhigang(邹志刚). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(09): 652-658.
- [5] Wang Zeyan(王泽岩), Huang Baibiao(黄柏标), Dai Ying(戴瑛). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2017, 36(01): 7-16.
- [6] Yang W B, Zhou H D, Cicek N. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*[J], 2014, 44(13): 1443-1476.
- [7] Choi J, Lee H, Choi Y, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2014, 147: 8-16.
- [8] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358): 37-38.
- [9] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, et al. *Water Research*[J], 2016, 88: 428-448.
- [10] Schrauben J N, Hayoun R, Valdez C N, et al. *Science*[J], 2012, 336 (6086): 1298-1301.
- [11] Ong C B, Ng L Y, Mohammad A W. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 81: 536-551.
- [12] Zhao Yanru(赵燕茹), Ma Jianzhong(马建中), Liu Junli(刘俊莉). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(06): 129-137.
- [13] Bao Yan(鲍艳), Feng Caiping(封彩萍). *Materials Review*(材料导报)[J], 2017, 31(15): 42-49.
- [14] Chauhan I, Aggrawal S, Chandravati, et al. *RSC Advances*[J], 2015, 5(101): 83036-83055.
- [15] Shan A Y, Ghazi T I M, Rashid S A. *Applied Catalysis A: General* [J], 2010, 389(1-2): 1-8.
- [16] Yang Feng(杨丰), Wang Fei(王飞), Jia Ruofei(贾若飞), et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(10): 20-29.
- [17] Malakootian M, Gharaghani M A, Dehdarirad A, et al. *Journal of Molecular Structure*[J], 2019, 1176: 766-776.
- [18] Maleki A, Safari M, Rezaee R, et al. *Separation Science and Technology*[J], 2016, 51(14): 2484-2489.
- [19] Soltani R D C, Rezaee A, Safari M, et al. *Desalination and Water Treatment*[J], 2015, 53(6): 1613-1620.
- [20] Rezaee A, Masoumbaigi H, Soltani R D C, et al. *Desalination and Water Treatment*[J], 2012, 44(1-3): 174-179.
- [21] Behnajady M A, Moghaddam S G, Modirshahla N, et al. *Desalination* [J], 2009, 249(3): 1371-1376.
- [22] Ranjbari A, Mokhtarani N. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 220: 211-221.
- [23] Teixeira S, Martins P M, Lanceros-Mendez S, et al. *Applied Surface Science*[J], 2016, 384: 497-504.
- [24] Bao Yan(鲍艳), Zhang Yonghui(张永辉), Ma Jianzhong(马建中), et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2015, 43(02): 103-112.
- [25] Li X Y, Wang J A, Yang J H, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 580: 205-210.
- [26] Liu Y S, Han J, Qiu W, et al. *Applied Surface Science*[J], 2012, 263: 389-396.
- [27] Jeon E H, Yang S, Kim Y, et al. *Nanoscale Research Letters*[J], 2015, 10: 361.
- [28] Wang C, Wu D, Wang P, et al. *Applied Surface Science*[J], 2015, 325: 112-116.
- [29] Iqbal D, Kostka A, Bashir A, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(21): 18728-18734.
- [30] Kegel J, Zubialeovich V Z, Schmidt M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(21): 17994-18004.
- [31] Al-Sabahi J, Bora T, Claereboudt M, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 351: 56-64.
- [32] Baruah S, Jaisai M, Imani R, et al. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2010, 11(5): 055002.
- [33] Wang X F, Lu H, Liu W W, et al. *Ceramics International*[J], 2017, 43(8): 6460-6466.
- [34] Lu H, Zhang M, Guo M. *Applied Surface Science*[J], 2014, 317: 672-681.
- [35] Colmenares J C, Kuna E, Jakubiak S, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 170: 273-282.
- [36] Deng D, Martin S T, Ramanathan S. *Nanoscale* [J], 2010, 2(12): 2685-2691.
- [37] Sun T J, Qiu J S, Liang C H. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(3): 715-721.
- [38] Portillo-Velez N S, Bizarro M. *Journal of Nanomaterials* [J], 2016: 5981562.
- [39] Tan W K, Razak K A, Lockman Z, et al. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2014, 211: 146-153.
- [40] Peng F P, Zhou Q, Lu C H, et al. *Applied Surface Science*[J], 2017, 394: 115-124.
- [41] Chen Y, Zhang L N, Ning L C, et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2015, 264: 557-564.
- [42] Wang F, Zhao D X, Xu Z K, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1(32): 9132-9137.

- (编辑 惠 琼)



席晓丽：女，1975年生，北京工业大学教授。国家自然科学基金优秀青年科学基金获得者。发表学术论文60余篇，编著专著1部，拥有PCT 4项、授权国内外专利30余项。获国家科技进步二等奖1项、省部级一等奖2项、国际发明展金奖1项等。