

文章编号: 1000-7032(2019)05-0602-08

立方纳米结构 ZnGa_2O_4 的制备及光催化性质

姜雁博, 矫淑杰*, 高世勇, 王东博, 王金忠

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 首先采用水热法在 FTO 衬底上制备出 α -GaOOH 纳米柱阵列, 再以 α -GaOOH 纳米柱/FTO 结构作为前驱体进行水热反应, 经溶解再结晶过程, α -GaOOH 纳米柱可转变为边长约为 500 nm 的 ZnGa_2O_4 纳米立方块。在模拟太阳光源辐照下的一系列光催化实验结果表明: 样品对亚甲基蓝具有较强的吸附作用和较高的光催化活性, 对罗丹明 B、刚果红的吸附能力和光催化作用都很弱, 对甲基橙只有较弱的光催化作用; H_2O_2 可以作为电子捕捉剂和供氧剂, 促进样品的导带电子参与活性自由基的形成, 使样品对染料表现出持续较高的光催化活性。

关键词: α -GaOOH 纳米柱; ZnGa_2O_4 纳米立方块; 水热法; 光催化

中图分类号: O472 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20194005.0602

Synthesis and Photocatalytic Activity of ZnGa_2O_4 Nanocubes

JIANG Yan-bo, JIAO Shu-jie*, GAO Shi-yong, WANG Dong-bo, WANG Jin-zhong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

* Corresponding Author, E-mail: shujiejiao@hit.edu.cn

Abstract: α -GaOOH nanorod arrays on FTO substrates are synthesized by a simple hydrothermal method for the first time, which can be used as a precursor and converted *via* hydrothermal reaction into ZnGa_2O_4 nanocubes due to a dissolution-recrystallization process. The characterization results of samples indicate that as-prepared ZnGa_2O_4 on FTO belongs to cubic system and has the cubic morphology with the size of about 500 nm. A series of photocatalytic experiments have been performed under simulated sunlight irradiation and the results indicate that ZnGa_2O_4 nanocubes show both enhanced adsorption and photocatalytic abilities for methylene blue compared with rhodamine B and congo red, and only show weak photocatalytic activity for methyl orange. As electron scavenger and oxygen provider, H_2O_2 can facilitate the formation of free radicals with high chemical reactivity and make as-prepared samples possess continuous and enhanced photocatalytic activity of dyes.

Key words: α -GaOOH nanorod; ZnGa_2O_4 nanocubes; hydrothermal method; photocatalysis

1 引 言

环境污染问题已成为威胁人类生存发展的全球性问题, 水污染是其中一个较为严峻的问题。

目前, 用于纺织、印刷、制革等工业的有机染料已成为水污染的一个重要来源。据统计, 全球每年生产的有机染料, 约有 1% ~ 20% 在合成和染色工艺中成为了工业废水, 而有机染料在自然界中

收稿日期: 2018-05-21; 修订日期: 2018-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(61574051, 61774051)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61574051, 61774051)

很难被降解,并且大多数有机染料具有毒性,严重危害人类健康^[1-3]。人们已采用多种方法、技术进行染料废水的处理,高级氧化法是目前降解有机染料的一个研究热点,特别是半导体纳米材料光催化氧化法^[4-7]。光催化可将有机污染物最终氧化为二氧化碳和水,可以降解用传统方法难以降解的结构复杂的污染物。其中最具代表性的是 TiO_2 纳米粉体多相光催化,但 TiO_2 纳米粉体容易团聚、难以回收再利用、光响应波段较窄、光生电子/空穴复合率也比较高,因此仍需不断开发新的半导体光催化材料^[8-12]。

大多数光催化剂主要集中于具有 d^0 电子构型的 Ti^{4+} 、 Zr^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 基化合物,以及具有 d^{10} 电子构型的 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 基 P 区金属化合物等,一般具有 d^{10} 电子构型的化合物都会展现出优异的光催化性质^[13], ZnGa_2O_4 正是具有 d^{10} 电子结构的 P 区三元金属化合物^[14]。 ZnGa_2O_4 是一种宽带隙(4.4 ~ 5.2 eV) p 型半导体^[15],其价带和导带位置均符合光催化制太阳能燃料的条件,即可以利用太阳能分解水制氢^[14] 或还原二氧化碳^[16],将太阳能以化学能的形式存储起来。

作为典型的尖晶石氧化物, ZnGa_2O_4 属于立方晶系,面心立方点阵。 ZnGa_2O_4 纳米材料的化学稳定性和热稳定性都很高,在光催化^[17-21]、发光器件^[22-26]、锂电存储^[27]、生物成像^[28] 等领域具有很大的应用潜能。 ZnGa_2O_4 粉末或薄膜材料的制备方法主要包括高温固相反应法、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、水热法、射频磁控溅射等。 ZnGa_2O_4 性能方面的研究内容主要包括发光特性、余辉特性、光催化性质、储锂性能等,其中光催化主要是光催化制太阳能燃料,有关 ZnGa_2O_4 光催化降解有机污染物的报道并不多。半导体纳米材料光催化降解有机污染物在环境问题的治理中,尤其是染料废水的处理中具有非常大的应用价值,各种形态的 ZnGa_2O_4 纳米材料光催化降解有机污染物的活性有待我们去研究。

Liang 等^[29] 采用两步水热法在 FTO 衬底上生长出多孔的 ZnGa_2O_4 微方块薄膜, ZnGa_2O_4 微方块是由 α -GaOOH 纳米柱经溶解再结晶转变而来的,但立方块表面较粗糙有孔洞,尺寸较大; Han 等^[27] 经一步水热法成功制备出 ZnGa_2O_4 纳米立方块粉末,但不同反应时间下获得的样品的 TEM 表征结果显示 ZnGa_2O_4 纳米立方块也是由 α -

GaOOH 纳米柱经溶解再结晶转变而来的。粉体催化剂在光催化实验中需要多次离心操作,难以回收再利用,并且在降解有机染料时如果用量较大会影响溶液的透光度,削弱光催化作用,因此 ZnGa_2O_4 纳米立方块/FTO 结构更适合用作光催化剂。本文基于两步水热法于 FTO 衬底上制备出结晶性良好、尺寸较小、分布密集的 ZnGa_2O_4 立方纳米结构,再以所制备的样品作为光催化剂,用有机染料作为模拟污染物,在模拟太阳光的照射下测试样品的光催化性能。

2 实 验

2.1 ZnGa_2O_4 立方纳米结构的制备

2.1.1 水热法制备前驱体 α -GaOOH 纳米柱阵列

硝酸镓 ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 作为镓源,六次甲基四胺 (HMT) 作为碱源,衬底选用 FTO 透明导电玻璃。将已清洗的 FTO 衬底 (1.1 cm × 2.8 cm) 固定于反应釜的聚四氟乙烯内衬中,并保证导电面始终朝下。分别配置 30 mL 0.06 mol/L 的硝酸镓水溶液和 15 mL 0.1 mol/L 的 HMT 水溶液,吸取 3 mL HMT 溶液加入到所配置的硝酸镓溶液中,经磁力搅拌均匀后即得到反应液,再将反应液转移至聚四氟乙烯内衬中。密封后将水热反应釜放入恒温干燥箱内,水热反应温度为 150 °C,反应时间为 12 h。待温度自然降至室温时取出样品,用无水乙醇、去离子水清洗后,用氮气吹干待用。

2.1.2 水热法制备 ZnGa_2O_4 立方纳米结构

所制得的 α -GaOOH 纳米柱/FTO 结构作为衬底和前驱体,二水乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 作为锌源,反应液即为锌源的水溶液。保持水热反应温度为 185 °C,反应时间为 24 h,改变锌源的量和反应液体积可获得不同形貌的 ZnGa_2O_4 纳米结构。首先固定反应液的体积为 25 mL,改变锌源的质量配置溶液如表 1 所示,所获得的

表 1 第一组样品 ($V_{\text{反应液}} = 25 \text{ mL}$) 的水热生长条件

Tab. 1 Hydrothermal growth conditions of the first group samples

样品编号	$m_{\text{锌源}}/\text{g}$	$C_{\text{反应液}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.110	0.02
2	0.165	0.03
3	0.220	0.04
4	0.274	0.05
5	0.329	0.06

样品标记为第一组样品;再固定锌源的质量为 0.220 g,改变反应液体积如表 2 所示,所获得的样品标记为第二组样品。

表 2 第二组样品 ($m_{\text{锌源}}=0.220\text{ g}$) 的水热生长条件

Tab. 2 Hydrothermal growth conditions of the second group samples

样品编号	$V_{\text{反应液}}/\text{mL}$	$C_{\text{反应液}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
6	30	0.03
7	25	0.04
8	20	0.05
9	15	0.07
10	10	0.10

2.2 样品表征

所制备样品的晶相和晶体结构由 X 射线衍射仪表征 (XRD, Panalytical/Empryan), 采用 Cu K α 射线。形貌和尺寸由扫描电子显微镜 (SEM, HRBNU/SU70) 表征, 加速电压为 15 kV。紫外-可见分光光度计 (* Phenix/UV1700PC) 用来表征样品的吸收特性。

2.3 光催化性能研究

染料在光催化反应过程中的浓度变化可由 λ_{max} 下的吸光度的变化来确定, 其降解效率定义为:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

C_0 是染料的初始浓度 (5 mg/L), C_t 是 t 时刻的染料的浓度; A_0 是染料在 λ_{max} 下的初始吸光度, A_t 是 t 时刻染料在 λ_{max} 下的吸光度。

用于光催化实验的染料为罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB)、刚果红 (CR) 和甲基橙 (MO), 4 种染料的水溶液的初始浓度均为 5 mg/L。Zn-Ga₂O₄ 立方纳米结构 (1.1 cm \times 1.4 cm) 作为光催化剂, 采用氙灯 (CEL-S500) 作为模拟太阳光源。利用紫外分光光度计分别测试 4 种染料的紫外-可见吸收光谱, 确定每种染料的最大吸收波长 λ_{max} 及其在各自的 λ_{max} 下的初始吸光度。在进行光催化实验时, 先从 4 种染料中各吸取 4 mL 转移到 4 支石英试管中, 再分别加入光催化剂, 然后将石英试管置于磁力搅拌器上。在氙灯辐照下, 每隔 10 min 对染料进行一次采样, 测定每种染料在各自的 λ_{max} 下的吸光度。在实验进行 1 h 后再一

次测定各种染料的紫外-可见吸收光谱与初始吸光度进行比较。

3 结果与讨论

前驱体 α -GaOOH 纳米柱的结构与形貌可由 XRD 谱和 SEM 图进行分析, 如图 1(a) 所示, 除去来自衬底 FTO 的衍射峰, 所制前驱体的 XRD 衍射峰峰位和 JCPDS: 06-0180 相一致, 表明所制前驱体是 α -GaOOH, 属于斜方晶系, 晶胞参数为 $a=0.458\ 0\ \text{nm}$, $b=0.980\ 0\ \text{nm}$, $c=0.297\ 0\ \text{nm}$ ^[20,27]。图 1(b) 是 α -GaOOH 的 SEM 俯视图, 低倍率 SEM 图显示获得了致密的 α -GaOOH 纳米柱阵列, 由高倍率 SEM 图可知, 纳米柱底面呈平行四边形, 长边约 250 nm, 短边约 200 nm。

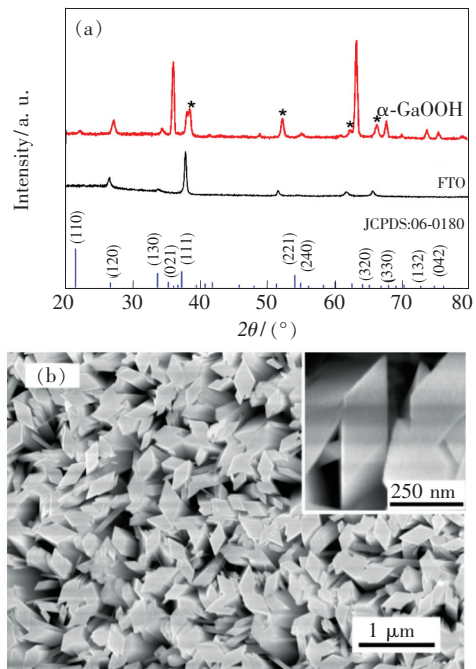


图 1 α -GaOOH 纳米柱结构与形貌表征。(a) XRD 谱 (* 用来标记来自衬底 FTO 的衍射峰); (b) SEM 图。

Fig. 1 Structure and morphology characterization of α -GaOOH nanorods. (a) XRD pattern (* mark the diffraction peaks from the FTO substrate). (b) SEM image.

图 2 是由第一组样品和第二组样品获得的具有代表性的 SEM 俯视图。图 2(a) ~ (b)、图 2(c) ~ (d) 和图 2(e) ~ (f) 分别为样品 1、样品 6 和样品 4 的 SEM 照片。样品 1 中大部分立方块的边长接近 1 μm , 少数立方块的边长接近 500 nm, 还可观察到很多尺寸较小的纳米柱, 这些纳米柱的形状、尺寸与图 1(a) 显示的 α -GaOOH 纳米柱相当。与

实验条件对照表明用于制备样品 1 的锌源的质量偏少, 还有很多 $\alpha\text{-GaOOH}$ 纳米柱未参与反应而暴露在衬底表面。反应过程中由于成核位点较少, 立方块有足够的生长空间而具有较大的尺寸。在样品 6 的 SEM 照片中可观察到形状规则、尺寸均匀(约 500 nm)、分布致密的立方块结构。与样品 1 对比, 样品 6 中的立方块之间彼此交叠, 还出现了六角纳米柱结构, 由于用于制备样品 6 的锌源较多, 表明样品中存在 ZnO 相(如红框标注部分); 图 2(e)、(f) 给出了样品 4 的表面形貌, 其中立方块的边长在 500 nm 左右, 绝大多数立方块都沿着不同的方向交叠嵌套在一起。前驱体 $\alpha\text{-GaOOH}$ 纳米柱阵列的密度较大, 在后期的反应中锌源充足, 成核位点较多, 立方块的生长空间受限而彼此嵌套。对比两组样品的形貌可以看出, 随着锌源用量的增加或者反应液体积的减小, 成核越来越容易进行, 六角纳米柱结构逐渐消失, 立方块密度和交叠程度都在随之增加。通过以上表征结果可知改变锌源用量可调制立方块纳米结构的尺寸, 改变反应液体积可以控制立方块纳米结构的密度。

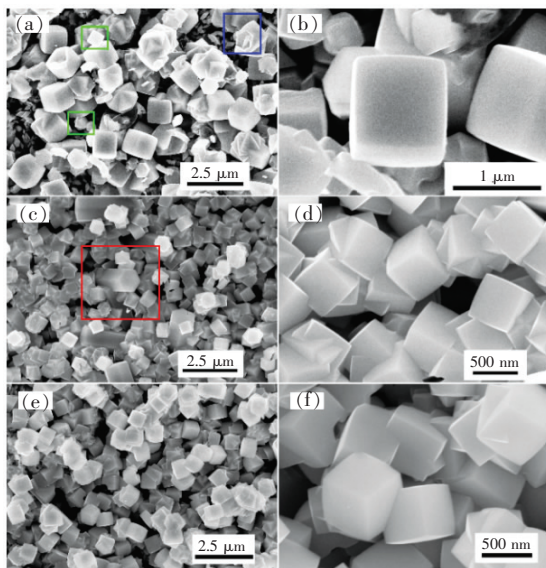


图 2 ZnGa_2O_4 立方结构的形貌表征。(a)、(b) 分别为样品 1 的低倍和高倍 SEM 图; (c)、(d) 分别为样品 6 的低倍和高倍 SEM 图; (e)、(f) 分别为样品 4 的低倍和高倍 SEM 图。

Fig. 2 Morphology of ZnGa_2O_4 cubes. Sample 1 SEM images low (a) and high (b) magnification. Sample 6 SEM images low (c) and high (d) magnification. Sample 4 SEM images low (e) and high (f) magnification.

由图 2 中的 SEM 图可知样品 4 的立方结构形貌较为良好, 尺寸比较均一, 与之相对应的 XRD 图谱如图 3(a) 所示。除去来自衬底 FTO 的衍射峰后, 样品 4 的 XRD 衍射峰峰位和 JCPDS: 38-1240 相一致, 表明所得立方结构为 ZnGa_2O_4 , 属于立方晶系, 晶胞参数为 $a = b = c = 0.8335 \text{ nm}$ ^[20,27,29]; 由图 3(b) 所示的紫外-可见吸收光谱可知, 样品 4 的吸收带落在紫外区, 对于可见光的吸收很微弱。

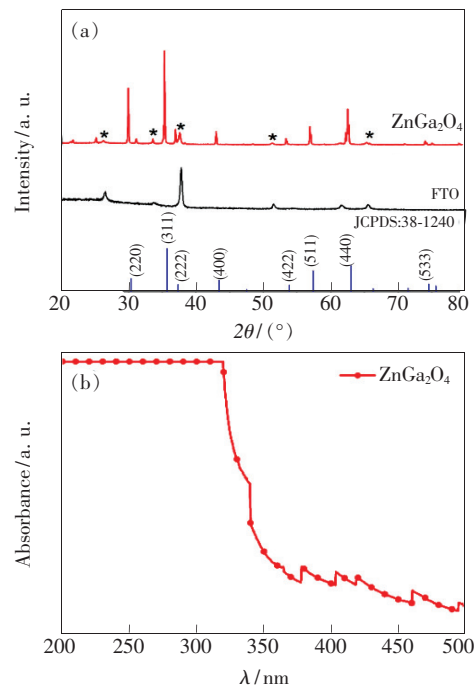
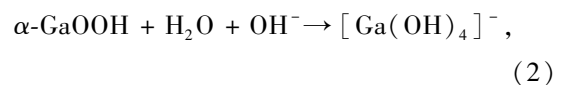


图 3 (a) 基于 XRD 的 ZnGa_2O_4 立方纳米结构表征 (* 用来标记来自衬底 FTO 的衍射峰); (b) ZnGa_2O_4 立方纳米结构的紫外-可见吸收光谱。

Fig. 3 (a) Structure characterization of ZnGa_2O_4 nanocubes based on XRD pattern (* mark the diffraction peaks from the FTO substrate). (b) UV-vis spectrum of ZnGa_2O_4 nanocubes.

从图 2 可观察到, ZnGa_2O_4 立方结构表面光滑、无孔洞, 表明水热反应条件较为适宜, 在晶相转变过程中纳米立方块无需通过产生孔洞来弥补体积变化, 可以制备出结晶性较好的 ZnGa_2O_4 立方块结构。如图 2(a) 蓝框标注部分, 由 $\alpha\text{-GaOOH}$ 纳米柱和 ZnGa_2O_4 纳米立方块共存可知, $\alpha\text{-GaOOH}$ 纳米柱向 ZnGa_2O_4 纳米立方块的晶相转变是通过溶解再结晶实现的^[27,29], 反应方程如下:



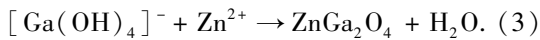


图 4 给出了 ZnGa_2O_4 纳米立方体的生长示意图,当锌源不足时,成核位点较少,得到体积较大的 ZnGa_2O_4 微方块;当锌源充足时,成核位点很多,生长空间受限, ZnGa_2O_4 纳米立方体相互交叠,紧密分布于衬底表面。

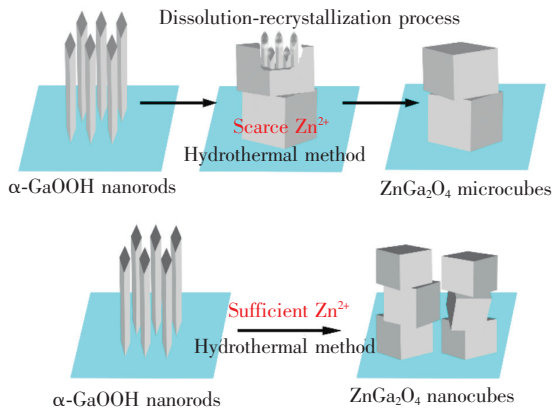


图 4 从 $\alpha\text{-GaOOH}$ 纳米柱到 ZnGa_2O_4 立方体的晶相转变示意图

Fig. 4 Schematic illustration of crystal phase transition from $\alpha\text{-GaOOH}$ nanorods to ZnGa_2O_4 cubes

利用样品 4 ($1.1 \text{ cm} \times 1.4 \text{ cm}$) 作为光催化剂进行光催化降解有机染料实验。降解前,所选染料的初始浓度均为 5 mg/L ,相应的紫外-可见吸收光谱如图 5 (a) 所示,MO 的 $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$,相应的初始吸光度为 0.322; MB 的 $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$,相应的初始吸光度为 0.427; CR 的 $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$,相应的初始吸光度为 0.25; RhB 的 $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$,相应的初始吸光度为 0.43。

图 5 (b) 给出了样品 4 对每种染料的降解效率随时间的变化规律。在前 10 min 内,MB 降解效率可达 22.8%, RhB、CR 的降解效率分别达到 4%、5.4%,而 MO 的降解效率仅为 1.2%。10 min 后 RhB 和 CR 的降解速率明显减慢并趋于稳定,MB 染料的降解速率虽也有下降,但较之其他两种染料仍保持较高的降解效率。实验中还观察到光催化剂在降解 MB、RhB 和 CR 染料后均有轻微的颜色变化,表明光催化剂对这 3 种染料都有一定的吸附作用,前 10 min 内主要依靠吸附作用降低染料的浓度。10 min 后催化剂对 RhB、CR 染料的吸附达到饱和,从而导致降解效率保持稳定,而随着时间的延长,光催化剂对 MB 染料仍具有持续的较高的降解能力。1 h 后,MB 的降解效率

可达 56%, RhB 的降解效率为 17.9%, CR 的降解效率仅为 9.5%。光催化剂对 MO 的降解行为显示了不同的特性,在实验时间内,虽然降解效率很低,但随着时间的延长,降解效率持续增加,最终效率达到 15.6%,且光催化剂在降解 MO 后无颜色变化,表明光催化剂对 MO 的吸附作用很弱,实验中以光催化降解效应为主。MB、RhB、CR、MO 在降解前、后的紫外-可见吸收光谱如图 6 所示,染料各自的 λ_{max} 处的降解前后的吸光度的变化,可以直观地显示出光催化剂对每种染料的降解能力,这与图 5 (b) 显示的结果一致。

由于实验中选用模拟太阳光作为光源,所以有机染料的降解由紫外光激发的光催化氧化过程和可见光激发的光敏化氧化过程共同完成^[3,12],如图 7 所示。在紫外光辐照下, ZnGa_2O_4 价带中的电子被激发到导带成为可自由移动的导带电子 e^- ,而在价带中留下了可自由移动的空穴 h^+ 。迁移到催化剂表面的电子和表面吸附或溶解在染料中的氧分子反应,最终生成反应活性很高的 $\cdot\text{OH}$ 。表面的空穴和 OH^- 或者水分子反应直接生成

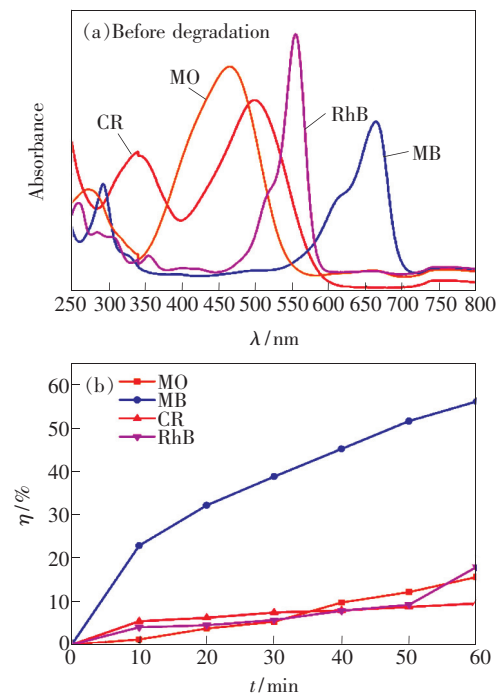


图 5 (a) 降解前 4 种染料 ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$) 的紫外-可见吸收光谱;(b) 氙灯辐照下 ZnGa_2O_4 立方纳米结构对每种染料的降解效率。

Fig. 5 (a) UV-vis spectra of selected dyes ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$) before degradation. (b) Degradation efficiency of dyes in the presence of catalyst under xenon lamp irradiation.

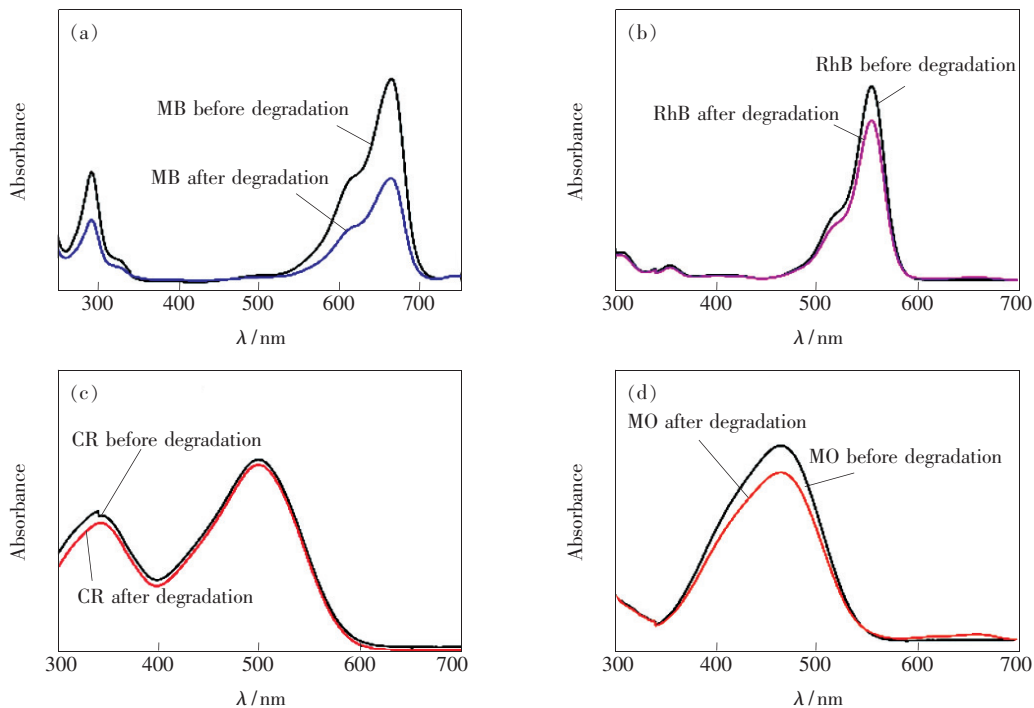


图 6 4 种染料降解前、后的紫外-可见吸收光谱。(a) MB; (b) RhB; (c) CR; (d) MO。

Fig. 6 UV-vis spectra of selected dyes ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$) before and after degradation. (a) MB. (b) RhB. (c) CR. (d) MO.

$\cdot OH$; 在可见光辐照下, 催化剂表面附近的染料分子被激发到单态或者三重态, 其电子注入到 $ZnGa_2O_4$ 导带中, 而自身成为阳离子自由基。迁移到催化剂表面的电子与氧分子结合, 最后转变成 $\cdot OH$ 。 $\cdot OH$ 作为一种强氧化剂, 可将绝大多数的染料分子最终氧化为二氧化碳和水。

由图 3 (b) 的紫外-可见吸收光谱可知, $ZnGa_2O_4$ 的吸收带位于紫外区, 对可见光的利用率极低, 在太阳光照射下很难被激发产生光生电子-空穴对, 所以实验中 $ZnGa_2O_4$ 光催化降解有机染料主要由光敏化氧化过程实现, 活性自由基主要由电子参与反应形成, 而 $ZnGa_2O_4$ 导带中的电子主要来自表面附近的激发态染料分子, 因此染料分子自身的结构和性质是影响光催化活性的关键因素。由实验结果可知, $ZnGa_2O_4$ 立方纳米结构对 4 种染料各表现出不同的吸附能力和光催化活性, 而吸附和光催化作用总是相辅相成的。催化剂对 MB 染料显示出较强的吸附能力和较高的光催化活性, 对 RhB、CR 染料的吸附作用和光催化活性都很弱, 对 MO 几乎不产生吸附, 却显示出较弱的光催化作用。由于实验中反应体系处于缺氧环境, 电子不能及时被氧分子捕捉, 活性自由基很难生成, 从而制约了样品的光催化活性。 H_2O_2 自身就是一种氧化剂, 还可作为电子受体, 为反应体系供氧。为了体现电子在染料降解过程中的作用, 向两份 4 mL、5 mg/L 的 MO 染料溶液中各加入 150 μL H_2O_2 , 磁力搅拌 15 min 后测量各溶液的吸光度, 并以该吸光度值作为各自的初始吸光度。向其中一份 MO 溶液中加入样品进行光催化实验, 同样, 在氙灯辐照下, 每隔 10 min 对没有催化

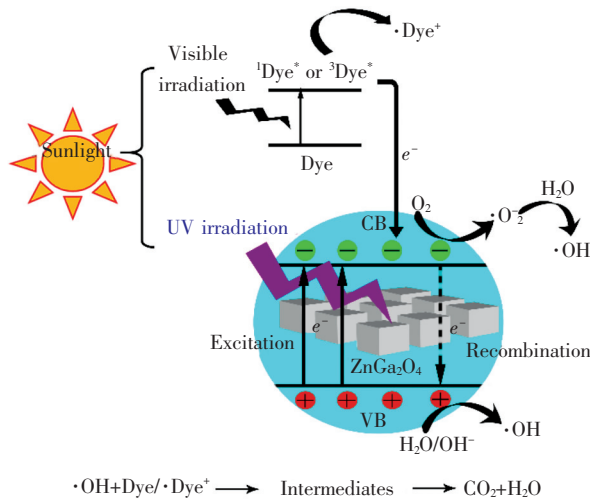


图 7 $ZnGa_2O_4$ 立方纳米结构光催化降解有机染料机理图

Fig. 7 Main mechanism for the photocatalytic degradation of organic dyes during $ZnGa_2O_4$ nanocubes as the photocatalyst

剂的 MO 溶液也进行一次采样,得到两种实验条件下的 MO 染料的降解曲线如图 8 所示。在相同时间内,同时含有催化剂和双氧水的 MO 染料(标记为 MO_{both})的降解效率明显高于只加入双氧水的 MO 染料(标记为 $MO_{\text{H}_2\text{O}_2}$),并且随着时间的增加二者的差值越来越大。依据以下反应方程式:

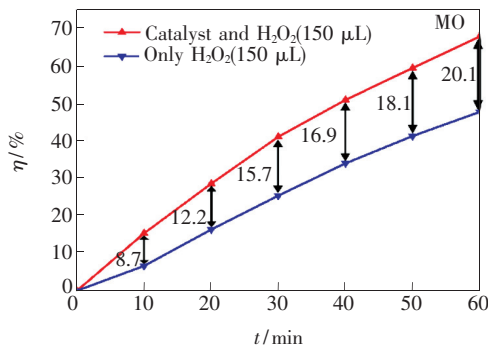
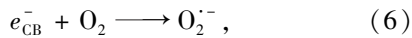
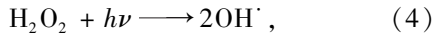
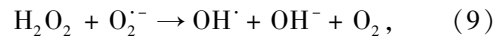


图 8 MO_{both} 和 $MO_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 的降解曲线

Fig. 8 Degradation curve of MO_{both} and $MO_{\text{H}_2\text{O}_2}$



相比于 $MO_{\text{H}_2\text{O}_2}$, MO_{both} 中催化剂表面的电子可以和 H_2O_2 分解得到的氧分子结合最终生成 $\cdot\text{OH}$, 也可以被 H_2O_2 捕获生成 $\cdot\text{OH}$, 从而具有持续较高的降解效率。

4 结 论

本文首先采用水热法在 FTO 衬底上制备出边长约 250 nm 的 $\alpha\text{-GaOOH}$ 纳米柱阵列,再经水热反应将其转变为 ZnGa_2O_4 立方纳米结构。当锌源用量偏少、浓度偏低时,边长约为 1 μm 的 ZnGa_2O_4 微方块松散地分布于衬底表面;当锌源充足、浓度较高时,边长约为 500 nm 的 ZnGa_2O_4 纳米立方块相互交叠,紧密分布于衬底表面。在氙灯辐照下, ZnGa_2O_4 立方纳米结构光催化降解有机染料主要由光敏化氧化过程实现,染料分子自身的结构、性质以及反应体系的氧气含量是决定光催化活性的关键因素。光催化实验结果显示样品对 MB、RhB、CR、MO 4 种染料各表现出不同的吸附能力和光催化活性。由于 H_2O_2 可作为电子捕捉剂和供氧剂,相比于 $MO_{\text{H}_2\text{O}_2}$, MO_{both} 中 H_2O_2 的存在使得样品对染料具有持续较高的光催化活性。

参 考 文 献:

- [1] ZOLLINGER H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments* [M]. New York: VCH Publishers, 1987.
- [2] FORGACS E, CSERHÁTI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters; a review [J]. *Environ. Int.*, 2004, 30(7):953-971.
- [3] KONSTANTINOVA I K, ALBANIS T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations; a review [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2004, 49(1):1-14.
- [4] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, *et al.*. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95(1):69-96.
- [5] PERALTA-ZAMORA P, KUNZ A, DE MORAES S G, *et al.*. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(4):835-852.
- [6] ROBINSON T, MCMULLAN G, MARCHANT R, *et al.*. Remediation of dyes in textile effluent; a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. *Bioresour. Technol.*, 2001, 77(3):247-255.
- [7] PÉREZ M H, PEÑUELA G, MALDONADO M I, *et al.*. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2006, 64(3-4):272-281.
- [8] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95(3):735-758.
- [9] LACHHEB H, PUZENAT E, HOUAS A, *et al.*. Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin s, croceinorange g, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, 39(1):75-90.
- [10] HABIBI M H, VOSOOGHIAN H. Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension [J]. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2005, 174(1):45-52.

- [11] TAYADE R J, SUROLIA P K, KULKARNI R G, *et al.*. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO_2 [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, 8(6):455-462.
- [12] RAUF M A, ASHRAF S S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, 151(1-3):10-18.
- [13] INOUE Y. Photocatalytic water splitting by RuO_2 -loaded metal oxides and nitrides with d^0 - and d^{10} -related electronic configurations [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2(4):364-386.
- [14] IKARASHI K, SATO J, KOBAYASHI H, *et al.*. Photocatalysis for water decomposition by RuO_2 -dispersed ZnGa_2O_4 with d^{10} configuration [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(35):9048-9053.
- [15] DIXIT H, TANDON N, COTTENIER S, *et al.*. Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 [J]. *New J. Phys.*, 2011, 13:063002-1-11.
- [16] SUN Z Y, TALR EJA N, TAO H C, *et al.*. Catalysis of carbon dioxide photoreduction on nanosheets: fundamentals and challenges [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(26):7610-7627.
- [17] ZENG C M, HUT, HOU N J, *et al.*. Photocatalytic pure water splitting activities for ZnGa_2O_4 synthesized by various methods [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2015, 61:481-485.
- [18] ZHANG L, LIANG Q M, DAI C H, *et al.*. Preparation and characterization of noble metal (Pt, Ag, Ru) loaded ZnGa_2O_4 and its photocatalytic and photoelectric performance [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, 28(23):17917-17924.
- [19] ZHENG T T, XIA Y G, JIAO X L, *et al.*. Enhanced photocatalytic activities of single-crystalline ZnGa_2O_4 nanoprisms by the coexposed $\{111\}$ and $\{110\}$ facets [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(9):3206-3211.
- [20] YAN S C, WANG J J, GAO H L, *et al.*. An ion-exchange phase transformation to ZnGa_2O_4 nanocube towards efficient solar fuel synthesis [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(6):758-763.
- [21] LIU J, LU W, WU H Z, *et al.*. *In situ* synthesis of rice-like ZnGa_2O_4 for the photocatalytic removal of organic and inorganic pollutants [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2016, 56:251-259.
- [22] 李春湖, 张学英, 吴钢, 等. $n(\text{Zn}):n(\text{Ga})$ 比值对合成 ZnGa_2O_4 结构及光致发光性能的影响 [J]. *发光学报*, 2006, 27(6):963-966.
LI C C, ZHANG X Y, WU G, *et al.*. Influence of the Ratio of $n(\text{Zn}):n(\text{Ga})$ on the structure and the photoluminescence properties of ZnGa_2O_4 [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(6):963-966. (in Chinese)
- [23] GU Z J, LIU F, LI X F, *et al.*. Red, green, and blue luminescence from ZnGa_2O_4 nanowire arrays [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(1):354-357.
- [24] LUCHECHKO A, KRAVETS O. Novel visible phosphors based on MgGa_2O_4 - ZnGa_2O_4 solid solutions with spinel structure co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192:11-16.
- [25] LI L, WANG Y H, LI H, *et al.*. Suppression of photocatalysis and long-lasting luminescence in ZnGa_2O_4 by Cr^{3+} doping [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(70):57193-57200.
- [26] HUO Q Y, TU W X, GUO L. Enhanced photoluminescence property and broad color emission of ZnGa_2O_4 phosphor due to the synergistic role of Eu^{3+} and carbon dots [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72:305-312.
- [27] HAN N, CHEN D R, PANG Y P, *et al.*. Structural regulation of ZnGa_2O_4 nanocubes for achieving high capacity and stable rate capability as an anode material of lithium ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2017, 235:295-303.
- [28] YU C Y, YAN D, LOU S Q, *et al.*. Highly stable ZnGa_2O_4 :Eu nanocrystals as a fluorescence probe for bio-imaging [J]. *J. Lumin.*, 2018, 99:492-498.
- [29] LIANG H F, MENG F, LAMB B K, *et al.*. Solution growth of screw dislocation driven α - GaOOH nanorod arrays and their conversion to porous ZnGa_2O_4 nanotubes [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(17):7278-7287.



姜雁博(1996 -), 女, 云南曲靖人, 在读本科生, 主要从事 ZnGa_2O_4 纳米材料的制备及性能的研究。
E-mail: jiangyanbo2017@foxmail.com



矫淑杰(1979 -), 女, 黑龙江肇东人, 博士, 副教授, 博士生导师, 2007 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事半导体光电材料及器件的研究。
E-mail: shujiejiao@hit.edu.cn