

Ag/ZnO 复合中空材料的制备及光催化降解罗丹明 B

杨为森 简绍菊 左 甜 林维晟

(武夷学院生态与资源工程学院,福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷山 354300)

摘 要 以脱脂棉纤维为模板,二水醋酸锌和硝酸银为原料,利用模板法制备了 Ag/ZnO 复合材料,通过 SEM、FT-IR、XRD 技术对样品形貌和结构进行了分析。在紫外灯照射下,以罗丹明 B 染料溶液为目标降解物,探究了浸泡时间和 Ag 掺杂量对 Ag/ZnO 复合材料催化性能的影响。实验结果表明,复合材料保持了模板物的纤维形貌,呈中空结构;浸泡时间和 Ag 掺杂量对 Ag/ZnO 复合材料的催化性能影响显著。模板物浸泡 2h 后于 700℃ 煅烧 2h 制备的 Ag 掺杂为 1.0%(mol,摩尔百分含量)的 Ag/ZnO 复合材料对 100mL 10mg/L 罗丹明 B 的降解率高达 99%,且具有良好的重复使用性能。

关键词 Ag/ZnO,模板法,罗丹明

Preparation of Ag/ZnO composite hollow material and photocatalytic degradation for Rhodamine B

Yang Weisen Jian Shaoju Zuo Tian Lin Weisheng

(College of Ecological and Resource Engineering, Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industriail Green Technology, Wuyi University, Wuyishan 354300)

Abstract Using defatted cotton fiber as the template, zinc acetate and silver nitrate as raw materials, Ag doped ZnO composites were prepared by template method. SEM, FT-IR, and XRD techniques were employed to characterize the morphology and structure of composites. The influence of dipping time and silver doped amount on photocatalytic performance were studied by using Rhodamine B solution as the model reaction under UV light irradiation. The experimental results showed that the composites had hollow fiber structure. The above effects had a significant impact on the catalytic performance. The catalytic activity was the best when Ag/ZnO was obtained under dipping 2h, calcined 2h at 700℃ with Ag amount of 1.0%, the degradation of 100mL Rhodamine B solution was 99%, and the composites exhibited excellent reusability.

Key words Ag/ZnO, template method, Rhodamine B

随着全球经济的快速发展,环境污染也日益加剧。其中工业废水因含有大量化学性质稳定且毒性强的有机物或染料,对人类健康和水体生物造成巨大的危害,对它的治理已成为环境污染治理的重点和难点^[1-2]。近年来,金属氧化物半导体光催化技术在工业废水治理中日益受到重视^[3-7]。ZnO 是一种新型的价格低、理化性质可调且无污染的 II-VI 族宽禁带半导体材料,在工业废水治理中具有良好的应用前景^[8]。但是 ZnO 带隙能较大,对自然光利用率低且激发态电子空穴极易复合致使光生量子效率降低,从而导致光催化活性不高,使其应用受到了一定的限制^[9]。金属 Ag 具有很强的捕获光生电子的能

力,可使 ZnO 导带上的光生量子转移至金属 Ag 上,能有效的提高 ZnO 光生量子效率,从而提高 ZnO 的光催化效率^[10-11]。为此本研究用模板法将金属 Ag 掺杂到 ZnO 中制备具有中空结构的 Ag/ZnO 复合材料,以罗丹明 B 染料为目标降解物,研究了浸泡时间和 Ag 掺杂量对复合材料紫外光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水合乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银 (AgNO_3 , 化学纯),均为分析纯,国药集团化学试剂

基金项目:福建省科技厅资助项目(JK2011058);福建省大学生创新创业训练项目(201510397033);武夷学院一般项目(XL201301);武夷学院校级科研基金(XL201402)

作者简介:杨为森(1983-),男,博士,讲师,主要研究方向为纳米材料和有机合成。

实业有限公司;无水乙醇(C_2H_5OH ,化学纯),上海展云化工实业有限公司。

紫外-可见光光度计(UV-1100D),上海美普达仪器实业有限公司;高温箱式电阻炉(KSL-1200X),安徽合肥科晶材料科技实业有限公司;低速离心机(SC-06),安徽中佳科学仪器实业有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, AVATAR330),美国 Thermo Nicolet 公司;同步热分析仪(SDT Q600),美国 AT 公司;扫描电子显微镜(SEM, VEGA3 00U),捷克 Tescan 公司;X-ray 衍射仪(D5000),德国 Siemens 公司。

1.2 Ag/ZnO 复合中空材料的制备

将一定量的 $Zn(OAC)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $AgNO_3$ 加入到 75mL 无水乙醇中,于 50℃ 水浴下避光磁力搅拌 60min,使其完全溶解得到均匀的盐溶液。称取 1.5000g 干燥疏松的脱脂棉在该盐溶液中浸泡一定时间,室温下自然干燥,即得前驱物 $AgNO_3/Zn(OAC)_2$ /脱脂棉。将前驱物置于马弗炉中在空气氛围内以 10℃/min 的升温速率至 700℃ 煅烧 2h,冷却至室温得到 Ag/ZnO 复合中空材料。探究浸泡时间和 Ag 掺杂量对 Ag/ZnO 复合中空材料光催化活性的影响。浸泡时间分别为 1、2、3 和 4h,Ag 掺杂量分别为 0%(mol,摩尔百分数,下同)、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%和 1.0%。

1.3 光催化性能测试

称取 40.0mg Ag/ZnO 复合中空材料加到 100mL 浓度为 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中,避光磁力搅拌 40min,在吸附-脱附平衡后,每隔 30min 取样,离心分离后取上层清液测定吸光度值,按照式(1)计算降解率。

$$\text{降解率} = C_t/C_0 \quad (1)$$

式中, C_t 为 t 时刻罗丹明 B 溶液的浓度, mg/L; C_0 为罗丹明 B 溶液的初始浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 为 Ag 掺杂量为 1.0% 的 $AgNO_3/Zn(OAC)_2$ /脱脂棉的 TG 曲线图。从图可以看出,前驱体的热分解反应分四个阶段进行,第一阶段是前驱物中残留的乙醇和水在 100℃ 附近挥发;第二阶段是脱脂棉纤维侧链在 200℃ 左右发生断裂和分解;第三阶段是 $Zn(OAC)_2$ 在 370℃ 之前全部分解;第四阶段是在 370~500℃ 温度范围内, $AgNO_3$ 的分解和纤维主链断裂分解;500℃ 以后样品质量损失

趋于稳定,说明 $AgNO_3$ 和 $Zn(OAC)_2$ 已分解完全且脱脂棉模板已完全除去,剩下产物为 Ag/ZnO。

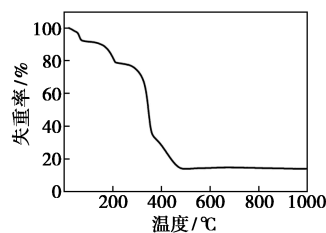


图 1 Ag 掺杂量为 1.0% 的 $AgNO_3/Zn(OAC)_2$ /脱脂棉的 TG 曲线图

2.2 SEM 分析

图 2 为 700℃ 煅烧 2h 制得的 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料的 SEM 图。从图中可看出,前驱体在空气氛围中于 700℃ 下煅烧 2h 之后脱脂棉模板已经完全去除,得到的 Ag/ZnO 复合材料保留了模板原有的纤维形态,呈中空结构,中空复合材料壁是由大量的纳米颗粒堆积而成的。这种中空结构有利于复合材料对染料分子的吸附,提高染料与催化剂的接触面积从而改善 ZnO 的光催化性能^[12-13]。

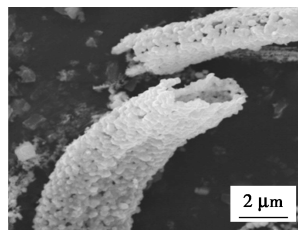


图 2 700℃ 煅烧 2h 制得的 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料的 SEM 图

2.3 XRD 分析

图 3 为 700℃ 煅烧制得的不同 Ag 含量 Ag/ZnO 复合材料的 XRD 谱图。由图可知,曲线在 $2\theta=31.6^\circ$ 、 34.4° 、 36.2° 、 47.7° 、 56.7° 、 62.8° 、 66.5° 、 67.9° 和 69.2° 处出现了六方晶系钅钅矿结构的 ZnO 的衍

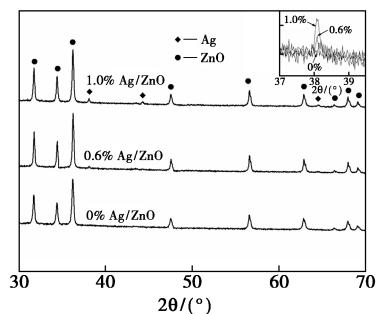


图 3 700℃ 煅烧制得的不同 Ag 含量 Ag/ZnO 复合材料的 XRD 谱图

射峰(与标准卡片 PDF NO. 65-3411 一致);除此之外还在 $2\theta=38.1$ 、 44.3 和 64.4° 处出现了 3 个属于面立方相金属银的晶面衍射峰,且衍射峰的强度随着 Ag 掺杂量的升高而逐渐增强。由于 Ag^+ 的原子半径(122pm)大于 Zn^{2+} 的半径(74pm),不能进行晶格取代,只能沉积在 ZnO 的表面,所以 Ag 的掺入并没有使 ZnO 的衍射峰强度和位置发现明显变化。

2.4 Ag/ZnO 复合中空材料的光催化降解性能分析

2.4.1 对照实验

Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料在自然光和紫外光照射下对罗丹明 B 的降解曲线见图 4。由图可知,在太阳光和 155W 紫外灯下,罗丹明 B 的基本没有自降解,说明罗丹明 B 分子对太阳光和紫外光是比较稳定的。在太阳光和紫外光照射 180min 后,Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解率分别为 68% 和 99%,光源对催化剂的催化活性影响显著。主要是因为 ZnO 晶体是宽禁带材料,只能吸收利用波长较短的紫外光,而对太阳光中的波长较长的可见光利用率较低。由此可知,紫外光和催化剂是罗丹明 B 降解的两个不可或缺的因素。

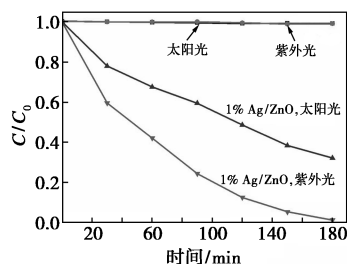


图 4 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料在自然光和紫外光照射下对罗丹明 B 的降解曲线图

2.4.2 浸泡时间的影响

图 5 为不同浸泡时间制得的 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料在紫外灯照射下对罗丹明 B 的降解曲线图。由图可知,浸泡时间对样品的光催化性能影响显著。浸泡 1、2、3 和 4h 制得的催化剂,在紫外光照射 180min 后,对罗丹明 B 的降解率分别为 84%、99%、93% 和 91%,可见,最佳浸泡时间为 2h。主要原因可能是模板物浸泡 1h 时,盐没有充分的吸附在脱脂棉上,导致模板煅烧之后 Ag 含量低,没有足够的 Ag 作为电子陷阱来抑制光生电子-空穴对的复合,因此光催化活性相对较低;而当浸泡时间大于 2h 时,模板物上沉积的盐过多,模板物去除之后 ZnO 的表面被大量的 Ag 占,降低了

ZnO 与染料分子的接触面积,反而增加了电子和空穴对的复合,使复合材料的光催化活性降低^[14]。

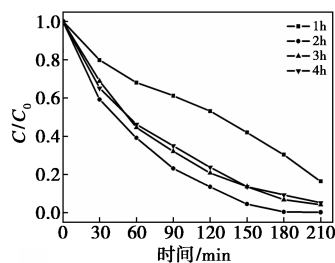


图 5 不同浸泡时间制得的 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解曲线图

2.4.3 Ag 掺杂量的影响

掺杂量对复合材料的光催化活性有显著影响,图 6 为不同 Ag 掺杂量的 Ag/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解曲线图。由图可知,在紫外灯照射 180min 后,纯 ZnO 对罗丹明 B 的降解率为 80%,Ag 掺杂量为 1.0% 的 ZnO 的对罗丹明 B 的降解速率最快、降解率高达 99%,且降解率和降解速率都随着 Ag 掺杂量的增加而呈增加趋势,Ag 的掺入能有效提高 ZnO 的光催化性能。这是由于金属 Ag 的等离子共振效应促进了 ZnO 对可见光的吸收^[15];另外,单质 Ag 的费米能级比 ZnO 的更低,ZnO 导带电子能够向单质 Ag 转移,使 Ag 外层电子云密度增加,而 O 原子与 Zn 原子的外层电子云密度降低,电子重新分布,使光生电子和空穴对的复合率降低^[16],从而提高 ZnO 光催化活性。

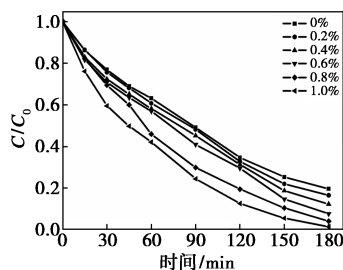


图 6 不同 Ag 掺杂量 Ag/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解曲线图

2.4.4 Ag/ZnO 复合材料的重复性能分析

图 7 为 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料对罗丹明 B 染料溶液降解的重复使用性能曲线图。由图可知,样品在回收重复使用 3 次后,其催化活性略有降低,但对罗丹明 B 染料的降解率仍保持在 94% 以上,这表明 Ag/ZnO 复合材料具有很高的光催化活性和稳定性,可多次重复使用,具有很高的潜在用途。

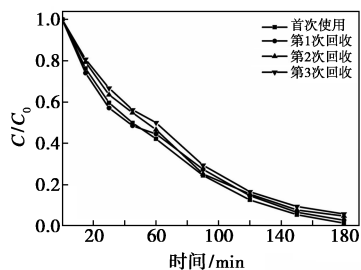


图7 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料的重复使用性能曲线图

3 结论

采用模板法,以 AgNO_3 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备了 Ag/ZnO 复合中空材料。模板物在盐溶液中浸泡 2h 后,在空气氛围中于 700°C 煅烧 2h 制得 Ag 掺杂量为 1.0% 的 Ag/ZnO 复合材料,在紫外光照射 180min 后对罗丹明 B 的降解率高达 99%,Ag 的掺入能有效改善 ZnO 的催化活性,且该催化剂性能稳定,具有较好的重复使用性。

参考文献

- [1] Mohamed R M, Shironita S, Mori K, et al. Effect of metal deposition on the photocatalytic activity of titania-silica for the removal of 2-propanol diluted in water [J]. Res Chem Intermed, 2009, 35(3): 305-312.
- [2] Ohtani B. Preparing articles on photocatalysis-beyond the illusions, misconceptions, and speculation [J]. Chem Lett, 2008, 37(3): 216-229.
- [3] Marion L, Reinhard N. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(24): 5342-5347.
- [4] Georgekutty R, Seery M K, Pillai S C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(35): 13563-13570.
- [5] 欧阳林莉, 肖奇, 王志坚, 等. 有机污水处理方法研究进展 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(4): 34-37.
- [6] 刘艳, 夏宁, 陈日耀, 等. 静电纺丝法制备 ZnO 纳米纤维及其光催化性能的研究 [J]. 福建师范大学学报 (自然科学版), 2008, 24(1): 66-69.
- [7] Yu C L, Fan C F, Yu J M. Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation [J]. Mater Res Bull, 2011, 46(1): 140-146.
- [8] Kinuyo K, Manabu K, Yoshiyuki Y, et al. Photoreduction of Ag ion on ZnO single crystal [J]. Applied Surface Science, 2002, 189(3/4): 265-270.
- [9] Parida K M, Dash S S, Das D P. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods [J]. J Coll Inter Sci, 2006, 298(2): 787-793.
- [10] Stroyuk A L, Shvalagin V V, Kuchmii S Ya. Photochemical synthesis, spectral-optical and electrophysical properties of composite nanoparticles of ZnO/Ag [J]. Theoretical and Experimental Chemistry, 2004, 40(2): 98-104.
- [11] Ma C M, Ku Y, Kuo Y L, et al. Effects of silver on the photocatalytic degradation of gaseous isopropanol [J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 197(1-4): 313-321.
- [12] Zheng T, Tian Z, Su B T, et al. Facile method to prepare TiO_2 hollow fiber materials via replication of cotton fiber [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(3): 1391-1395.
- [13] 田泽, 郑焘, 许晶晶, 等. SnO_2/ZnO 复合中空纤维材料的制备及其光催化性能 [J]. 化学试剂, 2012, 34(5): 444-448.
- [14] Bae E Y, Choi W Y. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/ TiO_2 under visible light [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1): 147-152.
- [15] Yu J G, Xiong J F, Cheng B, et al. Fabrication and characterization of Ag- TiO_2 multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 60(3/4): 211-221.
- [16] 任学昌, 史载锋, 孔令仁. TiO_2 薄膜的 Ag 改性及光催化活性 [J]. 催化学报, 2006, 27(9): 815-822.

收稿日期: 2017-01-02

汉能薄膜太阳能技术打破三项世界纪录

近日,汉能公司的薄膜太阳能技术在光电转化率方面打破了三项世界纪录,使中国企业在该领域保持了国际领先优势。

据悉,汉能子公司 Alta Devices 制备的单结砷化镓 GaAs 薄膜太阳能组件,经过国际权威机构认证,其光电转化效率达到 25.1%,创下最新世界纪录。子公司 Solibro 制造的玻璃基大面积铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜组件转化率达到 18.7%;子公司 MiaSole 依靠溅射法制造的柔性铜铟镓硒薄膜组件,转化率达到 17.88%,均为目前全球最高水平。

汉能把砷化镓薄膜太阳能电池应用在无人机上,研发出了世界上航时最长的工业级太阳能无人机。常规纯电池动力无人机续航时间为 1.5~2h,作业范围在 200km 以内,而汉能的 4.4 固定翼无人机可将续航时间延长到 6~10h,将作业范围扩展到 400~700km。

薄膜太阳能具有“高科技+能源”的双重属性,属于新一代太阳能发电技术。而薄膜太阳能技术通过与储能、控制、信息通信等技术有机结合,可为人们提供可移动、智能化、网络化的能源供应解决方案,实现能源可移动、全天候、高效率供应。

(新型)