



没食子酸辅助水热合成 ZnSe 微球 及其表征

侯美蓉¹, 吕梦凡¹, 霍 地^{1,2}

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819;

2. 东北大学 材料科学与工程学院, 先进陶瓷材料研究中心, 沈阳 110819)

摘 要: 本文以绿色、环境友好的没食子酸(GA)为还原剂, 一步水热合成制备出纳米颗粒自组装成的 ZnSe 微米球。同时研究了水热反应中 GA 添加量、反应温度及时间等参量对产物组成与形貌的影响以及 ZnSe 微球生长机制。利用 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-Vis DRS、FTIR 等手段表征了样品物相组成、形貌、光谱特征。利用紫外光催化降解罗丹明 B(RhB)溶液评价 ZnSe 微球的光催化性能。结果表明, 在 GA 的还原作用下, Se 被有效还原为 Se^{2-} , 并与 Zn^{2+} 反应形成闪锌矿 ZnSe。GA 添加量和水热温度是控制产物组成与形貌的关键。ZnSe 一次颗粒尺寸随 GA 添加量的增加而逐渐减小; 只有温度达到 150 °C 及以上时, 产物才为单相 ZnSe。在 15 mmol GA、200 °C、24 h 优化条件下制备的 ZnSe 微球具有优异的光催化性能, 紫外光照 2.5 h 后, ZnSe 微球对 RhB 的光催化降解率达 98.1%。

关键词: 没食子酸; ZnSe; 微米球; 水热法; 光催化

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3375-13

中图分类号: O611.4; TQ125.2

文献标志码: A

引文格式: 侯美蓉, 吕梦凡, 霍 地. 没食子酸辅助水热合成 ZnSe 微球及其表征[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3375–3387. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42804

HOU Mei-rong, LÜ Meng-fan, HUO Di. Gallic acid-assisted hydrothermal synthesis of ZnSe microspheres and its characterization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3375–3387. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42804

ZnSe 是一种典型的直接宽禁带 II~VI 半导体(室温下禁带宽度约 2.7 eV)。微纳米结构 ZnSe 因优异的物理化学以及半导体特性, 使得其在光电转换、生物传感器、太阳能电池以及中红外激光等领域具有重要的应用前景^[1-4]。特别是微纳米结构 ZnSe 拥有较大的比表面积和表面原子数, 可以带来大量的表面不饱和键和催化反应活性位点; 而且, ZnSe 自身的宽禁带结构和大激子结合能(21 meV), 也使其具有优异的光催化活性, 所以 ZnSe 被广泛用作

光催化降解有机污染物的半导体光催化剂^[5-6]。同时, 研究证明微纳米 ZnSe 的光催化活性与其微观结构和形貌有密切联系^[6], 因此可控制备特殊形态的 ZnSe 粉体引起研究者的广泛兴趣。

目前, 被用于可控制备微纳米 ZnSe 粉体的方法包括液相法中的水热/溶剂热法^[7]、溶胶凝胶法^[8]、微乳液法^[9]、沉淀法^[10]以及气相法中的分子束外延法^[11]、化学气相沉积法^[12]等。其中水热法工艺简单、成本低, 易通过调节反应温度、时间、溶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51872033)

收稿日期: 2021-12-20; 修订日期: 2022-03-15

通信作者: 霍 地, 副教授, 博士; 电话: 13889227165; E-mail: huod@atm.neu.edu.cn

液环境、表面活性剂等方式来调控粉体尺寸与形貌。而且,水热法一般可以直接得到结晶良好、尺寸均匀、低团聚、成分纯净的超细粉末,因此被研究者广泛采用。人们利用水热法已经制备出量子点^[13]、棒状^[14]、片状^[15]、球状^[16-17]等不同形貌的 ZnSe。例如 PENG 等^[16]和 DUAN 等^[17]都以 Na₂SeO₃ 为 Se 源,水合肼为还原剂,用水热法成功合成纳米晶聚集的 ZnSe 空心微球或立方晶体结构的 ZnSe 微球。尽管不同形态 ZnSe 粉末已经被成功制备,但是现有水热合成 ZnSe 研究中普遍使用 N₂H₄·H₂O、NaBH₄ 等毒性大的还原剂以及高毒性的硒源 (Na₂SeO₃)。这些毒性试剂对自然环境危害大,因此研究与探索一种绿色环保、简单、反应温和的 ZnSe 水热合成路线仍具有实际意义。

没食子酸(Gallic acid, GA)化学名为 3, 4, 5-三羟基苯甲酸,是一种广泛存在于绿茶、橡树皮、五倍子等天然植物中的有机酚酸。纯 GA 为无色结晶针状粉末,通常以游离自由分子或者单宁酸的组成部分两种形式存在^[18]。GA 分子中含有三个羟基和一个羧基,其具有一定的还原能力^[19]。GA 还具有天然廉价、无毒无害、绿色环保、来源广泛等特点。由于具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤等生物特性,GA 常被用于生物医药和功能性食品中^[18-20]。目前只有少数研究者以 GA 为还原剂制备了 Ag、Au 等贵金属纳米颗粒^[21-22],但尚没有报道以 GA 为还原剂制备半导体无机硒化物的。

本文以 GA 为还原剂,分别以醋酸锌、硒粉为锌源和硒源,采用水热法在碱性、温和反应条件下制备由 ZnSe 纳米颗粒自组装而成的微米球状 ZnSe 粉末。同时,系统研究了 GA 用量、反应温度及反应时间等参数对产物结构与形貌的影响,分析了 ZnSe 微球的生长机制。最后,通过紫外光催化降解 RhB 溶液,评价了 ZnSe 微球的光催化性能。

1 实验

1.1 化学试剂

二水合醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 分析纯,沈阳沈一精细化学品有限公司);硒粉(Se, ≥ 99.99%,阿拉丁生化科技股份有限公司);一水合

没食子酸(C₇H₆O₅·H₂O, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(NaOH, 分析纯,天津市大茂化学试剂厂);罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃, 分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司)。所有实验用水均为去离子水(自制)。

1.2 样品制备

将 5 mmol Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、一定量 GA 与 3 g NaOH 在 40 °C 下依次溶于 80 mL 去离子水中,搅拌形成均匀的混合溶液。然后将上述混合溶液转移至 100 mL TFM 水热反应釜中,并加入 5 mmol 硒粉,搅拌后密封。将密封的反应釜放入提前预热好的恒温鼓风干燥箱中,在一定温度下保温一定时间。水热反应结束后,将样品自然冷却至室温,收集反应釜底部固体沉积物。沉积物经去离子水洗 3 次、无水乙醇洗 2 次后,置于真空干燥箱中于 60 °C 真空干燥 4 h,由此得到样品粉末。

1.3 样品表征

采用日本理学公司的 SmartLab 型 X 射线衍射仪表征样品的物相组成与晶体结构,X 射线源为 Cu K_α 射线(λ=1.54056 Å),管电压为 40 kV,管电流为 20 mA,2θ 角扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 5 (°)/min;采用日本电子株式会社公司的 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜表征样品形貌;采用日本电子株式会社公司的 JSM-2100F 型透射电子显微镜表征样品形貌与结构;采用英国 Shimadzu-Kratos Analytical 公司的 Model Axis Supra 型 X 射线光电子能谱仪表征样品表面元素组成,以 C1s 结合能(284.6 eV)为标准对样品进行荷电校正;采用日本岛津公司的 UV-3600Plus 型紫外-可见漫反射光谱仪表征样品光吸收特征,以 BaSO₄ 为背底,测试波长范围为 200~800 nm;采用美国 PerkinElmer precisely 公司的 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪表征样品化学组成,测试光谱范围为 500~4000 cm⁻¹,测试样品采用 KBr 压片法制得。

在进行光催化表征前,将 ZnSe 粉末置于管式炉中,以氩气保护在 350 °C 煅烧处理 2 h。以 RhB 溶液为模拟污水,采用 200 W 水银氩气灯为紫外

光源, 通过对 RhB 的光照降解率来评价 ZnSe 样品的光催化性能。具体步骤如下: 配制 100 mL (10 mg/L) 的 RhB 溶液, 取 6 mL 溶液使用 PerkinElmer 公司的 Lambda 750S 型紫外-可见分光光度计测量其在 350~800 nm 时的吸光度(A_0)。然后将 50 mg ZnSe 粉末倒入上述溶液中, 将其置于暗反应室中避光磁力搅拌 30 min, 以使催化剂达到吸附平衡, 取 6 mL 溶液离心后测上清液在 350~800 nm 时的吸光度(A_{00} , RhB 溶液光照 0 h 浓度对应的吸光度)。光照开始后, 不断磁力搅拌, 每隔 30 min 取 6 mL 溶液, 将其离心后测上清液在 350~800 nm 时的吸光度(A_t)。按同样方式设置一个有光照无催化剂的对照组以对比考察 ZnSe 样品的光催化性能。以 RhB 最大吸收峰($\lambda=554$ nm)处的吸光度, 通过式(1)来计算其降解率:

$$D = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为 RhB 溶液初始浓度对应的吸光度; A_t 为 RhB 溶液光照 t 时刻浓度对应的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 产物组成与结构分析

图 1(a)所示为 15 mmol GA、5 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol Se 粉和 3 g NaOH 在 200 °C 下水热反应 24 h 所得样品的 XRD 谱。由图 1(a)可知, 当添加 15 mmol GA 时, 产物衍射峰与 ZnSe 标准图谱(JCPDS No.37-1463)完全吻合, 较高衍射峰出现在 27.224°、45.195°以及 53.568°处, 分别对应于 ZnSe 的(111)、(220)、(311)晶面。XRD 谱中未发现其他物质的衍射峰, 证明反应产物是纯净单一的立方闪锌矿 ZnSe, 晶格参数 $a=b=c=5.66882$ Å。XRD 谱中衍射峰强度较高, 说明 ZnSe 产物的结晶性良好。如图 1(b)所示, ZnSe 粉体颗粒呈规则的球形, 平均尺寸约 3 μm 且大小均匀。另外, 在 SEM 像中可以清楚地看到微球表面较粗糙, 每个微米球都是由大量纳米级颗粒自组装聚集而成。进一步在 TEM 下观察微球的精细结构, 如图 1(c)所

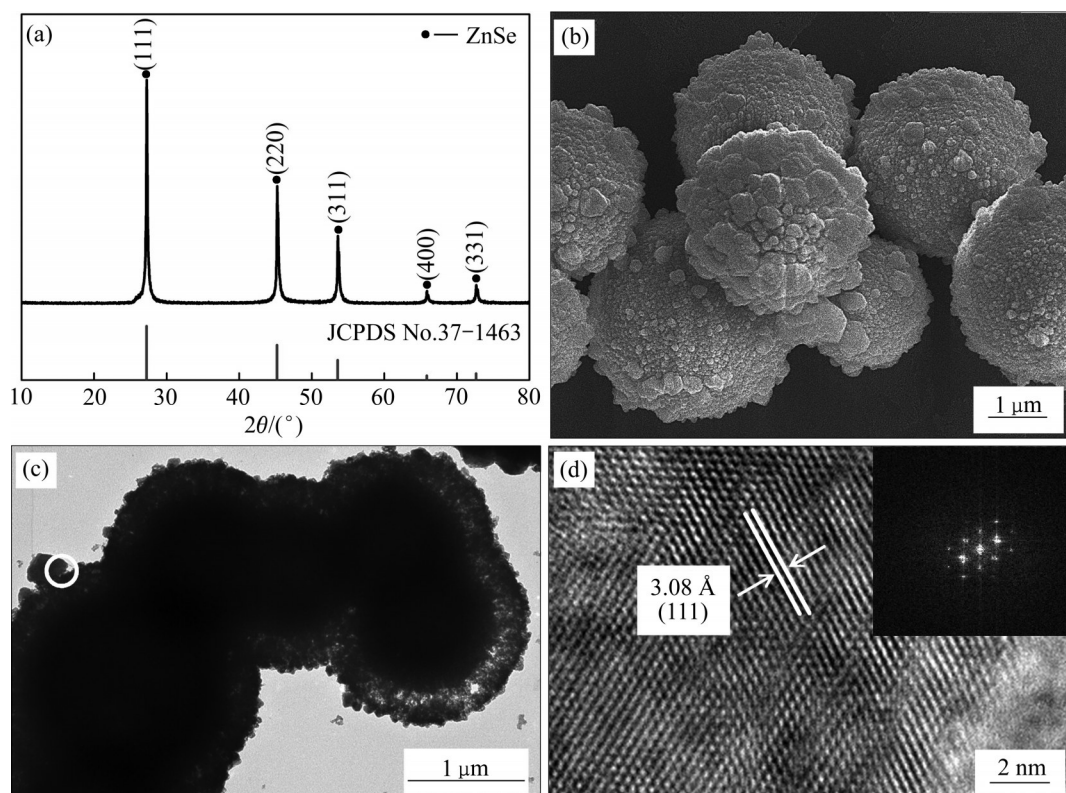


图 1 15 mmol GA 添加量、200 °C 下水热反应 24 h 所得样品的 XRD 谱、SEM 像、TEM 像与 HRTEM 像以及对应 SAED 像

Fig. 1 XRD pattern (a), SEM image (b), TEM image (c), HRTEM image and inserted SAED image (d) of hydrothermal product obtained at 200 °C for 24 h with addition of 15 mmol GA

示, ZnSe 微球边缘位置由于分布着平均尺寸为 30 nm 的颗粒, 呈现出凹凸不平的表面形态。根据 XRD 数据并利用谢乐公式计算出纳米晶粒的平均尺寸约为 24.5 nm, 与观测的颗粒尺寸基本相同。图 1(c)中画圈位置的 HRTEM 像如图 1(d)所示, 对纳米颗粒的 HRTEM 分析表明, 单个纳米晶粒的晶面间距约 0.308 nm, 对应着立方闪锌矿 ZnSe 的 (111)晶面。经傅里叶变换得到的 SAED 像也显示出纳米颗粒的单晶特性, 如图 1(d)插图所示。因此, 水热合成的微球状 ZnSe 是由单晶 ZnSe 纳米颗粒自组装而成的多晶体。与其他研究报道^[23]相比较, 本研究制备的立方晶体结构 ZnSe 微球的表面粗糙度更大; 组装成 ZnSe 微球的纳米颗粒尺寸更小、结晶度更高。

图 2 所示为 15 mmol GA、5 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-}$

$\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol Se 粉和 3 g NaOH 在 200 °C 下水热反应 24 h 所得样品的 XPS 谱。由图 2(a)可见, 谱线中有 Zn、Se 元素谱峰存在, 并伴有 C、O、Na 元素的结合能谱峰。显然, C、O、Na 谱峰来源于样品表面吸附的 CO_2 、 O_2 、 H_2O 或有机酸 GA 参与反应后分解的残余有机基团, 以及原料试剂 NaOH。这些元素应该是附着在 ZnSe 纳米颗粒的表面上。图 2(b)所示为 Zn 元素的窄谱图, 在 1021.8 eV 和 1044.8 eV 处的两个强峰分别对应 ZnSe 中 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的两个能谱峰。图 2(d)所示为 Se 元素的窄谱图, 其能谱峰出现在 54.2 eV 处, 对应于 Se 3d。与文献报导相同, Zn 和 Se 元素的 XPS 信号对应于 ZnSe 中 Zn^{2+} 和 Se^{2-} 的结合状态^[24]。XPS 分析表明所得产物是 ZnSe 晶体而且产物较纯净, 无其他杂相物质存在。

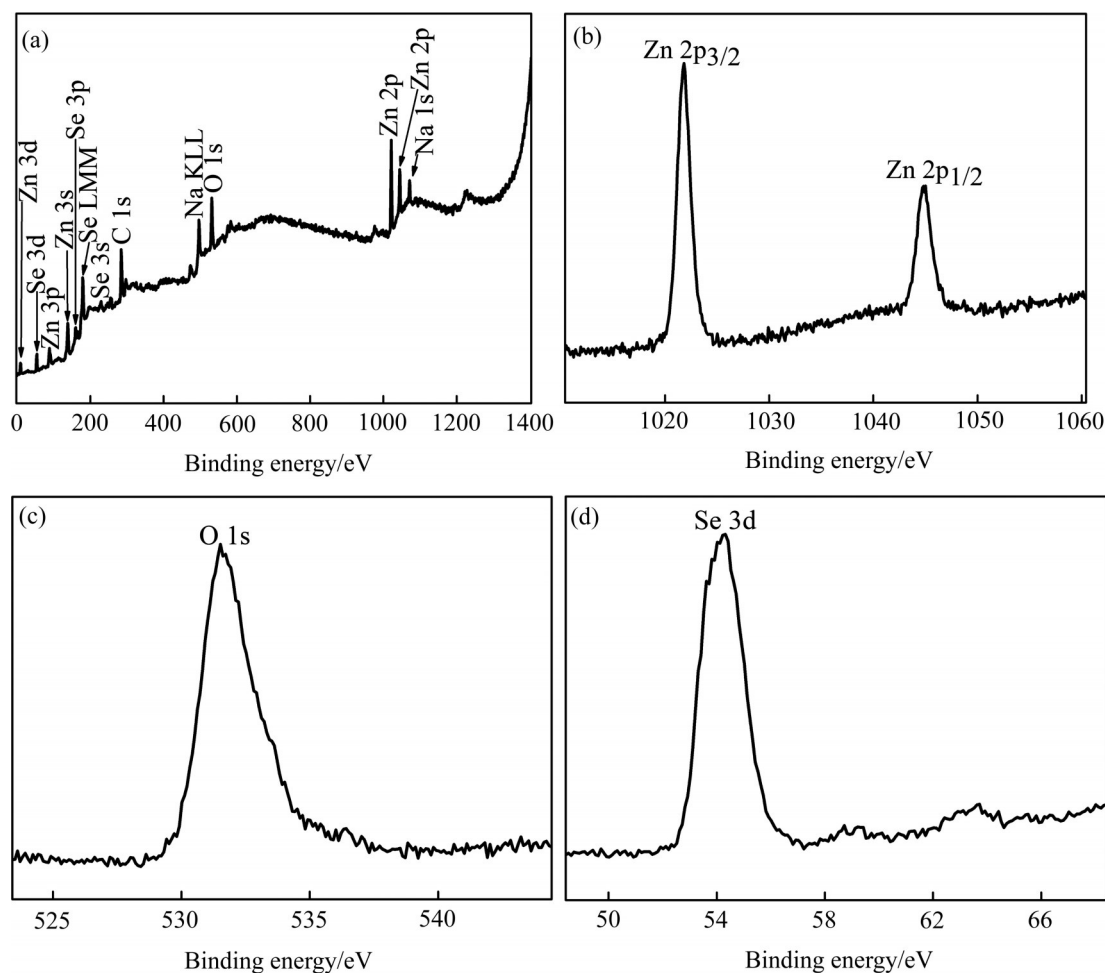


图2 15 mmol GA 添加量、200 °C 下水热反应 24 h 所得样品的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of hydrothermal product obtained at 200 °C for 24 h with addition of 15 mmol GA: (a) Survey spectrum; (b) Zn 2p; (c) O 1s; (d) Se 3d

2.2 实验变量影响及形成机制分析

为了有效控制水热反应制备的 ZnSe 的物相与形貌, 采用控制变量法分别研究了 GA 添加量、反应温度、反应时间三个变量的影响。

2.2.1 GA 添加量的影响

图3所示为不同 GA 添加量、5 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol Se 粉和 3 g NaOH 在 200 °C 下水热反应 24 h 所得样品的 XRD 谱与 SEM 像。由图 3(a) 看出, 反应体系中不添加 GA 时, 所得固体仅仅是 Se 粉与 ZnO 的两相混合物, 二者分别可以按照 Se 标准图谱(JCPDS No.06-0362)和 ZnO 标准图谱(JCPDS No.36-1451)完整地标定。产物中没有生成 ZnSe, 只有未反应的 Se 粉和高温下溶液中的 Zn^{2+} 与 NaOH 反应生成的 ZnO。当 GA 添加量在 10 mmol 或以上时, 形成的产物全部转变为单一的立方闪锌矿 ZnSe。同时可以看到随着 GA 添加量的增加, ZnSe 晶体晶面的衍射峰逐渐宽化。利用谢乐公式计算得, 当 GA 添加量分别为 10 mmol、15 mmol、20 mmol 时, 形成的 ZnSe 晶粒平均尺寸分

别是 29.8 nm、24.5 nm、8.5 nm。上述结果清楚地证明 GA 作为还原剂将 Se 还原为 Se^{2-} , 参与水热反应形成 ZnSe。如果不加 GA, 则不会生成 ZnSe。以 SEM 观察样品形貌, 当 GA 添加量为 10 mmol 时, ZnSe 粉体主要由不规则的多面体块状和少量球状颗粒组成, 颗粒尺寸不均一, 大小为 2~5 μm , 如图 3(b) 所示。当 GA 添加量为 15 mmol 时, 如图 3(c) 所示, 不规则多面体块状产物大大减少, 取而代之的是表面颗粒较大的粗糙球状颗粒, 平均直径约为 3 μm 且尺寸均一。继续提高 GA 添加量至 20 mmol 时, 样品为平均直径约 3 μm 的 ZnSe 微球。可以看到, 这些球状的粗糙表面由颗粒尺寸更小的纳米颗粒构成, 这些纳米晶粒使得 ZnSe 微球的表面原子数和活性位点增多, 如图 3(d) 所示。另外还能观察到, 随 GA 添加量的增加, 产物形貌从不规则颗粒逐渐向规则球体转变, 且一次晶粒尺寸逐渐减小, 这与谢乐公式计算结果一致。反应初期不规则 Se 粉颗粒逐渐被 GA 还原为 Se^{2-} , 进入溶液中与 Zn^{2+} 反应生成 ZnSe。GA 添加量较低时, 生成的

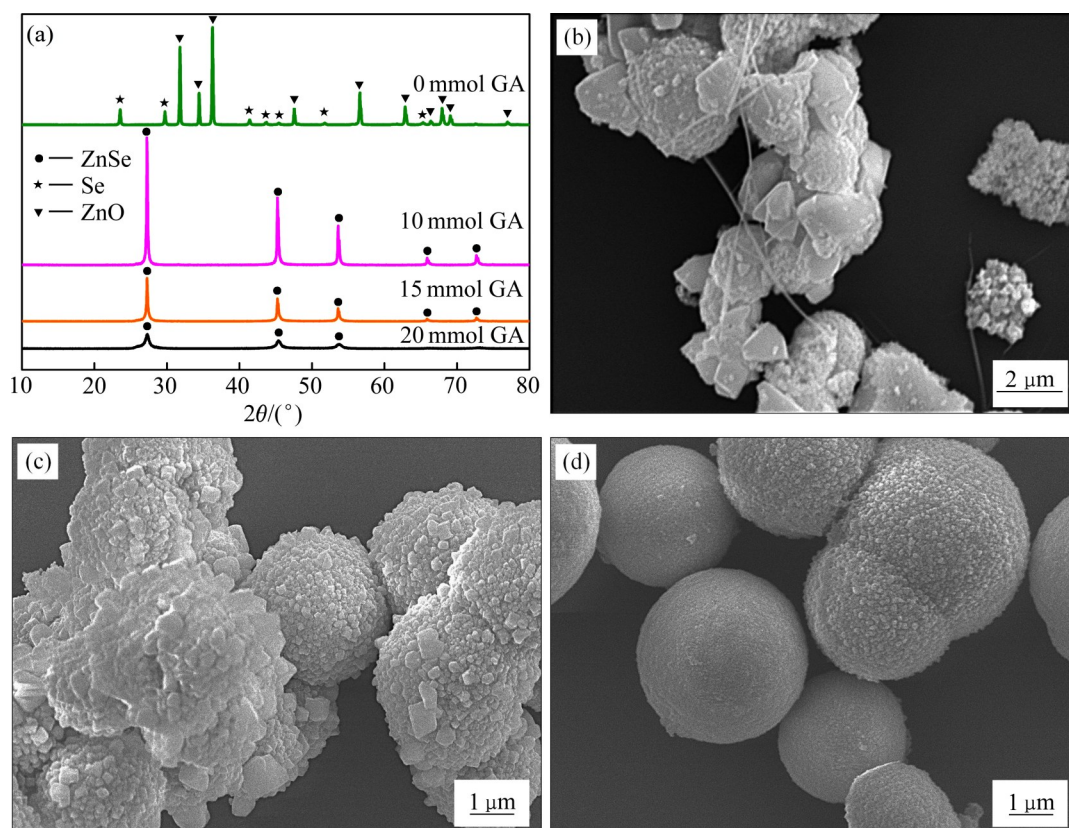


图3 不同GA添加量时合成样品的XRD谱与SEM像

Fig. 3 XRD patterns and SEM images of samples with different amounts of GA: (a) XRD patterns; (b) 10 mmol; (c) 15 mmol; (d) 20 mmol

ZnSe 多为不规则形状; GA 添加量升高时, 随着反应进行, 有 GA 分子附着在 ZnSe 晶体上, 使其尺寸变小。ZnSe 纳米颗粒进一步自组装成为微米球状颗粒。

2.2.2 反应温度的影响

图 4 所示为 15 mmol GA、5 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol Se 粉和 3 g NaOH 在不同反应温度下反应 24 h 所得样品的 XRD 谱与 SEM 像。如图 4(a) 中 XRD 谱所示, 在 100 °C 时, 所得产物的衍射峰标定结果为单质 Se, 没有其他物相。可见在反应温度较低时, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水形成的 Zn^{2+} 因没有参与反应而流失, 无目标产物 ZnSe 生成。当反应温度为 130 °C 时, 样品由占主导数量的 ZnSe 和少量残余的 Se 组成。当反应温度在 150 °C 及以上时, 产物的衍射峰与 ZnSe 的标准图谱相吻合, 即均为纯的立方晶体结构 ZnSe。ZnSe 的晶粒尺寸随反应温度升高逐渐增大, 计算得出在 150 °C 和 170 °C 时, 晶粒的平均尺寸分别是 7.9 nm、19.1 nm。图 4(b) 所示为反应温度为 130 °C 时所制备

样品形貌图, Se 和 ZnSe 两相混合物中只观察到少量微米球状产物, 大部分颗粒球形特征不明显且团聚在一起。如图 4(c) 所示, 当反应温度升至 150 °C 时, 产物形貌显示已有发育良好的微球状, 微球表面附着大量纳米颗粒。由于反应温度较低, 存在许多的纳米颗粒自组装成的亚微米级别的类球状颗粒。当反应温度升高到 170 °C 时, 产物是平均粒径约 3 μm 的微米球, 其表面粗糙, 尺寸较为均一, 如图 4(d) 所示。170 °C 时颗粒的表面能占主导地位, 体系趋于使粒子的表面能最小, 小晶核具有较高的溶解性以及表面自由能, 生长过程中小晶核会溶解, 形成较大的晶核或者让较大的晶核继续增长, 在 Ostwald 熟化机制作用下, 小尺寸类球状 ZnSe 溶解形成较大的晶核, 最终形成尺寸均匀的 ZnSe 微米球。为获得纯净单一的 ZnSe 结晶相, 水热合成温度最低应为 150 °C, 低于此温度会因为反应热动力不足难以诱发水热反应(或反应进行不彻底), 得不到(或得到不纯)ZnSe 产物。反应温度升高使反应热动力学过程加快, 有利于水热反应和晶体生长,

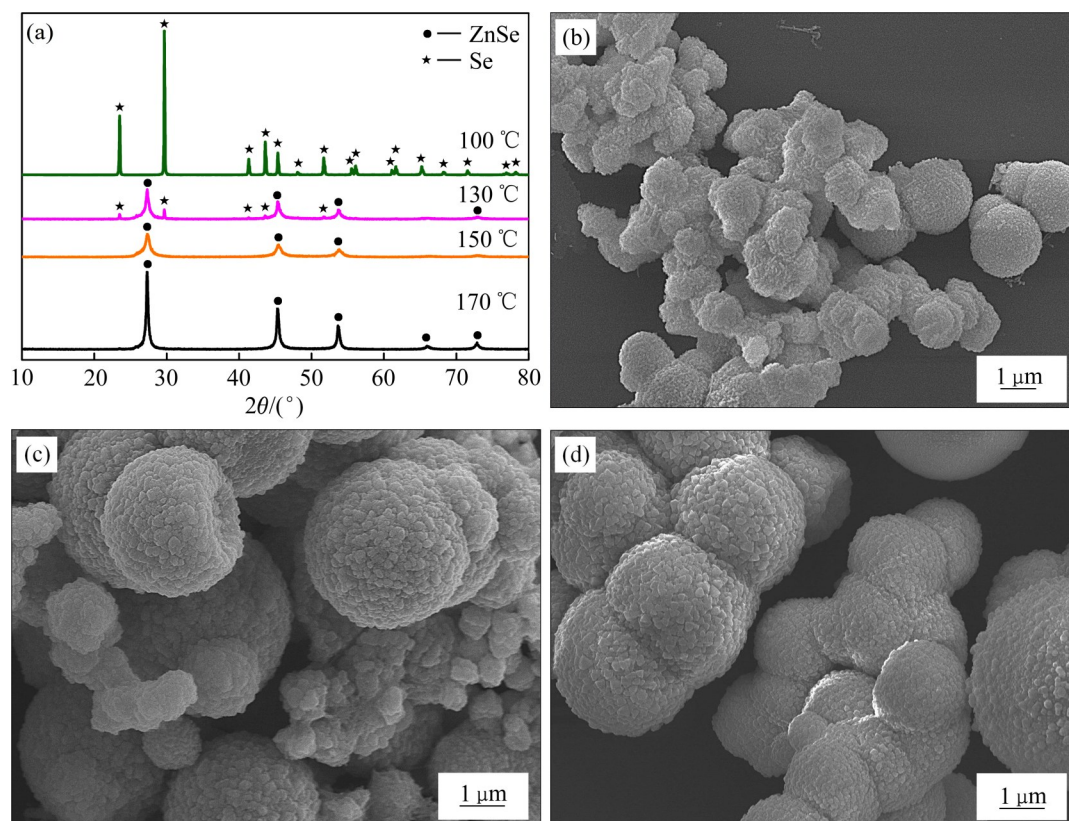


图4 不同水热温度下合成样品的XRD谱与SEM像

Fig. 4 XRD patterns and SEM images of samples prepared at different temperatures: (a) XRD patterns; (b) 130 °C; (c) 150 °C; (d) 170 °C

因此适当升高反应温度有利于提高产物结晶度与获得球形形貌的产物。

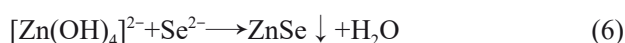
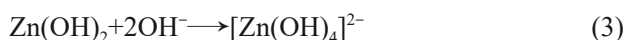
2.2.3 反应时间的影响

图 5 所示为 20 mmol GA、5 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol Se 粉和 3 g NaOH 在 150 °C 下水热反应不同时间所得样品的 XRD 谱与 SEM 像。从图 5(a)可以看出, 反应时间对产物物相的影响主要表现在水热反应进行得彻底与否: 当反应 12 h 时, 产物中含有未反应的残余 Se 粉, 不是纯 ZnSe; 当反应时间延长至 18 h 时, 未反应的 Se 的含量明显减少; 当反应时间延长至 24 h 和 30 h 时, 产物均变为纯的立方 ZnSe 相, 其衍射峰均与 ZnSe 标准图谱完全吻合。因此, 适当延长反应时间, 有利于水热反应的正向进行, 从而得到纯净的 ZnSe。由谢乐公式算得水热反应时间是 24 h 和 30 h 时, 纯 ZnSe 相的平均粒径分别是 7.0 nm 和 7.4 nm。在考察的时间范围内, ZnSe 的形貌是尺寸较均匀的微米球形, 如图 5(b)所示, 在反应时间为 18 h 时, 得到的样品粒径约 3 μm , 并且球状结构表面存在大量纳米小颗粒。因为反应时间较短, 球形颗粒的自

组装过程不完整, 产物中还含有少量非球形产物。如图 5(c)和(d)所示, 当反应时间为 24 h 或以上时, ZnSe 样品是平均粒径约 3 μm 的均匀微球形貌。

2.2.4 ZnSe 微球形成机制

结合以上各种水热反应条件下形成的反应产物与变化规律, 这里提出以 GA 为还原剂时水热反应合成 ZnSe 的简要过程为:



首先, 当反应系统中不加入 GA 时, 在 NaOH 过量的条件下, 醋酸锌与 NaOH 反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 即两性氢氧化物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 又被转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (见式(2)和式(3))。过量 OH^- 确保了 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 始终溶解在溶液中, 不会生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。当水热反应结束并冷却后, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 发生分解生成 ZnO (见式(4))。所以, 如图 3(a)所示, 如果不加入 GA, 则水热反应过程中 Zn^{2+} 与 Se 之间不能发生化学反应,

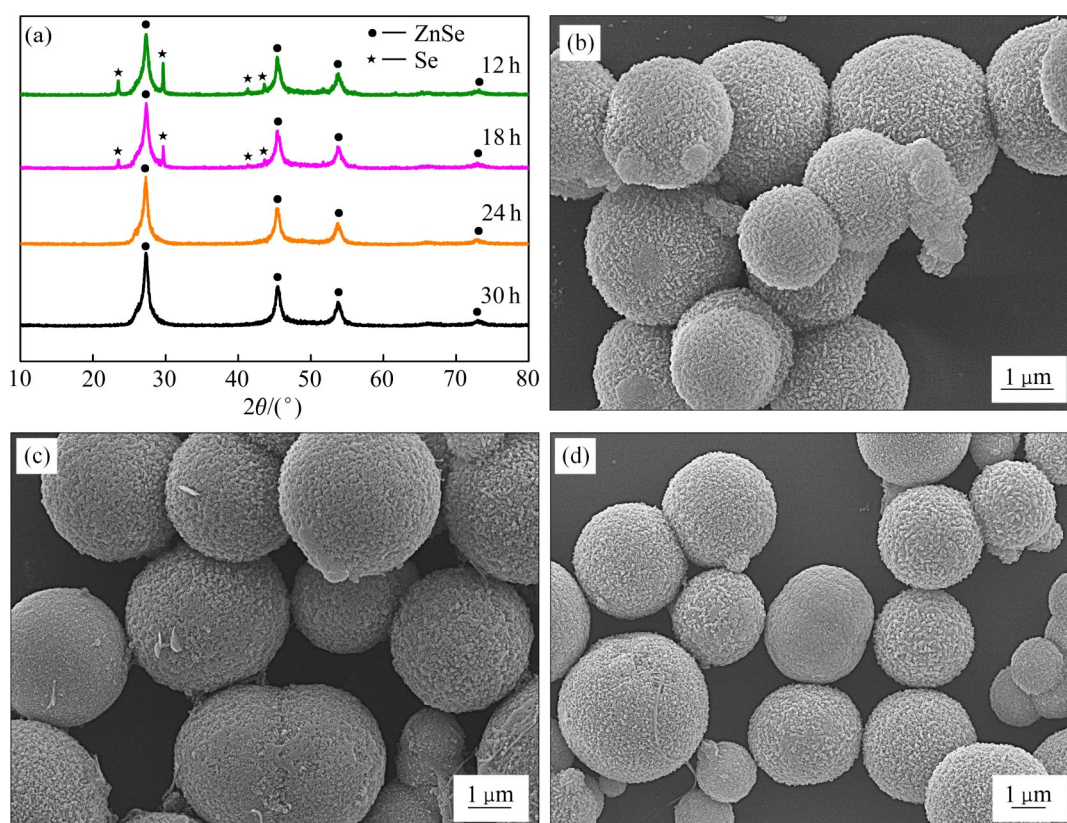


图 5 不同水热时间下合成样品的 XRD 谱与 SEM 像

Fig. 5 XRD patterns and SEM images of samples prepared at different time: (a) XRD patterns; (b) 18 h; (c) 24 h; (d) 30 h

得到的沉淀产物中只有 Se 粉和 ZnO。

研究表明,在高碱性溶液中,氧化的 GA 的羧基与酚羟基可以脱质子,同时释放出电子并且形成半醌或全醌^[25]。本研究中,在水热反应系统中加入 GA 后,零价态 Se 捕获了 GA 释放的电子而被还原成 Se^{2-} ,并且溶解在反应溶液中(见式(5))。另外,从理论上讲,溶液中各个反应物的电化学还原电势不同,例如 $\varphi_{\text{Se}^0/\text{Se}^{2-}}^0 = -0.924 \text{ V}^{[26]}$ 。在强碱性条件下,GA 最大还原电势达到 $-1.9 \text{ V}^{[27]}$ 。在溶液环境中,Se 可以被还原为 Se^{2-} ,而氧化态 Zn^{2+} 的化合价保持不变。所以在水热反应环境中, Se^{2-} 可以与 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 中的 Zn^{2+} 直接反应形成 ZnSe 固体(见式(6))。值得指出的是,GA 也是一种较强的、可以与不同过渡金属离子发生键合的螯合剂^[18],因此,在水热反应中不排除 Zn^{2+} 与 GA 之间产生有机络合物,再进一步与 Se^{2-} 发生反应。但因其中 Zn^{2+} 的价态不变,最后仍然沉积出 ZnSe 固体。

在有机分子导引下,利用典型与非典型晶体生长可以形成各种形状的无机纳米颗粒^[28]。本研究中 GA 分子的酚羟基脱去质子并释放出电子后,剩余的有机基团可以吸附在新生成的 ZnSe 颗粒表面。GA 分子之间以及单个 GA 分子的三个邻位酚羟基容易产生分子间或分子内氢键。残留在固体颗粒表面上的有机基团之间,以及有机基团与溶剂之间同样存在氢键、范德华力等作用,由此造成固体颗粒自发地发生聚集。例如,从图 3 可见,GA 添加量

增加时提高了固体颗粒表面覆盖度,显然有利于纳米 ZnSe 聚集成球形。另外,水热反应初期生成的 ZnSe 纳米颗粒的曲率很大,颗粒表面自由能很高。其较高的表面能驱使聚集态颗粒向自由能较低的球形转变,逐渐达到稳定状态^[29-30]。随着时间的延长和反应过程的不断进行,颗粒表面的有机物质可以被不断排除出聚合体,使纳米颗粒聚合体的密度提高。如图 5 所示,随着时间延长, ZnSe 纳米颗粒稍有长大,这进一步造成团聚颗粒表面能降低,大量 ZnSe 纳米颗粒自组装聚集成稳定的 ZnSe 微球。形成微球状 ZnSe 的简要过程如图 6 所示。

2.3 ZnSe 微球的光催化活性分析

2.3.1 ZnSe 催化剂结构形貌与光谱分析

将原料为 15 mmol GA、5 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol Se 粉和 3 g NaOH,在 200°C 下水热反应 24 h 所得样品进行煅烧处理,然后表征其表面特性与紫外光光催化降解 RhB 的能力。

首先,对煅烧后 ZnSe 的物相分析表明,如图 7(a)所示,产物中主要物相依然为 ZnSe,仅有样品的结晶度比煅烧前提高。但是可以发现样品中产生了微量 ZnO,在 31.727° 、 34.341° 、 36.220° 的衍射峰分别属于 ZnO 的(100)、(002)、(101)晶面。煅烧后 ZnSe 的颗粒形貌变化不明显,如图 7(b)所示,样品主要形貌是 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 的微球,微球表面的纳米颗粒的平均尺寸约 22.6 nm 。能够看出煅烧处理对

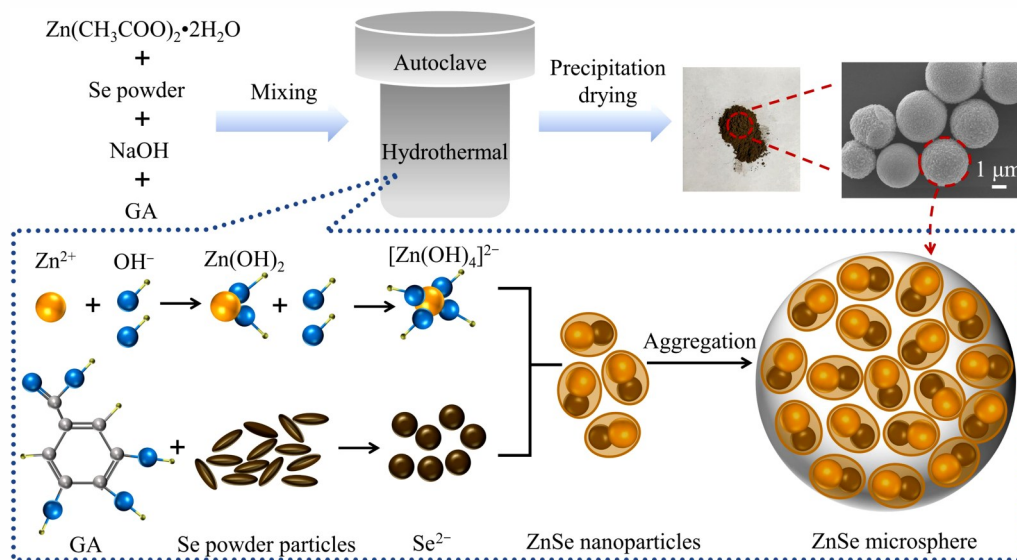


图 6 ZnSe 微球形成过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of formation process of ZnSe microsphere

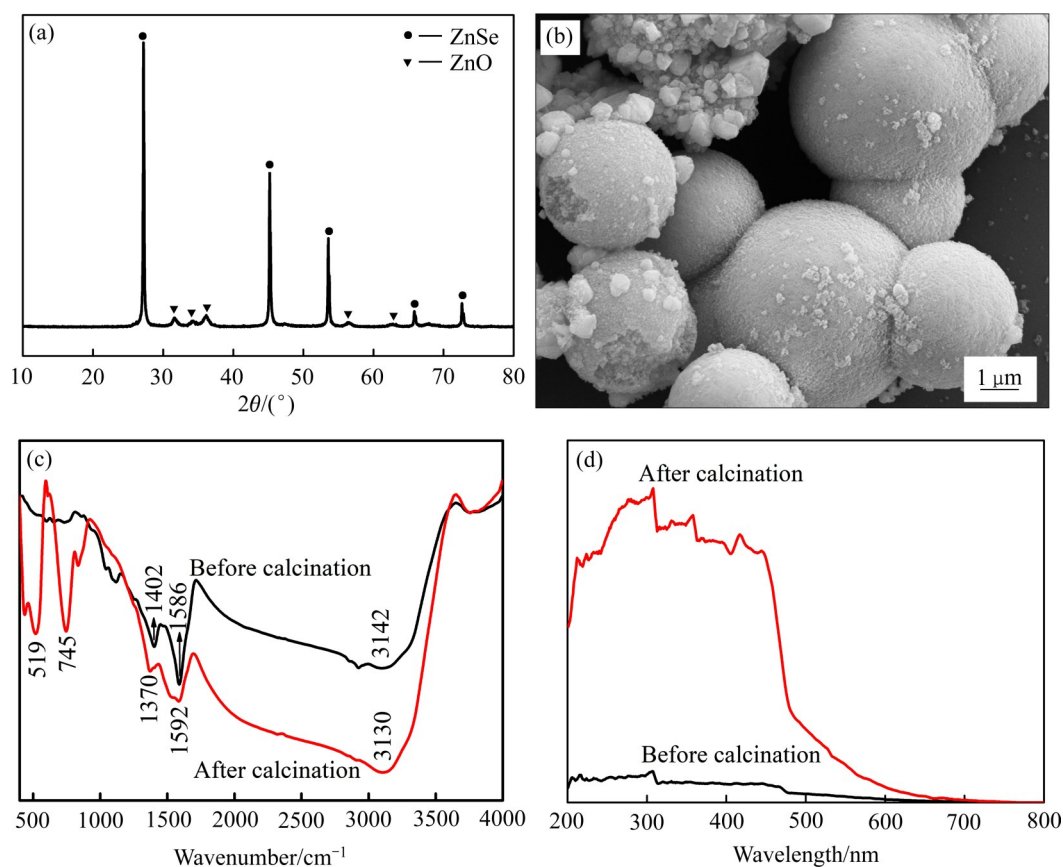


图7 煅烧后样品的XRD谱与SEM像以及煅烧前后样品的FTIR光谱图和紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 7 XRD patterns (a) and SEM image (b) of sample after calcination, and FTIR spectrum (c) and UV-vis diffuse reflectance spectrum (d) of samples before and after calcination

ZnSe 微米球形貌影响不大, 仅仅是煅烧后微球表面粗糙度稍有变化。

进一步分析煅烧前后 ZnSe 微球的表面红外吸收特性。如图 7(c) 所示, 煅烧前后在 1000 cm^{-1} 以上范围吸收峰变化不大, 在 3142 cm^{-1} 和 3130 cm^{-1} 区域内的强而宽的吸收峰由 O—H 键的伸缩振动所致; 1600 cm^{-1} 附近的 1586 cm^{-1} 、 1592 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羰基(C=O)的振动峰; 1400 cm^{-1} 区域内 1402 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 处的吸收峰则是 C—O 的伸缩振动峰。出现这三种峰可能是由于高比表面的粉末样品表面吸附了 H_2O 以及有机物 GA 参与反应后分解出的有机基团附着在样品表面所致。相比未煅烧样品, 煅烧处理后的样品表面 O—H 键的振动峰相对强度变大, C—O 键和 C=O 键的振动峰相对强度减弱, 说明煅烧后微球表面碳氧基团减少。需要注意的是, 煅烧后样品在 519 cm^{-1} 和 745 cm^{-1} 处出现两个分别属于 Zn—Se 的伸缩振动和弯曲振动的吸收峰^[31]。这表明煅烧处理能有效除去

ZnSe 粉末表面的有机物或杂质, 从而显露出半导体 ZnSe 微球本征表面特点。图 7(d) 所示为催化剂样品煅烧前后的紫外-可见漫反射光谱图, 可以看出煅烧前 ZnSe 微球的表面存在有机物, 对紫外光的吸收程度较小。相比之下, 煅烧后 ZnSe 微球对紫外光的吸收强度大幅增加, 其光吸收边界约为 503 nm , 说明煅烧后样品拥有良好的紫外光响应能力, 具有紫外光光催化的潜力。根据 Tauc 公式(见式(7))计算得煅烧后 ZnSe 的带隙为 2.59 eV , 与文献中报道的 $E_g=2.7\text{ eV}$ 基本一致^[1]。所以, 煅烧处理更有利于 ZnSe 微球显示出其本征的半导体性质。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (7)$$

式中: α 是吸光指数; h 是普朗克常数; ν 是频率; A 是常数; E_g 是半导体禁带宽度; $n=1/2$ 。

2.3.2 ZnSe 微球的光催化性能

紫外光辐照下 ZnSe 对 RhB 的光催化降解效果明显。如图 8(a) 所示, 在波长 554 nm 处 RhB 的特征

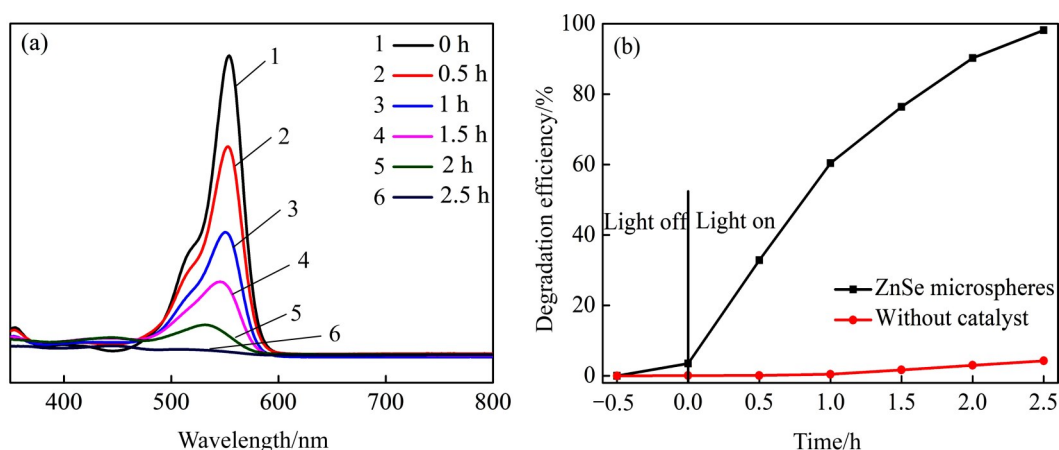


图8 紫外光照下 ZnSe 微球存在时 RhB 的紫外/可见吸收光谱和 ZnSe 微球催化降解率随辐照时间的变化曲线

Fig. 8 UV/Vis absorption spectra of Rhodamine B under UV irradiation in presence of ZnSe microsphere (a), and variation curves of degradation efficiency with irradiation time using ZnSe microspheres as catalyst (b)

吸收峰强度随辐照时间延长而逐渐减弱, 在 2.5 h 时 RhB 特征吸收峰几乎完全消失, 表明在 ZnSe 微球的催化作用下, 有机染料 RhB 被完全光降解。利用公式(1)计算的 ZnSe 微球降解率曲线如图 8(b)所示。在暗反应阶段, ZnSe 微球对 RhB 也有一定的降解效果, 说明在无光条件下微球具有一定的吸附性。在不加 ZnSe 催化剂的对照实验中, 光照 2.5 h 后 RhB 的降解率约为 4.3%, 说明光源对降解率影响比较小, RhB 的光诱导自敏光解可以忽略, 因此其降解主要由光催化剂引起。在加入 ZnSe 微球光催化剂后, 光催化降解效果显著, 紫外光照射 2.5 h 后, ZnSe 微球对 RhB 的降解率达到 98.1%。该催化效率明显高于 ZnSe 纳米片对 RhB 的紫外光解效率^[6], 以及近期报道的紫外光照射下的 ZnSe 纳米颗粒的催化效果^[32]。因此, 本研究所制备的微球状 ZnSe 有望用作降解纺织工业常见染料 RhB 的光催化剂。

ZnSe 微球优异的光催化性能应该来源于几个方面: 首先, 微球状 ZnSe 是由大量直径为二十几个纳米的颗粒自组装而成, 纳米颗粒组成的微球状 ZnSe 的比表面积很大, 可以为光催化反应提供更多的反应性吸附/解吸位点, 使表面原子数和活性位点增多。另外, 本研究制备的 ZnSe 晶体颗粒结晶度高、缺陷少, 减少了光生电子-空穴对的复合概率, 因此 ZnSe 微球表现出优异的光催化活性。其次, ZnSe 微球经过煅烧处理后, 在 ZnSe 上产生

微量 ZnO 形成复合结构。ZnO 的导带位于 ZnSe 的导带和价带之间, ZnSe 和 ZnO 的能带差异有利于光生电子和空穴很好地分离, 也可以降低电子-空穴对的复合概率^[33-34], 这是本研究中 ZnSe 微球具有优异的光催化性能的另一个原因。

3 结论

1) 以 GA 为还原剂, 利用水热合成法可控地制备出由大量纳米颗粒自组装而成的立方闪锌矿结构 ZnSe 微米球。

2) GA 及其添加量和水热反应温度是控制产物组成与形貌的主要因素。水热反应过程中, GA 可以有效地将单质 Se 还原为 Se^{2-} , 进一步与 Zn^{2+} 反应合成 ZnSe, 不添加 GA 则无法生成 ZnSe。而且, 只有当水热温度在 150 °C 及以上时, 才能形成纯相 ZnSe 微球。

3) 在 15 mmol GA、水热温度 200 °C、保温 24 h 的优化反应条件下, 制备的高纯、高结晶度的 ZnSe 微球具有优异的光催化性能。在紫外光下照射 2.5 h, ZnSe 微球对 RhB 的光催化降解率高达 98.1%。

4) 本研究提出的环境友好、反应条件温和的 ZnSe 水热合成方法可以为制备其他功能性过渡金属硒化物提供借鉴。

REFERENCES

- [1] GAO Jia-lin, LIU Peng, ZHANG Jian, et al. Fabrication of high dense ZnSe ceramic by spark plasma sintering: The effect of the powder process method[J]. *Solid State Phenomena*, 2018, 281: 661–666.
- [2] LIU Wei, GU Ding, ZHANG Jian-wei, et al. ZnSe/NiO heterostructure-based chemiresistive-type sensors for low-concentration NO₂ detection[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(6): 1632–1641.
- [3] 舒衍涛, 张有为, 王 顺. 基于过渡金属硫族化合物同质结的光电探测器[J]. *物理学报*, 2021, 70(17): 230–243.
- SHU Yan-tao, ZHANG You-wei, WANG Shun. Photodetectors based on homojunctions of transition metal dichalcogenides[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(17): 230–243.
- [4] YU Sheng-quan, WU Yi-quan. Synthesis of Fe: ZnSe nanopowders via the co-precipitation method for processing transparent ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(12): 7089–7097.
- [5] 孙奇薇, 薛国梁, 周学凡, 等. 压电催化降解有机污染物的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(8): 1997–2013.
- SUN Qi-wei, XUE Guo-liang, ZHOU Xue-fan, et al. Research progress in piezoelectric degradation of organic pollutants[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(8): 1997–2013.
- [6] FENG Bo, YANG Jing-hai, CAO Jian, et al. Growth mechanism, optical and photocatalytic properties of the ZnSe nanosheets constructed by the nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 555: 241–245.
- [7] SOURI D, SALIMI N, GHABOOLI M, et al. Hydrothermal fabrication of pure ZnSe nanocrystals at different microwave irradiation times and their disc-diffusion antibacterial potential against Gram negative bacteria: Bio-optical advantages[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 123: 108345.
- [8] HAO Hai-yan, YAO Xi, WANG Min-qiang, et al. Preparation and optical characteristics of ZnSe nanocrystals doped glass by sol-gel in situ crystallization method[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(5): 573–577.
- [9] KARANIKOLOS G N, ALEXANDRIDIS P, ITSKOS G, et al. Synthesis and size control of luminescent ZnSe nanocrystals by a microemulsion-gas contacting technique[J]. *Langmuir*, 2004, 20(3): 550–553.
- [10] CHE Jun, YAO Xi, JIAN Hai-qing, et al. Application and preparation of ZnSe nanometer powder by reduction process[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1935–1938.
- [11] MÉNDEZ-GARCIA V H, CENTENO A P, LÓPEZ-LÓPEZ M, et al. Improvement in the crystal quality of ZnSe films on Si(111) substrates with a nitrogen surface treatment[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 373(1/2): 33–36.
- [12] SARIGIANNIS D, PECK J D, KIOSEOGLOU G, et al. Characterization of vapor-phase-grown ZnSe nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(21): 4024–4026.
- [13] 张亚楠, 杨玲玲, 涂家薇, 等. 金黄色葡萄球菌活细胞合成 ZnSe 量子点[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(6): 1158–1163.
- ZHANG Ya-nan, YANG Ling-ling, TU Jia-wei, et al. Live-cell synthesis of ZnSe quantum dots in staphylococcus aureus[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(6): 1158–1163.
- [14] 王丹军, 郭 莉, 付 峰, 等. ZnSe 纳米棒的水热法合成及发光性能研究[J]. *化学与生物工程*, 2010, 27(1): 19–22.
- WANG Dan-jun, GUO Li, FU Feng, et al. Study on synthesis and properties of ZnSe nanorods via hydrothermal process[J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2010, 27(1): 19–22.
- [15] 李军平, 徐 耀, 赵 宁, 等. ZnSe 纳米片晶的可控合成[J]. *化学学报*, 2006, 64(23): 2339–2343.
- LI Jun-ping, XU Yao, ZHAO Ning, et al. Controllable synthesis of ZnSe nanocrystals[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(23): 2339–2343.
- [16] PENG Qing, DONG Ya-jie, LI Ya-dong. ZnSe semiconductor hollow microspheres[J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 42(26): 3135–3138.
- [17] DUAN Yu-lu, YAO Sheng-lian, DAI Cheng, et al. Characterization of ZnSe microspheres synthesizes under different hudrothermal conditions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(8): 2588–2597.
- [18] MASOUD M S, HAGAGG S S, ALI A E, et al. Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1014: 17–25.
- [19] 徐志峰, 李 柱, 路永锁, 等. 没食子酸对锡电解精炼过程的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(5): 1065–1072.
- XU Zhi-feng, LI Zhu, LU Yong-suo, et al. Influence of gallic acid on tin electrorefining process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(5): 1065–1072.

- [20] LUZI F, PANNUCCI E, SANTI L, et al. Gallic acid and quercetin as intelligent and active ingredients in poly (vinyl alcohol) films for food packaging[J]. *Polymers*, 2019, 11(12): E1999.
- [21] XUAN Liang, TIAN Li-jiao, TIAN Tian, et al. In situ synthesizing silver nanoparticles by bio-derived gallic acid to enhance antimicrobial performance of PVDF membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117381.
- [22] SAKR, T M, EL-HASHASH M A, EL-MOHTY A A, et al. ^{99m}Tc-gallic-gold nanoparticles as a new imaging platform for tumor targeting[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2020, 164: 109269.
- [23] ZENG Qing-zi, XUE Shao-lin, WU Shu-xian, et al. Synthesis and characterization of ZnSe rose-like nanoflowers and microspheres by the hydrothermal method[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 2847–2852.
- [24] ZHU Zi-fan, LI Zheng, XIONG Xiao-yan et al. ZnO/ZnSe heterojunction nanocomposites with oxygen vacancies for acetone sensing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 906: 164316.
- [25] REFAT A H, NEWAIR E F. Electrochemical behavior of antioxidants: I. mechanistic study on electrochemical oxidation of gallic acid in aqueous solutions at glassy-carbon electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 657(1/2): 107–112.
- [26] BOUROUSHIAN M. *Electrochemistry of metal chalcogenides*[M]. Berlin: Springer, 2010: 35–36.
- [27] CARTER M K. Correlation of electronic transitions and redox potentials measured for pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, and gallic acid with results of semi-empirical molecular orbital computations-a useful interpretation tool[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 831(1/2/3): 26–36.
- [28] OLAFSON K N, LI Rui, ALAMANI B G, et al. Engineering crystal modifiers: Bridging classical and non-classical crystallization[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(23): 8453–8465.
- [29] SALZMANN B B V, MAAIKE M V D S, SOLIGNO G, et al. Oriented attachment: from natural crystal growth to a materials engineering tool[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(4): 787–797.
- [30] MANN S. Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(10): 781–792.
- [31] DIVYA R, MANIKANDAN N, VINITHA G. Synthesis and characterization of nickel doped zinc selenide nanospheres for nonlinear optical applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 601–612.
- [32] SRIDEVI D V, RAMESH V, SUNDARAVADIVEL E. Ultraviolet light induced dye degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic CdSe and ZnSe nanoparticles[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 42: 1244–1250.
- [33] EHSAN M F, BASHIR S, HAMID S, et al. One-pot facile synthesis of the ZnO/ZnSe heterostructures for efficient photocatalytic degradation of azo dye[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 194–200.
- [34] 殷尧禹, 卢 瑞, 李 昂, 等. 用闪锌矿制备 ZnS-ZnO 异质结及其 NO₂ 气敏特性[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(2): 383–391.
- YIN Yao-yu, LU Rui, LI Ang, et al. Preparation and NO₂ sensing properties of ZnS-ZnO heterojunctions based on sphalerite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(2): 383–391.

Gallic acid-assisted hydrothermal synthesis of ZnSe microspheres and its characterization

HOU Mei-rong¹, LÜ Meng-fan¹, HUO Di^{1,2}

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education),
Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Advanced Ceramics Research Center, School of Materials Science and Engineering,
Northeastern University, Shenyang 110819, China.)

Abstract: In this paper, ZnSe microspheres self-assembled by nanoparticles were synthesized by one-step hydrothermal using green, environmentally friendly gallic acid (GA) as reducing agent. Meanwhile, the effects of GA amount, reaction temperature and time on composition and morphology of the products, and growth mechanism of the ZnSe microspheres were also studied. XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis DRS and FT-IR were used to characterize phase composition, morphology and spectral features of the prepared samples. Photocatalytic property of the ZnSe microspheres was evaluated by photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) solution under UV irradiation. The results show that, using GA as reductant in hydrothermal synthesis, Se element could be effectively reduced to Se^{2-} and then react with Zn^{2+} to form ZnSe. The amount of GA and hydrothermal reaction temperature play a key role in controlling composition and morphology of the products. With the increase of GA, the primary particle size of ZnSe gradually decreases, and only when the hydrothermal temperature is 150 °C or above, the single-phase ZnSe can be obtained. Under the optimized conditions of 15 mmol GA, 200 °C and 24 h, the obtained ZnSe microspheres show superior photocatalytic performance, e. g., the photocatalytic degradation efficiency of RhB for ZnSe microspheres achieves 98.1% after UV irradiation for 2.5 h.

Key words: gallic acid; ZnSe; microsphere; hydrothermal method; photocatalysis

Foundation item: Project(51872033) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-12-20; **Accepted date:** 2022-03-15

Corresponding author: HUO Di; Tel: +86-13889227165; E-mail: huodi@atm.neu.edu.cn

(编辑 何学锋)