

Ag@AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能

聂龙辉*, 黄征青, 徐洪涛, 张旺喜, 杨柏蕊, 方磊, 李帅华

湖北工业大学化学与环境工程学院, 湖北武汉 430068

摘要: 采用沉积-沉淀及光还原法制备了 Ag@AgBr 等离子体光催化剂, 利用 X 射线衍射、扫描电镜和紫外-可见漫反射光谱对其进行了表征, 并考察了该等离子体光催化剂在可见光 ($\lambda > 420$ nm) 下的催化性能, 探讨了催化剂用量、pH 值、亚甲基蓝初始浓度、H₂O₂ 添加量、循环使用及捕获剂对 Ag@AgBr 催化性能的影响. 结果表明, 当亚甲基蓝的初始浓度为 10 mg/L, 催化剂用量为 1 g/L, pH = 9.8 时, 光照 12 min 后, 亚甲基蓝的降解率高达 96%, 且样品经 5 次循环使用后活性基本保持不变; 而少量 H₂O₂ 的添加对光催化活性影响不大, 过量的 H₂O₂ 会降低光催化活性; 乙二胺四乙酸捕获空穴后比异丙醇捕获·OH 后的光催化活性降得更低. 同时, 对 Ag@AgBr 等离子体光催化剂可见光降解亚甲基蓝的催化机理进行了分析.

关键词: 银; 溴化银; 等离子体共振; 光催化; 可见光活性; 亚甲基蓝

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2012-03-12. 接受日期: 2012-04-06.

*通讯联系人. 电话: (027)88032316; 电子信箱: nielonghui@mail.hbut.edu.cn

基金来源: 湖北工业大学博士启动基金 (BSQD0826); 湖北省自然科学基金 (2011CDB079).

Synthesis of Ag@AgBr Photocatalyst and Its Performance for Degradation of Methylene Blue under Visible-Light Irradiation

NIE Longhui*, HUANG Zhengqing, XU Hongtao, ZHANG Wangxi, YANG Borui, FANG Lei, LI Shuaihua

School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China

Abstract: Ag@AgBr plasmon photocatalyst was prepared by the deposition-precipitation and photo-reduction method. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and UV-Vis diffuse spectroscopy. The photocatalytic activity and stability of the prepared samples were evaluated by the degradation of methylene blue (MB) under the visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation. Several parameters, such as catalyst concentration, pH value, initial MB concentration, H₂O₂ content, recycling runs, and scavengers, were examined. The results show that the photocatalytic activity of Ag@AgBr reached 96% in MB aqueous solution (10 mg/L) containing 1 g/L catalyst at pH = 9.8 under visible-light irradiation, and it almost kept unchanged after five-cycle photocatalytic test. The degradation efficiency of MB had little variation in the presence of a small amount of H₂O₂ but reduced in the presence of excessive H₂O₂. MB photodegradation was greatly suppressed by ethylenediaminetetraacetic acid while slightly decreased by isopropanol. The photocatalytic mechanism for MB degradation by Ag@AgBr under visible light irradiation was also presented.

Key words: silver; silver bromide; plasmon resonance; photocatalysis; visible-light activity; methylene blue

Received 12 March 2012. Accepted 6 April 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-27-88032316; E-mail: nielonghui@mail.hbut.edu.cn

This work was supported by the Doctoral Foundation of Hubei University of Technology (BSQD0826) and the Natural Science Foundation of Hubei Province (2011CDB079).

印染废水是世界公认的严重工业污染源之一, 它常含难降解、有毒有机污染物, 其中偶氮化合物和芳香胺等还具有致癌、致畸变作用. 因此, 印染废水对生态环境和饮用水构成了极大危害. 亚甲基蓝

(MB) 为印染废水中典型的有机污染物之一, 对其进行降解和脱色是印染废水治理的重要对象. 采用光催化氧化法利用太阳能来降解染料是解决印染污染问题的发展方向之一^[1]. 目前, 人们大多利用 TiO₂

进行紫外光催化降解亚甲基蓝^[2-6]。但是,紫外光仅占太阳光的3%~5%,而可见光约占太阳光能的43%。因此,可见光催化降解MB的研究显得非常有现实意义。

贵金属纳米粒子因表面等离子体共振效应而具有对可见光吸收的特性^[7];由此相继研发出贵金属Ag^[8-19], Au^[20]和 Pt^[21,22]等离子体型光催化剂。其中以Ag或Ag/AgX (X = Cl, Br, I) 纳米材料作为等离子体光催化剂的研究较多。Ag/AgX光催化剂克服了TiO₂对太阳光利用效率低的问题,它不但因等离子体共振效应而具有良好的可见光吸收,并且其特殊的电荷分布结构而具有良好的光生电子-空穴对的分离效果。Wang等^[14]以AgMoO₄和HCl为原料,通过离子交换和光还原法合成了Ag@AgCl等离子体光催化剂。此催化剂表现出非常强的可见光吸收及可见光催化活性,并且稳定性很好。他们认为,Ag纳米粒子因表面等离子体共振效应而产生了强烈的可见光吸收;另一方面,在Ag@AgCl光催化剂中,AgCl表面主要以Cl⁻离子为主,带负电,因而在静电力的作用下纳米银粒子会形成极化电场。在此电场的作用下,光生电子-空穴对能得到有效的分离,同时阻止了光生电子与Ag⁺的复合,从而提高了催化剂的稳定性。光生空穴会与界面上的Cl⁻反应生成具有强氧化性的Cl⁰自由基,从而具有强氧化能力。此后,Wang等^[15]又用类似的方法合成了Ag@AgBr等离子体光催化剂,发现它的光催化活性比Ag@AgCl更高。此外,Ag@AgBr等离子体催化剂相继应用于光催化领域^[9-13,17-19,23]。本课题组^[16]也采用Ag@AgCl修饰TiO_{2-x}C_x,并用于光催化降解甲基橙和苯酚反应中。结果表明,表面修饰后的TiO_{2-x}C_x光催化效率明显提高。Zhang等^[24]通过水热及沉积-沉淀法合成了三组分的AgBr-Ag-Bi₂WO₆纳米光催化剂,并应用于可见光催化降解MB反应中,获得了良好的效果。其中,Ag介于两个光催化组分之间,主要起分离电子-空穴对的作用。

本文以AgNO₃和HBr为反应物,采用沉积-沉淀法及固相光还原法合成了Ag/AgBr等离子体光催化剂,详细考察了催化剂用量、pH值、MB初始浓度、H₂O₂用量、循环使用和捕获剂等条件对可见光催化降解MB反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在强烈搅拌下将80 ml AgNO₃溶液(0.1 mol/L)逐滴加到80 ml HBr溶液(0.1 mol/L)中,产生淡黄色的乳浊液,继续搅拌30 min,再缓慢加入4.5 ml浓氨水,形成淡黄绿色沉淀,继续搅拌10 min,过滤,洗涤,于80 °C干燥6 h。然后,采用光还原法将表面AgBr还原成Ag⁰。具体步骤为,将样品研磨并平铺于表面皿上,用150 W的金卤灯光照2 h,灯距为12 cm,期间每隔10 min将样品翻转一次,即得到Ag@AgBr催化剂,颜色为深褐色。

为了比较,同时在暗处制备了AgBr样品。其制备过程除未进行后续光还原步骤外,其它步骤同上,此样品的颜色为黄色。

1.2 样品的表征

采用D&X型X射线衍射仪(XRD,德国Bruker)分析样品的晶相。Ag含量由RIR法^[25]得到: $X_{Ag} = I_{Ag}/(I_{Ag} + I_{AgBr} RIR_{Ag}/RIR_{AgBr})$ 。其中, I_{Ag} 和 I_{AgBr} 分别代表Ag(111)和AgBr(200)的峰强度。RIR值从JCPDS卡上获得($RIR_{Ag} = 17.99$; $RIR_{AgBr} = 14.21$)。

通过扫描电镜(SEM, JEOL, JSM-6510型)观察样品的形貌和粒径大小,加速电压200 kV。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Hitachi, U-3900型)对催化剂进行紫外-可见漫反射光谱分析。扫描范围300~800 nm,以BaSO₄为参照。ζ电位通过ζ电位仪(Zetaplus, 美国, Brookhaven Instruments Corporation)进行测定,以乙醇为分散剂,样品加入量为0.005% (质量分数),通过滴加稀硝酸和浓氨水来调节pH值。

1.3 对亚甲基蓝的吸附实验

不同pH值(pH = 2.6, 3.3, 7.16和9.8,由上海精科雷磁PHS-2F型pH计测定)下亚甲基蓝的吸附实验如下。室温下,将20 mg Ag@AgBr样品分散在20 ml亚甲基蓝溶液(10 mg/L)中,置于暗处,搅拌,吸附30 min后,经离心分离,用分光光度计在664 nm处测得亚甲基蓝的浓度。吸附亚甲基蓝的质量由下式算得: $m_{(ads)}(mg/g) = \Delta C \cdot V/m$ 。式中, ΔC 表示初始浓度 C_0 与吸附后浓度 C_t 的差值(mg/L), V 表示溶液的体积(20 ml), m 表示催化剂质量(g)。

1.4 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 分析

可见光辐照下, Ag@AgBr 表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 通过对苯二甲酸为探针分子的荧光光谱法测定^[26,27]. 将 70 mg 样品加入到 70 ml 的对苯二甲酸溶液 (0.5 mmol/L) 中 (含 2 mmol/L 的 NaOH). 以 150 W 金卤灯 (上海亚明) 为光源, 光源距液面 12 cm, 经滤光片把波长小于 420 nm 的光滤掉. 在光源开启光照后, 每隔 10 min 取样. 经离心分离后, 溶液的荧光强度经荧光光度计 (Hitachi F-7000 型) 测定. 激发 $\lambda = 315$ nm 的紫外光, 检测荧光强度在 425 nm 处的变化.

1.5 光催化降解亚甲基蓝实验

将一定量的催化剂样品 (0.25~2 g/L) 分散到 70 ml 亚甲基蓝水溶液 (5~40 mg/L) 中. 在黑暗处吸附 30 min 以确保达平衡. 静置, 把亚甲基蓝清液去掉, 重新加入相同浓度的亚甲基蓝. 然后, 用 HNO_3 或 NH_4OH 调节 $\text{pH} = 2.60\sim 9.80$, 在自制光催化反应器中恒温磁力搅拌下, 开启光源 (150 W 金卤灯, 上海亚明, 光源距液面 12 cm), 经滤光片把波长小于 420 nm 的光滤掉, 每隔一定时间取样离心分离 (3000 r/min), 取其清液, 采用分光光度法在 664 nm 处测定亚甲基蓝的浓度.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征结果

图 1 为使用前后 Ag@AgBr 样品的 XRD 谱. 由图可见, 使用前样品中 AgBr 立方晶体 (JCPDS

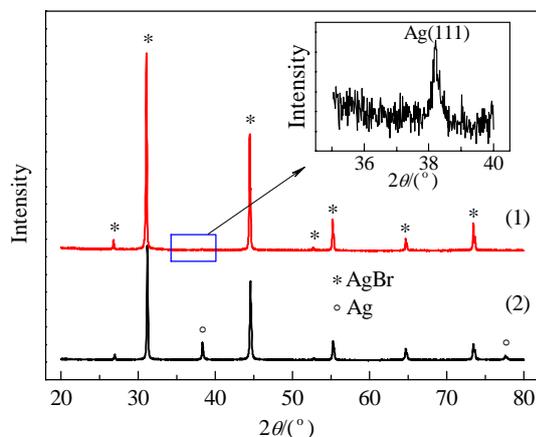


图 1 使用前后 Ag@AgBr 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of fresh (1) and recycled (2) Ag@AgBr samples.

06-0438) 和 Ag 立方晶型 (JCPDS 65-2871) 共存. 其中前者衍射峰位于 $2\theta = 26.84^\circ, 31.04^\circ, 44.42^\circ, 52.6^\circ, 55.12^\circ, 64.56^\circ$ 和 73.32° , 后者位于 38.20° . 由 RIR 法算得样品 Ag 含量约为 0.56%. 经使用 5 次后, 样品中 Ag 的特征峰明显增强 ($2\theta = 38.20^\circ$ 和 77.59°), 而 AgBr 的峰有所减弱, Ag 含量也增至 11.80%. 这说明在使用过程中约有 11.24% 的 AgBr 分解生成 Ag. Wang 等^[25] 也发现, 在两只 36 W 荧光灯的照射下 (滤掉 $\lambda < 400$ nm 的光), Ag@AgBr 循环使用 11 次后, 约有 6% 的 AgBr 分解.

图 2 为 Ag@AgBr 新鲜样品的 TEM 照片. 可以看出, 样品的粒径为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$.

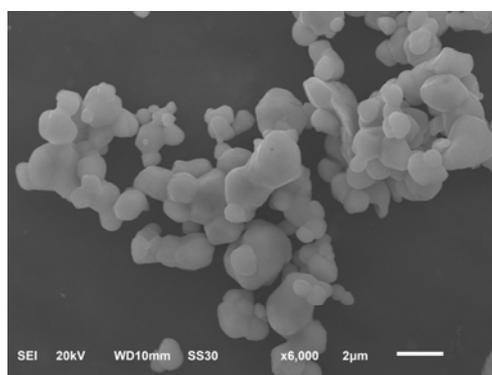


图 2 Ag@AgBr 样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM image of Ag@AgBr sample.

图 3 为 AgBr 和使用前后 Ag@AgBr 样品的 UV-Vis 谱. 由图可见, AgBr 样品在 $\lambda = 300\sim 480$ nm 范围内有较强的吸收; 而在 $\lambda > 480$ nm 范围内, 几乎没有吸收. 经光照后, 在 AgBr 表面产生 Ag 纳米颗粒, Ag@AgBr 样品不仅在 400 nm 以下紫外区有

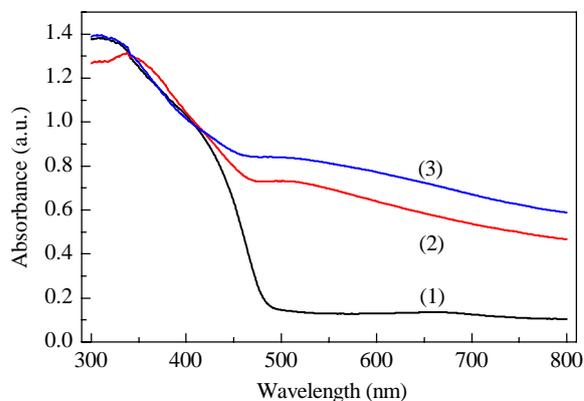


图 3 AgBr 和使用前后 Ag@AgBr 样品的 UV-Vis 谱

Fig. 3. UV-Vis spectra of AgBr (1) and fresh (2) and recycled (3) Ag@AgBr samples.

吸收, 而且在 400~800 nm 的可见光区也有比较强的吸收. 其中后者主要是由于 Ag 纳米粒子的等离子体共振效应而产生的共振吸收带^[7,15~17,25]. Ag@AgBr 样品循环使用 5 次后, 由于部分 AgBr 分解产生 Ag 纳米颗粒, Ag 含量进一步提高, 因此在可见光区的吸收带略有增强.

2.2 可见光催化降解亚甲基蓝的影响因素

2.2.1 催化剂用量

图 4 为在 pH = 7.16 及 MB 初始浓度为 10 mg/L 的条件下, 不同催化剂用量下亚甲基蓝的降解曲线. 由图可见, 随着 Ag@AgBr 加入量的增加, MB 降解速率先逐渐增加后减小; 至 1 g/L 时, 反应 80 min MB 降解率达 93%, 催化剂活性达最高. 这与文献[28,29]结果一致. 当催化剂用量继续增至 2 g/L 时, MB 降解速率开始下降. 这是由于催化剂用量过高时, 溶液中粒子浓度过大, 影响了光的利用效率, 从而导致光催化活性下降. 可见, Ag@AgBr 催化剂用量以 1 g/L 为宜.

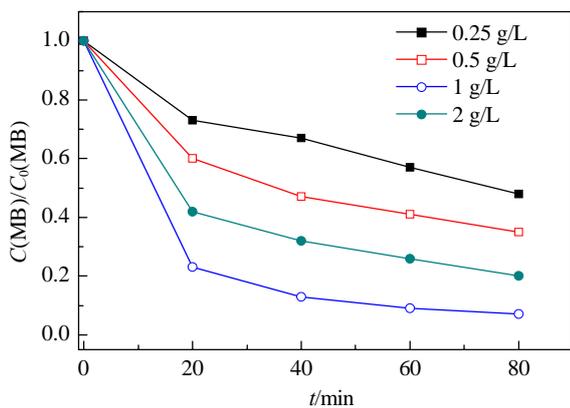


图 4 不同催化剂用量时亚甲基蓝溶液的降解曲线

Fig. 4. Degradation curves of methylene blue (MB) solution using different amount of Ag@AgBr catalyst. Reaction conditions: MB initial concentration 10 mg/L, pH = 7.16.

2.2.2 溶液 pH 值

研究表明, 溶液 pH 值对光催化降解染料性能的影响很大^[24,28~30]. 图 5 给出了不同 pH 值下 Ag@AgBr 催化剂对 MB 的吸附量及其表面的 ζ 电位. 由图可见, 随着 pH 值的升高, ζ 电位逐渐下降. 在酸性、中性和碱性条件下, Ag@AgBr 表面的 ζ 电位都为负值. 而 Xiao 等^[29]发现, 掺杂 C 的 TiO₂ 表面的 ζ 电位在酸性条件下为正值, 中性条件下接近为零, 而在碱性条件下为负值. 这可能是由于

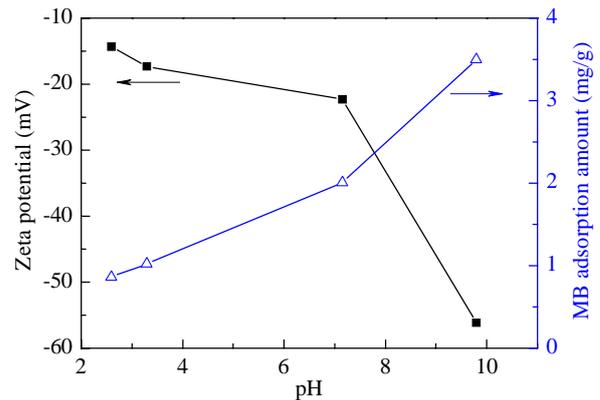


图 5 不同 pH 值下 Ag@AgBr 催化剂对亚甲基蓝的吸附量及其 ζ 电位

Fig. 5. MB adsorption amount at different pH values for Ag@AgBr catalyst and its Zeta potential.

Ag@AgBr 表面可能以 Br⁻ 离子为主, 因而带负电荷, 也与文献[24]结果类似. 由于 MB 属于阳离子构型的染料, 因此不同 pH 值下对 MB 的吸附量不同. 如图 5 所示, MB 的吸附量随 pH 值的增加而逐渐增加. 由于光催化反应主要发生在催化剂表面, 表面产生的 Br⁰, ·OH 和 O₂⁻ 等自由基更容易氧化这部分 MB 分子, 因而有利于光催化反应.

不同 pH 值下 MB 的降解活性示于图 6. 可以看出, 在碱性条件下, MB 的降解速率远大于在酸性和中性条件下. 当 pH = 9.80 时, 反应 12 min 时 MB 降解率高达 96%. 这是因为: (1) 碱性条件有利于 MB 的吸附, 从而有利于表面反应进行, 但不利于羟基的吸附; (2) 碱性溶液中因存在更多的 OH⁻ 离子而更有利于·OH 自由基的形成.

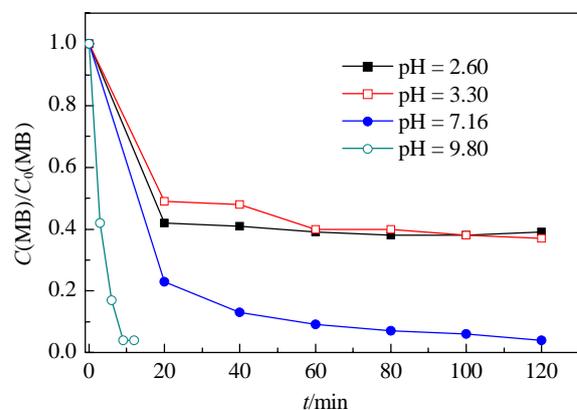


图 6 不同 pH 值下 MB 溶液降解曲线

Fig. 6. Degradation curves of MB solution at different pH values. MB initial concentration 10 mg/L, catalyst concentration 1 g/L.

2.2.3 MB 初始浓度

图 7 为 pH = 9.8, 催化剂浓度为 1 g/L 时, MB 初始浓度对其降解性能的影响. 由图可见, 当 MB 溶液初始浓度由 5 mg/L 增至 40 mg/L 时, 反应 6 min 内 MB 降解率逐渐下降; 但当反应时间大于 9 min 时, 初始浓度为 10 与 5 mg/L 时 MB 的降解率相当. 其原因有二^[28,31]: (1) MB 浓度的增加, 使其在催化剂表面的吸附量增加, 从而有利于表面催化反应; 但因占据更多的催化剂活性位而可能减少催化剂表面形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量, 不利于氧化反应进行; (2) MB 浓度的增加会增加对可见光的吸收, 因此, 能到达催化剂表面光子的数量减少.

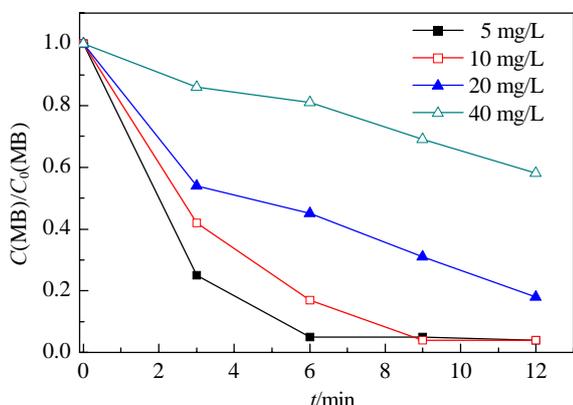


图 7 不同 MB 初始浓度时的降解曲线

Fig. 7. Degradation curves of MB solution with different initial concentration. Catalyst concentration: 1 g/L; pH = 9.8.

以 $\ln C_0/C$ 对 t 作图, 结果示于图 8. 可以看出, 所得曲线为直线说明该反应为准一级反应^[32].

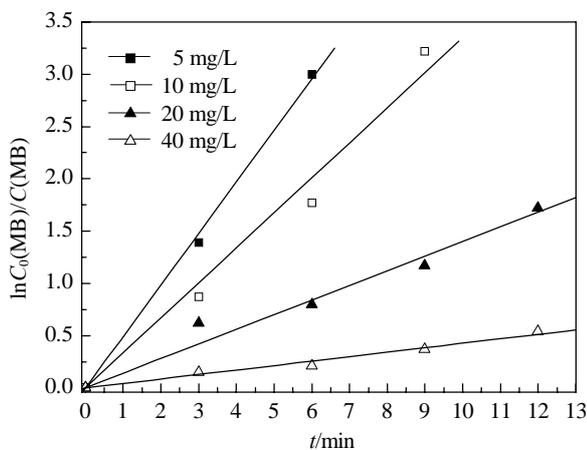


图 8 不同 MB 初始浓度时降解的动力学研究

Fig. 8. Kinetics study for degradation of MB with different initial concentration. Catalyst concentration: 1 g/L; pH = 9.8.

由此算得光催化降解不同 MB 浓度时的初始消耗速率 v_0 、反应速率常数 k_{app} 及半衰期 $t_{1/2}$, 结果如表 1 所列. MB 初始浓度为 10 mg/L 时初始反应速率最大, 随着 MB 初始浓度增大, 速率常数 k_{app} 逐渐减小, 半衰期逐渐增大. 与文献[28]结果一致.

表 1 光催化降解不同 MB 浓度时的初始消耗速率 v_0 , 准一级反应速率常数 k_{app} 及半衰期 $t_{1/2}$

Table 1 Initial reactive rates (v_0), pseudo first order rate constants (k_{app}), and half-lives ($t_{1/2}$) for the photocatalytic degradation of MB

MB initial concentration (mg/L)	v_0 /(mg/(L·min))	k_{app} /min ⁻¹	$t_{1/2}$ /min
5	2.46	0.493	1.41
10	3.35	0.335	2.07
20	2.80	0.140	4.95
40	1.71	0.043	16.23

2.2.4 H₂O₂ 的影响

在催化剂用量 1 g/L, MB 初始浓度 10 mg/L, pH = 7.16 的条件下, 考察了 H₂O₂ 添加量对 MB 降解性能的影响, 结果示于图 9. 可以看出, 随着 H₂O₂ 的添加及其用量增至 63 mmol/L 时, MB 降解速率相当, 至 124 mmol/L 时降解速率下降. Pourtedal 等^[28]发现, 在 CeO₂ 催化 MB 降解过程中, 0.1~0.5 mol/L H₂O₂ 的加入有利于光催化活性的提高; Xiao 等^[33]也发现类似现象. 一般认为, H₂O₂ 是电子受体, 能降低电子-空穴对的复合几率, 同时产生强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基 ($\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$), 因此能促进光催化反应的进行. 但本文中这种促进效果不明显, 这可能与 Ag/AgX 等离子体光催化剂的特性

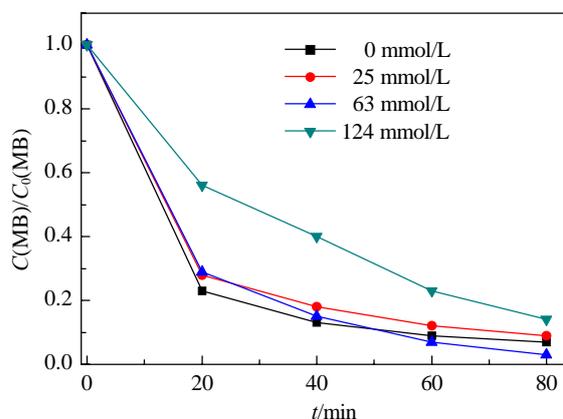


图 9 不同 H₂O₂ 添加量条件下 MB 的降解曲线

Fig. 9. Degradation curves of MB solution with different H₂O₂ amounts. MB initial concentration: 10 mg/L; catalyst concentration: 1 g/L; pH = 7.16.

有关: (1) AgX 表面以带负电荷的卤素离子为主^[14], 从而使 Ag 纳米粒子形成一个极化的电场, 极大地提高了纳米 Ag 颗粒在光照下产生的电子-空穴对的分离效率; (2) 与·OH 自由基是 TiO₂ 光催化降解污染物的主要活性物种^[34]不同的是, Ag/AgBr 等离子体光催化降解污染物的主要活性物种可能是 Br⁰, O₂⁻, ·OH 和 h⁺等^[15,25,35], 且测定·OH 自由基荧光光谱结果显示, Ag@AgBr 在λ > 420 nm 可见光辐照下无明显信号, 说明产生的·OH 的量少. 因此, ·OH 自由基在此光催化过程中所起的作用不如它在其他光催化剂中的大. 所以, 加入少量 H₂O₂ 对 Ag@AgBr 等离子体光催化剂的促进作用不明显. 而当 H₂O₂ 添加过量时, 可能会出现: (1) 消耗掉大量的电子, 减少了电子与 O₂ 生成 O₂⁻ 的量^[36]; (2) 消耗掉·OH (H₂O₂ + ·OH → HO₂· + H₂O; HO₂· + ·OH → H₂O + O₂)^[37]; (3) 与空穴反应 (H₂O₂ + h⁺ → O₂ + 2H⁺)^[33]. 由此可见, 过量的 H₂O₂ 会消耗掉多种活性物种, 因而光催化效率降低.

2.2.5 光催化剂的稳定性

图 10 为 Ag@AgBr 光催化剂的重复使用性能. 反应结束后, 催化剂经简单的分离即可用于下一次反应. 由图可见, Ag@AgBr 催化剂使用 5 次后, 其光催化活性无明显下降, 表明催化剂稳定性较高. 通常, 单一的 AgBr 作光催化剂是不稳定的, 而 Ag@AgBr 催化剂因表面 Ag 纳米粒子的出现而阻止可见光对 AgBr 的分解^[10]. 经 5 次循环使用后, Ag@AgBr 中 11.24% 的 AgBr 被分解, 但样品在可见光区仍保持较强的吸收, 因而表现出较高的稳定性.

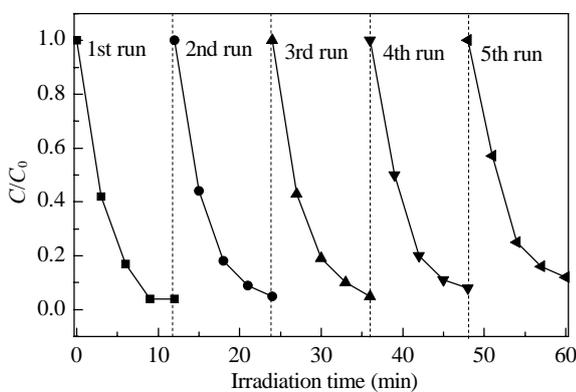


图 10 Ag@AgBr 多次循环使用可见光催化降解 MB 曲线
Fig. 10. Cycling runs in the photodegradation of MB by Ag@AgBr catalyst under visible-light illumination. MB initial concentration: 10 mg/L; catalyst concentration: 1 g/L; pH = 9.8.

2.2.6 捕获剂的影响

乙二胺四乙酸 (EDTA) 是空穴的良好捕获剂^[38]; 异丙醇与·OH 的反应速率常数可高达 1.9×10^9 L/(mol·s)^[39], 因此异丙醇是·OH 的良好捕获剂. 本文在 pH = 9.8, 光照时间 12 min, 催化剂用量 1 g/L 及 MB 初始浓度 10 mg/L 的条件下, 分别加入 0.1 mol/L 的 EDTA 或异丙醇, 考察了可见光催化降解 MB 反应, 结果示于图 11. 由图可见, 不加捕获剂时 MB 降解率为 96%, 而捕获剂 EDTA 和异丙醇的加入使 MB 降解率分别降至 54% 和 73%. 这表明在可见光催化降解 MB 的过程中, 空穴的作用比·OH 的更大. 这可能是由于 EDTA 捕获空穴后, 空穴数量减少, 使得空穴与 AgBr 和 OH⁻ 反应生成强氧化性的 Br⁰^[25] 和·OH 活性物种 (空穴 + AgBr/OH⁻ → (Ag⁺ + Br⁰)/OH) 数量减少, 所以光催化活性降低; 加入异丙醇会捕获·OH, 使其数量下降, 但体系中还有空穴和 Br⁰ 等活性物种, 因此活性虽然有所降低, 但降幅没有 EDTA 的大. Br⁰ 氧化污染物反应后, 自身被还原成了 Br⁻, 后者再与 Ag⁺ 结合生成 AgBr, 从而维持其稳定性.

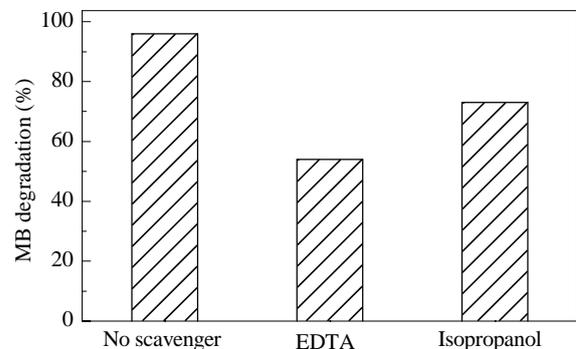


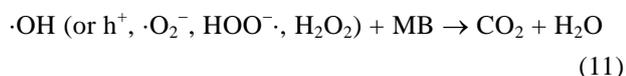
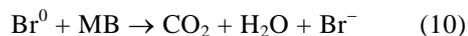
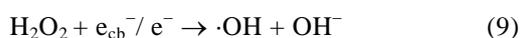
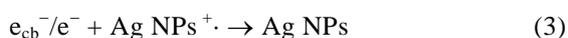
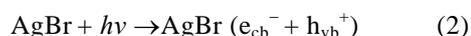
图 11 捕获剂对可见光催化降解 MB 反应的影响

Fig. 11. Effect of scavengers on photocatalytic activity under visible-light illumination. MB initial concentration: 10 mg/L; catalyst concentration: 1 g/L; pH = 9.8; irradiation time: 12 min. EDTA—ethylenediaminetetraacetic acid.

2.3 光催化机理

有关 Ag/AgX 的光催化机理仍未统一. Wang 等^[14]认为, Ag/AgCl 具有高可见光活性的原因在于 Ag 纳米粒子因等离子体共振效应而产生的可见光吸收; 同时 AgCl 粒子表面可能主要以 Cl⁻ 为主, 这种不均匀的电荷分布, 使得 AgCl 粒子表面带负电荷, 从而会形成一个极化的电场, 该电场将极大地提

高纳米 Ag 颗粒在光照下产生的电子-空穴对的分离效率,同时空穴与 Cl⁻反应生成的 Cl⁰ 自由基是强氧化剂,是光催化降解污染物的主要活性物种. Hu 等^[35]利用循环伏安法研究了 Ag@AgBr/Al₂O₃ 等离子体诱导电荷的转移过程,发现其中 O₂⁻和 h⁺是降解氯代苯酚反应的主要活性物种; Wang 等^[25]认为, Br⁰, ·O₂⁻, HOO⁻ 和 H₂O₂ 是 Ag@AgBr 降解甲基橙的主要活性物种;而 Pourahmad 等^[30]认为, Br⁰ 和 ·OH 是 AgBr/nanoAlMCM-41 降解 MB 的主要活性物种. 本文结合 TiO₂^[34], Ag/AgCl^[9,14], Ag@TiO₂^[40], Ag/AgBr^[15-17,25] 和 AgBr^[30] 的催化机理,提出 Ag@AgBr 光催化降解 MB 的机理,如式 (1)~(12) 所示.



首先,在可见光照射下,AgBr 表面的 Ag 纳米粒子 (Ag NPs) 因表面等离子体共振效应而产生可见光吸收,并产生电子和空穴对 (e⁻ 和 Ag NPs^{·+}, 如式 (1) 所示). 其次,AgBr 纳米粒子在可见光照射下形成光生电子-空穴对 (e_{cb}⁻ 和 h_{vb}⁺, 如式 (2) 所示). 这二个过程中产生的电子-空穴对在极化电场的作用下能得到有效的分离. 当然,在迁移的过程中部分 AgBr 产生的光生电子 e_{cb}⁻/e⁻ 可能与 Ag NPs^{·+} 复合 (如式 (3) 所示); e⁻/e_{cb}⁻ 与溶液中的 O₂ 分子反应形成超氧阴离子自由基 (·O₂⁻), 并进一步反应生成其他含氧物种 (HOO⁻, H₂O₂, 如式 (4~6) 所示). 第三,纳米 Ag 粒子及 AgBr 价带上产生的空穴可与 Ag@AgBr 界面上的 AgBr 反应生成 Ag⁺ 和 Br⁰ (如式 (7) 所示), 同时一部分空穴也会与表面吸附的 OH⁻ 反应形成 ·OH (如式 (8) 所示). H₂O₂ 与光生电子反应生成 ·OH (如式 (9) 所示). 第四, Br⁰ 和 ·OH, h⁺, ·O₂⁻,

HOO⁻, H₂O₂ 活性物种可以与 MB 发生反应 (如式 (10~11) 所示). 最后, Ag⁺ 与 Br⁻ 相结合形成 AgBr (如式 (12) 所示). 由式 (7), (10) 和 (12) 可见, 光催化过程中 Ag@AgBr 应该是稳定的. 但 XRD 结果表明, 部分的 AgBr 在光催化氧化过程中还是分解产生了纳米 Ag 粒子. 这可能是由于 Ag⁺ 与 e⁻ 的结合能力强于 O₂ (见式 (3) 和 (4)), 从而造成 Ag⁺ 的过量消耗, 促进了 AgBr 的分解 (见式 (7)).

3 结论

采用沉积-沉淀及光还原法制备了 Ag@AgBr 等离子体光催化剂. 结果表明, 与 AgBr 相比, Ag@AgBr 因其中纳米 Ag 粒子的等离子体共振效应而产生明显的可见光吸收. 可见光降解 MB 实验表明, 催化剂的最佳用量为 1 g/L; 碱性条件下更有利于 MB 的光催化降解, 而添加 H₂O₂ 对 Ag@AgBr 光催化剂降解 MB 无明显促进作用. 尽管重复使用 5 次后, 催化剂中部分 AgBr 分解成 Ag, 但活性变化不大, MB 降解率仍保持在 85% 以上. 在 Ag@AgBr 可见光降解 MB 过程中, Br⁰, ·OH, h⁺, ·O₂⁻, HOO⁻ 和 H₂O₂ 可能是主要的活性物种, 其中空穴在 Br⁰ 和 ·OH 的形成及光催化过程中都起着非常重要的作用. Ag@AgBr 自身稳定性还有待于进一步提高.

参 考 文 献

- 董振海, 胥维昌. 染料与染色 (Dong Zh H, Xu W Ch. *Dyestuffs Coloration*), 2003, **60**: 175
- Khalil A M, El-Nazer H A H, Badr M M, Nada A A. *J Vinyl Add Technol*, 2010, **16**: 272
- Bayati M R, Golestanl-Fard F, Moshfegh A Z. *Appl Catal A*, 2010, **382**: 322
- 马明远, 李佑稷, 陈伟, 李雷勇. 催化学报 (Ma M Y, Li Y J, Chen W, Li L Y. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1221
- 候亚奇, 庄大明, 张弓, 方玲, 吴敏生. 催化学报 (Hou Y Q, Zhuang D M, Zhang G, Fang L, Wu M Sh. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 96
- 金辰, 邱顺晨, 朱月香, 谢有畅. 催化学报 (Jin Ch, Qiu Sh Ch, Zhu Y X, Xie Y Ch. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1173
- Kumbhar A S, Kinnan M K, Chumanov G. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 12444
- Zhou J B, Cheng Y, Yu J G. *J Photochem Photobiol A*, 2011, **223**: 82
- Yu J G, Dai G P, Huang B B. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 16394
- Hu Ch, Lan Y Q, Qu J H, Hu X X, Wang A M. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 4066

- 11 Zang Y J, Farnood R. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 334
- 12 Wu D H, You H, Jin D R, Li X Ch. *J Photochem Photobiol A*, 2011, **217**: 177
- 13 王恩华, 刘素文, 李堂刚, 宋灵君. 无机化学学报 (Wang E H, Liu S W, Li T G, Song L J. *Chin J Inorg Chem*), 2011, **27**: 537
- 14 Wang P, Huang B B, Qin X Y, Zhang X Y, Dai Y, Wei J Y, Whangbo M H. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 7931
- 15 Wang P, Huang B B, Zhang X Y, Qin X Y, Jin H, Dai Y, Wang Z Y, Wei J Y, Zhan J, Wang S Y, Wang J P, Whangbo M H. *Chem Eur J*, 2009, **15**: 1821
- 16 聂龙辉, 胡瑶, 张旺喜. 物理化学学报 (Nie L H, Hu Y, Zhang W X. *Acta Phys-Chim Sin*), 2012, **28**: 154
- 17 Wang P, Huang B B, Zhang Q Q, Zhang X Y, Qin X Y, Dai Y, Zhan J, Yu J X, Liu H X, Lou Z Zh. *Chem Eur J*, 2010, **16**: 10042
- 18 Zhu M Sh, Chen P L, Liu M H. *ACS Nano*, 2011, **5**: 4529
- 19 Kuai L, Geng B Y, Chen X T, Zhao Y Y, Luo Y Ch. *Langmuir*, 2010, **26**: 18723
- 20 Chen X, Zhu H Y, Zhao J C, Zheng Zh T, Gao X P. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 5353
- 21 Qu Y Q, Cheng R, Su Q, Duan X F. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 16730
- 22 Sun H Q, Ullah R, Chong S H, Ang H M, Tade M O, Wang Sh B. *Appl Catal B*, 2011, **108-109**: 127
- 23 温艳媛, 丁昆明. 催化学报 (Wen Y Y, Ding C M. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 36
- 24 Zhang L Sh, Wong K H, Chen Zh G, Yu J C, Zhao J C, Hu Ch, Chan C Y, Wong P K. *Appl Catal A*, 2009, **363**: 221
- 25 Wang D S, Duan Y D, Luo Q Zh, Li X Y, Bao L L. *Desalination*, 2011, **270**: 174
- 26 Yu J G, Wang W G, Cheng B, Su B L. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 6743
- 27 Xiang Q J, Yu J G, Wong P K. *J Colloid Interf Sci*, 2011, **357**: 163
- 28 Pouretedal H R, Kadkhodaie A. 催化学报 (*Chin J Catal*), 2010, **31**: 1328
- 29 Xiao Q, Zhang J, Xiao Ch, Si Zh Ch, Tan X K. *Solar Energy*, 2008, **82**: 706
- 30 Pourahmad A, Sohrabnezhad Sh, Kashefian E. *Spectrochim Acta A*, 2010, **77**: 1108
- 31 Kamat P V, Meisel D. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, **7**: 282
- 32 Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 1
- 33 Xiao Q, Zhang J, Xiao Ch, Tan X K. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1247
- 34 Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem Rev*, 1995, **95**: 735
- 35 Hu Ch, Peng T W, Hu X X, Nie Y L, Zhou X F, Qu J H, He H. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 857
- 36 Zang Y J, Farnood R, Currie J. *Chem Eng Sci*, 2009, **64**: 2881
- 37 Cao J, Luo B D, Lin H L, Chen Sh F. *J Hazard Mater*, 2011, **190**: 700
- 38 Minero C, Mariella G, Maurino V, Vione D, Pelizzetti E. *Langmuir*, 2000, **16**: 8964
- 39 Chen Y X, Yang Sh Y, Wang K, Lou L P. *J Photochem Photobiol A*, 2005, **172**: 47
- 40 Shang L, Li B J, Dong W J, Chen B Y, Li Ch R, Tang W H, Wang G, Wu J, Ying Y B. *J Hazard Mater*, 2010, **178**: 1109