

载银氧化锌纳米复合材料的制备及光学性能研究

陈茜 王琪* 王小菊 曲一飞 孙和远 刘祝兰

(南京林业大学轻工与食品学院, 南京 210037)

摘要 为了改善商业纳米氧化锌的光学性能,寻求最佳载银氧化锌的配比,对不同比例的复合材料进行研究。采用化学还原法制备纳米银,由恒温磁力搅拌将其和纳米氧化锌制成摩尔比分别为0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%的载银氧化锌纳米复合材料。通过X射线衍射仪、透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计等手段对样品进行表征。结果表明:当纳米银含量为0.5%时,复合材料光学吸收性能最佳,约为纯氧化锌的1.8倍;当纳米银含量为0.1%时,复合材料光致发光性能最佳,约为纯氧化锌的1.3倍。该制备方法成功地将纳米银负载于纳米氧化锌上,在不改变纳米氧化锌晶体结构的基础上,增加了纳米银的特征,有效地提高了纳米氧化锌的光学吸收性和光致发光性能。

关键词 纳米银, 纳米氧化锌, 光学吸收, 光致发光

Synthesis and optical property of Ag/ZnO nanocomposite

Chen Xi Wang Qi Wang Xiaoju Qu Yifei Sun Heyuan Liu Zhulan

(College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract In order to improve the optical properties of commercial zinc oxide nanoparticles (nano-ZnO) and found the best proportion of Ag/ZnO nanocomposites, Ag-doping onto ZnO, various mole% (0.05, 0.1, 0.5, 1 and 5) of silver were investigated. Silver nanoparticles (nano-Ag) were prepared by chemical reduction method, and Ag/ZnO nanocomposites with different silver contents were successfully prepared by magnetic stirring at constant temperature. The samples structure, morphology and optical properties were well-characterized by X-ray (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis) and photoluminescence (PL). The results showed that when the content of nano-Ag was 0.5%, the optical absorption property of the composite was the best, about 1.8 times that of pure nano-ZnO. When the content of nano-Ag was 0.1%, the photoluminescence property of the composite was the best, about 1.3 times that of pure nano-ZnO. The preparation method successfully loaded nano-Ag on nano-ZnO without destroying the crystal structure of nano-ZnO, and increased the characteristics of nano-Ag. The addition of nano-Ag can effectively improve the optical absorption and photoluminescence of nano-ZnO.

Key words nano-Ag, nano-ZnO, optical absorption, photoluminescence

近年来,利用纳米金属颗粒的局域表面等离子共振效应(LSPR)来提高纳米氧化锌的光学性能受到了广泛关注^[1-3]。在可见光谱显示LSPR的3种金属(金、银、铜)中,银的LSPR效率最高^[4],同时也是唯一一种LSPR可协调到可见光谱中任何波长的材料^[5],且成本低于金,稳定性优于铜。因此,本研究选用纳米银来改善纳米氧化锌的光学性能。

由于氧化锌为直接宽带隙(3.37eV)半导体,故在紫外光区域具备光学吸收特性。此外,氧化锌的激子结合能高达60MeV,远大于室温热能

(26MeV)^[6],因此,在室温条件下,给予一定强度的光源照射,可产生荧光效应。氧化锌的发光光谱由两部分构成:一是近紫外波长处的近带边(NBE)发光,源于激子辐射复合发射;另一个属于可见光波段发射,是由于晶体缺陷造成的深层或陷阱发射,如空位、间隙、反位等,为深能级缺陷发光(DAP)^[7-8]。

目前,已有多种方法可以制备载银氧化锌纳米复合材料。Liang等^[9]采用光化学沉积法制备了三维花状载银氧化锌异质结构复合材料,相较于纯氧化锌样品而言,复合材料的光吸收明显增强,尤其是

基金项目:国家自然科学基金(31870565)

作者简介:陈茜(1995-),女,硕士研究生,主要从事纳米材料在防伪方面的研究。

联系人:王琪(1971-),女,副教授,主要从事纳米材料功能性应用的研究。

对可见光区域的吸收更为显著。孙悦等^[10]以超声辅助和水热法相结合的方式,制备出银纳米粒子修饰的氧化锌微球,在380~450nm存在吸收峰,可见光区域的光学吸收有效增加。Li等^[11]由静电纺丝法合成了多孔氧化锌/银纳米纤维,其光吸收峰发生红移,使吸收峰到达可见光区,且吸收性增强。Parvathiraja等^[12]通过改性聚合物网络溶胶-凝胶法制备的Ag/ZnO纳米结构的禁带值均小于纯氧化锌且光学性质增强。Wang等^[13]运用溶剂热法合成了六方晶系载银氧化锌复合材料,其在可见光区域的吸收性显著提高。上述制备方法得到的纳米材料其光学性能有所改善,不过制备过程仍存在着反应温度高、需专用设备、制备环境苛刻、成本高、产率低等问题。

本研究通过化学还原法制备纳米银,粒径约为20nm,将其通过恒温磁力搅拌负载于商业纳米氧化锌晶体上,制备出不同摩尔比的载银氧化锌纳米复合材料。运用透射电子显微镜、X射线衍射仪、紫外可见分光光度计和荧光分光光度计等手段对样品的表面形貌、晶体结构和光学性质进行了表征分析。此方法简便易操作,对实验设备、环境要求低,安全性高、成本低廉且制备成功率高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银(AgNO_3 ,分析纯),天津天感光材料有限公司;纳米氧化锌(纳米ZnO,分析纯),上海科延实业有限公司;柠檬酸钠,山东德彦化工有限公司;二乙二醇(DEG),上海凌峰化学试剂有限公司;去离子水,自制。

万用电阻炉(DK-98-II型),津泰斯特仪器有限公司;电子天平(BSA223S-CW型),赛多利斯科学仪器有限公司;超声波清洗机(SB-5200DTD型),宁波新芝生物科技股份有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型),巩义市予华仪器有限责任公司;台式高速离心机(H/T16MM型),湖南赫西仪器装备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A型),上海精宏实验设备有限公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-1400型),日本电子株式会社;组合型多功能水平X射线衍射仪(XRD,Ultima IV型),日本株式会社理学;双光束紫外可见分光光度计(TU-1900型),北京普析通用仪器有限责任公司;荧光分光光度计(LS 55型),美国PerkinElmer公司。

1.2 纳米银的制备

采用化学还原法制备纳米银胶体。称取90mg AgNO_3 完全溶解于500mL去离子水中,加热至沸腾。然后将10mL浓度为1%的柠檬酸钠溶液缓缓加入上述溶液的烧瓶中,持续加热1h,并保持沸腾状态。期间可观察到混合溶液由澄清变为浑浊,由透明状态转为浅黄色,棕色,褐色,最终变为浑浊的灰绿色,成为纳米银胶体。

1.3 氧化锌载银纳米复合材料的制备

将纳米银(纳米Ag)负载于纳米ZnO晶体上以此改善纳米ZnO晶体的光学特性。先通过超声分散技术,将纳米ZnO分散于DEG中,得到稳定的纳米ZnO胶体。在恒温磁力搅拌的条件下,选择摩尔比分别为0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%的Ag和ZnO,制备出对应的载银ZnO复合材料(纳米Ag/ZnO)。以制备摩尔比为0.05%的纳米Ag/ZnO为例:首先通过超声分散技术,将203mg纳米ZnO分散于100mL DEG溶剂中,形成稳定的纳米ZnO胶体;然后取1.25mL自制纳米银胶体与纳米ZnO胶体混合均匀,采用恒温磁力搅拌,在90~100℃下搅拌1h,形成的纳米复合材料记作AZ0.05。通过使用乙醇和去离子水多次离心洗涤后,置于烘箱中,温度为60℃,10h后得到粉末状样品。采用同样的方法,固定纳米ZnO含量,添加相对含量为0.1%、0.5%、1%和5%的纳米银,制成的Ag/ZnO纳米复合材料分别记作AZ0.1、AZ0.5、AZ1和AZ5。

1.4 表征

采用透射电子显微镜(TEM)观测Ag/ZnO纳米复合材料的形貌特征,测定电压200kV;采用X射线衍射仪(XRD)对样品晶体结构进行表征,功率3kW,测试速度 $10^\circ/\text{min}$;采用紫外可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis),波长扫描范围为200~800nm,表征样品的光学吸收特性,并且根据吸收峰预测样品的荧光激发波长;采用荧光分光光度计记录样品在室温下的荧光光谱(PL),将样品均稀释至同一浓度,激发光源为376nm的高能脉冲氙光源。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

利用XRD对纳米Ag、纳米ZnO及AZ0.5进行物相分析,结果见图1。由图可见,纳米Ag的XRD谱图存在4个衍射峰,衍射角分别为 38.16° 、 44.28° 、 64.48° 和 77.44° ,与单质银的标准XRD谱

图(JCPDS No. 04-0783)相对照,分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面,除此之外没有杂峰,说明所得物质为具有面心立方结构的纳米 Ag,且纯度良好。纳米 ZnO 在 31.78° 、 34.42° 、 36.28° 、 47.56° 、 56.62° 、 62.86° 、 66.38° 、 67.94° 、 68.08° 、 72.56° 、 76.94° 处有尖峰。所有峰的位置可根据粉末衍射文件 JCPDS No. 36-1451 进行索引,分别对应于(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)和(202)。XRD 分析表明该纳米 ZnO 具有六方纤锌矿结构,结晶良好。AZ0.5 的 XRD 谱图,相较于纳米 ZnO 而言,衍射峰基本不变,表明样品中纳米 ZnO 的晶体结构完整。由 $37\sim 46^\circ$ 区域的放大图可见, AZ0.5 在 38.16° 和 44.28° 处有两个额外的衍射峰,显然是属于纳米 Ag 的。因此,该方法成功将纳米 Ag 负载于纳米 ZnO 上,且在不改变纳米 ZnO 晶体结构的基础上,增添了纳米 Ag 的晶体结构。

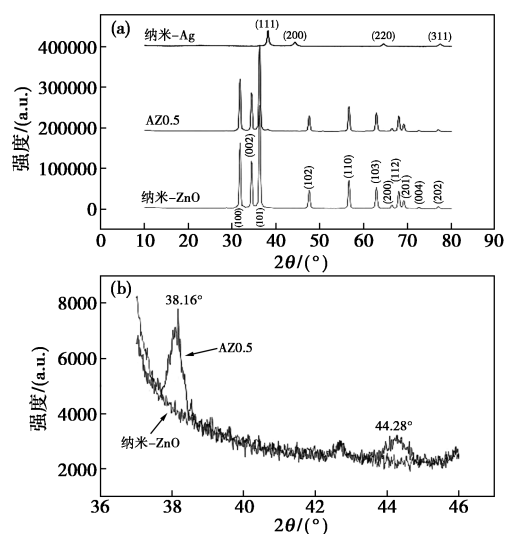


图 1 纳米 Ag、AZ0.5 和纳米 ZnO 的 XRD 谱图(a);

图 b 为 AZ0.5、纳米 ZnO 的局部 ($37\sim 46^\circ$) 放大图

2.2 TEM 分析

图 2 为纳米 ZnO 和 AZ5 的 TEM 图。由图 2(a)可见,纳米 ZnO 颗粒的尺寸分布在 $40\sim 120\text{nm}$ 之间,颗粒间存在轻微团聚现象,这是由于纳米 ZnO 粉末在乙醇中分散不够均匀所致;多数纳米 ZnO 颗粒直径在 $50\sim 80\text{nm}$ 之间,为球形或棒状。由图 2(b)可见,纳米 Ag 的粒径在 $10\sim 20\text{nm}$ 之间,且可清晰看出纳米 Ag 颗粒负载于纳米 ZnO 的表面。比较纳米 ZnO 和 AZ5 的 TEM 图,可充分证明实验生成了纳米 Ag/ZnO 复合材料,且掺杂纳米 Ag 后,纳米 ZnO 的形貌仍可保持原状。

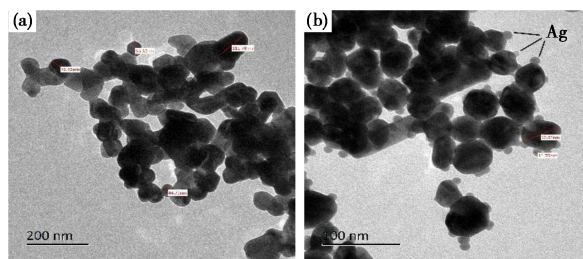


图 2 纳米 ZnO(a)和 AZ5(b)的 TEM 图

2.3 光学吸收特性分析

图 3(a)为纳米 Ag、纳米 ZnO、AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的 UV-Vis 光谱图。由图可见,纳米 Ag 的吸收峰为 424nm ,且纳米 Ag 胶体呈现出灰绿色。根据 Mie 的理论^[14],表面等离子体共振引起的吸附峰的位置和形状很大程度上取决于金属纳米粒子的性质,如粒子的大小、形状和聚集状态^[15-16],由纳米 Ag 胶体的呈色及吸收峰状况可推断出银颗粒大小为 $20\pm 10\text{nm}$ ^[17-18],与 TEM 结果相吻合。纳米 Ag 只有一个明显的吸收峰,表明所制纳米 Ag 颗粒为球形,呈现出各向同性;半峰宽较窄,说明粒径分布比较集中;峰型对称,所以纳米 Ag 颗粒没有出现团聚^[19]。

另外,纳米 ZnO 在 376nm 处有一个明显的紫外吸收峰,这是由价带与导带间的电子跃迁产生的。AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的吸收峰位置与纳米 ZnO 相同,这表明复合材料仍保留了纳米 ZnO 的特性,与 XRD 分析结果一致。相较于纳米 ZnO 的吸收光谱, AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的光学吸收性能总体而言均优于纳米 ZnO,尤

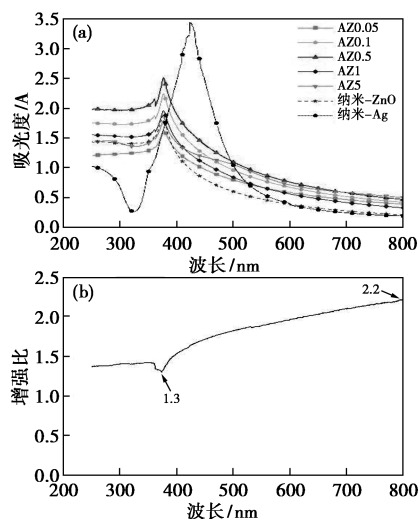


图 3 纳米 Ag、纳米 ZnO、AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的 UV-Vis 光谱图(a)及 AZ0.5 与纳米 ZnO 的增强比与波长的关系曲线图(b)

其是在可见光区域。其中在紫外区域, AZ0.05 的吸收强度低于纳米 ZnO, AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的吸收强度先减后增, AZ0.5 达到最佳; 在可见光区域, AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的吸收强度先增后减, AZ0.5 达到最佳。相较于纳米 Ag 的吸收光谱, 复合材料的吸收范围更为广泛、性价比更高。

AZ0.5 和纳米 ZnO 的光学吸收增强比曲线见图 3(b)。由图可见, AZ0.5 在 373nm 增强比最低为 1.3, 在可见光区域的光吸收率增强更为明显, 逐渐上升至 2.2。综合而言, AZ0.5 的光学吸收性能最佳, 约为纳米 ZnO 的 1.8 倍。由此可知, 负载微量纳米 Ag 可有效地提高纳米 ZnO 的光学吸收效应。

2.4 光致发光特性分析

图 4(a) 为室温下纳米 Ag、纳米 ZnO 以及 AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的 PL 谱图, 激发波长 376nm。AZ0.1 与纳米 ZnO 的荧光增强比曲线见图 4(b)。对于纯纳米 ZnO 而言, PL 谱有近紫外区域的激子辐射发光和可见光区域的深层能级缺陷发光两部分构成。由于受倍频峰影响, 近紫外发光无法具体观察分析, 这里仅详细分析可见光范围内的缺陷发光。由图 4(a) 可知, 纳米 ZnO 在 420nm 和 485nm 处出现两个明显峰值, 而纳米 Ag 的光致发光效应十分微弱, 仅在 530~666nm 范围内出现少许波动。AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的光致发光效应均远优于纳米 Ag。微量添加纳米 Ag 时, AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的荧光发光峰强度普遍强于纳米 ZnO, 且其荧光峰

位置与纳米 ZnO 基本相同。当纳米 Ag 含量为 0.1% 时, 纳米 Ag/ZnO 的光致发光效应最强, 并且图 4(b) 表明 AZ0.1 的荧光增强比在 0.9~1.6 之间, 其整体荧光效应约为纳米 ZnO 的 1.3 倍。而后, 随着纳米 Ag 含量的增加, 样品的发光强度逐渐降低, AZ1 和 AZ5 的发光强度均低于纳米 ZnO, 这表明负载于 ZnO 表面的纳米 Ag 颗粒会抑制电子-空穴对复合。

3 结论

(1) 以化学还原法制备了粒径为 10~20nm 的纳米 Ag 颗粒, 将其与商用纳米 ZnO 通过恒温磁力搅拌分别成功制备不同比例的载银 ZnO 纳米复合材料, 且不破坏纳米 ZnO 的形貌和晶体结构。该方法相较于溶剂法、水热法、光化学沉积法而言, 简便易操作、安全性高、对制备环境、设备要求低。

(2) 负载微量纳米 Ag 可有效地提高 ZnO 的光学吸收性, 尤其是在可见光区域, 从而有利于该复合材料在光催化等方面的应用。当纳米 Ag 添加量为 0.5% 时, 复合材料的光学吸收效应最佳。相较于纯 ZnO, 整体增强 1.8 倍; 相较于纳米 Ag 而言, 具有更广泛的光学吸收范围。

(3) 不等量的纳米 Ag 的加入使复合材料的光致发光效应先增后降。当纳米 Ag 含量为 0.1% 时, 其光致发光效应最佳, 为纯 ZnO 的 1.3 倍。

参考文献

- [1] 徐天宁, 李佳, 李翔, 等. Ag/ZnO 纳米结构的荧光增强效应[J]. 发光学报, 2014, 35(4): 404-408.
- [2] 王潇. 基于高阶共振模式的金属表面等离子体增强型 ZnO 紫外探测器的制备和研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [3] Huo C Q, Jiang H, Lu Y M, et al. Tunable photoluminescence effect from ZnO films of Ag-decorated localized surface plasmon resonance by varying positions of Ag nanoparticles[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 111: 17-23.
- [4] 沈昕. 银纳米组装体的可控构筑及其表面荧光增强特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [5] Evanoff D D, Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays[J]. Chemphyschem, 2005, 6(7): 1221-1231.
- [6] 吴丹. 纳米氧化锌及其载银复合材料的制备与光催化性能[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [7] Hammad T M, Salem J K, Harrison R G. Binding agent affect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2009, 22(1-2): 74-80.

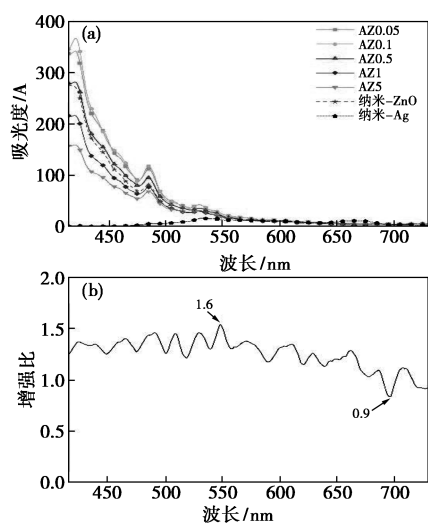


图4 纳米 Ag、纳米 ZnO 和 AZ0.05、AZ0.1、AZ0.5、AZ1 和 AZ5 的 PL 谱图(a)和 AZ0.1 与纳米 ZnO 的增强比与波长的关系曲线图(b)