

异亮氨酸辅助水热合成ZnOHF分级结构微米球及其对亚甲基蓝吸附性质研究

李祖琨, 刘科麟, 秦 瑛, 史飞凡, 朱金丽*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年4月17日; 录用日期: 2023年5月23日; 发布日期: 2023年5月31日

摘 要

本文采用简单的水热法, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 为原料, 在L-异亮氨酸(L-Ile)的辅助下合成了由纳米管组成的微球状ZnOHF。根据FESEM和TEM结果, 可以通过改变反应时间来控制产物的形貌, 制得ZnOHF的形貌经历了由片层球到纳米管组成的微球。ZnOHF因为其良好的性质, 可以用做吸附剂。本文采用纳米管组成的微球状ZnOHF对MB染料进行暗室脱色吸附研究。通过对其吸附过程进行动力学研究, 发现此过程的吸附等温线符合Langmuir二级动力学模型。

关键词

水热法, L-异亮氨酸, 纳米管, ZnOHF, 吸附性能

Isoleucine-Assisted Hydrothermal Synthesis of ZnOHF Hierarchical Microspheres with High Adsorption Properties towards Mb Dye

Zukun Li, Kelin Liu, Ying Qin, Feifan Shi, Jinli Zhu*

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

Received: Apr. 17th, 2023; accepted: May 23rd, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

Employing $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ as fluorine source, ZnOHF hierarchical microspheres composed of nanotubes were prepared by a simple hydrothermal method with the aid of L-Isoleucine. According to

*通讯作者。

文章引用: 李祖琨, 刘科麟, 秦瑛, 史飞凡, 朱金丽. 异亮氨酸辅助水热合成 ZnOHF 分级结构微米球及其对亚甲基蓝吸附性质研究[J]. 物理化学进展, 2023, 12(2): 155-160. DOI: 10.12677/japc.2023.122018

the results of FESEM and TEM, the morphology of the product can be controlled by changing the reaction time. The morphology of ZnOHF varies from lamellar spheres to nanotubes. Because of its good properties, ZnOHF can be used as adsorbent. In this paper, the decolorization and adsorption of MB dyes by microspheroidal ZnOHF composed of nanotubes were studied in dark chamber. It is found that the adsorption isotherm of the adsorption process accords with Langmuir second-order kinetic model.

Keywords

Hydrotherma Method, L-Isoleucine, Nanotube, ZnOHF, Adsorptivity

Copyright © 2023 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

众所周知, 分级结构的纳米材料具有孔隙率高、比表面积大、透光性良好和抗聚团能力强等特点, 广泛应用于吸附、太阳能电池和光催化等领域。目前, 越来越多的科学研究工作人员致力于生产和合成具有分级结构的微/纳米材料, Wu [1]等人研究制备了 Bi_2WO_6 分级结构纳米材料; Li [2]等人研究制备了自组装 SnO_2 分级结构纳米材料等。分级结构的微/纳米有着广阔的研究前景。

ZnOHF 是一种重要的含锌纳米材料, 同时也是一种非金属氧化物半导体。其带隙能为 3.74 eV, 且具有化学性质稳定和无毒等特点, 在光催化、光致发光和光电子[3] [4]等领域有广泛的应用。目前, 越来越多的研究人员致力于通过多种方法合成 ZnOHF, 例如, 水热法、电沉积法、溶解法和微波辅助法等, 合成了各种形态的 ZnOHF 微/纳米材料, 例如扇形、花状、带状、网状、棒状、线状、饼状、球形等[5] [6]。

氨基酸有着丰富的官能团(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$)和与金属离子配位的能力, 所以经常应用于合成纳米材料。Wang [7]等人利用氨基酸作为辅助剂合成了花状的 ZnOHF 纳米材料; Li [8]等人已经对氨基酸的辅助合形成形不同的纳米材料有了一定的研究; Zou [9]等人用氨基酸辅助合成了特殊形貌的 ZnO 纳米材料。综上所述, 当氨基酸作为辅助剂和结构导向剂, 对产品的形貌有重要的影响。因此, 本论文采用 L-异亮氨酸作为辅助剂, 采用简单的水热法, 通过调节反应时间合成由纳米管组成的微球状 ZnOHF, 并深入研究 ZnOHF 对于亚甲基蓝(MB)的吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-3600), X-射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance), 扫描电子显微镜(Hitachi S-4800), 透射电镜(JEOL-2100F)。

$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、亚甲基蓝(MB)购自西陇科学有限公司; $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 购自阿拉丁工业公司; L-异亮氨酸(L-Ile)购自中国化学有限公司, 以上药品均为分析纯化学试剂。

2.2. 样品表征

常温常压下, 在 Bruker D8-advance X-粉末射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ radiation $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)上表征产物的结晶相。通过扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100F)研究样品的形态和微

观结构。在室温下,用 Shimadzu UV-3600 光谱仪记录 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)。

2.3. ZnOHF 纳米材料的制备

准确称量 1.0 mmol L-异亮氨酸和 3.0 mmol $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25 mL 蒸馏水中,在磁力搅拌 20 min,直至完全溶解。再向其中加入 1.0 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,继续搅拌 10 min 后,再将均相溶液转移到 30 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢制成的反应釜中。在 150°C 下加热 12 h 后,等高压反应釜自然冷却至室温后,取出内胆将下层沉淀转移到 15 mL 的离心管中,高速离心后得到一种白色的沉淀,然后再使用蒸馏水和乙醇分别洗涤两次。将产物转移至电热恒温鼓风干燥箱中,在 70°C 下干燥 3 h,最终得到一种白色的粉末。控制其他条件不变,改变反应时间进行一系列研究。

2.4. 有机染料的吸附性研究

通过监测亚甲基蓝水溶液的分解速率来测试样品的吸附性。在装有 50 mL 的亚甲基蓝溶液的烧杯中,加入 25 mg 样品,放置在磁力搅拌器上暗室搅拌,取约 3.5 mL 记作 0 min。开始时每隔 5 min 取出约 3.5 mL 的悬浮液,10 min 之后每隔 10 min 从烧杯取出溶液,依次装入不同塑料离心试管中,并做好标号。最后,离心悬浮液,使得取出的样品中的 ZnOHF 粉末沉淀下来,用紫外可见分光光度计记录最高处吸收峰强度的变化,从而测定其浓度的变化。

3. 结果与讨论

3.1. 纳米管组成 ZnOHF 微球的晶相、形貌和尺寸

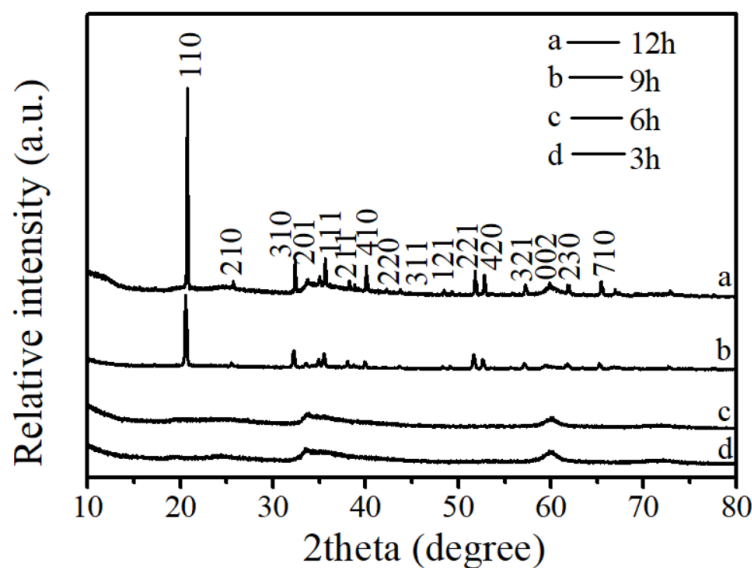


Figure 1. The XRD pattern of the product at different time

图 1. 不同时间制得 ZnOHF 的 XRD

为了研究时间对晶相的影响,我们对不同反应时间的样品进行测试并对比。如图 1 a 曲线所示为加热 12 h 所制得的样品的晶相,所有的衍射峰均可以索引到正交晶相的 ZnOHF,与 JCPDS (74-1816)一致,未观察到杂质峰说明产物的纯度很高且无杂质,强而窄的衍射峰表明产物具有高结晶度。c 和 d 曲线所对应的 6 h 和 3 h 下制备出的 ZnOHF 结晶度较差,比较发现 12 h 下获得的样品的衍射峰强度比 9 h 下的强,这说明产物的结晶度随着反应时间的延长而增大。

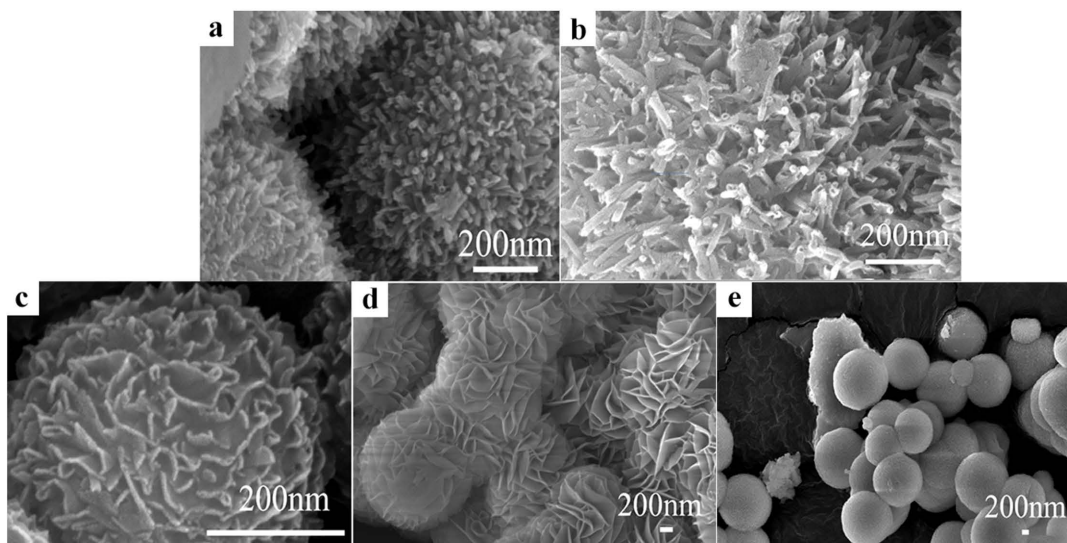


Figure 2. The SEM images of the products obtained at different reaction time: (a), (b) 12 h; (c) 9 h; (d) 6 h; (e) 3 h
图 2. 在不同反应时间获得产物的 SEM 图: (a), (b) 12 h; (c) 9 h; (d) 6 h; (e) 3 h

图 2 为不同时间所制备产物的 SEM 图。如图可知, 当反应 12 h 时(图 2(a)), 观察由直径约为 17 nm 的纳米管组成的 ZnOHF 微球, 进一步放大微球表面, 如图 2(b)所示, 可以清楚地看出微球表面是大量的纳米管, 其直径在 20 nm 左右。为了研究纳米管组装的微球的形成过程, 缩短反应时间观察形貌。当反应时间为 9 h (图 2(c)), 纳米片的边缘呈卷曲状, 其厚度为 6~7 nm; 当反应 6 h 时(图 2(d)), 可以明显观察到由纳米片组成的花状微球; 反应 3 h 时(图 2(e)), 得到了许多表面呈片状条纹的三维微球。由此可知, 反应时间对 ZnOHF 的形貌有较大的影响, 随着反应时间的延长, 有利于 ZnOHF 由纳米片组装的微球演化到纳米管组装的微球。

3.2. 产物对有机染料的吸附性质研究

在暗室的条件吸附亚甲基蓝溶液, 研究其去除率, 来分析不同形貌 ZnOHF 的吸附活性。图 3(a)、(b) 显示由不同形貌 ZnOHF 在不同时间下吸附 MB 溶液(20 mg/L)的紫外吸收光谱。由图所示, 随着暗室吸附时间的延长, 吸收强度迅速下降, 说明两种形貌的 ZnOHF 微球在暗室下都对 MB 染料有着很强的吸附性。如图 3(c), 当反应进行到 5 min 时纳米管组成的 ZnOHF 微球比纳米片组成的 ZnOHF 微球对 MB 的去除效率高, 随后在 20 min 时两者的效率又趋于相同, 由此可知纳米管组成的微球状 ZnOHF 对 MB 的去除效果比由纳米片组成的微球状 ZnOHF 好。由此可知, 吸附剂材料的形貌是影响吸附性能的重要因素。由纳米管组成具有分级结构 ZnOHF 微球具有较大的比表面积和空隙, 所以使得 ZnOHF 表面拥有更多的活性中心, 从而增强 ZnOHF 表面正电荷和 MB 染料之间的静电引力。

为了研究吸附剂对染料的吸附速率和吸附剂的平衡吸附能力, 通常用吸附动力学方程和吸附等温曲线来预测吸附规律。用拟二级动力学方程(方程 1)和 Langmuir 模型(方程 2)对吸附过程进行拟合:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} q_e^2 + \frac{t}{q_e} \quad (1)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_1} q_m + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

由表 1 和图 3(d)可知, 拟二级线性相关系数都大于 0.999, 说明 ZnOHF 微球对 MB 染料的吸附过程

符合拟二级动力学的模型。曲线拟合二阶模型显示出良好的线性，计算的 q_e 值基于二阶模型非常符合实验数据。又由图 3(e)可知，Langmuir 线性相关系数为 0.991，由此可知 ZnOHF 微球对 MB 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型，由此说明该吸附过程为单分子层吸附，所制备的 ZnOHF 吸附亚甲基蓝的过程的吸附等温线符合 Langmuir 二级动力学模型。

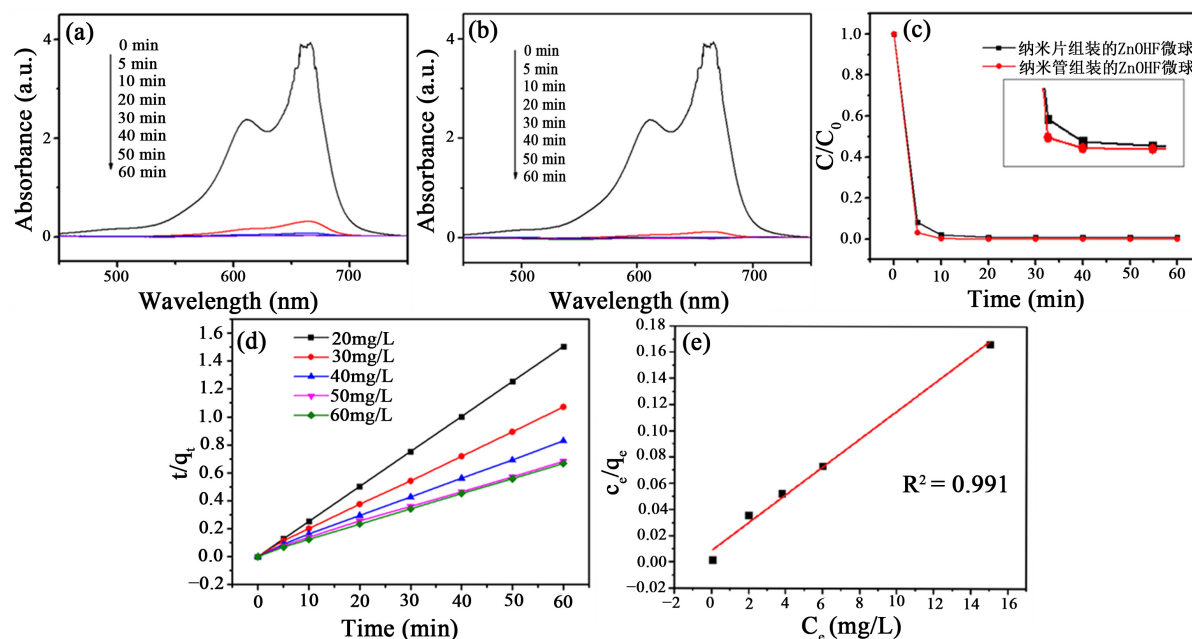


Figure 3. (a) Ultraviolet visible absorption spectra of ZnOHF microspheres assembled on nanosheets adsorbing 20 mg/L MB; (b) Ultraviolet visible absorption spectra of Nanotube assembled ZnOHF microspheres adsorbing 20 mg/L MB; (c) Different morphologies of 25 mg ZnOHF adsorb 20 mg/L of MB; (d) Quasi second order dynamics; (e) Langmuir adsorption isotherm

图 3. (a) 纳米片组装 ZnOHF 微球吸附 20 mg/L MB 的紫外可见吸收光谱; (b) 纳米管组装 ZnOHF 微球吸附 20 mg/L MB 的紫外可见吸收光谱; (c) 25 mg 不同形貌的 ZnOHF 吸附 20 mg/L 的 MB; (d) 拟二阶动力学; (e) Langmuir 吸附等温线

Table 1. Kinetic parameters of adsorption of MB onto ZnOHF microspheres

表 1. ZnOHF 微球对 MB 的吸附动力学参数

初始质量浓度 C_0 (mg/L)	平衡吸附容量 q_e (mg/g)	二级线性相关系数 R^2
20	40	1.0000
30	56	0.9994
40	72	0.9991
50	82	0.9990
60	90	0.9996

4. 结论

在本论文中，采用 $(NH_4)_2SiF_6$ 作为反应物，以 L-异亮氨酸(L-Ile)作为辅助剂，利用水热法合成了由纳米管组成的微球状 ZnOHF。通过大量的实验研究进行对比，发现反应时间对于合成 ZnOHF 的形貌有重要的影响。随着反应时间的延长，产物的形貌经历了由片层球到纳米管组成的微球。研究发现所制得的纳米管组成微球状 ZnOHF 对 MB 染料有着优异的吸附性能，且该吸附过程符合 Langmuir 二级动力学模型。本文通过简便方法合成的具有分级结构的 ZnOHF 纳米材料显示出较好的吸附活性，使它们有着广泛

的应用。

参考文献

- [1] Wu, Y., Wu, W., Chen, Q., *et al.* (2023) Pompon-like Bi₂WO₆ Hierarchical Nanostructures: Preparation and Their Application in Photodegradation of Norfloxacin and Difloxacin Hydrochloride. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **34**, Article No. 767. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10144-z>
- [2] Li, M., Zhang, Y., Gao, X., *et al.* (2023) Self-Assembled 3D Hierarchical S-Doped SnO₂ Nanoflowers Based Room Temperature Ammonia Sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **34**, Article No. 488. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-09954-y>
- [3] Xu, F., Sun, L., Dai, M. and Lu, Y. (2010) Fluorine-Ion-Mediated Electrodeposition of Rhombus-Like ZnFOH Nanorod Arrays: An Intermediate Route to Novel ZnO Nanoarchitectures. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 15377-15382. <https://doi.org/10.1021/jp1066082>
- [4] Peng, Y. (2011) Controlled-Growth of Zn(OH)F Microbesoms in the Mild Aqueous Solution and Their Photocatalytic Activity. *Chinese Journal of Chemistry*, **29**, 191-195. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201190050>
- [5] 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 ID: 161705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161705>
- [6] Kyusung, K., Li, C.Y., Choi, P.G., *et al.* (2022) Facile Synthesis of Zinc Hydroxyfluoride Nanobelt and Effect of Hexamethylenetetramine for Growth Direction. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **10**, 697-702. <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2113963>
- [7] Wang, M. (2015) Template-Free Synthesis and Photocatalytic Properties of Flower-like ZnOHF Nanostructures. *Materials Letters*, **160**, 150-153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.114>
- [8] 李霞, 刘桂霞, 董相廷, 等. 氨基酸辅助合成多种形貌纳米材料的研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(4): 325-332.
- [9] 邹如意, 祝小雯, 张来军. 氨基酸辅助合成特殊形貌纳米 ZnO 的研究进展[J]. 上饶师范学院学报, 2015(6): 73-77.