

Au纳米粒子修饰ZnO纳米棒阵列复合催化剂对葡萄糖的光催化转化性能研究

刘嘉, 刘彦岑, 金龙, 季震, 王承志, 罗沙*

东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年4月20日; 录用日期: 2022年5月17日; 发布日期: 2022年5月24日

摘要

本文采用柠檬酸钠还原法制备了Au纳米粒子, 并将其组装到ZnO纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂表面。利用透射电子显微镜(TEM)、元素mapping、光致发光光谱(PL)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)研究了催化剂的结构及光学特征, 同时考察了催化剂对葡萄糖的光催化转化性能。研究表明, Au纳米粒子均匀分布在ZnO纳米棒阵列表面, 有效抑制催化剂光生载流子复合, 同时减小催化剂的禁带宽度, 拓宽光谱响应范围, 提高光子利用率, 使得催化剂对葡萄糖的光催化转化性能显著增强。

关键词

氧化锌, 纳米棒阵列, Au纳米粒子, 光催化, 葡萄糖

Au Nanoparticles Modified ZnO Nanorod Arrays for the Conversion of Glucose

Jia Liu, Yancen Liu, Long Jin, Zhen Ji, Chengzhi Wang, Sha Luo*

College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

Received: Apr. 20th, 2022; accepted: May 17th, 2022; published: May 24th, 2022

Abstract

Au nanoparticles were prepared by sodium citrate reduction method and assembled on the surface of ZnO nanorod arrays/glass composite catalysts. The structural and optical characteristics of the catalysts were studied by transmission electron microscopy (TEM), the elemental mapping, photoluminescence (PL) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (DRS). Furthermore, the photocatalytic conversion of glucose was investigated. The research results showed that the Au nanoparticles, which were evenly distributed on the surface of ZnO nanorod arrays, could inhibit the recombination of photogenerated carriers, decrease the band gap and broaden the spectral

*通讯作者。

文章引用: 刘嘉, 刘彦岑, 金龙, 季震, 王承志, 罗沙. Au纳米粒子修饰ZnO纳米棒阵列复合催化剂对葡萄糖的光催化转化性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(5): 510-515. DOI: 10.12677/ms.2022.125053

response range, thus improving the photon utilization and photocatalytic performance of the catalysts for the conversion of glucose.

Keywords

Zinc Oxide, Nanorod Arrays, Au Nanoparticles, Photocatalysis, Glucose

Copyright © 2022 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

葡萄糖是天然的可再生有机碳资源, 可作为生产生物燃料和平台化合物的理想原料。利用太阳能在常温常压下光催化氧化葡萄糖, 可以得到多种高附加值化学品, 如葡萄糖二酸、葡萄糖酸、5-羟甲基糠醛、乳酸、草酸、乙酸和甲酸等[1]。半导体催化剂(如 TiO_2 、 ZnO)具有廉价、高效、稳定、环保等特点, 成为光催化氧化葡萄糖的研究热点[2]。Colmenares 等研究对比了水/乙腈反应体系中几种不同的纳米 TiO_2 催化剂光催化氧化葡萄糖生成葡萄糖酸、葡萄糖二酸和阿拉伯糖醇的过程[3]。

但是半导体催化剂在吸收光子能量后, 产生的光生电子 - 空穴在向催化剂表面迁移的过程中很容易发生复合, 从而降低了半导体催化剂的量子效率。研究表明在半导体催化剂表面修饰贵金属(Pt 、 Ag 、 Au), 不仅能促进光生电子 - 空穴的分离, 还可改变半导体的能带结构, 使其能够更好地吸收低能量光子, 提高光的利用率[4] [5] [6]。Bellardita 等通过在 TiO_2 催化剂表面担载 Pt , 抑制了催化剂表面光生载流子的复合, 提高了葡萄糖的光催化氧化反应速率[7]。

本文以玻璃片为载体制备了 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂, 将 Au 纳米粒子组装到催化剂表面进行修饰改性。采用 TEM、元素 mapping、PL 和 DRS 对催化剂结构进行了表征, 并在常温常压下测试了催化剂对葡萄糖的光催化氧化能力。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

试剂: 醋酸锌, 乙二醇甲醚, 乙醇胺, 硝酸锌, 六次甲基四胺, 氯金酸, 柠檬酸钠, 葡萄糖, 所有化学试剂均为分析纯。

仪器: 透射电子显微镜(JEM 2100F, 日本), 荧光光谱仪(Cary Eclipse, 美国), 紫外 - 可见分光光度计(TU 1950, 中国)。

2.2. 催化剂制备

将 0.15 mol/L 醋酸锌溶解于 50 mL 乙二醇甲醚中, 再加入 0.15 mol/L 乙醇胺, 60°C 下以 400 r/min 搅拌 30 min, 形成溶胶。采用浸渍提拉法将溶胶涂覆在玻璃片上, 经 80°C 干燥、 500°C 焙烧, 得到 ZnO 薄膜/玻璃片复合材料。

将 0.025 mol/L 硝酸锌和 0.025 mol/L 六次甲基四胺溶液充分混合, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。再将 ZnO 薄膜/玻璃片复合材料垂直浸渍于反应釜中, 于 95°C 水热反应 4 h 后, 经 80°C 烘干, 制得 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合材料。

移取 1 g/L 氯金酸溶液(2~8 mL)于 100 mL 去离子水中, 加热沸腾后加入 5 g/L 柠檬酸钠溶液, 保持

氯金酸和柠檬酸钠溶液的体积比为 3:2, 以 300 r/min 加热回流 15 min。冷却至室温, 以 10,000 r/min 离心 15 min 后, 弃去上清液, 将沉淀分散于 50 mL 去离子水中, 再将 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合材料垂直浸渍于 Au 溶胶中, 室温搅拌 12 h 后, 经水洗、烘干, 制得 Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂。根据氯金酸的体积用量, 所得催化剂分别记为 Cat-0、Cat-2、Cat-4、Cat-6 和 Cat-8。

2.3. 光催化性能测试

光催化性能测试在石英/玻璃夹套式反应器中进行, 以 8 W 低压汞灯(主波长 365 nm)为光源。将制备的催化剂垂直固定于 100 mL 葡萄糖溶液中(2 g/L), 室温条件下避光磁力搅拌 2 h, 以达到吸附-脱附平衡。然后开启光源进行光催化反应, 2 h 后取样分析, 采用 DNS 法测定还原糖浓度变化。

2.4. 催化剂表征

利用 TEM 和元素 mapping 观察催化剂的表面形貌以及 Au 在催化剂上的分布情况, 利用 PL 分析催化剂的光学特性以及表面缺陷, 利用 DRS 测定催化剂的禁带宽度。

3. 结果与讨论

3.1. 光催化性能

通过改变 HAuCl_4 加入量来研究 Au 纳米粒子修饰对 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂光催化性能的影响, 不同 HAuCl_4 加入量制得催化剂对葡萄糖的光催化转化测试结果如图 1 所示。由图 1 可知, 2 h 反应后 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂对葡萄糖的光催化转化率为 54.2%。Au 纳米粒子的引入能显著提高催化剂的光催化活性, 随着 HAuCl_4 体积用量的增加, ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂对葡萄糖的转化效率先增大后减小。当 HAuCl_4 体积用量为 6 mL 时, 催化剂的光催化反应活性最高, 2 h 内对葡萄糖的转化率为 88.5%。但是当 HAuCl_4 体积用量进一步增加时, 催化剂对葡萄糖的光催化活性有所下降。这可能是由于过量的 Au 纳米粒子沉积在 ZnO 纳米棒阵列表面时, 会影响催化剂的表面形态, 阻碍活性物种的产生, 导致催化剂的光催化活性有所降低。

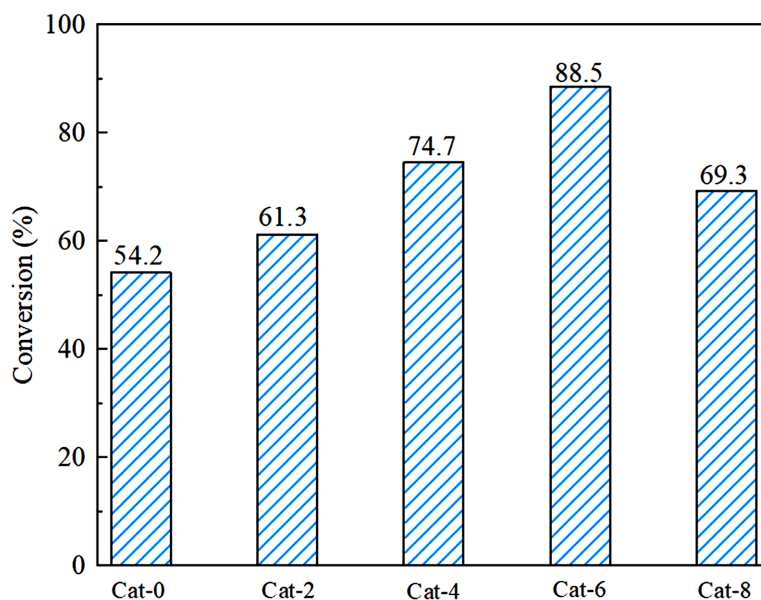
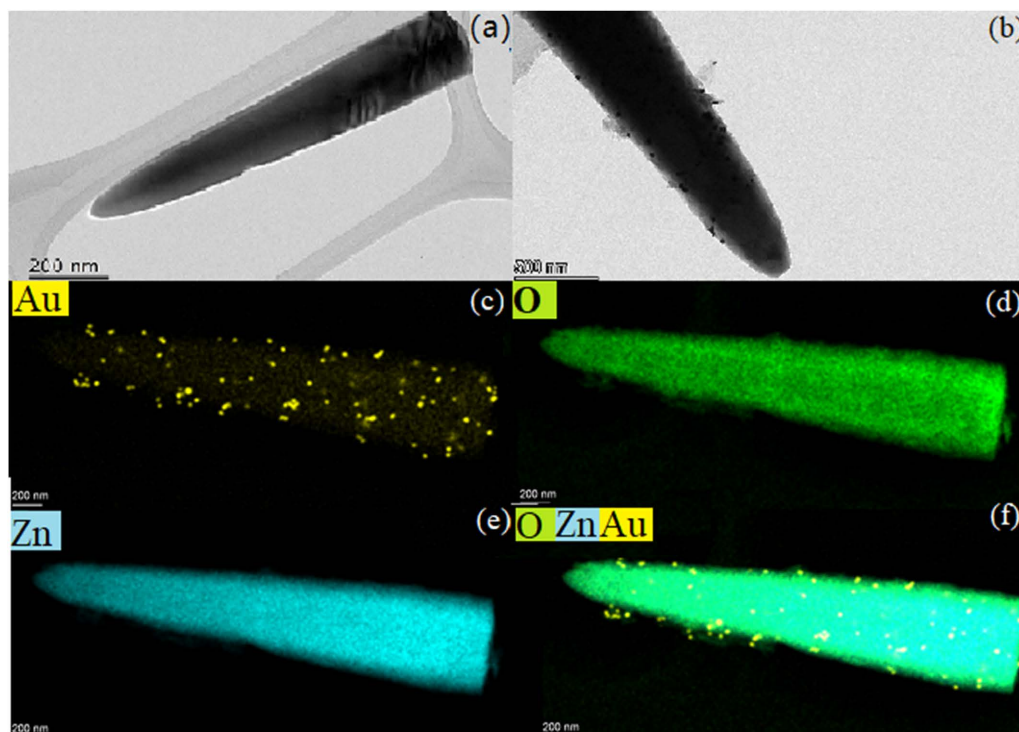


Figure 1. Photocatalytic conversion of glucose on different catalysts
图 1. 不同催化剂对葡萄糖的光催化转化效率

3.2. TEM 和元素 mapping 分析

TEM 和元素 mapping 分析可以提供 Au 在 ZnO 催化剂表面的分布情况信息, 相应的测试结果如图 2 所示。根据课题组前期研究结果[8], 采用柠檬酸钠还原法制得的 Au 纳米粒子为分散均匀、粒径均一(约 25 nm)的球形颗粒。对于 Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列, Au 在 ZnO 材料表面呈单层均匀分布, 未出现明显的团聚现象, 表明 Au 纳米粒子成功地负载到了 ZnO 材料表面(图 2)。



(a) ZnO 纳米棒阵列 TEM 图; (b) Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列 TEM 图; (c)~(f) Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列元素 mapping 图

Figure 2. TEM and elemental mapping images of Au nanoparticles decorated ZnO nanorod arrays

图 2. Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列的 TEM 和元素 mapping 图

3.3. PL 光谱分析

半导体催化剂在激发光照射下产生的光生电子在迁移过程中会被半导体内部形成的缺陷能级所捕获, 从而降低光生载流子的复合率。通过调整半导体表面缺陷种类和浓度, 能够充分影响催化剂的光催化性能[9] [10]。为了探究 Au 纳米粒子修饰对 ZnO 纳米棒阵列表面缺陷的影响, 进一步分析催化剂光生载流子的转移和分离过程, 本文对 Au 纳米粒子修饰前后 ZnO 纳米棒阵列的光致发光特性进行了测试, 测试结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, ZnO 纳米棒阵列在紫外区域(波峰位置约 390 nm)表现出一个尖锐的激子发射峰, 这主要是由光生电子 - 空穴复合产生的。此外, 可见光区域产生的宽发射峰表明催化剂表面深能级缺陷的存在。Au 纳米粒子修饰后 ZnO 纳米棒阵列的激子发射峰强度明显减弱, 表明 Au 的引入抑制了光生电子 - 空穴的复合。这可能是由于 ZnO 导带底的能量高于 ZnO 和 Au 接触所形成的新的 Fermi 能级能量, 促使光生电子从 ZnO 导带迁移到 Au 表面, 从而促进了催化剂表面光生电子 - 空穴的有效分离, 使得催化剂的光催化性能得到提高。

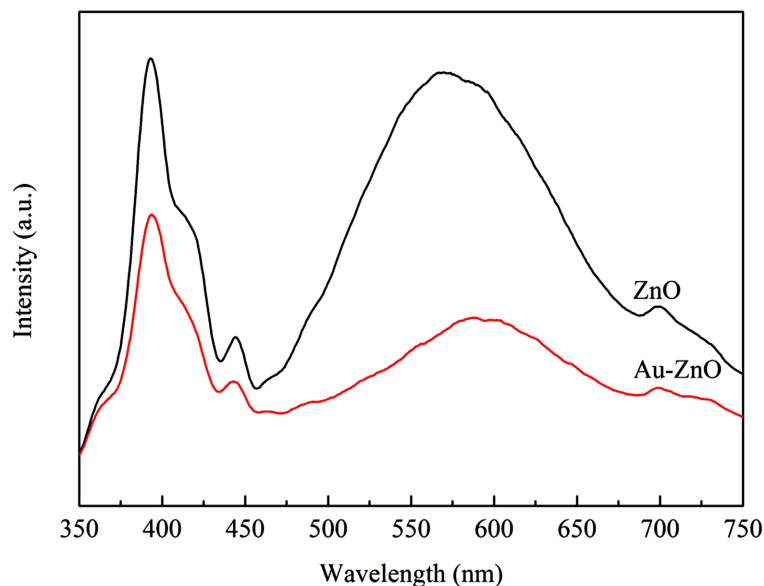


Figure 3. Photoluminescence spectra of Au nanoparticles decorated ZnO nanorod arrays
图 3. Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列的 PL 图

3.4. DRS 光谱分析

图 4 所示为 Au 纳米粒子修饰前后 ZnO 纳米棒阵列的 DRS 光谱测试结果。由图 4 可知, ZnO 纳米棒阵列对光的吸收集中于紫外区域($\lambda < 400$ nm)。Au 的引入使得催化剂对光的吸收出现了明显的红移, 同时在 520 nm 附近表现出光吸收信号峰值, 这可能是由 Au 纳米粒子的表面等离子体共振效应所致[11]。根据 Kubelka-Munk 算法, Au 纳米粒子修饰前后 ZnO 纳米棒阵列的禁带宽度分别为 3.18 eV 和 3.12 eV。较低的禁带宽度和光吸收范围的红移表明催化剂具有更强的光吸收能力, 促进了光生载流子的有效分离和传递, 提高了催化剂的光催化性能。

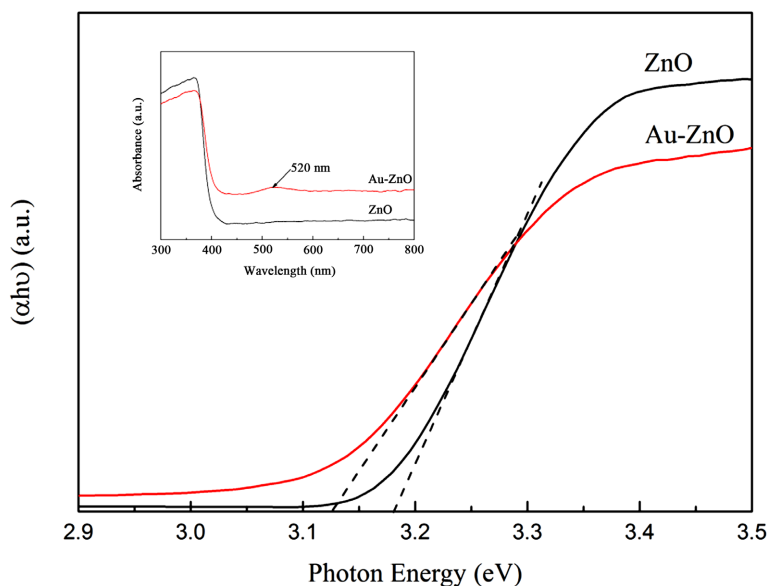


Figure 4. DRS spectra of Au nanoparticles decorated ZnO nanorod arrays
图 4. Au 纳米粒子修饰 ZnO 纳米棒阵列的 DRS 图

4. 结论

本文以玻璃片为载体, 采用溶胶-凝胶-水热法制备了 ZnO 纳米棒阵列/玻璃片复合催化剂, 以 Au 纳米粒子为助剂对催化剂进行修饰改性。通过透射电子显微镜、元素 mapping、光致发光光谱和紫外-可见漫反射光谱等手段对催化剂进行结构表征, 以葡萄糖为底物, 考察催化剂的光催化性能。研究结果表明, 适量的 Au 纳米粒子有利于催化剂光催化活性的提高, 这主要由催化剂表面光生电子-空穴的有效分离和光子利用率的提高所引起。当 HAuCl_4 用量为 6 mL 时, 2 h 内催化剂对葡萄糖的光催化转化效率由 54.2% 提高到 88.5%。

致 谢

感谢东北林业大学大学生国家级创新训练计划项目资助(202010225063)。

参考文献

- [1] 程明, 杨昌军, 张全权. 高效液相色谱法测定葡萄糖光催化氧化产物[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(7): 65-68.
- [2] Jin, X., Zhao, M. and Vora, M. (2016) Synergistic Effects of Bimetallic PtPd/TiO₂ Nanocatalysts in Oxidation of Glucose to Glucaric Acid: Structure Dependent Activity and Selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**, 2932-2945. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04841>
- [3] Colmenares, J.C., Magdziarz, A. and Bielejewska, A. (2011) High-Value Chemicals Obtained from Selective Photo-Oxidation of Glucose in the Presence of Nanostructured Titanium Photocatalysts. *Bioresource Technology*, **102**, 11254-11257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.101>
- [4] Jaramillo-Páez, C.A., Navío, J.A. and Hidalgo, M.C. (2018) ZnO and Pt-ZnO Photocatalysts: Characterization and Photocatalytic Activity Assessing by Means of Three Substrates. *Catalysis Today*, **313**, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.009>
- [5] Xu, F., Yuan, Y.F. and Wu, D.P. (2013) Synthesis of ZnO/Ag/Graphene Composite and Its Enhanced Photocatalytic Efficiency. *Materials Research Bulletin*, **48**, 2066-2070. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.02.034>
- [6] Udawatte, N., Lee, M. and Kim, J. (2011) Well-Defined Au/ZnO Nanoparticle Composites Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activities. *Applied Materials & Interfaces*, **3**, 4531-4538. <https://doi.org/10.1021/am201221x>
- [7] Bellardita, M., García-López, E.I. and Marci, G. (2016) Photocatalytic Formation of H₂ and Value-Added Chemicals in Aqueous Glucose (Pt)-TiO₂ Suspension. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 5934-5947. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.103>
- [8] 李天冲, 杨峥, 张舒怡. Au 修饰 ZnO 纳米棒催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(5): 684-690.
- [9] Wang, H., Wang, C.C. and Chen, Q.F. (2017) Interface-Defect-Mediated Photocatalysis of Mesocrystalline ZnO Assembly Synthesized *In-Situ* via a Template-Free Hydrothermal Approach. *Applied Surface Science*, **412**, 517-528. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.024>
- [10] Kong, M., Li, Y.Z. and Chen, X. (2011) Tuning the Relative Concentration Ratio of Bulk Defects to Surface Defects in TiO₂ Nanocrystals Leads to High Photocatalytic Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 16414-16417. <https://doi.org/10.1021/ja207826q>
- [11] Baruah, B., Downer, L. and Agyeman, D. (2019) Fabric-Based Composite Materials Containing ZnO-NRs and ZnO-NRs-AuNPs and Their Application in Photocatalysis. *Materials Chemistry and Physics*, **231**, 252-259. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.006>