

Zn₂GeO₄ 微米球的一步合成及其光催化制氢活性

杨 敏^{1,2}, 贾晓鹏³, 李秉轲¹, 邓国伟¹, 王琪慧¹, 刘晓阳²

(1. 成都师范学院 化学与生命科学学院, 成都 611130; 2. 吉林大学 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012; 3. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 采用微波辅助水热法一步合成尺寸约为 5 μm 的 Zn₂GeO₄ 微米球。实验研究了微波水热的反应温度、反应时间、乙酸锌与氧化锗的摩尔比等因素对合成 Zn₂GeO₄ 微米球的影响。采用 FE-SEM、TEM、XRD 和 UV-Vis 对合成的微米球进行表征。结果表明, 当乙酸锌: 氧化锗为 6:2, 微波辐射温度为 170 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 10 min, 尿素用量 3.604 g, 制备的 Zn₂GeO₄ 微米球具有良好的光催化效果。实验测试 Zn₂GeO₄ 微米球比表面积为 13 m^2/g , 在紫外光辐射下, 在甲醇体系中的光解水产氢速率可达到 3.76 $\text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。该方法缩短反应时间, 增强了光催化活性。

关 键 词: Zn₂GeO₄; 微波水热法; 光催化剂; 微米球

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

One-pot Synthesis and Photocatalytic Hydrogen Evolution Properties of Zn₂GeO₄ Microspheres

YANG Min^{1,2}, JIA Xiao-Peng³, LI Bing-Ke¹, DENG Guo-Wei¹, WANG Qi-Hui¹, LIU Xiao-Yang²

(1. Department of Chemistry and Bioscience, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China; 2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry College of Chemistry, Jilin University Changchun 130012, China; 3. National Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Zn₂GeO₄ microspheres were synthesized *via* a one-pot microwave-hydrothermal route, Zn₂GeO₄ particles with the diameter of about 5 μm can be obtained. The synthesis conditions were investigated by a series of controlled experiments, revealing that reaction temperature, reaction time and molar ratio of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ to GeO_2 were crucial factors controlling formation and morphology of Zn₂GeO₄ microspheres. The products were characterized by various techniques including field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis). The results showed that Zn₂GeO₄ synthesized at conditions when $n(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\cdot\text{H}_2\text{O})/n(\text{GeO}_2)=6:2$, 3.604 g urea, microwave heating at 170 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min exhibited best photo-degradation activity. With specific surface area being 13 m^2/g , the Zn₂GeO₄ microspheres showed a stable H_2 evolution rate of 3.76 $\text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ under UV light irradiation. Data from this study suggest that this method greatly reduces the reaction time and enhances the photocatalytic activity.

Key words: Zn₂GeO₄; microwave-hydrothermal; photocatalyst; microsphere

金属锗酸盐有催化、光学和电学等性质, 广泛应用于激光医疗检测、激光通信和数据储存等领域

收稿日期: 2016-05-03; 收到修改稿日期: 2016-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(21271082); 中国博士后第 56 批面上资助项目(801141080411); 四川省教育厅项目(15ZA0328); 成都师范学院高层次人才引进专项科研项目(YJRC2015-5)
National Natural Sciences Foundation of China (21271082); China Postdoctoral Science Foundation (801141080411); Sichuan Province Project Education Fund (15ZA0328); Special Project for Introduced Talents of Chengdu Normal University(YJRC2015-5)

作者简介: 杨 敏(1982-), 女, 博士, 副教授. E-mail: yangmin820525@126.com

通讯作者: 刘晓阳, 教授. E-mail: liuxy@jlu.edu.cn

域^[1-6]。光催化材料的制备方法和制备条件会影响材料的结晶度、结构、形貌和物理化学性质^[7]。已报道的制备方法有固相法、气相沉积法、水热合成法、浸渍法和微波辅助水热法等^[8-10]。传统固相合成法制备的光催化剂比表面积小,催化活性低,通过改进 Zn_2GeO_4 纳米颗粒的制备方法,在固相合成法中引入氨气,对固体颗粒进行 N 掺杂改性,可以减小半导体材料的禁带宽度,将其光响应范围扩展到可见光区。Lee 等^[11]在流动相为 NH_3 , 1123 K 下加热 ZnO/GeO_2 的混合物,制备了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})_2(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固体粉末,可用于水的光催化分解。Tsaia 等^[12]采用两步合成法制备了 Zn_2GeO_4 纳米棒, Cu 和 Ge 在氩气保护气下, 1100℃ 高温汽化,用液氮冷凝在不锈钢板上形成 Zn 和 Ge 的固体颗粒,冷凝后将固体颗粒取下,用水浸渍得到 Zn_2GeO_4 纳米棒。该类半导体材料的制备需要多个过程才能完成,且不同体系及环境间的互相转换,导致材料消耗大,制备步骤冗长。寻找一种简捷、条件温和的制备方法非常必要。

微波水热法是一种快捷、温和的合成方法,应用于化学反应和材料合成^[13-14]。微波水热合成的材料在催化、光电和传感领域具有广阔的应用前景,已成为当前的研究热点^[15-17]。本工作选择尿素为沉淀剂,以二氧化锗和乙酸锌为反应物,通过优化选择反应条件,实现了 Zn_2GeO_4 微米球快速可控合成,并将 Zn_2GeO_4 材料用于甲醇体系下的光解水产氢,产氢效果较好。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

试剂: 二氧化锗 [GeO_2] 和 乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$] 购于国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠 [NaOH]、尿素 [urea] 和无水乙醇均购于天津光复精细化工有限公司。实验所用试剂均为分析纯,所用超纯水由 Milli-Q 纯化制得。

仪器: AL-204 电子分析天平(梅特勒-多利多有限公司), JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本 JEOL 公司), FEI Tecnai G2 F20 s-twin D573 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司), 加速电压 200kV, Rigaku D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司), 铜靶($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$; Lambda 20 固态紫外/可见光谱(Perkin-Elmer 公司); 氙灯(PLS-SXE300C, 北京泊菲莱公司)。

1.2 实验过程

将分析纯的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 3.604 g 的

尿素分别溶于 40 mL 去离子水, 然后加入 0.209 g 的 GeO_2 , 在磁力搅拌器上匀速搅拌 30 min, 直至溶液透明澄清。搅拌均匀后, 溶液静置 20 min 后, 转移到微波石英反应器皿中, 将器皿密闭后, 放入到单模的 Biotage 微波合成装置中。开启装置, 先预搅拌 10 s 后, 程序升温, 压力和功率随着温度升高而变化。升温到设定温度时, 反应开始。反应结束后将样品取出, 离心处理反应终产物获得白色的沉淀物质。分别用去离子水和无水乙醇清洗样品 2~3 次, 再将其置于恒温干燥箱中, 60℃ 下干燥 12 h 得到的白色粉末即为所需产物。

0.2092 g 的 GeO_2 和 0.3256 g 的 ZnO 粉末充分研磨混合后, 以 $5^\circ/\text{min}$ 升温速率至 1250℃ 下煅烧 12 h, 得到相应的固相 Zn_2GeO_4 块材, 最后以 $10^\circ/\text{min}$ 的速率降至室温, 取出样品。

1.3 光催化活性测试

将微波辅助水热法合成的 Zn_2GeO_4 光催化剂、高温固相法合成的 Zn_2GeO_4 块材和 $\text{P25}(\text{TiO}_2)$ 用于光催化产氢的实验。催化实验在不锈钢板材的暗箱中进行, 采用 125 W 紫外灯(常州玉宇电光器件有限公司, 波长 200~900 nm, 紫外光 <5%, 未使用滤光片滤光)为光源, 样品装入磨口石英皿中, 在光催化装置中通入循环冷凝水的冷阱, 石英皿底部放置磁力搅拌器。取 0.075 g 样品分散在 75 mL 去离子水中, 将装入样品的石英皿放置磁力搅拌器上, 搅拌均匀后, 加入 5 mL 甲醇, 用 125 W 紫外灯光照沉积在石英皿的表面。催化产氢反应前, 通过抽真空去除溶液中溶解的 O_2 , 并通过循环水冷使光催化反应体系在整个反应过程中保持恒定温度(23℃)。光照反应过程中产生的气体则通过连接的气相色谱仪(日本岛津, GC-2014C, TCD 检测器, 0.5 nm 分子筛柱, 载气为氩气)实现原位定量检测。

甲醇体系下的光解水产氢实验来验证合成 Zn_2GeO_4 材料的催化产氢性能。进行了空白实验, 在没有任何催化剂或者光源的条件下, 体系中并没有检测到 H_2 的信号, 这表明光源、催化剂、牺牲剂对于 Zn_2GeO_4 材料光催化产氢反应是必要的。

2 分析与讨论

2.1 反应温度的影响

实验采用微波辅助水热合成法, 乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 6:2, 加入 3.604 g 的尿素, 不同反应温度下反应 10 min 得到的 Zn_2GeO_4 微米球的 XRD 图谱如图 1 所示。100℃ 反应产物的结晶度较差, 存

在 GeO_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的衍射峰。反应温度为 120°C 时, 产物的衍射峰强度逐渐增强, 出现了 Zn_2GeO_4 的衍射峰, 有 GeO_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的杂质峰。当反应温度为 140°C 时, 产物的结晶度较好。当反应温度为 170°C 时, 产物的所有衍射峰与 Zn_2GeO_4 标准卡片(JCPDS 11-0687)完全一致, 说明无杂质出现, 并且图中衍射峰尖锐, 所得产物结晶性良好, 产物为纯相。

研究表明晶体颗粒尺寸随着反应温度的升高而增大, 但是反应温度过高又会导致终产物的比表面积减小, 不利于产物催化反应的进行^[18]。乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 6:2, 加入 3.604 g 的尿素, 微波反应时间为 10 min, 在 100°C ~ 170°C 范围内调节微波反应温度, 得到的 Zn_2GeO_4 材料的 SEM 照片如图 2 所示, 微波反应温度为 100°C 时, Zn_2GeO_4 微米球由不规则颗粒无序堆积(图 2(a)); 微波反应温度为 120°C 时, 合成产物是纳米片和规则颗粒的混合物(图 2(b)); 当微波反应温度为 140°C , 合成少量 Zn_2GeO_4

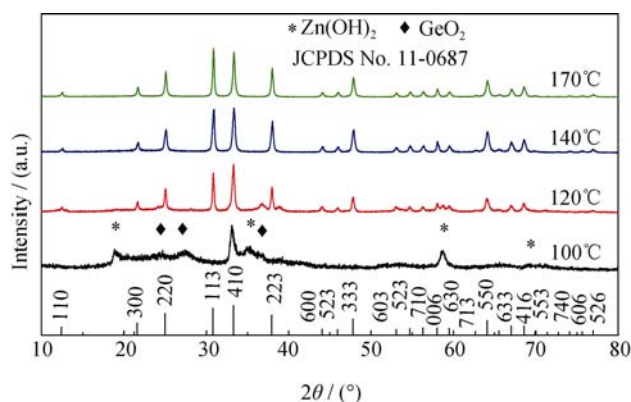


图 1 不同温度反应得到的 Zn_2GeO_4 微米球的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Zn_2GeO_4 microspheres reacted at different temperatures

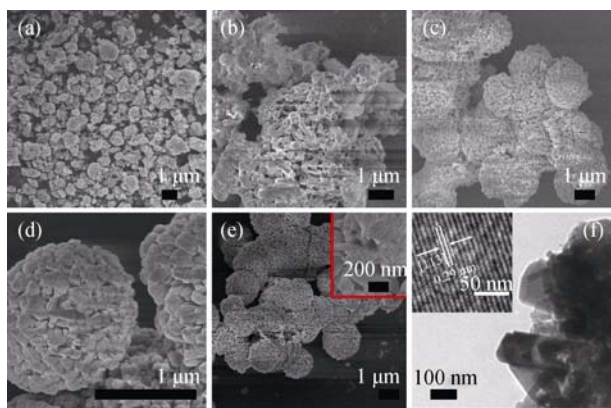


图 2 不同温度反应合成样品的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM images of the products at different reaction temperatures
(a) 100°C ; (b) 120°C ; (c) 140°C ; (d) 170°C ; (e) FESEM image of Zn_2GeO_4 microspheres constructed of randomly packed nanosheets, and (f) TEM and HRTEM images of the individual Zn_2GeO_4 microspheres

微米球(图 2(c)); 微波反应温度升高到 170°C , 得到形貌规则的微米球, 尺寸为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ (图 2(d))。

晶体的生长速度随着反应温度的升高而加快, 样品的结晶度有显著的提高, 产物逐渐由无规则的分散颗粒变为团聚的微米球; 从样品的表面可以清楚地看到长度约为 $200\ \text{nm}$ 的纳米片穿插在一起(图 2(e))。采用 HR-TEM 分析 Zn_2GeO_4 产物晶型及粒径, 对应(113)晶面的晶面间距为 $0.29\ \text{nm}$ (图 2(f))。微波辐射可提高容器内部整体的温度, 产生快速地自内而外的体相加热, 有助于晶体的迅速成核和生长^[19]。

2.2 反应时间的影响

在微波反应温度为 170°C , 乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 6:2, 加入 3.604 g 的尿素, 研究不同微波反应辐射时间对产物形貌特征的影响, 如图 3 所示。反应 1 min 得到的样品有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 GeO_2 的衍射峰存在; 反应时间为 5 min 时, 主要是 Zn_2GeO_4 的衍射峰, 样品为混合相; 当反应延长到 10 min 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 以及 GeO_2 再次参与反应, 完全生成目标产物。 Zn_2GeO_4 晶体经历了结晶-溶解-再结晶的过程。在密闭的反应体系中, 溶剂通常处于“过热”状态, 远远超于溶剂本身的沸点, 使得原本需要数十小时的反应, 数分钟即可完成, 是一种绿色安全的新合成方法^[20]。

在乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 6:2, 加入 3.604 g 的尿素条件下, 研究微波反应温度为 170°C , 不同反应时间获得的 Zn_2GeO_4 微米球的形貌, 如图 4 所示, 微波反应时间为 1 min 的 Zn_2GeO_4 样品主要由无规则的微米颗粒堆积而成(图 4(a)), 颗粒表面由纳米片组成, 此时合成的样品为混合相, 包含杂质 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 GeO_2 ; 反应时间为 5 min, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 GeO_2 再次参与反应, 由图 4(b)可见, 微米球逐渐形

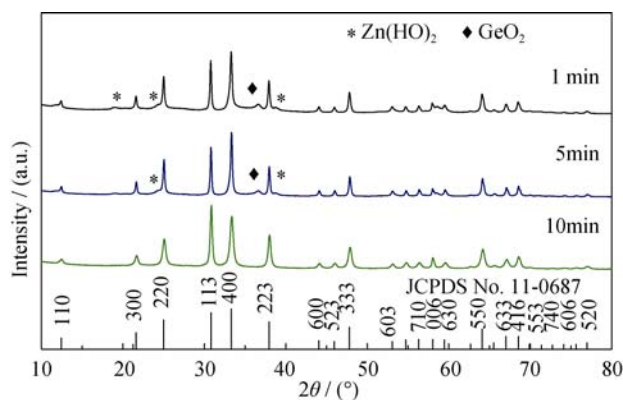


图 3 在 170°C 下反应不同时间得到的 Zn_2GeO_4 微米球的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of Zn_2GeO_4 microspheres reacted at 170°C for different time

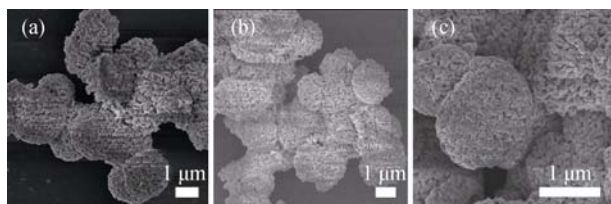


图 4 在 170℃ 下反应不同时间获得的 Zn_2GeO_4 微米球的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Zn_2GeO_4 microspheres reacted at 170℃ for different time

(a) 1 min; (b) 5 min; (c) 10 min

成。当反应时间为 10 min 时, 生成由宽度为 20~50 nm 和厚度为 10~20 nm 的纳米片组成的 Zn_2GeO_4 微米球(图 4(c))。

2.3 反应原料的用量

微波辅助加热法的优势不仅可以拓宽溶剂的选择范围, 还可以实现反应原料/溶剂的多种配比。改变原料比例, 研究产物生长速度和生长方向, 样品的结构形貌变化更能直观体现^[21-23]。在微波辐射温度为 170℃, 反应时间为 10 min 的条件下, 加入尿素量为 3.604 g, 考察在微波水热合成过程中, 乙酸锌和氧化锗的摩尔比对 Zn_2GeO_4 光催化剂形貌的影响, 如图 5 所示, 原料的摩尔比为 2:2 时, 生成的 Zn_2GeO_4 为团聚的微米颗粒(图 5(a))。原料的摩尔比为 4:2 时, 得到分散的 Zn_2GeO_4 微米球(图 5(b))。原料的摩尔比为 6:2 时, 得到纳米棒组成的 Zn_2GeO_4 微米球(图 5(c))。研究表明, 乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 2:2 和 4:2, 如反应方程式 1~4 所示, 反应原料 GeO_2 大过量, 在反应体系中水解生成高浓度的前驱体 GeO_3^- 。在碱性条件下, 晶体快速生长, 得到的产物粒径不均匀且形貌不规则。在乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 6:2 时, 体系中 GeO_2 浓度较低, 晶体以较慢的速度生长, 得到规则的微米球(图 5(c))。产物分散性较差, 可能是由于过量的 GeO_3^- 吸附在晶体表面和尿素水解产生 OH^- , 引起纳米片之间的粘连。

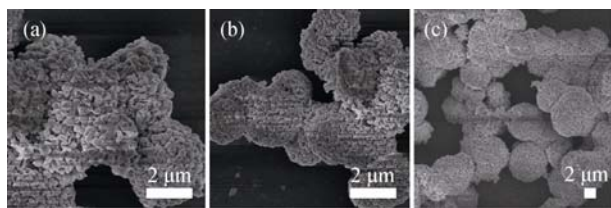


图 5 不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 GeO_2 反应摩尔比合成微米球的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the microspheres with molar ratios of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ to GeO_2

(a) 2:2; (b) 4:2; (c) 6:2

2.4 加入尿素对 Zn_2GeO_4 微米球形成的影响

在乙酸锌和氧化锗的摩尔比为 6:2, 加入 3.604 g 的尿素, 微波反应温度为 170℃, 反应时间为 10 min 的条件下, 考察尿素对微米球形成的影响。尿素在一定温度下会分解产生 OH^- , 常用作于均相沉淀剂。加入的尿素在升温的过程中缓慢释放 OH^- , 然后与溶液中其他的离子反应, 避免了体系中离子来不及扩散, 造成的局部浓度过高的现象, 有利于合成尺寸均一, 粒径较小的样品^[24]。尿素分解后产生 CO_3^{2-} , NH_4^+ 等容易清洗, 避免杂质的引入。在液相反应体系中, 随着反应时间的延长, 尿素慢慢分解, 释放的 NH_4^+ 导致溶液的 pH 升高, 加速了 GeO_2 的溶解, 从而有利于 Zn_2GeO_4 晶核的形成和生长。尿素参与的微波辅助水热反应的过程如下列方程式(1)~(5)^[25-26]所示。

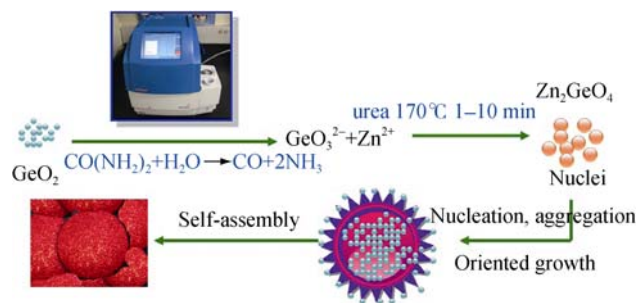
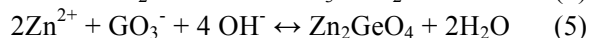
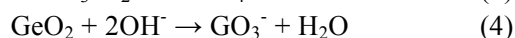
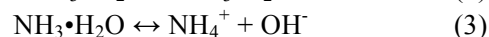
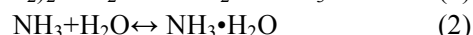


示意图 1 分级的 Zn_2GeO_4 微米球形成过程机理示意图

Scheme 1 Schematic illustration of the possible formation process of hierarchical Zn_2GeO_4 microspheres

分级的 Zn_2GeO_4 微米球经历了结晶-溶解-再结晶, 由纳米片组成微米球的过程。用奥斯特瓦尔德熟化机制解释^[9,27-28], 如示意图 1 所示, 先生成的 Zn_2GeO_4 晶体结晶度较弱, 而且球外部的纳米晶体也具有表面能和溶解度, 在熟化机制的作用下, 分级的微米球缓慢溶解且再次结晶生长, 从而形成表面上有纳米片穿插的 Zn_2GeO_4 微米球。

2.5 Zn_2GeO_4 材料的光催化产氢性能

Zn_2GeO_4 是重要的宽带隙的半导体材料^[29-30], 利用紫外-可见漫反射光谱, 得到合成的 Zn_2GeO_4 微米球的带隙宽度, 如图 6 所示, 由 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 做图, 并将线性部分外推至横坐标交点, 其吸收带边为 278 nm, 样品的禁带宽度为 $E_g = 4.45$ eV, 微波水热法合成的材料影响了光响应范围, 与常规水热法

合成的 Zn_2GeO_4 空心球带(4.3 eV)略有不同。

由图7可知, Zn_2GeO_4 微米球具有较大比表面积和孔结构, 有助于催化剂与反应物的接触, 完成异相催化反应。 Zn_2GeO_4 微米球的 N_2 吸附脱附等温线属于第IV类^[31], 有很小的H3滞后环, 表明 Zn_2GeO_4 材料中存在大孔结构。 Zn_2GeO_4 材料的比表面积为 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由BJH孔径分布曲线(插图)可知, 孔范围为2~220 nm, 说明 Zn_2GeO_4 材料的孔分布较广, 进一步表明材料中有孔的存在。

在紫外光照射下对制备的 Zn_2GeO_4 微米球、 Zn_2GeO_4 块材和 P25 进行了光催化分解水产氢活性的测试, 利用甲醇-水混合溶液作为牺牲剂, 不用任何贵金属做催化剂。如图8所示, Zn_2GeO_4 微米球的紫外光光催化产氢速率达到 $3.76 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, Zn_2GeO_4 块材紫外光下产氢速率为 $2.16 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。这表明固体紫外漫反射数据中, 微米球的吸收带边红移, 增大了吸光范围, 远大于 Zn_2GeO_4 块材的产氢速率。

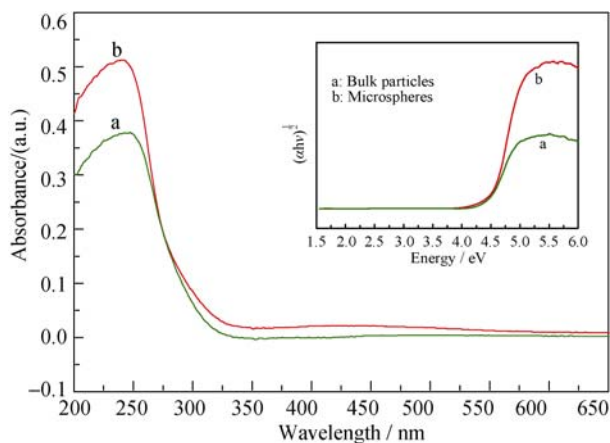
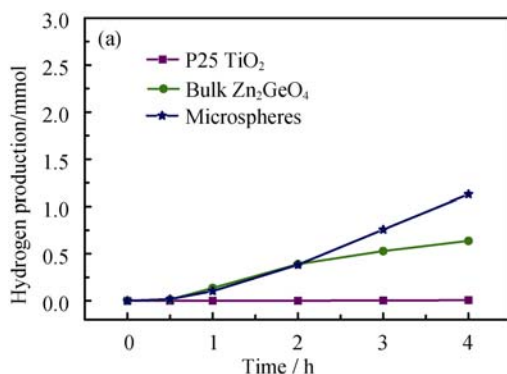


图6 Zn_2GeO_4 微米球的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 6 UV-vis absorption spectra of the Zn_2GeO_4 microspheres (Inset is for the calculation of E_g)



纳米材料吸收边会发生红移, 是由于分级的锗酸锌微米球有较大的比表面积, 吸收光子的能力强, 带隙的增加会使得氧化还原能力增强, 有助于提高分级锗酸锌微米球的光催化活性。另外, 较大比表面积的分级锗酸锌微米球, 利于提供反应所需的活性位点, 加快光催化产氢的速率^[31]。

在甲醇体系下的光解水产氢实验来考察光催化剂在催化反应过程中的稳定性, 微波水热合成的 Zn_2GeO_4 样品回收, 用无水乙醇洗涤后干燥, 进行光催化剂循环实验。由图9可知, 微波辅助水热法合成的 Zn_2GeO_4 通过四次循环测试, 稳定性较好。

微波辐射温度为 170°C , 合成时间为 10 min 得到的 Zn_2GeO_4 微米球形貌规则、晶型完整、比表面积较大, 由表1可知, 相比于固相合成块材, Zn_2GeO_4 微米球的光催化性能更为优异, 样品的晶面结构、比表面积、孔道结构以及表面态等都是影响其催化产氢活性的因素, Zn_2GeO_4 微米球的光催化活性要低于纳米材料的催化活性。

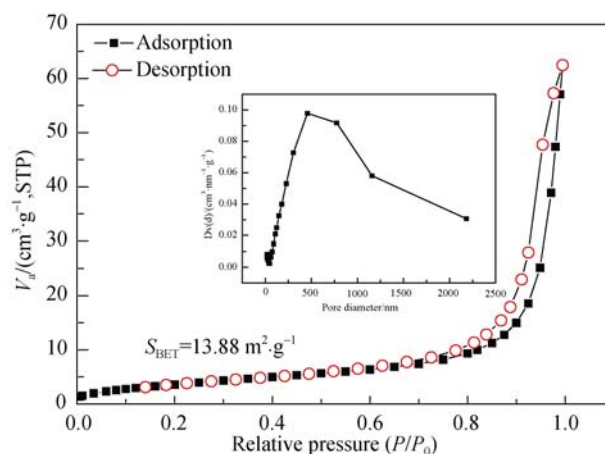


图7 Zn_2GeO_4 微米球材料吸附脱附等温线及孔径分布图
Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms of Zn_2GeO_4 microspheres and the corresponding pore size distribution derived from the desorption isotherm

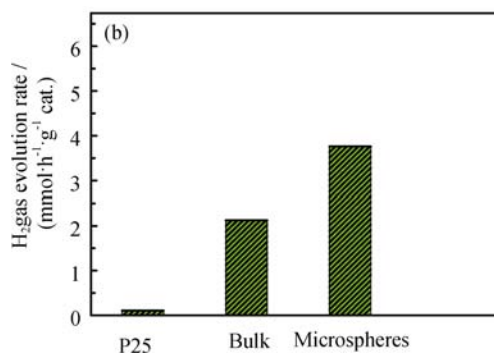


图8 (a)紫外光照下样品的光催化产氢量和(b)在水溶液和甲醇体系中产氢的速率

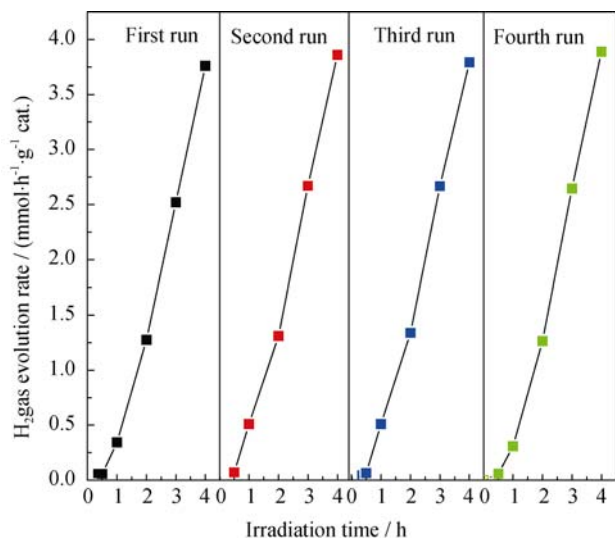
Fig. 8 (a) Photocatalytic hydrogen evolution and (b) hydrogen evolution rate from an aqueous methanol solution over various photocatalysts under exposure to UV light

Catalyst amount: 0.075 g; H_2O volume: 75 mL; CH_3OH volume: 5 mL

表 1 近期报道的 Zn_2GeO_4 光催化材料在甲醇-水体系中紫外灯光照下的分解水产氢速率

Table 1 Hydrogen evolution rate of some recently-reported methanol-water solutions under exposure to UV light

Material	Prepare method	Energy gap /eV	photosource (UV-irradiation)	H_2 evolution rate ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Reference
Zn_2GeO_4 microspheres	Microwave-hydrothermal,urea	4.45	125 W Hg	3.76	In this work
Zn_2GeO_4 nanobundles	Hydrothermal,triethanolamine	4.67	300 W Xe	4.90	[1]
Zn_2GeO_4 nanorods	Microwave-hydrothermal	4.26	125 W Hg	6.24	[1]
Zn_2GeO_4 hollow spheres	Hydrothermal, triethanolamine, Sodium hydrate	4.59	500 W Xe	6.23	[28]
Zn_2GeO_4 nanopowder	Hydrothermal	4.77	150 W Hg	0.43	[29]

图 9 Zn_2GeO_4 光催化产氢的循环实验Fig. 9 Photocatalytic hydrogen evolution cycling tests of Zn_2GeO_4

3 结论

1) 以醋酸锌、氧化锆和尿素为原料, 采用微波辅助水热法快速制备形貌新颖的 Zn_2GeO_4 微米球。该微米球由宽度和厚度分别为 20~50 nm 和 10~20 nm 的纳米片组成。

2) 乙酸锌和氧化锆的摩尔比为 6:2, 尿素用量为 3.604g, 170℃微波加热反应 10 min 制备得到的产物光催化活性最高。

3) 研究结果表明, 在紫外光辐射下, 在甲醇体系中的光解水产氢速率可达到 3.76 $\text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 与传统固相合成法相比, 该材料具有良好的催化活性及稳定性。微波法合成能缩短反应时间, 提高合成效率, 是一种环境友好的合成方法。

参考文献:

[1] LIANG J, XU J, GU Q, *et al.* A novel Zn_2GeO_4 superstructure for

effective photocatalytic hydrogen generation. *J. Mater. Chem.*, 2013, **1**(26): 7798–7805.

[2] YI R, FENG J K, LV D P, *et al.* Amorphous Zn_2GeO_4 nanoparticles as anodes with high reversible capacity and long cycling life for Li-ion batteries. *NanoEnergy*, 2013, **2**(4): 498–504.

[3] GU Z J, LIU F, LI X F, *et al.* Luminescent Zn_2GeO_4 nanorod arrays and nanowires. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2013, **15**(20): 7488–7493.

[4] HE H L, ZHANG Y H, PAN Q W, *et al.* Controllable synthesis of Zn_2GeO_4 :Eu nanocrystals with multi-color emission for white light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(21):5419–5429.

[5] GAO G J, PENG M Y, WONDRAZCEK L, Spectral shifting and NIR down-conversion in $\text{Bi}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Zn_2GeO_4 . *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(38): 8083–8088.

[6] ZHAO W W, ZHANG C, SHI Y M, *et al.* Self-assembled synthesis of hierarchical Zn_2GeO_4 core-shell microspheres with enhanced photocatalytic activity. *DaltonTrans*, 2015, **44**(1): 75–82.

[7] WANG W, HE J J, CUI F Y, *et al.* Preparation of $\text{Ag}_2\text{O} / \text{TiO}_2$ nanowires heterojunction and their photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Chem. J. Chinese Universities*, 2015, **36**(7): 1367–1371.

[8] WANG T, LIU Q, LI G, *et al.* Hydrothermal control growth of Zn_2GeO_4 -diethylenetriamine 3D dumbbell-like nanobundles. *Cryst-EngCom*, 2014, **16**(15): 3222–3227.

[9] YU X Z, SHU W Y, JUN Z, *et al.* The study of oxygen ion motion in Zn_2GeO_4 by Raman spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2015, **274**: 12–16.

[10] YANG M, JI Y, LIU W, *et al.* Facile microwave-assisted synthesis and effective photocatalytic hydrogen generation of Zn_2GeO_4 with different morphology. *RSC Adv.*, 2014, **4**(29): 15048–15054.

[11] YAN C Y, LEE P S. Crystallographic alignment of ZnO nanorod arrays on Zn_2GeO_4 nanocrystals: promising lattice-matched substrates. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(1): 265–268.

[12] TSAIA M Y, HUANG S H, PERNG T P, *et al.* Low temperature synthesis of Zn_2GeO_4 nanorods and their photoluminescence. *J. Lumin.*, 2013, **136**: 322–327.

- [13] LU Y, YANG M, YANG B, *et al.* Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{SrWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanowires and their luminescence properties. *Chem. J. Chinese Universities*, 2015, **31(2)**: 175–178.
- [14] CHEN F, SUN T W, QI C, *et al.* Microwave-assisted solvothermal synthesis of calcium phosphate microspheres and Polyhedra. *J. Inorg. Mater.*, **2014**, **29(7)**: 776–780.
- [15] ZHANG J C, WANG X F, ZHANG X H, *et al.* Microwave synthesis of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals and their near-infrared luminescent properties with lanthanide ion doping (Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}). *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14(11)**: 1723–1727.
- [16] ZHANG W X, WANG Q, REN X B, *et al.* Microwave synthesis and electrochemical property of one dimensional nanostructured MnO_2 . *Chem. J. Chinese Universities*, 2008, **29(10)**: 2025–2028.
- [17] GUO X, LIN S Y, QIN K, *et al.* Controllable detemplation of nanozeolites and research of molecular diffusing limitation. *Chem. J. Chinese Universities*, 2015, **36(4)**: 713–719.
- [18] LIU J, ZHANG G K, YU J C, *et al.* In situ synthesis of Zn_2GeO_4 hollow spheres and their enhanced photocatalytic activity for the degradation of antibiotic metronidazole. *Dalton Trans*, 2013, **42(14)**: 5092–5099.
- [19] NERIA I S, KOLEN'KO Y V, LEBEDEV O I, *et al.* An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis. *Crystal. Growth Des.*, 2009, **9(1)**: 466–474.
- [20] BAGHBANZADEH M, CARBONE L G, COZZOLI P D, *et al.* Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50(48)**: 11312–11359.
- [21] YAN S C, WAN L J, LI Z S, *et al.* Structural, vibrational and luminescence properties of longitudinal twinning Zn_2GeO_4 nanowires. *Chem. Commun.*, 2011, **47(19)**: 5632–5634.
- [22] WANG T, LIU Q, LI GAO, *et al.* Hydrothermal control growth of Zn_2GeO_4 -diethylenetriamine 3D dumbbell-like nanobundles. *CrystEngComm.*, 2014, **16(15)**: 3222–3227.
- [23] CHEN F, SUN T W, QI C, *et al.* Microwave-assisted solvothermal synthesis of calcium phosphate microspheres and polyhedra. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29(7)**: 776–780.
- [24] DU S. Q, YUAN Y. F, TU W. X, Microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of Zn_2GeO_4 nanoribbons. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2013, **29(9)**: 2062–2068.
- [25] ROBERT S, SEBASTIAN L, MILOS R F, *et al.* Photocatalytic generation of hydrogen from water under aerobic conditions. *ChemSusChem.*, 2014, **7(11)**: 1614–1621.
- [26] YAN C L, XUE D F. Room temperature fabrication of hollow ZnS and ZnO architectures by a sacrificial template route. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(14)**: 7102–7106.
- [27] ZHANG N, OUYANG S X, KAKO T, Synthesis of hierarchical $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$ hollow spheres for enhanced photocatalytic property. *Chem. Commun*, 2012, **48(79)**: 9894–9896.
- [28] CHEN C, WANG Z Y. Synthesis and crystal growth mechanism of titanium dioxide nanorods. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27(1)**: 45–48.
- [29] LIANG J, XU J, LONG J L, *et al.* Self-assembled micro/nanostructured Zn_2GeO_4 hollow spheres: direct synthesis and enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(36)**: 10622–10625.
- [30] LIN K Y, MA B J, SU W G, *et al.* Improved photocatalytic hydrogen generation on Zn_2GeO_4 nanorods with high crystallinity. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **286**: 61–65.
- [31] ZHAO J J, SHEN J, ZOU L P, *et al.* A low-cost preparation of SiO_2 aerogel monoliths from silica sol. *J. Inorg. Mater.*, 2015, **30(10)**: 1081–1084.