

圆形片状纳米复合材料 Ag/ZnO-ZrO₂ 微波辅助合成与多模式光催化罗丹明 B

高 宇^{1,3} 李 莉^{*,1,2} 易春雄² 王 双¹ 宋 强² 张剑琦²

(¹ 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(² 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(³ 营口北方糖业有限公司, 营口 115000)

摘要: 采用微波辅助结合沉淀法制备了以 ZnO 为主体的纳米复合材料 Ag/ZnO-ZrO₂。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis/DRS)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 N₂ 吸附-脱附等表征手段研究了微波辐射对 Ag/ZnO-ZrO₂ 晶型结构、形貌及表面物理化学性质的影响。结果表明,在 200 W 微波辐射作用下,该样品晶型结构未发生明显变化,但 Ag 的衍射峰明显增强,同时,其晶粒尺寸、光吸收性质和表面物理化学性质等方面则发生改变,尤其是样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 的形貌呈现了圆形片状结构。分别在紫外和微波辅助条件下对纳米复合材料的光催化性能进行了一系列考察,同时为了进一步评价所合成样品在太阳光作用下的实用价值,又考察了 Ag/ZnO-ZrO₂ 在模拟日光条件下的光催化性能。结果显示,紫外光作用下,纳米复合材料 Ag/ZnO-ZrO₂ 的光催化活性高于市售 P25 以及未经微波处理的样品,且在微波辅助光催化条件下,其活性有较大程度提高。200 W 微波功率下所合成样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 在模拟日光作用下显现出较高活性。另外,根据紫外光条件下对光催化活性物种的捕获实验提出了 Ag/ZnO-ZrO₂ 可能的光催化机理。

关键词: Ag/ZnO-ZrO₂; 微波辅助合成; 多模式光催化; 罗丹明 B

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0405-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.057

Circular-Sheet Nanocomposite Ag/ZnO-ZrO₂: Microwave-Assisted Synthesis and Photocatalytic Degradation Rhodamine B under Multiple Modes

GAO Yu^{1,3} LI Li^{*,1,2} YI Chun-Xiong² WANG Shuang² SONG Qiang² ZHANG Jiang-Qi²

(¹College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(³Yingkou Northern Weeet Ltd, Yingkou, Liaoning 115000, China)

Abstract: The nanocomposite Ag/ZnO-ZrO₂ was prepared by microwave-assisted during the synthetic process about ZnO with sedimentation. The effect of microwave irradiation about the crystal structure, morphology and surface physicochemical properties of Ag/ZnO-ZrO₂ were well characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectrum (UV-Vis/DRS), Scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy and N₂ adsorption-desorption determination. The results indicated that, under the function of microwave irradiation, in addition to the crystal structure was not changed, the intensity of diffraction peaks of Ag increased. At the same time, the crystalline grain sizes, light absorption properties and specific surface area were changed, especially the morphology of Ag/ZnO-ZrO₂ presented circular sheet structure. The photocatalytic

收稿日期: 2015-05-06。收修改稿日期: 2015-12-24。

国家自然科学基金资助项目(No.21376126)、黑龙江省自然科学基金资助项目(No.B201106)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No.12511592)、黑龙江省政府博士后资助经费(No.LBH-Z11108)、黑龙江省政府博士后科研启动经费(No.LBH-Q13172)、齐齐哈尔大学 2015 年大学生学术科技创新团队资助项目和齐齐哈尔大学大学生创新创业训练计划项目(No.201510221077)资助。

*通信联系人。E-mail: qqhrlili@126.com(L.Li), qqhrlil@163.com; Tel: 0452-2738206; 会员登记号: S06N2317M1508。

performance of Ag/ZnO-ZrO₂ was estimated under the conditions of UV or microwave-assisted, moreover, the photocatalytic performance of Ag/ZnO-ZrO₂ under the mode of simulated sunlight was investigated for its practicability under sunlight. Under the function of UV light, the results have revealed that the activities of as-sample were much enhanced under the condition of microwave-assisted photocatalytic. Furthermore, Ag/ZnO-ZrO₂ synthesized with microwave power 200 W showed the highest activities. The results above suggested that the photocatalytic activities of the as-sample can be enhanced by the way of microwave-assisted. In addition, the possible photocatalytic mechanism of Ag/ZnO-ZrO₂ was proposed by the trapping of the photocatalytic activity species under UV irradiation.

Keywords: Ag/ZnO-ZrO₂; microwave-assisted synthesis; multi-mode photocatalysis; rhodamine B

随着现代工业的迅速发展和日常生活消耗的増长, 解决环境污染和开发再生能源已经成为了国际社会的首要课题之一。相关研究显示, 对环境污染处理效果良好的光催化氧化技术正成为解决环境污染问题的新宠儿。由于光催化技术处理有机污染物可以直接利用光能在室温下进行反应, 并且所使用的催化剂一般无毒、无害且易于回收, 所得到的产物通常为无机离子、CO₂ 和 H₂O, 无二次污染。因此, 光催化技术正在成为一种具有实际应用前景的绿色环境保护技术^[1-5]。

目前, 光催化降解有机污染物的研究中, 应用较多的光催化剂主要有 TiO₂ 和 ZnO 等半导体材料, 其中, ZnO 是一种比较重要的半导体光催化材料, 研究者们已经对其进行了大量研究, 并报道了许多关于纳米级 ZnO 的制备方法, 例如, 溶胶-凝胶法、溶液蒸发分解法、模板辅助生长法、化学合成法和气相反应法, 并据此合成出了多种形态结构的 ZnO, 如双椎体、哑铃型、椭圆体、球体、纳米管等^[6-11]。然而, 由于 ZnO 光催化时对太阳光利用率低和光生电子-空穴对易重结合等问题的存在, 致使研究者们开始尝试着将贵金属或其它半导体氧化物与 ZnO 复合^[12-14]。利用贵金属 Ag 等纳米粒子的 SPR 效应, 将其作为可见光俘获和产生电子的中心。在增加了 ZnO 对光的利用率的同时也减少了光生电子-空穴对的重结合, 大大提高 ZnO 的光催化效率, 或者通过复合的方式修饰 ZnO。期望利用两者之间的协同作用来提高 ZnO 的光催化氧化能力。当然, 一些通过改善 ZnO 形貌来提高其活性的研究也是不错的研究思路^[15-16]。

微波辅助合成是近年来一种新型的合成纳米材料的辅助技术^[17-18]。由于微波在合成时可对物质进行整体同步加热, 当微波穿透物质时可使物质整体的

分子或原子同时发生偶极化, 通过剧烈运动而同步升温。且对于无规整外形的物体, 其也比其它加热方式加热均匀, 还可以使物质内部发生一些有利的物理或化学变化, 从而得到性能十分优异的纳米半导体材料。Ou 等^[19]曾利用微波辅助合成的方法以二氧化钛为原料制备氮掺杂二氧化钛纳米管, 所合成的纳米管的光催化活性比采用 P25 制备的样品高 3 倍。Ghule 等^[15]则利用微波辅助技术简单、快速地合成了形貌优异的 ZnO 纳米棒。显然, 在合成光催化半导体材料方面, 微波辅助合成具有一定的优势。

为此, 本文利用微波辅助结合沉淀法合成了 Ag/ZnO-ZrO₂, 一方面期望微波辐射对合成样品的物理性质以及光催化性能产生影响; 另一方面, 考虑到 Ag 具有 SPR 效应且对可见光有良好的吸收, 同时可以在一定程度上改变光催化中的电子传导方式, 减少光生电子-空穴的重结合几率, 提高光催化反应效率。因此, 研究中考考虑在微波辐射作用下, 将 Ag 复合到材料中, 同时, 考虑到 ZrO₂ 和 ZnO 均为性能较好的光催化材料, 而 ZnO 的导带低于 ZrO₂ 的导带, 在光催化反应过程中可以利用它们导带上电子的传输, 从而有效减少光生电子与空穴对的重组, 提高光催化效率和量子产率。另外, 在多种光催化模式下考察其光催化活性, 以期得到具有高光催化活性的 ZnO 为主体的纳米光催化材料。本文旨在探究微波辅助合成对 ZnO 为主体纳米复合材料 Ag/ZnO-ZrO₂ 的形貌与光催化性能方面的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正丁氧基锆(C₁₆H₃₆O₄Zr)购于上海迈瑞尔化学技术有限公司; 乙酸锌(Zn(Ac)₂·2H₂O)、碳酸氢钠

(NaHCO₃)和硝酸银等购于天津凯通化学试剂有限公司;商用光催化剂 P25 (Degussa)和罗丹明 B(RB)等购于天津市光复精细化工研究所;实验所用试剂均为分析纯,全部实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 催化剂合成

乙酸锌、碳酸氢钠、硝酸银和氧氯化锆按 2:3.5:0.1:0.1 的物质的量之比混合于 120 mL 去离子水中,搅拌 2 h,得到白色前驱体悬浮液。将上述前驱体悬浮液在冷凝回流条件下,按照微波辐射 1 min 停 1 min 的时间周期,累计辐射时间 5 min,以 200 W 的微波功率对前驱体辐射处理,再自然冷却至室温后进行抽滤、水洗。所得乳白色沉淀于 80 °C 下真空干燥,再经 500 °C 下煅烧 2 h。所获样品根据微波功率标记为 AZR-000 和 AZR-200。另外,为了对比研究,本文按相同方法制备了未经微波辐射的 ZnO 单体,并标记为 Z-000。

1.3 表征

样品的 XRD 采用德国 Bruker-AXS (D8)X 射线衍射仪进行分析,辐射源为石墨单色器滤波的 Cu K α 线, $\lambda=0.154\ 1\ \text{nm}$,加速电压及电流为 40 kV 和 40 mA,扫描范围 20°~80°。样品的 XPS 谱采用 VG-ADES400 X 射线光电子能谱仪 (Mg K-ADES 源残留气体压力小于 10⁻⁸ Pa 测试)进行测定。样品的 UV-Vis/DRS 采用北京普析通用公司生产的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计(积分球)测定。样品的 SEM 分析采用日本日立公司的 S-4700 扫描电镜,工作电压为 5 kV。样品的 TEM 分析采用日本日立公司 H-7650 的透射电镜(加速电压是 100 kV)。样品的比表面积和孔径由美国康塔公司的 Quantachrome NovaWin2 型物理吸附仪测定(测定温度为 77 K)。样品溶液的吸光度由北京普析通用公司生产的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测定。

1.4 多模式光催化实验

多模式光催化实验内容包括:紫外光催化,微波辅助光催化,模拟日光光催化反应^[20]。紫外光催化实验中采用 125 W 高压汞灯作为紫外光源(内置式,主要发射线位于 313.2 nm)。微波辅助光催化反应中,采用微波无极灯(U 型)作为微波辅助光源(内置式,紫外光谱发射区主要位于 280 nm),功率为 15 W,微波反应器输出功率为 600 W。采用 1 000 W 氙灯(外置式,发射光谱位于紫外光区和近红外光区)作为模拟日光辅助光源。光催化实验中的罗丹明 B 等染料浓度均为 50 mg·L⁻¹。紫外、微波辅助、模拟日光

3 种模式下实验所需催化剂用量分别为 0.09、0.50 和 0.15 g,反应液用量分别为 90、500 和 90 mL。

多模式光催化实验过程:将一定量的催化剂分散到染料溶液中,超声 10 min,避光搅拌 30 min,达到吸附-脱附平衡后,激发光源,待光源发光稳定后开始光催化实验,每间隔一段时间进行取样,离心分离,并通过 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计在染料的 λ_{max} 处测定其吸光度值。光照后的催化剂经乙醇与去离子水洗涤后干燥,煅烧回收备用。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了考察微波辐射对所合成样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 的晶型和结晶度的影响,本文使用 XRD 对所合成的 AZR-000 和 AZR-200 两种样品以及 Ag、ZnO 和 ZrO₂ 进行了分析(见图 1)。通过与单体 ZnO、Ag 和 ZrO₂ 的 XRD 图对比发现,在 AZR-000 和 AZR-200 的 XRD 图中均出现了六方纤锌矿 ZnO(JCPDS-36-1451)、立方面心 Ag(JCPDS-04-0783)和具有单斜晶型的 ZrO₂(JCPDS-83-0943)的衍射峰,表明在 500 °C 的煅烧温度下,所合成的 Ag/ZnO-ZrO₂ 样品中同时存在单斜晶相 ZrO₂、六方纤锌矿 ZnO 和立方面心 Ag,而且在微波辅助合成过程中,微波辐射功率未对其晶型产生影响。但同时,200 W 微波辐射处理后,复合材料 AZR-200 中 Ag 的衍射峰明显高于 AZR-000 中 Ag 的相应衍射峰,这说明合成时微波辐射有利于 Ag 呈现更加完整的晶型,这与我们对

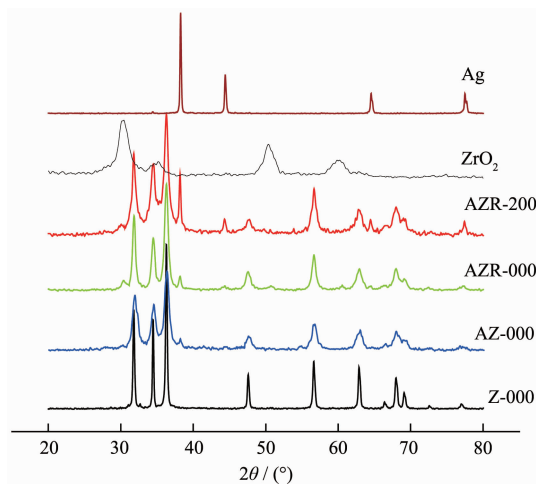


图 1 Z-000、AZ-000、AZR-000、AZR-200、ZrO₂ 和 Ag 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Z-000, AZ-000, AZR-000, AZR-200, ZrO₂ and Ag

表 1 不同样品的晶粒尺寸、比表面积、平均孔径和孔体积

Table 1 Crystalline sizes, BET specific areas, average pore sizes and pore volumes of Ag/ZnO-ZrO₂ synthesized under different samples

Sample	D^*/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D/nm	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Z-000 ^[21]	27.9	10	8.3; 20.0	0.039
AZ-000 ^[21]	12.6	69	2.7; 21.9	0.13
AZR-000	20.2	22	13.9; 23.0	0.79
AZR-200	20.2	21	16.7	0.75

* Average crystallite size was determined by XRD using Scherrer equation from the (101) diffraction peak of ZnO

复合材料 Ag/ZnO 微波合成的研究结果相一致^[21]。另外, 根据 Scherrer 公式计算出的 AZR-000 和 AZR-200 中 ZnO 的晶粒尺寸见表 1, 由表 1 可见, AZR-000 和 AZR-200 中 ZnO 的晶粒尺寸基本一致, 这与微波辐射合成 ZnO 和 Ag/ZnO 中晶粒尺寸的变化规律不完全一致, 可能与 ZrO₂ 的掺入在一定程度上抑制了微波对晶粒尺寸的影响有关。

2.2 UV-Vis/DRS 分析

为了考察 Ag 和 ZrO₂ 的复合以及微波辐射对复合材料 Ag/ZnO-ZrO₂ 的光吸收性质的影响, 本文采用 UV-Vis/DRS 测试手段对 AZR-000 和 AZR-200 的吸收光谱进行了分析(见图 2)。从图 2A 中可以观察到, 与 ZnO 和 ZrO₂ 的吸收峰相比, 样品 AZR-000 和 AZR-200 的吸收边缘分别红移至大约 434 和 437 nm 处, 并且从 800 nm 到大约 430 nm 范围内产生连续的吸收, 该吸收与 Ag 的 SPR 效应对可见光可以产生良好的吸收有关。另外, 根据公式: $(\alpha h\nu)^n = K$

$(h\nu - E_g)$ 计算了 AZR-000 和 AZR-200 的带隙能(E_g), 其中 K 是定值, α 是与 E_g 相关的吸收系数, $h\nu$ 是入射光子能量, h 是普朗克常量, 指数 n 是材料的直接带隙, 其数值是 1/2。通过绘制 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线(见图 2B), 可获知 Z-000 和 AZR-000 和 AZR-200 的 E_g 值分别为 3.13、2.80 和 2.88 eV。显然, AZR-000 和 AZR-200 样品的带隙能明显低于 Z-000 样品, 表明 AZR 样品的光吸收性能增强。另外, 与 AZ-000 相比, AZR-000 和 AZR-200 吸收光谱位于可见区的谱带没有出现明显的凸起, 这可能是由于 ZrO₂ 的负载部分使 Ag 粒子周围产生了绝缘效应, 从而在一定程度上减弱了 Ag 所引起的 SPR 效应^[22]。再者, 从图 2 中不难发现, 经过 200 W 微波辐射处理的样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 对可见光的吸收能力被增强, 这应归因于复合材料在 200 W 微波辐射处理对 Ag 立方晶相结晶度的增强, 该结果与我们曾报道的微波合成 Ag/ZnO 的研究结果相一致^[21]。

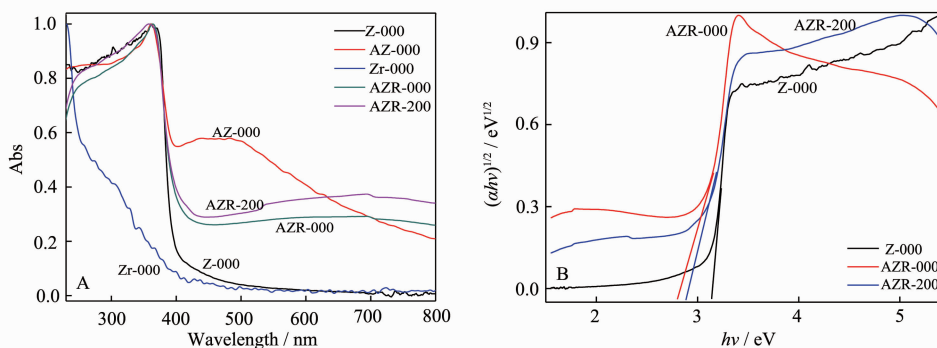


图 2 不同样品的 UV-Vis/DRS 光谱(A)以及 Z-000、AZR-000 和 AZR-200 Kubelka-Munk 能量曲线标绘图(B)

Fig.2 UV-Vis/DRS spectra of different samples (A) and the plot of transformed Kubelka-Munk function versus the energy ($h\nu$) of Z-000, AZR-000 and AZR-200 (B)

2.3 SEM 和 TEM 分析

为了考察合成时微波辐射对样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 表面形貌的影响, 本文对 AZR-000 和 AZR-200 两种

样品进行了 SEM 和 TEM 分析(见图 3 和图 4)。图 3 A, B, C 为不同放大倍率下 AZR-000 的表面形貌, 由图 3 A, B, C 可见, AZR-000 呈现为纳米颗粒且无规

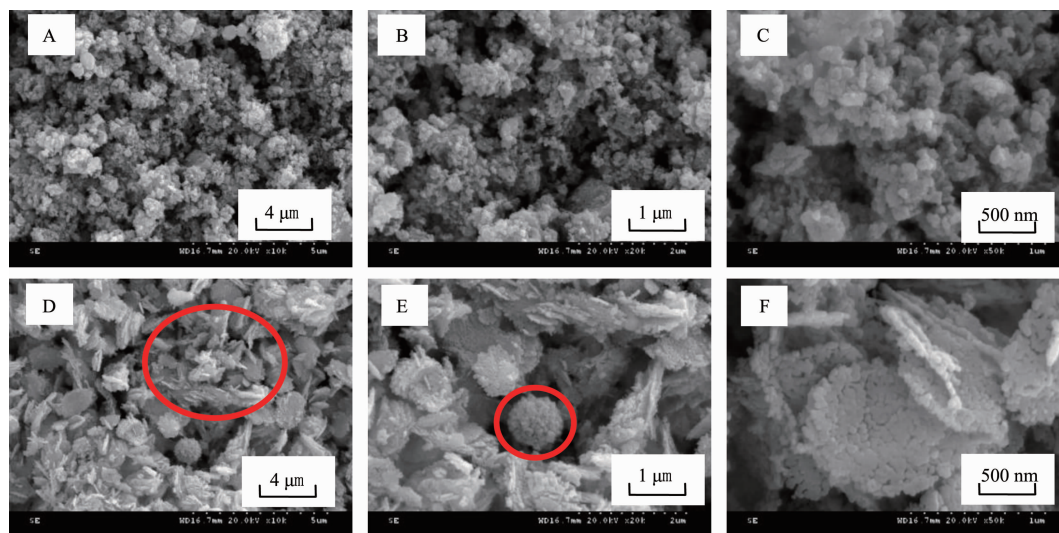
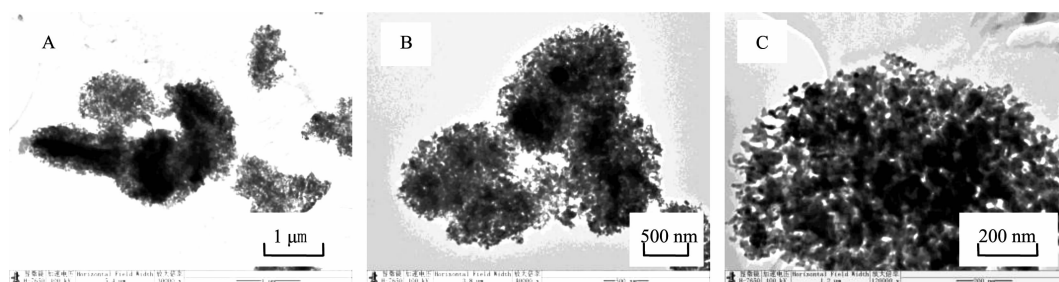
图 3 不同微波辐射功率下所合成 Ag/ZnO-ZrO₂ 样品的 SEM 照片: AZR-000(A, B, C); AZR-200(D, E, F)Fig.3 SEM images of Ag/ZnO-ZrO₂ synthesized under different microwave irradiation power: AZR-000(A, B, C); AZR-200(D, E, F)

图 4 微波辐射合成样品 AZR-200 的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of AZR-200 synthesized under microwave irradiation

则的聚集,尺寸不一、形貌不规则。而从 AZR-200 的 SEM 照片(图 3D,E,F)中可以观察到,AZR-200 大范围呈圆形片状结构,并且各圆形片上均由规则排列的纳米颗粒构成,纳米颗粒间呈现孔隙。同时,在个别区域还出现了单一的球状纳米簇结构。为更好地观察微波辐射合成样品的内部结构,对样品 AZR-200 又进行了 TEM 分析。由图 4 可见,样品 AZR-200 的粒子分散均匀,粒子定向生长呈规则的圆片状,且粒子间堆积产生孔隙。同时,我们还发现样品 AZR-200 的 TEM 中有少量呈圆形的细小颗粒,这部分物质应该是负载在复合材料表面的银单质^[23-24]。上述样品的结构形成机理分析如下:

首先,在没有微波辐射作用下,Ag、ZnO 和 ZrO₂ 纳米颗粒通过自由陈化的方式形成没有规则形貌的 Ag/ZnO-ZrO₂, 该状态下 Ag/ZnO-ZrO₂ 是由纳米颗粒自由堆积而成。而将功率为 200 W 的微波场加持到反应前驱体上时,由于微波的极化作用,Ag、ZnO 和

ZrO₂ 的晶核在微波场作用下开始规则排列起来,并随着微波辐射时间的增加而生长,最终形成了具有规则形貌的圆形片状结构。而个别区域出现的球状纳米簇是由于在一定空间内同时生长的纳米颗粒较多,所形成的纳米片通过层层叠加的方式,最终形成了球体。

2.4 XPS 分析

为了分析样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 的表面化学结构,本文采用 XPS 手段对 AZR-200 进行了测试。图 5A 为 AZR-200 样品的全谱扫描分析结果,其主要含有 Ag、Zn、O、Zr 和 C 5 种元素。其中 C 元素应该来自于 XPS 测试真空系统中的油泵。图 5B 为 AZR-200 中 Ag 的两个峰分别位于 368.4 和 374.4 eV,这与单质 Ag 在 Ag3d_{5/2} 和 Ag3d_{3/2} 处的标准结合能相符^[25]。图 5C 中,中心位于 1 022.4 和 1 045.4 eV 处的峰则对应 ZnO 中 Zn²⁺的 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 轨道^[26]。图 5D 中 O1s 的峰是非对称的,可将其拟合为 2 个对称的峰,

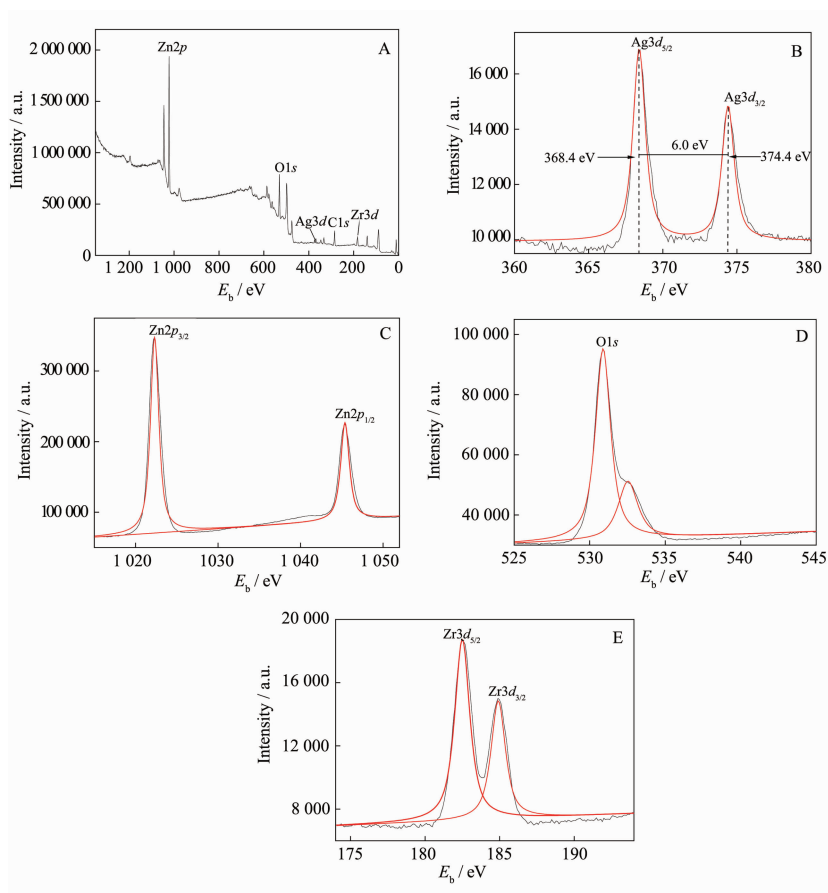


图 5 AZR-200 的 XPS 全谱 (A) 和 AZR-200 中 Ag3d (B)、Zn2p (C)、O1s (D) 和 Zr3d (E) 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS full spectrum of the AZR-200(A) and the spectra of AZR-200 for Ag3d (B), Zn2p (C), O1s (D) and Zr3d (E)

这说明样品中的 O 以 2 种形式存在, 位于 532.5 和 531.0 eV 的峰可归因于 ZnO 中的晶格氧和由表面羟基引起的化学吸附氧^[27-29]。图 5 E 中, 中心位于 182.5 和 184.9 eV 处的峰分别对应 Zr^{4+} 在 $Zr3d_{5/2}$ 和 $Zr3d_{3/2}$ 处的标准结合能^[30]。这些结果均符合样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 中各组分化学价态。

2.5 N₂ 吸附-脱附分析

为了考察样品 Ag/ZnO-ZrO₂ 的表面物理化学性质, 本文采用 N₂ 吸附-脱附测试手段对 AZR-000 和 AZR-200 进行了测定(见图 6)。两者的 N₂ 吸附-脱附等温线类型均为 IV 并带有 H3 型滞后环, 这说明 Ag/ZnO-ZrO₂ 具有介孔结构^[31]。AZR-000 和 AZR-200 的

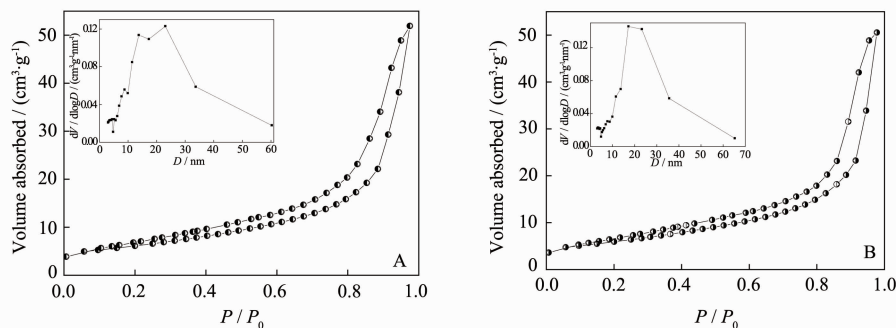


图 6 所合成的 Ag/ZnO-ZrO₂ 样品的 N₂ 吸附脱附等温线及使用 BJH 法测定的孔径分布曲线(插图): AZR-000(A) 和 AZR-200(B)

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the pore size distributions calculated using the BJH method (inset) of the as-prepared Ag/ZnO-ZrO₂: (A) AZR-000 and (B) AZR-200

BET 比表面积、孔体积和平均孔径见表 1。通过这 3 组数据的比较可以发现,样品 AZR-200 经过微波辐射处理后,其 BET 比表面积、孔体积和平均孔径虽略有下降但变化不大,这一结果表明微波辐射在 Ag/ZnO-ZrO₂ 的合成过程中,对其表面物理化学性质的影响并不十分明显。另外,从二者孔径分布曲线(图 6 插图)来看,二者的孔径分布均比较宽泛,但 AZR-200 的孔径分布比 AZR-000 的更均匀,AZR-000 的孔径分布所呈现的多样性可归因于无规则排列所导致的孔隙类型不一引起的,而 AZR-200 的孔径类型主要来自于圆形片状结构中粒子之间的缝隙和其纳米颗粒之间的夹缝^[31]。

上述结果表明,在 Ag/ZnO-ZrO₂ 合成中,微波辐射一定程度上促使 Ag、ZnO 和 ZrO₂ 三者的前驱体粒子在成核和聚集的过程中进行规则、紧密的排列,从而降低粒子之间的间隙,导致比表面积、孔体积和平均孔径不高,并使孔径分布更均匀。

2.6 光催化性能

为了考察 Ag/ZnO-ZrO₂ 的光催化活性,本文以 RB 为模型分子,分别在紫外、模拟日光和微波辅助

的条件下对 AZR-000 和 AZR-200 的光催化活性进行了研究(见图 7)。由图 7A 可见,两种 Ag/ZnO-ZrO₂ 复合材料的光催化降解速率要明显高于直接光解以及纯 ZnO 和市售 P25 的光催化降解效率,且在 30 min 内 Ag/ZnO-ZrO₂ 对 RB 的光催化降解程度均接近 100%。另外,图 7B 为紫外光催化降解 RB 的 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的线性关系,由图 7B 可见,其反应速率基本遵循准一级反应动力学。根据图 7A 和图 7B 实验结果可知,AZR-000、AZR-200 和 AZ-200 的光催化活性顺序如下:AZR-000<AZ-200<AZR-200。这一结果可以在一定程度上说明微波辐射的同时再加上 ZrO₂ 的负载可以提高 Ag/ZnO 的光催化活性。此外,如图 7C 和图 7D 所示,在模拟日光和微波辅助光催化条件下,各催化剂的活性高低基本与紫外条件下的光催化实验结果一致,说明该类 Ag/ZnO-ZrO₂ 催化剂在多种光催化降解模式下均具有良好的光催化活性。另外,需要强调的是,样品 AZR-200 微波辅助光催化中所表现出的高活性还与其形貌以及微波辐射有关。微波辅助光催化是在微波作用下,利用微波无极灯产生紫外光辐射,通过键断裂直接破坏有机污

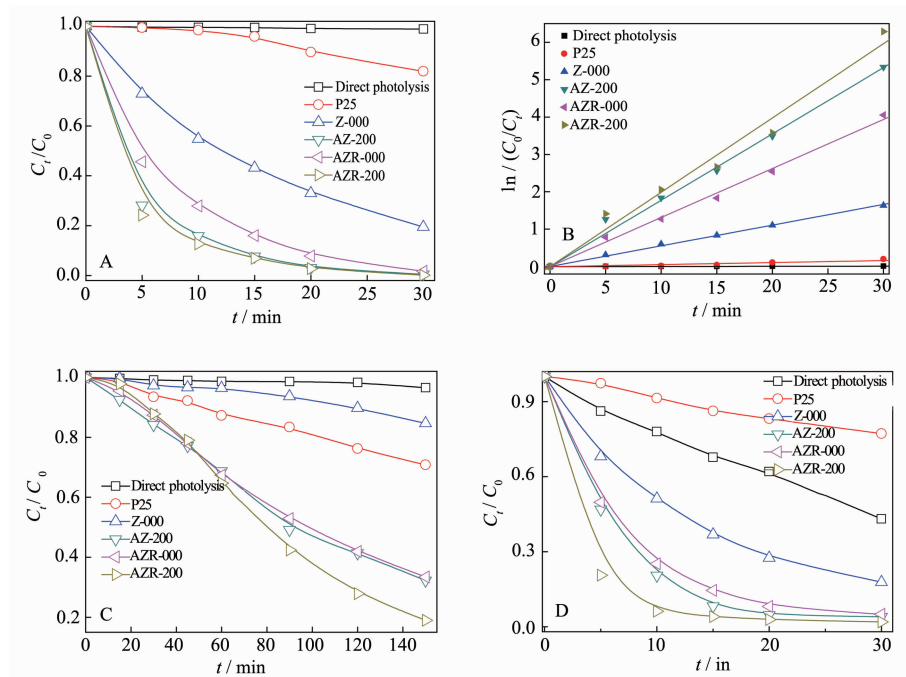


图 7 (A)不同催化剂紫外光催化降解罗丹明 B 结果图;(B)不同催化剂紫外光催化降解罗丹明 B 反应动力学图;(C)不同催化剂模拟日光条件下罗丹明 B 降解率结果图;(D)不同催化剂微波辅助光催化降解罗丹明 B 结果图

Fig.7 (A) Photocatalytic degradation profiles of the different catalysts for RB under UV irradiation; (B) Kinetics profiles of the different catalysts for RB under UV irradiation; (C) Photocatalytic degradation results of the different catalysts for RB under the simulated sunlight irradiation; (D) Photocatalytic degradation profiles of the different catalysts for RB under microwave-assisted irradiation

染物的结构,同时,微波能在催化剂上产生附加缺陷部位,高缺陷催化剂的极化效果能提高光生电子转移的可能性,抑制光生电子与空穴的再结合,从而使得催化剂光催化活性得以进一步增强^[5,9]。

另外,光催化反应后,样品 AZR-200 经离心、水洗、醇洗和干燥等过程后,其紫外光催化循环实验的结果显示,反应 3 次后合成产物仍具有较高的活性。

综上所述,AZR-200 样品具有较高的活性,其高光催化活性可归因于以下 3 点:(1) 由于 Ag 具有 SPA 效应并且对可见光具有良好的吸收作用,适当的 Ag 负载减少了光生电子-空穴对的重结合并且增加了催化剂对光的利用率;(2) ZrO_2 与 ZnO 的协同作用进一步提高了光催化效率;(3) 微波辐射处理不但提高了 Ag/ZnO-ZrO_2 中 Ag 的结晶度和光吸收能力,同时还使其形貌更加规则,更有利于反应分子与光催化材料的充分接触与催化反应的发生。

为了研究 Ag/ZnO-ZrO_2 光催化反应体系中起主要作用的活性物种,本文在相同紫外光照射实验条件下分别进行了对本醌(BZQ)、叔丁醇(TBA)和乙二胺四乙酸(EDTA)对超氧自由基(O_2^-)、羟基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)的捕获实验,结果如图 8。由图 8 可见,加入捕获剂后 RB 的光催化降解效率有着明显的下降,说明光催化反应体系中存在上述 3 种活性物种^[32-33]。

据此,本文提出了 Ag/ZnO-ZrO_2 可能的的光催化反应机理(如图 9)。 Ag/ZnO-ZrO_2 在光催化过程中的电子转移主要分为 2 步:首先,由于 ZnO 的带隙能比 ZrO_2 低^[3],当 Ag/ZnO-ZrO_2 受到紫外光照射时,体系中 ZnO 先被激发,光生电子首先从 ZnO 价带(VB)被激发跃迁至导带(CB),从而在价带上产生具有强

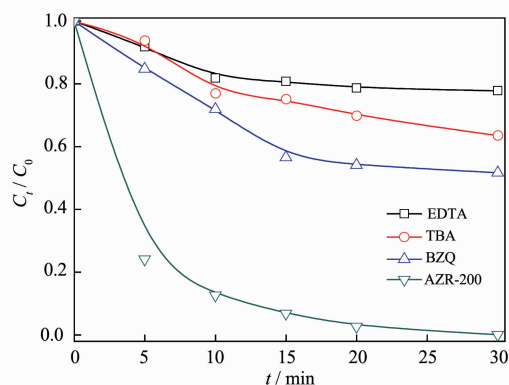


图 8 Ag/ZnO-ZrO_2 紫外光催化捕获实验结果图

Fig.8 Trapping experiments of Ag/ZnO-ZrO_2 during the photocatalytic reaction under UV irradiation

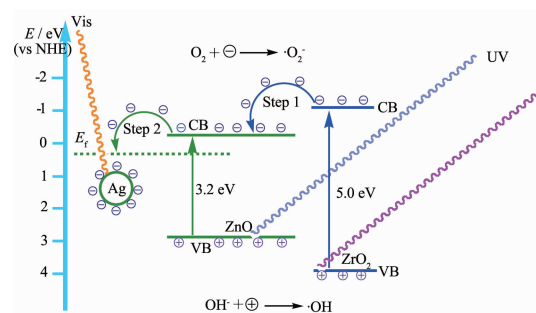


图 9 Ag/ZnO-ZrO_2 的光催化反应可能机理示意图

Fig.9 Schematic showing the possible mechanism of the photocatalytic reaction of Ag/ZnO-ZrO_2

氧化能力的空穴(h^+),同时在导带上产生具有还原能力的电子(e^-)。其次,当 ZrO_2 受到能量高于其 E_g 的光照射后,激发跃迁产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)。由于 ZnO 的导带能级较 ZrO_2 的导带能级低,所以 ZrO_2 导带上的光生电子会传递至 ZnO 的导带上,从而抑制了 ZrO_2 所产生的光生电子-空穴的重结合。另外,由于 Ag 和 ZnO 之间的费米能级低于 ZnO 的导带能级^[34-35],故无论 ZnO 导带上原来的电子还是来自于 ZrO_2 的电子均可转移至纳米粒子 Ag 上,从而抑制了 ZnO 以及 ZrO_2 所产生的光生电子-空穴的重结合。因此,Ag 对 ZnO 和 ZrO_2 均起到了电子捕获作用,提高了光催化效率。在光催化反应过程中,光生空穴会与催化剂表面吸附的 OH^- 反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),而光生电子则会与催化剂表面吸附的 O_2 分子形成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),这些光催化氧化作用中的活性物种可将 RB 降解、矿化^[36-37]。

3 结 论

在 200 W 微波功率辐射下,通过结合沉淀法制备了复合材料 Ag/ZnO-ZrO_2 。与未经微波辐射处理的 AZR-000 相比,所制备的 AZR-200 中 Ag 的结晶度明显高于 AZR-000 且具有更高的可见光吸收能力。微波辐射处理使 Ag/ZnO-ZrO_2 的表面形貌由无微波时的无序结构转化为圆形片状结构。同时,微波辐射作用下所合成的 Ag/ZnO-ZrO_2 的多模式光催化活性均高于 P25、ZnO 和相同条件下所合成的 Ag/ZnO-ZrO_2 ,其较高的光活性不仅源于 Ag 的 SPA 效应、ZnO 与 ZrO_2 的协同作用,而且与微波辐射处理对 Ag/ZnO-ZrO_2 形貌的影响有关。通过捕获实验所推断的 Ag/ZnO-ZrO_2 可能的的光催化反应机理表明,Ag 对 ZnO 和 ZrO_2 的电子捕获效应可分别抑制 ZnO 和 ZrO_2 中光生电子-空穴的重结合,提高其光催化效率。

参考文献:

- [1] Westrich T A, Dahlberg K A, Kaviani M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(33):16537-16543
- [2] Cho S, Jang J W, Lee J S, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**(17):14255-14262
- [3] Polisetti S, Deshpande P A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**,**50**(23):12915-12924
- [4] Lu Lu, Li Li, Tianyu Hu, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**,**394**:283-294
- [5] Li L, Zhang X L, Zhang W Z, et al. *Colloids Surf. A*, **2014**, **457**:134-141
- [6] Peralta M D L R, Pal U, Zeferino R S. *J. Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(9):4807-4816
- [7] Yu J G, Yu X X. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2008**,**42**(13):4902-4907
- [8] Guo H X, Jia H Y, Zeng J B, et al. *J. Chem. Res. Chin. Univ.*, **2013**,**29**(2):333-337
- [9] LI Li(李莉), LI En-Shuai(李恩帅), GAO Yu(高宇), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**, **33**(7):1528-1533
- [10] LI Chang-Quan(李长全), LUO Lai-Tao(罗来涛), XIONG Guang-Wei(熊光伟). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2009**,**30**(10):1058-1062
- [11] Baskoutas S, Bester G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(32):15862-15867
- [12] Sonawane R S, Dongare M K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**243**(1):68-76
- [13] Cho S G, Jang J W, Kim J W, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(16):10243-10250
- [14] Zhou G, Deng J C. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2007**,**10**:90-96
- [15] Ghule L A, Shirke B S, Sapnar K B, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2011**,**22**(8):1120-1123
- [16] Natalie P H, Khaled A Z, Mona B, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(24):15146-15154
- [17] Panda A B, Glasepell G, Elshall M S J. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(5):1861-1864
- [18] Peralta M D L R, Pal U, Zeferino R S. *J. Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(9):4807-4816
- [19] Ou H H, Lo S L, Liao C H. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(10):4000-4007
- [20] Li L, Huang X H, Zhang J Q, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**443**:13-22
- [21] Li L, Xian D H, Yu G, et al. *Aust. J. Chem.*, **2015**,**68**:774-782
- [22] Li Q Y, Jin Y L, Chu Q G, et al. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(8):1677-1683
- [23] Zhang H, Wang G, Chen D, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:6543-6549
- [24] Li J X, Xu J H, Dai W L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:8343-8349
- [25] Hui X, Hua M L, Jie X X, et al. *Appl. Mater. Interface*, **2011**,**3**(1):22-29
- [26] Jayanthi K, Chawla S, Amish G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(5):18429-18434
- [27] Koirala R, Gunugunuri K R, Pratsinis S E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(50):24804-24812
- [28] Budi A, Basile A, Opletal G A F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(37):19789-19797
- [29] Yang D Q, Sacher E. *Chem. Mater.* **2006**,**18**(7):1811-1816
- [30] Ignacio R, Galindo T V, Chadwick D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**(7):1138-1147
- [31] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**(4):603-619
- [32] Li L, Wang L L, Hu T Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2014**, **218**:81-89
- [33] Li L, Huang X D, Hu T Y, et al. *New J. Chem.*, **2014**,**38**(11):5293-5302
- [34] Gamez C R, Castellana E T, Russell D H. *Langmuir*, **2013**, **29**(21):6502-6507
- [35] JING Li-Qiang(井立强), CAI Wei-MIN(蔡伟民), SUN Xiao-Jun(孙晓君), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2000**,**23**(4):337-340
- [36] Zhuang J D, Dai W X, Tian Q F, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**(12):9686-9694
- [37] Sanaa S K, Vladimir U, Sveta F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:11004-11012