

# Au修饰ZnO纳米棒催化剂的制备及光催化性能研究

李天冲, 杨 峥, 张舒怡, 邢舒涵, 罗 沙\*

东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨

Email: 958754227@qq.com, \*luo.sha.85@163.com

收稿日期: 2021年5月6日; 录用日期: 2021年5月24日; 发布日期: 2021年5月31日

## 摘 要

本文通过将Au纳米粒子(AuNPs)组装到ZnO纳米棒(ZnO NRs)表面制备了异质结构ZnO NRs-AuNPs光催化剂, 利用光学吸收光谱、透射电子显微镜等手段分析了AuNPs和ZnO NRs-AuNPs催化剂的结构特征, 同时考察了催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率。研究表明, 柠檬酸钠还原法制得的Au纳米粒子粒径均一, 能够均匀地分散在ZnO纳米棒表面, 制备的ZnO NRs-AuNPs光催化剂能够有效抑制光生电子-空穴的复合, 其光催化活性得到显著增强, 当HAuCl<sub>4</sub>用量为1.5 mL时, 经60 min光催化反应后该催化剂对亚甲基蓝的降解效率高达92.4%。

## 关键词

Au纳米粒子, 氧化锌, 纳米棒, 光催化

# Preparation and Photocatalytic Performance of Au-modified ZnO Nanorod Catalysts

Tianchong Li, Zheng Yang, Shuyi Zhang, Shuhan Xing, Sha Luo\*

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

Email: 958754227@qq.com, \*luo.sha.85@163.com

Received: May 6<sup>th</sup>, 2021; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2021; published: May 31<sup>st</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 李天冲, 杨峥, 张舒怡, 邢舒涵, 罗沙. 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. DOI: 10.12677/ms.2021.115079

## Abstract

The ZnO nanorods-Au nanoparticles (ZnO NRs-AuNPs) photocatalysts were prepared by assembling Au nanoparticles (AuNPs) on the surface of ZnO nanorods (ZnO NRs). The structural characteristics of AuNPs and ZnO NRs-AuNPs were analyzed by optical absorption spectroscopy and transmission electron microscopy, and meanwhile the degradation efficiency of methylene blue on the photocatalysts was investigated. The results showed that the AuNPs which were obtained by sodium citrate reduction method could be evenly dispersed on the surface of ZnO NRs. The ZnO NRs-AuNPs photocatalysts could effectively prevent the recombination of photogenerated electron-hole, and hence its photocatalytic activity was significantly enhanced. When the dosage of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> was 1.5 mL, the removal efficiency of methylene blue on the catalyst reached 92.4% after 60 min of photocatalytic reaction.

## Keywords

Au Nanoparticle, Zinc Oxide, Nanorod, Photocatalysis

Copyright © 2021 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

随着人们生活水平的提高以及纺织染料行业的发展,染料废水的大量排放对生态环境造成了严重的威胁[1] [2] [3]。作为一种绿色化学过程,利用光催化氧化技术高效降解水体中有机污染物,为解决环境污染问题提供了一种有效途径。ZnO 纳米材料具有生产成本低、化学性质稳定、光敏性能良好等特点,在光催化降解有机污染物方面具有很好的应用前景[4]。

但是 ZnO 作为一种直接带隙半导体材料,在吸收光子能量后,产生的光生电子-空穴在向表面迁移的过程中很容易发生复合,从而降低了 ZnO 的量子效率和光催化效率,这一问题可以通过贵金属修饰改性的方式得以解决[5] [6] [7]。Yang 等[8]通过自组装合成制备了 Au/ZnO 纳米棒(ZnO NRs)复合光催化剂,发现 Au 纳米粒子的引入能够抑制光生电子-空穴的复合,延长光生载流子的寿命,从而使得该复合材料对罗丹明 B 的光催化降解活性得到显著提高。Baruah 等[9]研究发现 Au 纳米粒子(AuNPs)的等离子体效应能够通过抑制光生电子-空穴的快速复合从而实现 CF@ZnO NRs-AuNPs 光效率的提高。鉴于此,本文通过将 Au 纳米粒子组装到 ZnO 纳米棒表面进行改性处理,以亚甲基蓝为模型污染物,测定其在紫外光下的光催化降解活性,通过调节氯金酸的用量,合成出具有高催化效率的 ZnO NRs-AuNPs 复合材料。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

试剂:硝酸锌,六次甲基四胺,氯金酸,柠檬酸钠,亚甲基蓝,所有化学试剂均为分析纯,采购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

仪器:透射电子显微镜(JEM 2100F, 日本),紫外-可见分光光度计(TU 1950, 北京普析, 中国)。

## 2.2. ZnO-NRs-AuNPs 催化剂的制备

将 0.025 mol/L 硝酸锌与 0.025 mol/L 六次甲基四胺溶液均匀混合, 转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 95℃ 进行水热反应 4 h, 冷却后以 6000 r/min 的转速进行离心, 弃去上清液, 用去离子水和无水乙醇各洗涤 5 次, 离心、烘干, 制得 ZnO NRs。

移取一定体积 1 g/L 的氯金酸溶液于 50 mL 去离子水中, 加热至沸腾, 再加入一定体积 5 g/L 柠檬酸钠溶液(V (氯金酸):V (柠檬酸钠) = 3:2), 在 700 r/min 的搅拌条件下回流 15 min, 溶液颜色逐渐变为粉色, 冷却至室温, 以 10,000 r/min 的转速离心 15 min, 弃去上清液, 制得 AuNPs-x, 其中 x 表示氯金酸的体积用量。将 AuNPs 再分散于 50 mL 去离子水中, 加入 0.05 g ZnO NRs, 充分搅拌 12 h, 离心、烘干, 制得 ZnO NRs-AuNPs-x。

## 2.3. ZnO-NRs-AuNPs 催化剂的表征

利用紫外-可见分光光度计测试 Au 纳米粒子的光学吸收特性, 利用透射电子显微镜观察 AuNPs 和 ZnO NRs-AuNPs 的形貌结构特征, 利用高分辨透射电子显微镜测定 AuNPs 和 ZnO NRs-AuNPs 的晶体结构特征。

## 2.4. 光催化性能测试

以低压汞灯(365 nm, 8 W)为紫外光源, 在石英/玻璃夹套式间歇反应器中进行亚甲基蓝的光催化降解实验。将 0.005 g ZnO NRs-AuNPs 催化剂加入到 50 mL 5 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 室温条件下避光磁力搅拌 60 min, 以达到吸附-脱附平衡。开启紫外灯, 进行光催化降解反应, 反应时间为 60 min, 利用紫外-可见分光光度计测试亚甲基蓝的浓度变化。

光催化降解效率以

$$\eta = 1 - \frac{C_t}{C_0}$$

计算, 其中  $\eta$ 、 $C_0$ 、 $C_t$  分别表示亚甲基蓝在催化剂作用下的光催化降解效率以及亚甲基蓝在 60 min 暗吸附结束时和 60 min 光催化反应后的浓度。

## 3. 结果与讨论

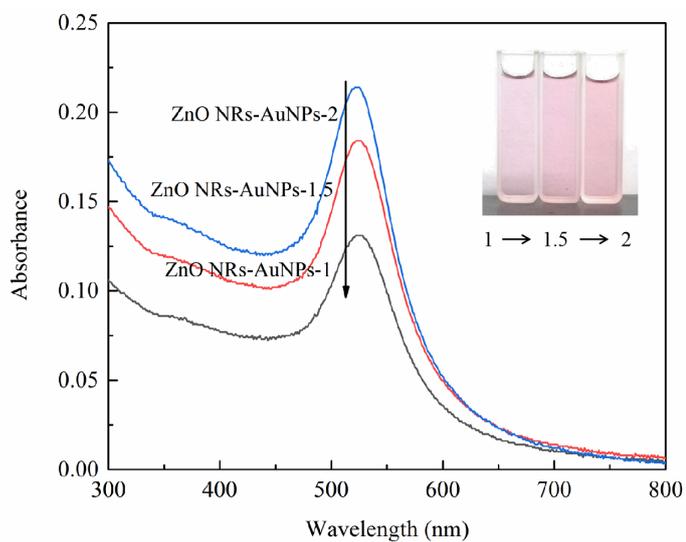
### 3.1. 光学吸收光谱分析

图 1 为不同  $\text{HAuCl}_4$  用量制得 Au 纳米粒子(见内插图)在 300~800 nm 波长下的光学吸收光谱。由图 1 可知, 所有样品均在 525 nm 处附近出现明显的特征吸收峰, 且随着  $\text{HAuCl}_4$  用量的增加, 样品的吸收峰强度逐渐增强, 表明 Au 纳米粒子胶体溶液的浓度在逐渐增加。由图 1 中内插图可以看出, 所有样品的溶液颜色均呈现粉色, 表明 Au 纳米粒子分散性较好, 未出现明显的团聚现象。

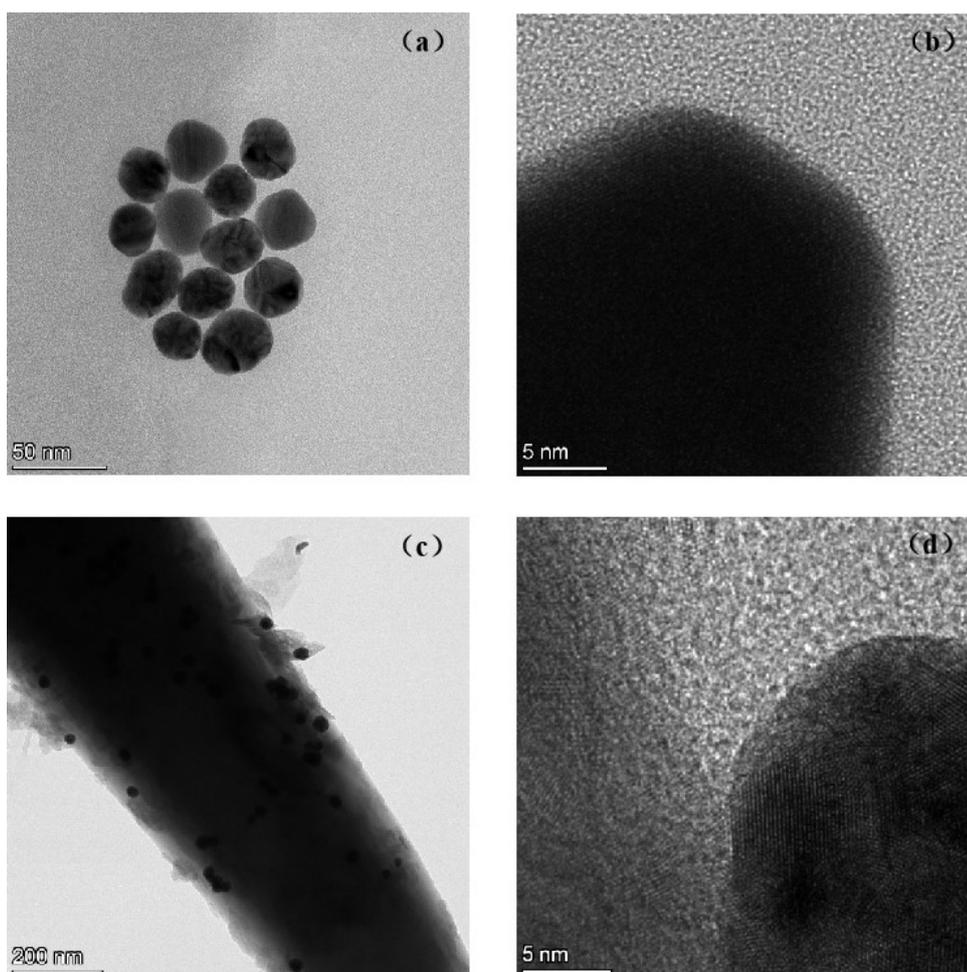
### 3.2. TEM 分析

图 2(a)和图 2(b)分别为 AuNPs-1.5 的 TEM 和 HRTEM 图。从图 2(a)可以看出, Au 纳米粒子为分散均匀、粒径均一的球形颗粒, 其粒径大小约为 25 nm 左右。由图 2(b)可知, Au 纳米粒子的晶格条纹间距约为 0.23 nm, 可以归属于 Au 的(111)晶面(JCPDS 04-0784)。

图 2(c)和图 2(d)分别为 ZnO NRs-AuNPs-1.5 样品的 TEM 和 HRTEM 图。由图 2(c)可以看出, ZnO NRs-AuNPs 催化剂的形貌结构较为规整, ZnO 纳米棒表面均匀分布着粒径均一的单层 Au 纳米粒子, 并未出现明显的团聚现象。由图 2(d)可以清晰地观察到 ZnO 纳米棒和 Au 纳米粒子之间的界面, 其晶格条纹间距 0.23 nm 和 0.26 nm 分别对应于 Au 的(111)晶面和 ZnO 的(002)晶面。



**Figure 1.** UV-Vis absorption spectra of different Au nanoparticles  
**图 1.** 不同 Au 纳米粒子的光学吸收光谱



**Figure 2.** TEM (a), (c) and HRTEM (b), (d) images of AuNPs-1.5 and ZnO NRs-AuNPs-1.5  
**图 2.** AuNPs-1.5 和 ZnO NRs-AuNPs-1.5 催化剂的 TEM (a), (c)和 HRTEM (b), (d)图

图 3 为 ZnO NRs-AuNPs-1.5 样品的 EDX 图。由图可以看出, 样品中仅含有 O、Zn、Au 三种元素, 没有其他的杂质峰出现。结果显示 O、Zn、Au 三种元素的原子百分数分别为 49.51%、50.23% 和 0.26%, 表明 Au 纳米粒子成功地负载到了 ZnO 材料表面。

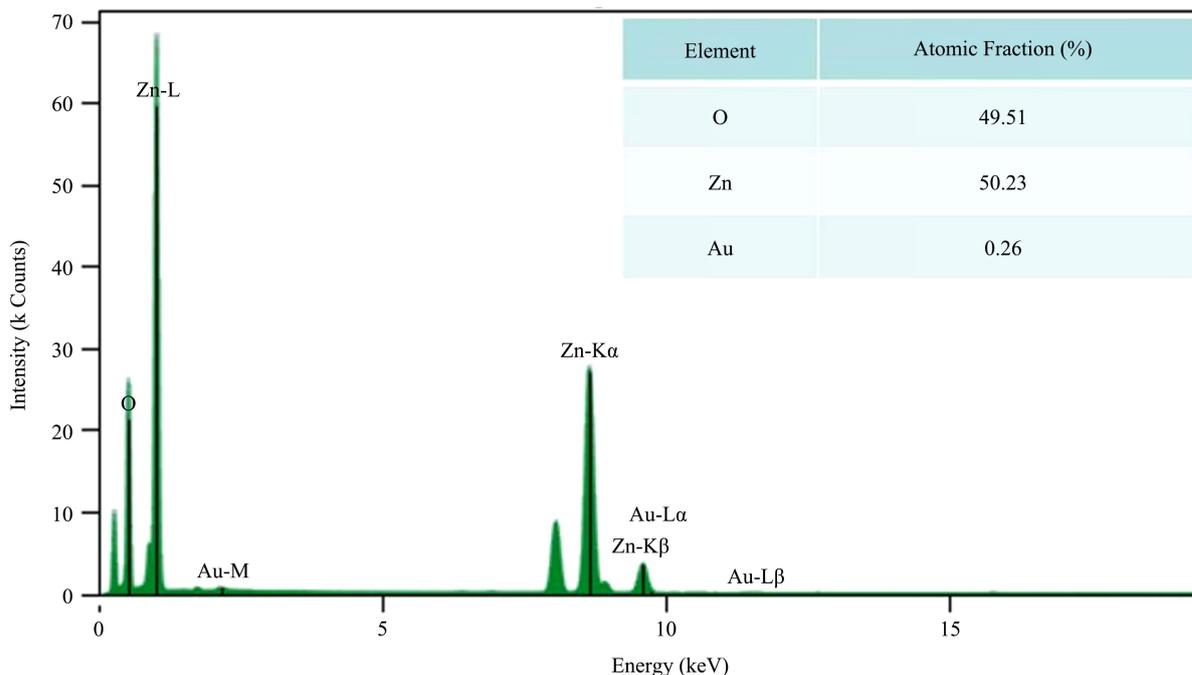


Figure 3. EDX pattern of ZnO NRs-AuNPs-1.5

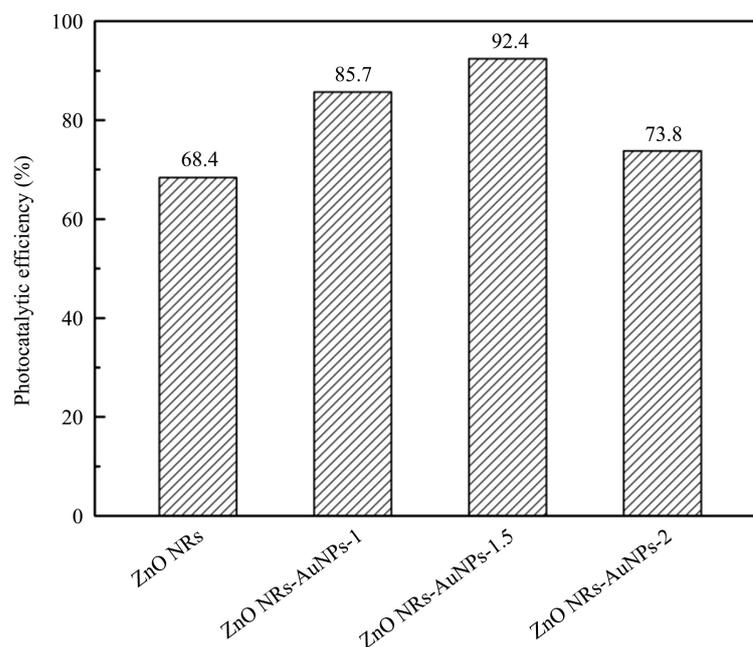
图 3. ZnO NRs-AuNPs-1.5 催化剂的 EDX 图

### 3.3. 光催化性能分析

本文在光催化降解性能测试前, 首先进行了亚甲基蓝在无催化剂存在情况下的光解实验和避光条件下在催化剂表面的暗吸附实验, 结果表明亚甲基蓝在紫外光照下的光解作用可以忽略不计, 同时在催化剂表面暗吸附 60 min 后亚甲基蓝溶液浓度不再发生变化, 表明达到了吸附 - 脱附平衡。

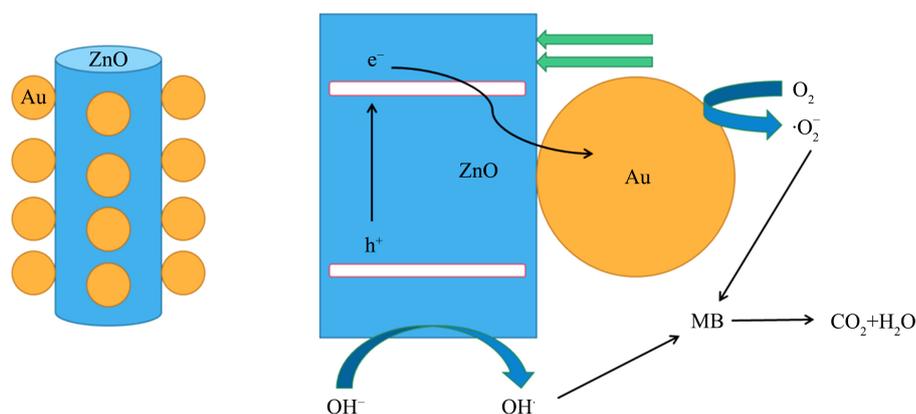
图 4 所示为不同  $\text{HAuCl}_4$  用量制得 ZnO NRs-AuNPs 催化剂对亚甲基蓝的光催化降解测试结果。从图中可以看出, 60 min 光催化反应后 ZnO NRs 催化剂对亚甲基蓝的降解效率仅为 68.4%。Au 纳米粒子的引入显著改善了 ZnO NRs 的光催化活性, ZnO NRs-AuNPs-1、ZnO NRs-AuNPs-1.5 和 ZnO NRs-AuNPs-2 复合催化剂对亚甲基蓝的降解活性分别为 85.7%、92.4% 和 73.8%。由此可知, 当  $\text{HAuCl}_4$  用量为 1.5 mL 时, ZnO NRs-AuNPs 催化剂的光催化活性最高(92.4%), 约为 ZnO NRs 的 1.35 倍。但是当  $\text{HAuCl}_4$  用量进一步增加时, 催化剂活性反而有所下降, 这可能是由于催化剂表面 AuNPs 达到一定浓度时, 过多的 AuNPs 会阻碍 ZnO NRs 对紫外光的吸收, 从而使得催化剂的活性显著下降。

ZnO NRs-AuNPs 光催化活性的提高可以从 ZnO 和 Au 的能带角度来解释, Yang 等[8]指出 ZnO NRs-AuNPs 异质结构中 ZnO 和 Au 的接触会使 Fermi 能级发生改变, 产生一个靠近 ZnO 导带底的新能级。由于 ZnO 导带底的能量高于新的 Fermi 能级能量, 会促使光生电子从 ZnO 导带迁移到 Au 表面, 因而促进了催化剂表面光生电子 - 空穴的有效分离。光生电子能够将溶液中的溶解氧还原成超氧根离子( $\cdot\text{O}_2^-$ ), 同时 ZnO 价带上的光生空穴容易和  $\text{OH}^-$  作用生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 在  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  的强氧化作用下, 亚甲基蓝被降解生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 从而实现了有机污染物的有效去除, 其光催化作用机理示意图如图 5 所示。



**Figure 4.** Photocatalytic efficiency of methylene blue on different catalysts

**图 4.** 不同催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率



**Figure 5.** Schematic diagram of photocatalytic degradation mechanism for methylene blue on ZnO NRs-AuNPs catalysts

**图 5.** ZnO NRs-AuNPs 催化剂上亚甲基蓝的光催化降解机理示意图

## 4. 结论

本文采用柠檬酸钠还原法制备了分散均匀、粒径均一的 Au 纳米粒子，并将其组装到 ZnO 纳米棒表面进行了改性处理，利用光学吸收光谱、透射电子显微镜等手段对 AuNPs 和 ZnO NRs-AuNPs 催化剂进行了表征，以亚甲基蓝为模型污染物，研究了 Au 纳米粒子修饰对催化剂光催化性能的影响。研究结果表明，Au 纳米粒子的引入能够促进光生电子-空穴的有效分离，使得 ZnO NRs-AuNPs 催化剂的光催化活性显著提高，当 HAuCl<sub>4</sub> 用量为 1.5 mL 时，60 min 内催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率高达 92.4%。

## 致 谢

感谢东北林业大学大学生省级创新训练计划项目(201910225310)对本研究工作的支持。

## 参考文献

- [1] 唐晓剑. 印染废水治理技术应用及进展探讨[J]. 轻纺工业与技术, 2020, 49(10): 107-108.
- [2] Manik, R., Neha, V. and Sonik, B. (2020) Structural, Morphological, Optical, Electrical and Agricultural Properties of Solvent/ZnO Nanoparticles in the Photodegradation of DR-23 Dye. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 643-649. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07760-z>
- [3] Tammanoon, C. and Suwat, N. (2018) Hydrothermal Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Performance of ZnO toward Degradation of Organic Azo Dye. *Materials Letters*, **226**, 79-82. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.032>
- [4] 王俊鹏. 半导体材料的能带调控及其光催化性能的研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [5] Sabry, A.S., Aziz, W.J. and Rahmah, M.I. (2020) Enhanced Photocatalytic Activity of Ag and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-Doped ZnO Nanostructure under Visible Light Irradiation. *Materials Technology*, **35**, 326-334. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1681717>
- [6] Nguyen, T.H., Nguyen, L.M.T. and Doan, V.T. (2019) Monocrotophos Pesticide Effectively Removed by Novel Visible Light Driven Cu Doped ZnO Photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **382**, Article ID 111923. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111923>
- [7] Li, L.L., Ma, M.Z. and Guan, S.X. (2018) Green Synthesis of ZnO, Ag/ZnO Photocatalyst on Sn Foil at Room Temperature and Physicochemical Characterization for Removal of Methyl Orange from Wastewater. *Research on Chemical Intermediates*, **44**, 4365-4373. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3392-2>
- [8] Yang, T.H., Huang, L.D. and Harn, Y.W. (2013) High Density Unaggregated Au Nanoparticles on ZnO Nanorod Arrays Function as Efficient and Recyclable Photocatalysts for Environmental Purification. *Small*, **9**, 3169-3182. <https://doi.org/10.1002/smll.201300424>
- [9] 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>