

纳米 ZnO/Ag 的制备及其光催化性能

邵忠宝 王成艳 陈雪冰 韩春梅 王颖
(东北大学) (沈阳大学师范学院)

摘要 以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 为原料, 丙烯酰胺为单体, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 用高分子凝胶法在较低的温度下制备出纳米 ZnO/Ag. 对纳米 ZnO/Ag 的结构和性能进行了表征, 并研究了它的光催化活性. 结果表明: 在这个方法中, 利用丙烯酰胺自由基聚合反应, 同时利用网络剂有两个活化双键的双功能团效应, 将高分子链联结起来构成网络. 高分子凝胶形成的极小且均匀的网络限制了 ZnO/Ag 晶粒之间的团聚. 制备出的纳米 ZnO/Ag 粉料颗粒为球形, 未被 Ag 包覆的纳米 ZnO 的平均粒径约 15 nm, 被 Ag 包覆的纳米 ZnO 的平均粒径约 45 nm. 在次甲基蓝水溶液中加入 3 g/L ZnO/Ag 粉料后, 次甲基蓝的降解率为 100%. 沉积贵金属 Ag 使 ZnO 纳米粉料的光催化活性得到了很大提高, 且可以重复使用.

关键词 无机非金属材料, 高分子凝胶法, 纳米 ZnO/Ag, 光催化

分类号 TB383, TB321

文章编号 1005-3093(2005)01-0059-05

Photocatalysis and preparation of nanometer-sized ZnO/Ag by polyacrylamide gel method

SHAO Zhongbao* WANG Chengyan CHEN Xuebing HAN Chunmei
(Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004)

WANG Ying

(Teachers College of Shenyang University, Shenyang 110016)

Manuscript received July 19, 2004; in revised form January 6, 2005.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83678297,

E-mail:shaozongbao@126.com

ABSTRACT The acrylamide and N, N' -methylene diacrylamide were used to make a polyacrylamide gel from an aqueous solution of zinc acetate and silver nitrate. The characterization and the photocatalytic activities of nanometer-sized ZnO/Ag were studied by XRD, FT-IR and TEM. The results showed that because of polyacrylamide network the particle of ZnO/Ag crystalline was global, the even particle diameter size of nanometer-sized ZnO un-coated by Ag was about 15 nm, and the even particle diameter size of nanometer-sized ZnO/Ag about 45 nm. The degraded rate of methylene blue was 100% when ZnO/Ag was used, and ZnO/Ag powders can be used repeatedly.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, polyacrylamide gel method, nano ZnO/Ag, photocatalysis

纳米 ZnO 的光催化活性高, 稳定性能好, 价格低廉, 且无二次污染, 在光催化领域具有十分广

阔的应用前景^[1~3]. 在纳米 ZnO 上负载贵金属以提高其光催化活性成为当前活跃的课题^[4~7]. 井立强等^[8]采用光还原沉积贵金属的方法制备了 Pd/ZnO 和 Ag/ZnO 复合纳米粒子, 汪荣华等^[9]利用“激光复合加热蒸发技术”制备 Ag⁺ 掺杂 ZnO 纳米晶半导体光催化剂, Chen 等^[10]用浸渍光分解法将 Ag⁺ 沉积到 ZnO 表面, 制成 Ag⁺ 掺杂的 ZnO 超细微粒. 但是, 由于纳米 ZnO 晶粒具有非常大的表面能, 在这些方法中粉料的团聚都比较严重. 高分子凝胶法^[11,12]简单易行, 在生成凝胶的过程中形成的高分子网络能减少粉料的团聚. 本文采用高分子凝胶法制备纳米 Ag/ZnO, 并研究其光催化性能.

1 实验方法

称取一定量的 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O(分析纯) 和 AgNO₃(分析纯), 配制具有一定浓度的醋酸锌和硝酸银水溶液, 滴加少量的硝酸(分析纯)使其中的不溶物溶解, 调节 pH 值为 3 左右. 取这种溶液 50 mL, 加入一定量的质量比为 5:1 的丙烯酰胺(分析纯)和 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯), 加热使其完全溶解, 在引发剂过硫酸铵(分析纯)的引发下, 在 70 °C 聚合约 1.5 h, 得略显白色半透明的湿凝胶. 将其放入 80 °C 的干燥箱中干燥一定时间后, 得到黄色多孔状干凝胶. 将干凝胶在一定温度下烧结后, 得到纳米 ZnO/Ag 复合粉料. 样品 II: 烧结温度 500 °C, 烧结时间 1.5 h; 样品 III: 烧结温度 500 °C, 烧结时间 4 h; 样品 IV: 烧结温度 550 °C, 烧结时间 3 h. 为了比较, 用同样的方法得到纳米 ZnO 粉料, 即得到样品 I, 烧结温度 550 °C, 烧结时间 3 h.

用 Nicolet510P 红外光谱仪分析高分子物质的分解情况, 用 Philips analytical X-Ray Service Hot Line 和 Philips EM420 分析电子显微镜表征粉体的相结构及粉体的性能. 配制浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg/L 的次甲基蓝溶液, 加入 3.0 g/L 的 ZnO/Ag 粉体, 在 250 瓦的自镇流荧光高压汞灯下降解. 定时取样, 离心分离, 取上层清液稀释 10 倍, 用 721 型分光光度计测其吸光度.

2 结果与讨论

2.1 纳米 ZnO/Ag 粉料的表征

从图 1 可以看出, 沉积贵金属 Ag 的 ZnO 纳米粉料是六方晶系纤锌矿结构; 没有检测到 Ag, 这可能是 Ag 含量太低的缘故. 由公式 $D = K\lambda/B\cos\theta$ 计算改性前后 ZnO/Ag 纳米粒子的平均晶粒尺寸约为 15 nm.

图 2 表明, 随着烧结时间的延长和烧结温度的提高, 粒径也有所增加, 但未被银包覆的 ZnO 的颗粒相当细小, 平均粒径约 15 nm. 这是由于丙烯酰胺自由基聚合反应, 同时网络剂有两个活化双键的双功能团效应, 将高分子链联结起来构成网络. 高分子凝胶形成的非常小且非常均匀的网格限制了 ZnO 晶粒之间的接触和团聚. 因此, 在较低温度下即可制备出分散性好、平均粒径小、粒径分布均匀且无团聚的六方晶系纤锌矿结构纳米 ZnO. ZnO/Ag 粉料的平均粒径约 45 nm. 与图 2 相比, Ag 的反差较大, 在

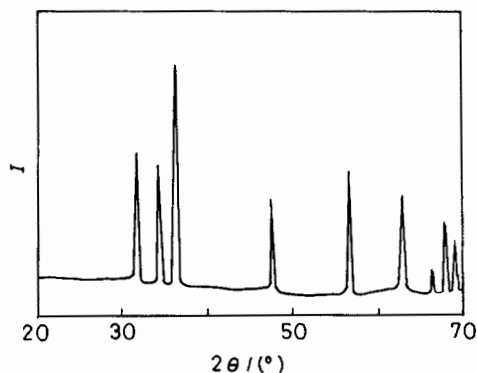


图 1 样品 IV 的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the sample IV

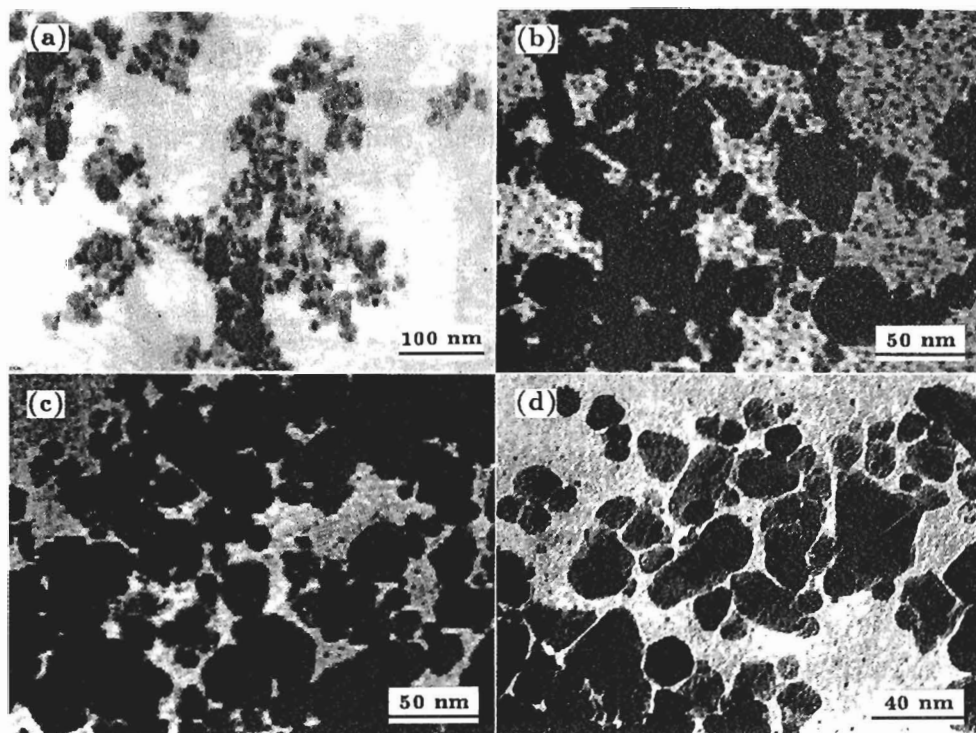


图 2 各样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrograph of the samples

(a) sample I, (b) sample II, (c) sample III, (d) sample IV

TEM 照片上呈深黑色, 并且包覆 Ag 的 ZnO 纳米粒子均有所团聚, 粉料粒径增大. 这是因为 Ag 在纳米粒子的表面并没有形成一层均匀的覆盖物, 而是形成原子簇, 聚集尺寸为纳米级. ZnO/Ag 的结晶状态很好 (图 3).

将所制得的纳米 ZnO/Ag 进行红外光谱解析, 与标准谱图相对比, 发现已出现 ZnO 的吸收峰, 但位置发生蓝移, 这是材料粒径大大减小的标志^[13]. 而且从图中可以看出, 谱图中已经没有杂峰出现, 说明干凝胶在 550 °C 的情况下分解 3 h, 其中的有机物已经分解完全.

2.2 纳米 ZnO/Ag 粉料的光催化性能

次甲基蓝溶液的浓度 $C(\text{mg/L})$ 与其吸光度 A 在 0 到 1.2 mg/L 的范围内具有很好的线

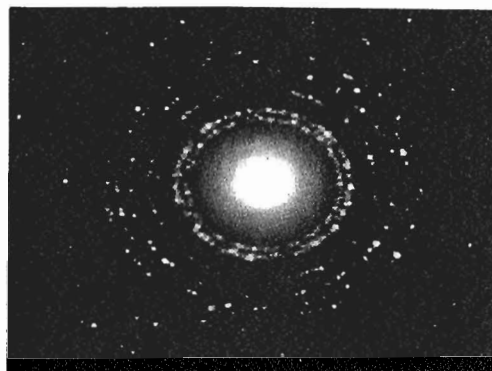


图 3 样品 IV 在 TEM 下的暗场

Fig.3 Dark field of the sample IV by TEM

性关系. 拟合的标准曲线方程为 $A=0.0798C-0.0008$. 图 4 中的曲线 a、b、e 分别为样品 II、III、IV 在相同的条件下的光降解曲线. 对比三条曲线可以看出, 三种粉料的粒径虽然相差不多, 甚至后者比前两者要大一些, 但其光降解情况却比前两者好. 其原因是, 光催化反应是由光生电子与空穴引起的氧化还原反应, 在催化剂表面不存在固定的活性中心. 因此, 粒子的表面积是决定反应基质吸附量的重要因素. 在晶格缺陷等其他因素相同时, 表面积大则吸附量大, 活性高. 实际上, 由于对光催化剂的热处理不充分, 表面积大往往也有更多的电子-空穴复合中心, 使光催化剂的活性降低. 有的缺陷也可能成为电子-空穴的复合中心, 从而降低光催化剂的活性^[14]. 图 4 中的曲线 c 为样品 I 的光降解曲线. 对比曲线 c 和 e 可以看出, 复合 Ag 使其光降解率比纯 ZnO 大大提高. 这是由于半导体表面与金属接触使载流子重新分布. 电子从费米能级高的半导体转移到费米能级低的金属, 直到他们的费米能级相同, 从而形成肖特基势垒. 肖特基势垒成为俘获光生电子的有效陷阱, 光生载流子被分离, 从而抑制了电子和空穴的复合, 使光催化活性提高. 曲线 d 的降解温度为 15 °C, 曲线 e 的降解温度为 25 °C. 曲线 d 和 e 说明, 降解温度对催化剂的活性影响不大.

从图 5 可以看出, 当 pH 值为 9.0 时, 降解 105 min, 降解率已经达到了 100%, 比 pH 值为

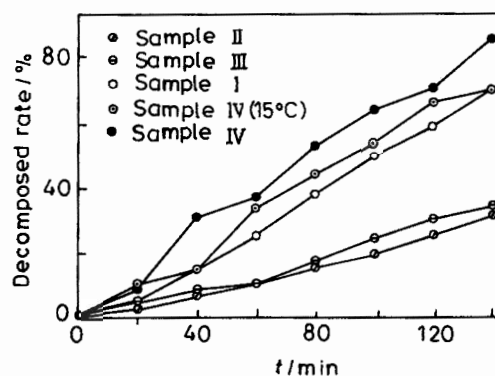


图 4 不同样品的光催化降解曲线

Fig.4 Changing curves between the photocatalytic ratio and time with different samples

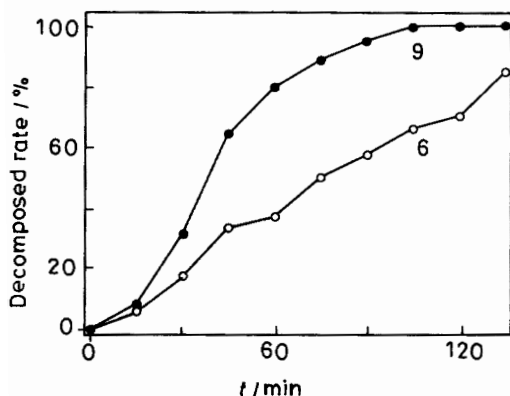


图 5 不同 pH 值的光降解曲线

Fig.5 Changing curves of different pH between the photocatalytic ratio and time

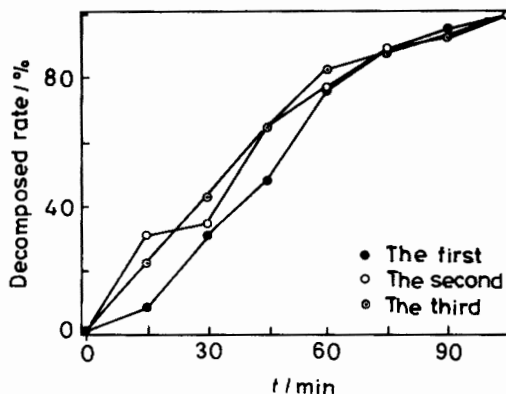


图 6 重复利用的光降解曲线

Fig.6 Changing curves of the powder's repetitionary use between the photocatalytic ratio and time

6.0 时的降解效果增加很多. 在半导体光催化氧化反应过程中, 具有氧化作用的主要是光生空穴, 并且只有光生空穴到达催化剂表面并被预先吸附的电子给体捕获才是有效的. 光催化剂表面的电荷不仅影响电子给体 (污染物) 的吸附, 也影响光生空穴向表面传输, 从而势必会影响光催化剂的活性^[14]. 等电点反映了催化剂具有某个 pH 值时, 其表面电荷为零. 即在电场的作用下, 粒子不会发生定向移动, 而氧化物表面所带的电荷主要是由 H^+ 和 OH^- 引起的. ZnO 粒子的等电点约为 $pH=9.3$. 这说明在水溶液中 ZnO 表面可带有比较多的正电荷, 这必定阻止光生空穴向表面迁移. 且催化剂表面主要有 H^+ 或 Zn^{2+} , 这使 ZnO 粉的光催化活性大大降低. 因此, 将溶液的 pH 值调节到 9.0, 提高了粉体的活性. 从图 6 中的三条曲线可以看出, 光降解 105 min 后, 光降解率已经达到 100%. 说明 ZnO/Ag 粉料的光降解性能很好, 且可以重复使用.

3 结 论

用高分子凝胶法能制备出分散均匀、平均粒径细小、无团聚及高活性的纳米 ZnO/Ag, 高分子凝胶形成的小且均匀的网格限制了 ZnO/Ag 晶粒之间的接触和团聚. 纳米 ZnO/Ag 粉料颗粒基本为球形, 未被 Ag 包覆的纳米 ZnO 的平均粒径约 15 nm, 被 Ag 包覆的纳米 ZnO 的平均粒径约 45 nm. 沉积贵金属 Ag 使 ZnO 纳米粉料的光催化活性得到了很大的提高, 且可以重复使用.

参 考 文 献

- 1 Y.C.Kang, S.B.Park, *Materials Letters*, **40**, 129(1999)
- 2 A.K.Carlos, W.Fernando, G.M.Sandra, D.Nelson, P.Z.Patricio, *Chemosphere*, **40**, 427(2000)
- 3 K.Kinuyo, K.Manabu, Y.Yoshiyuki, H.Hajime, M.Hideyki, Y.Taisei, *Applied Surface Science*, **189**, 265(2002)
- 4 WANG Guiying, LI Xuemei, BAI Ni, ZHANG Wenxiang, JIANG Dazhen, WU Tonghao, *Chemical Journal of Chinese University*, **22**(3), 431(2001)
(王桂英, 李雪梅, 白 妮, 张文祥, 蒋大振, 吴通好, *高等学校化学学报*, **22**(3), 431(2001))
- 5 L.R.Chung, W.L.Hoong, S.S.Jae, W.K.Whung, P.Sung, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **9**(5), 281(2001)
- 6 A.L.Stroyuk, V.V.Shvalagin, S.Ya.Kuchmii, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **40**(2), 98(2004)
- 7 K.R.LEE., S.PARK., K.W.LEE, *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 65(2003)
- 8 JING Liqiang, CAI Weimin, SUN Xiaojun, HOU Haige, XU Zili, DU Raoguo, *Journal of Chinese Catalysis*, **23**(4), 336(2002)
(井立强, 蔡伟民, 孙晓君, 侯海鸽, 徐自力, 杜尧国, *催化学报*, **23**(4), 336(2002))
- 9 WANG Ronghua, LIU Hongfang, XU Liming, HU Junhui, HU Mulin, XIE Changsheng, *Journal of Central China Normal University (Nat.Sci.)*, **7**(4), 510(2003)
(汪荣华, 刘宏芳, 许立铭, 胡军辉, 胡木林, 谢长生, *华中师范大学学报 (自然科学版)*, **37**(4), 510(2003))
- 10 S.Chen, I.U.Nicke, *Hem Commun*, **2**, 133(1996)
- 11 WANG Zhihong, GAO Lian, LI Qiang, *Journal of Chinese Inorganic Materials*, **15**(2), 356(2000)
(王志宏, 高 瀛, 李 强, *无机材料学报*, **15**(2), 356(2000))
- 12 SHAO Zhongbao, LI Guorong, *Chinese Journal of Materials Research*, **15**(6), 681(2001)
(邵忠宝, 李国荣, *材料研究学报*, **15**(6), 681(2001))
- 13 ZHANG Xianxi, WANG Xizhajuan, ZHAI Guanjie, JIANG Jianzhuang, *Journal of Chinese Inorganic Chemistry*, **18**(10), 1037(2002)
(张宪玺, 王晓娟, 翟冠杰, 姜建壮, *无机化学学报*, **18**(10), 1037(2002))
- 14 B.Siffer, J.M.Metzger, *Colloids and Surfaces*, **53**(1/2), 79(1991)