

Ag-ZnO 的制备及其光催化性能研究进展

朱晓东^{1,2} 刘 辉¹ 王 晶¹ 徐 立¹ 冯 威^{1,2*}

(1.成都大学机械工程学院,成都 610106;2.成都大学高等研究院,成都 610106)

摘 要 ZnO 因其具有较高的紫外光催化活性、无毒、价廉而受到人们的广泛关注。但 ZnO 带隙较宽,只能在波长较短的紫外光照射下才能被激发,ZnO 量子产率较低,光生载流子复合率较高,限制了 ZnO 在光催化领域的应用。采用 Ag 修饰可以显著地提高 ZnO 光催化性能,根据 Ag-ZnO 的不同制备方法进行了分类,综述了国内外 Ag-ZnO 复合材料的制备工艺及其光催化性能研究的最新成果。

关键词 Ag-ZnO,制备,光催化性能,进展

Research progress on preparation and photocatalytic performance of Ag-ZnO

Zhu Xiaodong^{1,2} Liu Hui¹ Wang Jing¹ Xu Li¹ Feng Wei^{1,2}

(1.College of Mechanical Engineering,Chengdu University,Chengdu 610106;
2.Advanced Research Institute,Chengdu University,Chengdu 610106)

Abstract ZnO has attracted wide attention because of its high UV photocatalytic activity,non-toxicity and low cost.However,ZnO has a wide band gap and can only be excited under the irradiation of short-wavelength ultraviolet light.The quantum yield of ZnO is low and the photo-generated carrier recombination rate is high,which limits the application of ZnO in photocatalysis.The modification of Ag can significantly improve the photocatalytic performance of ZnO.According to the different preparation methods,Ag-ZnO composites was classified,and summarized the latest research results on the preparation process and photocatalytic performance of Ag-ZnO composites both domestic and overseas.

Key words Ag-ZnO,preparation,photocatalytic performance,progress

近年来,光催化快速发展,利用该技术降解污染物是环保领域的一大研究热点^[1-4]。在众多的光催化剂及其衍生复合材料中,ZnO 由于其优异的化学稳定性、较高的光催化活性、较低的成本等优点广泛地应用于降解有机污染物^[5-9]。在将 ZnO 实际应用于光催化降解过程中也存在一些问题,例如禁带宽度较宽(3.37eV),只能在波长较短的紫外光照射下才能被激发,而紫外光在太阳光中含量不足 5%,因此太阳能利用率很低^[10-11];另一方面,ZnO 中光生电子与空穴复合率较高,量子效率较低,影响其光催化活性^[12-13]。为了提高 ZnO 的光催化效率,对其进行改性十分必要。主要的改性方法有离子掺

杂^[14-15]、半导体复合^[16-17]和贵金属沉积^[18-19]等。贵金属沉积到 ZnO 颗粒表面形成异质结构,光生电子可以迅速地转移到贵金属表面,有利于光生载流子的分离;贵金属沉积还能减小 ZnO 的禁带宽度,提高光源利用率,因此能有效地提高 ZnO 的光催化性能。在贵金属中,Ag 的成本相对较低,来源广泛,在贵金属沉积改性 ZnO 中受到了广泛的研究^[12,20-25]。

Ag-ZnO 复合材料的制备方法有很多,不同的制备方法制得的复合材料晶体结构、形貌、光学性能、光催化效率等都有所差异。因此,笔者按制备方法进行分类,综述了国内外 Ag-ZnO 复合材料的光催化性能研究进展。

基金项目:四川省应用基础研究项目(19YY0664);成都大学大学生创新训练计划孵化培育项目(CDU-CX-2019015 和 CDU-CX-2019020);成都大学教改项目(cdjgb2017103)

作者简介:朱晓东(1984-),男,博士研究生,副教授,主要从事光催化材料的制备与研究。

联系人:冯威,教授。

1 溶胶-凝胶法制备 Ag-ZnO 复合材料及其性能研究

溶胶-凝胶法由于操作简便、设备简单、产物纯度较高且易于掺杂等优点而被广泛适用于纳米光催化剂的制备^[5,15]。Praveen 等^[20]以醋酸锌、硝酸银为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 Ag-ZnO 纳米颗粒;X 射线衍射(XRD)与扫描电镜(SEM)结果表明 Ag 修饰对晶体结构、晶粒尺寸以及表面形貌无明显影响,但 Ag-ZnO 禁带宽度明显减小,吸收边发生了明显的红移;对亚甲基蓝(MB)的降解实验表明,所有浓度 Ag-ZnO 的光催化效率均高于纯 ZnO,0.1% Ag-ZnO(wt,质量分数,下同)对 MB 的降解率最高;Cr⁶⁺的降解实验显示 0.5% Ag-ZnO 降解率最高。Bouazid 等^[21]采用溶胶-凝胶法制备了介孔 Ag-ZnO,XRD 与 X 射线光电子能谱(XPS)测试结果表明 Ag 以单质形式存在,沉积在 ZnO 颗粒表面;漫反射光谱(DRS)测试结果表明纯介孔 ZnO 禁带宽度为 3.1eV,Ag-ZnO 禁带宽度随 Ag 浓度增加而减小,荧光光谱(PL)测试表明 Ag 加入后峰强度降低,Ag 浓度越高,峰强度越小,DRS 与 PL 结果显示高浓度的 Ag 有利于减小禁带宽度以及抑制光生电子与空穴的复合;光催化结果显示纯介孔 ZnO 反应 150min 后对 MB 的降解率为 70%,Ag-ZnO 降解率均高于纯 ZnO,10% Ag-ZnO 对 MB 完全降解,显示出在可见光下良好的光催化活性。值得注意的是,在其他报道中发现 Ag 加入量过高时,Ag 沉积在表面会阻碍光源的吸收以及会成为光生电子与空穴的复合中心,因此降低光催化性能^[4]。Bouazid 等^[21]研究则表明 Ag 浓度越高,光催化性能越高,他们认为纳米 Ag 颗粒在表面均匀分布有利于光生电子的转移,是提高光催化性能的关键。

ZnO 纳米颗粒用于污染物降解存在难以回收的问题,因此将 ZnO 颗粒负载在基体上,形成薄膜可以有效地进行回收。Abdelsamad 等^[22]首先采用溶胶-凝胶法制备了 Ag-ZnO 溶胶,然后利用旋转涂覆技术将溶胶沉积在玻璃基体上,热处理后制得 Ag-ZnO 薄膜。Ag 加入后,薄膜对 3 种染料的降解率均比纯 ZnO 薄膜有所提高;XRD 测试表明 Ag 以单质的形式存在,形成了 Ag-ZnO 异质结构,能够有效地促进光生电子空穴的分离,提高载流子寿命,有助于提高光催化效率;另一方面,对薄膜进行透过率测试表明 Ag 加入后引起了红移,ZnO 的禁带宽度由 3.3eV 减小到 3.21eV,光源吸收的增加也是提

高光催化效率的一个因素。

2 水热法制备 Ag-ZnO 复合材料及其性能研究

水热法制备 ZnO 易于控制其形貌,制备出光催化活性较高的光催化剂,因此受到了广泛研究,采用水热制备 Ag-ZnO 复合材料常见的形貌有花朵状^[23-24]、纳米球^[25]和纳米棒^[26]等。赵晓华等^[23]以硝酸银为 Ag 原料,加上硝酸锌、柠檬酸钠与氢氧化钠,在低温 100℃ 条件下水热合成了片花状 Ag-ZnO 复合光催化剂。在模拟太阳光下对活性黑 GR 染料的降解实验表明 Ag-ZnO 的光催化活性较纯 ZnO 有大幅度提升,当 Ag 质量分数为 4% 时,Ag-ZnO 有最大的降解率,60min 后对染料的降解率达到 100%,其一级反应速率常数为纯 ZnO 的 5.7 倍。DRS 结果表明随 Ag 含量的提高,ZnO 禁带宽度由 3.20eV 逐渐减小至 3.01eV;PL 测试结果显示 Ag 加入后,PL 光谱强度明显下降,且随 Ag 浓度增加强度减小,当质量分数为 4% 时,PL 光谱强度最低,为 5% 时,PL 光谱强度又有所增强;而光降解实验结果证实光催化活性大小顺序 4% Ag-ZnO > 5% Ag-ZnO > 3% Ag-ZnO > 2% Ag-ZnO > 1% Ag-ZnO > 纯 ZnO,与 PL 光谱强度一致。该方法制备 Ag-ZnO 操作简单、产率较高、绿色环保,且制得的光催化剂在模拟太阳光下有较好的光催化活性,是一种经济可行的制备方法。Liu 等^[25]采用微波辅助与水热结合的方法制得了 Ag-ZnO 微球,球体直径大约在 1μm,XRD 与透射电镜(TEM)结果证实 Ag 单质颗粒沉积在 ZnO 微球上,能有效地抑制光生电子空穴的复合,紫外光照射下对罗丹明 B(RhB)的降解实验表明 Ag 加入后,降解速度明显提高,一级反应速率常数由 0.0155min⁻¹ 提高至 0.0448min⁻¹,90min 后对 RhB 几乎完全降解;他们还进一步进行了可见光光催化实验,结果表明纯 ZnO 在反应 3h 的降解率为 30%,而 Ag-ZnO 的降解率最高达 97%,实现了在可见光条件下较高的降解效率;他们认为 Ag 加入后使 ZnO 在可见光区域的吸收明显增加是提高光催化活性的主要原因。利用水热法合成具有不同形貌的 Ag-ZnO 也有报道,Muñoz-Fernandez 等^[27]分别采用硝酸锌、醋酸锌、乙酰丙酮锌为前驱体,并利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂控制光催化剂的形貌、颗粒大小以及分布,采用水热法合成了 Ag-ZnO 纳米材料。SEM 结果表明前驱体以及表面活性剂对 Ag-ZnO 形貌都有影响,

以硝酸锌为原料时,未加表面活性剂 PVP 时,Ag-ZnO 为圆锥凌锥形貌,加 PVP 后呈现棱柱形貌;以醋酸锌为原料时,未加 PVP 时呈现块状,加 PVP 则多数颗粒为类球形;以乙酰丙酮锌为原料时,无论添加 PVP 与否,颗粒均出现了较为严重的团聚,且尺寸分布不均匀;BET 测试结果表明添加 PVP 后,Ag-ZnO 的比表面积均有所增加,其中以乙酰丙酮锌为前驱体加入 PVP 制得的样品比表面积最高,达到 $136.9 \text{ m}^2/\text{g}$,对 MB 的降解实验证实乙酰丙酮锌为前驱体加入 PVP 制得的 Ag-ZnO 具有最好的光催化活性,这是由于比表面积远大于其他几组样品,大的比表面积有利于光源的吸收以及提供更多的反应点位。

3 共沉淀法制备 Ag-ZnO 复合材料及其性能研究

共沉淀法制得的粉体材料纯度高,颗粒均匀细小,在以 ZnO 为基体的光催化材料制备领域得到了广泛的应用^[28-30]。Lam 等^[28]采用共沉淀法制备了花朵状 ZnO,并进行 Ag 沉积改性,形成了 Ag-ZnO 异质结构,光催化实验结果表明,Ag 改性提高了 ZnO 在可见光下的光催化性能;并且 Ag 浓度对光催化活性有较大影响,5% Ag-ZnO 显示了最好的光催化效果,4h 后对 FG 染料的降解率达到 88%,一级反应速率常数为纯 ZnO 的 1.6 倍,商业 P25 的 1.9 倍,显示出良好的光催化活性。Ag 加入后可见光光催化性能提高主要源于 Ag-ZnO 较纯 ZnO 红移,增加了光源的吸收。共沉淀法与其他方法相结合,可以制备出光催化性能优异,可重复使用的光催化复合材料。刘胜楠等^[29]以硝酸锌为原料,采用沉淀法合成了六方纤锌矿型海绵状纳米 ZnO 晶体。然后将已经制备好的 Ag_2O 负载到 ZnO 颗粒表面,制得了不同 Ag/Zn 原子百分比的复合材料。光催化实验结果表明,纳米 Ag_2O 粒子复合后的催化剂对 HCHO 的去除效果均比纯 ZnO 好,经过 90min 的可见光光照后 HCHO 降解率最高可达 85%,而纯 ZnO 降解率仅为 15%。光催化活性提高的主要原因是负载的纳米 Ag_2O 粒子可以成为捕捉光生电子的中心,从而抑制了光生电子和空穴复合率,有效地提高了光催化效果。 Ag_2O 负载量对光催化剂活性有重要影响,当 Ag/Zn 摩尔比为 1:20 时,为最佳负载量,Ag 含量过高时,会降低光催化降解效率,这是由于负载过量的纳米 Ag_2O 粒子聚集在一起会形成新的复合中心,使光生电子与光生空穴复合增

加;另一方面,过量的 Ag_2O 颗粒覆盖在 ZnO 表面会影响光催化剂对光源的吸收不利于光催化反应的进行。光催化剂重复实验表明 5 次实验后,降解率仍然在 80% 以上,保持了较好的光催化活性。

4 其他方法制备 Ag-ZnO 复合材料及其性能研究

除了以上 3 种制备方法,Ag-ZnO 复合材料的制备工艺还包括模板法^[31]、静电纺丝法^[6]和电沉积法^[32]等。模板法制备的 Ag-ZnO 催化剂性能稳定,具有较好的重复使用性。杨为森等^[31]采用模板法制备了 Ag-ZnO 复合中空材料。XRD 结果表明衍射峰的强度随着 Ag 掺杂量的升高而逐渐增强,Ag 的掺入并没有使 ZnO 的衍射峰强度和位置发现明显变化。光催化实验结果表明,在紫外灯照射 180min 后,Ag 掺杂量为 1% (原子分数) 的 ZnO 对 RhB 的降解速率最快、降解率高达 99%,且降解率都随着 Ag 掺杂量的增加而增加,Ag 的掺入能有效地提高 ZnO 的光催化性能,这是因为金属 Ag 的等离子共振效应促进了 ZnO 对可见光的吸收;采用模板法制备的 Ag-ZnO 重复使用 4 次后,对 RhB 的降解率仍然高达 94%。静电纺丝法制备纳米材料具有独特的性能,产物比表面积大,有利于光催化降解。简绍菊等^[6]利用静电纺丝法制备了纤锌矿结构的 Ag-ZnO 复合纳米材料。光催化实验结果显示,纯 ZnO 与 6% Ag-ZnO 复合纳米纤维在紫外光照射 4h 后,对 MB 溶液的降解率分别为 59.9% 和 95.3%,光催化活性与催化速率随着 Ag 质量分数的增加而逐渐提高。一方面是由于银修饰后使部分 ZnO 晶体表面出现缺陷,在一定程度上提高了 Ag-ZnO 复合纳米纤维的表面吸附能力;另一方面,Ag 作为电子陷阱能有效地捕获光电子,提高 ZnO 对光生电子-空穴对的分离效率,从而改善了 ZnO 的光催化性能。为解决粉体光催化剂难以回收的问题,Lv 等^[32]采用电沉积法在玻璃基体上沉积了 Ag-ZnO 薄膜,与纯 ZnO 薄膜相比,XPS 测试结果表明 Ag 以单质的形式存在于薄膜之中,DRS 测试表明 Ag 的加入提高了对可见光部分的吸收,光电流实验证实了 Ag 有利于促进光生电子与空穴的分离,提高了光催化效率。

5 结语

Ag 修饰能显著地提高纯 ZnO 的光催化活性,不同制备方法得到的 Ag-ZnO 光催化性能有明显的

差异。Ag 添加量对 ZnO 光催化性能也有影响,当 Ag 浓度过大时,ZnO 的光催化活性反而会下降,这是由于过多的 Ag 覆盖在了 ZnO 表面,阻碍了对光源的吸收,因此适量 Ag 的加入更有利于 ZnO 光催化活性的提高。除此之外,不同形貌 Ag-ZnO,如颗粒、薄膜、花朵状、纳米棒及球状,光催化效率也有所差异。在 Ag-ZnO 的研究中,将 ZnO 颗粒负载在基体上,形成薄膜可以有效地进行回收,为进一步提高 ZnO 光催化剂的利用率开拓了新的思路,是未来研究的重点。

参考文献

- [1] 何登良,张蓝心,舒小元,等.纳米 ZnO/电气石复合粉体的制备及其对亚甲基蓝光催化性能的研究[J].化工新型材料,2018,46(8):93-96.
- [2] Yang Y Q, Li H X, Hou F L, et al. Facile synthesis of ZnO/Ag nanocomposites with enhanced photocatalytic properties under visible light[J]. Materials Letters, 2016, 180: 97-100.
- [3] Liang Y M, Guo N, Li L L, et al. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 32-39.
- [4] Ren C, Yang B, Wu M, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182: 123-129.
- [5] Zheng G, Shang W J, Xu L H, et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO thin films deriving from a porous structure[J]. Materials Letters, 2015, 150: 1-4.
- [6] 简绍菊,杨为森,林维晨,等. Ag 掺杂 ZnO 纳米纤维的制备及其光催化性能[J]. 现代化工, 2015, 35(10): 84-88.
- [7] Wang M, Xu J Y, Sun T M, et al. Facile photochemical synthesis of hierarchical cake-like ZnO/Ag composites with enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. Materials Letters, 2018, 219: 236-239.
- [8] Liu Y S, Liu S H, Gao W. Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: effect of reducing medium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 59-68.
- [9] Muñoz-Fernandez L, Sierra-Fernandez A, Milošević O, et al. Solvothermal synthesis of Ag/ZnO and Pt/ZnO nanocomposites and comparison of their photocatalytic behaviors on dyes degradation[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27: 983-993.
- [10] Zhang L L, Zhu D, He H X, et al. Enhanced piezo/solar-photocatalytic activity of Ag/ZnO nanotetrapods arising from the coupling of surface plasmon resonance and piezophototronic effect[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 102: 27-33.
- [11] Hou X M. ZnO/Ag heterostructured nanoassemblies: wet-chemical preparation and improved visible-light photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2015, 139: 201-204.
- [12] Deng Q, Tang H B, Liu G, et al. The fabrication and photocatalytic performances of flower-like Ag nanoparticles/ZnO nanosheets-assembled microspheres[J]. Applied Surface Science, 2015, 331: 50-57.
- [13] Zhang X D, Zhang Y X, Hou F L, et al. Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like ZnO microspheres[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 476-483.
- [14] Liu L, Liu Z W, Yang Y X, et al. Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers[J]. Ceramics International, 2018, 44: 19998-20005.
- [15] Saidani T, Saidani M, Aida M S, et al. Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. Superlattices and Microstructures, 2015, 88: 315-322.
- [16] Chang Y C. Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 538-546.
- [17] He Z M, Xia Y M, Tang B, et al. Fabrication and photocatalytic property of ZnO/Cu₂O core-shell nanocomposites[J]. Materials Letters, 2016, 184: 148-151.
- [18] Ma L, Ding S J. Synthesis of thermostable Au@ZnO core-shell nanorods with efficient visible-light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2018, 217: 255-258.
- [19] Jaramillo-Páez C A, Navio J A, Hidalgo M C, et al. ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates[J]. Catalysis Today, 2018, 313: 12-19.
- [20] Praveen R, Beutlin Chandreshia C T, Ramaraj R. Silicate sol-gel matrix stabilized ZnO-Ag nanocomposites materials and their environmental remediation applications[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6: 3702-3708.
- [21] Bouzid H, Faisal M, Harraz F A, et al. Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity[J]. Catalysis Today, 2015, 252: 20-26.
- [22] Abdelsamad A M A, Gad-Allah T A, Gad-Allah F A, et al. Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 25: 88-95.
- [23] 赵晓华,李炳鑫,魏崇,等.一步低温水热合成太阳光催化性能的片花状 Ag/ZnO[J].稀有金属,2014,38(6):1-11.
- [24] Zhao X H, Su S, Wu G L, et al. Facile synthesis of the flower-like ternary heterostructure of Ag/ZnO encapsulating carbon spheres with enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2017, 406: 254-264.
- [25] Liu H R, Hu Y C, Zhang Z X, et al. Synthesis of spherical Ag/ZnO heterostructural composites with excellent photocatalytic activity under visible light and UV irradiation[J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 644-652.
- [26] Lu J, Wang H H, Dong S J, et al. Effect of Ag shapes and surface compositions on the photocatalytic performance of Ag/ZnO nanorods[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 869-876.