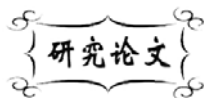


中图分类号: TB383  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 01-0040-11  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.08.003



# Ag/AgCl/ZnO 纳米复合材料的制备 及其光催化性能

艾建平<sup>1,2</sup>, 林初诚<sup>3</sup>, 廖伟秀<sup>1</sup>, 周涛<sup>1</sup>, 张豪<sup>1</sup>,  
程丽红<sup>1</sup>, 杨艳玲<sup>1</sup>, 李文魁<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>江西科技师范大学材料与机电学院, 南昌 330038

<sup>2</sup>江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330038

<sup>3</sup>中国科学院上海硅酸盐研究所 无机材料分析测试中心, 上海 200050

**摘要:** 以硝酸锌、硝酸银和碳酸钠为原料, 通过沉淀法结合热分解法制备了一系列不同银含量的 Ag/AgCl/ZnO 纳米复合材料, 并对其物相组成、微观结构、光学性质以及光催化性能进行了表征。结果表明: Ag/AgCl 复合后可以是 ZnO 的本征吸收从 390 nm 左右延伸至 700 nm 左右, 拓宽了 ZnO 的光谱吸收范围; Ag 质量分数为 11.92 wt% 时, Ag/AgCl 物相在材料内部的分布更细密, Ag/AgCl 与 ZnO 形成较大面积的接触界面, 此时复合光催化剂降解罗丹明 B 溶液效率最佳。本文还初步探讨了 Ag/AgCl 物相引入后对 ZnO 光催化活性的影响机理。

**关键词:** Ag/AgCl/ZnO; 光催化活性; 罗丹明 B

## Synthesis and Photocatalytic Activity of Ag/AgCl/ZnO Nano-Composites

AI Jian-Ping<sup>1,2</sup>, LIN Chu-Cheng<sup>3</sup>, LIAO Wei-Xiu<sup>1</sup>, ZHOU Tao<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>1</sup>,  
CHENG Li-Hong<sup>1</sup>, YANG Yan-Ling<sup>1</sup>, LI Wen-Kui<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330038, China

<sup>2</sup> Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Nanchang 330038, China

<sup>3</sup> Analysis & Testing Center for Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, PR China

**Abstract:** A series of the Ag/AgCl/ZnO nano-composites with different Ag contents were synthesized by combining co-precipitation with calcinations method using  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $AgNO_3$ ,

收稿日期: 2017-08-22

收到修改稿日期: 2018-01-02

基金项目: 江西省自然科学基金 (20151BAB204009); 江西科技师范大学博士科研启动基金 (3000990340)。

第一作者: 艾建平 (1986-), 男, 江西余干人, 讲师。E-mail: ai861027@163.com。

第一作者: 林初诚 (1987-), 男, 浙江苍南人, 助理研究员。E-mail: chucheng@mail.sic.ac.cn。

通讯作者: 李文魁 (1976-), 男, 河南安阳人, 教授。E-mail: liwenkui1976@163.com。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as reactants. The as-prepared samples were well-characterized by XRD, SEM, TEM, DRS and UV-Vis. The results showed that the intrinsic absorbed spectrum edge of ZnO was extended from 390 nm to 700 nm after being modified by adding Ag/AgCl. The photocatalytic performance of composite photocatalyst Ag/AgCl/ZnO were studied using an ultraviolet lamp as illumination device and Rhodamine B (RhB) as stimulant pollutant. It was found that Ag loading content of 11.92 wt% is the optimal dosage to achieve the highest photodegradation rate. The rate of degradation of the as-prepared Ag/AgCl/ZnO is nearly 2.5 times faster than that of bare ZnO due to high concentration of Ag/AgCl-ZnO interface, then Ag deposit acted as electron sinks to enhance the separation of photoexcited electrons from holes. Finally, a possible photocatalytic mechanism was proposed.

**Key words:** Ag/AgCl/ZnO; Photocatalytic activity; Rhodamine B

过去几十年间, 环境污染的控制和治理成为人类社会面临和亟待解决的重大问题之一<sup>[1]</sup>。与其他传统处理方法相比, 半导体光催化技术具有能够将有机污染物彻底分解为小分子无机物, 且分解的能量来源为光能、无二次污染、可选择的光催化剂种类繁多等优点, 逐渐成为研究者关注的重要技术领域<sup>[2]</sup>。ZnO 作为一类重要的半导体功能材料, 由于其价格低廉、无毒、形貌多样化和高反应活性等优点, 已经在光催化领域得到广泛应用<sup>[3-5]</sup>。但是, 纳米 ZnO 半导体材料在光激发下产生的电子-空穴容易复合, 导致光催化效率较低; ZnO 半导体材料禁带宽度 3.37 eV, 只能吸收占太阳光能量比例不足 5% 的紫外光, 且 ZnO 材料的光化学腐蚀现象比较严重, 这些都严重限制了其在光催化领域的应用。因此, 抑制纳米 ZnO 中光生载流子的复合、拓展纳米 ZnO 的光谱吸收范围是提高其光催化活性的主要途径。

离子掺杂是一种简单而有效的调控半导体能带结构的方法, 不仅可以拓展半导体的光响应范围, 还能微调半导体的氧化还原能力。傅天华等人<sup>[6]</sup>采用溶液法制备了 (Fe,Ni) 共掺杂 ZnO 光催化剂, 实验结果表明 (Fe,Ni) 共掺杂显著提高了 ZnO 光催化降解甲基橙的活性。Šutka 等人<sup>[7]</sup>采用溶剂热法制备高长径比的 Co 掺杂 ZnO 纳米线, Co 的掺杂量为 5 mol% 时所制备的材料可见光降解甲基橙活性最优, 降解速率为  $4.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。诸多研究表明, 只有适量的掺杂浓度才能提高 ZnO 的光催化效率。掺杂离子往往很难均匀地分散在基体中, 形成的杂质能级结构不连续, 导致载流子难以快速迁移到 ZnO 催化剂表面, 且掺杂的物质容易沉积到光催化剂表面, 限制了 ZnO 光催化性能的进一步提高<sup>[8,9]</sup>。另外, 也有研究人员采用半导体复合 (例如 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[10]</sup>、ZnO/TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>、ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[12]</sup>等)、染料敏化<sup>[13]</sup>、贵金属修饰<sup>[14]</sup>等方法改善 ZnO 光催化性能。其中, 通过贵金属沉积来修饰光催化半导体材料时, 贵金属与半导体二者界面间形成肖特基势垒, 改变了半导体材料表面的载流子分布, 可以显著提高 ZnO 的光催化效率, 成为提升 ZnO 光催化活性和拓展其光谱响应范围的重要研究方向<sup>[15,16]</sup>。

近年来, Ag/AgX (X = Cl, Br) 基<sup>[17, 18]</sup>的新型表面等离子体光催化剂引起了科研人员极大的关注。它结合了贵金属的表面等离子体共振效应、金属半导体接触和半导体光催化材料的特性, 开辟了一条通过金属表面等离子体共振效应拓展光催化材料可见光吸收、促进光催化体系中光生电子-空穴对分离, 进而提高光催化材料性能的新途径。黄柏标等人<sup>[19]</sup>首次以 Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 HCl 为原料, 通过光还原技术制备出高效、结构稳定的 Ag@AgCl 表面等离子体光催化剂。随之, 部分研究人员陆续开展了与 Ag/AgX 复合材料 (例如: Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>、Ag/AgBr/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>[21]</sup>) 的光催化性能研究, 结果表面 Ag/AgX 不仅是一种良好的光催化剂, 而且是一种有效的助催化剂。但到目前为止, 只有少数学者报道了通过两步法制备 Ag/AgCl/ZnO 复合光催化剂, 研究其光降解甲基橙溶液的性能<sup>[22]</sup>, 而关于沉淀-煅烧法制备 Ag/AgCl/ZnO 复合光催化剂及 Ag/AgCl 组分含量对 ZnO 光催化性能影

响规律的研究鲜有报导。

本研究采用沉淀法结合热分解法制备了不同 Ag/AgCl 组分含量的 Ag/AgCl/ZnO 复合光催化剂, 以罗丹明 B 为目标污染物, 对所制备的 Ag/AgCl/ZnO 复合材料光催化性能进行了评价。通过多种表征手段系统研究了材料结构与光催化性能之间的关系, 并提出了可能的光化学反应机制。

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

本研究所使用的原料包括硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、氯化 1-丁基-3 甲基咪唑 ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$ )、罗丹明 B、无水乙醇等, 均为分析纯试剂。

### 1.2 样品制备

称取 12.5 mmol  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3.7187 g) 溶于 50 mL 水中, 磁力搅拌 10 min 之后, 准确称量 0.2125 g  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{Ag}^+ : \text{Zn}^{2+} = 0.1 : 1$ ) 加入到上述溶液中持续搅拌制备出溶液 A。将氯化 1-丁基-3 甲基咪唑 0.1092 g 和柠檬酸钠 0.1471 g 溶于 20.8 mL 浓度为 1.5 mol/L 的碳酸钠溶液当中, 均匀搅拌 30 min 之后制备出溶液 B。继续磁力搅拌 B 溶液, 用 20 min 将 A 溶液匀速逐滴地加入到 B 溶液中, 获得混合溶液; 将混合溶液加热到 60°C 保温 4 h, 充分反应结束之后自然冷却至室温, 除去上层液体, 真空抽滤取出沉淀物, 并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 在 60°C 烘箱干燥 12 h; 将干燥后的粉体装入坩埚置于管式炉中, 通入氮气, 以 10°C/min 的升温速率在 200°C 预处理 30 min, 在 350°C 保温 4 h, 经冷却、研磨后得到 Ag/AgCl/ZnO 复合材料, 将该样品编号为 S1。

采用相同的制备流程, 改变硝酸银用量分别为  $\text{Ag}^+ : \text{Zn}^{2+} = 0.2 : 1$  和  $0.3 : 1$ , 同时对应改变氯化 1-丁基-3 甲基咪唑用量分别为 0.3275 g 和 0.7642 g, 制得同类系列样品 S2 和 S3。

为了进行光催化性能对比实验, 采用水热法制备了纯 ZnO, 具体过程为: 称取 1.75 mmol  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.5206 g) 溶于 67 mL 水中, 磁力搅拌 30 min 得到混合溶液, 然后继续在磁力搅拌下缓慢滴加 2 mol/L NaOH 调节 pH 值至 12, 继续磁力搅拌 30 min 后将混合物转移到有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢水热釜中密封, 控制混合溶液体积为 70 mL, 于 120°C 下反应 3 h, 待反应釜自然冷却后, 除去上层液体, 真空抽滤并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 在 60°C 烘箱干燥 12 h 即可得到纯 ZnO。

### 1.3 样品表征和测试

采用日本 Rigakug 公司的 X-射线粉末衍射仪分析样品的晶型和组成, 管电压为 40 kV, Cu 靶  $K_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154178$  nm), 扫描速率 4°/min, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型场发射扫描电镜 (FFE-SEM) 观测样品的形貌, 采用扫描电镜所附的能谱仪 (EDS) 对材料成分元素进行定量分析。采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌和晶体结构。采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda750 型紫外-可见分光光度计测定样品的吸收光谱 (标准参比样品为  $\text{BaSO}_4$ )。

### 1.4 催化活性评价

用 300 W 汞灯产生 365 nm 紫外光作为光源, 以罗丹明 B 作为降解对象, 在南京胥江 XPA-7 型光催化反应仪中考察 Ag/AgCl/ZnO 样品的紫外光催化活性, 具体步骤为: 取 30 mg 样品分散至 60 mL

浓度为 15 mg/L 的罗丹明 B 水溶液 (不调节溶液 pH) 中得到悬浊液; 在光催化反应进行之前, 将此悬浊液置于暗箱中搅拌 30 min, 使体系达到吸附/解吸附平衡。然后, 将悬浊液放到距离光源 11 cm 处光照, 不断磁力搅拌, 反应时间 180 min。每隔 30 min 用滴管取上层溶液 5 mL, 在转速为 3000 r/min 下离心 10 min ~ 20 min, 取上清液用 PerkinElmer Lambda35 紫外-可见分光光度计在 553 nm 波长处测定罗丹明 B 溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相结构与形貌

采用扫描电镜的能谱仪定量分析样品中的 Ag 含量, 结果表明样品 S1、S2 和 S3 中 Ag 含量分别为 8.70 wt%、11.92 wt% 和 23.17 wt%。

图 1 为不同 Ag 含量 Ag/AgCl/ZnO 复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看出, 水热法制备的纯 ZnO 为六方纤锌矿结构 (与 JCPDS 36-1451 吻合), 对应的衍射峰用符号 “●” 标示。Ag/AgCl/ZnO 复合材料则由三种物相组成, 分别为面心立方 Ag (JCPDS 04-0783)、面心立方 AgCl (JCPDS 31-1238) 和六方纤锌矿氧化锌。其中, Ag 含量为 8.70 wt.% 时, 产物中 AgCl 物相的衍射峰几乎可以忽略, 说明粉体中含有的 AgCl 含量极少。随着 Ag 含量的逐渐增加, 样品中 AgCl 物相对应衍射峰变得更加尖锐, 说明硝酸银加入量增加更有利于 AgCl 物相的生成。与纯 ZnO 的衍射峰相比, Ag/AgCl/ZnO 复合材料中的 ZnO 物相衍射峰没有发生偏移, 说明产物中形成的 Ag/AgCl 物相存在于在 ZnO 颗粒表面, 而没有进入到 ZnO 晶格中<sup>[23]</sup>。

图 2 为纯 ZnO 和不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 的 SEM 照片。从图 2 (a) 可以看出水热法制备的纯 ZnO 呈花状棒簇, 这主要是因为前驱液在较高 pH 下, 生长单元  $Zn(OH)_4^{2-}$  浓度增加, 更容易吸附在 ZnO 晶体带正电荷的 (0001) 极性面上, 沿 c 轴方向生长, 形成直径约 100 nm ~ 220 nm 的纳米棒组成的花状 ZnO<sup>[24]</sup>。从图 2 (b) 可以看出 Ag 质量分数为 8.70 wt.% 的 Ag/AgCl/ZnO 复合物具有纳米网络结构, 晶粒尺寸约为 20 nm ~ 80 nm, 这些网络结构的形成是因为 ZnO 表面沉积了 Ag 或者 AgCl 颗粒所致<sup>[25]</sup>。随着 Ag 质量分数增加, 样品晶粒尺寸逐渐变大, 粉体形貌为颗粒状 [图 2 (c)]

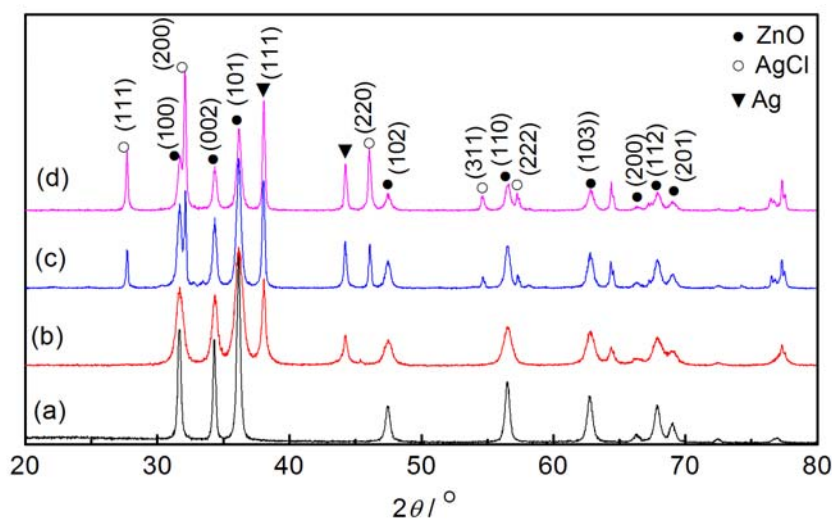


图 1 不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 复合材料的 XRD 图谱  
Figure 1 XRD patterns of Ag/AgCl/ZnO system with different Ag contents  
(a) pure ZnO; (b) 8.7 wt% Ag; (c) 11.92 wt% Ag; (d) 23.47 wt% Ag

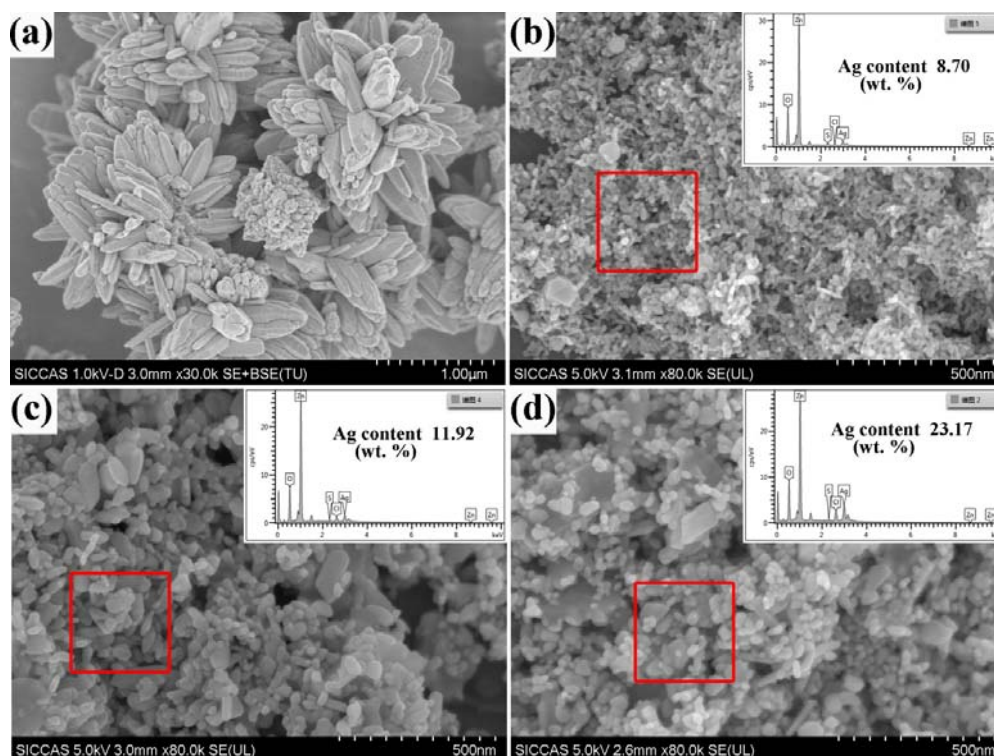


图 2 纯 ZnO 和不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 粉体的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of synthesized pure ZnO and Ag/AgCl/ZnO powders:

(a) pure ZnO; (b) Ag/AgCl/ZnO (8.70 wt%); (c) Ag/AgCl/ZnO (11.92 wt%); (d) Ag/AgCl/ZnO (23.17wt%)

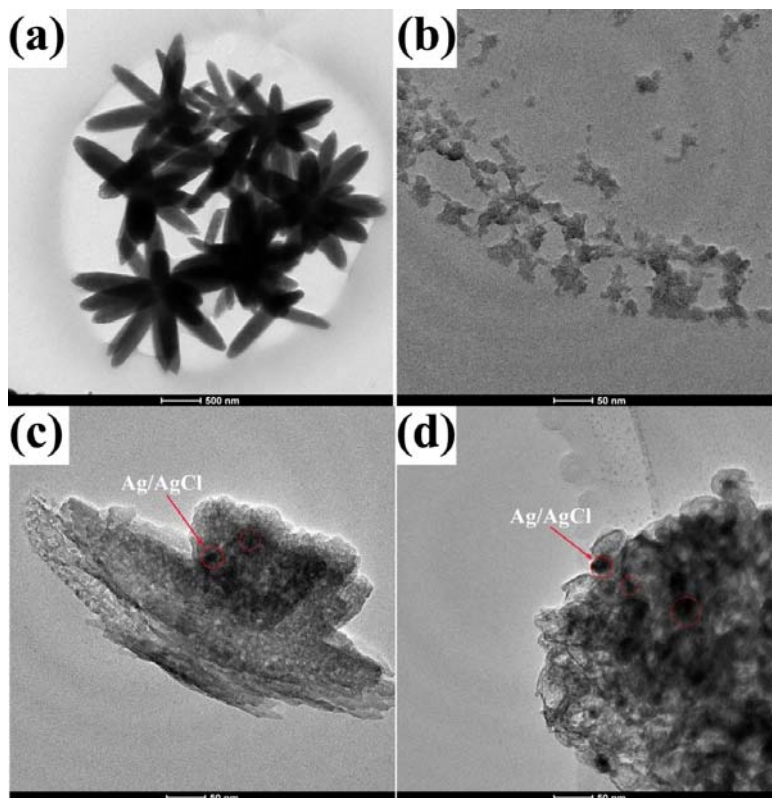


图 3 纯 ZnO 和不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 粉体的 TEM 照片

Figure 3 TEM images of synthesized pure ZnO and Ag/AgCl/ZnO powders:

(a) pure ZnO; (b) Ag/AgCl/ZnO (8.70 wt%); (c) Ag/AgCl/ZnO (11.92 wt%); (d) Ag/AgCl/ZnO (23.17wt%)



和图 2 (d)]。EDS 数据结果表明样品中存在 Zn、O、Ag 和 Cl 元素。结合 XRD 结果, 可以推断出 Ag/AgCl 物相沉积在 ZnO 表面。

图 3 为纯 ZnO 和不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 粉体的 TEM 照片。从图 3 (a) 可以看到, 水热法制备的纯 ZnO 棒直径大约在 250 nm ~ 300 nm 之间, 与 SEM 结果一致, 充分说明 ZnO 作为一种极性晶体, 具有明显的各向异性生长特性。当 Ag 质量分数为 8.70 wt% 时, 可以看出 Ag/AgCl/ZnO 复合材料形成网络状结构, 在网络之间分布着尺寸为 20 nm ~ 100 nm 左右的孔隙。图 3 (c) 和 (d) 中箭头所指衬度较黑的区域为沉积了 Ag/AgCl 物相的 ZnO 表面。随着样品中 Ag 质量分数的增加, 照片的黑色衬度区域面积变大, 表明 Ag/AgCl 物相含量增加, 与 XRD 数据结果一致。此外, 还可以看出 Ag 质量分数为 11.92 wt% 时, Ag/AgCl 物相在材料内部的分布更细密, 这将更有利于 Ag/AgCl 与 ZnO 形成较大面积的接触界面。

为了弄清 Ag/AgCl/ZnO 复合材料详细的微观结构信息, 本研究拍摄了材料的高分辨率透射电镜照片, 如图 4 所示。从图中可以看出, Ag/AgCl/ZnO 复合材料存在很多 ZnO–Ag 或者 ZnO–Ag/AgCl 接触界面, 也观察到一些 Ag 颗粒附着在 ZnO 表面。从样品 S1 的高分辨率照片中清晰地看到 ZnO 和 Ag 的晶格条纹, 其中 ZnO 纳米颗粒晶格条纹的距离为 0.257 nm, 与六方纤锌矿型 ZnO 的 (002) 晶面间距吻合。同样, 在样品 S2 和 S3 的高分辨率照片也可以观测到 ZnO 的晶格条纹, 分别与六方纤锌矿型 ZnO 的 (101)、(100) 晶面间距吻合。以上结果表明, Ag 的引入并没有改变 ZnO 的晶格结构, 与 XRD 数据结果相吻合。

## 2.2 复合光催化剂合成过程

基于上述表征结果, 根据胶体平衡理论, 本研究认为 Ag/AgCl/ZnO 纳米复合材料的形成过程大

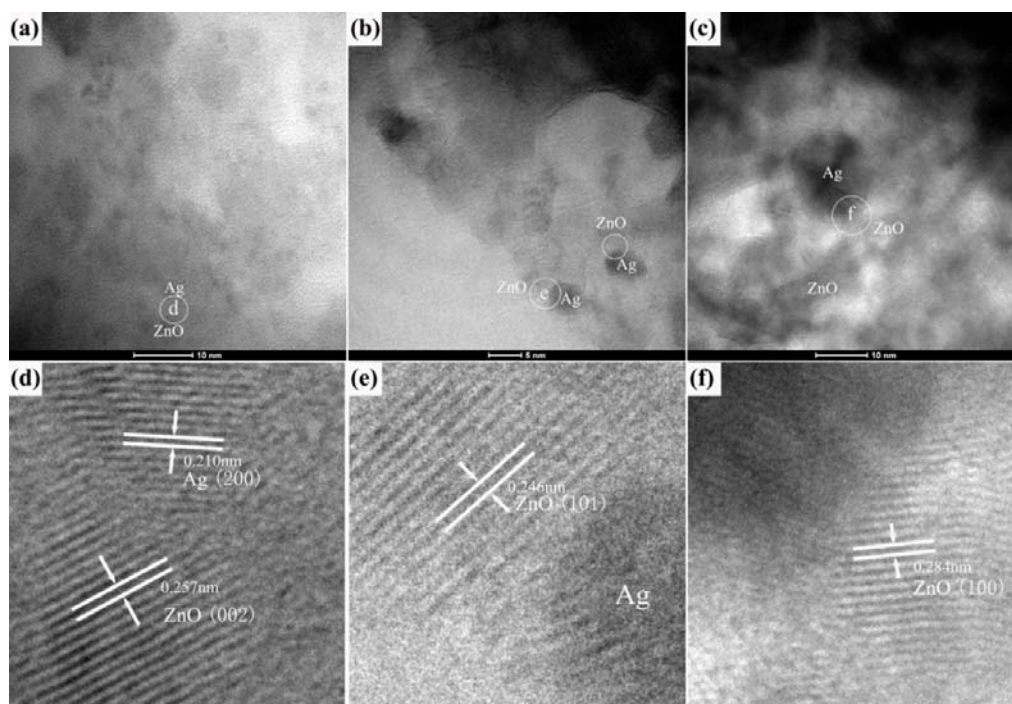


图 4 不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 粉体的 TEM 照片: (a) 样品 S1; (b) 样品 S2; (c) 样品 S3; (d)、(e)和 (f) 分别对应于(a)、(b)和 (c) 的高分辨率 TEM 照片

Figure 4 TEM images of Ag/AgCl/ZnO powders: (a) 8.70 wt% Ag; (b) 11.92 wt% Ag; (c) 23.17 wt% Ag; (d), (e) and (f) are high resolution micrographs corresponding to (a), (b) and (c) respectively.

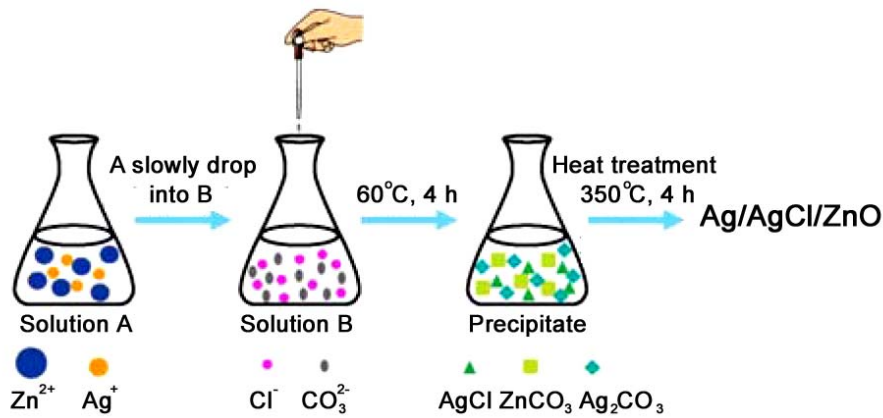
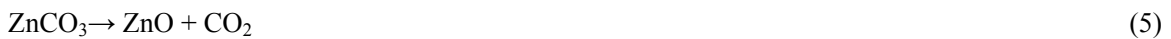


图 5 沉淀-煅烧法制备 Ag/AgCl/ZnO 纳米复合材料原理示意图  
 Figure 5 The schematic diagram for one-pot preparation of Ag/AgCl/ZnO nanocomposites

致如图 5 所示：在将含有  $Zn^{2+}$  和  $Ag^+$  的 A 溶液缓慢地滴加到 B 溶液的过程中，在反应初期， $AgCl$ 、 $ZnCO_3$  和  $Ag_2CO_3$  沉淀物缓慢形成：



在煅烧热处理阶段，干燥后的粉体发生热分解反应：



在这些反应的进行过程中，粉体发生碎裂，容易形成尺寸更小且带有尖锐边角的 ZnO 和 Ag 晶核。根据胶态平衡理论可知物相的曲率半径越小，溶解度越高。因此，在热处理阶段保温阶段，晶核尖锐的边角逐渐溶解，然后曲率半径较大的部位沉积。随着反应不断进行，各物相逐渐长大，最后形成边角钝化的多边形颗粒。

### 2.3 光催化活性与机制

图 6 所示为纯 ZnO 和不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 粉体的紫外-可见漫发射光谱。从图中可以看出，纯 ZnO 在波长 380 nm 附近存在陡峭的带隙吸收峰，但在可见光区域没有明显的光谱吸收，这说明 ZnO 晶体结晶度很高。ZnO 被 Ag/AgCl 修饰之后并没有明显改变其吸收带。当 Ag/AgCl 被引入到 ZnO 表面，S1、S2 和 S3 样品就产生了明显的表面等离子体吸收峰，且在

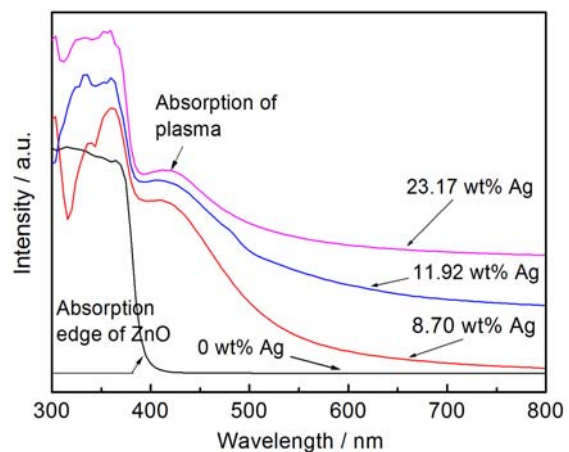


图 6 纯 ZnO 和不同 Ag 质量分数 Ag/AgCl/ZnO 粉体的紫外-可见漫发射光谱

Figure 6 UV-vis diffuse reflectance spectrum of synthesized synthesized pure ZnO and Ag/AgCl/ZnO powders

可见光波长区域都存在明显的吸收,表明 Ag/AgCl/ZnO 纳米复合材料光谱响应范围明显宽于纯 ZnO。因此,在可见光降解有机污染物具有潜在的应用价值。

图 7 为紫外光照射下 ZnO 和 Ag/AgCl/ZnO 降解罗丹明 B 的光催化活性和动力学图。图中,  $C_0$  是罗丹明 B 溶液达到吸附平衡时的浓度,  $C_t$  是随着光照时间而不断变化的罗丹明 B 溶液瞬时浓度。从图中可以看出,紫外光照射 180 min 之后,罗丹明 B 原液自身几乎没有降解。在光照射之前,放有光催化剂的罗丹明 B 染料在黑暗中放置 30 min 以达到吸附平衡,罗丹明 B 的浓度有明显降低,说明光催化剂材料对染料具有较强的吸附能力。从图中可以看出,Ag/AgCl/ZnO 样品的光降解效率比纯 ZnO 高。其中,Ag 质量分数为 11.92 wt.% 时,Ag/AgCl/ZnO 复合材料(样品 S2)的光催化活性最高,大约在 120 min 内即可将罗丹明 B 溶液降解完全,而 Ag 质量分数分别为 8.70 wt% (样品 S1) 和 23.17 wt% (样品 S3) 的 Ag/AgCl/ZnO 则需要 180 min 以上才能完全降解罗丹明 B 溶液。

对图 7 (b) 所示数据进行线性拟合,得到各种情况下的反应速率常数如表 1 所示。注意到所有情况下的线性相关系数平方均大于 0.92,因此可以将降解过程看作准一级反应。样品 S2 降解罗丹明 B 的速度大约是  $0.01938 \text{ min}^{-1}$ ,是纯 ZnO 降解罗丹明 B 速度的 2.5 倍。

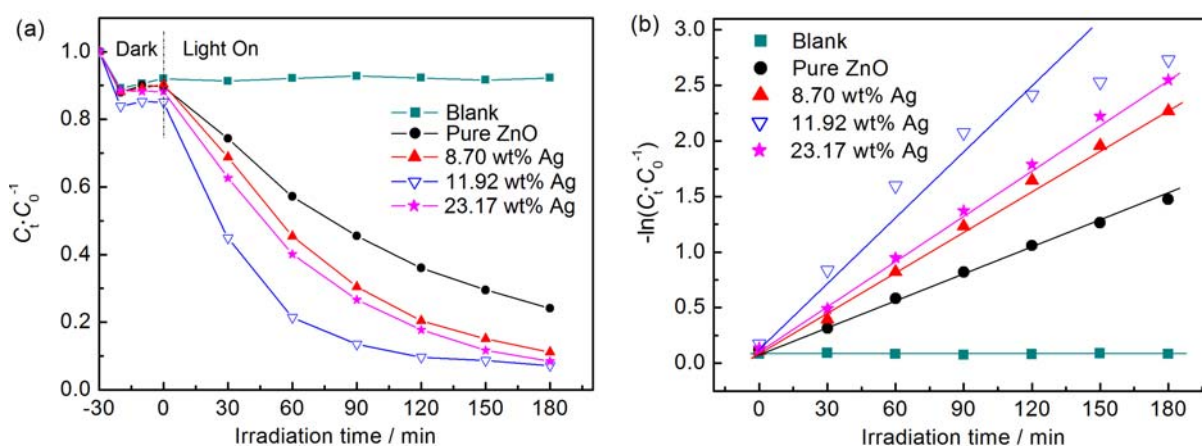


图 7 紫外光照射下 ZnO 和 Ag/AgCl/ZnO 对罗丹明 B 降解率随时间变化曲线 (a) 及降解动力学图 (b)  
Figure 7 (a) The photocatalytic degradation curves and (b) kinetic curves of RhB over ZnO and Ag/AgCl/ZnO under UV-light irradiation

表 1 紫外光照射下 ZnO 和 Ag/AgCl/ZnO 降解罗丹明 B 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for photodegradation of RhB by ZnO and Ag/AgCl/ZnO under UV-light

Sample	Reaction rate constant $K / \text{min}^{-1}$	Square of correlation coefficient of kinetic linear fitting, $R^2$
ZnO	0.00744	0.9981
S1: Ag/AgCl/ZnO (8.70 wt%)	0.01204	0.9959
S2: Ag/AgCl/ZnO (11.92 wt%)	0.01938	0.9273
S3: Ag/AgCl/ZnO (23.17 wt%)	0.01333	0.9984

根据以上实验结果,可以将紫外光照射下 Ag/AgCl/ZnO 体系光催化反应过程概述如下(如图 8 所示):

首先,在紫外光照射下,ZnO 和 AgCl 半导体中形成电子-空穴对





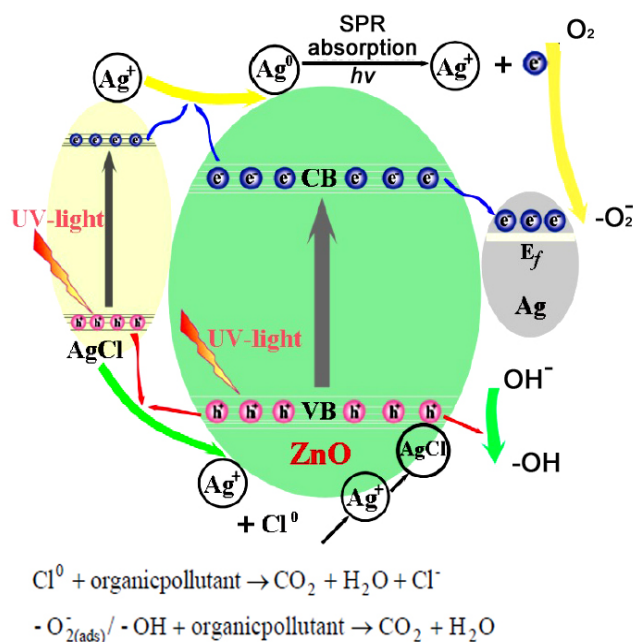


图 8 紫外光照射下 Ag/AgCl/ZnO 体系光催化反应过程示意图

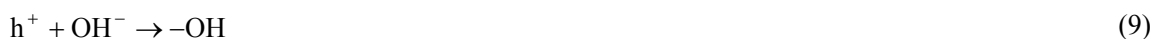
Figure 8 The proposed reaction mechanism of Ag/AgCl/ZnO system under UV-light irradiation



其中, ZnO 导带的电子容易迁移到费米能级比较低的 Ag 纳米颗粒中, 促进载流子分离, 从而有更多的电子与催化剂表面吸收的溶解氧反应生成超氧自由基 ( $-\text{O}_2^-$ ):



而 ZnO 价带中的部分空穴则与水中的  $\text{OH}^-$  反应生成羟基自由基 ( $-\text{OH}$ ):



超氧自由基和羟基自由基可以使有机染料发生降解<sup>[26, 27]</sup>:



另外, ZnO 和 AgCl 价带上的部分空穴还会与 AgCl 反应生成  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^0$ <sup>[19]</sup>:



部分  $\text{Ag}^+$  会与半导体导带中的电子反应变成  $\text{Ag}^0$ 。生成的  $\text{Cl}^0$  则具有强氧化性, 使得有机染料降解, 自身变成  $\text{Cl}^-$ :



而氧化锌表面附着的银纳米颗粒由于表面等离子体共振效应产生强烈的光吸收, 吸收光子能量后生成  $\text{Ag}^+$  和电子, 部分  $\text{Ag}^+$  与生成的  $\text{Cl}^-$  反应重新形成 AgCl 物相:



产生的电子与吸附氧反应生成具有降解能力的超氧自由基 ( $-\text{O}_2^-$ )。

从上述光催化反应过程可知, Ag/AgCl/ZnO 体系降解罗丹明 B 反应活性比纯 ZnO 更高的原因有两方面: 一是表面等离子效应使得 Ag 纳米颗粒对光的吸收能力增强, 与此同时, Ag 纳米颗粒可以转移 ZnO 导带的电子, 使得体系产生更多具有降解能力的超氧自由基 ( $-\text{O}_2^-$ ); 另一方面, AgCl 半导体的引入使得体系产生了具有强降解能力的活性物种  $\text{Cl}^0$ 。但是, Ag/AgCl 的引入存在最佳含量, 在本研究工作中, Ag 质量分数为 11.92 wt% 时 Ag/AgCl/ZnO 复合材料 (样品 S2) 的光催化活性最高。Ag/AgCl 物相含量过高时, Ag/AgCl 难以均匀地覆盖在 ZnO 表面, 不能形成足够的 ZnO 与 Ag/AgCl 接触界面, 容易使得 Ag 纳米颗粒反而成为光生载流子的复合中心<sup>[28]</sup>, 同时体系产生活性物种  $\text{Cl}^0$  的能力大大降低, 从而导致 Ag/AgCl/ZnO 体系的光催化活性降低。

### 3 结 论

本文采用沉淀法结合热分解法制备了 Ag/AgCl/ZnO 复合光催化剂。Ag/AgCl 物相分布于 ZnO 表面。当 Ag 质量分数为 11.92 wt% (样品 S2) 时, Ag/AgCl 物相在材料内部的分布更细密, Ag/AgCl 与 ZnO 之间形成较大面积的接触界面, Ag/AgCl/ZnO 复合光催化剂降解效率最佳。在紫外光照射下, S2 样品在 120 min 内可将罗丹明 B 溶液完全降解, 降解速率是纯 ZnO 光催化剂的 2.5 倍。

Ag/AgCl/ZnO 体系降解罗丹明 B 反应活性比纯 ZnO 更高的原因有两方面: 一是表面等离子效应使得 Ag 纳米颗粒对光的吸收能力增强, 与此同时, Ag 纳米颗粒可以转移 ZnO 导带的电子, 使得体系产生更多具有降解能力的超氧自由基 ( $-\text{O}_2^-$ ); 另一方面, AgCl 半导体的引入使得体系产生具有强降解能力的活性物种  $\text{Cl}^0$ 。但 Ag/AgCl 物相含量过高时, Ag/AgCl 难以均匀地覆盖在 ZnO 表面, 不能形成足够的 ZnO 与 Ag/AgCl 接触界面, 容易使得 Ag 纳米颗粒反而成为光生载流子的复合中心, 同时体系产生活性物种  $\text{Cl}^0$  的能力大大降低, 从而导致 Ag/AgCl/ZnO 体系的光催化活性降低。

### 参考文献

- [1] 朱永法, 姚文清, 宗瑞隆. 光催化-环境净化与绿色能源应用探索[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] 谢志强. 氧化锌纳米棒的水热法制备及其光催化性能的研究[D]. 南宁: 广西大学硕士学位论文, 2012.
- [3] DUO SW, LI YY, LIU TZ, et al. Preparation of ZnO from 2D nanosheets to diverse 1D nanorods and their structure, surface area, photocurrent, optical and photocatalytic properties by simple hydrothermal synthesis [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2563–2579.
- [4] BAUDYS M, KRÝSA, ZLÁMAL M, et al. Weathering tests of photocatalytic façade paints containing ZnO and  $\text{TiO}_2$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 261: 83–87.
- [5] RANASINGHA O, WANG CJ, MATRANGA C, et al. Synthesis, characterization and photo-catalytic activity of Au-ZnO heterostructured nano-pyramids [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (29): 15141–15147.
- [6] 傅天华, 高倩倩, 刘斐, 等. Fe-Ni 共掺杂 ZnO 的制备及其光催化降解甲基橙活性[J]. 催化学报, 2010, 31 (7): 797–802.
- [7] ŠUTKA A, KÄÄMBRE T, PÄRNA R, et al. Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts [J]. Solid State Sciences, 2016, 56: 54–62.

- [8] QIU X, LI G, SUN X, et al. Doping effects of  $\text{Co}^{2+}$  ions on ZnO nanorods and their photocatalytic properties [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19 (21): 215703.
- [9] JIA TK, WANG WM, LONG F, et al. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484: 410–415.
- [10] 张丽, 阎建辉, 周民杰, 等. 高比表面空心球状 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合光催化剂制备及活性[J]. *无机化学学报*, 2012, 28 (9): 1827–1834.
- [11] CHEN SF, ZHAO W, LIU W, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO<sub>2</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255: 2478–2484.
- [12] SUN JX, YUAN YP, QIU LG, et al. Fabrication of composite photocatalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 6756–6763.
- [13] LAN CM, WU HP, PAN TY, et al. Enhanced photovoltaic performance with co-sensitization of porphyrin and an organic dye in dye-sensitized solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 6460–6464.
- [14] JIANG RB, LI BX, FANG CH, et al. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 5274–5309.
- [15] UDAWATTE N, LEE M, KIM J, et al. Well-defined Au/ZnO nanoparticle composites exhibiting enhanced photocatalytic activities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 4531–4538.
- [16] DENG Q, DUAN XW, H. L. NG D, et al. Ag nanoparticle decorated nanoporous ZnO microrods and their enhanced photocatalytic activities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4: 6030–6037.
- [17] AN CH, PENG S, SUN YG. Facile synthesis of sunlight-driven AgCl:Ag plasmonic nanophotocatalyst [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 2570–2574.
- [18] BI YP, YE JH. In situ oxidation synthesis of Ag/AgCl core-shell nanowires and their photocatalytic properties [J]. *Chemical Communications*, 2009, 43: 6551–6553.
- [19] WANG P, HUANG BB, QIN XY, et al. Ag@AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 7931–7933.
- [20] YU JG, DAI GP, HUANG BB. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 16394–16401.
- [21] WANG P, HUANG BB, QIN XY, et al. Ag/AgBr/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O: visible-light photocatalyst for bacteria destruction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 10697–10702.
- [22] XU YG, XU H, LI HM, et al. Enhanced photocatalytic activity of new photocatalyst Ag/AgCl/ZnO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 3286–3292.
- [23] XU H, LI HM, WU CD, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded BiVO<sub>4</sub> [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 877–884.
- [24] LV XZ, LIU XC, SUN Q, et al. Growth and optical properties of hierarchical flower-like ZnO nanostructures [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 3306–3313.
- [25] MENG A, XING J, LI ZJ, et al. Ag/AgCl/ZnO nano-networks: Preparation, characterization, mechanism and photocatalytic activity [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2016, 411: 290–298.
- [26] YATMAZ HC, AKYOL A, BAYRAMOGLU M. Kinetics of the photocatalytic decolorization of an AZO reactive dye in aqueous ZnO suspensions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (19): 6035–6039.
- [27] LU WW, GAO SY, WANG JJ. One-pot synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 16792–16800.
- [28] REN CL, YANG BF, WU M, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182: 123–129.