

# ZnO/Ag微/纳米晶的光化学合成及其光催化性质

刘科麟, 崔莹, 王丹琪, 王淼\*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年3月9日; 录用日期: 2023年5月3日; 发布日期: 2023年5月10日

## 摘要

采用简单的溶剂热法,以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和水作为溶剂,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ 作为氟源,制备了蛋挞状的ZnO微/纳米结构。本文采用光化学还原法,在紫外光辐照下促使硝酸银在水/乙二醇混合溶剂中还原得到Ag纳米粒子,使之负载到所得ZnO表面进而得到ZnO/Ag复合材料,同时通过XRD (X-射线粉末衍射仪),DRS (UV-Vis漫反射光谱),SEM (扫描电子显微镜),TEM (透射电子显微镜)表征了所得ZnO和ZnO/Ag的晶相和微观结构。SEM和TEM结果表明,得到直径为120 nm的Ag纳米片均匀地沉积在蛋挞状ZnO的表面。这种ZnO/Ag复合材料具有增强的可见光催化活性,由于与Ag纳米粒子杂化后ZnO的电子转移率增加,在可见光照射下,降解速率比蛋挞状ZnO快近5倍。

## 关键词

ZnO, ZnO/Ag, 溶剂热法, 光化学法, 光催化活性

# Photochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnO/Ag Nanocrystals

Kelin Liu, Ying Cui, Danqi Wang, Miao Wang\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Mar. 9<sup>th</sup>, 2023; accepted: May 3<sup>rd</sup>, 2023; published: May 10<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Employing  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  as fluorine source, a simple solvothermal method was used to prepare ZnO microstructures with different morphologies by using N,N-dimethylformamide (DMF) and water as

\*通讯作者。

solvent. Moreover, by the reduction of silver nitrate in water/glycol mixed solvent on the surface of ZnO, ZnO/Ag composites were prepared via photochemical reduction method. The crystal phase and microstructure of the obtained ZnO and ZnO/Ag were characterized by XRD, SEM and TEM. The SEM and TEM results indicated that Ag nanodisks with diameters of 120 nm are uniformly deposited on the surface of hierarchical cake-like ZnO. Furthermore, the visible-light photocatalytic activity of the ZnO/Ag composites was evaluated by the degradation of Rhodamine B (RhB) under Xe lamp irradiation. Such unique ZnO/Ag composites showed an enhanced visible-light photocatalytic activity, the rate of degradation was nearly five times faster than that of bare hierarchical cake-like ZnO under visible-light irradiation due to the increase of electron-transfer rate of ZnO after hybridized with Ag nanoparticles.

## Keywords

ZnO, ZnO/Ag, Solvothermal Method, Photochemical Method, Photocatalytic Activity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

光催化技术可以使用太阳光作为能源,降解地球上的污染物质,是解决环境问题的有效途径,可以更好地改善生态环境。因此,光催化技术作为一种高效、友好的环境净化技术,得到了人们的广泛关注。它具有操作简便、能量消耗低、高效率、无二次污染等优点,可以被研究应用于多种领域。

研究表明,复合半导体光催化剂是光催化材料体系的主要类别,通过贵金属掺杂的方法制得 ZnO 复合纳米材料,可提高光催化降解有机污染物的活性,其中,由于 Ag 的价格较为低廉,ZnO/Ag 复合材料引起了极大的研究兴趣[1] [2] [3]。同时,由于 ZnO-Ag 界面边界的特殊结构,所制备的 ZnO/Ag 纳米复合材料在水净化和能量转换和储存方面也具有广阔的应用前景。

目前,已经有众多文献报道了合成 ZnO/Ag 纳米复合材料的多种方法[3]-[8]。Huang 等人[7]通过光化学方法合成了 ZnO/Ag 纳米复合材料,并得出结论,溶剂种类对 ZnO 上附着的 Ag 纳米颗粒的形貌和尺寸起着关键作用。文献研究了不同溶剂、合成方法对合成 ZnO 形貌的影响。同时采用了多种方法合成 ZnO/Ag 纳米复合材料,但是某些方法操作麻烦,且在后期的处理过程中,还需要清洗掉产物表面的残留试剂,工作量大,成本也比较高。

因此,在本文中我们计划合成不同形貌 ZnO 微/纳米材料,并选择一种简单、可重复和成本较低的光化学法,通过乙二醇,合成 ZnO/Ag 纳米复合材料,并研究在紫外光的照射下,纯 ZnO 以及 ZnO/Ag 复合材料的光催化活性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-3600), X-射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance), 扫描电子显微镜(Hitachi S-4800), 透射电子显微镜(JEOL-2100F)。

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>、AgNO<sub>3</sub>、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙二醇(EG)、罗丹明 B (RhB)均为分析纯化学试剂,以上药品均购自于国药集团化学试剂有限公司。

## 2.2. 样品表征

常温常压下, 在 Bruker D8-advance X-粉末射线衍射仪(Cu K $\alpha$  radiation  $\lambda = 0.15418$  nm)上表征产物的结晶相。通过扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)及透射电镜(TEM, JEOL-2100F)研究样品的形态和微观结构。在室温下, 用 Shimadzu UV-3600 光谱仪记录 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)。

## 2.3. ZnO 及蛋挞状 ZnO/Ag 纳米的合成

准确量取 20 mL DMF 和 5 mL H<sub>2</sub>O 倒入 50 mL 烧杯, 在磁力搅拌下, 开始不断搅拌至溶液混合均匀。然后准确称量 1 mmol ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 倒入混和溶液, 并不断搅拌 30 min, 使其溶解, 再向混合溶液中加入 0.5 mmol NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 继续搅拌 30 min, 待混合溶液完全溶解后倒入到 30 mL 聚四氟乙烯内胆中, 并将不锈钢高压反应釜中进行密封, 在 120℃ 的条件的烘箱中保持 24 h。反应结束后离心收集和分离得到白色沉淀, 并且用蒸馏水和乙醇交替各洗涤三次, 最后将产物转移至电热恒温鼓风干燥箱中, 在 70℃ 下干燥, 得到最终烘干的 ZnO。

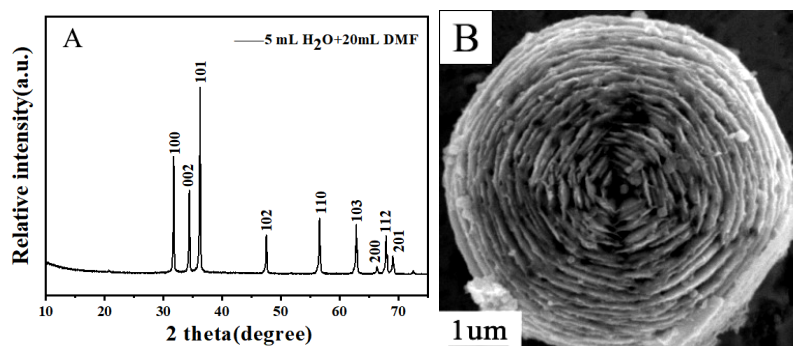
将 100 mg 蛋挞状 ZnO 分散在 10 mL 乙二醇和 30 mL 水的混合溶液中并不断搅拌。然后向悬浮液中加入 10 mg AgNO<sub>3</sub> 粉末。最后, 将混合溶液在搅拌下置于 XPA-7 光化学反应器中的石英瓶中, 并在 300 W 高压汞灯( $\lambda_{\max} = 365$  nm)下照射 30 分钟, 逐渐冷却至室温后离心收集所得产物, 并使用蒸馏水和乙醇分别洗涤三次, 最后将产物转移至电热恒温鼓风干燥箱中, 在 60℃ 下干燥, 得到最终烘干的产物并表示为 S<sub>G</sub>。通过改变 AgNO<sub>3</sub> 的浓度可以得到不同 Ag 负载量的 ZnO/Ag 复合材料。

## 2.4. 光化学活性研究

本实验通过将所制备的 ZnO 和 ZnO/Ag 纳米复合材料对 RhB 水溶液(20 mg/L)的降解进行了光催化活性的表征。该方法在装有 500 W 氙灯的 XPA-7 光化学反应器中进行。整个实验过程中, 须装有滤光片( $\lambda_{\max} = 420$  nm)。首先, 准确称取 20 mg 罗丹明溶解于适量的蒸馏水, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 避光保存备用。其次, 将 16 mg 催化剂分散在一系列含有 20 mL RhB 溶液(20 mg/L)配置的石英试管中。然后, 在黑暗中将悬浮液连续搅拌 30 min 以达到 RhB 溶液在催化剂表面上的吸附-脱附平衡。之后在磁力搅拌下用氙灯照射溶液。照射期间, 以一定的时间间隔(3 min)从反应器中连续取出体积约 3.5 mL 的悬浮液, 依次装入对应编号的遮光试管中。最后, 通过离心分离光催化剂粉末和 RhB 溶液, 使用 Shimadzu UV-3600 分光光度计记录 RhB 的 UV-Vis 吸收光谱图。

## 3. 结果与讨论

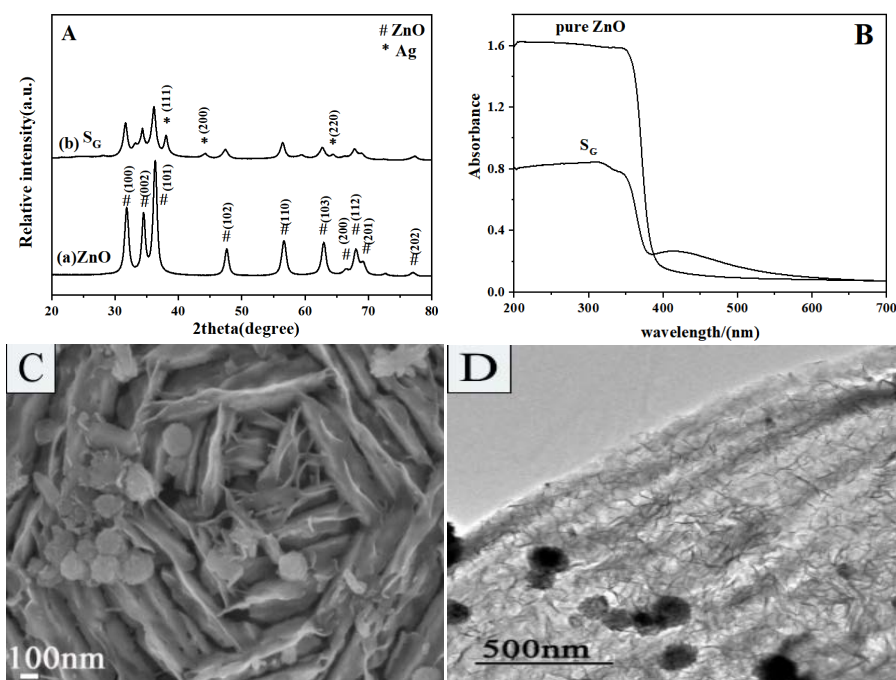
### 3.1. ZnO 的晶相和形貌



**Figure 1.** The XRD pattern (A) and SEM image (B) of ZnO prepared by 20 mL DMF and 5 mL H<sub>2</sub>O  
**图 1.** 20 mL DMF 与 5 mL 蒸馏水所制备 ZnO 的 XRD 图(A)和 SEM 图(B)

通过 XRD 来表征产物的化学组成及结构。表征结果如图 1(A)所示,当溶剂比为 20 mL DMF/5 mL H<sub>2</sub>O 时,得到的产物为纯六方晶系 ZnO (JCPDS 卡号 36-1451),未观察到杂质峰。说明得到的产物均为纯的 ZnO。通过 SEM 图表征溶剂比为 20 mL DMF/5 mL H<sub>2</sub>O 所制备产物的形貌(图 1(B)),制备出类似蛋挞状微结构的产物。原因是 DMF 可以作为溶剂和结构导向剂,引导 ZnO 核的形成和小型建筑单元(纳米板)的自组装生成蛋挞状 ZnO 微结构。

### 3.2. 蛋挞状 ZnO/Ag 复合材料的晶相和形貌



**Figure 2.** (A) The XRD pattern; (B) DRS pattern; (C) SEM image and (D) TEM image of ZnO/Ag (S<sub>G</sub>)  
**图 2.** ZnO 和 ZnO/Ag 的 X-射线粉末衍射图(A); UV-Vis 漫反射光谱(B); 扫描电镜图(C)和透射电镜图(D)

通过 XRD 和 DRS 表征 ZnO 和 ZnO/Ag 复合材料的晶相。如图 2(A)所示,未掺杂产物的所有衍射峰可以指向六方相 ZnO (用#, JCPDS 卡号 36-1451)。图 2(B)是 S<sub>G</sub> 的 XRD 图,其中 38.24, 44.34 和 64.52 的衍射峰可归属于 Ag (用\*, JCPDS 卡号 04-0783)立方相的(1 1 1), (2 0 0)和(2 2 0)晶面。图中表明 Ag 纳米粒子粒径很小且能够很好地分散在 ZnO 的表面上。ZnO/Ag 异质结构的晶格膨胀或收缩可以忽略不计,也并没有观察到杂质和其他相的痕迹。图 2(B)为所制备的纯 ZnO 和 ZnO/Ag 复合材料(S<sub>G</sub>)的 UV-Vis 漫反射光谱,在约 375 nm 处的 UV-Vis 吸收峰归属于纯 ZnO 微粒,这与 ZnO 纳米粒子的自由激子吸收一致[3]。对于 S<sub>G</sub>,由于 Ag 纳米粒子表面存在离子体共振效应的特征吸收,这与先前 ZnO/Ag 复合材料的研究结论一致[3] [9] [10]。与纯 ZnO 相比,形成的 ZnO/Ag 纳米复合材料存在红移现象。图 2(C)显示了典型的 ZnO/Ag 复合材料(S<sub>G</sub>)的 SEM 和 TEM 图像。合成后的 ZnO/Ag 纳米微结构也为蛋挞状结构。放大后单个滤饼的 SEM 图像(图 2(C))显示它是由许多厚度约为 100 nm 的纳米片有序堆叠组成,这些纳米片彼此定向重叠以形成有序堆叠层。此外,结构表面还有许多个小圆盘。图 2(D)显示了 ZnO/Ag 复合材料的 TEM 图像,新颖的指纹形状和许多纳米盘是共存的,并且两个相邻层之间存在对比差异,这与 SEM 图像结果一致,在 ZnO 基多层纳米结构中观察到相位中间层是位于这些晶粒之间的边界中。与蛋挞状纯 ZnO 相比,表面附着有直径约 120 nm 的纳米盘是 Ag 纳米颗粒堆积而成的。因此,可以将蛋挞状 ZnO 转

化为 ZnO/Ag，同时通过将 Ag 沉积在 ZnO 表面上而完美地保留蛋挞结构上。

### 3.3. 蛋挞状 ZnO 及 ZnO/Ag 复合材料光催化性质研究

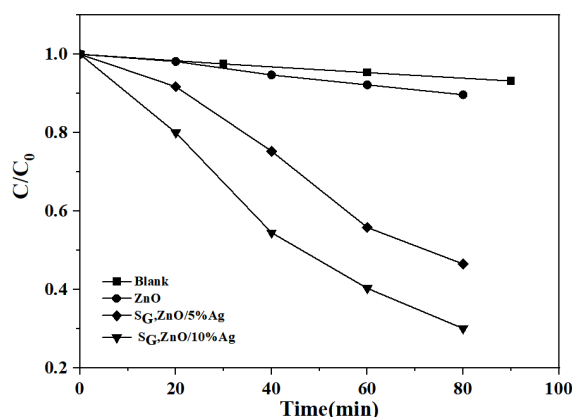


Figure 3. The photodegradation efficiency curves of different photocatalysts towards RhB

图 3. 不同催化剂对 RhB 的光降解效率曲线

通常将罗丹明 B 水溶液(20 mg/L)作为紫外光降解的污染物模型，探究各种光催化剂光降解的性能。

图 3 显示了在不同催化剂存在下，RhB 的降解效率随照射时间的变化曲线。与蛋挞状纯 ZnO 对 RhB 溶液的脱色相比，S<sub>G</sub> 的光催化活性高得多。S<sub>G</sub> 的降解速率比未掺杂的蛋挞状 ZnO 快近 5 倍，这可能是由于 Ag 的晶界面与 ZnO 纳米杂化后，ZnO 的电子转移速率增加，这一结论表明 ZnO/Ag 复合材料具有优异的光催化活性。此外在可见光照射下，用 5% 或 10% Ag 负载量制备的 ZnO/Ag 的光催化脱色也是不同的。降解率按照以下顺序排列：10% ZnO/Ag (S<sub>G</sub>) > 5% ZnO/Ag (S<sub>G</sub>) > ZnO，用 15% Ag 负载量制备的 ZnO/Ag 的光催化脱色效果与 10% ZnO/Ag 的区别不大，但当增加到 20% 以后，其光催化效果显著下降，因此，样品的最佳负载量为 10%。由于 ZnO/Ag 复合材料具有较高的光催化活性，因此可以被广泛应用于降解环境中的污染物。

## 4. 结论

以 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 作为氟源，DMF 和 H<sub>2</sub>O 作为溶剂，通过简单、温和的溶剂热路线制备了不同形貌的 ZnO 微/纳米颗粒。通过简单的光化学过程，将 Ag 纳米片复合到所得 ZnO 材料上，合成 ZnO/Ag 复合材料，研究发现，与纯的 ZnO 相比，在乙二醇和水的混合溶剂中，制备的 10% Ag 掺杂 ZnO 纳米复合材料，在氙灯照射下对 RhB 溶液的光降解活性增强，这表明它是实际应用中优异的光催化剂。本论文采用了一种绿色、简单的合成 ZnO 纳米材料以及 ZnO/Ag 复合材料的合成方法，且可以用这种方法制备其他纳米材料，具有普适性。由于 ZnO/Ag 复合材料具有较高的光催化活性，因此可以被广泛应用于降解环境中的污染物。

## 基金项目

感谢国家自然科学基金(22075152)和江苏省大学生创新训练项目(202210304023Z, 202210304099Y)的支持。

## 参考文献

[1] Liu, Y.J., Xu, C.X., Zhu, Z., *et al.* (2018) Self-Assembled ZnO/Ag Hollow Spheres for Effective Photocatalysis and



- Bacteriostasis. *Materials Research Bulletin*, **98**, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.057>
- [2] He, X., Wang, H., Li, Z.B., Cheng, D., *et al.* (2015) Ultrasensitive SERS Detection of Trinitrotoluene through Capillarity-Constructed Reversible Hot Spots Based on ZnO-Ag Nanorod Hybrids. *Nanoscale*, **7**, 8619-8626. <https://doi.org/10.1039/C4NR07655A>
- [3] Huang, Q.L., Liu, S.Z., Wei, W.X., *et al.* (2015) Selective Synthesis of Different ZnO/Ag Nanocomposites as Surface Enhanced Raman Scattering Substrates and Highly Efficient Photocatalytic Catalysts. *RSC Advances*, **5**, 27075-27081. <https://doi.org/10.1039/C5RA01068C>
- [4] Hou, X.M. (2015) ZnO/Ag Heterostructured Nanoassemblies: Wet-Chemical Preparation and Improved Visible-Light Photocatalytic Performance. *Materials Letters*, **139**, 201-204. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.053>
- [5] Dou, P.T., Tan, F.T., Wang, W., *et al.* (2015) One-Step Microwave-Assisted Synthesis of Ag/ZnO/Graphene Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **302**, 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.12.012>
- [6] Cerron-Calle, G.A., Aranda-Aguirre, A.J., Luyo, C., *et al.* (2019) Photoelectrocatalytic Decolorization of Azo Dyes with Nano-Composite Oxide Layers of ZnO Nanorods Decorated with Ag Nanoparticles. *Chemosphere*, **219**, 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.003>
- [7] Phuruangrata, A., Sirib, S., Wadbuac, P., *et al.* (2019) Microwave-Assisted Synthesis, Photocatalysis and Antibacterial Activity of Ag Nanoparticles Supported on ZnO Flowers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **126**, 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.11.007>
- [8] Wang, M., Shen, X.L., Jiang, G.Q., *et al.* (2012) Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Hierarchical Fan-Shaped ZnOHF and ZnO Microcrystals. *Materials Letters*, **87**, 54-57. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.064>
- [9] Wang, M., Jin, Z.C., Liu, M.J., *et al.* (2017) Nanoplate-Assembled Hierarchical Cake-Like ZnO Microstructures: Solvothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties. *RSC Advances*, **7**, 32528-32535. <https://doi.org/10.1039/C7RA03849F>
- [10] Roh, J., Umh, H.N., Sung, H.K., *et al.* (2012) Repression of Photomediated Morphological Changes of Silver Nanoplates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **415**, 449-453. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.018>